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

"EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOGÁS PROVENIENTE DE BIODIGESTORES ANAERÓBICOS DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES CON INYECCIÓN DE VAPOR DE AGUA"

LORENA PAZ ESPINOZA AGUIRRE

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL MECÁNICO
MENCIÓN ENERGÍA

PROFESOR GUÍA: DR. ING. MARIO TOLEDO TORRES
PROFESOR CO-REFERENTE: DR. ING. LORNA GUERRERO SALDES

ENERO– 2018

AGRADECIMIENTOS

A todos quienes abren caminos de crecimiento y aprendizaje.

Mirtha Aguirre, Elba López, Claudia Villegas, Mark Heinz, Roberto Villegas.

Mario Toledo, Fabián Guerrero, Nicolás Ripoll, Daniel Maluenda, Jacqueline Souza, Rodrigo Morales, Daniel Galleguillos, Juan Vidal, José Duque y todos quienes, sin siquiera notarlo, hicieron esto posible.

Gracias.

DEDICATORIA

"El deterioro del mundo físico no es una consecuencia inevitable del progreso humano, sino el resultado de una organización social cimentada en valores en gran parte destructivos."

(FB, 1977 [1])

RESUMEN

En Chile, sólo el 14 % del potencial energético disponible a partir de la metanización de residuos orgánicos es utilizado como fuente de energía primaria. La industria silvoagropecuaria nacional debe lidiar con una multiplicidad de residuos de alto contenido orgánico que requieren de tratamiento, previa disposición final. Como alternativa, la digestión anaerobia permite reducir la carga contaminante del desecho, obteniendo como principal producto biogás (CH_4/CO_2). Éste, pese a ser utilizado como combustible, posee una alta concentración de CO_2 que reduce de forma importante su potencial energético, disminuyendo además la estabilidad de la combustión. En este sentido, el reformado no-catalítico de biogás en reactores de medios porosos inertes, representa una alternativa que eleva la densidad energética del biogás al transformarlo en vector energético en la forma de gas de síntesis (H_2/CO).

En esta línea, el presente trabajo expone resultados empíricos sobre la generación de H_2 y gas de síntesis a partir de la combustión filtrada de biogás, como método no-catalítico de valorización que además favorezca la producción de biometano en digestores anaerobios. Se considera la combustión de mezclas de biogás/aire con una fracción volumétrica GN/CO_2 de 1,5 [-] y una velocidad de filtración de 34,4 [cm s^{-1}]. Registros de temperatura y velocidad del frente de llama, y concentración de gases producto se obtuvieron para relaciones de equivalencia (ϕ) y vapor-combustible (S/C) variables. Se observa que la inyección de vapor de agua en reactivos favorece mecanismos de reformado húmedo, particularmente para mezclas ultra-ricas, registrándose un óptimo de 10,34 %vol H_2 y 9,98 %vol CO con una eficiencia térmica de reformado de 64,2 %, para una mezcla compuesta por 56 %vol aire, 24 %vol H_2O, 12 %vol GN y 8 %vol CO_2, asociada a un ϕ=2,0 [-] y un S/C=2,0 [-].

Palabras clave: Hidrógeno, Gas de síntesis, Medios porosos inertes, Reformado de biogás.

ABSTRACT

In Chile, only 14 % of the potential energy available from organic waste methanization is used as primary energy source. National agroforestry industry must deal with multiple kind of wastes of high organic content that require treatment before final disposal. As an alternative, anaerobic digestion of the waste can reduce its polluting load and produce biogas (CH_4/CO_2) as a main result, which, despite of being able to be used directly as a fuel, its high CO_2 content reduces significantly its energy potential, thus, affecting the stability of combustion processes. In this sense, non-catalytic reforming of biogas in inert porous media reactors represents a valorization alternative to improve the energy density of biogas by converting it into an energy vector in the form of syngas (H_2/CO).

Accordingly, empirical results for H_2 and syngas production from filtration combustion of biogas, as a non-catalytic method of valorization, which could also favor biomethane production in anaerobic digesters, are presented in this work. Experiments on combustion of biogas/air admixtures were conducted at a NG/CO_2 volumetric fraction of 1,5 [-] and a filtration velocity of 34,4 [cm s^{-1}]. Temperature acquisition, flame front velocity and product gas compositions were recorded for variable equivalence ratios (ϕ) and Steam/Carbon fractions (S/C). Results evidenced that co-injection of steam in reagents favored the steam reforming mechanisms, particularly for ultra-rich admixtures, reporting an optimum of 10,34 vol % H_2 and 9,98 vol% CO with a thermal efficiency of 64,2 %, for an admixture with 56 vol % air, 24 vol % H_2O, 12 vol % NG, and 8 vol % CO_2, associated to a ϕ = 2,0 [-] and S/C = 2,0 [-].

Keywords: Hydrogen, Syngas, Inert porous media, Biogas reforming.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS ..... **I**

DEDICATORIA ..... **II**

RESUMEN ..... **III**

ABSTRACT ..... **IV**

ÍNDICE ..... **V**

ÍNDICE DE FIGURAS ..... **VII**

ÍNDICE DE GRÁFICOS ..... **VIII**

ÍNDICE DE TABLAS ..... **X**

GLOSARIO DE TÉRMINOS ..... **XIV**

SUBÍNDICES ..... **XV**

ESPECIES QUÍMICAS ..... **XV**

1. INTRODUCCIÓN **1**

1.1 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS 1

1.2 ANTECEDENTES 6

1.2.1 Digestión anaerobia *6*

1.2.2 Residuos orgánicos *9*

1.2.3 Biogás *14*

1.2.4 Reformado *18*

1.2.5 Combustión Filtrada *21*

1.2.6 Hidrógeno *25*

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL **29**

2.1 INSTALACIÓN 29

2.1.1 Instrumentación y equipos *29*

2.1.2 Generador de vapor *33*

2.1.3 Adquisición de datos *36*

2.1.3.1 Registro de temperaturas 36

2.1.3.2 Gases producto: *Cromatografía* 39

2.2 METODOLOGÍA 43

2.2.1 Marco de reacciones propuesto *43*

2.2.2 Fase I: línea base – biogás/aire. *45*
2.2.3 Fase II: biogás/aire/vapor de agua. *45*
2.2.4 Desarrollo de cálculos. *46*
2.2.5 Parámetros de evaluación. *51*
2.2.6 Procedimiento *54*
2.3 MUESTREO DE GASES. 54
2.3.1 Condiciones cromatográficas. *55*
2.3.2 Parámetros y condiciones de integración. *57*
2.3.3 Validación método analítico *59*
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS **63**
3.1 FASE I. 65
3.1.1 Temperatura *65*
3.1.2 Velocidad del frente de combustión *67*
3.1.3 Gases Producto *68*
3.2 FASE II. 72
3.2.1 Temperaturas *72*
3.2.2 Velocidad del frente de combustión *75*
3.2.3 Gases Producto *76*
3.2.4 Formación de ceniza *88*
4. CONCLUSIONES **90**
5. REFERENCIAS **96**
ANEXOS **103**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Diagrama representativo del proceso de digestión anaerobia. 6
Figura 1-2: Esquema representativo de la interacción entre reactivos, medio poroso, productos y transferencia de calor en reactor de medios porosos inertes. 22
Figura 2-1: 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. 30
Figura 2-2: Reactor de medios porosos inertes: a) Dimensiones y componentes principales, b) Detalle difusor. Longitud en milímetros. 31
Figura 2-3: Esquema de dispositivo generador de vapor. 34
Figura 2-4: Diseño modificado, unidad generadora de vapor: a) Vista lateral, b) Vista frontal. 34
Figura 2-5: Sistema de adquisición de temperaturas: esquema de disposición y conexión de termopares (T1, T2, T3, T4 y T5). Dimensiones en milímetros. 37
Figura 2-6: Ejemplo de perfil térmico para tres condiciones de operación consecutivas. Mezcla biogás/aire, ϕ = 2,0 [-], S/C = 1,0 [-], 2,0 [-] y 0,5 [-]. 38
Figura 2-7: Representación esquemática de equipo cromatográfico y fenómeno de elusión en columna. 42
Figura 2-8: Diagrama circuito de electroválvulas, cromatógrafo de gases Clarus 500. 57
Figura 2-9: Detalle sistema de extracción de muestras:(1) Filtro higroscópico (silicagel), (2) Válvula línea de muestra, (3) Válvula de escape, (4) Bolsa de muestreo, (5) Jeringas de succión. 59
Figura 2-10: Cromatograma gas patrón, detalle de resolución y distribución de gases de interés (H_2, CO, CH_4 y CO_2). 61
Figura 4-1: Composición volumétrica de mezcla óptima de BG sintético/aire/vapor de agua (ϕ=2,0[-], S/C=2,0[-]), fase II. 91

Figura B-1: Diseño generador de vapor [44]: a) Diagrama de componentes, b) Estructura. 110
Figura B-2: Diseño modificado, generador de vapor: a) Diagrama de componentes, b) Estructura. 110
Figura B-3: Plano de fabricación flange lateral, unidad generadora de vapor. 111

Figura B-4: Contraste de flange, unidad generadora de vapor: a) Diseño original, b) Diseño modificado (uniones roscadas)..... 111
Figura B-5: Esquema banco de pruebas, procedimiento de calibración, unidad generadora de vapor. 112
Figura B-6: Banco de pruebas, calibración unidad generadora de vapor: a) Vista general, b) Intercambiador de calor, c) Probeta graduada..... 114
Figura C-1: Identificación de analitos según método fase I. Cromatograma gas patrón a un volumen de 0,5 [mL] inyectados..... 123
Figura C-2: Pérdida de resolución en el tiempo, método cromatográfico fase I: fenómeno de transposición. 124

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-1: Cuantificación de plantas de procesamiento según región, sector agroindustria hortofrutícola en Chile [27]. 12
Gráfico 1-2: Nivel de exportación productos silvoagropecuarios, período 1990-2016 [29]... 14
Gráfico 1-3: Evolución de la cantidad de energía primaria disponible en la matriz energética obtenida a partir de biogás, según balance de energía nacional periodo 2008 - 2016 [32]..... 16
Gráfico 1-4: Energía libre de Gibbs para la reacción de desplazamiento de gas (WGS), en función de la temperatura [35]. 20
Gráfico 1-5: Representación de la variación de temperatura en fase sólida y gaseosa según longitud del reactor. Condiciones de combustión súper adiabática [38]..... 23
Gráfico 1-6: Distribución de densidad energética y energía específica de algunos combustibles. 26
Gráfico 2-1: Curvas de calibración, unidad generadora de vapor: flujo de vapor de agua según voltaje y presión de saturación..... 36
Gráfico 2-2: Fase I, variación flujo de reactivos biogás y aire según razón de equivalencia creciente. Rango de trabajo para ϕ entre 1,0 [-] y 3,5 [-]. 49
Gráfico 2-3: Fase II, variación flujo de reactivos biogás, aire y vapor de agua según parámetro S/C creciente. Rango de trabajo entre 0,0 [-] y 3,0 [-]. 49
Gráfico 2-4: Variación de porcentajes de recuperación de analitos según nivel de saturación de sílice en filtro higroscópico..... 62

Gráfico 3-1: Temperaturas máximas de operación según relación de equivalencia y mezcla combustible, fase I. 65
Gráfico 3-2: Velocidad del frente de combustión según relación de equivalencia y mezcla combustible, fase I. 67
Gráfico 3-3: Hidrógeno en productos según relación de equivalencia para mezclas GN/aire, fase I. Concentración base seca..... 69
Gráfico 3-4: Hidrógeno en productos según relación de equivalencia para mezclas BG/aire, fase I. Concentración base seca..... 70
Gráfico 3-5: Concentración de hidrógeno en productos según tipo de combustible, fase I (base seca). 71
Gráfico 3-6: Temperaturas operacionales según S/C, fase II..... 73
Gráfico 3-7: Velocidad de propagación del frente de combustión según S/C, fase II. 75
Gráfico 3-8: Hidrógeno en productos según S/C base seca, fase II (n=3). 77
Gráfico 3-9: Monóxido de carbono en productos según S/C, base seca, fase II (n=3). 78
Gráfico 3-10: Metano en productos según S/C base seca, fase II (n=3). 79
Gráfico 3-11: Dióxido de carbono en productos según S/C base seca, fase II (n=3)..... 80
Gráfico 3-12: Conversión de reactivos de interés, metano y dióxido de carbono, fase II (n=3). 82
Gráfico 3-13: Concentración volumétrica en base seca de H_2, CO, CH_4 y CO_2 en productos según S/C, fase II (n=3). 83
Gráfico 3-14: Vapor de agua en productos según S/C, fase II (n=3, I.C al 95%)..... 84
Gráfico 3-15: Contraste entre concentración de vapor de agua en reactivos, en productos y grado de conversión, fase II (n=3). 85
Gráfico 3-16: Selectividad a hidrógeno y monóxido de carbono, según S/C, fase II. 86
Gráfico 3-17: Parámetros de evaluación energética: eficiencia térmica de reformado y tasa de retorno de energía según S/C, fase II. 87
Gráfico 4-1: Rangos de coeficientes de variación (C.V) obtenidos para concentraciones de H_2, velocidades de propagación del frente de llama y temperaturas máximas de operación, según tipo de combustible, fase I. 93
Gráfico 4-2: Rangos de coeficientes de variación (C.V) obtenidos para concentraciones de gases producto, velocidades de propagación del frente de llama y temperaturas operacionales, fase II. 94

Gráfico B-1: Error según método de cálculo sobre el flujo volumétrico de vapor, en función del voltaje aplicado (condiciones de vapor saturado a 1[bar]). 117
Gráfico D-1: Detalle de velocidad del frente de combustión según criterio de cálculo para mezclas GN/aire, fase I. 128
Gráfico D-2: Detalle de velocidad del frente de combustión según criterio de cálculo para mezclas BG/aire, fase I. 128

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Propiedad de diversos residuos orgánicos, según ratio de C/N [25]. 11
Tabla 1-2: Tasas de generación de metano (B_o) según tipo de desecho [26]. 11
Tabla 1-3: Tipos de biomasa disponible para generación de biogás en Chile [28]. 13
Tabla 1-4: Volumen de biogás máximo disponible, concentración de metano y energía eléctrica máxima a generar, según tipo de biomasa disponible en Chile [28]. 17
Tabla 1-5: Propiedades de algunos materiales cerámicos utilizados como fase sólida en procesos de combustión filtrada [38]. 24
Tabla 2-1: Clasificación de métodos cromatográficos [45]. 40
Tabla 2-2: Caracterización de detectores para cromatografía gaseosa [45]. 41
Tabla 2-3: Mecanismos de reacción propuestos para la combustión de biogás/aire y biogás/aire/vapor de agua. 44
Tabla 2-4: Parámetros estequiométricos propios de las condiciones experimentales dadas, en función al marco reactivo propuesto. 44
Tabla 2-5: Condiciones cromatográficas según fase experimental. 56
Tabla 2-6: Tiempos de retención de analitos en gas patrón para cada compuesto de interés, según fase de estudio. 58
Tabla 2-7: Detalle de parámetros de integración según fase de estudio. 58
Tabla 2-8: Parámetros de validación, metodología para extracción y análisis de muestras. 60
Tabla 3-1: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a temperaturas máximas de operación para mezclas GN/aire y BG/aire, fase I. 66
Tabla 3-2: Diferencias entre temperaturas máximas de operación para mezclas BG/aire respecto a mezclas GN/aire, fase I. 66

Tabla 3-3: Diferencias entre velocidad del frente de combustión para mezclas BG/aire respecto a mezclas GN/aire, a igual valor de ϕ, fase I. 67
Tabla 3-4: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a velocidad del frente de combustión, según combustible, fase I. 68
Tabla 3-5: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de hidrógeno en productos, mezcla GN/aire, fase I. 69
Tabla 3-6: Detalle concentración de metano en productos y grados de conversión según mezcla combustible (n=1), fase I. 70
Tabla 3-7: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de hidrógeno en productos, mezcla BG/aire, fase I. 71
Tabla 3-8: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a temperaturas máximas de operación, fase II. 74
Tabla 3-9: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a temperaturas máximas de muestreo, fase II. 74
Tabla 3-10: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a velocidades del frente de combustión, fase II. 76
Tabla 3-11: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de hidrógeno en productos, fase II. 76
Tabla 3-12: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de monóxido de carbono en productos, fase II 78
Tabla 3-13: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de metano en productos, fase II 79
Tabla 3-14: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de dióxido de carbono en productos, fase II. 80
Tabla 3-15: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a grado de conversión de metano, fase II. 81
Tabla 3-16: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a grado de conversión de dióxido de carbono, fase II. 82
Tabla 3-17: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a la concentración de vapor de agua en productos, fase II. 84
Tabla 4-1: Conversión de metano y eficiencia térmica para procesos de reformado catalítico en reactor de pared y reformado no catalítico en reactor de medios porosos inertes. 92

Tabla A-1: Especificación técnica de equipos zona de premezcla (1). 103
Tabla A-2: Especificación técnica de equipos zona premezcla (1), (continuación). 104
Tabla A-3: Especificación técnica de equipos zona de vaporización (2). 104
Tabla A-4: Especificación técnica de equipos zona de vaporización (2), (continuación). ... 105
Tabla A-5: Especificación técnica materiales reactor MPI (3). 106
Tabla A-6: Especificación técnica de equipos zona de toma de muestras (4). 107
Tabla A-7: Especificación técnica de equipos zona de adquisición de datos (5). 108
Tabla B-1: Especificación técnica de equipos de medición para procedimiento de calibración, unidad generadora de vapor. 115
Tabla B-2: Flujo volumétrico de vapor según método de cálculo y error absoluto asociado, unidad generadora de vapor. 117
Tabla B-3: Volumen específico, temperatura y entalpía de saturación de vapor de agua, según presión. 118
Tabla B-4: Voltajes corregidos, flujos de vapor y errores absolutos, curva de calibración a una presión de saturación de 1,5[bar] absolutos, unidad generadora de vapor. 120
Tabla B-5: Voltajes corregidos, flujos de vapor y errores absolutos, curva de calibración a una presión de saturación de 2 [bar] absolutos, unidad generadora de vapor. 121
Tabla C-1: Detalle de componentes y concentración en gas patrón certificado. 122
Tabla D-1: Condiciones de laboratorio, período de ensayos. 125
Tabla D-2: Reporte de ensayos, fase I. 125
Tabla D-3: Reporte de ensayos, fase II. 126
Tabla D-4: Detalle temperaturas máximas operacionales mezclas GN/aire, fase I. 126
Tabla D-5: Detalle temperaturas máximas operacionales mezclas BG/aire, fase I. 127
Tabla D-6: Detalle velocidad del frente de combustión para mezclas GNl/aire (valores promedio), fase I. 127
Tabla D-7: Detalle velocidad del frente de combustión para mezclas BG/aire (valores promedio), fase I. 127
Tabla D-8: Detalle concentraciones de hidrógeno en productos para mezclas GN/aire, fase I. 129
Tabla D-9: Detalle de concentraciones de hidrógeno en productos para mezclas BG/aire, fase I. 129
Tabla D-10: Detalle de temperaturas máximas operacionales, fase II. 130
Tabla D-11: Detalle de temperaturas de muestreo máximas, fase II. 130

Tabla D-12: Detalle de temperaturas promedio en zona de extracción de muestra, fase II. . 130
Tabla D-13: Detalle de velocidad del frente de combustión respecto a temperatura de referencia (1000 ºC), fase II. 131
Tabla D-14: Detalle de velocidad del frente de combustión respecto a peaks de temperatura, fase II. 131
Tabla D-15: Detalle de concentraciones de hidrógeno en productos, fase II. 131
Tabla D-16: Detalle de concentraciones de monóxido de carbono en productos, fase II. 132
Tabla D-17: Detalle de concentraciones de metano en productos, fase II. 132
Tabla D-18: Detalle de concentraciones de dióxido de carbono en productos, fase II. 132
Tabla D-19: Detalle de concentraciones de vapor de agua en productos, fase II. 133
Tabla D-20: Detalle de cálculos de conversión de metano, fase II. 133
Tabla D-21: Detalle de cálculos de conversión de dióxido de carbono, fase II. 133
Tabla D-22: Detalle de cálculos de conversión de vapor de agua, fase II. 134
Tabla D-23: Selectividad a hidrógeno y monóxido de carbono, cociente H/C, eficiencia térmica de reformado y tasa de retorno de energía según S/C, fase II. 134

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Símbolo	Definición	Unidad
t	Tiempo	s
$t_{ret,i}$	Tiempo de retención sustancia i	min
m	Masa	kg
T	Temperatura	$°C$
T_{mop}	Temperatura máxima de operación	$°C$
T_{mm}	Temperatura máxima de muestreo	$°C$
$T_{2,prom}$	Temperatura media, zona extracción de muestra gaseosa	$°C$
T_{ad}	Temperatura de llama adiabática	$°C$
P	Presión absoluta	bar
P_m	Presión manométrica	bar_m
HR	Porcentaje de humedad relativa	%
B_o	Tasa de generación específica de metano	$Nm^3\ kgSV^{-1}$
C/N	Relación Carbono/Nitrógeno	-
DQO	Demanda química de oxígeno	$mgO_2\ L^{-1}$
u_f	Velocidad de filtración	$cm\ s^1$
v_{fc}	Velocidad media, frente de combustión	$cm\ s^1$
$v_{fc,ref}$	Velocidad frente de combustión según T de referencia	$cm\ s^1$
$v_{fc,peak}$	Velocidad frente de combustión según T máxima	$cm\ s^1$
y_i	Fracción volumétrica sustancia i	vol vol^{-1}
α, β, γ	Coeficientes estequiométricos	-
Ω_{est}	Coeficiente de aire estequiométrico	-
ζ	Coeficiente de aire, oxidación parcial	-
$V_{a,e_{BG}}$	Volumen de aire estequiométrico para biogás	$Nm^3\ Nm^{-3}$
ϕ	Relación de equivalencia	-
$\dot{n}_i$	Flujo molar sustancia i	$mol\ s^{-1}$
$\dot{V}_i$	Flujo volumétrico sustancia i	$m^3\ s^{-1}$
S/C	Relación Vapor/Carbono (“*Steam/Carbon ratio*”)	-
X_i	Conversión de reactivo i	%
S_i	Selectividad de producto i	%
PCI_i	Poder calorífico inferior sustancia i	J/kg
η_{tr}	Eficiencia térmica de reformado	%
TRE	Tasa de retorno de energía	%
$\bar{x}$	Media	-
s	Desviación estándar	-

Símbolo	Definición	Unidad
$I.C(95\%)$	Intervalo de confianza al 95%	-
$C.V$	Coeficiente de variación	%

SUBÍNDICES

Subíndices	Definición
GN	Gas natural
BG	Biogás
CH_4	Metano
$CH_{4_{GN}}$	Metano en gas natural
C_2H_6	Etano
$C_2H_{6_{GN}}$	Etano en gas natural
CO_2	Dióxido de carbono
est	Estequiométrico
r	Reactivo
p	Producto
$comb$	Combustible
ox	Oxidante

ESPECIES QUÍMICAS

Abreviatura	Definición
C	Carbono
H_e	Helio
N_2	Nitrógeno
H_2	Hidrógeno
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
CH_4	Metano
C_2H_6	Etano
H_2O	Agua
CH_3COOH	Acetato
H_2S	Hidróxido de azufre

OBSERVACIÓN: Se utiliza la coma (,) como separador decimal entre la parte entera y la parte decimal de un número real.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación y Objetivos

Desde los tiempos de la revolución industrial, el desarrollo científico-tecnológico que derivó en el estándar de vida actual fue causa y sustento de un aprovechamiento intensivo de recursos de energía fósil, de alta disponibilidad y acceso. Sin embargo, en lo que va de siglo XXI se ha puesto de manifiesto cómo los efectos que la explotación de este tipo de recursos (petróleo y carbón principalmente) sumado al incremento en la demanda de energía de las naciones, ha impactado el ritmo natural de los procesos climáticos y de auto-control del medio natural.

El ritmo de crecimiento y la intensa actividad antropogénica han llevado las tasas de generación de residuos a un nivel insostenible que en la actualidad, materializa una problemática que ha obligado a replantear el paradigma respecto a la interacción entre el desarrollo humano y su ambiente. Si bien, por un lado el crecimiento poblacional sigue estando ligado a una mayor demanda de energía, al mismo tiempo trae consigo niveles de generación de residuos cada vez mayores, actualmente con bajas tasas de valorización. Ello sumado a la constante escases de espacio físico y limitación de recursos, ha incentivado el desarrollo de lógicas de tipo circular que impactan la dinámica productiva y de interacción con el medio ambiente, introduciendo de esta forma el factor *sustentabilidad* en la planificación de desarrollo a futuro.

En este contexto, los esfuerzos se concentran en concientizar respecto al uso eficiente de la energía, la valorización del desecho y su disminución, el desarrollo y aplicación de energías renovables no convencionales y estrategias de impacto local como la generación distribuida y el reciclaje.

El acopio en rellenos sanitarios u vertederos corresponde a la forma de disposición final mayormente utilizada, sin embargo, esta no resulta ser efectiva en el tratamiento de residuos orgánicos. Particularmente el acopio da paso a la descomposición no controlada caracterizada por bajas tasa de degradación, emisión de gases efecto invernadero de alto impacto (metano y dióxido de carbono) y producción de líquidos percolados capaces de contaminar suelo y agua. El acopio de residuo orgánico, además de no reconocer el valor intrínseco del recurso, significa costos por consumo de energía de proceso y disponibilidad de suelo, además de representar un riesgo sanitario al ser foco de proliferación de agentes patógenos y esparcimiento de vectores y plagas.

Como alternativa de tratamiento de residuos orgánicos, la digestión anaerobia aparece como una tecnología que permite neutralizar el impacto de la disposición final de desechos industriales de alta carga microbiana, además de reducir parte importante del residuo sólido urbano obteniendo como resultado, productos de valor comercial en la forma de gas combustible (biogás) y material inerte de alto contenido mineral (digestato) con aplicaciones agrícolas. De esta forma, los desechos orgánicos son valorizados por medio de la producción de bio-combustible y material enriquecedor de suelo.

El biogás, es una mezcla compuesta principalmente de metano (40-75 %vol) y dióxido de carbono (15-60 %vol) [2]. En la actualidad su aplicación principal corresponde a la generación de calor de proceso, acondicionamiento de espacios interiores y cocción de alimentos por medio de combustión directa. Sin embargo, el uso de biogás se ve mayormente restringido al lugar físico de producción dada la naturaleza descentralizada de las fuentes de desecho y la dificultad en su transporte a gran escala. Pese a ello, existen métodos que permiten ampliar sus aplicaciones y posibilidades de distribución por medio de la separación de la fracción de metano en la mezcla combustible. Aumentar la concentración de metano a un 90 %vol o más, tiene un impacto significativo en su poder calorífico e índice de intercambiabilidad (índice de Wobbe), expandiendo así su aplicación como fuente de energía renovable y transformándose en alternativa viable al uso de gas natural.

Pese al beneficio que la digestión anaerobia significa como alternativa para el manejo de residuos, su naturaleza biológica determina que su efectividad y eficiencia dependan fuertemente de las condiciones ambientales de operación, siendo sensible además, al tipo de residuo a tratar (contenido de nutrientes, temperatura, pH, microorganismos presentes, entre otros) [3]. Esto, sumado al alto costo que las tecnologías de depuración y limpieza de biogás significan, han motivado el desarrollo de técnicas que permitan optimizar tanto las tasas de producción de biogás como la calidad del mismo, entendiéndose esta última, como el aumento en la concentración de metano en mezcla.

Entre las mejoras planteadas se mencionan: la mezcla de residuos de distinta especie de forma tal de potenciar la degradación mutua (sustrato único vs. co-digestión) [4-5], el uso de pretratamientos físico/químicos del residuo [6] especialmente aquellos con alto contenido de lignitos, entre otros.

Uno de los métodos planteados para elevar la calidad del biogás se relaciona con la inyección de una corriente de hidrógeno dentro de digestores anaerobios. La presencia de hidrógeno en medios carentes de oxígeno favorece rutas metabólicas de arqueas metanógenas, especialmente del tipo hidrogenótrofos [7-9], microorganismos capaces de emitir gas metano resultante del proceso de respiración celular. Mediante el proceso de metanogénesis hidrogenotrófica, el dióxido de carbono es reducido a metano a partir de la oxidación de hidrógeno. Variadas formas en las que la inyección de H_2 en ambientes anaerobios ha favorecido la producción de metano, han sido documentadas, alcanzando concentraciones en torno al 90-95 %vol de hidrógeno [10-11]. Por tanto, se considera como una alternativa viable para hacer de la digestión anaerobia una tecnología eficaz en la producción de combustible alternativo (biometano) de aplicación a escala urbana e industrial.

Ahora bien, para que el proceso de optimización de biogás planteado se considere carbono neutral, resulta de vital importancia contar con hidrógeno proveniente de fuentes renovables. Los métodos convencionales de producción de hidrógeno se sustentan principalmente en el reformado de gas natural, sin embargo, existen

alternativas como: (a) el uso de energía eólica y solar como fuente de electricidad para abastecer procesos de electrólisis ("*Power to Gas concept*") [12], (b) el uso de semiconductores y radiación solar en procesos de foto-electrólisis [13] y (c) el reformado de biocombustibles como bioetanol y biogás por medio de mecanismos termoquímicos de oxidación parcial, reformado seco y reformado húmedo, entre otros [14].

Como mecanismo de reformado, la combustión filtrada o combustión en medios porosos inertes ha probado ser una alternativa eficiente para la producción de hidrógeno y gas de síntesis a partir de una multiplicidad de combustibles [15-17]. El uso de una matriz porosa químicamente inerte que de sustento a la zona de combustión, permite mejorar la conductividad e inercia térmica del medio aportando mayor grado de resiliencia ante variación en las condiciones de operación, resultando así en un régimen de combustión más estable y eficiente en el uso de la energía. Particularmente, el reformado de metano bajo el principio de combustión filtrada ha sido caso de estudio [18], y las ventajas comprobadas del uso de vapor de agua como agente reductor en el reformado de gas natural [19-21], hacen del estudio del reformado húmedo de biogás en reactor de medios porosos inertes, una opción atractiva.

De esta forma, en el marco del proyecto interno multidisciplinario USM 2016, DIMEC-DIQA, *Producción de hidrógeno y biometano a partir de biogás proveniente de digestores anaeróbicos*, el siguiente trabajo busca estudiar la producción de hidrógeno mediante combustión filtrada de biogás sintético con inyección de vapor de agua, caracterizando el procesos de conversión a hidrógeno, el potencial energético y la posible incorporación a procesos de degradación anaerobia para la generación de biometano. En este sentido, los objetivos de la investigación son los siguientes:

Objetivo:

-Evaluar la generación de hidrógeno y gas de síntesis producto de la combustión filtrada de mezclas biogás/aire/vapor de agua, como alternativa de valorización del biogás derivado de la biodegradación de residuos agroindustriales.

Objetivos específicos:

- Diseñar e implementar una caldera de bajo flujo de vapor de agua para pruebas experimentales.

-Generar una corriente de biogás enriquecida con vapor de agua que propicie el reformado.

-Desarrollar pruebas experimentales de reformado en reactor para la generación de hidrógeno.

-Definir parámetros de generación de hidrógeno en reactor para enriquecer el proceso de digestión anaerobia de residuos agroindustriales.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Digestión anaerobia

La digestión anaerobia (DA) corresponde al proceso de descomposición biológica de materia orgánica por acción de microorganismos en ausencia de oxígeno. Es considerado un método de tratamiento y valorización que permite la depuración de residuos orgánicos con recuperación de energía y productos de valor.

El proceso de degradación comprende un conjunto de reacciones óxido-reductivas que se producen durante las rutas metabólicas de microorganismos característicos de ambientes anaerobios, ricos en sales y materia orgánica. En medios carentes de oxígeno, se identifican tres grupos metabólicos esenciales: bacterias homoacetógenas (BHA), bacterias sulfato reductoras (BSR) y arqueas metanógenas. En conjunto, dichos microorganismos dan forma a un ecosistema basado en relaciones de interdependencia fisiológica, asociadas a la necesidad de nutrientes de un grupo respecto al producto metabólico de otro [8]. En base a lo anterior, la secuencia de degradación del residuo orgánico se desarrolla en cuatro fases principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, obteniendo como resultado una mezcla combustible compuesta principalmente por metano y dióxido de carbono, además de cantidades variables de hidróxido de azufre (H_2S), y un producto semilíquido rico en nutrientes con posibilidad de ser usado como enriquecedor de suelo agrícola (digestato).

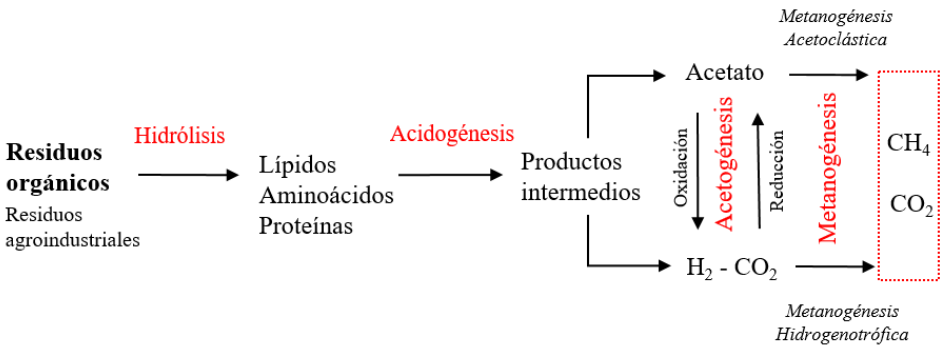


Figura 1-1: Diagrama representativo del proceso de digestión anaerobia.

La naturaleza biológica del proceso resulta en una multiplicidad de variables que determinan la efectividad y eficiencia de la degradación, entre las cuales se menciona: la composición química y concentración del material a degradar (contenido de ácidos grasos volátiles, carbohidratos y proteínas), el tipo de microorganismos a utilizar (selección de inóculo), temperatura (condiciones mesófilas o termófilas), pH, tiempo de residencia, demanda química de oxígeno (DQO), contenido de sólidos totales, contenido de sólidos volátiles, bio-accesibilidad, bio-degradabilidad, entre otros [3].

Particularmente, la formación de metano deriva de la acción de dos rutas metabólicas principales: metanogénesis acetotrófica (Expresión 1-1) y metanogénesis hidrogenotrófica (Expresión 1-2). La producción de CH_4 a partir de acetato corresponde a cerca del 70% de la composición final del biogás, mientras que el 30% restante se debe a la ruta hidrogenotrófica [22]. Sin embargo, la co-inyección de hidrógeno en el proceso ha resultado en un aumento considerable de la concentración de metano en detrimento de la fracción de CO_2 mediante la estimulación metabólica de arqueas hidrogenotróficas [23], elevando así la calidad del biogás a un estándar equivalente al gas natural (95-97 %vol CH_4/ 1-3 %vol CO_2).

Metanogénesis Acetotrófica

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad \Delta G^0 = -35{,}6\ kJ\ mol^{-1} \qquad (1\text{-}1)$$

Metanogénesis Hidrogenotrófica

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta G^0 = -130{,}7\ kJ\ mol^{-1} \qquad (1\text{-}2)$$

El proceso de degradación se lleva a cabo al interior de un contenedor cerrado, llamado biodigestor, en el cual, se deposita una determinada dilución del residuo a fermentar con agua. Diversos diseños se han implementado según las necesidades y características del desecho a tratar. Digestores tipo Batch, de operación continua, de una fase y multi-fase corresponden a las configuraciones principales [3].

La digestión anaerobia resulta ser un proceso atractivo dada su efectividad en la remoción de patógenos y mínima emisión de hedores que puede aplicarse al tratamiento de una variedad de desechos y combinación de estos, dentro de los cuales se menciona: residuos líquidos urbanos e industriales, residuos silvoagropecuarios, residuos de la industria de procesamiento de alimentos, residuos de poda, entre otros.

Dada la naturaleza distribuida de las fuentes de desecho, la aplicación de la tecnología ha sido focalizada a nivel local en pequeña y mediana escala, principalmente para suministro de calor en procesos productivos. Sin embargo, el desarrollo a gran escala se concentra mayormente en industrias dedicadas al manejo de residuos como plantas de tratamiento de aguas servidas y rellenos sanitarios con captación de biogás.

Chile, se ha propuesto aumentar la participación de las energías renovables no convencionales (ERNC) en la matriz energética, proyectando cumplir con un 60 % de participación al 2035 y al menos un 70 % al 2050 [24]. En este contexto, la producción de biogás a partir de la DA de biomasa es considerada una fuente de energía renovable no convencional respecto a la cual, a nivel gubernamental, se busca promover de forma activa mediante la creación de un mercado orientado a tecnologías de biogás con foco inicial, en la industria agropecuaria. En este contexto, diversos proyectos se han desarrollado para incentivar la aplicación de la tecnología de DA para el tratamiento de residuos de la agroindustria con recuperación de energía de autoconsumo.

El ministerio de energía, asistido por la Organización de Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), lidera la iniciativa *Biogás lechero* (2015-2017). El proyecto busca incorporar tecnologías renovables de autoconsumo para la generación de energía en el sector lechero localizado, en una primera instancia, en las regiones de Los Lagos y Los Ríos.

www.biogaslechero.cl

Las acciones de capacitación, información y catastros apuntan a la pequeña y mediana empresa (PYME) la cual representa el 90 % de la industria agropecuaria nacional. Mediante la operación de biodigestores, el proyecto busca aumentar la competitividad y mitigar la emisión de gases efecto invernadero de este sector productivo.

Como resultado, se ha incentivado la interacción entre empresarios del sector agroindustrial, autoridades locales y entes técnicos que ha dado pie a la elaboración de una serie de documentación que facilita la adopción de la tecnología de DA, tanto desde la perspectiva de la socialización de la información técnica, como el desarrollo de normativas y procedimientos de certificación de este tipo de instalaciones.

1.2.2 Residuos orgánicos

Corresponden al conjunto de material remanente durante la producción, transformación y disposición de productos que requieren de materia prima de origen orgánico. Existe una amplia variedad de estos residuos y biomasa con potencialidad de ser transformados en biogás. Dentro de las fuentes potenciales destacan: lodos residuales de la depuración de aguas servidas y residuos líquidos industriales (RIL), residuos de la industria de explotación animal como estiércol y residuos de mataderos, residuos forestales, desechos de poda y maleza, residuos propios de la producción de alimentos, y residuos sólidos urbanos.

Cada material de desecho, según su origen presenta variaciones en su contenido de nutrientes que intervienen en el grado de degradabilidad y consecuente tasa de producción de metano a partir de los mismos. Entre las técnicas que buscan mejorar los rendimientos de biodigestores, la co-digestión de residuos con propiedades nutricionales complementarias, permite alcanzar condiciones propicias para la degradación mutua, mejorando así la efectividad de la digestión anaerobia. De esta forma, la acción de un grupo microbiano previamente seleccionado, denominado inóculo, actúa sobre un sustrato constituido por la mezcla de residuos a tratar.

En la co-digestión, se busca mejorar la razón carbono-nitrógeno (C/N) del sustrato, esto ya que los microorganismos presentes utilizan un ratio entre 25-30:1, siendo que la mayor parte de los residuos por sí solos presentan ratios menores y de alta variabilidad. De esta forma, la mezcla entre residuos de bajo C/N con aquellos de alto nivel permite aproximarse al ratio ideal y favorecer así la degradación del desecho [25].

El parámetro C/N entrega información respecto al balance de macronutrientes presentes, mientras que la tasa de generación específica de metano (B_o), cuantificada según ensayo de potencial bioquímico de CH_4, permite estimar el grado de conversión propio a cada residuo, facilitando así, una óptima selección de material orgánico constitutivo del sustrato. En Tabla 1-1 se presenta la caracterización de variados tipos de desecho orgánico según balance de macronutrientes (ratio C/N) [25]. Por su parte, Tabla 1-2 presenta una comparación respecto a B_o para una variedad de sustratos [26]. Teóricamente, mayores tasas de producción de CH_4 se obtienen a partir de la degradación de lípidos (1,01 [$Nm^3\,kg^{-1}SV^{-1}$]), seguido por proteínas (0,50 [$Nm^3\,kg^{-1}\,SV^{-1}$]) y carbohidratos (0,42 [$Nm^3\,kg^{-1}SV^{-1}$]).

Por su parte, la actividad de la agroindustria comprende tanto la fase de producción e industrialización, como la comercialización de recursos naturales de origen biológico derivados de sectores acuícolas y silvoagropecuarios. En Chile, el sector hortofrutícola se subdivide en: congelados, conservas, deshidratados, jugos y aceites, que totalizan 196 empresas distribuidas en un total de 246 plantas emplazadas entre la región de Arica y Parinacota y la región de Los Lagos, según se aprecia en Gráfico 1-1 [27].

Tabla 1-1: Propiedad de diversos residuos orgánicos, según ratio de C/N [25].

Nivel relativamente bajo de C/N		**Nivel relativamente alto de C/N**	
Sustrato/Material	**C/N**	**Sustrato/Material**	**C/N**
Estiércol de vaca	16 - 25	Paja de arroz	51 - 57
Estiércol de ave	5 - 15	Paja de trigo	50 - 150
Estiércol de cerdo	6 - 14	Bagazo de caña de azúcar	140 - 150
Estiércol de oveja	30 - 33	Tallos de maíz	50 - 56
Estiércol de caballo	20 - 25	Paja de avena	48 - 50
Estiércol de cabra	10 - 17	Remolacha azucarera y follaje	35 - 40
Residuos de cocina	25 - 29	Hojas caídas	50 - 53
Residuos hortofrutícolas	7 - 35	Algas marinas	70 - 79
Residuos de comida	3 - 17	Algas	75 - 100
Residuo de cereales	16 - 40	Aserrín	200 - 500
Césped y residuos de poda	12 - 17	Patatas	35 - 60
Alfalfa	12 - 17		
Residuo de mataderos	22 - 37		
Residuos de comida mezclados	15 - 32		

Tabla 1-2: Tasas de generación de metano (B_o) según tipo de desecho [26].

Material de desecho	**Bo** $[Nm^3\ kg^{-1} SV^{-1}]$
Lodos primarios	0,590
Carne cocinada	0,482
Residuos de comida mezclados	0,472
Cáscara de cebolla	0,400
Maíz	0,390
Papel de oficina	0,369
Celulosa	0,356
Estiércol de cerdo	0,356
Estiércol de vacuno	0,328
Arroz cocido	0,294
Cáscara de banana	0,277
Cáscara de papa	0,267
Césped	0,209

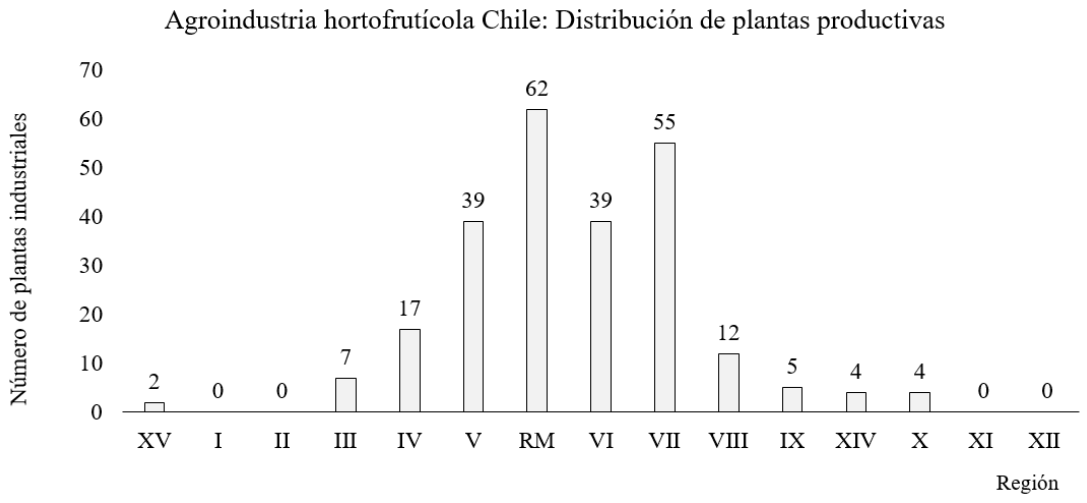


Gráfico 1-1: Cuantificación de plantas de procesamiento según región, sector agroindustria hortofrutícola en Chile [27].

En Chile, se identifican variadas fuentes de biomasa que en su conjunto totalizan 6.200.963 toneladas disponibles de residuos orgánicos al año, representando una capacidad instalable de aproximadamente 400 [MW] para generación de electricidad por medio de DA y combustión de biogás [28]. Tabla 1-3 presenta el detalle de los residuos orgánicos disponibles para la generación de biogás y su cuantificación en masa.

Dentro de los residuos agroindustriales, se identifican tres fuentes principales: los procesos de fermentación alcohólica (vino, cerveza y pisco), industria láctea, procesamiento de fruta y hortalizas, y la producción de bebidas de infusión (té y café).

Particularmente, el proceso de producción de vino desecha en promedio el 7,5 % de la materia prima en forma de residuos, totalizando a nivel país 12.152 toneladas de desecho al año por este concepto. Por su parte, la tasa de generación de residuos sólidos de la industria cervecera alcanza los 16,38 kilogramos por cada 100 litros de cerveza producida, mientras que por kilogramo de té se producen 18,5 [kg] de residuos y 6,33 [kg] en el caso del café.

Tabla 1-3: Tipos de biomasa disponible para generación de biogás en Chile [28].

Tipo de biomasa	**Biomasa total factible a degradación**	
Riles	147.195	ton DQO año^{-1}
Desmalezado y poda	1.595	ton año^{-1}
Cultivos temporales	694.541	ton año^{-1}
Vitivinícola	12.152	ton año^{-1}
Láctea	7.160	ton año^{-1}
Bebidas infusión	7.312	ton año^{-1}
Frutas y verduras	127.772	ton año^{-1}
RSU	2.820.372	ton año^{-1}
Residuo mataderos	69.245	ton año^{-1}
Grasas	316	ton año^{-1}
Estiércol vacuno	550.223	ton año^{-1}
Tratamiento anaerobio aguas residuales urbanas	169.370	ton DQO año^{-1}
Lodos PTA	249.762	ton año^{-1}
Procesadora Residuos Vitivinícola	49.218	ton año^{-1}
Cervecera	12.546	ton año^{-1}
Estiércol avícola	800.454	ton año^{-1}
Estiércol porcino	481.730	ton año^{-1}
Total	6.200.963	

La industria de lácteos desecha 7.160 toneladas de material orgánico al año con potencial de conversión a metano, mientras que 127.772 toneladas anuales de residuos están asociadas a restos hortofrutícolas, y 69.245 [ton año^{-1}] a residuos de mataderos. Esto, considerando que aproximadamente entre un 20 % y 50 % del peso de animales explotados, no es apto para el consumo humano.

Ahora bien, teniendo en consideración que la agroindustria representa parte importante del sector productivo nacional con un constante crecimiento en exportaciones (Gráfico 1-2), la implementación de tecnología para la valorización de los residuos propios de este sector económico, representa una gran oportunidad que se alinea a los objetivos país asociados a disminuir la dependencia de combustibles fósiles y sus externalidades, diversificando las fuentes de generación y apuntando hacia un desarrollo socio-ambiental sostenible.

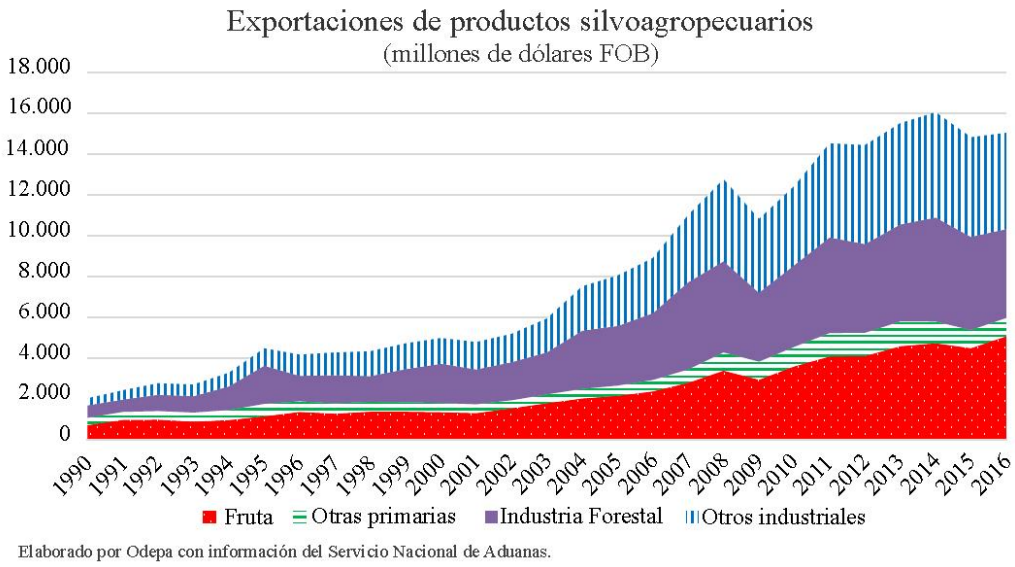


Gráfico 1-2: Nivel de exportación productos silvoagropecuarios, período 1990-2016 [29].

1.2.3 Biogás

El biogás corresponde a una mezcla gaseosa de tipo combustible formada principalmente por CH_4 y CO_2. Su aplicación se asocia a variados usos, entre los cuales se menciona: (a) la generación de calor y electricidad, (b) su uso como combustible de fuentes móviles (motores de combustión interna) y celdas de combustible, y (c) como insumo para la síntesis de metanol e hidrocarburos.

El biogás es una fuente de energía descentralizada por naturaleza, por lo que su aplicación a pequeña escala ha sido ampliamente desarrollada como fuente de energía para la cocción de alimentos, calefacción y acondicionamiento de espacios interiores, además de su uso para la generación de energía eléctrica y/o térmica de autoconsumo (co-generación). Se estima que a fines de 2015, al menos 700.000 biodigestores fueron utilizados en el mundo desarrollado. En el ámbito de la cocción de alimentos, las cocinas adaptadas al uso de biogás constituyen la alternativa de menor costo respecto a tecnologías convencionales como la combustión de biomasa y electricidad [30]. Por su parte, a gran escala, el uso de biogás en turbinas de gas permite la generación de electricidad a nivel de consumo colectivo.

El potencial energético del biogás guarda directa relación con la concentración de metano en mezcla. Altas concentraciones de CO_2 reducen el poder calorífico de la muestra, dificultan la intercambiabilidad del combustible, además de afectar la estabilidad del proceso de combustión [31]. Paralelamente, la presencia de compuestos sulfurados y clorados de concentración variable según sustrato, al encontrarse en presencia de agua, actúan como agentes corrosivos que dificultan el transporte, acumulación y aplicación final del biogás. Por tanto, previa utilización, se requiere llevar a cabo un acondicionamiento apropiado de la mezcla gaseosa, tanto para la remoción y neutralización de agentes corrosivos como H_2S, HCl y NH_3, como para mejorar las propiedades energéticas del mismo (separación de CO_2).

Dentro de los elementos presentes en el biogás emanado del proceso de DA, es posible encontrar: agua en concentraciones fluctuantes entre un 5 % y 10 %, sulfuro de hidrógeno (H_2S) entre 0,005 % y 2 %, siloxanos entre 0 % y 0,02 %, hidrocarburos halogenados (COV) en concentraciones menores al 0,6 %, amoniaco (NH_3) menor al 1 %, oxígeno (O_2) entre un 0 % y 1 %, nitrógeno (N_2) entre un 0 % y 2 %, y monóxido de carbono con una concentración menor al 0,6 % [2].

Del acondicionamiento y mejoramiento de biogás, resulta una mezcla de alto contenido de CH_4 ($\geq$ 95 %vol) que puede ser comprimida e inyectada a sistemas de distribución de gas natural pre-existentes. Por biometano se entiende al gas resultante del proceso de purificación de biogás y por tanto, su origen es de tipo renovable y su combustión se considera carbono-neutral. Al contrario, el no aprovechamiento del biogás naturalmente producido por descomposición de materia orgánica, significa un impacto 20 veces mayor que la emisión de CO_2 a la atmósfera, por lo que resulta primordial su captación y valorización energética.

En el mundo, la mayor producción de biogás se concentra en Estados Unidos y Europa. Mientras en Estados Unidos la producción tiene origen mayoritario en la captación de gas de vertederos y rellenos sanitarios, en Europa se concentra en la digestión anaerobia de residuos de la agroindustria. En India, en cambio, la motivación principal se

relaciona a la estricta regulación relativa a la calidad del efluente de platas de tratamiento de aguas, por lo que la producción de biogás a partir de lodos es mayoritaria.

En Chile, desde el año 2009 el biogás registra participación en la matriz energética, mostrando una tendencia sostenida de crecimiento, con un aumento significativo a partir del año 2014 a la fecha (Gráfico 1-3). Pese a ello, la cantidad de energía primaria aportada por biogás sólo alcanzó las 895 [Tcal] en 2016 (0,3 % de la energía primaria disponible) [32]. Sin embargo, la cuantificación del potencial de biogás a partir del catastro de biomasa susceptible de ser valorizada en energía mediante DA, asciende a 1.286.636 miles de metros cúbicos al año (Tabla 1-4), equivalentes a 6.460 [Tcal]. Por tanto, al año 2016 sólo un 14 % del potencial de energía que podría extraerse, es utilizado como energía primaria.

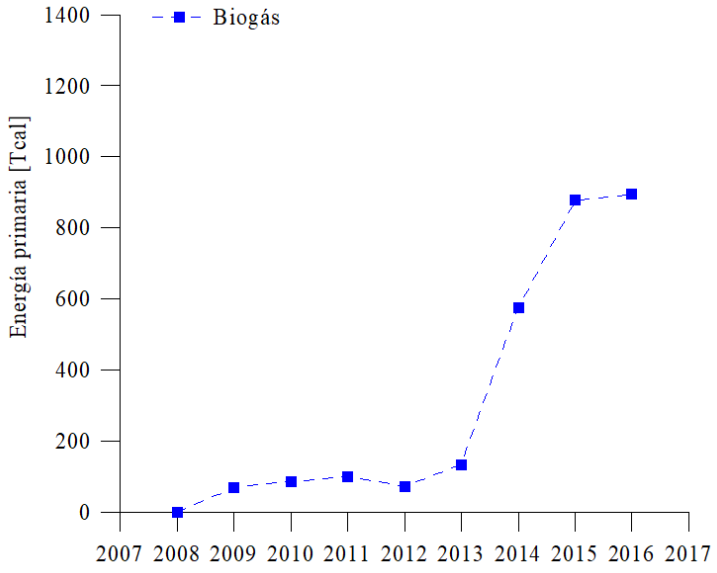


Gráfico 1-3: Evolución de la cantidad de energía primaria disponible en la matriz energética obtenida a partir de biogás, según balance de energía nacional periodo 2008 - 2016 [32].

Tabla 1-4: Volumen de biogás máximo disponible, concentración de metano y energía eléctrica máxima a generar, según tipo de biomasa disponible en Chile [28].

Tipo de biomasa	**Biogás máximo disponible [m^3 $año^{-1}$]**	**CH_4 [%]**	**Energía total eléctrica máxima [MWh $año^{-1}$]**
Riles	12.916	60	29.349
Desmalezado y poda	65	70	171
Cultivos temporales	96.948	60	220.289
Vitivinícola	8.081	62	18.974
Láctea	358	60	813
Bebidas infusión	2.292	60	5.209
Frutas y verduras	26.065	60	59.227
RSU	135.378	50	256.343
Residuo mataderos	7.444	65	18.324
Grasas	27	70	72
Estiércol vacuno	55.022	60	125.024
Tratamiento anaerobio aguas residuales urbanas	16.260	63	38.793
Lodos PTA	109.895	62	258.033
Procesadora Residuos Vitivinícola	26.184	62	61.480
Cervecera	8.343	63	19.905
Estiércol avícola	605.623	58	1.330.256
Estiércol porcino	175.735	62	412.623
Total	1.286.636		2.854.885

Además de las aplicaciones ya mencionadas, el uso de biogás como fuente de hidrógeno ha llamado la atención en miras de obtener fuentes renovables y carbono neutrales, para abastecer celdas de combustible y procesos de generación de biometano. De esta forma, el reformado de biogás representa una alternativa para elevar el potencial energético y competitividad del biocombustible, al transformarse en un energético superior.

1.2.4 Reformado

Como tecnología para el procesamiento de combustibles, los mecanismos de reformado comprenden una serie de reacciones químicas donde el reactivo inicial es transformado en gas de síntesis, una mezcla gaseosa compuesta mayormente de hidrógeno y monóxido de carbono (H_2, CO), el cual hoy en día representa un mercado de 50 billones de dólares con una producción mundial aproximada de 40 mega toneladas anuales [33].

El gas de síntesis (GS) es una mezcla combustible considerada como vector energético cuya principal aplicación, radica en la producción de hidrocarburos líquidos mediante el proceso Fischer-Tropsch. Entre otras aplicaciones se mencionan su uso en motores de combustión interna, turbinas de gas y celdas de combustible. Dada su alta densidad energética, la generación de GS a partir de excedentes de energía producidos por plantas solares fotovoltaicas y eólicas, permite almacenar esta energía renovable para el abastecimiento de demanda futura ("*Powe to Gas concept*") [34]. Así, la producción de H_2 bajo este concepto, cobra singular importancia en la proyección de futuros sistemas de almacenamiento energético, amortiguando la variabilidad intrínseca de este tipo de fuentes, y aportando además a la descarbonización de los recursos energéticos mundiales.

El reformado de metano corresponde al principal mecanismo para la producción de H_2 y GS, concentrando el 98 % de la producción global anual [14]. Las rutas de reformado principales corresponden a: oxidación parcial, reformado seco, y reformado húmedo.

La oxidación parcial (OP) corresponde a una reacción de tipo exotérmica que comprende la oxidación de CH_4 en condiciones de exceso de aire (mezclas pobres) o exceso de combustible (mezclas ricas) (Expresión 1-3). Presenta buena respuesta dinámica ante variaciones de carga en instalaciones industriales, sin embargo, su desventaja se relaciona a la tendencia a la formación de ceniza en mezclas ricas y baja cinética de reacción.

Oxidación Parcial

OP: $$CH_4 + 0.5\,O_2 \leftrightarrow CO + 2\,H_2 \qquad \Delta H^0 = -36\ [kJ\ mol^{-1}] \qquad (1\text{-}3)$$

Por su parte, el reformado seco (RS) comprende la disociación de la molécula de CO_2 resultando un GS con proporción H_2/CO de 1/1 (Expresión 1-4). Es una reacción endotérmica de creciente interés como mecanismo de reducción de dióxido de carbono, mitigando su emisión a la atmósfera. Particularmente, la combustión de biogás reúne las condiciones propicias para este tipo de conversión a gas de síntesis.

Reformado Seco

RS: $$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2\,CO + 2\,H_2 \qquad \Delta H^0 = 247\ [kJ\ mol^{-1}] \qquad (1\text{-}4)$$

Por reformado húmedo (Expresión 1-5) se entiende al proceso fuertemente endotérmico donde moléculas de agua, en condiciones de temperatura entre los 700-900 [ºC], transforman los hidrocarburos por medio de disociación a un gas de síntesis rico en H_2 (H_2/CO = 3/1). La principal desventaja del proceso es la alta demanda de energía para su ejecución.

Reformado Húmedo

RH: $$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H^0 = 206\ [kJ\ mol^{-1}] \qquad (1\text{-}5)$$

En contraste, la implementación conjunta de OP, RS y/o RH en la forma de reformado auto-térmico y tri-reformado, permiten optimizar la conversión de hidrocarburos. El reformado auto-térmico se basa en el uso de la energía liberada por la oxidación parcial del combustible como insumo, para dar paso a mecanismos de reformado posteriores eliminando así, la necesidad del suministro de energía exterior. De igual forma, el tri-reformado considera tanto la oxidación parcial, como reformado seco y húmedo dentro del mismo sistema.

Variados diseño de reactores se han desarrollado en post de favoreces la eficiencia de conversión y obtener una calidad de GS según requiera la aplicación final. Para tal efecto, mediante la reacción de desplazamiento de gas ("*Water Gas Shift reaction*" en inglés), es posible favorecer la formación de H_2 o CO al ajustar parámetros de operación como temperatura y presión parcial de reactivos, específicamente vapor de agua. La reacción es exotérmica de tipo reversible (Expresión 1-6).

Desplazamiento de gas ("WGS")

WGS: $$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^0 = -41\ [kJ\ mol^{-1}] \qquad (1\text{-}6)$$

La cinética de la reacción WGS obedece a las condiciones térmicas del sistema, viéndose termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas, mientras que por sobre los 800 [°C] la reacción de vuelve no espontánea [35], favoreciendo priori la producción de CO a partir de H_2 y CO_2 (Gráfico 1-4).

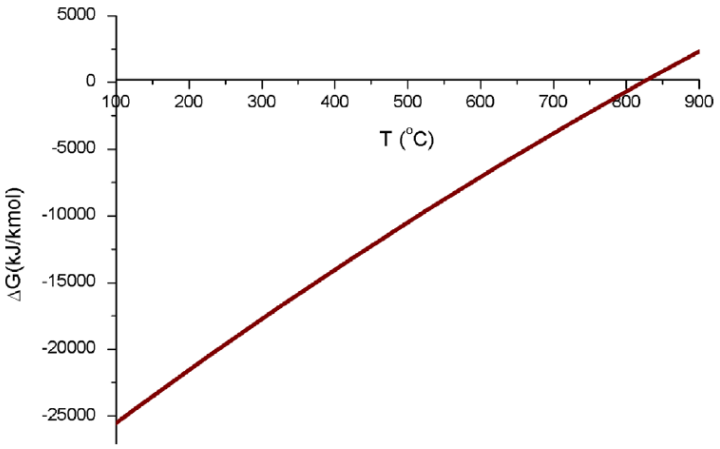


Gráfico 1-4: Energía libre de Gibbs para la reacción de desplazamiento de gas (WGS), en función de la temperatura [35].

Los procesos de reformado convencionales se sustentan en la acción de catalizadores, los cuales, pese a incrementar las tasas de conversión y cinética de las reacciones, son de alto costo y susceptibles a la deactivación por la formación de ceniza y la presencia de compuestos sulfurados como H_2S. Por tanto, se han estudiado métodos no catalíticos alternativos como el reformado en condiciones de agua supercrítica [36-37] y combustión superadiabática, entre otros.

1.2.5 Combustión Filtrada

El principio de combustión filtrada, o combustión en medios porosos inertes, consiste en una tecnología de combustión que considera el paso de una mezcla reactiva de gases, a través de una matriz porosa químicamente inerte, pero altamente activa en la transferencia de calor. La combustión ocurre dentro de los intersticios del medio poroso, donde la transferencia de calor entre la mezcla de gases producto de la combustión y el sólido poroso, permite que parte de esta energía se almacene en la matriz sólida [18].

Una vez establecido el flujo de premezcla dentro del medio poroso, su posterior ignición da paso a la formación de un frente de llama que posee la particularidad de poder desplazar a lo largo de la matriz porosa. En este sentido, se identifican dos modos de operación: transiente y estacionario, según si el frente de llama permanece estático o en movimiento. En este último caso, el desplazamiento del frente se condice con la acción de dos efectos contrapuestos: la tasa en la cual se inyecta la mezcla combustible (velocidad de filtración) y la velocidad de propagación del frente de llama. Por tanto, ya que ambas velocidades se contraponen, la diferencia entre dichos valores en cada sección transversal determinará el modo de operación y el sentido de propagación del frente de combustión (en igual dirección o en contra al flujo de gases). Por su parte, la velocidad de avance del frente dependerá tanto del comportamiento cinético de las reacciones químicas, como de las propiedades térmicas y de dispersión del medio sólido. Particularmente, cuando el frente de llama desplaza en igual sentido que el flujo

de combustible/oxidante, se produce un efecto potenciado de precalentamiento de la zona de pre-mezcla.

Los gases calientes producidos en el frente de llama, al fluir a través de los poros de un medio sólido de alta capacidad térmica, permiten la recirculación de parte de la entalpía sensible de estos gases por medio de la interacción convectiva con el medio sólido. Este a su vez, mediante mecanismos de conducción y radiación, es capaz de movilizar esta energía en sentido contrario a la inyección de premezcla (aguas arriba), transfiriendo calor por convección al flujo de reactivos entrante en el sistema. De esta forma, el medio poroso ejerce un efecto de recirculación térmica desde la zona de productos hacia la zona de reactivos (Figura 1-2). Dicho fenómeno, sumado a los efectos de difusión sobre el flujo de premezcla, permite operar en régimen súper adiabático, caracterizado por alcanzar temperaturas que superan la temperatura de llama adiabática, característica de sistemas en condición de operación de llama libre. El precalentamiento de reactivos, favorece la cinética de reacción, elevando la velocidad de llama laminar y aumentando los límites de inflamabilidad de la mezcla combustible.

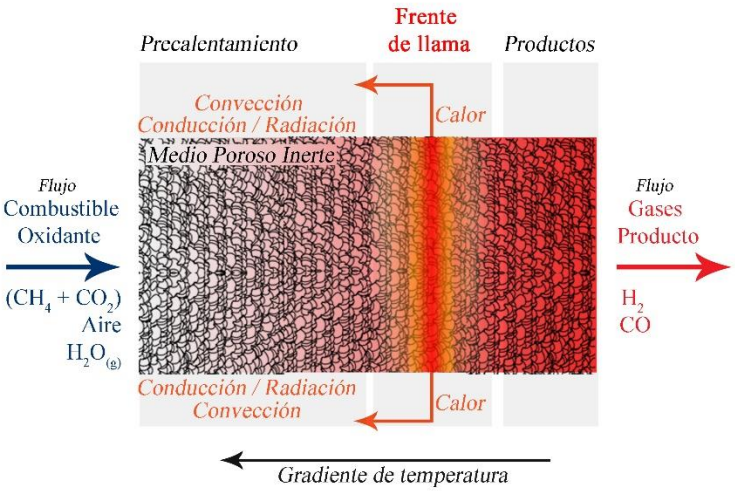


Figura 1-2: Esquema representativo de la interacción entre reactivos, medio poroso, productos y transferencia de calor en reactor de medios porosos inertes.

En términos prácticos, el medio poroso mejora la difusión de reactivos al abrirse paso a través de los intersticios del medio, además de aumenta la conductividad e inercia térmica de la zona de reacción, ofreciendo así una mayor resiliencia a las variaciones en las condiciones de operación, dando paso a una combustión más estable y eficiente en el uso de la energía.

Por su parte, el concepto súper adiabático hace referencia a condiciones operacionales por sobre el limite adiabático. Un sistema adiabático se define como aquel en donde no existe flujo de calor en las fronteras del mismo, es decir, no hay flujo de energía térmica entre el interior y el exterior. Ahora bien, considerando como sistema adiabático el proceso de combustión, la temperatura de gases producto corresponderá a la temperatura máxima teórica, dado que al no existir disipación de calor al exterior, toda la energía química liberada por la oxidación del combustible es traspasada al flujo de gases producto. Dicha temperatura máxima se denomina temperatura de llama adiabática. Por tanto, el régimen de combustión súper adiabático ocurre cuando las temperaturas superan la temperatura de llama adiabática de la mezcla reactiva (Gráfico 1-5). En este sentido, la combustión filtrada en medios porosos inertes favorece dichas condiciones de operación, como consecuencia de la intensa recirculación de calor que favorece la degradación térmica del combustible. Bajo estas condiciones, es posible trabajar con combustibles que, bajo tecnologías convencionales, no resulta atractiva su valorización energética.

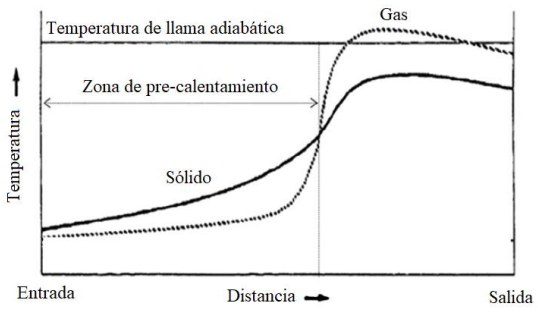


Gráfico 1-5: Representación de la variación de temperatura en fase sólida y gaseosa según longitud del reactor. Condiciones de combustión súper adiabática [38].

Dentro de los factores que inciden sobre el proceso de combustión filtrada, se mencionan: las propiedades del medio sólido (Tabla 1-5), la proporción combustible/oxidante (relación de equivalencia), la velocidad de entrada de la mezcla reactiva y la velocidad de filtración.

Tabla 1-5: Propiedades de algunos materiales cerámicos utilizados como fase sólida en procesos de combustión filtrada [38].

		Material		
Propiedad	**Unidad**	**Al_2O_3**	**SiC**	**ZrO_2**
Temperatura máxima en aire	[ºC]	1.900	1.600	1.800
Coeficiente de expansión térmica (20-1.000 [ºC])	10^{-6} K^{-1}	8	4-5	10-13
Conductividad térmica (20 [ºC])	W m^{-1} K^{-1}	20-30	80-150	2-5
Conductividad térmica (1.000 [ºC])	W m^{-1} K^{-1}	5-6	20-50	2-4
Resistencia al estrés térmico	K	100	230	230
Calor específico	J kg^{-1} K^{-1}	0,9-1	0,7-0,8	0,5-0,6
Emisividad (2.000 K)	-	0,28	0,9	0,31

El incremento en el área específica de la matriz porosa favorece la conversión de reactivos. Esto, consecuencia del aumento en la superficie disponible para el desarrollo de las reacciones heterogéneas, dando paso además, a la formación de un frente más alargado que favorece la transferencia de calor en el sistema.

Paralelamente, la variación en la proporción de mezcla de reactivos, conduce a diferentes condiciones de operación y desplazamiento del frente de llama. Para ello, se identifica el cociente entre la relación combustible/oxidante real respecto a la relación combustible/oxidante estequiométrica, denominada relación de equivalencia (ϕ).

$$\phi = \frac{\dot{n}_{Comb}/\dot{n}_{Ox}}{(\dot{n}_{Comb}/\dot{n}_{Ox})_{est}} \approx \frac{1}{\lambda} \tag{1-7}$$

Una relación de equivalencia igual a la unidad representa condiciones estequiométricas, mientras que mezclas pobres se asocian con $\phi < 1$, y mezclas ricas con $\phi > 1$. Se ha observado que en el caso de mezclas ricas y ultra ricas, se produce el

desplazamiento del frente en igual sentido al flujo de reactivos, dando paso a condiciones de operación súper adiabáticas propicias para la conversión.

A mayor velocidad de filtración, mayor flujo ingresa al medio poroso favoreciendo un mayor grado de dispersión e intensidad de turbulencia, lo que favorece la combustión. Mientras que la velocidad de ingreso de la mezcla reactiva se asocia directamente a las condiciones del flujo y geometría de ductos de ingreso al reactor, la velocidad de filtración u_f se relaciona con el flujo al interior del medio sólido y por ende, tiene en consideración la porosidad del medio.

$$u_f = \frac{\dot{V}_{tot}}{Área \cdot \varepsilon} \tag{1-8}$$

En cuanto a la aplicación de reactores de medios porosos inertes, se identifican dos líneas principales: radiación de calor y reformado de combustibles. Quemadores radiativos operan de forma estacionaria y se diseñan con el fin de maximizar el flujo de calor emitido por radiación. Por otro lado, reactores en régimen súper adiabático permiten la conversión no catalítica de una gran variedad de combustibles, extendiendo sus límites de inflamabilidad y permitiendo así la valorización de fuentes de bajo poder calorífico como el biogás.

1.2.6 Hidrógeno

El hidrógeno (H), con un peso molecular de 1,008 [g mol^{-1}], es el elemento químico más pequeño y liviano. En las capas terrestres, se encuentra mayoritariamente asociado a moléculas de hidrocarburo u agua. Es incoloro, inodoro e insípido, no tóxico y se encuentra formando una molécula diatómica en estado gaseoso a temperatura y presión ambiente.

El dihidrógeno (H_2) es el combustible de mayor densidad energética en términos másicos (142 [MJ kg^{-1}]), sin embargo, su energía por unidad de volumen (10 [MJ m^{-3}])

es menor en comparación a combustibles de origen fósil (Gráfico 1-6), por lo que su aplicación requiere de sistemas de almacenamiento, entre los cuales se menciona: cilindros presurizados (hasta 800 [bar]), hidrógeno líquido en estanques criogénicos (temperaturas cercanas a los 21 [K]), adsorción en materiales de alta superficie específica, absorción dentro del espacio intersticial de metales receptores, entre otros. El método de almacenamiento más común, corresponde a cilindros presurizados a 200 [bar].

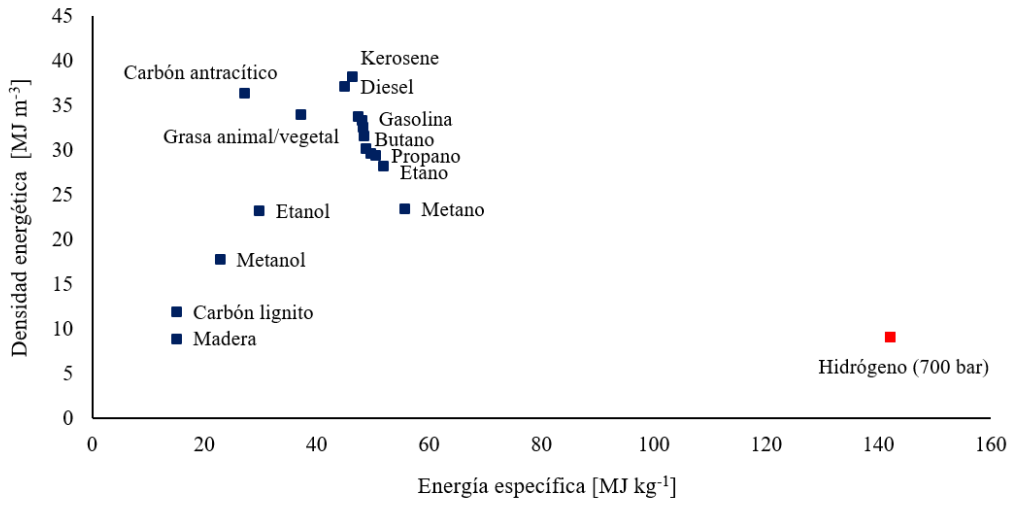


Gráfico 1-6: Distribución de densidad energética y energía específica de algunos combustibles.

En el contexto de la búsqueda de fuentes de energía sostenibles que ayuden a mitigar el cambio climático, la combustión de dihidrógeno con oxígeno (Expresión 1-9) destaca por la producción de energía sin emisión de gases efecto invernadero como el CO_2, característico de la oxidación de combustibles fósiles.

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \Delta H^0 = -286\ [kJ\ mol^{-1}] \qquad (1\text{-}9)$$

La temperatura de ignición del hidrógeno es cercana a la del gas natural, sin embargo, posee un rango de inflamabilidad más extenso (entre 4-75 %vol de H_2 en aire versus

un 5-15 %vol de GN). Esto sumado a su baja energía de ignición, favorece el desarrollo de procesos de generación de energía a la vez que dificulta su transporte y almacenamiento seguro.

En la actualidad, la principal fuente de producción de hidrógeno corresponde al reformado húmedo de metano de origen fósil, principalmente gas natural. Entre otros métodos convencionales se encuentran los procesos electroquímicos y de deshidrogenación oxidativa.

A su vez, el gas hidrógeno puede obtenerse a partir de la degradación de biomasa y residuos orgánicos, adquiriendo la forma de vector energético. La producción biológica de hidrógeno se basa en tres métodos principales, a ser: procesos fermentativos, vía enzimática y electrólisis biocatalítica, los cuales se sustentan en fundamentos moleculares asociados a la presencia y acción de enzimas, principalmente, hidrogenasa y nitrogenasa.

La hidrogenasa se encuentra en gran medida en microorganismos anaerobios en los cuales, cataliza la reacción oxido-reductiva reversible para la formación de dihidrógeno según las necesidades metabólicas y condiciones del medio (Expresión (*1-10*). Dicha reacción puede ser inhibida ante la presencia de oxígeno u altas concentraciones de H_2 en el medio extracelular.

Hidrogenasa $$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (1\text{-}10)$$

Considerando los beneficios energéticos y ambientales del uso de hidrógeno como combustible, la búsqueda y desarrollo de fuentes renovables para la generación de H_2 cobra gran importancia. En este sentido, la valorización de residuos orgánicos por medio de la degradación a biogás y su posterior reformado no catalítico en condiciones súper adiabáticas, representa una alternativa atractiva que apunta hacia un sistema de abastecimiento energético sostenible.

Por su parte, durante el año 2017, el mercado asociado a la generación de H_2 ascendió a 115,25 billones de dólares, proyectándose un crecimiento sostenido consecuencia del aumento en las restricciones al uso de fuentes fósiles y el incentivo al incremento de la participación ERNC en la matriz energética de las naciones. Ello, sumado al impulso que ha manifestado la electro-movilidad y su impacto en los mercados por medio del aumento en la demanda de H_2 para su uso como combustible en motores de combustión interna y celdas de combustible. Se espera un crecimiento del mercado de generación de 154,74 billones de dólares al año 2022 [39].

Actualmente, pese a que Chile no cuenta con un mercado de H_2 desarrollado, diversas iniciativas apuntan a la incorporación de este combustible a la matriz productiva. Con miras a mejorar la diversificación de las fuentes de energía y la reducción en la emisión de gases de efecto invernadero, se ha planteado la incorporación de hidrógeno como combustible para el transporte y la generación de electricidad. Diversos proyectos buscan incorporar hidrógeno al sector minero [40-41], industria que concentra el 12 % de la demanda nacional de energía, la cual es satisfecha por una matriz constituida por un 94 % de fuentes fósiles (48 % carbón, 38 % gas natural y 8 % petróleo) [42]. Paralelamente, el uso de energía eólica para la producción de hidrogeno ha sido estudiado por Zolezzi J.M. et al. [43].

CAPÍTULO 2

2. Desarrollo Experimental

2.1 Instalación

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.

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 [cm s^{-1}] equivalente a un flujo total de 7 [L min^{-1}]. El detalle de la instalación y metodologías planteadas se presenta a continuación.

2.1.1 Instrumentación y equipos

El conjunto experimental se compone de cinco zonas principales: (1) premezcla, (2) vaporización, (3) reactor de medios porosos inertes, (4) toma de muestra y (5) adquisición de datos. La disposición de los equipos y la configuración de las líneas de suministro se presentan en Figura 2-1.

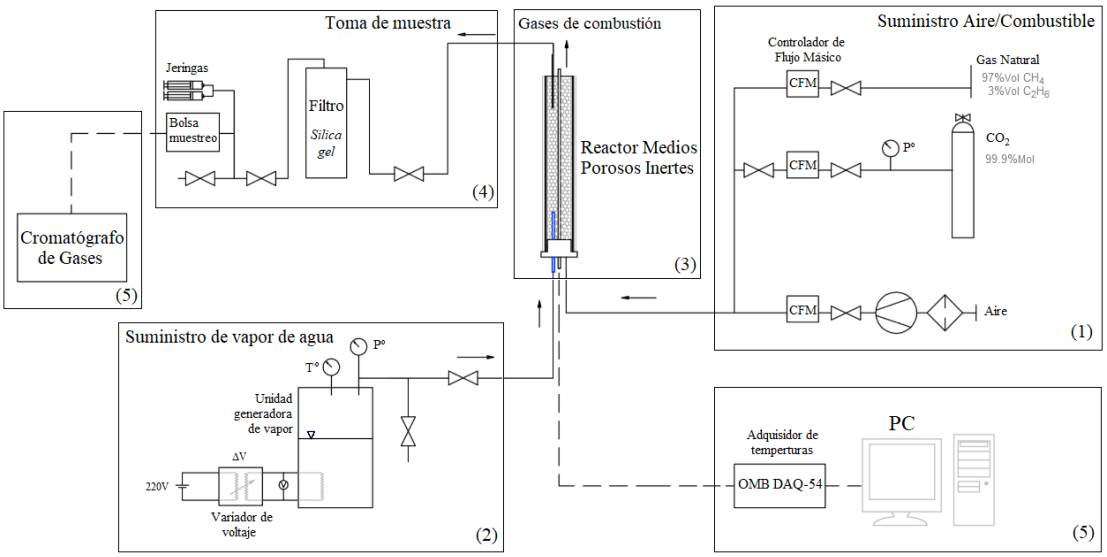


Figura 2-1: Esquema instalación de laboratorio: (1) Zona de pre-mezcla, (2) Zona de vaporización, (3) Reactor de medios porosos inertes, (4) Toma de muestra, y (5) Adquisición de datos.

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. El sistema se compone de tres líneas: una línea de gas natural de concentración media 97 %mol CH_4 / 3 %mol C_2H_6 (*GasValpo S.A*), una línea de dióxido de carbono a una concentración del 99,9 %mol CO_2 (*Linde Gas Chile S.A.*) y suministro de aire comprimido a 0,5 [bar] manométricos provenientes de un compresor recíproco de pistones marca *Mohrfoll* modelo L·05D. El aire es comprimido desde condiciones ambientales de laboratorio (ver Anexo D: Tabla D-1**).** Cada línea gaseosa cuenta con un controlador de flujo másico marca *Aalborg* modelos GFC 17 y GFC 37 caracterizados según se especifica en Anexo A: Tabla A-1 y Tabla A-2.

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^{-1}] (ver Sección 2.1.2).

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 parte inferior se encuentra adherida a una cámara de difusión compuesta por once orificios de 1,5 [mm] de diámetro distribuidos de forma regular respecto al eje axial del reactor, que cuenta además, con dos puertos de entrada: uno para el ingreso de mezcla aire/combustible y otro para la inyección de vapor agua de forma independiente. Mientras la mezcla aire/combustible es inyectada directamente en la zona donde comienza la matriz porosa, el vapor es inyectado por un ducto inmerso unos 60 [mm] dentro del medio poroso (ver Figura 2-2).

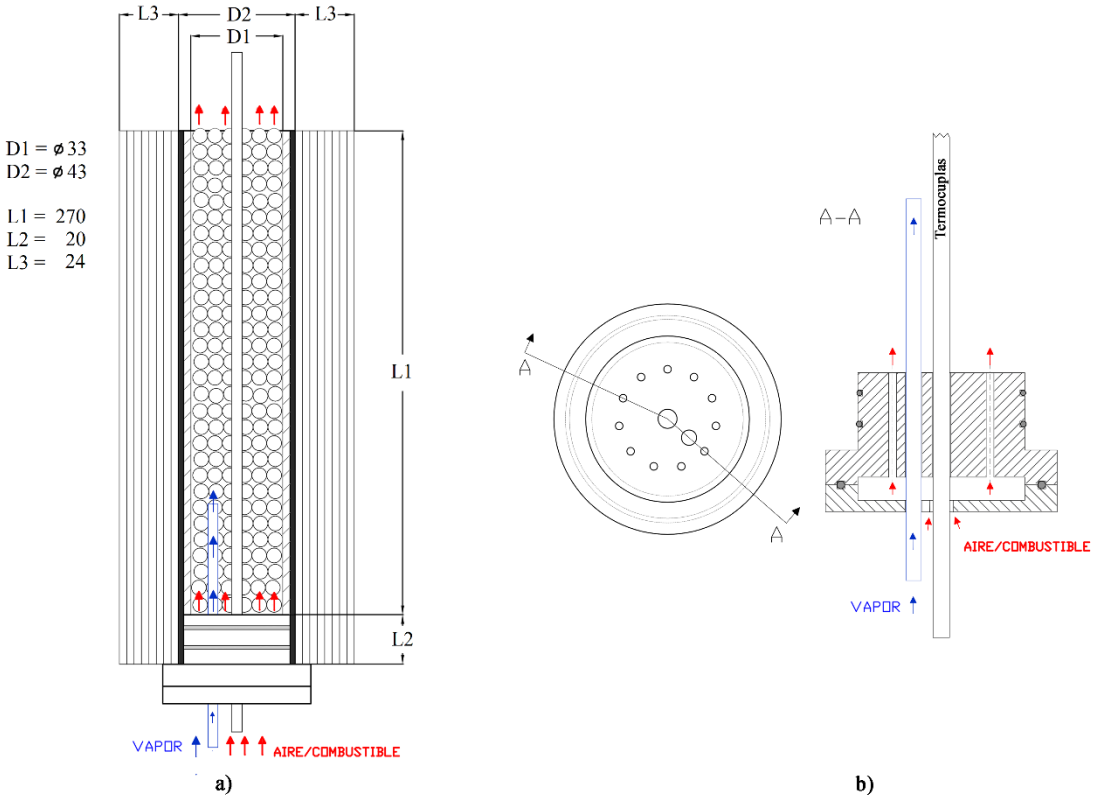


Figura 2-2: Reactor de medios porosos inertes: a) Dimensiones y componentes principales, b) Detalle difusor. Longitud en milímetros.

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. Además, con el fin de evitar pérdidas de calor y favorecer la homogeneidad de las condiciones térmicas, el sistema consta de una capa de aislación interior y ocho capas de recubrimiento exterior de fibra cerámica *Isoter* (ver Anexo A: Tabla A-5).

Por otro lado, el sistema de toma de muestras se forma por una varilla cerámica de 4,4 [mm] de diámetro por 290 [mm] longitud, dispuesta 70 [mm] dentro del núcleo poroso de forma tal, de asegurar una extracción representativa del flujo de gases de escape a caracterizar. A su vez, dicha varilla conecta con un filtro higroscópico compuesto por 250 [mL] de silicagel que actúa como agente adsorbente de la fracción húmeda en gases producto. Posteriormente, la mezcla gaseosa extraída es acumulada en una bolsa de muestreo acondicionada para tales fines (FlexFoil® / Tedlar®, *SKC, Inc.*). La extracción se produce por presión negativa generada por la acción de dos jeringas de 60 [mL] cada una, de accionamiento manual. Una vez acumulado suficiente volumen de muestra, se procede a inyectar una fracción de esta al sistema cromatográfico (GC-Clarus 500, *PerkinElmer, Inc.*) para la identificación y cuantificación final de los compuestos presentes. Por su parte, la fracción de agua retenida es cuantificada por medio de la diferencia de masa del filtro higroscópico pre y post procedimiento de extracción de muestra, mediante una balanza digital con una resolución de 0,1 [g] (ver Anexo A: Tabla A-6).

2.1.2 Generador de vapor

Diseño y Características

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 (variac, ver Anexo A: Tabla A-3 y Tabla A-4) 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 (ver Figura 2-3, números 10 y 11).

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 (ver Figura 2-3, números 2 y 8). Tanto el par de resistencias eléctricas cómo 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 [bar_m] (*Apollo)* de accionamiento automático en caso de ocurrir

sobrepresión por acumulación de vapor; un manómetro de 0 a 10 [bar_m] dispuesto sobre la línea de salida del sistema; y un indicador de la temperatura del fluido interno con un rango de 0 [ºC] a 200 [ºC] (ver Anexo A: Tabla A-4).

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.

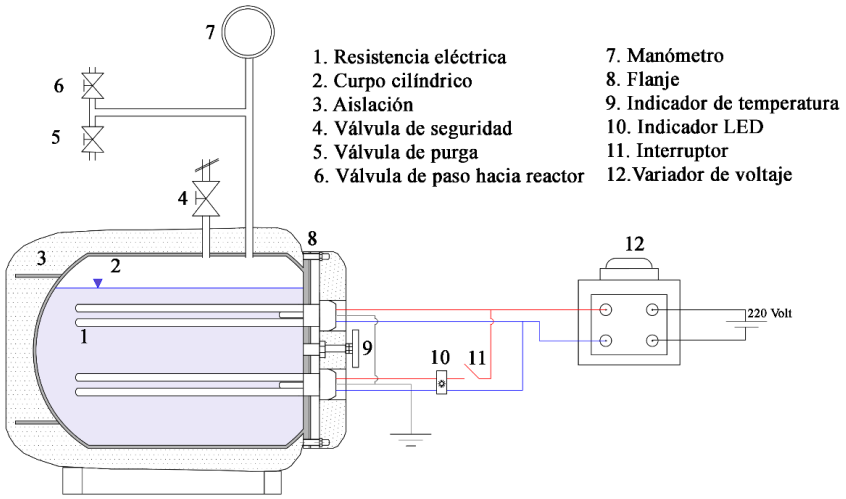


Figura 2-3: Esquema de dispositivo generador de vapor.

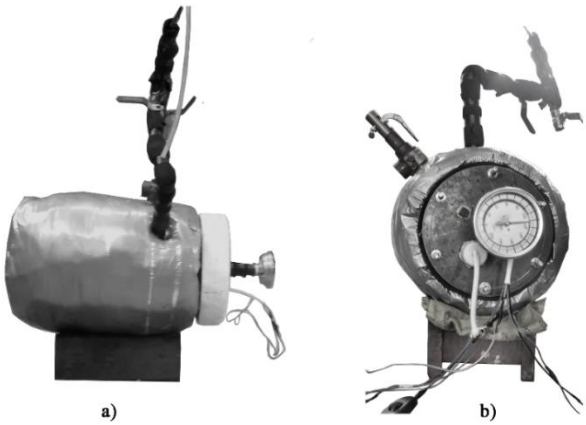


Figura 2-4: Diseño modificado, unidad generadora de vapor: a) Vista lateral, b) Vista frontal.

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 (ver Anexo B:).

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[-] (Expresión 2-1).

$$\dot{V}_{H_2O}(1\ [bar]) = (0{,}416\ \cdot Voltaje - 31{,}105)\ [L\ min^{-1}] \qquad r^2 = 0{,}991 \qquad (2\text{-}1)$$

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 (Anexo B:). Los coeficientes de conversión obtenidos para 1,5 [bar_m] y 2 [bar_m] se presentan en Expresión 2-2 y Expresión 2-3 respectivamente, mientras que en Gráfico 2-1 se presentan las curvas respetivas.

$$\dot{V}_{H_2O}(1{,}5\ [bar_m]) = (0{,}259\ \cdot Voltaje - 23{,}226)\ [L\ min^{-1}] \qquad r^2 = 0{,}980 \qquad (2\text{-}2)$$

$$\dot{V}_{H_2O}(2\ [bar_m]) = (0{,}200\ \cdot Voltaje - 18{,}624)\ [L\ min^{-1}] \qquad r^2 = 0{,}981 \qquad (2\text{-}3)$$

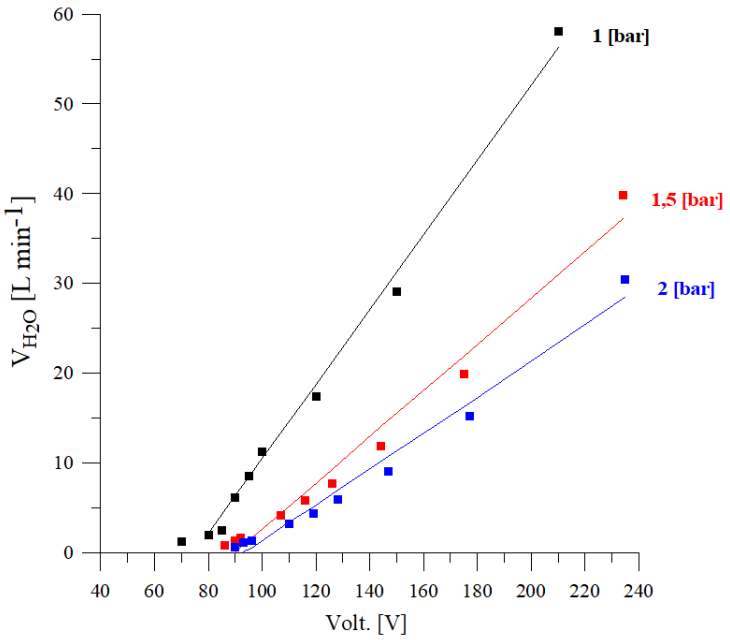


Gráfico 2-1: Curvas de calibración, unidad generadora de vapor: flujo de vapor de agua según voltaje y presión de saturación.

2.1.3 Adquisición de datos

La base de datos generada se compone tanto por el registro de temperaturas de la matriz porosa durante todo el tiempo de operación, como por la información analítica respecto a la composición de los gases producto extraídos.

2.1.3.1 Registro de temperaturas

El registro de temperaturas se sustenta en cinco termocuplas tipo S (Pt10%Rh / Pt) en conexión con un equipo adquisidor de datos marca *Omega* modelo OMB DAQ-54, que por medio del software Personal DaqView Plus convierte la señal eléctrica producida a un valor de temperatura en grados Celsius, esto a una frecuencia de 110 [ms]. El error asociado al uso de este termopar es del orden de 1,5 [ºC] según fabricante[1]. El error experimental en la medición de temperaturas se estima en 50 [K].

[1]Omega, *Thermocouple Reference Tables* (https://www.omega.com/prodinfo/thermocouples.html)

Como instrumento de medición, un termopar consiste en la unión de dos metales de distinta composición cuyo punto de unión, al ser expuesto a un gradiente de temperatura, produce un estímulo eléctrico proporcional según el efecto Seebeck.

Como soporte físico del conjunto de termocuplas, se dispone de una varilla cerámica de 4,4 [mm] de diámetro, inserta en la matriz porosa a lo largo de la longitud axial del reactor. La varilla contiene seis orificios de 0,8 [mm] de diámetro, dentro de los cuales se aloja cada termopar de forma independiente con una separación uniforme de 50 [mm]. El detalle de la disposición física y dimensiones de interés se presenta en Figura 2-5.

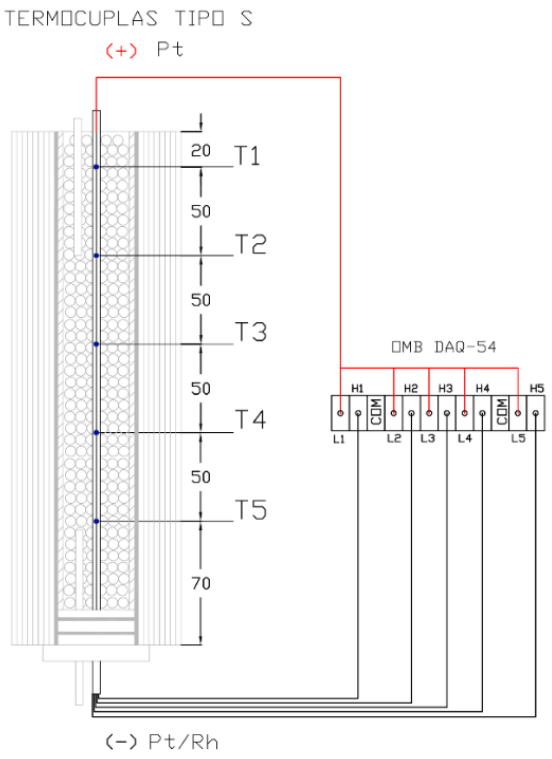


Figura 2-5: Sistema de adquisición de temperaturas: esquema de disposición y conexión de termopares (T1, T2, T3, T4 y T5). Dimensiones en milímetros.

De esta forma, es posible registrar el comportamiento térmico del medio sólido, sirviendo de aproximación a la temperatura de la fase gaseosa involucrada. Paralelamente, el registro continuo de temperaturas permite caracterizar operacionalmente el sistema por medio del desarrollo del perfil térmico en función del tiempo (Figura 2-6), y la estimación de la velocidad del frente de llama en régimen transiente.

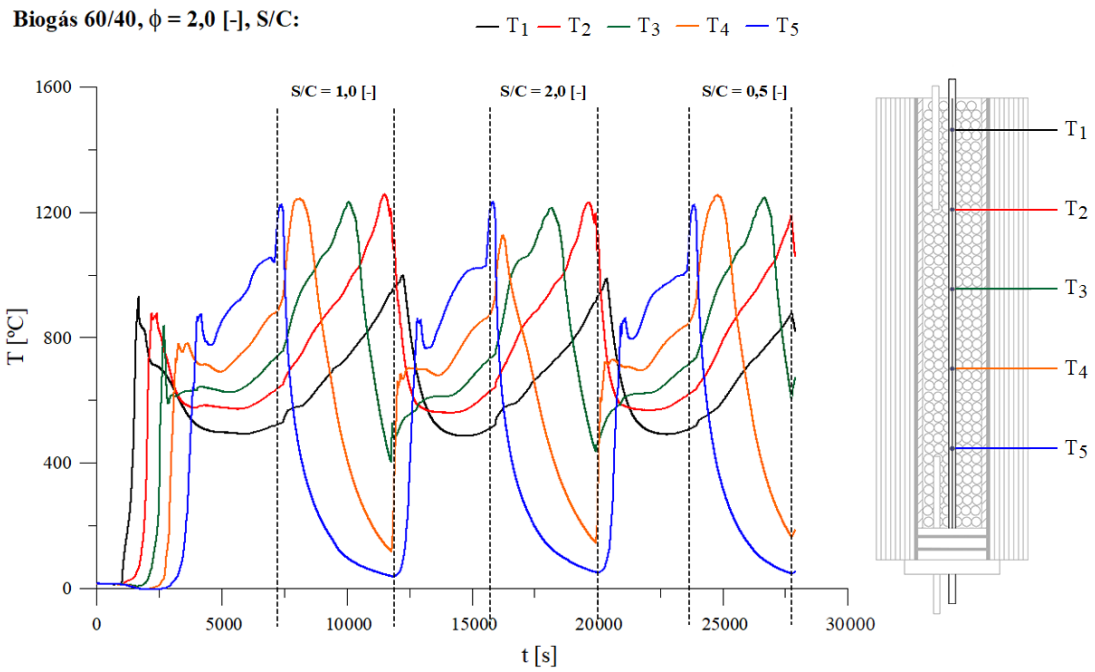


Figura 2-6: Ejemplo de perfil térmico para tres condiciones de operación consecutivas. Mezcla biogás/aire, ϕ = 2,0 [-], S/C = 1,0 [-], 2,0 [-] y 0,5 [-].

2.1.3.2 Gases producto: *Cromatografía*

La cromatografía, como instrumento de análisis químico, corresponde a un método analítico de tipo instrumental que busca la identificación y cuantificación de los elementos de interés presentes en una muestra por medio de mecanismos de separación selectiva.

Esta técnica se caracteriza por la interacción de dos fases mutuamente inmiscibles, una de carácter móvil y otra de tipo estacionaria. La fase estacionaria se compone de un material sólido, líquido o gel que al estar contenido dentro de un cuerpo cilíndrico, da forma a la columna cromatográfica. Por su parte, la fase móvil se forma por la disolución de la muestra en un solvente apropiado que al desplazar a través del medio estacionario, produce una distribución heterogénea de los componentes según sea la afinidad entre los compuestos de interés y la matriz estacionaria. Mientras mayor sea la magnitud de la interacción, mayor será el tiempo de permanencia en la columna y viceversa. Consecuencia de ello, cada analito (elemento de interés a detectar) tiene asociado una velocidad de migración que se manifiesta en la formación de bandas diferenciadas que pueden ser posteriormente procesadas por uno o más detectores para la caracterización final de la muestra (ver Figura 2-7).

Según el tipo de fase móvil, los métodos cromatográficos de columna se clasifican en: cromatografía de gases, cromatografía de líquidos y cromatografía de fluidos supercríticos. De esta forma, cada conjunto de fases tiene asociado un determinado tipo de equilibrio en la transferencia de solutos que los caracteriza. Una clasificación general se presenta en Tabla 2-1.

Tabla 2-1: Clasificación de métodos cromatográficos [45].

Clasificación	Método Específico	Fase Estacionaria	Tipo de Equilibrio
Cromatografía de Gases (CG)	Cromatografía gas-liquido (CGL)	Líquido adsorbido o unido a una superficie sólida	Distribución entre un gas y un líquido
	Cromatografía gas-sólido (CGS)	Sólido	Adsorción
Cromatografía de Líquidos (CL)	Cromatografía líquido-líquido (CLL)	Líquido adsorbido o unido a una superficie sólida	Distribución entre líquidos inmiscibles
	Cromatografía líquido-sólido (CLS) o adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio de iones	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Exclusión por tamaño	Líquido en los intersticios de un sólido polimérico	Distribución-exclusión
	Afinidad	Grupo de líquidos específicos unido a una superficie sólida	Distribución entre el líquido de la superficie y el líquido móvil
Cromatografía de fluidos supercríticos (CFS)	Cromatografía de fluidos supercríticos (CFS)	Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el fluido supercrítico y la superficie enlazada

Por su parte, asociado al tipo de método, existen variados diseños de detectores según el principio físico que los sustenta, en Tabla 2-2 se detallan los tipos principales aplicados a cromatografía de gases.

Particularmente, dentro de la cromatografía gaseosa destacan dos tipos: cromatografía gas-líquido (CGL) y cromatografía gas-sólido (CGS). El método CGS se caracteriza por poseer una fase estacionaria sólida encargada de la separación mediante adsorción selectiva de analitos, durante el proceso de elusión de la fase móvil al interior de la columna.

Tabla 2-2: Caracterización de detectores para cromatografía gaseosa [45].

Tipo	**Muestras Aplicables**	**Límite de Detección**
Ionización por llama	Hidrocarburos	1 [pg s^{-1}]
Conductividad Térmica	Detector universal	500 [pg mL^{-1}]
Captura de electrones	Compuestos halogenados	5 [fg s^{-1}]
Espectrómetro de masas	Sintonizable para cualquier especie	0,25 – 100 [pg]
Termoiónico	Nitrógeno y compuestos de fósforo	0,1 [pg s^{-1}] (P), 1 [pg s^{-1}] (N)
Conductividad electrolítica	Compuestos que contienen halógenos, azufre o nitrógeno	0,5 [pg] Cl/s, 2[pg] S/s, 4[pg] N/s
Fotoionización	Compuestos ionizados mediante radiación UV	2[pg] C/s
Infrarrojo de transformada de Fourier	Compuestos orgánicos	0,2 – 40 [ng]

Durante el fenómeno de elusión, el gas portador (eluyente) transporta los elementos de interés desde la zona de inyección hacia la salida del sistema de columnas presentes en el equipo. Por medio del flujo continuo de eluyente, los analitos son forzados a pasar a través de los poros del medio sólido produciéndose una adsorción selectiva que se manifiesta en la formación de “discos” propios a cada compuesto. A su vez, por efectos del flujo continuo de fase móvil nueva, los discos son desplazados en dirección al flujo hasta desembocar en el ingreso al detector respectivo, a un tiempo característico y determinado por el grado de interacción entre el analito particular y la fase estacionaria (tiempo de retención). De esta forma se produce un “lavado” de la muestra gaseosa que permite su caracterización analítica posterior.

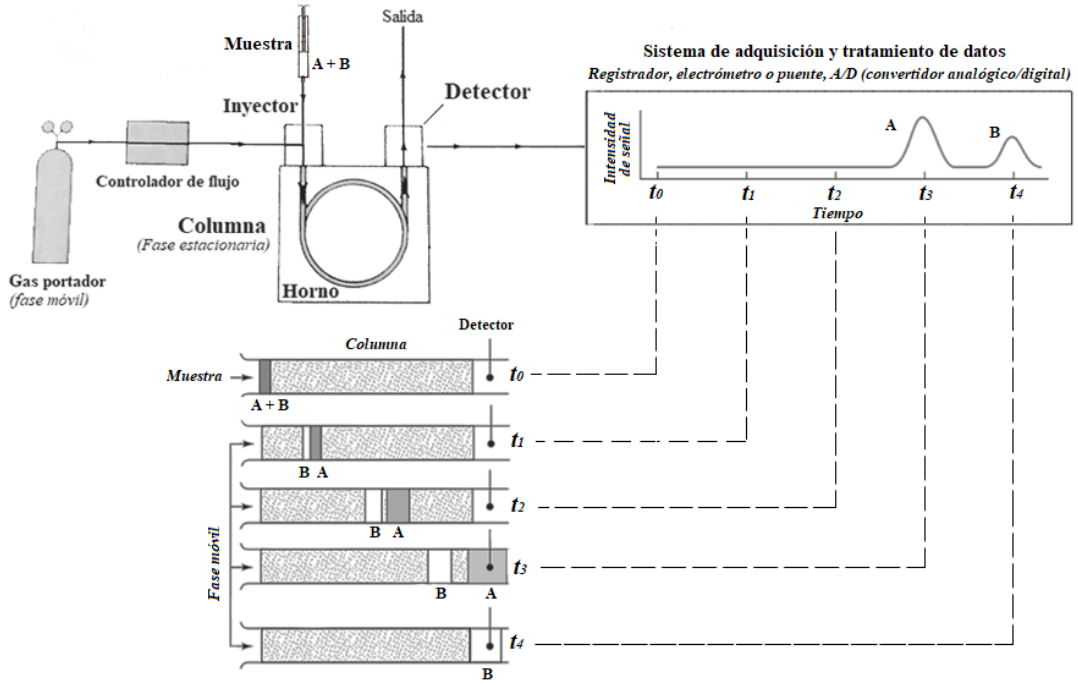


Figura 2-7: Representación esquemática de equipo cromatográfico y fenómeno de elusión en columna.

Cabe señalar que dada la naturaleza no lineal del mecanismo de adsorción en columna, su aplicación suele limitarse a la separación de ciertas especies gaseosas de bajo peso molecular, como por ejemplo gases permanentes (CO, CO_2, O_2, N_2, H_2, CH_4) e hidrocarburos ligeros.

Para el caso de este trabajo, se dispone de un cromatógrafo de gases de doble canal marca *PerkinElmer Inc.* modelo Clarus 500 equipado con dos columnas compactas de fase estacionaria sólida (Molesieve® 5A 80/100; Hayesep® N 80/100) conectadas mediante un sistema de electro-válvulas que, por medio de helio como gas portador, conducen la muestra hacia un detector de conductividad térmica de filamento único (TCD, por sus siglas en ingles) el cual convierte la señal análoga a digital. Dicha señal es registrada, interpretada y cuantificada por medio del software especializado *Total Chrome Navigator*©, versión 6.3.2 año 2008 propiedad de *PerkinElmer Inc.*

2.2 Metodología

Se desarrollan pruebas experimentales de oxidación parcial y reformado de un biogás sintético típico, en un reactor de medios porosos inertes utilizando aire y vapor de agua como agentes reductores. La propuesta experimental se plantea en dos etapas, una fase inicial para el desarrollo de una línea base (Fase I) que considera la combustión de mezclas de biogás/aire y gas natural/aire, y una etapa posterior (Fase II), limitada al estudio del efecto específico del vapor de agua sobre el fenómeno de conversión, por tanto considera mezclas de biogás/aire/vapor de agua. Como condición común a ambas etapas, se establece una velocidad de filtración contante de 34,4 [cm s^{-1}] equivalente a un flujo total de 7 [L min^{-1}] y una concentración de biogás fija.

Respecto a la concentración de biogás utilizada, a la fecha de inicio de este trabajo no fue posible obtener resultados en este aspecto por parte del departamento de química-ambiental (DIQA), en base a los procesos de optimización que se propuso estudiar en el marco del proyecto interno multidisciplinario que sustenta este trabajo. Por tanto, se consideró un biogás sintético medio de concentración 60 %vol gas natural / 40 %vol dióxido de carbono ampliamente utilizado en bibliografía [46-50]. De esta forma, la fracción de metano propia de mezclas de biogás, se satisface mediante el uso de gas natural a una concentración media de 97 %mol CH_4 /3 %mol C_2H_6.

2.2.1 Marco de reacciones propuesto

Como marco general, la combustión de mezclas biogás/aire y biogás/aire/vapor de agua puede interpretarse según el conjunto de reacciones presentado en Tabla 2-3. Dada la alta estabilidad molecular del dióxido de carbono, este no participa de procesos de oxidación por lo que sólo la fracción de hidrocarburos se ve afectada. Sin embargo, tanto el dióxido de carbono como el vapor de agua presentes actúan como agentes propicios para el reformado posterior del combustible. En consecuencia, se considera la mezcla de biogás como combustible, la fracción de metano e hidrocarburos respectiva como material a oxidar, el aire como comburente y el dióxido de carbono y

vapor de agua como elementos propicios para el reformado seco y reformado húmedo respectivamente.

Tabla 2-3: Mecanismos de reacción propuestos para la combustión de biogás/aire y biogás/aire/vapor de agua.

Combustión Completa (1)

$$y_{GN}\left(y_{CH_4\,GN}CH_4 + y_{C_2H_6\,GN}C_2H_6\right) + y_{CO_2}CO_2 + \Omega_{est.}(O_2 + 3{,}76N_2)$$
$$\rightarrow\ \alpha_1 CO_2 + \beta_1 H_2O + \gamma_1 N_2 + y_{CO_2}CO_2$$

Oxidación Parcial (2)

$$y_{GN}\left(y_{CH_4\,GN}CH_4 + y_{C_2H_6\,GN}C_2H_6\right) + y_{CO_2}CO_2 + \zeta(O_2 + 3{,}76N_2)$$
$$\rightarrow \alpha_2 H_2 + \beta_2 CO + \gamma_2 N_2 + y_{CO_2}CO_2$$

Reformado Seco (3)

$$y_{GN}\left(y_{CH_4\,GN}CH_4 + y_{C_2H_6\,GN}\,C_2H_6\right) + \gamma_3 CO_2\ \leftrightarrow\ \alpha_3 H_2 + \beta_3 CO$$

Reformado Húmedo (4)

$$y_{GN}\left(y_{CH_4\,GN}CH_4 + y_{C_2H_6\,GN}C_2H_6\right) + \gamma_4 H_2O \leftrightarrow \alpha_4 H_2 + \beta_4 CO$$

"Water Gas Shift reaction"

$$CO + H_2O\ \leftrightarrow\ CO_2 + H_2 \qquad \Delta H° = -41{,}09\ [\text{kJ kmol}^{-1}]$$

Tabla 2-4: Parámetros estequiométricos propios de las condiciones experimentales dadas, en función al marco reactivo propuesto.

Reacción/Parámetro	$\boldsymbol{\zeta}$ [kmol]	$\boldsymbol{\Omega_{est.}}$ [kmol]	$\boldsymbol{\alpha_i}$ [kmol]	$\boldsymbol{\beta_i}$ [kmol]	$\boldsymbol{\gamma_i}$ [kmol]
Combustión Completa (i=1)	-	1,227	0,618	1,218	4,614
Oxidación Parcial (i=2)	0,309	-	1,218	0,618	1,162
Reformado Seco (i=3)		-	1,218	1,236	0,618
Reformado Húmedo (i=4)		-	1,836	0,618	0,618
Densidad Gas Natural [kg m^{-3}]		0,696	(97%vol CH_4/3%vol C_2H_6)		
Peso Molecular Gas Natural [kg kmol^{-1}]		16,463	(97%vol CH_4/3%vol C_2H_6)		

2.2.2 Fase I: *línea base – biogás/aire*.

Oxidación parcial y reformado seco de biogás. Para un flujo total constate y concentración de combustible conocida, se consideran distintos puntos de operación por medio de la variación de la relación de equivalencia (ϕ) tanto para un biogás típico, como para mezclas de gas natural/aire.

Se considera el estudio de la oxidación de mezclas ricas y ultra ricas en combustible, específicamente para ϕ en el rango: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 y 3,5. Se obtienen gráficas de temperatura máxima de operación en función de ϕ, concentración de gases producto, además de la velocidad de propagación del frente de combustión para cada condición de operación. Se busca finalmente identificar el valor óptimo de relación de equivalencia que propicie el proceso de reformado a estudiar en Fase II, ya sea por medio de maximizar la concentración de gas de síntesis, o la temperatura de operación. Esto último, teniendo en consideración la naturaleza endotérmica del proceso de reformado con vapor de agua.

2.2.3 Fase II: *biogás/aire/vapor de agua*.

Oxidación parcial y reformado de biogás en presencia de vapor de agua. Para un flujo total constate, una concentración de biogás conocida y una razón de equivalencia fija resultante de la optimización de parámetros en Fase I, se procede a evaluar el proceso de combustión de mezclas biogás/aire/vapor de agua. Para ello, se cuantifica el efecto de la inyección creciente de vapor de agua por medio del ratio S/C ("Steam/Carbon", en inglés), el cual relaciona la fracción de vapor de agua inyectada respecto al carbono presente en reactivos. Para un intervalo S/C de: 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; y 3,0, se evalúan los siguientes parámetros: temperaturas máximas de operación, velocidad de propagación del frente de llama, concentración de gases producto, tasa de conversión de reactivos y selectividad de H_2 y CO. Además, como indicadores energéticos, se considera la eficiencia térmica de reformado (η_{tr}) y la tasa de retorno de energía (TRE,

“EROI” en inglés), a modo de obtener un coeficiente simplificado para el balance energético global del proceso.

El parámetro S/C corresponde al cociente entre el flujo molar de agua y carbono presente en reactivos. En este caso, y bajo la suposición de gases ideales, se define como el cociente entre los flujos volumétricos de vapor y metano en la mezcla inicial siendo este último, equivalente a la ponderación del flujo de gas natural, por su contenido de metano en mezcla ($y_{CH_4\,GN}$). El parámetro S/C es ampliamente utilizado en el estudio de procesos de reformado húmedo en reactores de tipo catalítico, siendo marco de referencia para el diseño de experimentos y análisis de resultados [49-50].

Finalmente, se calculan los flujos de cada reactivo para un valor de S/C determinado, flujo total constante y condiciones de oxidación dadas (ϕ) logrando así, aislar el efecto de la fracción de vapor en el proceso de conversión. Los cálculos consideran la fracción de carbono compuesta por el conjunto de hidrocarburos en el gas natural.

$$\frac{S}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{GN}} \approx \frac{\dot{V}_{H_2O}}{\dot{V}_{GN}} \tag{2-4}$$

2.2.4 Desarrollo de cálculos.

Flujos

En principio, el considerar una velocidad de filtración fija como parámetro operacional, se traduce en condiciones de flujo total constante. Para el caso de mezclas de biogás, aire y vapor de agua, el flujo total se define según Expresión 2-5, por medio de la cual se impone esta restricción al sistema. El desarrollo de cálculos considera la suposición de gases ideales.

$$\dot{V}_{tot.} = \dot{V}_{BG} + \dot{V}_A + \dot{V}_{H_2O} \tag{2-5}$$

Siendo $\dot{V}_{BG}, \dot{V}_A, \dot{V}_{H_2O}$ flujos volumétricos de biogás, aire y vapor de agua respectivamente.

Flujo de biogás

$$\dot{V}_{BG} = \dot{V}_{GN} + \dot{V}_{CO_2} \quad (2\text{-}6) \qquad \dot{V}_{GN} = y_{GN}\dot{V}_{BG} \quad (2\text{-}7)$$

$$1 = y_{GN} + y_{CO_2} \quad (2\text{-}8) \qquad \dot{V}_{CO_2} = y_{CO_2}\dot{V}_{BG} \quad (2\text{-}9)$$

El flujo de biogás se define según Expresión 2-6. Luego, a partir de esta última ecuación, junto con Expresiones 2-7 y 2-8, se relacionan los flujos de gas natural y dióxido de carbono según Ecuación 2-10.

$$\dot{V}_{CO_2} = \frac{y_{CO_2}}{y_{GN}}\dot{V}_{GN} \quad (2\text{-}10)$$

Flujo de aire

Para determinar el flujo de aire asociado a una condición de oxidación determinada, en primera instancia se debe obtener el volumen de aire estequiométrico para la composición de combustible a utilizar.

Para un biogás típico, se consideró lo siguiente: sólo los hidrocarburos presentes en la mezcla participan de la oxidación, por tanto la fracción de CO_2 contenida se desprecia para el cálculo estequiométrico dado el alto grado de estabilidad que caracteriza a esta molécula.

Ahora bien, bajo los parámetros operacionales establecidos y teniendo en consideración el marco de reacciones propuesto (Tabla 2-3), se obtiene que por cada 1 [mol] de biogás se requieren 1,227 [mol] de oxígeno, lo que resulta en un requerimiento de 9,222 [m^3] de aire por cada 1 [m^3] de biogás según las propiedades del gas natural utilizado.

$$V_{a,e_{BG}} = 9{,}222\left[\frac{m^3{}_{Aire}}{m^3{}_{Biogas}}\right] \quad (2\text{-}11)$$

Luego, el flujo de aire necesario para la oxidación parcial de mezclas biogás/aire se obtiene según Expresión 2-12.

$$\dot{V}_A = \frac{V_{a,e_{BG}}}{\phi}\,\dot{V}_{GN} \tag{2-12}$$

Flujo de vapor

A partir de la Expresión 2-4 se desprende:

$$\dot{V}_{H_2O} = \frac{S}{C}\,\dot{V}_{GN} \tag{2-13}$$

Finalmente, el flujo de gas natural se presenta en Expresión 2-14 considerando las expresiones presentadas previamente.

$$\dot{V}_{GN} = \frac{\dot{V}_{tot}}{1 + \frac{y_{CO_2}}{y_{GN}} + \frac{V_{a,e_{BG}}}{\phi} + \frac{S}{C}} \tag{2-14}$$

La variación de flujo de cada reactivo, según relación de equivalencia (Fase I) y cociente S/C (Fase II) crecientes, se presentan en Gráfico 2-2 y Gráfico 2-3 respectivamente.

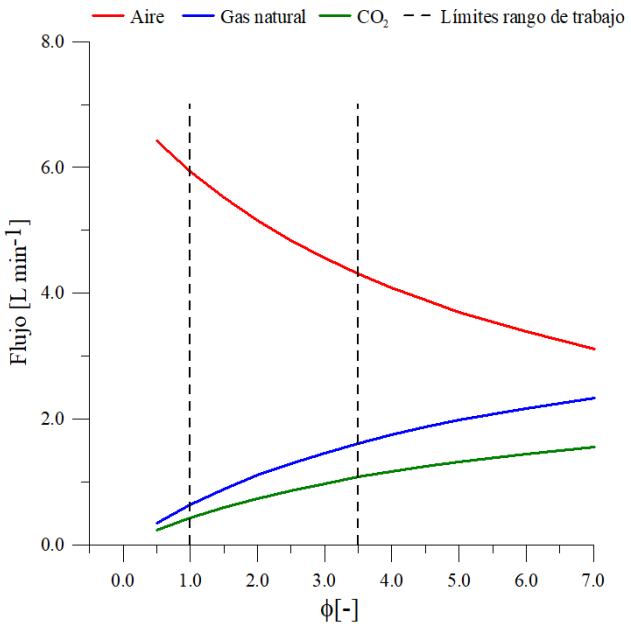


Gráfico 2-2: Fase I, variación flujo de reactivos biogás y aire según razón de equivalencia creciente. Rango de trabajo para ϕ entre 1,0 [-] y 3,5 [-].

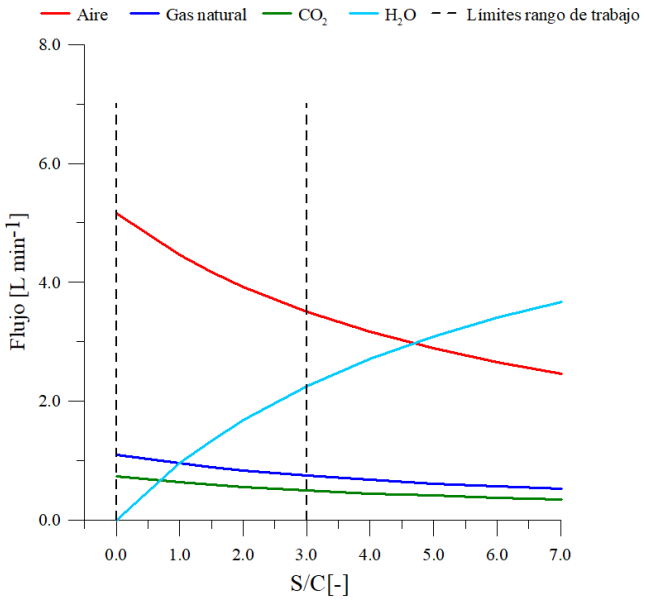


Gráfico 2-3: Fase II, variación flujo de reactivos biogás, aire y vapor de agua según parámetro S/C creciente. Rango de trabajo entre 0,0 [-] y 3,0 [-].

Velocidad frente de combustión

Para el cálculo de la velocidad del frente de combustión o frente de llama, se establecen dos metodologías con el fin de obtener una aproximación representativa del proceso.

Como marco de referencia, se establece la separación axial uniforme entre los termopares instalados (Figura 2-5). Por tanto, mediante el registro de temperaturas en función del tiempo, es posible extraer información sobre cuánto tiempo demora el frente en recorrer una longitud axial preestablecida bajo un mismo criterio. En este caso, se considera: (1) cuando el termopar i alcanza los 1.000 [°C] por primera vez, y (2) cuando el termopar i alcanza su valor máximo. Lo anteriormente señalado supone que los aumentos progresivos de temperatura se deben directamente al avance de la zona de combustión y por tanto, el cálculo de velocidad se sustenta en el registro de datos al momento de cumplir con el criterio definido por parte de dos termopares contiguos y de forma secuencial.

De esta forma, la velocidad del frente se obtiene como el promedio entre los resultados de cada referencia planteada (1) y (2), como se presenta en Expresión 2-16 y Expresión 2-17 respectivamente.

$$v_{fc} = \frac{v_{fc,ref} + v_{fc,peak}}{2} \tag{2-15}$$

$$v_{fc,ref} = \frac{5}{\Delta t_{T=1.000ºC}} \left[\frac{cm}{s}\right] \tag{2-16}$$

$$v_{fc,peak} = \frac{5}{\Delta t_{T=T_{max}}} \left[\frac{cm}{s}\right] \tag{2-17}$$

Con $\Delta t_{T=(1.000\ ºC\ o\ T_{max})}$: intervalo de tiempo entre el cumplimiento de criterio de temperatura para dos termopares consecutivos, en segundos. El error asociado a la estimación de la velocidad del frente de combustión se estima en un 10%.

2.2.5 Parámetros de evaluación.

A partir de los resultados cromatográficos de concentración de hidrógeno, monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono, se estudió el proceso en función de los siguientes indicadores:

Conversión de metano

$$X_{CH_4} = \frac{\dot{V}_{CH_4,r} - \dot{V}_{CH_4,p}}{\dot{V}_{CH_4,r}} \tag{2-18}$$

Conversión de dióxido de carbono

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2,r} - \dot{V}_{CO_2,p}}{\dot{V}_{CO_2,r}} \tag{2-19}$$

Conversión de vapor de agua

$$X_{H_2O} = \frac{\dot{V}_{H_2O,r} - \dot{V}_{H_2O,p}}{\dot{V}_{H_2O,r}} \tag{2-20}$$

Donde:

$\dot{V}_{i,r}$: Flujo volumétrico del elemento i en reactantes.

$\dot{V}_{i,p}$: Flujo volumétrico del elemento i en productos, donde

$$\dot{V}_{i,p} = y_i \cdot \dot{V}_{tot}$$

Siendo y_i la fracción volumétrica del elemento i en productos y $\dot{V}_{tot}$ el flujo volumétrico total que ingresa al reactor.

El grado de conversión de metano se asocia al nivel de desarrollo de las reacciones químicas consideradas, es decir, a mayor grado de conversión, se espera mayor efectividad en los procesos de oxidación y reformado, esto dado que el metano actúa como reactivo límite, particularmente en el caso de S/C crecientes. Por su parte, la conversión de CO_2 refleja mayoritariamente el desarrollo de disociación por reformado seco, dado que esta no participa en reacciones de oxidación.

Selectividad a hidrógeno

$$S_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2,p}}{2 \cdot \Delta\dot{V}_{CH_4}} \tag{2-21}$$

Selectividad a monóxido de carbono

$$S_{CO} = \frac{\dot{V}_{CO,p}}{\Delta\dot{V}_{CH_4} + \Delta\dot{V}_{CO_2}} \tag{2-22}$$

Donde:

$\Delta\dot{V}_i$: Flujo del elemento i que participa en la reacción.

$$\Delta\dot{V}_i = \dot{V}_{i,r} - \dot{V}_{i,p}$$

El nivel de selectividad a H_2 y CO representa la cantidad de producto resultante del proceso, respecto al máximo que podría haberse generado a partir del total de reactivos que reaccionaron, por ende, se utiliza como indicador respecto a si el proceso favorece la producción de hidrógeno y/o monóxido de carbono, para las condiciones de operación estudiadas.

En cuanto al desempeño energético, se presentan dos indicadores a ser: eficiencia térmica de reformado (η_{tr}) y tasa de retorno energético (TRE).

Eficiencia térmica de reformado

$$\eta_{tr}\% = \left(\sum(\dot{V}_j \cdot PCI_j)/\sum(\dot{V}_i \cdot PCI_i)\right) \cdot 100 \qquad j = H_2, CO, CH_4 \quad i = CH_4, C_2H_6 \tag{2-23}$$

Tasa de retorno de energía

$$TRE\ \% = \left(\sum(\dot{V}_j \cdot PCI_j)/\left(\sum(\dot{V}_i \cdot PCI_i) + W_{H_2O}\right)\right) \cdot 100 \qquad j = H_2, CO, CH_4 \quad i = CH_4, C_2H_6 \tag{2-24}$$

Donde:

PCI_j : Poder calorífico inferior del elemento j.

W_{H_2O} : Potencia eléctrica requerida para el suministro de vapor de agua.

Desde una perspectiva termo-química de conversión, la eficiencia térmica de reformado representa la cantidad de energía química contenida en los gases producto, respecto a la energía química total que ingresa al sistema, siendo en este caso la energía del gas natural inyectado. Sin embargo, su cálculo no tiene en consideración el consumo de energía requerido para el suministro de vapor, por lo que se establece como indicador representativo de la globalidad del proceso, la tasa de retorno de energía (TRE) adaptada al conjunto reactor MPI-unidad generadora de vapor. La TRE se define como el cociente entre la energía neta obtenida respecto a la energía utilizada para obtenerla. En este caso, se considera como energía útil aquella contenida en los gases producto, específicamente en la forma de H_2, CO y CH_4, mientras que la energía contenida en el gas natural y la potencia eléctrica requerida para la generación de vapor corresponden a energía demandada por el proceso. Bajo este marco, se esperan tasas menores a la unidad ya que se trabaja en base a un sistema aislado, no considerando alternativas de co-generación posibles para suplir la demanda de vapor al acoplar el sistema a una instalación productiva ya establecida.

Como indicador relativo a la calidad del gas de síntesis producido, se considera el cociente H/C, el cual representa la proporción relativa de hidrógeno respecto al monóxido de carbono, característico de una mezcla de gas de síntesis dada. Dicho valor se relaciona directamente con la compatibilidad de uso final del gas de síntesis obtenido.

H/C

$$\frac{H}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CO}} \approx \frac{[H_2]\%vol}{[CO]\%vol} \tag{2-25}$$

2.2.6 Procedimiento

Previo a establecer las condiciones de trabajo, se realizó una fase de precalentamiento de la matriz porosa, mediante el encendido de una mezcla de gas natural/aire a una relación de equivalencia de 0,8 [-]. Dicho valor se obtiene de forma empírica logrando minimizar el tiempo que tarda el frente de combustión en alcanzar la base del reactor. Luego de ello, se procede a corregir los flujos según las condiciones a estudiar, es decir, flujos de aire, gas natural, dióxido de carbono y vapor de agua en cada caso.

Cada ensayo, considera el registro de temperatura del medio sólido para todo el tiempo de operación. Además, las muestras de gases producto se extraen al momento en que el termopar cuatro (T4, Figura 2-5) alcanza su valor máximo. Mismo criterio de muestreo se aplica tanto en ensayos Fase I como en Fase II.

2.3 Muestreo de gases.

Por sistema cromatográfico, se entiende al conjunto de equipos y herramientas que permiten tanto la adquisición de datos provenientes del proceso de separación cromatográfica, como su posterior interpretación cualitativa y cuantitativa referente a la identificación de compuestos, y al uso de métodos de integración y calibrado respectivamente. Principalmente se compone de un equipo cromatógrafo y un software especializado. Este último recoge la información emanada de él o los detectores instalados, presentándola de forma gráfica por medio de un cromatograma. La identificación de compuestos se lleva a cabo por medio del registro de los tiempos de retención, mientras que la cuantificación requiere la caracterización de los peaks generados. Como método de cuantificación, el uso de patrones de concentración conocida y similar a los elementos presentes en las muestras, permite por medio del contraste directo o relativo entre la señal emanada por el patrón y la muestra (método del patrón externo, método del patrón interno) establecer la concentración del compuesto de interés.

De esta forma, el equipo cromatográfico separa los compuestos de interés en la muestra, los cuales luego son detectados mediante la asociación de señales análogo-digitales que posteriormente son transmitidas hacia un software que permite registrar y analizar la información, obteniendo finalmente, un método analítico para la identificación de muestras químicas. Dicho método se define por un conjunto de parámetros asociados tanto a la fase de separación y adquisición, como a la posterior integración y cuantificación.

Durante el desarrollo experimental, Fase I y Fase II consideran métodos cromatográficos distintos, esto dado que durante el transcurso del tiempo, el método utilizado en un comienzo pierde resolución suficiente para la identificación de compuestos, específicamente metano y monóxido de carbono. Por tanto, fue necesario establecer nuevas condiciones cromatográficas que permitieran una correcta interpretación de los datos experimentales. Como consecuencia de lo anterior, no fue posible caracterizar la totalidad de las muestras en Fase I en cuanto a concentración de CO y CH_4. El deterioro en la resolución del método inicial puede observarse en Anexo C: Figura C-2.

A continuación, se detallan las condiciones cromatográficas del sistema, parámetros y metodología utilizada en el desarrollo del presente trabajo.

2.3.1 Condiciones cromatográficas.

Comprende el conjunto de parámetros que inciden sobre la elución final de compuestos; principalmente definen las condiciones de operación del sistema físico compuesto por: inyector, columna cromatográfica y detector (Tabla 2-5).

Cabe señalar que la interpretación de resultados (identificación y cuantificación) responde únicamente a un conjunto dado de parámetros, por los que el cambio de alguno de ellos exige nuevos procesos de calibración en base a patrones certificados en post de obtener una correcta interpretación y cuantificación de datos.

Tabla 2-5: Condiciones cromatográficas según fase experimental.

Parámetro	**Unidad**	**Fase I**	**Fase II**
Temperatura inyector	[ºC]	100	100
Flujo de gas carrier	[mL min^{-1}]	26,0	15,0
Temperatura inicial horno	[ºC]	35 por 10 min.	70 por 10 min.
Rampa de temperatura	[ºC min^{-1}]	20	20
Temperatura final horno	[ºC]	145 por 9,50 min.	145 por 9,50 min.
Temperatura detector *(TCD-filamento único)*	[ºC]	200	200
Frecuencia de adquisición detector	[pts s^{-1}]	12,5	12,5

Respecto a la configuración física de los componentes, el equipo consta de dos válvulas actuadoras de tipo electro-mecánicas marca *VICI Valco* (2 posiciones, 6 y 10 puertos) relacionadas según se presenta en Figura 2-8. El circuito considera dos estados de funcionamiento según la presencia o no de muestra a analizar. En condiciones previas a la inyección, el sistema se encuentra con la salida del inyector en conexión directa hacia el detector de conductividad térmica ("TCD", en inglés), donde el gas portador circundante es descargado al ambiente (V2: on; V3: off). Posteriormente, al momento de dar inicio al método de análisis, la condición de las válvulas cambia (V2: off; V3: on) permitiendo el paso de la fase móvil (gas portador + muestra) por la columna de retención, columna número uno, columna número dos y finalmente hacia el detector. Cabe señalar que el sistema está configurado para la utilización del canal "A" para inyección de la totalidad de muestra ingresada ("*Splitless Inyection*").

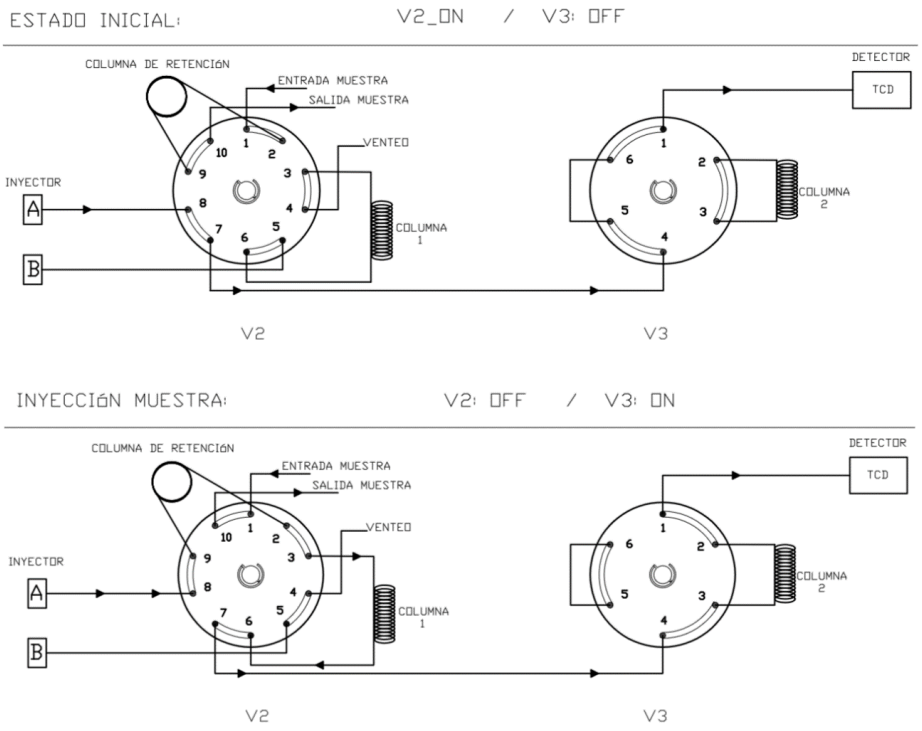


Figura 2-8: Diagrama circuito de electroválvulas, cromatógrafo de gases Clarus 500.

2.3.2 Parámetros y condiciones de integración.

Una vez obtenido el registro de la señal del detector en función del tiempo (*cromatograma*), se tiene información suficiente para proceder a la cuantificación por medio de un método de integración determinado.

En primer lugar, se procede a la identificación de compuestos según el contraste de los tiempos de retención obtenidos (t_{ret}) y los registrados por medio del uso de gas patrón certificado. Dichos resultados se presentan en Tabla 2-6.

Tabla 2-6: Tiempos de retención de analitos en gas patrón para cada compuesto de interés, según fase de estudio.

Compuesto	**Fase I** (n=7)		**Fase II** (n=20)	
	$\boldsymbol{t_{ret}}$ [min] $\bar{x} \pm I.C(95\%)$	**C.V** [%]	$\boldsymbol{t_{ret}}$ [min] $\bar{x} \pm I.C(95\%)$	**C.V** [%]
H_2	1,96 ± 0,01	0,6	2,18 ± 0,02	1,8
CO	-	-	3,68 ± 0,04	2,6
CH_4	-	-	4,15 ± 0,03	1,6
C_2H_6	16,92 ± 0,02	0,1	14,09 ± 0,03	0,5
CO_2	20,73 ± 0,09	0,4	18,7 ± 0,1	1,4

$\mathrm{I.C} = \mathrm{t}_{(0,05,n-1)}\ s/\sqrt{n};\ \mathrm{C.V} = (s/\bar{x}) \cdot 100$

Para la caracterización del tiempo de retención en Fase I, se consideran siete inyecciones de gas patrón (Anexo C: Tabla C-1) distribuidas en cuatro volúmenes de 0,5 [mL] y tres de 1,0 [mL]. Por su parte, para la identificación en Fase II, se considera un total de veinte inyecciones de gas patrón para cinco volúmenes de muestra a ser: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 y 2,5 [mL] resultando coeficientes de variación entre un 0,5 % y un 2,6 %.

La cuantificación, se realiza por medio de integración manual según la técnica de "valle a valle" del área del peak respectivo a cada compuesto. Esto ya que la resolución lograda por las condiciones cromatográficas lo permiten.

Tabla 2-7: Detalle de parámetros de integración según fase de estudio.

Parámetro		**Fase I**	**Fase II**
Factor de aglomeración (*Benching Factor*)	[pts]	1	3
Umbral de ruido (*Noise Threshold*)	[μV]	28	10
Umbral de área (*Area Threshold*)	[μV]	143	40

2.3.3 Validación método analítico.

El método considera la extracción de muestras, su acondicionamiento respecto al contenido de humedad, y su posterior inyección al equipo cromatógrafo.

Cada muestra es extraída al momento en que el termopar cuatro alcanza su valor máximo, por tanto, los resultados de concentración son relativos a un momento de operación determinado y no corresponden a la acumulación de gases producto. En primer lugar, se registra la masa inicial del filtro higroscópico, para posteriormente iniciar el acondicionamiento de la línea de extracción según la siguiente secuencia: 40 succiones de purga (succión de 120 [mL], cierre de válvula en línea de muestra, apertura de válvula de escape y purga del gas succionado), llenado de bolsa de muestreo, vaciado de bolsa de muestreo, y 10 succiones de purga (Figura 2-9), luego se procede a la extracción de la muestra respectiva. Todo ello con el fin de saturar la línea de extracción con gases de combustión representativos. Una vez alcanzada la referencia de muestreo (Temperatura 4 máxima), se procede al llenado de la bolsa previamente acondicionada y se registra la masa final del filtro higroscópico. Finalmente, se procede al análisis cromatográfico en base a la inyección de volúmenes de gas desde las bolsas de muestreo correspondientes.

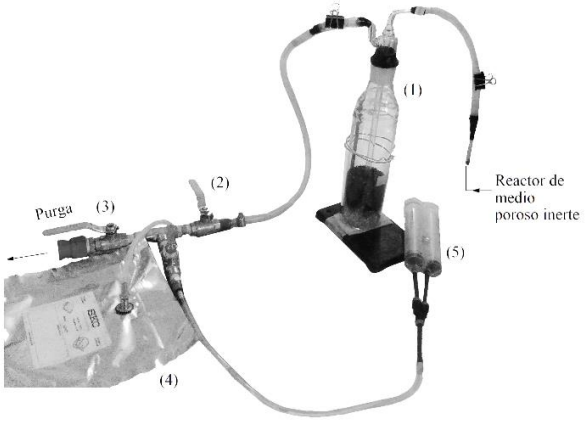


Figura 2-9: Detalle sistema de extracción de muestras:(1) Filtro higroscópico (silicagel), (2) Válvula línea de muestra, (3) Válvula de escape, (4) Bolsa de muestreo, (5) Jeringas de succión.

La validación del método se desarrolló en base a cifras de mérito, tales como: rangos de calibración lineal (RCL), límites de detección (LDD), límites de cuantificación (LDC), precisión (repetitividad instrumental (RI), repetitividad del método (RM)), exactitud y porcentajes de recuperación.

Límites de detección y cuantificación para H_2, CO, CH_4 y CO_2 se obtuvieron en base a 10 inyecciones de blanco, compuesto por gas N_2 de alta pureza. Rangos de calibración lineal, repetitividad instrumental, repetitividad del método y exactitud se obtuvieron en base a análisis estadístico de las curvas de calibrado respectivas, elaboradas por medio del software *Statgraphic tools*. Porcentajes de recuperación se cuantificaron en base a las diferencias entre la concentración de cada analito previo y posterior al procedimiento de extracción de muestras. Tabla 2-8, presenta los resultados obtenidos.

Tabla 2-8: Parámetros de validación, metodología para extracción y análisis de muestras.

	RCL	**r^2**	**LDD (n=10)**	**LDC (n=10)**	**RM (n=4)**	**RI (n=3)**
	[mL]	[-]	[mL]	[mL]	[%]	[%]
H_2	$3\cdot10^{-3}$ - $5\cdot10^{-2}$	0,999	$2,4\cdot10^{-3}$	$7,8\cdot10^{-3}$	3,95	4,24
CO	$2\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-2}$	0,998	$0,2\cdot10^{-4}$	$0,7\cdot10^{-4}$	1,17	5,02
CH_4	$2\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-2}$	0,999	$0,6\cdot10^{-4}$	$1,8\cdot10^{-4}$	0,91	3,63
CO_2	$3\cdot10^{-3}$ – $3,6\cdot10^{-1}$	0,999	$2,7\cdot10^{-4}$	$9,0\cdot10^{-4}$	0,86	1,43

A partir del cromatograma patrón presentado en Figura 2-10, se observa una buena resolución entre peaks, con tiempos de retención diferenciados y con baja variabilidad (Tabla 2-6). Por su parte, del conjunto de resultados mostrados en Tabla 2-8, se observan buenos coeficientes de correlación lineal (r^2) para todos los gases estudiados, siendo los rangos de calibración lineal mayores a los límites de detección en todos los casos, lo que valida la cuantificación y análisis de muestras en tales condiciones.

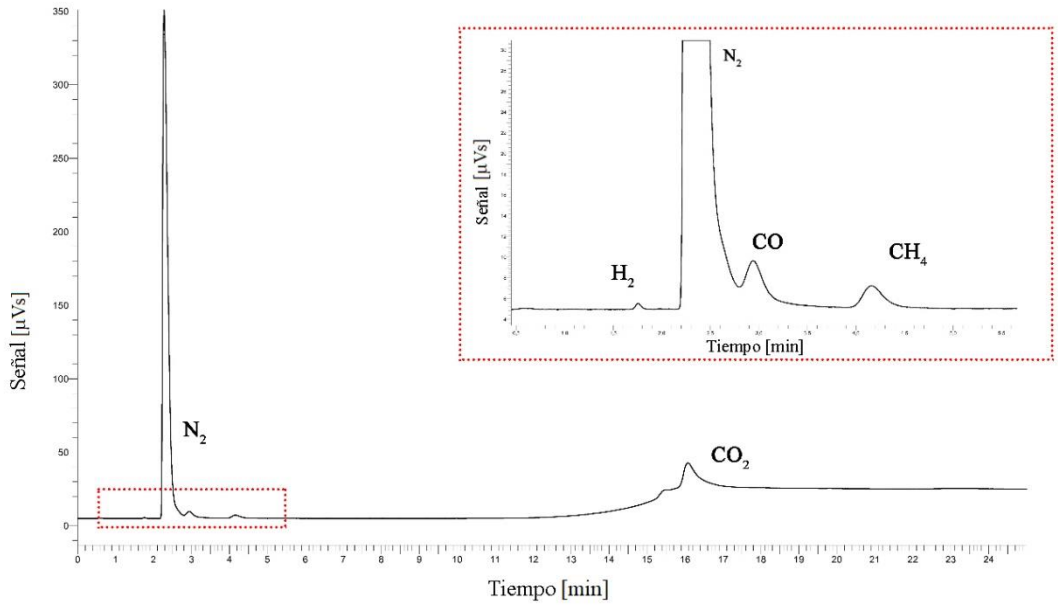


Figura 2-10: Cromatograma gas patrón, detalle de resolución y distribución de gases de interés (H_2, CO, CH_4 y CO_2).

Porcentajes de recuperación

Mediante el uso de gas patrón, se procede a evaluar los porcentajes de recuperación de analitos para 6 condiciones de saturación del filtro higroscópico: 0 %, 1,3 %, 3,0 %, 4,3 %, 5,3 % y 6,8 % (fracción másica de agua adsorbida por el material de silicagel), a un volumen constante de 250 [mL] de indicador de sílice. El grado de recuperación se obtiene mediante el contraste entre la concentración del analito previo y post procedimiento de extracción de muestras.

De la cuantificación de los porcentajes de recuperación, Gráfico 2-4, se observa que mientras los valores para H_2, CO y CH_4 se mantienen cercanos al 100 % con baja dispersión de datos, en el caso del CO_2 se registra una alta sensibilidad con porcentajes de recuperación entre un mínimo de 28 % a 0 % de saturación y un máximo de 72 % para un 3 % de saturación en filtro. Por tanto, se constata que el material de sílice retiene parte del CO_2 presente en el flujo de muestras, verificando así el efecto de adsorción que ejerce la silicagel sobre el dióxido de carbono, según ha sido

documentado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos ("EPA", en inglés) [51]. Pese a ello, se observa un aumento importante en el porcentaje de recuperación de dióxido de carbono pasando desde un 28 % con 0 % saturación, a un 67 % para un 1 % saturación en filtro. Por tanto, se verifica que para porcentajes de saturación de sílice mayores al 1 %, los porcentajes de recuperación de CO_2 se mantienen por sobre el 60 %.

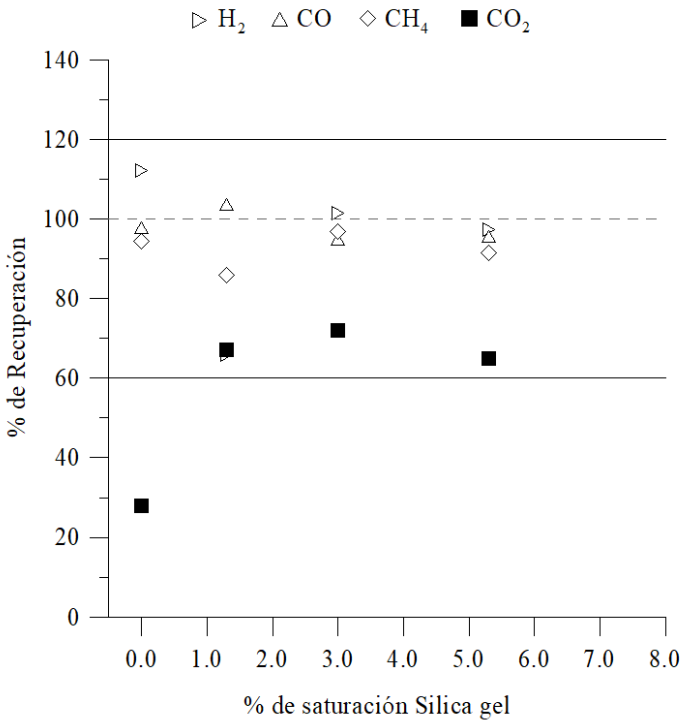


Gráfico 2-4: Variación de porcentajes de recuperación de analitos según nivel de saturación de sílice en filtro higroscópico.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados obtenidos según condiciones detalladas en Capítulo 2, Sección 2.2. Los ensayos se fundamentan en el estudio de dos variables operacionales: relación de equivalencia (ϕ-Fase I) y contenido de vapor en mezcla reactiva (S/C-Fase II). Para la evaluación en Fase I, se consideran cinco niveles de la variable de interés phi ϕ, mientras la concentración de biogás y velocidad de filtración se mantuvieron constantes (60 %vol GN / 40 %vol CO_2, u_f = 34,4 [cm s^{-1}]).

Por su parte, el desarrollo de Fase II contempla el estudio de seis niveles de la variable S/C (cociente entre flujos volumétricos de vapor de agua e hidrocarburos en combustible) manteniendo constante tanto las condiciones de combustión (u_f = 34,4 [cm s^{-1}], ϕ=2,0 [-]), como la concentración del biogás combustible (60 %vol GN / 40 %vol CO_2), obteniendo en ambas fases resultados de temperaturas operacionales, velocidad del frente de combustión y concentración de H_2, CO, CH_4 y CO_2 en gases producto. Esto último, por medio de volúmenes de muestra extraídos desde la corriente de gases de escape del reactor a presión atmosférica.

En gráficas de concentración volumétrica en gases producto, se presentan tanto los datos experimentales como la media e intervalos de confianza al 95% para cada nivel de variable de interés (ϕ, S/C). Además, cada punto experimental corresponde a un día de operación independiente. De esta forma, por medio del cálculo de intervalos de confianza (I.C) y coeficientes de variación (C.V) se evalúa el grado de exactitud y precisión respectivamente, dando nociones cuantitativas de la variabilidad del proceso.

Cabe señalar que los resultados de concentración de especies químicas no son comparables directamente entre Fase I y II, ya que consideran métodos cromatográficos distintos como consecuencia de inconvenientes en la operación de los equipos. De esta forma, pese a que cuantitativamente la línea base resultante del proceso de optimización en Fase I no coincide directamente con la utilizada en Fase II, cada set de datos (Fase I y II) considera la cuantificación de resultados bajo las mismas condiciones cromatográficas, validando así los datos presentados.

Como resultado del período de pruebas, se observa que tanto en el caso de la combustión de mezclas de gas natural/aire como para mezclas biogás/aire (Fase I), el límite experimental de operación estable se alcanza para una relación de equivalencia de 3,5 [-] (límite superior de inflmabilidad), por tanto el rango de estudio de la variable ϕ se define entre 1,0 [-] y 3,5 [-]. Respecto a los resultados de concentración de gases producto en Fase I, no fue posible la cuantificación de la totalidad de las muestras, específicamente respecto al contenido de CO y CO_2, ya que estas estuvieron fuera del rango de calibración disponible en ese entonces. Sin embargo, se comprueba la existencia de estos compuestos por medio de la identificación de las señales cromatográficas respectivas y el contraste con patrón certificado. Por tanto, se presentan resultados obtenidos para el contenido de H_2 y algunas muestras de CH_4. De un total de 17 ensayos realizados en base a mezclas de gas natural/aire, sólo 11 fueron cuantificables, mientras que en el caso de mezclas de biogás/aire se logra la cuantificación de 18 muestras de un total de 32 (ver Anexo D: Tabla D-2).

Por su parte, la definición del intervalo de evaluación de la variable S/C en Fase II, de igual forma considera los resultados empíricos obtenidos respecto a la estabilidad operacional del sistema. Se observa que para valores de S/C mayores a 2,0 [-] luego de la fase de encendido, la estabilidad del frente de llama cae de forma significativa resultando en su extinción. Ello se verifica por medio de siete ensayos para valores S/C de 2,5 [-], 3,0 [-] y 4,0 [-] logrando sólo la operación estable en S/C = 3,0 [-] en una oportunidad (ver Anexo D: Tabla D-3). Por tanto, los resultados obtenidos en tal condición se consideran de tipo referencial dada la nula repetitividad (n=1) y al

considerar que difieren de forma significativa con la tendencia del conjunto de datos estudiados. Finalmente, de un total de 31 ensayos realizados en Fase II, se obtienen 16 ensayos representativos y cuantificables correspondientes al rango S/C de 0,0 [-] a 2,0 [-] en triplicado más un ensayo en S/C = 3,0 [-].

3.1 Fase I.

3.1.1 Temperatura

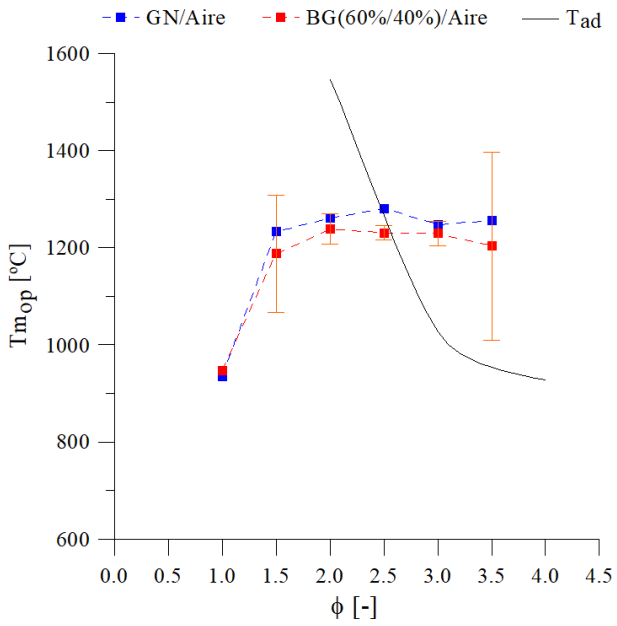


Gráfico 3-1: Temperaturas máximas de operación según relación de equivalencia y mezcla combustible, fase I.

Al observar el registro de temperaturas máximas de operación (T_{mop}) para la combustión de mezclas GN/aire y BG/aire (Gráfico 3-1), se observa un aumento del 32 % y 25 % respectivamente entre la condición estequiométrica (ϕ = 1,0) y un phi de 1,5 [-] (ver Tabla 3-1). En ambos casos, se observa un comportamiento estable para relaciones de equivalencia mayores a 1,5 [-] fluctuando en torno a 1.255 [ºC] y 1.218 [ºC] en promedio para el caso de gas natural y biogás respectivamente.

Tabla 3-1: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a temperaturas máximas de operación para mezclas GN/aire y BG/aire, fase I.

		ϕ [-]					
	Tm_{op}	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**
GN	Dif %*	0 %	32 %	35 %	37 %	33 %	34 %
	C.V	-	1,5 %	4,0 %	2,9 %	1,3 %	2,8 %
BG	Dif %*	0 %	25 %	31 %	30 %	30 %	27 %
	C.V	-	4,1 %	2,0 %	1,1 %	1,9 %	1,8 %

**Respecto a phi 1,0 (línea base - LB).*

$(Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100; \;\; C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Pese a que la combustión de biogás se realiza con cerca de un 40 % menos de combustible en comparación con mezclas de gas natural, las temperaturas alcanzadas son inferiores sólo en un 3% promedio, manteniéndose bastante estables (ver Tabla 3-2). Para los puntos de operación considerados, la variabilidad en el registro de temperaturas se considera baja con coeficientes de variación menores al 4,0 % en el caso de gas natural y 4,1 % en el caso de biogás (ver Tabla 3-1).

Tabla 3-2: Diferencias entre temperaturas máximas de operación para mezclas BG/aire respecto a mezclas GN/aire, fase I.

ϕ [-]	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**
$Dif.\%_{GN}$	-1,3 %	3,7 %	1,8 %	3,9 %	1,5 %	4,2 %

$Dif\%_{GN} = ((T_{GN} - T_{BG})/T_{GN}) \cdot 100$

Al contrastar con la temperatura de llama adiabática (T_{ad}) para la combustión de CH_4 (temperatura de referencia de 20 [ºC]) [52] sobre el rango de relaciones de equivalencia estudiado (línea continua, Gráfico 3-1), se observa el como para ϕ mayores a 2,5 [-] las temperaturas de operación superan las temperaturas máximas teóricas en llama libre. Se verifica así, la condición de exceso de entalpía en el sistema por efectos de la alta capacidad térmica de la matriz porosa, obteniéndose mezclas ultra ricas en régimen súper adiabático en la combustión de biogás/aire para relaciones de equivalencia mayores a 2,5 [-].

3.1.2 Velocidad del frente de combustión

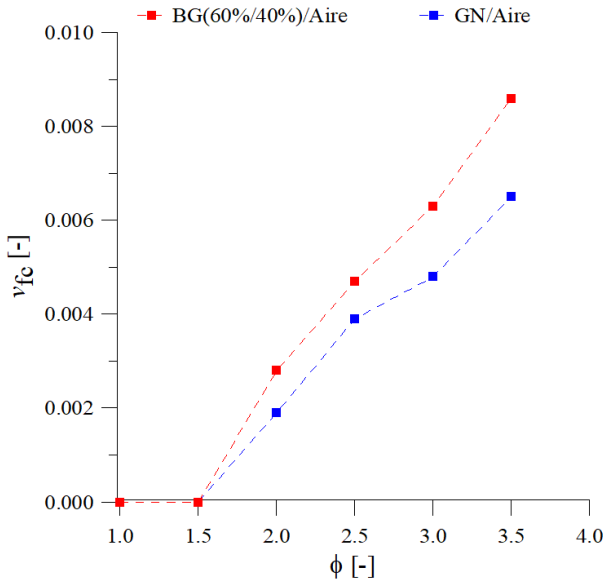


Gráfico 3-2: Velocidad del frente de combustión según relación de equivalencia y mezcla combustible, fase I.

En cuanto a la velocidad del frente de combustión (v_{fc}), tanto en el caso de gas natural como biogás, para ϕ =1,0 [-] y 1,5 [-] se observan frentes de llama estacionarios. Sin embargo, para el rango de phi 2,0 [-] a 3,5 [-] tanto para mezclas GN/aire como BG/aire, el frente desplaza en la dirección del flujo de gases, es decir, desde la base del reactor hacia el extremo superior de la matriz porosa, registrando propagaciones máximas de 0,0086 [cm s^{-1}] y 0,0065 [cm s^{-1}] para biogás y gas natural respectivamente. La propagación del frente de llama para la combustión de biogás supera en un 30 % promedio la velocidad del frente para gas natural, para una misma relación de equivalencia (ver Tabla 3-3).

Tabla 3-3: Diferencias entre velocidad del frente de combustión para mezclas BG/aire respecto a mezclas GN/aire, a igual valor de ϕ, fase I.

ϕ [-]	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**
Dif.%$_{GN}$	-	-	-35 %	-22 %	-33 %	-33 %

$$Dif\%_{GN} = ((v_{fc,GN} - v_{fc,BG})/v_{fc,GN}) \cdot 100$$

A su vez, tanto para gas natural como para biogás, el incremento de la velocidad para relaciones de equivalencia consecutivas y crecientes, llega incluso a duplicar la velocidad registrada en ϕ= 2,0. Por su parte, se observa menor variabilidad entre los datos registrados para la combustión de biogás respecto a gas natural. Mientras los coeficientes de variación para biogás van desde un 2,2 % a un 14,5 %, para gas natural resultan en el rango de 3,9 % a 27,1 % (ver Tabla 3-4).

Tabla 3-4: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a velocidad del frente de combustión, según combustible, fase I.

		ϕ [-]					
	v_{fc}	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**
GN	Dif %*	-	-	0%	100%	147%	237%
	C.V	-	-	27,1%	16,5%	3,9%	4,1%
BG	Dif %*	-	-	0%	81%	144%	232%
	C.V	-	-	14,5%	6,4%	2,2%	4,8%

**Respecto a phi 2,0 (línea base - LB).*

($Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100$; $C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100$)

3.1.3 Gases Producto

Del conjunto de datos registrados para la combustión de mezclas GN/aire (ver Gráfico 3-3), se verifica la tendencia de aumento en concentración de hidrógeno para relaciones de equivalencia crecientes según ser reporta en literatura [38, 53, 54]. Se registra un valor máximo de 9,86 %vol H_2 para ϕ =2,0 [-], lo que se traduce en un aumento del 64 % respecto a una relación de equivalencia de 1,5 [-] (línea base). La máxima variabilidad se identifica en los grupos de datos asociados a un phi de 1,5 [-] y 2,5 [-], mientras que la menor variabilidad se observa en phi 2,0 [-] y 3,5 [-] con coeficientes de variación de 2,2 % y 4,1 % respectivamente (ver Tabla 3-5).

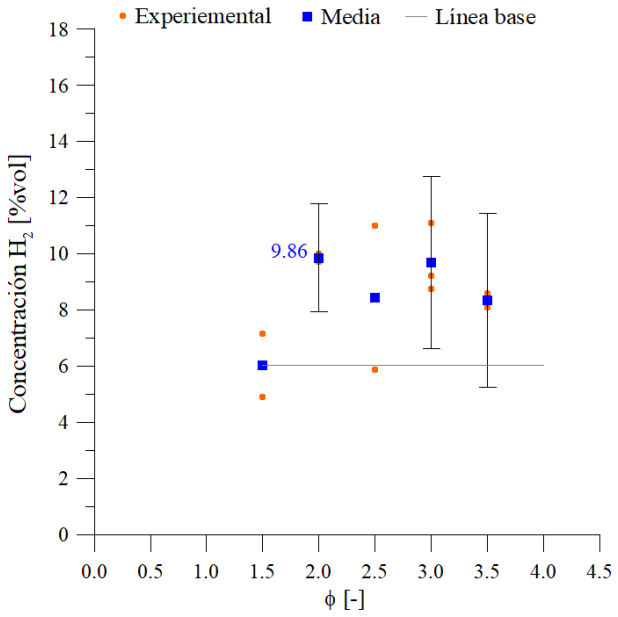


Gráfico 3-3: Hidrógeno en productos según relación de equivalencia para mezclas GN/aire, fase I. Concentración base seca.

Tabla 3-5: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de hidrógeno en productos, mezcla GN/aire, fase I.

GN/Aire- H_2

ϕ	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Dif %*	-	0 %	64 %	40 %	61 %	38 %	-
C.V	-	26,4 %	2,2 %	43,2 %	12,7 %	4,1 %	-

**Respecto a phi 1,5 (línea base - LB).*

$(Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Respecto al contenido de metano en productos, se observa un comportamiento al alza para razones de equivalencia crecientes, manteniendo grados de conversión entre un 85,5 % y un 89,8 % (ver Tabla 3-6).

Tabla 3-6: Detalle concentración de metano en productos y grados de conversión según mezcla combustible (n=1), fase I.

		ϕ [-]					
		1,0	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**
GN	CH_4 [%vol]	-	1,37 %	2,47 %	-	-	3,57 %
	X_{CH_4} [%]	-	89,8 %	85,5 %	-	-	86,5 %
BG	CH_4 [%vol]	-	1,38 %	1,38 %	3,33 %	4,76 %	-
	X_{CH_4} [%]	-	88,7 %	91,0 %	81,5 %	76,5 %	-

En cuanto a la combustión de mezclas BG/aire (ver Gráfico 3-4), similar tendencia se observa respecto a la concentración de hidrógeno en productos comparativamente al caso de GN/aire. A mayor relación de equivalencia, mayor presencia de hidrógeno en productos registrándose un máximo de 9,57 %vol H_2 para un ϕ 2,0 [-]. Destacan además mayores coeficientes de variación en el rango de 12,5 % para phi 2,0 [-] y un 69,0 % para un phi 1,5 [-] (ver Tabla 3-7 y Anexo D: Tabla D-9).

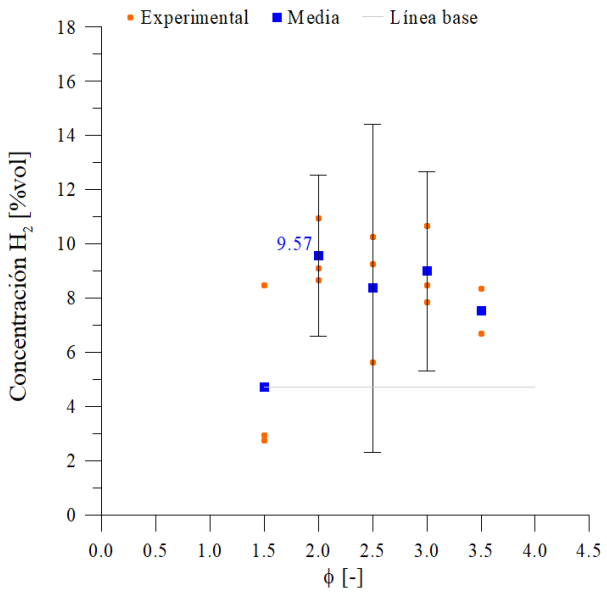


Gráfico 3-4: Hidrógeno en productos según relación de equivalencia para mezclas BG/aire, fase I. Concentración base seca.

Tabla 3-7: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de hidrógeno en productos, mezcla BG/aire, fase I.

	BG/Aire- H_2						
ϕ	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**	**4,0**
Dif %*	-	0 %	103 %	78 %	91 %	60 %	-
C.V	-	69,0 %	12,5 %	29,1 %	16,5 %	15,6 %	-

**Respecto a phi 1,5 (línea base - LB).*
$(Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Ahora bien, al contrastar los resultados tanto para mezclas gas natural/aire como biogás/aire (ver Gráfico 3-5) se observa que ambos registran mayor concentración de H_2 para relaciones de equivalencia crecientes, con valores máximos en ϕ =2,0[-].

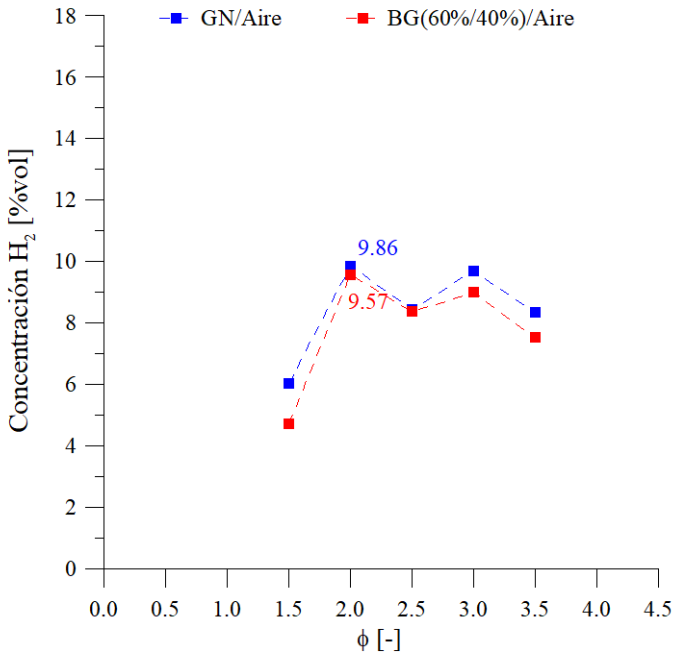


Gráfico 3-5: Concentración de hidrógeno en productos según tipo de combustible, fase I (base seca).

Considerando que en la combustión de biogás/aire el contenido de metano respecto al caso de gas natural se ve disminuido en cerca de un 40 %, destaca la cercanía entre las concentraciones de hidrógeno registradas para ambos combustibles específicamente, en el caso de ϕ = 2,0[-] donde el grado de conversión de metano para biogás/aire supera a las mezclas con gas natural, alcanzando un 91,0 % respecto a un 85,5 % respectivamente (ver Tabla 3-6). El aumento en el grado de conversión de metano puede explicarse por la interacción entre dicho reactivo y el dióxido de carbono presente en el combustible, esto sumado a las altas temperaturas alcanzadas (Gráfico 3-1) favorecen el desarrollo de mecanismos de reformado seco resultando en mayor presencia de hidrógeno en productos.

Finalmente, dado que la concentración máxima de hidrógeno se registra para una relación de equivalencia de 2,0[-], y no se observan diferencias significativas en las temperaturas máximas de operación para ϕ entre 2,0 [-] y 3,5 [-] se concluye que la razón de equivalencia óptima para estudiar procesos de reformado húmedo de mezclas de BG/aire, corresponde a ϕ = 2,0 [-]. Siendo este último, parámetro a considerar para el desarrollo de Fase II.

3.2 Fase II.

3.2.1 Temperaturas

Como parámetros de interés se consideran, los valores promedio de temperatura máxima durante el tiempo de operación (T_{mop}), la temperatura máxima registrada durante la toma de muestra (T_{mm}) y la temperatura media en zona de extracción de muestras gaseosas ($T_{2,prom}$). La información otorgada por los registros de T_{mop} permite visualizar el comportamiento global del sistema bajo condiciones de oxidación y presencia de reactivos determinada. Por su parte, T_{mm} y $T_{2,prom}$ se relacionan con las condiciones térmicas del sistema durante el proceso de extracción de muestras y por tanto, aportan información que permite caracterizar la mezcla gaseosa extraída.

El registro de temperaturas máximas de operación presenta baja variabilidad y un comportamiento estable y de disminución sostenida respecto a la condición base (0 % vapor de agua en reactivos) (Gráfico 3-6). Se observa un descenso en las temperaturas máximas de operación de 64,6 [°C], significando una caída de 5 % entre 1.276 [ºC] a un S/C=0,0 [-] y el mínimo registrado de 1.211 [ºC] en S/C=1,5 [-]. Ello pone en evidencia los efectos endotérmicos derivados de procesos de reformado (ver Tabla 3-8). Por su parte, las temperaturas de operación máximas durante la extracción de muestras presentan un comportamiento similar al registro total en el tiempo de operación, sin embargo los valores son inferiores con una caída máxima de 94,1 [ºC] equivalente a un descenso de 8 % para S/C=2,0 [-] respecto a la condición inicial (ver Tabla 3-9).

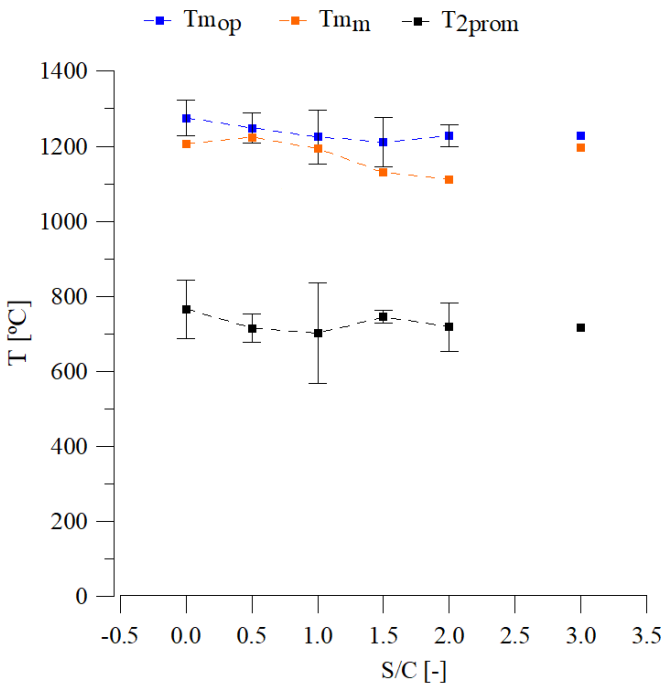


Gráfico 3-6: Temperaturas operacionales según S/C, fase II.

En cuanto a la variabilidad, tanto para las temperaturas máximas de operación como para las temperaturas máximas de muestreo, los coeficientes de variación se mantienen entre un mínimo de 1,4 % y un máximo de 8,7 % (ver Tabla 3-8 y Tabla 3-9). La mayor variabilidad presentada en el registro de temperaturas máximas de muestreo respecto a las máximas operacionales se asocia a la variabilidad intrínseca del procedimiento de toma de muestras, mientras que los valores de temperatura máxima operacional corresponden a un conjunto más extenso de datos representativos de cada condición de operación.

Tabla 3-8: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a temperaturas máximas de operación, fase II.

	Tm_{op}					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
Dif %*	0 %	-2 %	-4 %	-5 %	-4 %	-4 %
C.V	1,5 %	2,6 %	2,4 %	3,4 %	1,9 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla 3-9: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a temperaturas máximas de muestreo, fase II.

	Tm_m					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
Dif %*	0 %	2 %	-1 %	-6 %	-8 %	-1 %
C.V	1,4 %	3,5 %	4,1 %	7,8 %	8,7 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Respecto a la temperatura de la zona de muestreo, se observa un comportamiento homogéneo de tipo descendente para parámetros S/C crecientes, registrando valores cercanos a los 730 [ºC] promedio con una caída de 8 % entre la condición máxima en S/C=0,0 [-] y el mínimo registrado en S/C=1,0 [-] (Anexo D: Tabla D-12).

3.2.2 Velocidad del frente de combustión

A partir del Gráfico 3-7, se observa un comportamiento estable respecto a la velocidad del frente de combustión, presentando fluctuaciones en torno al 4 % respecto al valor medio de 0,0025 [cm s^{-1}]. Se obtiene un valor máximo de 0,0027 [cm s^{-1}] para un S/C = 1,5 [-], que representa un aumento del 2 % sobre la condición base de 0,0026 [cm s^{-1}]. Además, la tendencia al desplazamiento aguas abajo se mantiene para todo el intervalo en estudio. Por tanto, la inyección creciente de vapor de agua no logra un efecto significativo respecto a la magnitud y sentido de la velocidad de avance del frente de combustión, esto en comparación a la condición base sin presencia de vapor.

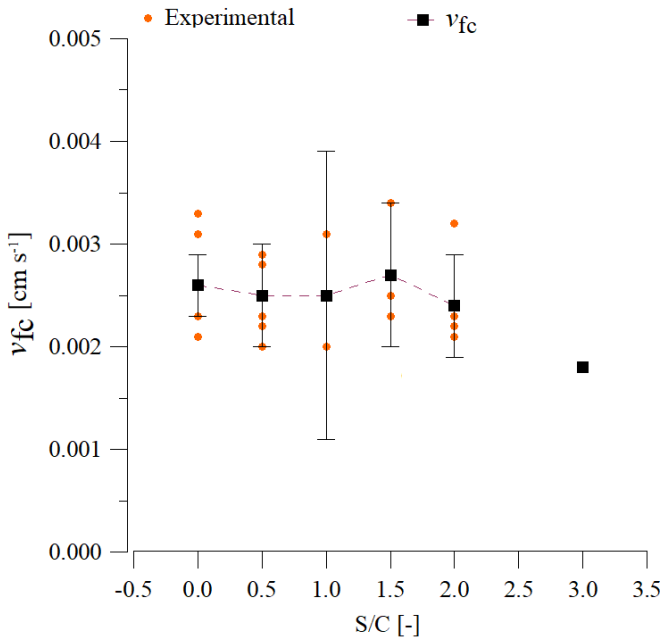


Gráfico 3-7: Velocidad de propagación del frente de combustión según S/C, fase II.

En cuanto a la dispersión de datos, se obtienen coeficientes de variación entre un 14,5 % y un 21,9 % (Tabla 3-10) para resultados promedio de v_{fc}. Ello se asocia a los cambios observados en los perfiles térmicos obtenidos, los cuales, manifiestan irregularidades entre ellos y para una misma condición de S/C.

Tabla 3-10: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a velocidades del frente de combustión, fase II.

	v_{fc}					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
Dif %*	0 %	-6 %	-5 %	2 %	-7 %	-32 %
C.V	14,5 %	16,7 %	21,9 %	17,5 %	16,8 %	-
n	8	5	3	4	5	1

**Respecto a línea base (LB).*

$(Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

3.2.3 Gases Producto

A partir de las concentraciones de hidrógeno obtenidas (ver Gráfico 3-8) se observa que para todos los casos estudiados, los valores superan la condición base de un 7,27 %vol manifestando un máximo de 10,34 %vol H_2 para un S/C = 2,0 [-], seguido de un 9,55 %vol H_2 para un S/C=0,5 [-]. La tendencia, pese a ser irregular, es de tipo creciente ante aumentos de la fracción de vapor de agua en reactivos. En términos de variabilidad, los coeficientes asociados fluctúan entre un 5,8 % y un 21,2 % (Tabla 3-11), mostrando un comportamiento inverso a los resultados de concentración, es decir, a mayor fracción volumétrica de hidrógeno en productos, menor coeficiente de variación asociado.

Tabla 3-11: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de hidrógeno en productos, fase II.

	H_2					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
[%vol]	7,27	9,55	8,35	7,82	10,34	8,34
Dif %*	0 %	31 %	15 %	8 %	42 %	15 %
C.V	21,2 %	7,4 %	8,0 %	20,5 %	5,8 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

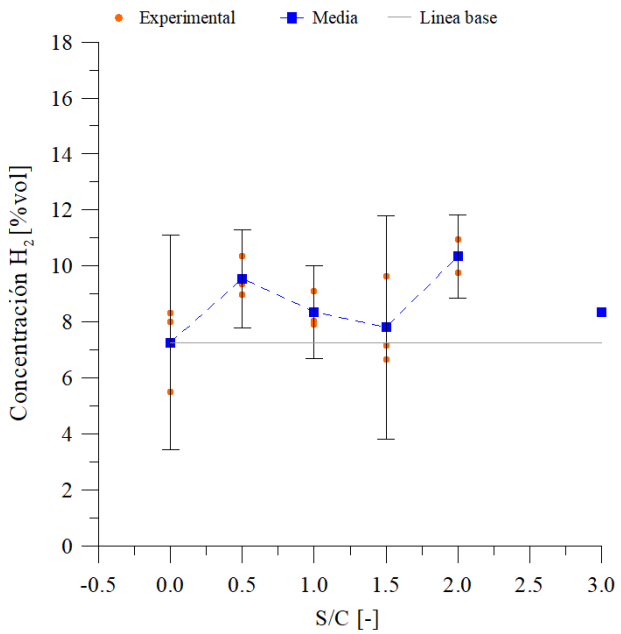


Gráfico 3-8: Hidrógeno en productos según S/C base seca, fase II (n=3).

Una tendencia similar se observa en Gráfico 3-9 donde las concentraciones de monóxido de carbono presentan un máximo de 9,98 %vol CO para un S/C = 2,0 [-] lo que se traduce en un 24 % de aumento respecto a los 8,06 %vol en línea base. En contraste, no se registran diferencias significativas para valores S/C de 1,0 [-] y 1,5 [-]. En términos de variabilidad, cabe señalar que en el caso de S/C = 0,0 [-] sólo se cuenta con dos valores experimentales (n=2) resultando por tanto un intervalo de confianza más extenso. Respecto a la serie de datos para el rango S/C entre 0,5 [-] y 2,0 [-] se observa un mayor grado de variabilidad respecto a concentraciones de hidrógeno, con un coeficiente de variación entre 10,0 % y 28,6 % (Tabla 3-12), con un valor de 18,4 % para la concentración máxima registrada (S/C =2,0 [-]).

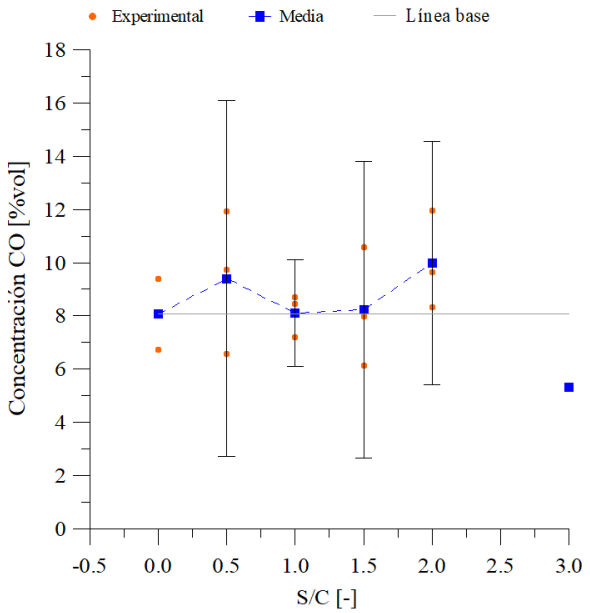


Gráfico 3-9: Monóxido de carbono en productos según S/C, base seca, fase II (n=3).

Tabla 3-12: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de monóxido de carbono en productos, fase II

	CO					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
[%vol]	8,06	9,40	8,11	8,23	9,98	5,33
Dif %*	0 %	17 %	1 %	2 %	24 %	-34 %
C.V	23,3 %	28,6 %	10,0 %	27,3 %	18,4 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

En cuanto a la presencia de reactivos en gases producto, se observan bajas concentraciones de metano no superando el 1,31 %vol para todo el rango en estudio (Gráfico 3-10). Destaca el caso de S/C=0,5 [-] donde la concentración es mínima, registrando una caída de 43 % respecto a un S/C=0,0 [-] (Tabla 3-13). En cambio, para el rango de S/C entre 1,0 [-] y 2,0 [-] la concentración tiende a aumentar llegando a superar en un 23 % la línea base para un S/C = 1,5[-].

Tabla 3-13: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de metano en productos, fase II

	CH_4					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
[%vol]	1,07 %	0,61 %	1,30 %	1,31 %	1,21 %	0,97 %
Dif %*	0 %	-43 %	21 %	23 %	13 %	-10 %
C.V	2,9 %	45,4 %	44,0 %	22,4 %	50,4 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

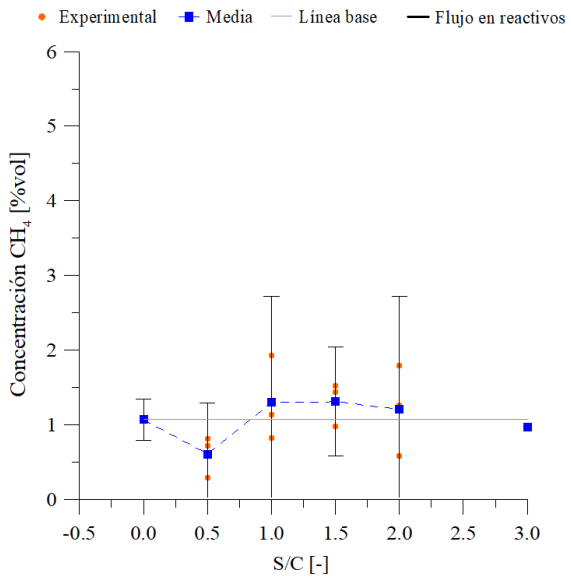


Gráfico 3-10: Metano en productos según S/C base seca, fase II (n=3).

Respecto al dióxido de carbono, pese a que los valores medios para cada condición de S/C no difieren de forma significativa entre ellos (C.V = 9,1 %), se observa que el conjunto de datos en el rango de S/C entre 0,5 [-] y 2,0 [-] superan la concentración en línea base (Gráfico 3-11), destacando una concentración máxima de 7,20 %vol CO_2 para un S/C=1,0 [-] traduciéndose en un aumento del 28 % relativo a la condición inicial (Tabla 3-14).

Tabla 3-14: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a concentraciones de dióxido de carbono en productos, fase II.

	CO_2					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
[%vol]	5,62 %	6,23 %	7,20 %	6,39 %	6,12 %	4,30 %
Dif %*	0 %	11 %	28 %	14 %	8,9 %	-23,6 %
C.V	17,9 %	2,2 %	11,1 %	20,3 %	4,0 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

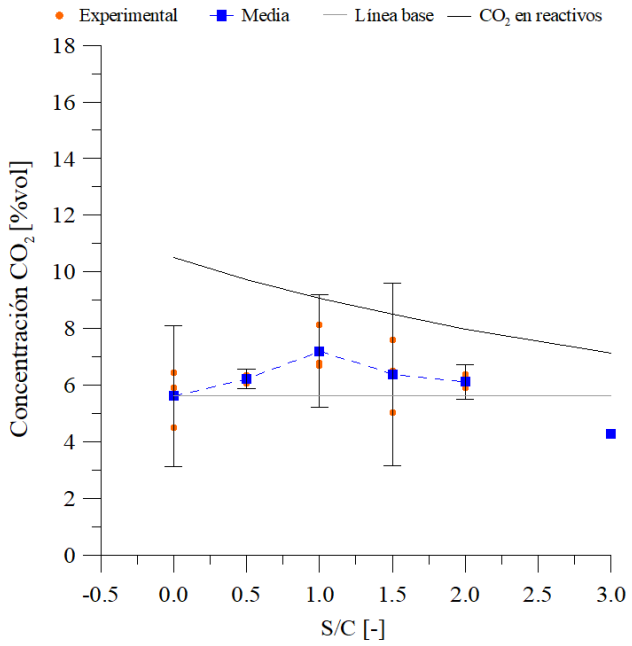


Gráfico 3-11: Dióxido de carbono en productos según S/C base seca, fase II (n=3).

Al comparar gráficamente los resultados de concentración de CO_2 en productos respecto a la concentración inicial en reactivos (Gráfico 3-11, *CO_2 en reactantes*), se observa que en ningún caso la presencia en productos supera la concentración inicial del compuesto en la mezcla reactiva, por tanto, se infiere que en términos netos, el dióxido de carbono es consumido durante el proceso para todo el rango en estudio. En cuanto a la variabilidad de los datos, se observan coeficientes entre en un rango de 2,2 % a 20,3 %, siendo los valores para S/C=1,5 [-] quienes registran mayor variabilidad (Tabla 3-14).

Respecto al grado de conversión de reactivos (Gráfico 3-12), destaca el caso del metano con valores que se mantienen cercanos al 90 % para la totalidad del rango de S/C en estudio, alcanzado un valor máximo de 95,7 % en S/C=0,5 [-] y un valor mínimo de 89,6 % para S/C=2,0 [-]. En términos globales, se observa una disminución para el rango S/C de 1,0 [-] a 2,0 [-], sin embargo los valores se mantienen bastante estables con desviaciones cercanas al 3 % respecto a la condición base (Tabla 3-15). Los coeficientes de variación se consideran bajos, manteniéndose en el rango de 0,2 % a 5,8 %, siendo este último asociado a los datos obtenidos bajo un S/C=2,0 [-].

Tabla 3-15: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a grado de conversión de metano, fase II.

	X_{CH_4}					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
X_{CH_4} [%]	93,0 %	95,7 %	90,2 %	89,4 %	89,6 %	90,7 %
Dif %*	0 %	2,9 %	-3,0 %	-3,9 %	-3,6 %	-2,5 %
C.V	0,2 %	2,0 %	4,8 %	2,7 %	5,8 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Por su parte, las tasas de conversión de dióxido de carbono resultan menores a la condición base para todo el rango de S/C considerado. Se observa un mínimo de 20,6 % para un S/C=1,0 [-] mientras que la máxima conversión de 46,5 % coincide con línea base. Paralelamente, se obtiene un grado de variabilidad mayor respecto a los resultados de conversión de metano, con coeficiente de variación entre 3,8 % y 61,5 % siendo el registro en S/C=0,5 [-] aquel con menor variación registrada (Tabla 3-16).

Tabla 3-16: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a grado de conversión de dióxido de carbono, fase II.

	X_{CO_2}					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
X_{CO_2} [%]	46,5 %	36,0 %	20,6 %	24,8 %	23,3 %	39,8 %
Dif %*	0 %	-22,5 %	-55,6 %	-46,6 %	-49,8 %	-14,4 %
C.V	20,6 %	3,8 %	42,9 %	61,5 %	13,0 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Que el grado de conversión de dióxido de carbono (X_{CO_2}) se mantenga positivo y sea menor de forma sostenida respecto a la condición base, significa que para parámetros S/C ascendentes, la fracción de reactivo que es consumido en el proceso disminuye. Por tanto se infiere que en términos netos, la selectividad ante el reformado seco disminuye como consecuencia del aumento de la presión parcial de agua, lo que sumado a la naturaleza menos endotérmica del reformado húmedo respecto al reformado seco, terminan por favorecer el desarrollo de mecanismos de reformado por medio de vapor de agua.

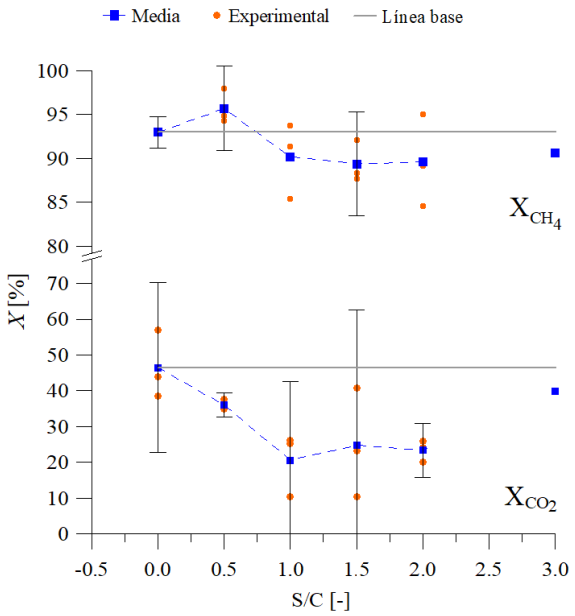


Gráfico 3-12: Conversión de reactivos de interés, metano y dióxido de carbono, fase II (n=3).

Ahora bien, al observar los resultados en forma conjunta (Gráfico 3-13) destaca el comportamiento similar presentado por el H_2 y CO. Ambos superan los valores de línea base dentro del rango S/C de 0,5 [-] a 2,0 [-]. Las concentraciones máximas en ambos casos se obtienen para un S/C = 2,0 [-] lo que coincide además, con la tendencia a la baja en la fracción volumétrica de CO_2, indicando que los mecanismos de oxidación parcial y reformado se ven favorecidos ante valores de S/C crecientes. Por su parte, la baja concentración de CH_4 en productos y su alta tasa de conversión, reafirman la condición de reactivo límite para la combustión de biogás.

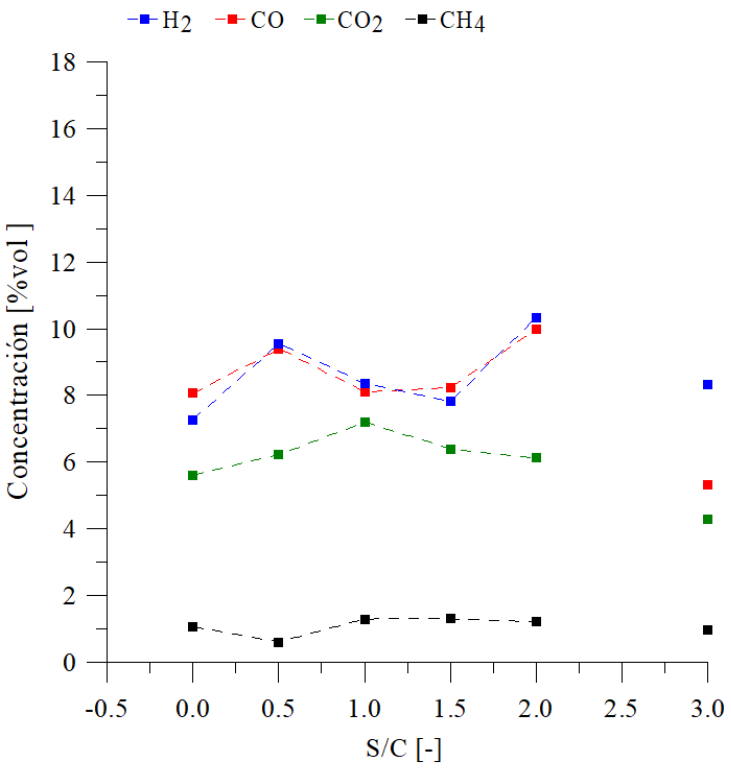


Gráfico 3-13: Concentración volumétrica en base seca de H_2, CO, CH_4 y CO_2 en productos según S/C, fase II (n=3).

En cuanto a la concentración de vapor de agua en productos, se observa un mínimo de 7,73 %vol H_2O para S/C = 0,5 [-] y un máximo de 17,36 %vol para S/C = 2,0 [-] (Gráfico 3-14). En términos globales, para el rango S/C de 1,0 [-] a 3,0 [-] las concentraciones superan a la línea base. Paralelamente, destaca la alta variabilidad obtenida en los resultados, siendo los coeficientes de variación más bajos de 15,4 % y 17,9 % para S/C de 0,0 [-] y 2,0 [-] respectivamente (Tabla 3-17).

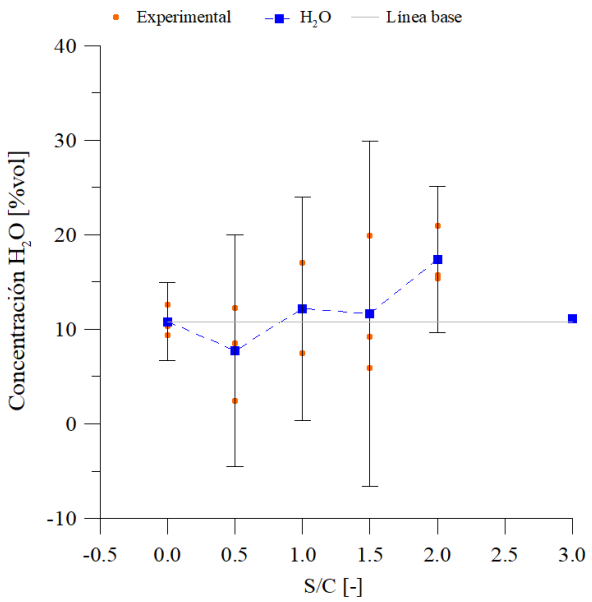


Gráfico 3-14: Vapor de agua en productos según S/C, fase II (n=3, I.C al 95%).

Tabla 3-17: Diferencia relativa y coeficientes de variación asociados a la concentración de vapor de agua en productos, fase II.

	H_2O					
S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
[%vol]	10,79 %	7,73 %	12,18 %	11,64 %	17,36 %	11,09 %
Dif %*	0 %	-28 %	13 %	8 %	61 %	3 %
C.V	15,4 %	63,8 %	39,1 %	63,0 %	17,9 %	-

**Respecto a línea base (LB).*

$(n = 3;\ \ Dif\% = ((x_i - x_{LB})/x_{LB}) \cdot 100;\ \ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Ahora bien, al contrastar las concentraciones de vapor de agua a la entrada y salida del sistema, se observa que en el rango de S/C entre 1,0 [-] y 3,0 [-], las concentraciones en productos son inferiores a las concentraciones iniciales en reactivos y por tanto, parte del vapor de agua es consumido durante la operación. De esta forma, se obtienen grados de conversión entre un 10,5 % y un 65,5 %, destacando el 39,1 % en S/C = 1,5 [-] (Gráfico 3-15).

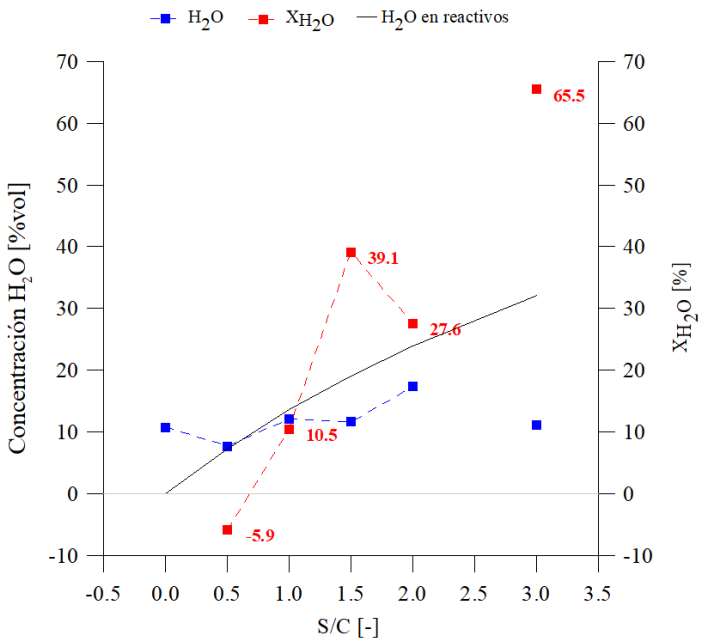


Gráfico 3-15: Contraste entre concentración de vapor de agua en reactivos, en productos y grado de conversión, fase II (n=3).

Al analizar la calidad del gas de síntesis generado, a partir del Gráfico 3-13 puede observarse que mientras que en la condición base (S/C = 0,0 [-]), la concentración de hidrógeno es inferior a la de monóxido de carbono, para la mayor parte del rango estudiado dicho comportamiento se invierte, es decir, incrementar la presencia de vapor de agua en reactivos logra el efecto de aumentar la proporción de hidrógeno respecto a la de monóxido de carbono y por tanto, mejora la calidad del gas de síntesis, registrando un cociente H/C = 1,035 [-] (Anexo D: Tabla D-23) en S/C = 2,0 [-] (15 % de aumento respecto línea base).

Respecto al grado de selectividad de H_2 y CO, Gráfico 3-16, se observa que el incremento en la co-inyección de H_2O aumenta la selectividad de ambos productos, registrando un valor máximo de 81,3 % para CO y un 49,6 % para H_2 en S/C = 2,0 [-]. Que S_{CO} sea mayor a S_{H_2} para todo el rango en estudio, puede explicarse como consecuencia del desarrollo inverso de la reacción de desplazamiento de gas (WGS), la cual se ve favorecida hacia la producción de CO bajo las condiciones de alta temperatura registradas por el medio sólido (> 1.200 [ºC]).

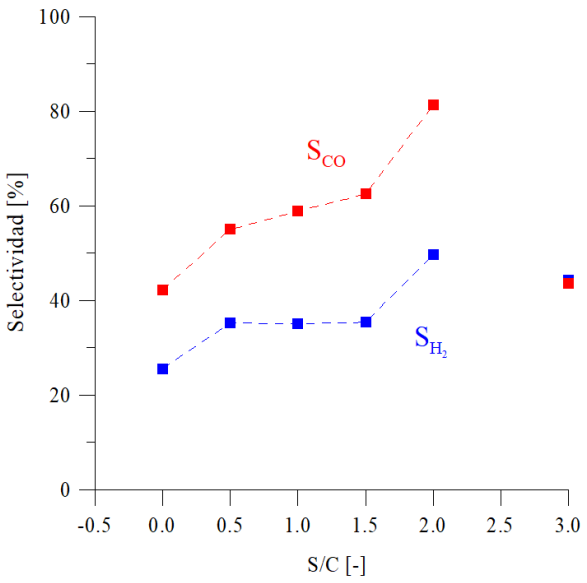


Gráfico 3-16: Selectividad a hidrógeno y monóxido de carbono, según S/C, fase II.

En términos energéticos, se observa que la presencia de vapor de agua en reactivos produce un incremento en la eficiencia térmica del proceso de reformado de biogás, mostrando una tendencia al alza sostenida con un máximo de 64,2 % en S/C = 2,0 [-] (69 % de incremento respecto a la condición base). Por su parte, las tasas de retorno de energía (TRE), las cuales contabilizan el consumo eléctrico para el suministro de vapor de agua, presentan un leve incremento en el rango S/C entre 0,0 [-] y 1,5 [-], con un valor máximo de 46,3 % para S/C = 2,0 [-], representando un aumento del 22 % respecto a la línea base (Gráfico 3-17).

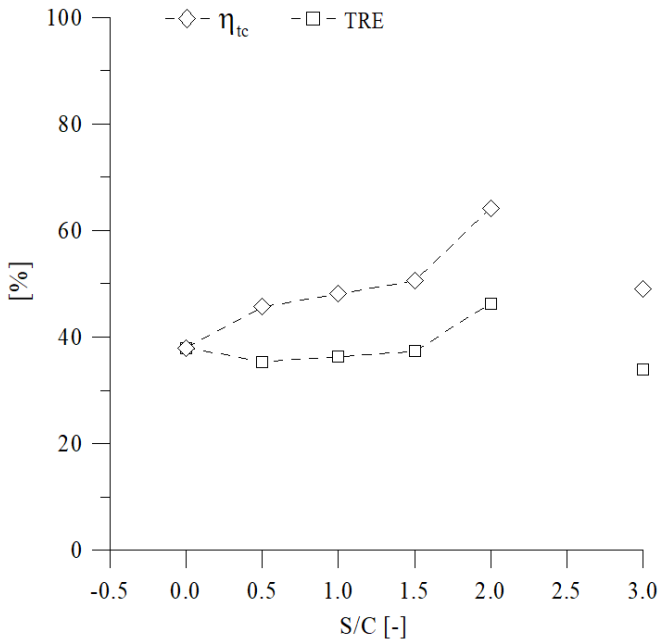


Gráfico 3-17: Parámetros de evaluación energética: eficiencia térmica de reformado y tasa de retorno de energía según S/C, fase II.

En términos globales, y considerando que tanto la conversión de metano como las temperaturas máximas de operación mantienen valores favorables en el intervalo de estudio, el proceso se considera óptimo al reformado de biogás bajo una razón de equivalencia ϕ = 2,0[-] y una razón de 2:1 respecto al metano y vapor de agua en reactivos (S/C = 2,0[-]).

3.2.4 Formación de ceniza

Pese a que la caracterización del proceso de reformado no consideró la identificación y/o cuantificación del material sólido carbonoso, observaciones realizadas durante operaciones de mantención y desmantelamiento del reactor muestran una presencia escasa, tanto para la combustión de BG/Aire como para BG/Aire/Vapor.

El fenómeno de depositación de carbón (*"carbon deposition"*) se ve inducido por la acción de reacciones de borde asociadas a la descomposición de metano (Expresión 3-1) y la dismutación de CO (reacción de Boudouard – Expresión 3-2).

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \qquad \Delta H^0{}_{298K} = 75{,}0\ [kJ\ mol^{-1}] \qquad (3\text{-}1)$$

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \qquad \Delta H^0{}_{298K} = -172{,}0\ [kJ\ mol^{-1}] \qquad (3\text{-}2)$$

La tendencia hacia la depositación de carbón puede estimarse en base a las características del combustible, específicamente el cociente oxígeno-carbono (O/C) e hidrógeno-carbono (H/C). A menor valor de O/C y H/C, mayor es la tendencia a la formación de carbón. Considerando lo anterior, el reformado seco de metano presenta mayor tendencia a la depositación en comparación a mecanismos de reformado húmedo y oxidación parcial. Paralelamente, estudios termodinámicos sobre el reformado seco recomiendan alcanzar temperaturas de operación por sobre los 700 [ºC] en post de minimizar la formación de carbón [55].

En este sentido, la escasa presencia de material carbonoso observado durante la oxidación parcial y reformado seco de biogás (Fase I) se explica dado las altas temperaturas de operación registradas, siendo estas mayores a 900 [ºC] para todo el rango de ϕ entre 1,0 [-] y 3,5 [-], registrando un promedio de 1.226 [ºC] para relaciones de equivalencia mayores a 2,0 [-] (mezclas ultra ricas).

Por su parte, la combustión de biogás/aire/vapor de agua (Fase II), mostró una tendencia mayor al reformado húmedo (conversión creciente con un máximo de 39 %) y temperaturas de operación mayores a 1.200 [ºC], por lo que la transformación de metano a carbón sólido se ve termodinámicamente desfavorecida.

Por tanto, dadas las altas temperaturas operacionales alcanzadas en ambos casos de estudio y, dado que la composición de biogás considerada en los ensayos (*Biogás:* 60 %GN/40 %CO_2 – *Gas Natural:* 97 %CH_4/3 %C_2H_6) resulta en cocientes O/C y H/C de 0,8 y 2,4 respectivamente, es posible concluir cualitativamente que la formación de carbón remanente en la combustión de biogás en medios porosos inertes no se ve favorecida.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES

La combustión filtrada de pre-mezclas de biogás sintético enriquecido con vapor de agua fue estudiada de forma experimental, mediante la instalación de un reactor de medios porosos inertes a presión atmosférica. La concentración del gas combustible se establece como 60 %vol gas natural, 40 %vol dióxido de carbono correspondiente a la composición típica del gas derivado del proceso de degradación de residuos agroindrustiales. Como condición de operación, se establece una velocidad de filtración constante de 34,4 [cm s^{-1}] asociada a una matriz de esferas de alúmina (Al_2O_3) con 40 % de porosidad.

En primera instancia se realizaron ensayos de oxidación parcial de premezclas de biogás/aire contrastado con la combustión de gas natural, sobre un intervalo de relaciones de equivalencia entre 1,0 [-] y 3,5 [-]. Condiciones súper adiabáticas resultan para ϕ > 2,5 [-], tanto para BG como para GN. En términos operacionales, la velocidad de propagación del frente de llama es mayor para la combustión de biogás, registrando una tendencia sostenida al alza ante incrementos consecutivos de ϕ. La concentración máxima de H_2 a partir de oxidación parcial de BG resulta de 9,57 %vol para una relación de equivalencia igual a 2,0 [-]. Pese a que en la combustión de BG existe menor cantidad de CH_4 en reactivos respecto al GN, la diferencia en las temperaturas de operación y concentración de H_2 en gases producto se mantiene en el orden del 3 %. Además, mayores grados de conversión de metano se registraron durante la oxidación de BG (X_{CH_4}= 91,0 %) respecto a la combustión de GN (X_{CH_4}= 85,5 %).

Fase I: OP+RS de BG $\phi_{óptimo} = 2{,}0\ [-]$ $T > 1.200\ [°C]$

Como segunda fase, para un ϕ=2,0 [-], igual velocidad de filtración y concentración de biogás (GN:CO_2=1,5), se realizan ensayos de combustión filtrada en presencia de vapor de agua como reactivo. Para un flujo volumétrico total constante (7 [L min^{-1}]), el aumento en la fracción de H_2O resulta en la disminución y ajuste de flujos de aire/combustible. Bajo tales condiciones, se identifica un óptimo para un ratio H_2O:GN (S/C) igual a 2,0 [-], registrando una concentración máxima de 10,34 %vol H_2, 9,98 %vol CO, una conversión de CH_4 de 90 %, una selectividad a hidrógeno del 50 %, una eficiencia térmica de reformado de 64 % y una tasa de retorno de energía de 46 %, simplificada al conjunto reactor MPI-Unidad generadora de vapor. Al observar la composición óptima de mezcla reactiva (Figura 4-1), se observa que la fracción de gas natural (reactivo limite) es inferior a la composición de vapor de agua, siendo la fracción de aire la de mayor presencia.

Figura 4-1: Composición volumétrica de mezcla óptima de BG sintético/aire/vapor de agua (ϕ=2,0[-], S/C=2,0[-]), fase II.

La combustión filtrada de mezclas BG/Aire/Vapor de agua, puede entenderse como la conjunción de tres mecanismos de reformado no catalítico de metano, que ocurren de forma simultánea: oxidación parcial, reformado seco por acción de CO_2, y reformado húmedo por efectos de la disociación de vapor de agua.

Se observa que el incremento en la fracción de agua en la mezcla reactiva favorece la producción de hidrógeno y gas de síntesis, lo que propicia la conversión de los hidrocarburos presentes en el biogás.

Al contrastar los resultados obtenidos respecto a tecnologías convencionales, particularmente el reformado catalítico en reactores de pared [56] (Tabla 4-1), se observa que la combustión en MPI alcanza un estándar similar, pero sin la limitación que significa el uso de catalizadores de alto costo económico y baja adaptación ante variabilidad en las condiciones de operación (composición del combustible, formación de ceniza, entre otros).

Tabla 4-1: Conversión de metano y eficiencia térmica para procesos de reformado catalítico en reactor de pared y reformado no catalítico en reactor de medios porosos inertes.

Tecnología	X_{CH4} **[%]**	η_{tr} **[%]**
Reformado húmedo en reactor de pared [56]	95	60
Combustión filtrada en reactor MPI	90	64

Por tanto, la combustión filtrada en régimen súper adiabático de biogás eleva el potencial energético de la mezcla gaseosa transformándola en un combustible de mayor densidad energética (gas de síntesis), aportando así, a la valorización de residuos de alta carga orgánica.

Ahora bien, al observar el comportamiento de los rangos de coeficientes de variación obtenidos, tanto para Fase I (Gráfico 4-1) como Fase II (Gráfico 4-2), destaca la alta dispersión en resultados de concentración de gases producto, mientras que los registros de temperaturas operacionales se mantienen bajo un 8,7 %. A su vez, las velocidades de propagación del frente de llama registran un nivel de variación intermedio con un máximo de 27,1 %.

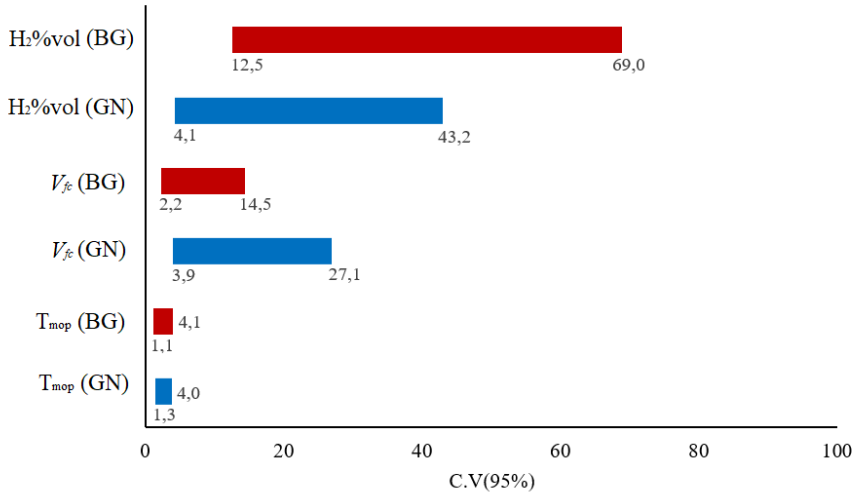


Gráfico 4-1: Rangos de coeficientes de variación (C.V) obtenidos para concentraciones de H_2, velocidades de propagación del frente de llama y temperaturas máximas de operación, según tipo de combustible, fase I.

Bajos C.V en parámetros propios de la operación (T-v_{fc}) reflejan un buen grado de estabilidad en las condiciones térmicas del sistema, como consecuencia de las propiedades de la matriz prosa. En contraste, la alta variación en resultados de concentración de gases permite concluir que el proceso de combustión filtrada de biogás presenta un grado de variabilidad intrínseca que requiere del desarrollo de un mayor número de ensayos (n >3) que permitan obtener resultados con mayor grado de confiabilidad.

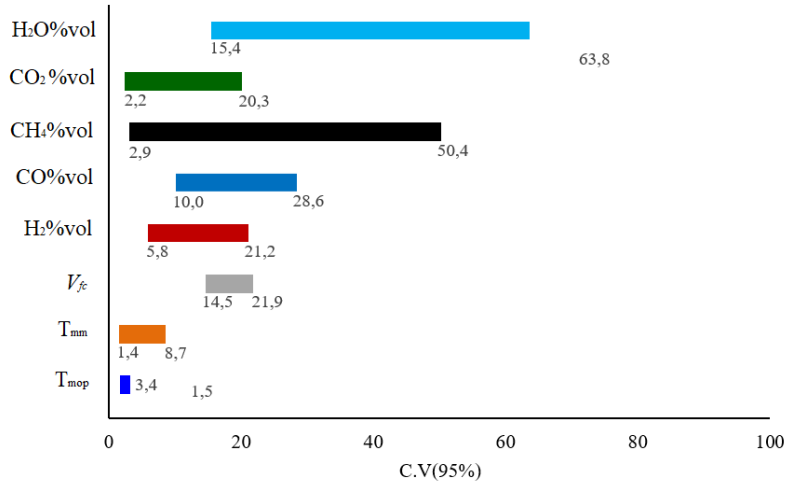


Gráfico 4-2: Rangos de coeficientes de variación (C.V) obtenidos para concentraciones de gases producto, velocidades de propagación del frente de llama y temperaturas operacionales, fase II.

Finalmente, se concluye que la combustión filtrada de biogás permite la valorización del combustible por medio de la producción de hidrógeno y gas de síntesis. Las condiciones térmicas de altas temperaturas (> 1.200 [ºC]) y recirculación de calor favorecen la reducción de la fracción de CO_2 mediante reformado seco de CH_4. A su vez, la co-inyección de vapor de agua favorece la conversión a H_2 mediante mecanismos de reformado húmedo. Se observa que en el caso de la combustión de mezclas BG/Aire/Vapor de agua, la calidad final de gas de síntesis producido se relaciona fuertemente con el desarrollo de la reacción de desplazamiento de gas (WGS), identificándose dos efectos contrapuestos. Por un lado, las altas temperaturas del medio sólido favorecen termodinámicamente la reacción reversa, es decir, estimula la producción de CO a costa de la oxidación de H_2 y reducción de CO_2, mientras que el incremento del flujo de vapor de agua en reactivos produce un incremento en la presión parcial de H_2O que incentiva la producción de H_2 por medio de la reacción WGS y reformado húmedo (principio de Le Chatelier). Como resultado, se constata el aumento en la concentración de H_2 para fracciones de vapor de agua crecientes, aumentado así la eficiencia y disponibilidad de energía resultante del proceso.

Actualmente en Chile, sólo el 14 % del total de energía disponible en la forma de biogás es utilizada como fuente primaria (año 2016). Considerando que la zona centro sur del país concentra la mayor cantidad de fuentes de residuos orgánicos valorizables en energía, y que en dicha zona geográfica el 49 % de la capacidad de generación eléctrica instalada utiliza gas natural como combustible, la conversión de biogás a biometano o biohidrógeno reúne las condiciones propicias para la transición hacia fuentes de energía renovables que impulsen el desarrollo sostenible del territorio. La alta participación de gas natural en la matriz energética trae consigo una serie de infraestructura de almacenamiento, transporte y distribución que resulta ser compatible con el uso de biometano, dado su alto grado de intercambiabilidad respecto al gas natural (índice de Woobe). Por tanto, la valorización de residuos a través de la conversión de biogás a biometano e hidrógeno mediante la interacción entre biodigestores y reactores de medios poroso inertes, representa una alternativa de alto potencial de aplicación para la generación de energía renovable.

CAPÍTULO 5

5. REFERENCIAS

[1] A.O. Herrera, H.D. Scolnik, G. Chichilnisky, G.C. Gallopin, J.E. Hardoy, D. Mosovich, et al.:, Fundación Bariloche "Catástrofe o nueva sociedad? Modelo Mundial Latinoamericano", San Carlos de Bariloche, Argentina, 1977.

[2] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren:, "Techniques for transformation of biogas to biomethane", Biomass and Bioenergy, 35 (2011) 1633–1645

[3] C. Mao, Y. Feng, X. Wang, G. Ren:, "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 45 (2015) 540–555.

[4] H.M. El-Mashad, R. Zhang:, "Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste", *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 4021–4028.

[5] K. Hagos, J. Zong, D. Li, C. Liu, X. Lu:, "Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 76 (2017) 1485–1496.

[6] C. Rodriguez, A. Alaswad, K.Y. Benyounis, A.G. Olabi:, "Pretreatment techniques used in biogas production from grass", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 68 (2017) 1193–1204.

[7] B. Demirel, P. Scherer:, "The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review", Rev. Environ. Sci. Biotechnol., 7 (2008) 173–190.

[8] Y. Ferrer, H. Pérez:, “Los microorganismos en la digestión anaerobia y la producción de biogás. Consideraciones en la elección del inóculo para el mejoramiento de la calidad y el rendimiento”, ICIDCA. Sobre Los Deriv. La Caña Azúcar, 43 (2010) 9–10.

[9] P. Wang, H. Wang, Y. Qiu, L. Ren, B. Jiang:, “Microbial characteristics in anaerobic digestion process of food waste for methane production-A review”, Bioresour. Technol., 248 (2017) 29–36.

[10] I. Bassani, P.G. Kougias, L. Treu, D. De Francisci, I. Angelidaki:, “Biogas upgrading by injection of hydrogen in a two-stage Continuous Stirred-Tank Reactor system”, (2011) 2011–2014.

[11] G. Luo, I. Angelidaki:, “Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture”, Biotechnol. Bioeng., 109 (2012) 2729–2736.

[12] M. Bailera, P. Lisbona, L.M. Romeo, S. Espatolero:, “Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO2”, Renew. Sustain. Energy Rev., 69 (2017) 292–312.

[13] R. Abe:, “Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation”, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 11 (2010) 179–209.

[14] M. Mujeebu:, “Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion - A review”, Appl. Energy, 173 (2016) 210–224.

[15] M. Toledo, F. Gracia, S. Caro, J. Gómez, V. Jovicic:, “Hydrocarbons conversion to syngas in inert porous media combustion”, Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 5857–5864.

[16] N. Ripoll, C. Silvestre, E. Paredes, M. Toledo:, “Hydrogen production from algae biomass in rich natural gas-air filtration combustion”, Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2016) 5513–5522.

[17] F.A. González, L.S. Niklitschek, M.G. Toledo:, “Generación de hidrógeno mediante la oxidación parcial de metanol y etanol con aire en medios porosos inertes (MPI)”, XXIX (2010) 15–18.

[18] Z. Al-Hamamre, S. Voß, D. Trimis:, “Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer”, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 827–832.

[19] K. Venkataraman, E.C. Wanat, L.D. Schmidt:, “Steam reforming of methane and water-gas shift in catalytic wall reactors.pdf”, 49 (2003).

[20] M.A. Soria, C. Mateos-Pedrero, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos:, “Thermodynamic and experimental study of combined dry and steam reforming of methane on Ru/ ZrO2-La2O3 catalyst at low temperature”, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 15212–15220.

[21] S.Z. Abbas, V. Dupont, T. Mahmud:, “Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al 2 O 3 catalyst in an adiabatic packed bed reactor”, Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) 2889–2903.

[22] R. Conrad:, “Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments”, FEMS Microbiol. Eol., 28 (1999).

[23] D. Kim:, “Enrichment of Hydrogenotrophic Methanogens by Means of Gas Recycle and Its Application in Biogas.”, Energy, 135 (2017) 294–302.

[24] Gobierno de Chile:, “Energy 2050: Chile’s Energy Policy”, Minist. Energía, (2014) 1–154.

[25] K. Hagos, J. Zong, D. Li, C. Liu, X. Lu:, “Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives”, Renew. Sustain. Energy Rev., 76 (2017) 1485-1496.

[26] R.A. Labatut, L.T. Angenent, N.R. Scott:, “Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates”, Bioresour. Technol., 102 (2011) 2255–2264.

[27] ODEPA:, “ Actualización Del Catastro De La Agroindustria Hortofrutícola Chilena ”, (2012) 1–102.

[28] R. Chamy, E. Vivanco, Escuela de Ingeniería Bioquímica PUCV:, “Potencial de biogás: Identificación y clasificación de los distintos tipos de biomasa disponibles en Chile para la generación de biogás.”, (2007).

[29] ODEPA, M.A.G. Aguirre:, “Análisis macrosectorial. Enero 2017”, (2017).

[30] G.S. Report:, “Renewables 2017 global status report 2017”, 2017.

[31] C.A.D. Gonzales, A.A. Arrieta, L.F. Cardona:, “Estudio experimental de la estabilidad de llama de biogás en un sistema de premezcla.”, Energética, 39 (2008) 35–42.

[32] Comisión Nacional de Energía ,. “Balance nacional de energía. Energía Abierta” [online] Disponible en: http://energiaabierta.cl/visualizaciones/balance-de-energia/ [revisado 12 enero 2018].

[33] I. Dincer:, “Green methods for hydrogen production”. Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 1954–1971.

[34] M. Bailera, P. Lisbona, L.M. Romeo, S. Espatolero:, “Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO2”, Renew. Sustain. Energy Rev., 69 (2017) 292–312.

[35] L.B. Braga, J.L. Silveira, M.E. Da Silva, C.E. Tuna, E.B. Machin, D.T. Pedroso:, "Hydrogen production by biogas steam reforming: A technical, economic and ecological analysis", Renew. Sustain. Energy Rev., 28 (2013) 166–173.

[36] J. Picou, J. Wenzel, H. Lanterman, S. Lee:, "Kinetics of noncatalytic water gas shift reaction in a supercritical water medium", (2008).

[37] A. Molino, M. Migliori, D. Macrì, V. Valerio, A. Villone, F. Nanna, et al.:, "Glucose gasification in super-critical water conditions for both syngas production and green chemicals with a continuous process", Renew. Energy, 91 (2016) 451–455.

[38] Z. Al-Hamamre, A. Al-Zoubi:, "The use of inert porous media based reactors for hydrogen production", Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 1971–1986.

[39] Research and Markets. Hydrogen generation market by generation and delivery mode (captive and merchant), application (petroleum refinery, ammonia production, and methanol production), technology (steam methane reforming and coal gasification), and region – Global forecast to 2022. Energy and Power. April 2017 (ID: 4206682).

[40] Reyes L., Fúnez C., Energías renovables e hidrógeno como suministro energético de la industria minera Chilena. XIV Congreso Geológico Chileno, La Serena Octubre 2015.

[41] Corporación de Fomento de la Producción (CORFO), Aplicaciones de sistemas de combustión dual hidrógeno-diesel. Conferencia internacional "Hidrógeno con Energías Renovables, nuevas oportunidades para Chile", 10 de mayo 2017.

[42] Gobierno de Chile:, "Anuario Estadístico de Energía 2016", Com. Nac. Energía, (2016) 1–146.

[43] Zolezzi J.M., Garay A., Reveco M.:, “Largescale hydrogen production from wind energy in the Magallanes area for consumption in the central zone of Chile”. Journal of Power Sources 195 (2010) 8236-8243. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.060.

[44] R.E. Urzúa Bobadilla:, “ Estudio numérico-experimental de la generación de gas de síntesis en un reactor híbrido de medios porosos con carbón sub-bituminosos y vapor con aporte solar,” memoria, UTFSM (2016).

[45] D.A. Skoog, J.F. Holler, S.R. Crouch:, “Principios de análisis instrumental”, 6ta edisió, n.d.

[46] A. Effendi, K. Hellgardt, Z.G. Zhang, T. Yoshida:, “Optimising H2 production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions”, Fuel, 84 (2005) 869–874

[47] C.S. Lau, A. Tsolakis, M.L. Wyszynski:, “Biogas upgrade to syn-gas (H2-CO) via dry and oxidative reforming”, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 397–404.

[48] G. Vourliotakis, G. Skevis, M.A. Founti:, “Combustion chemistry aspects of alternative fuels reforming for high-temperature fuel cell applications”, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 16649–16662.

[49] U. Izquierdo, V.L. Barrio, J. Requies, J.F. Cambra, M.B. Güemez, P.L. Arias:, “Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production”, Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013) 7623–7631.

[50] F. Cipitì, O. Barbera, N. Briguglio, G. Giacoppo, C. Italiano, A. Vita:, “Design of a biogas steam reforming reactor: A modelling and experimental approach”, Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 11577–11583.

[51] United States Embiromental Protection Agency:, “Emission Measurement Center - Guideline Document: Effect of silica gel on CO2 measurements”, (1988) 1–2.

[52] Elearning.cerfacs.fr. (2018). eLearning at CERFACS. [online] Disponible en: http://elearning.cerfacs.fr/combustion/tools/adiabaticflametemperature/index.php [Revisado 3 Mayo 2017].

[53] A. Loukou, M.A.A. Mendes, I. Frenzel, J.M.C. Pereira, S. Ray, J.C.F. Pereira, et al.:, “Experimental and numerical investigation of methane thermal partial oxidation in a small-scale porous media reformer”, Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) 652–663.

[54] M. Toledo, V. Bubnovich, A. Saveliev, L. Kennedy:, “Comparative study of lean and rich filtration combustion of methane/air, ethane/air, and propane/air mixtures.”, Proc. 4th WSEAS Int. Conf. Heat. Transf. Therm. Eng. Environ. Elounda, Greece, August 21-23, 2006, (2006) 146–152.

[55] M. Usman, W.M.A.W. Daud, H.F. Abbas:, “Dry reforming of methane : In fl uence of process parameters — A review”, 45 (2015) 710–744.

[56] K. Venkataraman, E.C. Wanat, L.D. Schmidt:, “Steam reforming of methane and water-gas shift in catalytic wall reactors”, AIChE J, 49 (2003) 1277-1284.

ANEXOS

Anexo A: Especificación de equipos.

Tabla A-1: Especificación técnica de equipos zona de premezcla (1).

Controladores de Flujo Másico

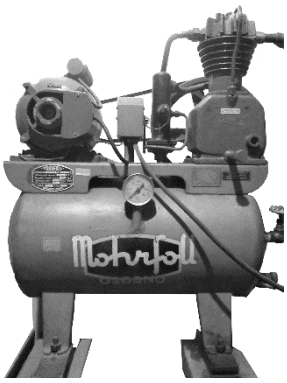
Gas	: Metano	(CH_4)
Marca	: Aalborg	
Modelo	: GFC 17	
Rango	: 0 – 5	[l min^{-1}]
Resolución	: 0,01	[l min^{-1}]
Presión máxima de trabajo	: 1000 (6800)	[psi] ([kPa])

Gas	: Dióxido de carbono	
Marca	: Aalborg	
Modelo	: GFC 37	
Rango	: 0 – 10	[l min^{-1}]
Resolución	: 0,01	[l min^{-1}]
Presión máxima de trabajo	: 1000 (6800)	[psi] ([kPa])

Gas	: Aire	
Marca	: Aalborg	
Modelo	: GFC 37	
Rango	: 0 – 20	[l min^{-1}]
Resolución	: 0,1	[l min^{-1}]
Presión máxima de trabajo	: 1000 (6800)	[psi] ([kPa])

Tabla A-2: Especificación técnica de equipos zona premezcla (1), (continuación).

Compresor



Marca	: Mohrfoll, Osorno Chile	
Modelo	: L·05D	
Año	: 1973	
Número	: 4549	
Potencia motor	: 0,5	[hp]
Desplazamiento	: 2,6	[pies^3 min^{-1}]
Revoluciones motor	: 440	[rpm]
Potencia máx. de trabajo	: 120	[lbr]
Capacidad estanque	: 10	[galones]
Presión de trabajo estanque	: 8	[kg cm^{-2}]

Tabla A-3: Especificación técnica de equipos zona de vaporización (2).

Variador de voltaje

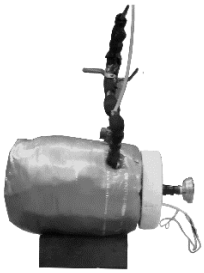
Marca	: MCP	
Modelo	: M10-520-10m	
Rango	: 0 - 250	[V]
Número	: 4549	
Resolución	: 5	[V]

Multitester

Marca	: Extech	
Modelo	: True RMS 4½ digit dmm	
Rango Voltaje	: 0 - 1000	[V] DC
	: 0 -750	[V] AC
Resolución	: 0,1	[V]

Tabla A-4: Especificación técnica de equipos zona de vaporización (2), (continuación).

Caldera



Marca	: USM fabricación propia	
Capacidad nominal	: 6	[l]
Potencia	: 0 – 1,5	[kW]
Flujo de vapor	: 1,2 – 52,9	[l min^{-1}]
Resolución	: 5	[V]
Presión máx. de trabajo	: 2	[bar_m]

Válvula de seguridad

Marca	: Apollo	
Modelo	: 19MDCA30	
Medida	: 1/2	[in]
Presión de alivio	: 3	[bar_m]

Manómetro

Marca	: Bourdon Sedeme	
Rango	:0 – 10 (0-150)	[bar] (psi)
Resolución	: 0,1 (1)	[bar] (psi)

Termómetro

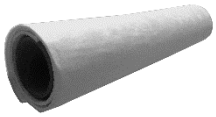
Marca	: Winters	
Rango	: 0 – 200	[ºC]
Resolución	: 2	[ºC]

Tabla A-5: Especificación técnica materiales reactor MPI (3).

Medio Poroso

Material	: Alúmina		Al_2O_3
Formato	: Esferas		
Diámetro	: 6		[mm]
Porosidad	: 40		[%]
Conductividad térmica a 20 ºC	: 20 – 30	[3]	[W $m^{-1}K^{-1}$]
Calor específico	: 794	[3]	[J $kg^{-1}K^{-1}$]
Emisividad a 2000K	: 0,66	[3]	[-]
Densidad	: 2810	[3]	[kg m^{-3}]
Punto de fusión	: 2072		[°C]

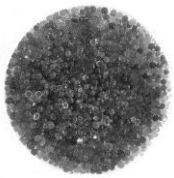
Aislante



Marca	: Isoter	
Material	: Fibra cerámica	
Formato	: Rollo	
Dimensión	: 20000x610x3	[mm]
Densidad	: 200	[kg m^{-3}]

Tabla A-6: Especificación técnica de equipos zona de toma de muestras (4).

Silicagel



Nominación	: Silicagel 4-8 indicador azul	
Formato	: Esferas	
Diámetro	: 3 – 5	[mm]
	$SiO_2\ nH_2O$	

Bolsas de muestreo

Marca	: SKC Inc.	
Material	: FlexFoil® válvula de acero inoxidable	
	Tedlar® válvula de polipropileno	
Capacidad nominal	: 1	[l]

Balanza digital

Marca	:Want	
Modelo	:WT100001X	
Rango	: 0 – 10000	[g]
Resolución	: 0,1	[g]

Tabla A-7: Especificación técnica de equipos zona de adquisición de datos (5).

Cromatógrafo de gases

Marca	: PerkinElmer	
Modelo	: Clarus 500	
Gas portador	: Helio	15 [l min^{-1}]
Detector	: TCD	200 [ºC]
Caracterización de columnas		
Columna 1	: Molesieve ® 5A 80/100	
	3ft x ⅛ in x 2,1mm DI	
	Acero inoxidable	
Marca	: Restek	
Número	: 88015 – 800	
Columna 2	: Haysep® N 80/100	
	5m x ⅛ in x 2,1mm DI	
	Acero inoxidable	
Marca	: Supelco Analytical	
Número	: CL2160506A	

Módulo adquisidor de datos

Marca	: Omega
Modelo	: OMB-DAQ-54
Conexión	: 5 puertos análogos
	Termocupla tipo S
Software	: Personal Daq View

Anexo B: Unidad generadora de vapor

Detalle de diseño y modificaciones

El diseño original utilizado por R. Urzúa [44] considera la generación de vapor a partir tanto de una fuente de energía solar (serpentín acoplado a un colector solar), como por medio de una resistencia eléctrica de 2 [kW] (Figura B-1). Por su parte, el diseño desarrollado en conjunto por D. Maluenda y L. Espinoza (Figura B-2) consideró las siguientes modificaciones:

-En primer lugar, se extrae el serpentín interior y se procede a sellar las uniones al cuerpo de acero. De esa forma, el diseño considera la electricidad como única fuente de energía.

-Se diseña un flange considerando uniones roscadas para la incorporación de componentes a ser, principalmente: dos resistencias eléctricas de 1,5 [kW] cada una, y un indicador de temperatura. En Figura B-3 se presenta el plano de fabricación de la pieza.

-Dado que para el buen funcionamiento de las resistencias eléctricas, estas deben estar sumergidas en el fluido, se plantea la operación del equipo en posición horizontal.

-Sobre los dos niples disponibles, soldados al cuerpo cilíndrico, se instala la válvula de seguridad y la línea de evacuación del vapor de agua (con manómetro incorporado, línea de purga y línea de conexión a reactor MPI).

-Como material aislante se utilizó una capa de 40 [mm] de espesor de espuma de poliuretano expandido. Además, se considera una cobertura lateral de poliestireno de alta densidad para evitar las pérdidas de calor a través del flange lateral.

-Se instala un circuito eléctrico que permite la operación independiente de cada resistencia por medio de la acción de un interruptor (resistencias conectadas en paralelo). Además, se incorpora un indicador LED en serie que permanece encendido

en el caso de existir suministro eléctrico hacia la resistencia secundaria. Por tanto, sirve para la verificación de las condiciones en las cuales opera el sistema.

-Finalmente, como medida de prevención de la corrosión interna, en primer lugar se realiza una limpieza con solución ácida. Luego de ello, se realiza una cobertura en base a pintura anti-corrosiva y de alta temperatura, además se considera el uso de agua destilada como fluido de trabajo.

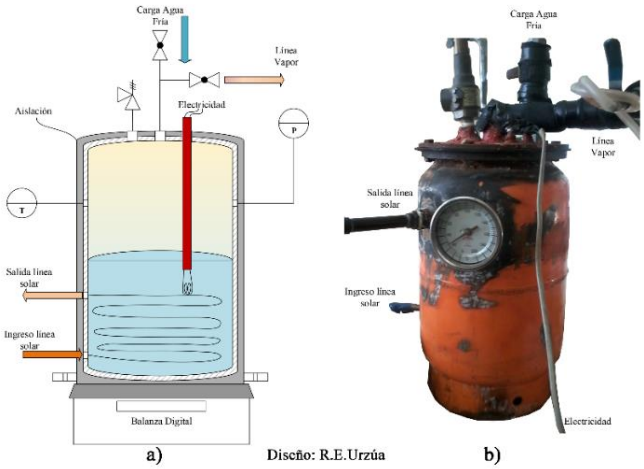


Figura B-1: Diseño generador de vapor [44]: a) Diagrama de componentes, b) Estructura.

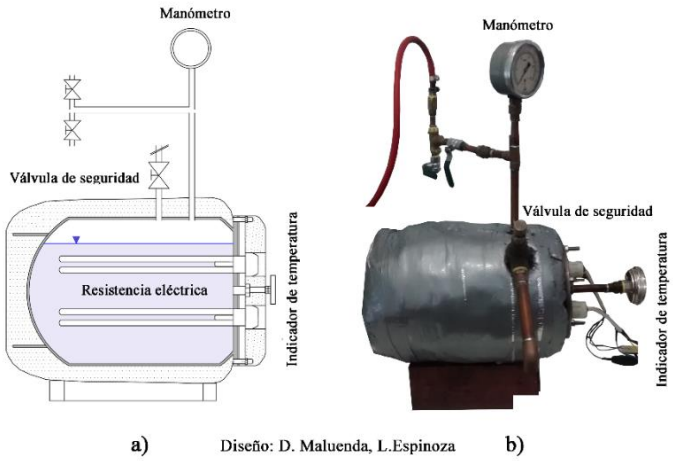


Figura B-2: Diseño modificado, generador de vapor: a) Diagrama de componentes, b) Estructura.

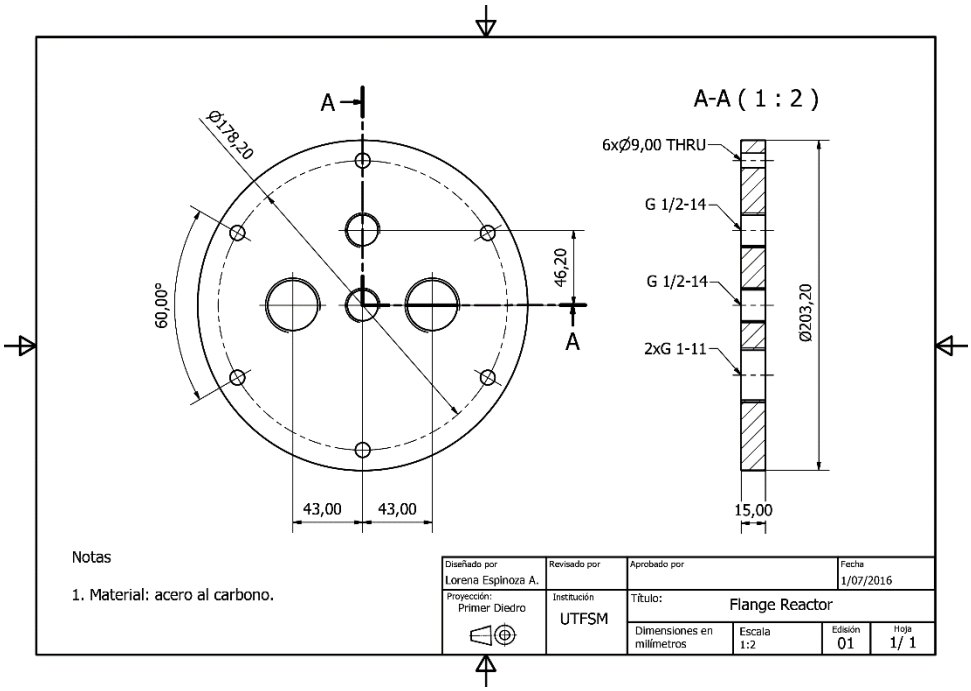


Figura B-3: Plano de fabricación flange lateral, unidad generadora de vapor.

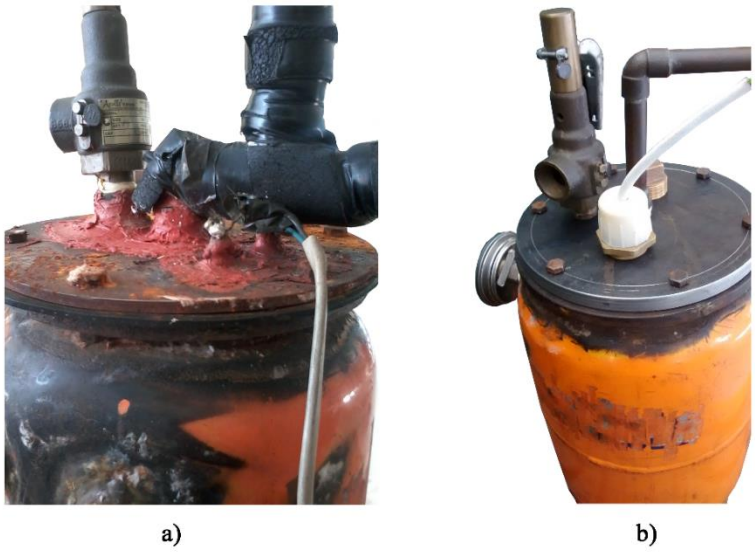


Figura B-4: Contraste de flange, unidad generadora de vapor: a) Diseño original, b) Diseño modificado (uniones roscadas).

Procedimiento de calibración

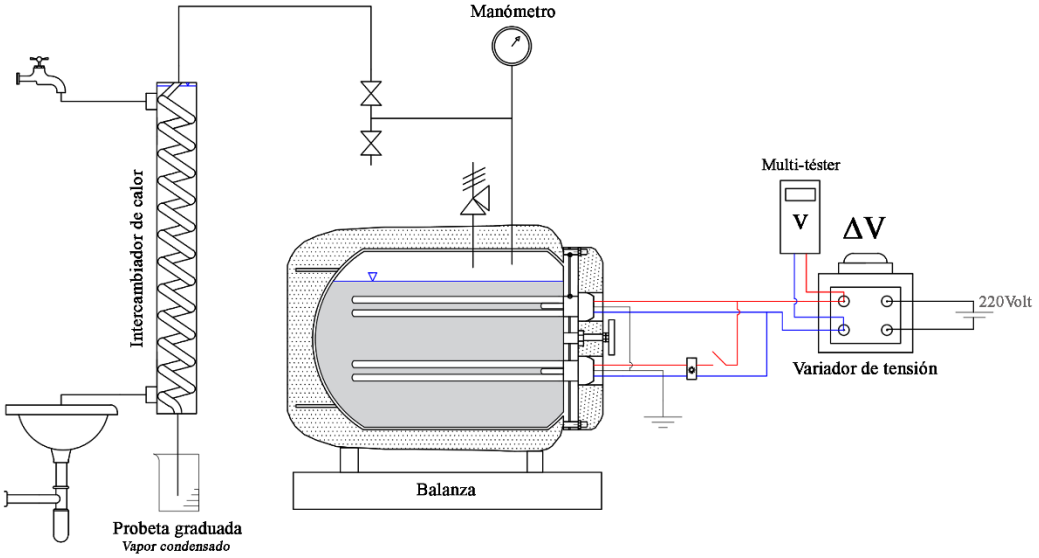


Figura B-5: Esquema banco de pruebas, procedimiento de calibración, unidad generadora de vapor.

Para la cuantificación del flujo de vapor de agua producido en litros por minuto, se procede a realizar ensayos de laboratorio en base al registro de la variación en masa del equipo y la cantidad de volumen de vapor condensado, para un valor de voltaje predefinido y diez minutos de operación continua. Dada la magnitud de los flujos requeridos en este estudio, se decide llevar a cabo la calibración en base al funcionamiento de sólo una de las resistencias disponibles, dejando la cuantificación de flujos mayores a trabajos futuros que requieran de mayores potencias de operación. Además, dado que el reactor de medios porosos considerado trabaja a presión atmosférica, se establece como base la operación en condiciones de vapor saturado, es decir, 100 [°C] y 0 [bar_m].

Como procedimiento, en primera instancia se verifica que el equipo contenga cerca de 6 [L] de agua destilada de forma tal, de que las resistencias eléctricas se encuentren sumergidas. Luego de ello, el circuito eléctrico se alimenta con el voltaje máximo

disponible en la red de laboratorio, en torno a los 220-230 [V] medidos por medio de un voltímetro instalado. De esta forma, y con las válvulas de paso cerradas, se espera a que el sistema alcance una temperatura cercana a los 80 [°C]; posteriormente, se da paso a la válvula de purga para el alivio de presión acumulada. Luego de ello, el sistema continua aumentando su temperatura (a presión atmosférica) hasta alcanzar los 100 [°C], momento en el cual se procede a fijar el voltaje a evaluar dando así inicio al ensayo.

Se realiza un total de 21 pruebas en el rango de 60 [V] a 235 [V], de ello resultan 9 puntos válidos de flujo volumétrico de vapor en función del voltaje, para un intervalo de 70 [V] a 210 [V]. Durante cada ensayo, se registra tanto el voltaje de operación como la masa inicial y final del equipo, además del volumen total de vapor condensado durante el tiempo de evaluación y su temperatura. Entre cada ensayo, se espera diez minutos para asegurar condiciones de operación estables para cada voltaje fijado.

La cuantificación considera dos metodologías de cálculo, a ser: (a) diferencia de masa de la unidad generadora al inicio y término del ensayo, (b) cuantificación del volumen de vapor de agua condensado. De esta forma, (a) supone que la disminución de masa en el sistema (unidad generadora de vapor) es equivalente a la masa de vapor de agua saliente. Por su parte (b) supone que la masa de vapor condensado equivale a la masa de vapor saturado suministrado por el equipo.

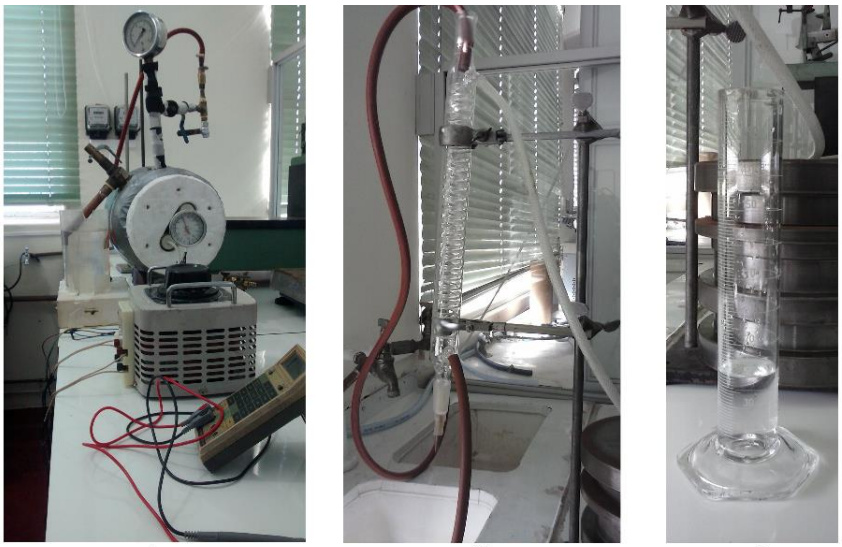
Tanto el método de cuantificación en base a diferencia de masa (Expresión B-1), como por volumen de condensado (Expresión B-2), considera un volumen específico de vapor saturado a una presión de 1 [bar] equivalente a v_{sat} = 1,694 [m^3 kg^{-1}]. Por su parte, la cuantificación en base a volumen condensado considera la densidad del líquido en función de su temperatura registrada.

$$\dot{V}_{H2O(a)} = \frac{\Delta \mathrm{m}}{\Delta t} \cdot v_{sat} \cdot (60 \cdot 10^3)\ [L\ min^{-1}] \qquad \text{(B-1)}$$

$$\dot{V}_{H2O(b)} = \frac{\Delta \mathrm{mL}}{\Delta t} \cdot \rho_{cond} \cdot v_{sat} \cdot (60 \cdot 10^{-3})\ [L\ min^{-1}] \qquad \text{(B-2)}$$

Con:

- $\dot{V}_{H2O}$: flujo volumétrico de vapor de agua generado durante el ensayo, en litros por minuto.
- Δm: diferencia de masa de la unidad generadora de vapor durante el ensayo, en kilogramos.
- ΔmL: volumen de condensado acumulado durante el ensayo, en mililitros.
- Δt: tiempo de duración del ensayo, en segundos. (10 [min] = 600 [s]).
- v_{sat}: volumen específico de vapor saturado, en [m^3 kg^{-1}]
- ρ_{cond}: densidad del líquido condensado, en [kg m^{-3}]



a) b) c)

Figura B-6: Banco de pruebas, calibración unidad generadora de vapor: a) Vista general, b) Intercambiador de calor, c) Probeta graduada.

Análisis de propagación del error

En Tabla B-1, se presenta el rango y resolución de los instrumentos de medición utilizados para el calibrado del equipo. A partir de ello, es posible estimar la magnitud de la propagación de errores sobre el cálculo del flujo de vapor, en función del voltaje. Para tal efecto, se considera como criterio que define la precisión instrumental como ½ de la cifra más pequeña para equipos análogos, y precisión equivalente a la última cifra significativa en el caso de instrumentos digitales. Por precisión del instrumento, se entiende al error absoluto asociado al valor registrado ($\pm e$).

Tabla B-1: Especificación técnica de equipos de medición para procedimiento de calibración, unidad generadora de vapor.

	Equipo	**Unidad**	**Rango**	**Resolución**	**Precisión**
Digital	Balanza	[kg]	0 a 30	0,005	0,005
	Cronómetro	[s]	.	1	1
	Voltímetro	[V]	.	0,1	0,1
Análogo	Termómetro	[ºC]	-20 a 110	1	0,5
	Probeta	[mL]	50 a 500	5	2,5
		[mL]	10 a 210	2	1
		[mL]	0 a 100	1	0,5

Por medio de Expresión B-1 y Expresión B-2, y considerando que los valores medidos corresponden a: la duración del ensayo, el voltaje de operación, la masa de la unidad generadora de vapor y el volumen de líquido condensado (el error en la medición de temperatura se desprecia), se obtiene el error asociado al cálculo de flujo de vapor para cada método de cálculo considerado. Suponiendo que los errores son independientes y aleatorios, el error inherente al cálculo de flujo se obtiene por medio de la suma en cuadratura presentada en Expresión B-4 y Expresión B-6, para el cálculo en base a masa y volumen condensado respectivamente.

Propagación de error, cálculo según diferencia de masa:

$$\delta\dot{V}_{H2O(a)} = \delta\dot{V}_{H2O}(\Delta m, \Delta \mathrm{t}) = \sqrt{\left(\frac{\partial\dot{V}_{H2O}}{\partial\Delta m}\delta\Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial\dot{V}_{H2O}}{\partial\Delta t}\delta\Delta \mathrm{t}\right)^2} \tag{B-3}$$

$$\delta\dot{V}_{H2O}(\Delta m, \Delta \mathrm{t}) = 2 \cdot (v_{sat} \cdot 60 \cdot 10^3)\sqrt{\left(\frac{\delta m}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{-\Delta m}{\Delta t^2}\delta t\right)^2} \tag{B-4}$$

Propagación de error, cálculo según volumen condensado:

$$\delta\dot{V}_{H2O(b)} = \delta\dot{V}_{H2O}(\Delta mL, \Delta \mathrm{t}) = \sqrt{\left(\frac{\partial\dot{V}_{H2O}}{\partial\Delta mL}\delta\Delta mL\right)^2 + \left(\frac{\partial\dot{V}_{H2O}}{\partial\Delta t}\delta\Delta \mathrm{t}\right)^2} \tag{B-5}$$

$$\delta\dot{V}_{H2O}(\Delta mL, \Delta \mathrm{t}) = 2 \cdot (\rho_{cond} \cdot v_{sat} \cdot 60 \cdot 10^3)\sqrt{\left(\frac{\delta mL}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{-\Delta mL}{\Delta t^2}\delta t\right)^2} \tag{B-6}$$

Al graficar los resultados (ver Gráfico B-1) se observa claramente que el cálculo de flujo en base a líquido condensado presenta menor propagación del error al contar con instrumentos de mayor precisión, por tanto los resultados obtenidos en base a esta metodología de cálculo, son los considerados en la curva de calibración presentada (Sección 2.1.2, Gráfico 2-1).

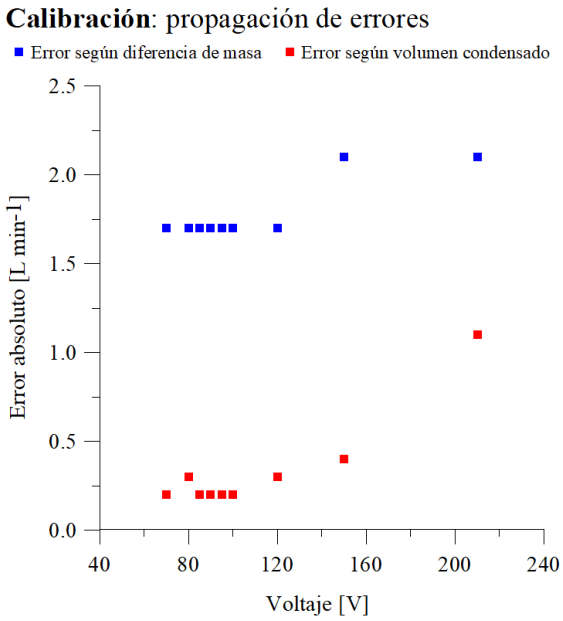


Gráfico B-1: Error según método de cálculo sobre el flujo volumétrico de vapor, en función del voltaje aplicado (condiciones de vapor saturado a 1[bar]).

Tabla B-2: Flujo volumétrico de vapor según método de cálculo y error absoluto asociado, unidad generadora de vapor.

Voltaje [V]	1 [bar]			
	$\dot{V}_{H2O(a)}$ [L min^{-1}]	$\delta\dot{V}_{H2O(a)}$ [L min^{-1}]	$\dot{V}_{H2O(b)}$ [L min^{-1}]	$\delta\dot{V}_{H2O(b)}$ [L min^{-1}]
210	52,9	2,1	58,1	1,1
150	25,4	2,1	29,1	0,4
120	14,4	1,7	17,4	0,3
100	8,5	1,7	11,3	0,2
95	7,6	1,7	8,5	0,2
90	5,9	1,7	6,1	0,2
85	3,4	1,7	2,5	0,2
80	2,5	1,7	2,0	0,3
70	0,8	1,7	1,2	0,2

Corrección según balance de energía

Para la cuantificación de flujos de vapor generados en condiciones de presión mayores a la atmosférica, se procede a corregir los registros experimentales obtenidos durante el proceso de calibración ya mencionado, por medio del balance de energía del sistema y considerando las propiedades termodinámicas del vapor saturado a una presión de operación de 1,5 [bar] y 2,0 [bar] como referencia (ver Tabla B-3).

Tabla B-3: Volumen específico, temperatura y entalpía de saturación de vapor de agua, según presión[2].

		Presión de saturación [bar]		
		1,0	**1,5**	**2,0**
v_{sat}	[m^3 kg^{-1}]	1,694	1,159	0,886
T_{sat}	[ºC]	99,61	111,34	120,21
h_{sat}	[kJ kg^{-1}]	2674,95	2693,11	2706,23

Para un mismo flujo de vapor de agua, a mayor presión de operación el sistema requiere de un mayor suministro de energía para satisfacer los requerimientos de caudal. De esta forma, en base a los datos de volumen condensado obtenidos durante el proceso de calibrado, se procede a corregir los voltajes requeridos para satisfacer el balance de energía del sistema en cuestión (Expresiones B-7 y B-8).

Balance de energía:

$$\dot{W}_e = \dot{Q}_{H2O} + \dot{Q}_P \tag{B-7}$$

$$V = \sqrt{R_e\left(\dot{m}(h_{sat} - h_{liq}) + \frac{(T_{sat} - T_{amb})}{R_{t,eq}}\right)} \tag{B-8}$$

[2] ChemicaLogic,SteamTab Companion: *Thermodynamic and Transport Properties of Water and Steam*.

Con:

- $\dot{W}_e$: potencia eléctrica suministrada al sistema, en [W].
- $\dot{Q}_{H2O}$: energía contenida en el flujo de vapor producido, en [W]
- $\dot{Q}_P$: pérdidas térmicas del sistema, en [W].
- V: voltaje suministrado al sistema, en [V].
- R_e: resistencia eléctrica del equipo, en [Ω].
- $\dot{m}$: flujo másico de vapor de agua producido, en [kg s^{-1}].
- h_{sat}: entalpía de vapor de agua en condiciones de saturación, en [J kg^{-1}].
- h_{liq}: entalpía de líquido sub enfriado (1[bar], 20[ºC]), en [J kg^{-1}].
- T_{sat}: temperatura de vapor saturado, en [ºC].
- T_{amb}: temperatura ambiente, (20 [ºC]), en [ºC].
- $R_{t,eq}$: resistencia térmica equivalente del diseño, en [ºC/W].

Por su parte, la resistencia eléctrica y la resistencia térmica equivalente se consideran parámetros característicos del equipo. Como resultado de la correlación lineal de datos de flujo volumétrico de vapor en función del voltaje, resulta un valor crítico de 74,7 [V] sobre el cual, el flujo de vapor es cero. En tal caso, la energía suministrada al sistema se iguala a las pérdidas por disipación de energía al ambiente lo que permite estimar la resistencia térmica equivalente propia del diseño y materiales de la unidad generadora de vapor, según Expresión B-9. A su vez, cada resistencia eléctrica de 1,5 kW presenta una resistencia a la corriente de 32 Ohm (Expresión B-10).

$$R_{t,eq} = \frac{T_{sat} - T_{amb}}{V^2/R_e} = 0{,}460\ [°C/W] \tag{B-9}$$

$$R_e = \frac{220\ [V]}{1500\ [W]} = 32\ [\Omega] \tag{B-10}$$

Una vez corregido el voltaje necesario a cada presión de saturación, se procede a calcular los flujos de vapor de agua respectivos, según se presenta en Expresión B-2, a partir de la cual, se obtienen los resultados presentados en Tabla B-4 y Tabla B-5. Se presenta además, el cálculo de errores absolutos propagados en dichos cálculos, obtenidos por medio de Expresión B-5 y Expresión B-12.

$$\delta V_{(b)} = \delta V(\Delta mL, \Delta \mathrm{t}) = \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial \Delta mL}\delta \Delta mL\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial \Delta t}\delta \Delta \mathrm{t}\right)^2} \qquad \text{(B-11)}$$

$$\delta V(\Delta mL, \Delta \mathrm{t}) = \frac{\sqrt{R_e} \cdot \rho_{cond}(h_{sat} - h_{liq})}{\sqrt{\frac{\Delta mL}{\Delta t} \cdot \rho_{cond}\left(h_{sat} - h_{liq}\right) + \frac{(T_{sat} - T_{amb})}{R_{t,eq}}}} \sqrt{\left(\frac{\delta mL}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{-\Delta mL}{\Delta t^2}\delta \mathrm{t}\right)^2} \qquad \text{(B-12)}$$

Tabla B-4: Voltajes corregidos, flujos de vapor y errores absolutos, curva de calibración a una presión de saturación de 1,5[bar] absolutos, unidad generadora de vapor.

1,5[bar] = 0,5 [$\mathrm{bar_m}$]

Voltaje [V]	$\boldsymbol{\delta V_{(b)}}$ [V]	$\boldsymbol{\dot{V}_{H2O(b)}}$ [L min^{-1}]	$\boldsymbol{\delta \dot{V}_{H2O(b)}}$ [L min^{-1}]
233,6	1,9	39,8	0,7
174,7	1,0	19,9	0,3
144,3	1,0	11,9	0,2
125,7	0,6	7,7	0,1
115,8	0,6	5,8	0,1
107,0	0,7	4,2	0,1
92,2	0,8	1,7	0,1
89,9	1,6	1,4	0,2
86,0	0,8	0,8	0,1

Tabla B-5: Voltajes corregidos, flujos de vapor y errores absolutos, curva de calibración a una presión de saturación de 2 [bar] absolutos, unidad generadora de vapor.

2,0 [bar] = 1,0 [bar_m]

Voltaje [V]	$\boldsymbol{\delta V_{(b)}}$ [V]	$\boldsymbol{\dot{V}_{H2O(b)}}$ [L min^{-1}]	$\boldsymbol{\delta\dot{V}_{H2O(b)}}$ [L min^{-1}]
235,4	1,9	30,4	0,6
176,8	1,0	15,2	0,2
146,7	1,0	9,1	0,2
128,3	0,5	5,9	0,1
118,6	0,6	4,4	0,1
110,0	0,6	3,2	0,1
95,6	0,7	1,3	0,1
93,4	1,5	1,1	0,2
89,5	0,8	0,6	0,1

Anexo C: Método analítico – cromatografía de gases.

Especificación gas patrón

Marca	: *Airgas, Inc.*
Part Number	: FF22515
Laboratory	: ASG – Port Allen – LA
Analysis Date	: Jun 20, 2014
Lot Number	: 83-124438256-1
Reference Number	: 83-124438256-1
Cylinder Volume	: 33,9 CF
Cylinder Pressure	: 2216 PSIG
Valve Outlet	: 350

*Product composition verified by direct comparison to calibration standards traceable to N.I.S.T. weights and/or N.I.S.T. Gas Mixture reference materials.

Tabla C-1: Detalle de componentes y concentración en gas patrón certificado.

Component	**Requested Concentration**	**Actual Concentration (Mole %)**	**Analytical Uncertainty**
Methane	0,9400%	0,9684%	±2%
Ethane	0,9700%	0,9731%	±2%
Ethylene	0,9700%	0,9488%	±2%
Propane	0,9800%	0,9845%	±2%
Carbon Monoxide	1,040%	1,012%	±2%
Hydrogen	2,800%	2,722%	±2%
Carbon Dioxide	14,10%	14,37%	±2%
Nitrogen	Balance		

Cromatograma gas patrón

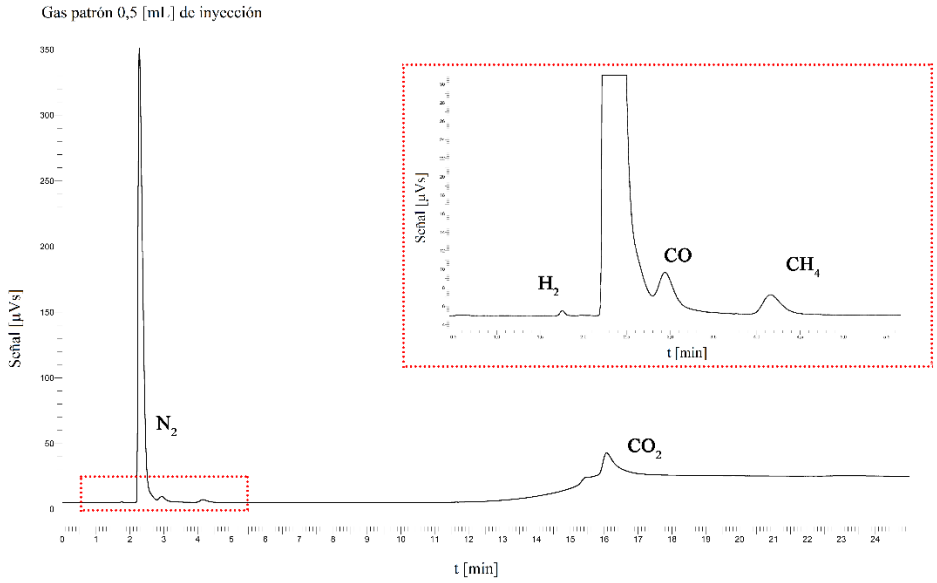


Figura C-1: Identificación de analitos según método fase I. Cromatograma gas patrón a un volumen de 0,5 [mL] inyectados.

Fenómeno de acoplamiento CO/CH_4

Método cromatográfico Fase I, pérdida de resolución en cromatogramas.

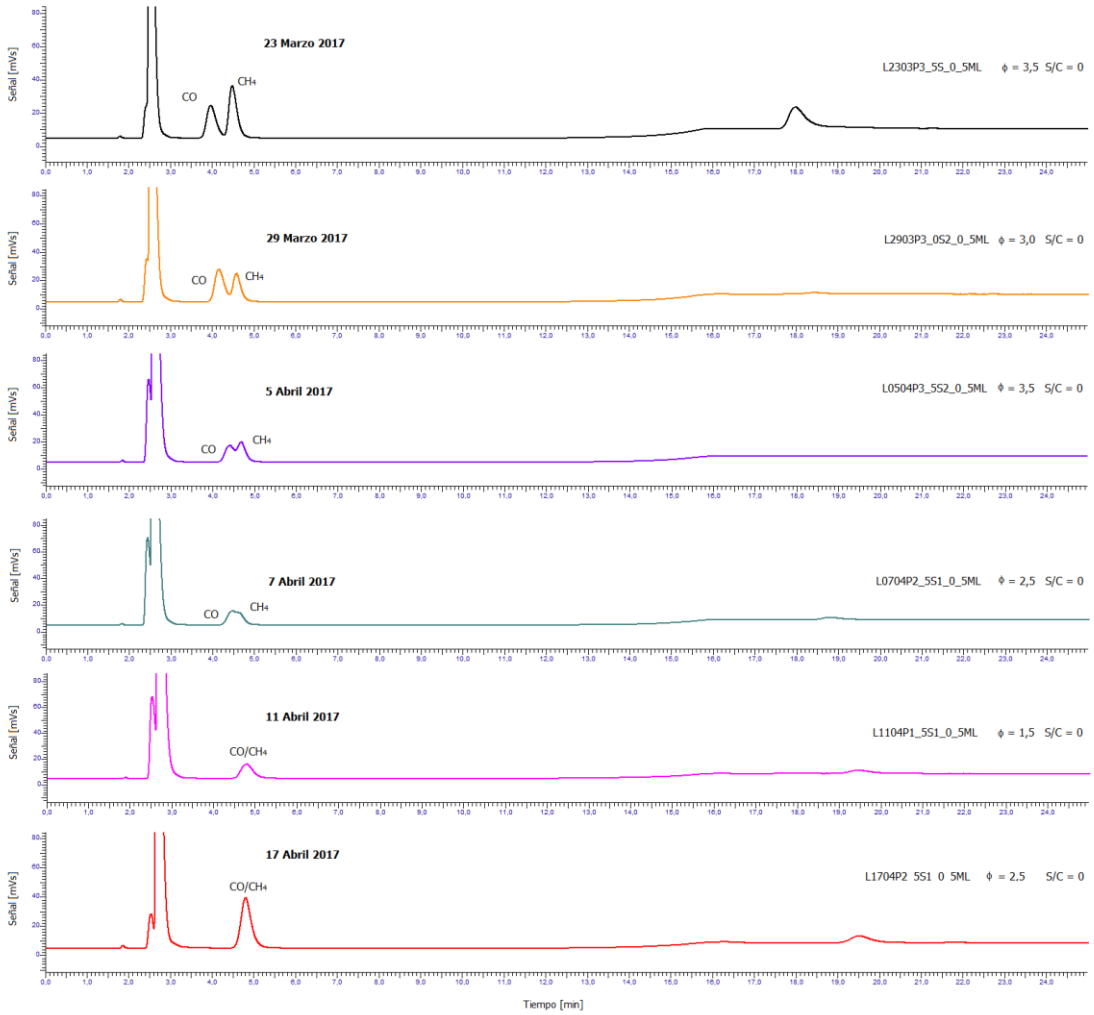


Figura C-2: Pérdida de resolución en el tiempo, método cromatográfico fase I: fenómeno de transposición.

Anexo D: Detalle de resultados

Condiciones de trabajo

Tabla D-1: Condiciones de laboratorio, período de ensayos.

Fase I *(22/02/2017 al 12/05/2017)*	**n**	$\bar{x}$ **± I.C**	**C.V**
Temperatura ambiente	24	22°C ± 1°C	9%
Humedad relativa	24	60% ± 3%	14%
Fase II *(22/05/2017 al 21/06/2017)*			
Temperatura ambiente	25	19°C ± 1°C	11%
Humedad relativa	25	55% ± 4%	16%

$(I.C_{95\%} = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n}\,;\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-2: Reporte de ensayos, fase I.

	ϕ **[-]**						
Gas Natural/Aire	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**	**4,0**
Ensayos válidos	1	2	2	3	4	3	0
Ensayos fallidos	0	0	0	1	0	0	1
Ensayos totales	1	2	2	4	4	3	1
Ensayos representativos (n=2)	0	2	2	2	3	2	0
Biogás/Aire							
Ensayos válidos	1	3	5	6	6	2	0
Ensayos fallidos	1	0	0	1	1	5	1
Ensayos totales	2	3	5	7	7	7	1
Ensayos representativos (n=3)	0	3	4	4	5	2	0

Tabla D-3: Reporte de ensayos, fase II.

S/C	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	2,5	**3,0**	4,0
Ensayos válidos	3	5	3	4	5	0	1	0
Ensayos fallidos	0	0	1	1	2	2	3	1
Ensayos totales	3	5	4	5	7	2	4	1
Ensayos representativos (n=3)	3	3	3	3	3	0	1	0

Observación: ensayo válido se considera aquel en el cual el frente de combustión se mantiene estable y da pie para el desarrollo de pruebas y extracción de muestras. Caso contrario se considera ensayo fallido (extinción del frente, cortes de luz, etc.). Ensayo representativo considera muestras cuantificables, es decir, señales cromatográficas dentro del rango de calibración disponible, a partir de las cuales se selecciona un conjunto estadístico homogéneo, según criterio de menor dispersión (n=2, n=3) para cada caso.

Fase I

Temperaturas

Tabla D-4: Detalle temperaturas máximas operacionales mezclas GN/aire, fase I.

	GN-Tm$_{op}$ [ºC]						
$\boldsymbol{\phi}$	**E1**	**E2**	**E3**	**E4**	$\bar{\boldsymbol{x}}$ **± I.C**	$\boldsymbol{s}$	**C.V**
1,0	935,6	-	-	-	935,6	-	-
1,5	1220,0	1246,3	-	-	1233,2 ± 167,1	18,6	1,5%
2,0	1225,7	1297,0	-	-	1261,4 ± 452,7	50,4	4,0%
2,5	1248,1	1321,2	1273,0	-	1280,7 ± 92,3	37,1	2,9%
3,0	1244,5	1226,6	1256,2	1264,6	1248,0 ± 26,2	16,5	1,3%
3,5	1237,0	1296,7	1235,0	-	1256,2 ± 87,1	35,1	2,8%

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n}\,;\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-5: Detalle temperaturas máximas operacionales mezclas BG/aire, fase I.

BG-Tm_{op} [ºC]									
ϕ	E1	E2	E3	E4	E5	E6	$\bar{x}$ ± I.C	s	C.V
1,0	947,6	-	-	-	-	-	947,6	-	-
1,5	1149,9	1171,2	1242,8	-	-	-	1187,9 ± 120,9	48,7	4,1%
2,0	1238,8	1230,2	1234,1	1212,0	1279,7	-	1239,0 ± 31,0	24,9	2,0%
2,5	1234,9	1224,1	1237,5	1225,5	1211,9	1251,6	1230,9 ± 14,3	13,6	1,1%
3,0	1222,6	1209,9	1224,9	1211.7	1233,7	1274,4	1229,6 ± 24,9	23,7	1,9%
3,5	1188,2	1218,8	-	-	-	-	1203,5 ± 194,1	21,6	1,8%

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Velocidad del frente de combustión

Tabla D-6: Detalle velocidad del frente de combustión para mezclas GNl/aire (valores promedio), fase I.

GN-v_{fc} [cm s^{-1}]							
ϕ	E1	E2	E3	E4	$\bar{x}$ ± I.C	s	C.V
1,0	0	-	-	-	0	-	-
1,5	0	0	-	-	0	-	-
2,0	0,0016	0,0023	-	-	0,002 ± 0,005	0,0005	27,1%
2,5	0,0033	0,0045	0,0038	-	0,004 ± 0,002	0,0006	16,5%
3,0	0,0048	0,0045	0,0050	0,0048	0,0048 ± 0,0003	0,0002	3,9%
3,5	0,0063	0,0064	0,0068	-	0,0065 ± 0,0007	0,0003	4,1%

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-7: Detalle velocidad del frente de combustión para mezclas BG/aire (valores promedio), fase I.

BG - v_{fc} $\times 10^{-4}$[cm s^{-1}]										
ϕ	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	$\bar{x}$ ± I.C	s	C.V
1,0	0	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-
1,5	0	0	0	-	-	-	-	-	0	-	-
2,0	33	26	26	31	26	26	21	23	26 ± 3	4	14,5%
2,5	48	46	51	47	42	49	-	-	47 ± 3	3	6,4%
3,0	65	63	63	63	65	61	-	-	63 ± 1	1	2,2%
3,5	83	89	-	-	-	-	-	-	9 ± 4	4	4,8%

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

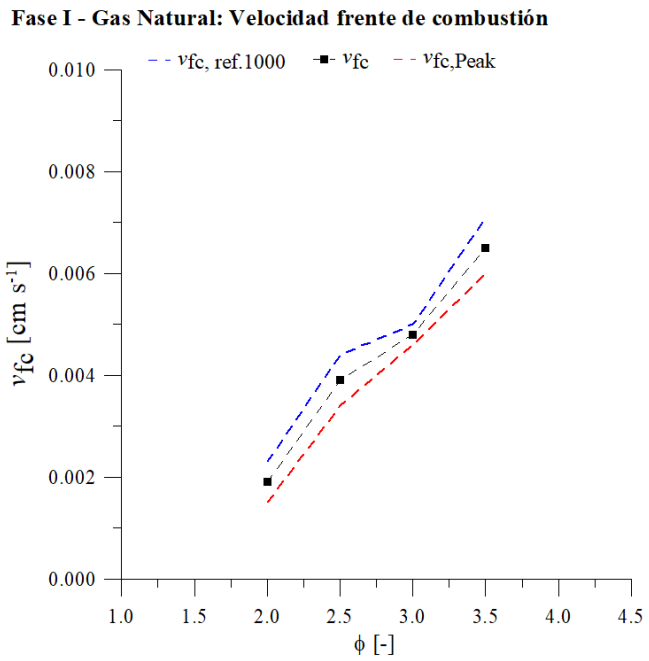


Gráfico D-1: Detalle de velocidad del frente de combustión según criterio de cálculo para mezclas GN/aire, fase I.

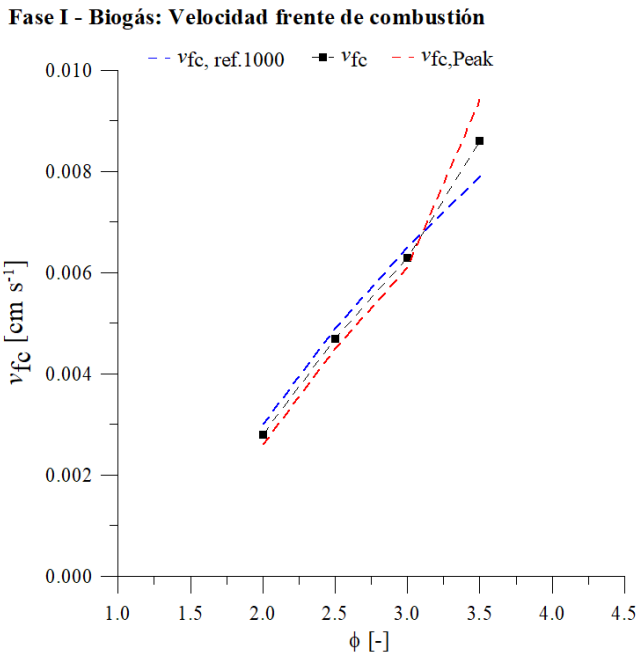


Gráfico D-2: Detalle de velocidad del frente de combustión según criterio de cálculo para mezclas BG/aire, fase I.

Gases producto

Tabla D-8: Detalle concentraciones de hidrógeno en productos para mezclas GN/aire, fase I.

GN-H_2 [%vol]						
ϕ	E1	E2	E3	$\bar{x}$ ± I.C	s	C.V
1,0	-	-	-	-	-	-
1,5	7,15%	4,90%	-	6,03% ± 14,29%	1,59%	26,4%
2,0	9,71%	10,01%	-	9,86% ± 1,93%	0,21%	2,2%
2,5	5,86%	11,01%	-	8,44% ± 32,71%	3,64%	43,1%
3,0	9,22%	8,75%	11,09%	9,69% ± 3,07%	1,24%	12,8%
3,5	8,10%	8,58%	-	8,34% ± 3,09%	0,34%	4,1%

$(I.C_{95\%} = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n}\,;\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-9: Detalle de concentraciones de hidrógeno en productos para mezclas BG/aire, fase I.

BG-H_2 [%vol]						
ϕ	E1	E2	E3	$\bar{x}$ ± I.C	s	C.V
1,0	-	-	-	-	-	-
1,5	8,46%	2,93%	2,74%	4,71% ± 8,07%	3,25%	69,0%
2,0	8,67%	9,10%	10,93%	9,57% ± 2,98%	1,20%	12,5%
2,5	10,24%	9,26%	5,62%	8,37% ± 6,05%	2,44%	29,1%
3,0	8,48%	7,83%	10,66%	8,99% ± 3,68%	1,48%	16,5%
3,5	8,35%	6,69%	-	7,52% ± 10,53%	1,17%	15,6%

$(I.C_{95\%} = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n}\,;\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Fase II

Temperaturas

Tabla D-10: Detalle de temperaturas máximas operacionales, fase II.

Tm_{op} [ºC]								
S/C	**E1**	**E2**	**E3**	**E4**	**E5**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	1279,7	1254,7	1292,0	-	-	1275 ± 47	19,0	1,5%
0,5	1284,4	1223,1	1209,2	1273,6	1254,2	1249 ± 40	32,2	2,6%
1,0	1217,7	1200,4	1256,6	-	-	1225 ± 72	28,8	2,3%
1,5	1251,7	1177,2	1174,4	1240,2	-	1211 ± 65	40,8	3,4%
2,0	1255,3	1190,5	1237,9	1228,2	1231,2	1229 ± 29	23,8	1,9%
3,0	1228,9	-	-	-	-	1229	-	-

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-11: Detalle de temperaturas de muestreo máximas, fase II.

Tm_{m} [ºC]								
S/C	**E1**	**E2**	**E3**	**E4**	**E5**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	1222,5	1188,0	1207,4	-	-	1206,0 ± 42,9	17,3	1,4%
0,5	1273,8	1161,5	1206,0	1246,4	1231,9	1223,9 ± 52,9	42,6	3,5%
1,0	1145,6	1192,6	1243,7	-	-	1194,0±121,9	49,1	4,1%
1,5	1219,8	1167,0	1011,6	1119,8	-	1129,6±141,0	88,6	7,8%
2,0	1116,4	1190,5	1022,5	1223,2	1006,5	1111,9±120,5	97,1	8,7%
3,0	1195,5	-	-	-	-	1195,5	-	-

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-12: Detalle de temperaturas promedio en zona de extracción de muestra, fase II.

$T_{2,prom}$ [ºC]								
S/C	**E1**	**E2**	**E3**	**E4**	**E5**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	731,2	778,3	790,6	-	-	766,7 ± 78,0	31,4	4,1%
0,5	725,7	664,7	730,4	741,3	714,1	715,2 ± 37,1	29,9	4,2%
1,0	640,1	734,4	732,3	-	-	702,3 ± 133,8	53,9	7,7%
1,5	732,8	749,2	757,9	742,6	-	745,6 ± 16,8	10,6	1,4%
2,0	664,0	668,0	778,7	726,9	756,8	718,9 ± 64,2	51,7	7,2%
3,0	716,2	-	-	-	-	716,2	-	-

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Velocidad del frente de combustión

Tabla D-13: Detalle de velocidad del frente de combustión respecto a temperatura de referencia (1000 ºC), fase II.

$v_{fc,ref}$ [cm s^{-1}]								
S/C	**E1**	**E2**	**E3**	**E4**	**E5**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	0,0025	0,0020	0,0024	-	-	0,0023 ± 0,0007	0,0003	12,0%
0,5	0,0022	0,0022	0,0025	0,0035	0,0035	0,0028 ± 0,0008	0,0007	24,0%
1,0	0,0029	0,0020	0,0035	-	-	0,0028 ± 0,0019	0,0008	27,2%
1,5	0,0030	0,0020	0,0024	0,0042	-	0,0029 ± 0,0015	0,0010	33,4%
2,0	0,0023	0,0022	0,0042	0,0026	0,0022	0,0027 ± 0,0011	0,0009	31,9%
3,0	0,0016	-	-	-	-	0,0016	-	-

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 1000)$

Tabla D-14: Detalle de velocidad del frente de combustión respecto a peaks de temperatura, fase II.

$v_{fc,peak}$ [cm s^{-1}]								
S/C	**E1**	**E2**	**E3**	**E4**	**E5**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	0,0026	0,0023	0,0022	-	-	0,0023 ± 0,0005	0,0002	8,4%
0,5	0,0018	0,0023	0,0021	0,0022	0,0024	0,0021 ± 0,0003	0,0002	10,4%
1,0	0,0020	0,0016	0,0027	-	-	0,0021 ± 0,0013	0,0005	24,6%
1,5	0,0020	0,0030	0,0023	0,0025	-	0,0025 ± 0,0007	0,0004	17,0%
2,0	0,0021	0,0020	0,0021	0,0021	0,0026	0,0022 ± 0,0003	0,0003	11,5%
3,0	0,0020	-	-	-	-	0,0020	-	-

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Gases producto

Tabla D-15: Detalle de concentraciones de hidrógeno en productos, fase II.

H_2 [%vol]						
S/C	**Ensayo$_1$**	**Ensayo$_2$**	**Ensayo$_3$**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	8,32%	5,51%	8,00%	7,27% ± 3,83%	1,54%	21,2%
0,5	9,35%	10,34%	8,97%	9,55% ± 1,76%	0,71%	7,4%
1,0	9,12%	7,91%	8,03%	8,35% ± 1,66%	0,67%	8,0%
1,5	7,16%	9,65%	6,65%	7,82% ± 3,99%	1,60%	20,5%
2,0	10,31%	10,95%	9,76%	10,34% ± 1,48%	0,59%	5,8%
3,0	8,34%	-	-	8,34%		

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-16: Detalle de concentraciones de monóxido de carbono en productos, fase II.

CO [%vol]						
S/C	**Ensayo$_1$**	**Ensayo$_2$**	**Ensayo$_3$**	**$\bar{x}$ ± I.C**	**s**	**C.V**
0,0	6,73%	9,38%	-	8,06%	1,87%	23,3%
0,5	9,73%	11,91%	6,56%	9,40% ± 6,68%	2,69%	28,6%
1,0	8,69%	8,46%	7,19%	8,11% ± 2,01%	0,81%	10,0%
1,5	6,12%	10,58%	7,99%	8,23% ± 5,57%	2,24%	27,3%
2,0	11,97%	9,64%	8,34%	9,98% ± 4,57%	1,84%	18,4%
3,0	5,33%	-	-	5,33%		

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-17: Detalle de concentraciones de metano en productos, fase II.

CH_4 [%vol]						
S/C	**Ensayo$_1$**	**Ensayo$_2$**	**Ensayo$_3$**	**$\bar{x}$ ± I.C**	**s**	**C.V**
0,0	1,05%	1,09%	-	1,07% ± 0,28%	0,03%	2,9%
0,5	0,72%	0,29%	0,81%	0,61% ± 0,68%	0,28%	45,4%
1,0	1,93%	1,14%	0,82%	1,30% ± 1,42%	0,57%	43,9%
1,5	1,52%	0,98%	1,44%	1,31% ± 0,73%	0,29%	22,4%
2,0	1,79%	1,26%	0,58%	1,21% ± 1,51%	0,61%	50,4%
3,0	0,97%	-	-	0,97%		

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-18: Detalle de concentraciones de dióxido de carbono en productos, fase II.

CO_2 [%vol]						
S/C	**Ensayo$_1$**	**Ensayo$_2$**	**Ensayo$_3$**	**$\bar{x}$ ± I.C**	**s**	**C.V**
0,0	6,46%	4,51%	5,90%	5,62%± 2,49%	1,00%	17,9%
0,5	6,34%	6,08%	6,27%	6,23%± 0,34%	0,13%	2,2%
1,0	6,78%	6,70%	8,13%	7,20%± 1,99%	0,80%	11,1%
1,5	6,52%	5,03%	7,61%	6,39%± 3,22%	1,30%	20,3%
2,0	6,06%	5,92%	6,39%	6,12%± 0,60%	0,24%	4,0%
3,0	4,30%	-	-	4,30%		

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n};\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-19: Detalle de concentraciones de vapor de agua en productos, fase II.

H_2O [%vol]						
S/C	**Ensayo$_1$**	**Ensayo$_2$**	**Ensayo$_3$**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	12,63%	10,32%	9,41%	10,79%± 4,12%	1,00%	17,9%
0,5	12,23%	8,51%	2,46%	7,73%± 12,25%	0,13%	2,2%
1,0	12,08%	17,00%	7,47%	12,18%± 11,84%	0,80%	11,1%
1,5	5,87%	19,89%	9,17%	11,64%± 18,21%	1,30%	20,3%
2,0	15,76%	20,95%	15,38%	17,36%± 7,73%	0,24%	4,0%
3,0	11,09%	-	-	11,09%		

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n}\,;\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-20: Detalle de cálculos de conversión de metano, fase II.

X_{CH_4} [%]						
S/C	**Ensayo$_1$**	**Ensayo$_2$**	**Ensayo$_3$**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	93,13%	92,85%	-	92,99% ± 1,80%	0,20%	0,2%
0,5	94,88%	97,93%	94,32%	95,71% ± 4,83%	1,95%	2,0%
1,0	85,39%	91,35%	93,78%	90,18% ± 10,72%	4,32%	4,8%
1,5	87,69%	92,09%	88,35%	89,38% ± 5,90%	2,37%	2,7%
2,0	84,61%	89,19%	95,05%	89,62% ± 13,00%	5,23%	5,8%
3,0	90,66%	-	-	90,66%		

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n}\,;\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-21: Detalle de cálculos de conversión de dióxido de carbono, fase II.

X_{CO_2} [%]						
S/C	**Ensayo$_1$**	**Ensayo$_2$**	**Ensayo$_3$**	$\bar{x}$ **± I.C**	s	**C.V**
0,0	38,50%	57,06%	43,85%	46,47% ± 23,73%	9,55%	20,6%
0,5	34,91%	37,58%	35,61%	36,04% ± 3,44%	1,39%	3,8%
1,0	25,25%	26,19%	10,43%	20,62% ± 21,96%	8,84%	42,8%
1,5	23,24%	40,78%	10,40%	24,81% ± 37,89%	15,25%	61,5%
2,0	24,19%	25,85%	19,98%	23,34% ± 7,52%	3,03%	13,0%
3,0	39,77%	-	-	39,77%		

$(I.C = t_{(0,05,n-1)} s/\sqrt{n}\,;\ C.V = (s/\bar{x}) \cdot 100)$

Tabla D-22: Detalle de cálculos de conversión de vapor de agua, fase II.

	X_{H_2O} [%]				
S/C	**Ensayo$_1$**	**Ensayo$_2$**	**Ensayo$_3$**	$\bar{x}$	s
0,0	0%	0%	0%	0%	0%
0,5	-67,42%	-16,46%	66,30%	-5,86%	67,5%
1,0	11,27%	-24,87%	45,12%	10,51%	35,0%
1,5	69,30%	-4,02%	52,05%	39,11%	38,3%
2,0	34,25%	12,59%	35,84%	27,56%	13,0%
3,0	65,46%	-	-	65,46%	-

Tabla D-23: Selectividad a hidrógeno y monóxido de carbono, cociente H/C, eficiencia térmica de reformado y tasa de retorno de energía según S/C, fase II.

	S/C					
Parámetro	**0,0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**3,0**
S_{H_2} [%]	25,6	35,2	35,1	35,4	49,6	44,3
S_{CO} [%]	42,2	55,1	58,9	62,5	81,3	43,5
H/C [-]	0,903	1,017	1,030	0,951	1,035	1,564
η_{tr} [%]	38,0	45,7	48,1	50,6	64,2	49,1
TRE [%]	38,0	35,4	36,4	37,3	46,3	34,0