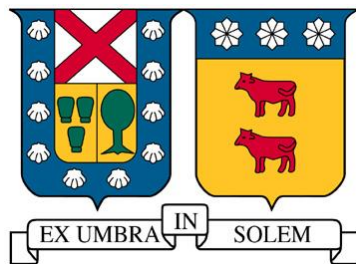


**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA**  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL  
VALPARAÍSO – CHILE



“REFORMADO DE BIOGÁS EN H<sub>2</sub>: OPERACIÓN DE UN REACTOR DE MEDIO POROSO CON BIOGÁS SINTÉTICO Y ADICIÓN DE VAPOR DE AGUA PARA ESTUDIAR SU EFECTO EN LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS”

**DANIEL ELÍAS MALUENDA REYES**

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
**INGENIERO CIVIL AMBIENTAL**

PROFESOR GUÍA

**DRA. LORNA GUERRERO**

PROFESOR CORREFERENTE

**DR. MARIO TOLEDO**

MARZO – 2018



## RESUMEN

En el marco de la investigación multidisciplinaria realizada en conjunto por los Departamentos de Ingeniería Mecánica e Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Técnica Federico Santa María, titulada “Producción de hidrógeno y biometano a partir de biogás proveniente de digestores anaeróbicos”, se realiza el trabajo presentado en esta memoria, que consistió en buscar la maximización de la producción de hidrógeno gaseoso a través del reformado de biogás sintético.

Los procesos de reformado consisten en cambiar la forma de un almacén de energía a otro, en este caso, de biogás a gas de síntesis, donde la capacidad combustible y energética de este último se relaciona directamente con el contenido de hidrógeno que contenga, por lo que el objetivo se centra en el estudio de la producción de hidrógeno en este proceso.

Se llevó a cabo un trabajo experimental que considera la combinación de tres tipos de reformado de combustible, que son: el reformado con vapor, reformado seco y de oxidación parcial; en un reactor unidireccional de medios porosos inertes (MPI) que, dispuesto en forma de lecho fijo, le confiere estabilidad al proceso mediante sus propiedades de transporte de energía y dispersión de los reactantes. El experimento se definió considerando como factores de interés, la relación de equivalencia ( $\phi$ ) y la cantidad de vapor en la alimentación (S/C), a través de un diseño factorial de experimentos 22 para generar posteriormente, un modelo matemático de superficie de respuesta. Los niveles de los factores que se definieron fueron:  $\phi = 1,5$  y  $2,5$ ; y S/C =  $1,0$  y  $2,0$ ; donde la preocupación fue de no alterar otros factores relevantes en el reformado para conducir de manera adecuada el análisis en torno a estos dos factores propuestos. De esto se estudió la conversión de reactantes a hidrógeno como variable objetivo.

A través de 12 corridas experimentales, compuestas de 3 réplicas de todas las combinaciones de tratamiento posibles entre los factores estudiados, se obtuvo un máximo de conversión de hidrógeno de 24,85% promedio en una alimentación con  $\phi = 1,5$  y S/C =  $1,0$  (combinación de tratamiento = -1,-1), es decir, en los niveles más bajos de los factores estudiados. Con un promedio de hidrógeno molecular en los productos para dicha combinación, de 8,7% en base seca.

A su vez, se generó un modelo matemático con un alto nivel de correlación,  $R^2_{ajustado} = 0,727$ ; que determinó una geometría más bien plana, sin la presencia de un máximo local que represente un óptimo para la operación y donde se concluye que, tanto la relación de equivalencia como el contenido de vapor de la alimentación afectan de manera negativa en la generación de hidrógeno en el gas de síntesis del triple reformado de biogás.

## Índice General

RESUMEN.....	1
Índice de figuras.....	4
Índice de Tablas .....	4
Capítulo 1: Introducción.....	6
1.1. Objetivo general.....	6
1.2. Objetivos específicos .....	7
Capítulo 2: Marco teórico .....	8
2.1. Biogás .....	8
2.1.1. Usos del biogás.....	9
2.1.2. Panorama mundial y local del biogás.....	12
2.1.2.1. Panorama mundial del biogás.....	12
2.1.2.2. Panorama local del biogás .....	13
2.2. Hidrógeno .....	16
2.2.1. Producción de hidrógeno.....	17
2.3. Combustión en Medios Porosos Inertes.....	18
2.3.1. Fundamentos de MPI. ....	18
2.3.2. Aplicaciones.....	19
2.3.3. Reformado de combustible.....	20
2.3.4. Parámetros de operación en el reformado con Medios porosos inertes. ....	22
2.4. Método de superficie de respuesta.....	23
2.4.1. Diseño factorial $2^2$ .....	24
2.4.1.1. Análisis estadístico y determinación de coeficientes del modelo.....	24
2.4.1.2. Prueba de hipótesis .....	27
2.5. Superficie de muestreo.....	29
2.5.1. Relación de equivalencia.....	29
2.5.2. Razón vapor/carbono.....	30
2.5.3. Niveles de los factores.....	32
Capítulo 3: Metodología.....	33
3.1. Equipos .....	34

3.1.1.	Reactor MPI .....	34
3.1.1.1.	Control de temperaturas en el reactor .....	35
3.1.2.	Caldera de vapor.....	36
3.1.3.	Medidores de flujo de reactivos .....	37
3.1.4.	Cromatógrafo de gases .....	38
3.2.	Materiales y reactivos .....	39
3.2.1.	Materia Prima: biogás sintético.....	39
3.2.2.	Comburente: aire .....	40
3.2.3.	Vapor de agua.....	40
3.2.4.	Medio poroso inerte .....	40
3.2.5.	Filtro de sílica.....	40
3.3.	Cálculo de flujos .....	41
3.4.	Fase experimental .....	43
3.4.1.	Protocolo de operación.....	43
3.4.2.	Experimentos previos.....	45
3.4.3.	Experimentos del diseño 2 <sup>2</sup> .....	46
3.5.	Mediciones y adquisición de datos .....	46
Capítulo 4: Resultados y análisis de datos .....		51
4.1.	Perfil de temperaturas .....	51
4.2.	Composición del gas producido.....	52
4.2.1.	Análisis gráfico: Efectos principales.....	53
4.2.2.	Superficie de respuesta de la composición.....	55
4.3.	Conversión a hidrógeno .....	56
4.3.1.	Determinación de la superficie de respuesta .....	57
4.3.2.	Incorporación del punto central.....	58
4.3.3.	Normalidad de residuales.....	59
Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones.....		61
5.1.	Conclusiones .....	61
5.2.	Recomendaciones.....	61
Capítulo 6: Bibliografía.....		63

## Índice de figuras.

Figura 1. Ejemplo de superficie de respuesta que representa la relación entre la proporción de zeolita y la temperatura de operación, y el porcentaje de germinación de clamidosporas, de un experimento. Fuente: Internet. ....	23
Figura 2. Esquema de instalación experimental del laboratorio. Fuente: Elaboración conjunta con la estudiante Lorena Espinoza (2017). ....	33
Figura 3. Esquema del reactor MPI. Elaboración propia. Medidas expuestas en mm. ....	35
Figura 4. Foto de reactor de MPI. DIMEC-USM. ....	35
Figura 5. Pantalla computacional de registro continuo de temperaturas. DIMEC-USM. ....	35
Figura 6. Adquisidor de temperaturas. DIMEC-USM. ....	35
Figura 7. Gráfica para la calibración del flujo de vapor, según el voltaje aplicado y la presión de trabajo. Función para una sola resistencia activa. Fuente: Realización del autor. ....	37
Figura 8. Foto de caldera fabricada para el experimento. DIMEC-USM. ....	37
Figura 9. Gráfico de curva de calibración elaborada para medición de hidrógeno según el método de análisis utilizado. ....	39
Figura 10. Gráfico de registro de temperaturas al momento de introducir el flujo de vapor, correspondiente a la operación con $S/C = 2,0$ . ....	45
Figura 11. Gráfico de resultados de la experimentación en fase previa. Resultados de la integral de la señal cromatográfica respecto de la razón de equivalencia. Operación con $S/C = 2,0$ . ...	46
Figura 12. Gráfica del efecto principal del factor $X_1$ , relación de equivalencia. ....	54
Figura 13. Gráfica del efecto principal del factor $X_2$ , razón de vapor. ....	54
Figura 14. Gráfica de la superficie de respuesta obtenida con el modelo de regresión lineal experimental. ....	57
Figura 15. Histograma de frecuencias de los residuales. ....	60

## Índice de Tablas

Tabla 1. Características generales del biogás. Fuente: MINENERGÍA (2011). ....	8
Tabla 2. Instalaciones de biogás operando, al año 2009. Fuente: Gamma Ingenieros, 2010. ....	14
Tabla 3. Proyectos de biogás en etapas de desarrollo en el año 2010. Fuente: Gamma Ingenieros, 2010. ....	16
Tabla 4. Tabla de análisis de varianza para el modelo de regresión. Fuente: Libro ‘Diseño y análisis de experimentos’, Montgomery, DC, 2004. ....	28
Tabla 5. Controladores de flujo y sus características de medición ....	38
Tabla 6. Flujos en ml, obtenidos para cada experimento por cada especie de reactante y el voltaje asociado a la operación de la caldera, según el flujo de vapor. ....	43
Tabla 7. Tabla estándar asociada al experimento, por triplicado. ....	48
Tabla 8. Tabla de resultados de temperaturas para cada tratamiento. ....	52

Tabla 9. Temperaturas promedio para cada combinación de tratamiento.....	52
Tabla 10. Resultados experimentales para la composición de hidrógeno.....	53
Tabla 11. análisis del efecto principal de la relación de equivalencia. ....	53
Tabla 12. Análisis del efecto principal de la razón de vapor. ....	54
Tabla 13. Resultados experimentales para la conversión de hidrógeno.....	56
Tabla 14. Promedios e intervalos de confianza de la conversión obtenida para cada combinación de tratamiento. ....	57
Tabla 15. Resultados de el punto central del dominio, medido en tres réplicas, por Lorena Espinoza según su diseño del experimento. ....	58
Tabla 16. Residuales generados con el modelo.....	59

## Capítulo 1: Introducción

En los tiempos que corren, se hace cada día más necesario encontrar nuevas fuentes energéticas que permitan diversificar la matriz de generación, con el fin de disminuir emisiones de gases contaminantes y de efecto invernadero, mejorar la relación de costos de las energías renovables no convencionales, frente a las no renovables y tradicionales, y dejar de utilizar combustibles fósiles que van en franco agotamiento dado el alto nivel de explotación que han experimentado estos recursos, principalmente, durante el siglo pasado.

Dos combustibles que hoy acaparan atención, pues cumplen con lo expuesto más arriba, son el biogás y el hidrógeno, que son el objeto de estudio de este trabajo.

El biogás es un gas combustible producido por la descomposición de la materia orgánica en ausencia de oxígeno, por lo que corresponde a un proceso que ocurre naturalmente, sin embargo, se debe tecnificar su producción para lograr un biogás que sea posible usar para combustible en las actividades humanas.

El hidrógeno, por su parte, corresponde a un combustible que tiene la característica de poseer una alta densidad energética (mayor que varios combustibles fósiles) y además su combustión se considera la más limpia, pues el producto de esa reacción es sólo vapor de agua y energía en forma de calor.

El proyecto multidisciplinario adjudicado entre los Departamentos de Ingeniería Mecánica e Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Técnica Federico Santa María sostiene que la incorporación de algún nivel de hidrógeno gaseoso en el proceso de digestión anaerobia puede generar como consecuencia, un biogás con mayor contenido en metano, lo que lo haría, automáticamente, un mejor combustible.

Es por eso, que una de las etapas de aquella investigación corresponde a la generación de hidrógeno a partir de biogás, para que, posteriormente se pueda realizar un proceso que considere la producción de biogás enriquecido en metano a través de la incorporación de hidrógeno en el proceso de digestión anaerobia, con el hidrógeno producido por el mismo biogás.

Es aquí donde, por parte del grupo de combustión de ingeniería mecánica, se propone que este proceso sea mediante el reformado de biogás en un reactor de medios porosos inertes, dada las propiedades que aporta este medio (en forma de lecho fijo) en el transporte de la energía del proceso y su consecuente, mejora de las eficiencias de las reacciones de combustión.

### 1.1. Objetivo general

Optimizar la producción de hidrógeno a partir del triple reformado de biogás sintético en un reactor de medios porosos inertes, estudiando y controlando los parámetros de relación de equivalencia y razón de vapor en la mezcla combustible.

## **1.2.Objetivos específicos**

- Operar reactor de medios porosos inertes y estudiar los parámetros de operación de un proceso específico de reformado de biogás.
- Realizar un diseño de experimentos que permita estudiar el efecto de los parámetros de operación en la producción de hidrógeno, y optimizar la conversión de hidrógeno del proceso.
- Realizar un análisis estadístico que permita sacar conclusiones tendientes a la optimización del proceso.
- Obtener un modelo empírico que represente la operación y ver cómo se ajusta con el fenómeno.

## Capítulo 2: Marco teórico

### 2.1. Biogás

El biogás es un combustible en estado gaseoso proveniente de la degradación anaeróbica o anóxica (en ausencia de oxígeno) de la materia orgánica producida por microorganismos que realicen este tipo de metabolismo.

Esta especie, se compone, entre otros gases, de metano como componente principal, que le atribuye su característica de combustible. Es decir, el poder calorífico del biogás depende principalmente, de su contenido de metano, y puede ser de entre 6,0-6,5 MWh/m<sup>3</sup> (MINERGI A *et al.*, 2011). La cantidad de metano que contenga, a su vez, depende de las condiciones de operación que se puedan controlar, como el tipo de materia orgánica usada como sustrato, la temperatura de degradación, el tiempo de residencia, y otros parámetros que se han estudiado que puedan afectar este proceso en una aplicación o, en concreto, que puedan maximizar su contenido, como las que se trabajarán en el marco del proyecto que considera la presente investigación. Por ejemplo, incorporar ciertos aditivos o realizar configuraciones de los reactores que permitan la recirculación del biogás u otras modificaciones con el fin de hacer del biogás producido, un gas rico en metano con la consiguiente mejora en su poder combustible.

En la Tabla 1, se pueden cotejar las características generales del biogás, fisicoquímicas y energéticas, entregadas por el Ministerio de Energía del gobierno de Chile, en El Manual del Biogás, desarrollado conjuntamente con organizaciones internacionales como la FAO, el PNUD y la *Global Environment Facility* (GEF).

Tabla 1. Características generales del biogás. Fuente: MINENERGÍA (2011).

<b>Composición</b>	55 – 70% metano (CH <sub>4</sub> ) 30 – 45% dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) Trazas de otros gases
<b>Contenido energético</b>	6,0 – 6,5 kW h m <sup>-3</sup>
<b>Equivalente de combustible</b>	0,60 – 0,65 l petróleo/m <sup>3</sup> biogás
<b>Límite de explosión</b>	6 – 12% de biogás en el aire
<b>Temperatura de ignición</b>	650 – 750°C (con el contenido de carbono mencionado)
<b>Presión crítica</b>	74 – 88 atm
<b>Temperatura crítica</b>	-82,5°C
<b>Densidad normal</b>	1,2 kg m <sup>-3</sup>
<b>Olor</b>	Huevo podrido (el olor del biogás desulfurado es imperceptible)
<b>Masa molar</b>	16,043 kg kmol <sup>-1</sup>

El interés en el biogás radica en que es un combustible considerado como “limpio y, ambientalmente, amigable” (Charisiou *et al.*, 2012) y, se considera como una fuente renovable de energía. De hecho, según las diversas legislaciones y políticas de gestión ambiental de los países donde existe producción de biogás (y se promueve, en muchos casos), se considera dentro del grupo de energías renovables no convencionales (ERNC). Lo mismo sucede en Chile.

Esto, puesto que proviene de la degradación anaerobia de la biomasa, que, si bien es un proceso que se da naturalmente, en su producción antropogénica -en diversas escalas, de doméstica a industrial-, la biomasa (materia prima) proviene de desechos de otros procesos productivos, como son: las aguas residuales industriales y domiciliarias, los residuos de los procesos silvo y agropecuarios, de la industria forestal, y otros tantos, donde también, en algunos casos no se requiere inocular poblaciones microbianas, dado que existen ya en esos residuos. Esto significa que el proceso de digestión anaerobia requiere casi únicamente, la materia orgánica digerible y una población microbiana que realice ese metabolismo; y sucede que, en ciertos casos, esa masa microbiana existe ya en la materia orgánica que se va a procesar.

Por otra parte, los residuos que genera corresponden a (i) una fracción semi sólida, acuosa, llamada digestato y (ii) una corriente gaseosa; el biogás. Es decir, por un lado, un residuo del proceso de digestión anaerobia corresponde ser el digestato que, dado su alto contenido de nitrógeno y, en menor medida, de otros nutrientes y la pequeña fracción orgánica que no se terminó de digerir en el proceso, se puede usar como una enmienda o abono de suelos, sin mayores dificultades en su tratamiento antes de ser vertido al suelo (Charisiou *et al.*, 2012).

Se puede decir, entonces, que el biogás proviene del tratamiento de materiales que, en el pasado, se consideraban residuos o desechos, valorizando la energía contenida en ellos (de manera natural, o en casos, energía que se añadió en procesos productivos pasados y remotos) y, genera, a su vez un subproducto como el digestato que puede ofrecer beneficios como mejorador de suelos.

### **2.1.1. Usos del biogás**

El biogás, se puede considerar como un gas compuesto de metano y dióxido de carbono, en razones promedio de 60/40 en peso, respectivamente, más el conjunto de trazas de otros gases como nitrógeno, anhídrido sulfuroso, amonio, dioxinas, vapor de agua, etc. Así, sus usos más comunes son, como combustible considerado como sustituto del gas natural y, por otro lado, para generar gas de síntesis (gas compuesto de H<sub>2</sub> y CO, del que se hablará más adelante), llamado así por ser un intermediario de la síntesis de otras especies como hidrocarburos en el proceso de Fisher-Tropsh® (Charisiou *et al.*, 2012).

- Biogás como combustible en ciclo combinado de potencia

Por las características ya mencionadas, el biogás puede desempeñarse como combustible en quemadores y hervidores fabricados para operar con gas natural o GLP, no así para otros tipos de quemadores gas combustible típicos del mercado.

Así pues, aquellos sistemas de generación de calor o vapor por combustión de alguno de esos combustibles tradicionales pueden ser sustituidos por biogás con este mismo fin. Se puede mencionar que, en promedio (la diferencia del biogás con el gas natural o el GLP, es que su composición y, por tanto, su rendimiento y funcionamiento es variable), la eficiencia del biogás para sistemas de generación eléctrica es del 30-40% y para producción de calor, de un 50% (Charisiou *et al.*, 2012).

Para esto hay que tener ciertos cuidados o consideraciones operacionales, en el caso que se use biogás como sustituto de alguna alternativa fósil, que en el caso de ser un equipamiento y una operación diseñada para biogás no son necesarias. Por ejemplo, la cantidad de aire (u otro oxidante usado) que deben ser diferentes según las relaciones estequiométricas que se dan, las presiones de operación, las líneas de suministro, etc.

Es posible que se pueda producir corrosión por el contenido de H<sub>2</sub>S y vapor de agua, por lo que debe operarse con un control de la temperatura en las líneas y equipos. Se sugiere que se mantenga siempre, por sobre los 250°C.

Bajo esta misma idea, pero considerando una menor escala, el biogás se puede usar en cocinas, calefactores u otros sistemas de generación de calor de tipo domiciliario.

- Biogás para combustible de motor

Para el caso de los motores que usan el sistema de ignición por chispa, el biogás nuevamente aparece como sustituto de combustibles como gas natural o propano. Incluso más, con pequeñas modificaciones, puede usarse para alimentar motores de gasolina o diésel. Tal es el caso de los motores Stirling®, que también pueden ser operados con biogás.

Es probable que el calor residual (pérdidas) producido en los motores de gas que se usa en sistemas de ciclo combinado o generación de vapor, no se pueda recuperar en operaciones específicas de irrigación o refrigeración. Aun así, el biogás se puede quemar en un motor de gas alternativo para producir energía mecánica, y en el caso que esto sea para la generación eléctrica, se han reportado eficiencias de conversión de 29-38% y el calor producido por el motor se puede recuperar en intercambiadores de calor.

Una cualidad es que, en motores de gas con chispa o motores diésel dual, se puede sustituir por biogás hasta con un 90% en peso, con una operación satisfactoria.

En las mejores combustiones logradas con biogás, se han reportado emisiones de NO<sub>x</sub> y CO menores a 500 ppm, utilizando entre 8 y 25 mbar, y removiendo hasta 1000 ppm de H<sub>2</sub>S. Usando microturbinas de gas (para menores temperaturas de combustión), se han visto menores niveles de emisión de NO<sub>x</sub>, incluso, versus turbinas de gran escala (Charisiou *et al.*, 2012).

- Biogás como combustible vehicular

En bastante menor medida, esta alternativa para el biogás en el sector de transporte, promete un alto potencial con interesantes consecuencias socioeconómicas. El biogás como combustible para transporte está siendo usado, entre otros países, por Suiza, Alemania o Suecia con una buena evaluación en su desempeño, siendo, además, estos países reconocidos en la vanguardia por el control y cuidado del medioambiente.

Las características técnicas del biogás, mostradas en todos los párrafos ya expuestos, sugieren que esta alternativa es real.

Sin embargo, la menor frecuencia de uso del biogás como combustible vehicular respecto de las otras alternativas radica, en mayor medida, a que el biogás crudo entrega algunas dificultades debido a bajos contenidos de metano en algunos casos y trazas de gases contaminantes que pueden disminuir el desempeño de los motores, que están fabricados para gas natural. Además de las regulaciones que posee el sector de transporte en cuanto a la emisión de gases contaminantes, donde se debe recurrir a ciertos avances tecnológicos, generan una complicación para la promoción del biogás como combustible vehicular (Charisiou *et al.*, 2012).

- Pilas de combustible de óxido sólido

Una alternativa novedosa y atractiva, sin duda, es la aplicación de biogás como combustible de pilas cerámicas de óxido sólido, donde muestra algunas ventajas incluso sobre el gas natural, por el hecho de ser un recurso renovable y libre de hidrocarburos (aparte del metano) como el propano, butano u otros; y contiene un alto contenido de CO<sub>2</sub> que actúa en este caso como agente reformador del metano del biogás.

Comúnmente en este tipo de pilas utiliza vapor de agua como agente reformador, por lo que se debe añadir un suministro de vapor, pero debido a la presencia del dióxido de carbono, se reduce el requerimiento de vapor de agua (con el consiguiente ahorro de energía), alcanzando eficiencias de 30-40% de conversión en energía eléctrica para pilas combustibles de óxido sólido cerámico, alimentadas con biogás (Charisiou *et al.*, 2012).

- Producción de otros combustibles: Biometano, biogás comprimido, biohidrógeno, gas de síntesis

Dada la cantidad de metano en el biogás y su poder calorífico, una alternativa relevante es limpiar o remover aquellas trazas de gases que sean perjudiciales para inyectar en cámaras de

gas natural, y luego remover el CO<sub>2</sub> tanto como se pueda, hasta alcanzar un contenido de CO<sub>2</sub> de 1 a 3% en el biogás, que en ese nivel ya se considera biometano.

Otra alternativa, es convertir el biogás en biohidrógeno, como es, en cierto sentido, el caso de este estudio. Sin embargo, antes ya se había desarrollado un método para este proceso llamado, ciclo de oxi-reformado y descarbonización en celda combustible (ORFC) para el biogás, que produce una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono que luego debe ser separada, según su uso posterior.

Finalmente, se debe mencionar como alternativa de uso del biogás, el gas de síntesis, que corresponde a una mezcla gaseosa de hidrógeno molecular y monóxido de carbono, que sirve como intermediario en la síntesis de hidrocarburos, mediante el Proceso de Fischer-Tropsch, u otro tipo de insumo químico de relevancia industrial. El uso del gas de síntesis en los diferentes casos mencionados, va a depender de la relación que exista entre las composiciones H<sub>2</sub>/CO (Charisiou *et al.*, 2012). Por lo general, este compuesto se obtiene a través de los procesos llamados de reformado de combustible, en este caso, biogás.

El producto obtenido en los experimentos de este estudio es, en efecto, gas de síntesis, donde la preocupación será favorecer el proceso hacia la producción de hidrógeno por sobre el monóxido de carbono.

## **2.1.2. Panorama mundial y local del biogás**

### **2.1.2.1. Panorama mundial del biogás**

Según el reporte global del estado de las energías renovables de este año, elaborado por la Red Mundial de Energías Renovables para el siglo 21 (su sigla en inglés, REN21), el biogás figura como combustible con cierta proyección, sólo en el sector de transporte, dada la infraestructura para gas natural de los vehículos, como combustible de complemento, especialmente en Europa. Sin embargo, este sector sólo cuenta con un 4% de su matriz, proveniente de ERNC, donde los biocombustibles líquidos son los protagonistas. Sin embargo, este sector de la economía está presentando un viraje de su investigación y desarrollo, destinado a integrar la electricidad, la que puede aportar, a su vez, una matriz productiva de ERNC.

El sector de electricidad es el que más aporta: a través de su generación mediante ERNC, donde, al 2015-2016, la capacidad de la energía renovable fue capaz de abastecer el 23,7% de la electricidad mundial (REN21, 2017), principalmente en manos de la energía eólica y solar (fotovoltaica y de concentración de calor).

Por último, en el sector de climatización (calentamiento y enfriamiento), que presenta un 8% de su generación a partir de energías renovables, ésta recae, principalmente, en la combustión de biomasa y, en menor medida, en energía solar y geotérmica.

En general, las políticas actuales, a nivel mundial, no promueven el uso específico de biogás. Sin embargo, tras el acuerdo de París, el reporte de REN21 propone que una política de producción distribuida de la energía es necesaria por sobre la generación en mega centrales, que tienen la hegemonía productiva, para así solucionar el problema de 1,2 mil millones de personas en el mundo que no tiene acceso a electricidad, concentrada en zonas rurales y países subdesarrollados (REN21, 2017). La relación entre la necesidad de aumentar la cobertura y la necesidad de distribuir la producción de energía y los objetivos del Acuerdo de París (2015), confiere una realidad ventajosa para el crecimiento del uso de biogás, sobre todo en los lugares que tengan algún nivel de actividad ganadera o agrícola.

En cuanto a la distribución del consumo energético, en relación con las ERNC y, específicamente al biogás, se tiene que, al final del 2014, el consumo mundial de energía se distribuyó de la siguiente manera: 78,3% de combustibles fósiles; 19,2% de energías renovables y 2,5% en energía nuclear. Del total de ese consumo energético, sólo el 0,8% fue generado en biocombustibles, donde la hegemonía la tienen aún los biocombustibles líquidos (REN21, 2017).

Los cinco países líderes con instalaciones de biogás corresponden a: China, India, Nepal, Vietnam y Bangladesh (desde 43 millones en China, hasta 37 mil en Bangladesh), destinada a la producción de electricidad o para uso directo. A estos países, le siguen miembros de la comunidad europea, como Alemania y Francia, principalmente (REN21, 2017).

En resumen, las políticas del mundo, en cuanto al sector energético promueven principalmente al sector eléctrico en cuanto a generación mediante tecnologías renovables, pues el sector de transporte y térmico, aún poseen mayor inversión e incentivos para los combustibles fósiles por sobre las ERNC, lo que las pone en una desventaja comparativa en el tema de costos.

#### **2.1.2.2. Panorama local del biogás**

En Chile, la historia del biogás es muy corta, por lo que este combustible ha presentado una evolución considerable en los últimos años, con relevancia política recién a partir del presente siglo.

Para el año 2010, la Comisión Nacional de Energía de Chile, elabora un informe de antecedentes y prospectivas para biogases combustibles en Chile, considerando las variables energéticas, de sustratos, y los actores económicos, políticos y sociales para el desarrollo de estas tecnologías.

Al año 2009, se registraron más de 20 instalaciones de biogás que producen más de 200 millones de m<sup>3</sup> al año (Gamma Ingenieros, 2010), pero se puede observar en la Tabla 2, la mayor parte del volumen captado se quema en antorchas con motivos de obtener bonos de carbono (por no emitir al ambiente ese biogás producido) y, por lo tanto, no se aprovecha como insumo energético. El volumen de biogás que se quema en antorchas asciende aproximadamente a 165 millones de m<sup>3</sup> al año.

Tabla 2. Instalaciones de biogás operando, al año 2009. Fuente: Gamma Ingenieros, 2010.

INSTALACIÓN Y SUSTRATO	GENERACIÓN DE BIOGÁS (miles de m <sup>3</sup> /año)	INVERSIÓN (US\$)	USOS DEL BIOGÁS
<b>RELLENOS SANITARIOS Y VERTEDEROS</b>			
Consortio Santa Marta S.A.	36.500	2.000.000	Combustión en antorcha
Vertedero El Molle	13.000	1.500.000	Combustión en antorcha
Relleno Sanitario Colihues La Yesca	12.5020	s/i	Combustión en antorcha
Vertedero Municipal Lagunitas	s/i	s/i	Combustión en antorcha
Relleno Sanitario Santiago Poniente	10.000	s/i	Combustión en antorcha
Relleno Sanitario Copiulemu	5.256	1.600.000	Combustión en antorcha
Vertedero El Empalme	2.453	1.200.000	Combustión en antorcha – Autoconsumo en E. térmica
Vertedero de Coronel	7.796	1.400.000	Combustión en antorcha
Loma Los Colorados	65.700	N/A	Combustión en antorcha
Relleno Sanitario El Panul	5.256	2.000.000	Combustión en antorcha
Lepanto	s/i	s/i	
<b>PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS</b>			
La Farfana	19.000	2.000.000	Materia prima para producción de gas de ciudad
Essbio S.A.	1.825	N/A	Combustión en antorcha
El Trebal	s/i	s/i	
<b>PURINES Y ESTIÉRCOL AVÍCOLA</b>			
Agrícola Súper Ltda. (7 instalaciones)	20.780	10.500.000	Combustión en antorcha – Autoconsumo en E. Térmica
<b>AGROINDUSTRIAS</b>			
Cervecera CCU Chile Planta Temuco	569	272.727	Autoconsumo en E. térmica
Mafrisur	260	1.000.000	Combustión en antorcha
Viña Francisco Aguirre	31	s/i	Combustión en antorcha
<b>DESECHOS AFC</b>			
Coltauco	s/i	s/i	Autoconsumo
Empedrado	s/i	s/i	Autoconsumo
<b>Total</b>	<b>200.117</b>	<b>23.472.727</b>	
<b>Total con quema en antorcha</b>	<b>165.861</b>		

Sin embargo, en estas primeras instalaciones registradas en Chile, existen algunas de ellas que se pueden considerar como pioneras, pues utilizan el biogás como combustible o, mejor dicho, como un elemento de calor residual valorable en sus actividades, para autoconsumo térmico, para consumo doméstico (agricultura familiar campesina) e incluso, se puede ver en la tabla 2

que la instalación de la PTA La Farfana, valoriza su biogás producido como materia prima para Metrogas® para elaboración de gas de ciudad.

Es decir, al año 2010 existirían unas pocas instalaciones de biogás iniciadoras en la valorización del biogás como combustible, después que se consideraba sólo como un desecho de sus actividades.

Por otra parte, el informe citado sugiere una cantidad potencial de producción de biogás para el país, considerando la existencia total de sustratos para producción de biogás; el potencial bruto, y también, considerando la cantidad de sustrato factible (en cuanto a su dispersión y usos alternativos) para la producción de biogás en el escenario de la época; el potencial factible.

Si bien se estima que el potencial bruto de biogás en Chile era del orden de los 2.500 millones de m<sup>3</sup>/año, el potencial factible ascendía, en promedio, a 1.170 millones (Gamma Ingenieros, 2010). Asimismo, el informe estima que el potencial factible estimado para el año 2019, será de 1.807 millones de m<sup>3</sup> de biogás en el año.

En esos mismos años, la visión del biogás en la industria empieza a dar un giro a la generación de energía en desmedro del uso como calor residual que era el paradigma del momento, según el registro mostrado en la tabla anterior.

Esto se evidencia en el ingreso de proyectos a etapas de desarrollo, tal como se muestra en la tabla 3.

Considerando este escenario, se puede concluir que, hasta ese año, el desarrollo del biogás fue obra de actitudes aisladas y de vanguardia, más que ser producto de una visión nacional de la industria y el sector público. De hecho, la Comisión Nacional de Energía (2010) plantea que los actores principales en ese incipiente desarrollo eran grupos de investigadores de distintas universidades, en lo técnico, y los principales actores del financiamiento de los proyectos eran CORFO y CONICYT.

En la actualidad, el biogás ha ido siguiendo el camino que se muestra en las prospecciones descritas. Así es como, en enero del 2016, se registraron 48 MW de generación eléctrica a partir de biogás en operación, de los cuales 8 MW se encuentran con su RCA aprobada (CIFES, 2016).

La situación de las ERNC a comienzos del 2016 era de 2.351 MW de capacidad instalada conectada a los sistemas interconectados de electricidad, lo que equivale a un 11,70% de la capacidad instalada total en Chile. Con los proyectos que en la misma fecha se encontraban con su RCA aprobada y con el inicio de sus operaciones hasta octubre de 2017, se estima que se

completará un total de 2.815 MW de potencia instalada interconectada, en ERNC (CIFES, 2016).

Del total de energía consumida en 2016, 17 GWh fueron producidos a partir de biogás, completando un 2,58% del total de ERNC en esta labor (CIFES, 2016). El biogás aún se encuentra en el último lugar de las tecnologías de generación eléctrica, pero hoy en día su contribución ya está al nivel de ser relevante en las estadísticas y seguirá creciendo.

Tabla 3. Proyectos de biogás en etapas de desarrollo en el año 2010. Fuente: Gamma Ingenieros, 2010.

PRODUCCIÓN DE BIOGÁS Y SUSTRATO	GENERACIÓN DE BIOGÁS (miles de m <sup>3</sup> /año)	INVERSIÓN (US\$)	USOS DEL BIOGÁS	ESTADO DEL PROYECTO
<b>RELLENOS SANITARIOS Y VERTEDEROS</b>				
Relleno Sanitario El Retamo – KDM S.A.	5.488	1.941.345	Generación de E. Eléctrica	Factibilidad
Relleno Sanitario El Guanaco	10.092	2.421.307	Generación de E. Eléctrica	Factibilidad
Gas Sur S.A.	10.512	2.200.000	Combustión en Antorcha	Ing. Conceptual
Morrompulli				Postergado
<b>PURINES Y ESTIÉRCOL AVÍCOLA</b>				
Agrícola Tarapacá Ltda.	4.015	1.800.000	Generación de E. Térmica	En construcción
Sopraval S.A.	s/í	s/í	Generación de E. Eléctrica	Factibilidad
Cooperativa Eléctrica Osorno Ltda.	s/í	N/A	Generación de E. Eléctrica – E. Térmica – Cogeneración	Ing. Básica
SEPADE	104	185.000	Generación de E. Eléctrica	En desarrollo
HBS				En construcción
Same				Terminado
<b>AGROINDUSTRIAS</b>				
Prunesco S.A.			Combustión en antorcha	En construcción
Cervecera CCU Chile Ltda.	2.190	2.000.000	Generación E. Térmica	Ing. de detalle
Agroorgánicos Mostazal	3.483	3.500.000	Generación E. Térmica - Cogeneración	Ing. de detalle
<b>PLANTACIONES DE TUNAS</b>				
Codelco Salvador				En proyecto
Codelco Ventanas				En proyecto
Coenergy				En proyecto
<b>TOTAL</b>	<b>35.889</b>			

## 2.2.Hidrógeno

El hidrógeno, también llamado dihidrógeno o hidrógeno molecular, de símbolo H<sub>2</sub>, corresponde al enlace de dos átomos de hidrógeno, el primer elemento de la tabla periódica que, en

condiciones normales, es un gas incoloro, inodoro e insípido, de alto poder calorífico y explosivo.

El átomo de hidrógeno es el más simple que se conoce, compuesto de un núcleo con un protón y un electrón (en su isótopo más abundante en la naturaleza, cerca del 99,98% del elemento), de peso atómico igual a 1,00797 g/mol.

En la industria, el hidrógeno juega un papel importante, principalmente en la síntesis de amoníaco y cada vez más, en procesos de la industria de los combustibles fósiles e hidrocarburos. Es decir, un uso emblemático en este tema es para el proceso de *hydrocracking* en la refinación de petróleo y, también se usa como insumo para la síntesis de hidrocarburos (como se hace con el gas de síntesis, del que se hablará más adelante). También destaca su uso en la hidrogenación catalítica de aceites vegetales líquidos insaturados para obtener grasas sólidas.

Sin embargo, hoy en día, la característica del hidrógeno que está cobrando relevancia global, es su alto poder calorífico que alcanza, casi los 120 MJ/kg como valor de poder calorífico inferior (Bollini *et al.*, 2013), lo que equivale a aproximadamente 3 kWh/Nm<sup>3</sup> de gas de hidrógeno. Entonces, surge a modo de alternativa como combustible de alta energía, por lo que se están desarrollando tecnologías para la combustión de hidrógeno, tanto para transporte (terrestre y aéreo, principalmente) como para la generación de electricidad.

Banerjee *et al.* (2016) sostiene que, si bien, el principal ámbito futuro de uso del H<sub>2</sub>, es el combustible para transporte en celdas de combustible, en la actualidad se usa principalmente para alimentar refinerías de petróleo e industria química.

He aquí la importancia de este compuesto que está presente naturalmente como tal y, también como átomo, presente toda la materia orgánica del planeta. Sin embargo, el objetivo de este trabajo y de la investigación en la que se desarrolla, es la producción de hidrógeno para añadir al proceso de digestión anaerobia y así producir biometano o un biogás rico en metano con mejor poder calorífico y combustible. Es decir, un nuevo uso en desarrollo para este valioso producto, por lo que no se ahondará más profundamente en la realidad del hidrógeno combustible, que parece ser el tema que más capta las miradas de la comunidad internacional de la industria y la política.

### **2.2.1. Producción de hidrógeno**

A la fecha, el 96% de la producción mundial de hidrógeno proviene del reformado de combustibles fósiles, como carbón, por ejemplo (Banerjee *et al.*, 2016).

En general, el hidrógeno molecular proviene del reformado de: carbón (gasificación), gas natural (oxidación parcial o reformado con vapor) y de nafta; también se produce por descomposición biológica de biomasa o por electrólisis de agua. En un nivel emergente y en

desarrollo, se están promoviendo métodos de rompimiento por altas temperatura (como, por ejemplo, la conversión térmica de energía de océanos, OTEC, por sus siglas en inglés), de fotoelectrólisis, procesos biológicos, entre otros de vanguardia.

Por lo tanto, la forma de producir hidrógeno preponderante en la actualidad, son los métodos de reformado de diferentes combustibles fósiles, desde carbón, hasta el gas natural, e incluso con el petróleo y sus combustibles derivados.

Por esto, y por ser el proceso estudiado en este trabajo, se profundizará en estos procesos de reformado, en el siguiente capítulo de este informe, acerca de los medios porosos inertes (MPI), donde tienen lugar las reacciones que caracterizan el proceso.

## **2.1. Combustión en Medios Porosos Inertes (MPI)**

### **2.1.1. Fundamentos de MPI.**

La combustión en medios porosos inertes corresponde a la operación de la combustión donde el frente de reacción o la llama se confina en un quemador relleno de un lecho fijo compuesto de un material de ciertas características de transporte y resistencia térmica que no interactúa en la reacción química con los reactivos. Por lo tanto, resulta ser una combustión heterogénea, puesto que este medio es un material sólido y la reacción ocurre en fase gaseosa, ya sea, por la utilización de combustibles gaseosos, líquidos o sólidos. También se le llama combustión filtrada.

Este tipo de combustión difiere significativamente del sistema de llama libre (más clásico en la tecnología de la combustión) u homogénea, pues corresponde a un proceso autogobernado de recuperación de calor debido a los siguientes factores: 1) el desarrollo de la superficie interna del sólido hace más eficiente la transferencia de calor entre el combustible y el medio sólido, y 2) la dispersión del flujo de reactantes a través del medio, aumenta la difusión efectiva y la transferencia de calor entre las fases (Mujeebu *et al.*, 2009).

Con estas características, se dice que se activa el método interno de recuperación de calor y, por lo tanto, así se asegura una mayor estabilidad en un mayor rango de velocidad de reactantes, de razones aire/combustible y potencias de carga.

Con esto, se puede decir que las principales características de combustión en MPI son, la alta relación de quemado, el incrementado rango dinámico de potencias y la extensión del límite de inflamabilidad (sobre todo para mezclas pobres en combustible), respecto de lo que ocurre la operación con llama homogénea (Mujeebu *et al.*, 2009).

La combustión en medios porosos consiste en que la mezcla combustible/comburente en estado gaseoso, fluye a través de la matriz sólida produciendo una interacción entre la reacción química exotérmica y el medio poroso, en una llama heterogénea.

Este fenómeno se ha dividido en dos enfoques principales: llama estacionaria y llama transciente. La llama estacionaria corresponde, generalmente, a la que se usa en casos de quemadores radiantes o de superficie y corresponde a un frente de combustión de posición fija. En cambio, la llama transciente se genera cuando el frente se propaga libremente a través del medio poroso, aguas arriba o aguas abajo, según el flujo de energías en el medio.

El proceso de llama transciente se basa en el fenómeno de exceso de entalpía, que básicamente dice que se pueden alcanzar temperaturas mayores a las correspondientes del proceso adiabático, si se utiliza el calor de los productos de la combustión para calentar los reactantes (Mujeebu *et al.*, 2009), cuestión que se viene desarrollando desde ya 50 años.

Sin embargo, se ha estudiado que, en una operación de este tipo, se puede estabilizar la llama en alguna posición, lo que se controla a través del número de Pecklet,  $Pe$ :

$$Pe = \frac{S_L d_m C_p \rho}{k} \quad (1)$$

Donde  $S_L$  corresponde a la velocidad laminar de la llama,  $d_m$  es el diámetro equivalente del promedio del espacio hueco del material poroso y las variables térmicas son las correspondientes a las propiedades de la mezcla. Se sostiene que si el  $Pe < 65$ , entonces la llama se estabilizará en un sitio.

Se ha investigado una amplia gama de materiales que se pueden usar como medio poroso inerte, pero los más comunes son  $Al_2O_3$  y  $ZrO_3$  porque presentan resistencia a altas temperaturas, lo que se considera más que necesario, dadas las temperaturas que se alcanzan en este tipo de procesos.

### 2.1.2. Aplicaciones.

Los usos de la combustión filtrada van desde, los usos clásicos de la combustión para el transporte o la industria, hasta aplicaciones relacionadas con la ingeniería ambiental y de la industria química.

Mujeebu *et al.* (2009) muestran las aplicaciones que han tenido un vasto desarrollo, las que se enumeran a continuación:

- Motores de combustión interna.
- Turbinas de gas y propulsión.
- Intercambiadores de calor.
- Recuperación de gas y aceite.
- Iluminación.

- Producción de hidrógeno.
- Conversión termoeléctrica y ciclos de potencia y combinados.
- Combustión con combustibles de Cv bajo.
- Combustibles sólidos y de polvo.
- Síntesis de HCl
- Oxidación de compuestos orgánicos volátiles.

Hay otras aplicaciones, que se encuentran aún en vías de desarrollo, donde, en general, tiene que ver con procesos de combustión mejorada.

### 2.1.3. Reformado de combustible.

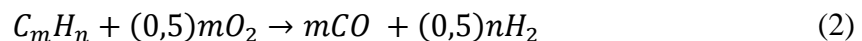
Como ya fue expuesto anteriormente, una de las fuentes mayoritarias de producción de hidrógeno corresponde a la producción a través del proceso de reformado o gasificación, principalmente, de combustibles fósiles como el carbón o el gas natural.

Reformado de combustible quiere decir, cambiar la forma o el almacén de un volumen de energía, por ejemplo, la energía contenida en el carbón, a través de su reformado, se obtiene como producto el gas de síntesis que será una nueva forma fisicoquímica de la cantidad de energía original. En el caso del carbón, por ser un combustible sólido, este proceso recibe, también, el nombre de gasificación de carbón.

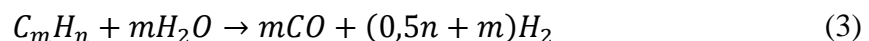
Este proceso ocurre a través de reacciones químicas que permiten separar el contenido de carbono de los combustibles fósiles y el contenido de hidrógeno, característicos de los combustibles tipo hidrocarbonados.

Entrando al área chica de este tema, se puede mencionar que, en norma general, se utilizan como métodos más célebres, el reformado mediante oxidación parcial de combustible y el reformado con vapor de agua, que se muestran a continuación:

- Reacción de oxidación parcial:

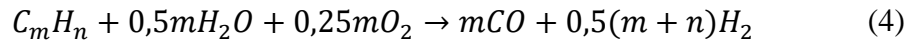


- Reacción de reformado de con vapor:



Estas reacciones generan un gas de síntesis con composición de variable de CO e H<sub>2</sub> y tienen características que han permitido que se haya desarrollado un proceso de complemento entre ellas, dadas sus características. Por ejemplo, la primera reacción corresponde a una reacción altamente exotérmica y la reacción con vapor es una reacción endotérmica, por lo que este hecho ha devenido en un proceso combinado llamado reformado autotérmico, que se puede resumir de esta forma:

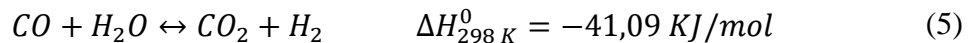
- Reformado autotérmico:



Además del análisis termodinámico que habla del complemento entre los requerimientos energéticos, otra ventaja de combinar estos mecanismos es el hecho de que la adición de vapor al sistema de reformado puede desplazar la reacción favoreciendo más la producción de hidrógeno, respecto del monóxido de carbono que se genere y, por otra parte, sucede que muchas de estas operaciones se llevan a cabo en la industria con el uso de catalizadores y el vapor ayuda a evitar la formación y deposición de hollín en la superficie de los catalizadores (Izquierdo *et al.*, 2012) evitando pérdidas de superficie efectiva catalítica y envenenamiento.

Aquella idea de que la adición de vapor mejora la conversión de reactantes en hidrógeno se entiende con el hecho de que el vapor de agua es una especie química precursora de hidrógeno por sus elementos constituyentes, pero el vasto estudio de este proceso ha devenido en descubrir una reacción secundaria que ha cobrado mucha atención a la hora de producir mejores cantidades de hidrógeno. Esta reacción se llama *water gas shift reaction* (WGSR) y se produce con el gas de síntesis producido, usando como reactivo el monóxido de carbono del mismo:

- Reacción de cambio de gas de agua:

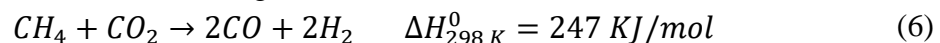


Es decir, una reacción que usa el CO generado, como intermediario para producir hidrógeno con la incorporación de vapor, por ende, puede ser importante considerar el hecho de realizar una segunda etapa que favorezca sólo esta reacción, luego de una primera etapa de reformado, como lo han hecho varios de los trabajos consultados en la bibliografía.

Además, esta es una reacción catalítica con catalizadores que pueden ser metálicos u óxidos metálicos que participan en la reacción como reactivo de óxido-reducción (Smith *et al.*, 2010) y tiene características de cinética con requerimientos de temperatura diferentes de lo que se puede controlar con el reformado autotérmico.

Otra reacción de reformado desarrollada, relevante en este caso, es el reformado seco, que utiliza el dióxido de carbono como agente oxidante del hidrocarburo o combustible por procesar. El biogás es un gas compuesto de metano y dióxido de carbono, que, de manera natural son los reactivos de esta reacción, según la ecuación que se muestra a continuación:

- Reformado seco de metano (biogás):



El reformado seco, es una reacción que, dada las reacciones que ya se mencionaron, se producirá espontáneamente, por el hecho de que el biogás considera una cantidad de 2/5 del volumen del biogás alimentado en el proceso, por lo que no se puede dejar de considerar.

En resumen, considerando la alimentación de reactantes con biogás, se podría considerar una reacción de reformado global del sistema, de la siguiente manera:



#### 2.1.4. Parámetros de operación en el reformado con Medios porosos inertes.

Para caracterizar los procesos de reformado, en su operación, se utilizan parámetros especiales que sirven como medidas de comparación entre procesos y, de escalamiento de operaciones. Estas se muestran a continuación:

##### Velocidad de filtración

La velocidad de filtración  $u_f$  se obtiene al dividir la velocidad lineal del gas por la porosidad del medio poroso:

$$u_f = \frac{u}{\epsilon} = \frac{Q}{A * \epsilon} \quad (8)$$

Donde Q es el caudal volumétrico de mezcla, A es el área transversal al flujo de la mezcla y  $\epsilon$  es la porosidad del medio poroso, medida en fracción o porcentaje.

##### Relación de equivalencia

Corresponde a una medida del aire estequiométrico (considerando la reacción de combustión completa del combustible) versus el flujo de aire real de operación:

$$\phi = \frac{\dot{V}_{a,e}}{\dot{V}_a} \quad (9)$$

El valor de razón de  $\phi = 1$  significa que se trabaja con el flujo estequiométrico exacto, pero si este parámetro es mayor a la unidad, significa que se está en frente de una operación con defecto de aire o lo que se llama comúnmente, mezcla rica en combustible.

Viene siendo un parámetro inverso al usado en combustión,  $\lambda$ , que se usa para operaciones que generalmente utilizan condiciones de exceso de aire, frente al requerido estequiométricamente para la combustión completa.

## 2.2. Método de superficie de respuesta

Los métodos de superficie de respuesta corresponden a un grupo de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para optimizar la respuesta de algún proceso que recibe influencias de diferentes variables, como es el caso del objetivo presentado acá.

A partir de la aplicación de estos métodos, la variable estudiada (respuesta) generará una superficie de respuesta cuya expresión matemática se puede representar como sigue:

$$y = f(X) + \varepsilon \quad (10)$$

Donde  $X$  representa el vector de variables independientes,  $\varepsilon$  es el factor asociado a los errores aleatorios, e 'y' resulta ser la variable respuesta estudiada y, posteriormente optimizable, a partir de la superficie de respuesta generada que, gráficamente, se vería como la Figura 1.

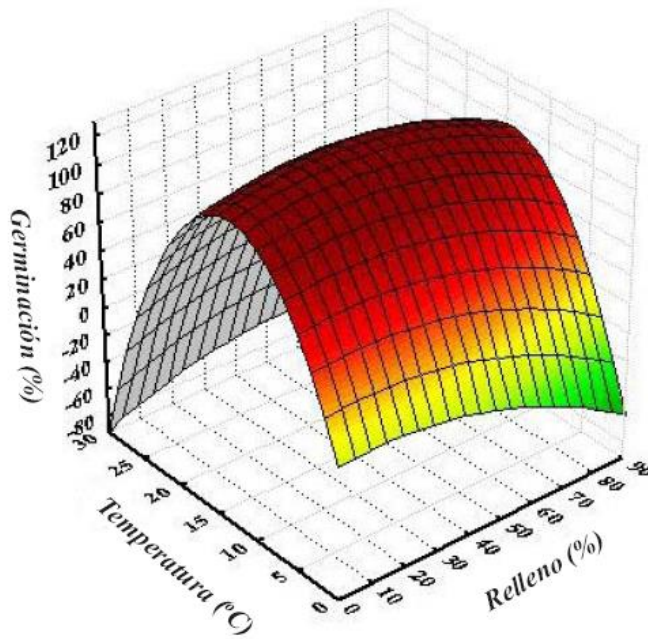


Figura 1. Ejemplo de superficie de respuesta que representa la relación entre la proporción de zeolita y la temperatura de operación, y el porcentaje de germinación de clamidosporas, de un experimento. Fuente: Internet.

La relación entre la variable dependiente y los factores estudiados pueden ser de primer, segundo o mayor orden, pero es desconocida. Entonces para conocer esa relación es necesario encontrar una aproximación funcional entre  $X$  e  $y$ , que en este caso se obtendrá a partir de la función de regresión de datos obtenidos experimentalmente, dado el diseño de experimentos escogido (Montgomery, 2004).

### 2.2.1. Diseño factorial 2<sup>2</sup>

En el caso en que se desea estudiar el efecto o relación que tienen alguno o más factores en un proceso cualquiera, una alternativa útil, es la aplicación de un diseño de experimentos factorial. Es decir, se estudian la cantidad de factores que se quieran analizar para una respuesta determinada en diferentes niveles, que pueden ser; cuantitativos, cualitativos, del tipo presencia o ausencia, etc.

En el caso del diseño factorial 2<sup>2</sup>, significa que se estudia el efecto de dos factores, A y B, en una variable de interés, con dos niveles diferentes en cada factor. Por lo tanto, así se generan corridas de experimentos igual al número de combinaciones entre los niveles de los factores. En este caso 2<sup>2</sup> experimentos por cada réplica.

Si se desean observar más parámetros de interés en la respuesta esperada, por ejemplo, n factores, el diseño de experimento factorial completo requiere de 2<sup>n</sup> corridas de experimentos por cada réplica para observar todas las combinaciones posibles. En el caso de que se requieran numerosas corridas de experimentos, se recurre a diseños de experimento factorial fraccionado, pero este no es el caso.

Finalmente, se debe observar que por lo general se requiere más de una medición para validar algún resultado experimental. En el caso del diseño factorial de experimentos, las réplicas también cobran importancia puesto que permiten estimar el término asociado a los errores aleatorios de la relación matemática mencionada antes,  $\varepsilon$  (Montgomery, 2004).

#### 2.2.1.1. Análisis estadístico y determinación de coeficientes del modelo

El modelo de regresión que se aplicará, dado el diseño del experimento realizado, será un modelo lineal, pero con el detalle que existirá un término que relaciona la interacción entre las variables estudiadas para la respuesta medida y, luego, optimizada.

Originalmente, el modelo que se busca obtener es de la siguiente forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad (11)$$

Donde:

y: respuesta esperada, porcentaje molar de conversión de reactantes en hidrógeno molecular.

$\beta_0$ : estimación de la media poblacional (normalmente,  $\hat{\mu}$ ) de la superficie de muestreo estudiada.

$\beta_i$ : estimación del efecto individual de variar una unidad del factor i estudiado.

$\beta_{12}$ : estimación del efecto de la interacción entre los dos factores estudiados en la operación.

$\varepsilon$ : estimación del error aleatorio concurrido en las mediciones.

Sin embargo, y para utilizar métodos estadísticos relacionados con modelos de regresión de primer orden o lineales, se utilizará el siguiente reemplazo:

$$x_1x_2 = x_3; \beta_{12} = \beta_3 \rightarrow y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \varepsilon \quad (12)$$

Así, entonces, se tiene un modelo de primer orden para la superficie de respuesta que se espera, donde hay que tener presente la transformación realizada en el tratamiento de los datos para no perder o distorsionar la información final.

Ahora, luego de tomadas las mediciones del diseño de experimentos, viene el procedimiento para la estimación de los parámetros del modelo, enumerados recientemente, donde se utiliza el método de los mínimos cuadrados (Montgomery, 2004).

Esta idea consiste en minimizar la suma de los cuadrados de los errores, que se expresa como función:

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 \quad (13)$$

$$= \sum_{i=1}^n \left( y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2 \quad (14)$$

En esta notación, el subíndice i corresponde a la i-ésima respuesta observada, y el subíndice j corresponde al factor j-ésimo.

Donde los regresores o parámetros del modelo, deben satisfacer

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta_j} \right|_{\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2, \dots, \hat{\beta}_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \hat{\beta}_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij} \right) x_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (15)$$

Esta operación se simplifica, utilizando variables (y operaciones algebraicas) matriciales. Digamos, el modelo de regresión se puede escribir de manera matricial

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (16)$$

Donde

$$\begin{aligned}
y &= \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix}, & X &= \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \\
\beta &= \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \dots \\ \beta_k \end{bmatrix}, & \varepsilon &= \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \dots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{17}$$

En este caso, por utilizar un diseño factorial, la matriz de variables independientes X, se utiliza con variables codificadas que toman el valor -1 ó 1 según el nivel en que se disponga la variable en dicha observación. Esto se verá en concreto al disponer los datos en la tabla estándar del diseño de experimentos que se muestra más adelante, al ordenar los datos experimentales.

Es así pues, que mediante operaciones matriciales de la minimización de cuadrados del error aleatorio mostrado, se obtiene el estimador de  $\beta$  (Montgomery, 2004)

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \tag{18}$$

Finalmente, el modelo ajustado queda

$$\hat{y} = X\hat{\beta} \tag{19}$$

Donde el vector de residuales queda como la diferencia entre el valor de la observación y el valor de la estimación (vector columna con las n observaciones)

$$e = y - \hat{y} \tag{20}$$

Luego, este modelo con sus parámetros estimados, se deben presentar y validar. Para esto es necesario un análisis estadístico, donde el primer paso es la estimación de la varianza  $\sigma^2$ . Y para desarrollar un estimador de este parámetro, se considera la suma de cuadrados de los residuales

$$SS_E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = e'e \tag{21}$$

O bien

$$SS_E = y'y - \hat{\beta}'X'y \tag{22}$$

Donde el estimador para la varianza se puede obtener, considerando los grados de libertad de la suma de cuadrados de los residuales, que son  $n - p$  (donde  $p$  corresponde al número de ecuaciones normales, que son una para cada parámetro del modelo)

$$\widehat{\sigma^2} = \frac{SS_E}{n - p} \quad (23)$$

Teniendo un estimador para la varianza y los regresores del modelo estimados, estos se someten a una prueba de hipótesis donde el modelo se evalúa y, se acepta o se rechaza. De ser rechazado, se aumentará el orden de la regresión (cuadrática, cúbica, etc.) hasta hallar un modelo que se ajuste a los resultados experimentales de manera adecuada.

### 2.2.1.2. Prueba de hipótesis

A continuación, se presenta la hipótesis nula que debe cumplir el modelo de regresión y sus parámetros para poder tomar la decisión de validez, frente a la operación que se está estudiando.

Para este caso, en cualquiera que sea el orden del polinomio del modelo de regresión, la estimación de sus factores se determina válida con las siguientes hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \quad (23)$$

$$H_1: \beta_j \neq 0 \text{ para al menos una } j \quad (24)$$

Rechazar la hipótesis nula quiere decir que alguno de los regresores  $x_1, x_2 \dots x_k$  contribuye de manera significativa al modelo. En la prueba se incluye un análisis de varianza donde, la suma de los cuadrados totales se parte en la suma de los cuadrados del modelo más la suma de los cuadrados residuales. Así

$$SS_T = SS_R + SS_E \quad (25)$$

En cambio, si la hipótesis nula  $H_0$  resulta verdadera, significa entonces que  $SS_R/\sigma^2$  se distribuye como  $\chi_k^2$  cuyos grados de libertad es igual al número de regresores del modelo. Asimismo, sucede que  $SS_E/\sigma^2$  se distribuye como  $\chi_{n-k-1}^2$  y, que  $SS_R$  y  $SS_E$  son independientes.

Por lo tanto, el procedimiento de prueba para  $H_0$  consiste en calcular (Montgomery, 2004)

$$F_0 = \frac{SS_R/k}{SS_E/(n - k - 1)} = \frac{MS_R}{MS_E} \quad (26)$$

La prueba rechaza la hipótesis nula si  $F_0 > F_{\alpha, k, n-k-1}$  que es lo mismo que decir que, usando el enfoque del valor P, éste es menor que  $\alpha$  para  $F_0$ .

Entonces, se debe estimar las sumas de cuadrados necesarias. Éstas son

$$SS_R = \hat{\beta}'X'y - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} \quad (27)$$

Y recordar que la suma de cuadrados residual se estima así

$$SS_E = y'y - \hat{\beta}'X'y \quad (28)$$

El procedimiento se prueba se puede resumir en la tabla ANDEVA (análisis de varianza), que se muestra en la Tabla 4.

*Tabla 4. Tabla de análisis de varianza para el modelo de regresión. Fuente: Libro 'Diseño y análisis de experimentos', Montgomery, DC, 2004.*

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F<sub>0</sub></b>
<b>Regresión</b>	$SS_R$	$K$	$MS_R$	$MS_R/MS_E$
<b>Error o residual</b>	$SS_E$	$n - k - 1$	$ME_E$	
<b>Total</b>	$SS_T$	$n - 1$		

El estadístico de la prueba de hipótesis corresponde la distribución de probabilidad F de Fisher que puede ser calculado a través de Excel (con la función inversa para obtener el valor de F), con los grados de libertad de la regresión (k) contra los grados de libertad del error, n - k - 1, que es el que se compara con el valor obtenido de  $F_0$ . En este trabajo, se utilizó invariablemente, una significancia  $\alpha = 0,05$ .

Luego, una medida de variabilidad del modelo es incorporar el estadístico  $R^2$ , que es el coeficiente de determinación múltiple, sin embargo, un parámetro que representa mejor la variabilidad del modelo es el  $R_{ajustado}^2$  pues, el parámetro clásico se distorsiona dado que al agregar más regresores en el modelo, este inevitablemente crece sin que aquel nuevo factor sea realmente significativo (Montgomery, 2004).

$$R_{ajustado}^2 = \frac{1 - \frac{SS_e}{n - p}}{\frac{SS_T}{n - 1}} = 1 - \frac{n - 1}{n - p} (1 - R^2) \quad (29)$$

Y, por último, el modelo se completa, verificando el supuesto de normalidad de los residuales sobre la que se sostiene todo este procedimiento. Lo que significa que se debe verificar que los residuales siguen una distribución normal con media 0 y varianza  $\sigma^2$ .

### **2.3. Superficie de muestreo**

Para que esta estrategia de investigación sea efectiva, es necesario determinar una región de muestreo pertinente. Con esto, se quiere decir que con las variables que se quieren estudiar para determinar sus efectos en el proceso, que son 2, existe una superficie de infinitas posibles combinaciones que pueden ser estudiadas con este fin. Sin embargo, de existir un óptimo del proceso propuesto, éste se encontrará en una acotada región de esa superficie que se supone infinita, por lo tanto, es necesario establecer previo a la experimentación de laboratorio, una región acotada que servirá de muestra para una conclusión general.

Además, el diseño escogido para el experimento, un diseño factorial  $2^2$  requiere de sólo 2 niveles para cada variable para ser realizado, por lo tanto, estos niveles escogidos, para cada factor y combinados, deben contener o acercarse lo más posible a la región óptima que se mencionó recién. Con esto, más el tratamiento de los datos y mediciones obtenidas, se podrá saber cuánto más se pueden proyectar las conclusiones obtenidas a partir de la superficie de muestreo resultante, hecha la investigación.

Para esto, se realizó un somero escrutinio bibliográfico que pudiera dar luces de resultados positivos y, así definir la superficie de muestreo, y con esto los niveles de los factores con los que se realizará la experimentación. Recordar que los factores variables de este trabajo son, la relación de equivalencia,  $\phi$ , y la razón vapor/carbono en la mezcla de reactantes, S/C.

#### **2.3.1. Relación de equivalencia**

Se debe recordar que se llama relación de equivalencia al cociente entre la cantidad de oxígeno (aire, en este caso) requerida estequiométricamente para una reacción de combustión completa, y la que se añade realmente como reactante, y sus valores deben ser mayores a 1, puesto que uno de los mecanismos de generación de hidrógeno que se promueve, es el de oxidación parcial y para esto, se da como condición que  $\phi > 1$ .

Por otro lado, como el biogás posee como principal componente generador de hidrógeno, al metano, se consideraron, también referencias relativas a ese combustible -tanto para definir niveles de  $\phi$ , como para S/C- dada la menor investigación en biogás para estos usos.

En una investigación realizada en la USM, se obtuvieron óptimos comparables entre metano, etano y propano como combustibles generadores de hidrógeno por combustión parcial, donde arrojó que, para metano, el  $\phi$  óptimo fue 1,7 donde se produjo una conversión en hidrógeno del 40% y un 14% v/v de composición de hidrógeno en los productos (Toledo *et al.*, 2006). Aquí se trabajó con un reactor con características similares al de este trabajo y una velocidad de filtración,  $u_f = 12$  cm/s.

Por otra parte, en investigaciones realizadas con biogás, González (2014), obtuvo como mejor resultado en producción de H<sub>2</sub> (en línea base, ya que su investigación incluyó, además, polietileno como combustible y medio poroso), para  $\phi = 1,6$ ; una conversión de hidrógeno del 40%. Ahí concluyó como óptimo, una relación de equivalencia de 1,4 hecha la proyección de sus datos. Se trabajó con una velocidad de filtración de 16,97 cm/s.

Rodrigo Zavala (2013), a su vez, encontró su operación óptima de oxidación parcial de biogás con un  $\phi = 1,5$ ; utilizando un reactor muy similar al de este trabajo y una composición de biogás distribuida en 55% de CH<sub>4</sub> y 45% de CO<sub>2</sub> como porcentajes volumétricos, logrando una conversión de metano a hidrógeno de 51%. Considerando una  $u_f = 12$  cm/s.

Este último trabajo además incluyó una modelación matemática del fenómeno y una simulación de la operación incluyendo la adición de vapor al proceso, donde la conclusión relevante fue que la inclusión de vapor al proceso de oxidación parcial favorece la producción de gas de síntesis, lo que se condice con el hecho de que el vapor de agua es un precursor del hidrógeno mediante la administración de energía, que la obtiene de la reacción de oxidación (Zavala, 2013). También agrega dentro de sus conclusiones importantes, que la “oxidación parcial no se puede modelar con una cinética de metano” y que tal vez se deban agregar las cinéticas de las reacciones del dióxido de carbono.

### **2.3.2. Razón vapor/carbono**

Se define el parámetro en cuestión, S/C, como la fracción entre el flujo volumétrico de vapor y el flujo de gas combustible (metano) en la mezcla de alimentación, según lo que se comenta más adelante.

En este trabajo, a diferencia de otros, y por condición del diseño factorial y sus conclusiones, usará la adición de vapor, a la vez que se disminuyen los flujos de aire y biogás de la mezcla con la idea de mantener un caudal de alimentación constante, pero el cálculo y otros pormenores se comentan más adelante. Sin embargo, es una diferencia con los trabajos que se revisaron en la bibliografía consultada.

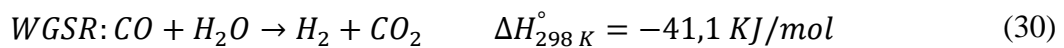
Araya *et al.* (2013) entrega información que permite corroborar una tendencia esperada. Se realizó con gas natural, aire y vapor de agua.

En aquella publicación se obtuvo un máximo de concentración de hidrógeno en productos para una relación de equivalencia igual a 2,6 y un contenido de vapor en la mezcla de 29%.

Por otra parte, se concluye que la mayor conversión obtenida, de 98%, se dio para un contenido de vapor en la mezcla de 39% y  $\phi = 1,8$  (Araya *et al.*, 2014), pero no queda clara la forma de cálculo de esa conversión, es decir, se duda de que se considere el vapor como precursor de hidrógeno en su estimación. Sin embargo, se hace evidente que la producción de hidrógeno crece, conforme aumenta el aporte de vapor.

Mencionar que, en dicho trabajo, al añadir vapor, el flujo de mezcla gas natural-aire se mantiene, lo que provoca que vaya aumentando la velocidad de filtración a medida que se aumenta en la dosis de vapor de agua (Araya et al., 2014), lo que difiere del presente.

Otra perspectiva, la entrega la revisión de trabajos realizados para la investigación de triple reformado, que consideran efectivamente, el reformado de biogás, con aire (u oxígeno técnico) y vapor de agua. Como comentario general, hay que mencionar que, en todos los casos, estos estudios se realizaron con reactores de lecho fijo catalítico, es decir, un lecho fijo compuesto principalmente por esferas de alúmina o mangesia, con la adición de algún catalizador. Y, otro aporte que entregan estos estudios señala que la preocupación experimental se centra en la reacción de vapor de agua y monóxido de carbono, *water gas shift reaction*:



Algunas consideraciones importantes acerca de esta reacción se entregan al final de este apartado.

Un trabajo publicado por A. Effendi *et al.* (2005), arrojó los primeros resultados importantes para un gas de síntesis donde se produjo una concentración de H<sub>2</sub> por sobre el resto de los productos. Este trabajo no consideró un reformado con oxidación parcial, sino que se realizó en tres etapas: 1) una primera etapa de reformado catalítico de biogás con vapor, con un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 11,5% p/p. Aquí la importancia era lograr un reformado con conversión de metano mayor al 98% y la aplicación de un exceso de vapor que ayude a evitar la deposición de hollín en el catalizador. Las etapas 2 y 3 correspondieron a etapas donde se controló la reacción WGSR, una etapa de alta temperatura (entre 523 y 723 K) y otra etapa de bajas temperaturas (entre 423 y 523 K), estudiadas con distintos catalizadores, de Cu, Fe, Cr y de Cu/Zn. Este estudio arrojó un resultado interesante de 68% de hidrógeno y 0,2% de CO, en los productos al final de las tres etapas (Effendi *et al.*, 2005). Se utilizó aquí, un biogás sintético con una razón de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1,5; coincidente con la presente memoria.

El otro estudio importante en este tópico es Izquierdo *et al.* (2012), y trata de una operación de reformado triple de biogás, es decir, utilizando biogás, aire y vapor de agua en el proceso. Se utilizan cuatro configuraciones diferentes para el lecho fijo catalítico compuesto por catalizadores de Ni y Rh-Ni con soportes de alúmina y magnesita. Por otra parte, se analizaron valores de O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = [0,25; 0,5] y valores de S/C = [1, 3]. La temperatura de reformado se definió en 1073 K.

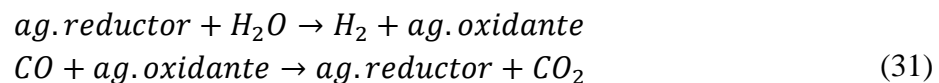
Los resultados obtenidos en aquel estudio reflejan que: las mayores razones de H<sub>2</sub>/CO se obtuvieron con los mayores valores de vapor S/C, pero la conversión de hidrógeno decrecía con el aumento de este parámetro. La mayor conversión de hidrógeno, por su parte, ocurrió con a los niveles más bajos de O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, pero también sucedió que, aumentando el nivel de oxígeno en

la mezcla, aumentó la cantidad de hidrógeno en el gas de síntesis. Por lo tanto el mejor resultado generó una conversión de hidrógeno del 53% y con una razón  $H_2/CO = 3,1$  (Izquierdo *et al.*, 2012). Al aumentar el flujo de vapor (S/C), sucedió, tal como en los casos mostrados anteriormente, que se aumentó el flujo de reactantes, pudiendo ser éste un factor relevante, pero no incluido en el análisis.

El mayor aporte de este *paper* es que definió la conversión con la expresión que se usó en este trabajo y, asimismo, se consideró este parámetro, S/C, como el parámetro para la dosis de vapor en el sistema, lo que permitirá generar una comparación directa entre los datos. Mencionar, finalmente, que el parámetro  $O_2/CH_4 = 0,25$  y  $0,5$  corresponde a valores de  $\phi$  entre  $8,5$  y  $4,15$ ; respectivamente, lo que difiere de lo que dice el resto de las investigaciones consultadas.

Finalmente, como ya se dijo, se procederá a mencionar la relevancia de la reacción WGSR en la producción de hidrógeno a partir del gas de síntesis generado en la operación de reformado.

Como dice la ecuación, esta reacción es exotérmica, por lo que se puede inferir que no requiere de una alta temperatura para llevarse a cabo. Revisando un trabajo dedicado exclusivamente a la cinética de esta reacción, se obtuvo que esta reacción se ve termodinámicamente a bajas temperaturas ( $310 - 450^\circ C$ ) y, cinéticamente favorecida a bajas temperaturas ( $200-250^\circ C$ ). Sin embargo, una conclusión que puede ser muy relevante en este trabajo es que corresponde a una reacción catalítica donde el catalizador actúa como un reactivo óxido-reductor (Smith *et al.*, 2010) de la siguiente manera:



### 2.3.3. Niveles de los factores

Entonces, con los argumentos expuestos en los incisos anteriores y considerando las condiciones del diseño de experimentos, se resuelve considerar para el trabajo experimental los siguientes factores, y sus respectivos niveles.

$$\begin{aligned} \text{Factor A: Razón de equivalencia, } \phi[-]: &\begin{cases} nivel (-) = 1,5 \\ nivel (+) = 2,5 \end{cases} \\ \text{Factor B: Razón vapor/carbono, S/C } [-]: &\begin{cases} nivel (-) = 1,0 \\ nivel (+) = 2,0 \end{cases} \end{aligned}$$

Además, se agrega que se trabajará con un biogás sintético con una composición de 60% de metano y 40% de dióxido de carbono, porcentajes en volumen. Es decir, una razón  $CH_4/CO_2 = 1,5$  volumen de gas.

### Capítulo 3: Metodología.

Para determinar el experimento que se realizará, éste se debe diseñar en función de lograr el objetivo principal de este trabajo que es optimizar la producción de hidrógeno del gas de síntesis de la oxidación parcial con adición de vapor en un reactor de medio poroso inerte, por lo tanto, el trabajo experimental y de análisis será buscar cómo afectan las variables estudiadas en una variable respuesta que, se entiende como la conversión de reactantes, biogás, vapor y aire, a hidrógeno molecular.

Esto implica, a su vez, estudiar el comportamiento de la temperatura dentro del reactor y sus diferentes zonas, la velocidad de propagación del frente de llama y la composición de los gases de producto medidos mediante cromatografía gaseosa.

Para esto, entonces se utilizará un sistema compuesto por un reactor de medio poroso con esferas de alúmina, con entrada de biogás sintético y aire, premezclados, además de una entrada para el vapor producido en una caldera de laboratorio fabricada para este estudio. La salida del reactor, que trabaja en una campana de gases, se acopla a un sistema de toma de muestras que luego pasa por un filtro para retener la humedad de las muestras que, posteriormente, se analizarán mediante cromatografía gaseosa, y todo esto con sus respectivos elementos de control de temperatura, flujo y presión, principalmente. Esta instalación se puede ver en el esquema de la Figura 2.

El experimento propuesto para lograr el objetivo corresponde a un diseño factorial  $2^2$  (Montgomery, 2004), puesto que es un tipo de experimentos cuyo análisis estadístico es sencillo

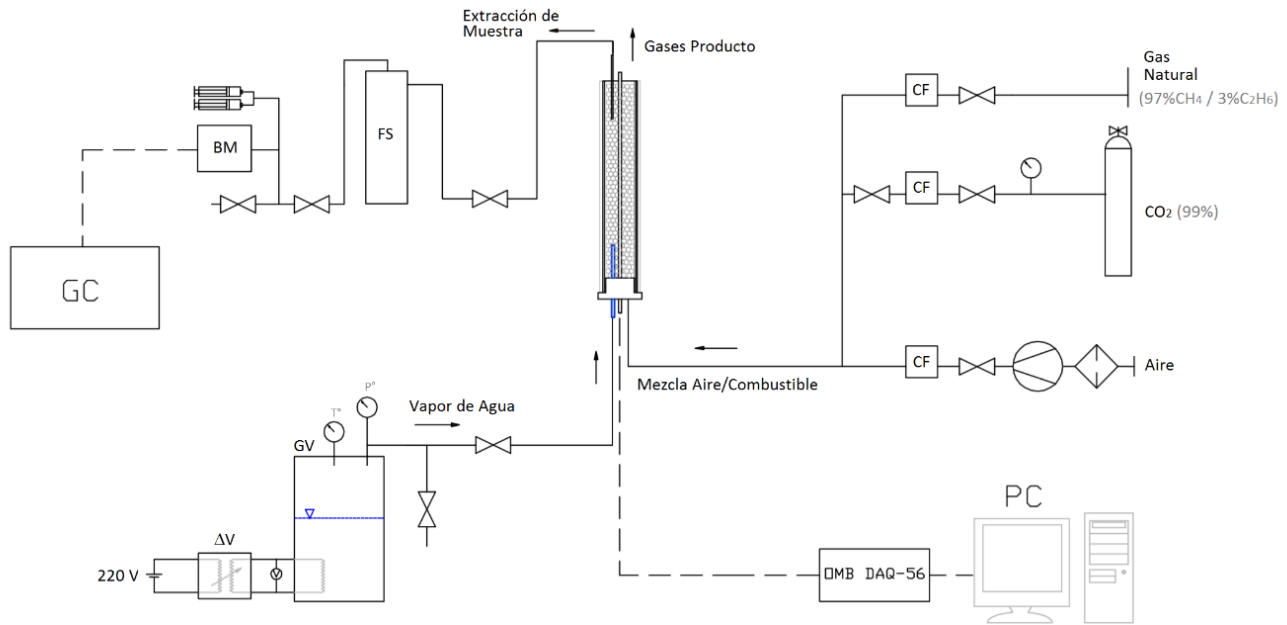


Figura 2. Esquema de instalación experimental del laboratorio. Fuente: Elaboración conjunta con la estudiante Lorena Espinoza (2017).

y que, es útil para este tipo de estudios dónde se debe variar más de un parámetro experimental cuyos efectos en la respuesta se desconocen (y se desean conocer), además de las interacciones que existen en los parámetros estudiados y esa influencia en la respuesta, que para este trabajo debe ser, maximizar la producción de hidrógeno del gas de síntesis. Esto, además de una mejor eficacia, en cuanto cantidad de experimentos, en la información que entrega este tipo de experimentos versus uno de tipo “variando un factor a la vez” (Montgomery, 2004), hace adecuado un diseño de experimentos factorial en este estudio. Los detalles de este método se verán más adelante en este apartado.

Para lograr el objetivo, asegurando lo más posible la aleatoriedad de los tratamientos y la influencia de variar factores que no estén considerados en este estudio (independencia), se realizó un sistema de acondicionamiento previo a la toma de muestra que, en cuanto al calentamiento del medio poroso a lo largo del reactor y alcanzar una temperatura óptima para la reacción, se considera como un protocolo de acción para cada vez que se realicen experimentos.

### **3.1.Equipos**

A continuaci resumen los equipos utilizados y luego se agregarán breves descripciones de cada uno con algún detalle de relevancia.

#### **3.1.1. Reactor MPI**

El equipo principal, en adelante, El reactor, corresponde a un cilindro de cuarzo de 30 cm de alto, diámetro interno de 39 mm y 4 mm de espesor. El cilindro de cuarzo está relleno con el medio poroso, constituido por esferas de alúmina ( $Al_2O_3$ ) de 5,6 mm en todo el largo del cilindro, dispuestas de manera aleatoria.

El reactor se aísla térmicamente con papel de fibra cerámica ISOTER® de 3 mm de espesor, con una capa de aislación interna y 33 mm de espesor de aislación externa, como se muestra en la figura 3.

Además, por el centro del reactor, a través de su eje de simetría se cuenta con un arreglo de termocuplas tipo S, dispuestas dentro de una varilla cerámica, para medir las temperaturas a lo largo del reactor. Las termocuplas se sitúan a 5 cm de distancia una de otra.

En este equipo se lleva a cabo el proceso de reformado de biogás en gas de síntesis a través de los mecanismos ya mencionados, donde la premezcla gaseosa (biogás/aire) entra por la base del reactor. Asimismo, lo hace el vapor, pero a través de un conducto separado de la premezcla, ingresando al medio poroso, alrededor de 5 cm arriba de la base del reactor.



Figura 3. Foto de reactor de MPI. DIMEC-USM.

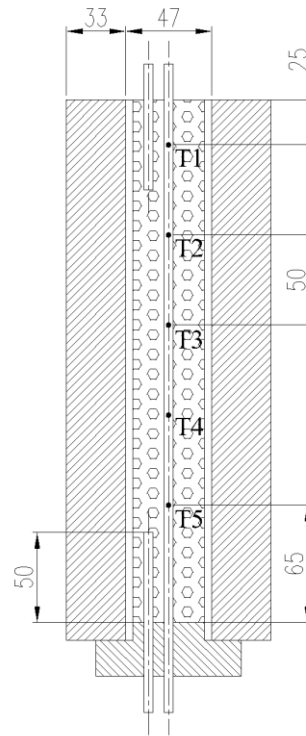


Figura 4. Esquema del reactor MPI. Elaboración propia. Medidas expuestas en mm.

### 3.1.1.1. Control de temperaturas en el reactor

El sistema de medición de las temperaturas se compone de cinco termocuplas tipo S (un cable de Pt con otro de aleación Pt/Rh) que se comunican, a través de un Adquisidor de datos OMB-DAQ-54® USB, con el computador.



Figura 6. Adquisidor de temperaturas. DIMEC-USM.

Analog Input		Frequency/Pulse Input		Digital Input/Output				
Physical Channel	User Label	On	Reading	Range	Units	Single-ended/Differential	Meas. Dura	
PD1_A01	PD1_A01	On	16.663	Type S	°C	Differential	110 ms	
PD1_A02	PD1_A02	On	16.843	Type S	°C	Differential	110 ms	
PD1_A03	PD1_A03	On	16.856	Type S	°C	Differential	110 ms	
PD1_A04	PD1_A04	On	16.533	Type S	°C	Differential	110 ms	
PD1_A05	PD1_A05	On	-12.983	Type S	°C	Differential	110 ms	
PD1_A06	PD1_A06	Off		-2.50 to 2.50	V	Differential	110 ms	
PD1_A07	PD1_A07	Off		-2.50 to 2.50	V	Differential	110 ms	
PD1_A08	PD1_A08	Off		-2.50 to 2.50	V	Differential	110 ms	
PD1_A09	PD1_A09	Off		-2.50 to 2.50	V	Differential	110 ms	
PD1_A10	PD1_A10	Off		-2.50 to 2.50	V	Differential	110 ms	

Figura 5. Pantalla computacional de registro continuo de temperaturas. DIMEC-USM.

### 3.1.2. Caldera de vapor

La caldera utilizada, es el quipo responsable de entregar el vapor al sistema en los flujos previamente establecidos.

Se construyó, para este trabajo, un equipo que se adecuara a esas condiciones y, además, permita flexibilidad para posteriores aplicaciones en el laboratorio, los estudiantes de la universidad o el uso futuro que se requiera.

Así, la caldera construida, consiste en un balón de gas licuado de 5 kg típico, acondicionado y aislado, con 2 resistencias eléctricas de termo solar de 1,5 kW de potencia cada una, para producir el vapor. Todo esto, mediante el diseño y mecanizado de un flange que permitiera la incorporación de dichas resistencias.

Las resistencias se conectan a la corriente alterna del laboratorio, a través de un variador de voltaje, con el cual se obtienen los flujos que se requieran según el caso. Para esto se obtuvo, previo al trabajo, la curva de calibración de la caldera según voltaje y presión de trabajo que se muestra en la figura 7.

Se definieron las siguientes expresiones para la operación de la caldera en función del voltaje aplicado y diferentes presiones de trabajo, que pudieran ser necesarias:

$$1 \text{ bar: } F_{vapor} = 0,416 * voltaje - 31,105 [l \text{ min}^{-1}], R^2 = 0,991 \quad (32)$$

$$1,5 \text{ bar: } F_{vapor} = 0,259 * voltaje - 23,226 [l \text{ min}^{-1}], R^2 = 0,980 \quad (33)$$

$$2 \text{ bar: } F_{vapor} = 0,200 * voltaje - 18,624 [l \text{ min}^{-1}], R^2 = 0,981 \quad (34)$$

La caldera consta con un sistema de control para la operación y la seguridad dentro del laboratorio. Es decir, cuenta con el termómetro para el vapor, un manómetro para la presión interna y una válvula de alivio (o de seguridad), y dos válvulas de paso; una para el vapor que lleva al reactor y otra para el condensado que se genere en la línea.

La Figura 8 muestra la caldera, conectada al variador y, luego, al medidor de voltaje de la instalación experimental.

Para los flujos que se utilizaron en este trabajo, se utilizó una sola resistencia, por lo tanto, se calibra con la curva mostrada recién.

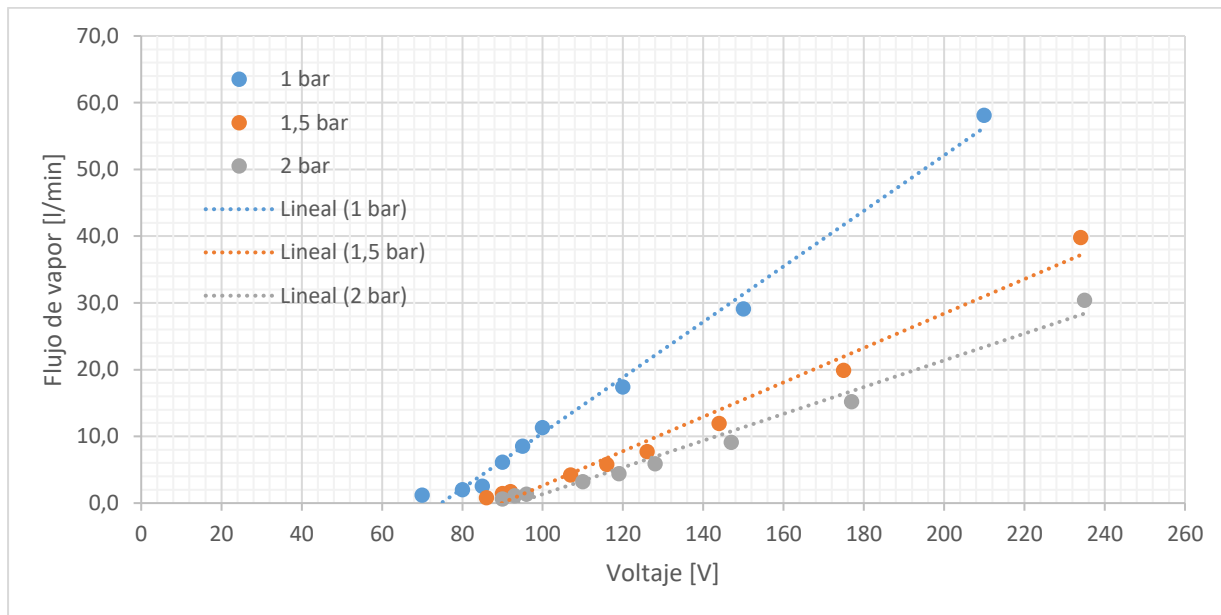


Figura 7. Gráfica para la calibración del flujo de vapor, según el voltaje aplicado y la presión de trabajo. Función para una sola resistencia activa. Fuente: Realización del autor.



Figura 8. Foto de caldera fabricada para el experimento. DIMEC-USM.

### 3.1.3. Medidores de flujo de reactivos

Para los reactivos de la mezcla biogás/aire se utilizaron controladores de flujo digitales marca AALBORG®, donde cada uno de ellos era un equipo especial para cada gas, pudiéndose usar para gases diferentes mediante factores de conversión que entrega el fabricante para esto.

A continuación, se muestran las características de cada uno de los controladores y sus características de medición. Resolución y error.

Tabla 5. Controladores de flujo y sus características de medición

Controlador	Rango [ml]	Resolución [ml]	Error instrumental [ml]
CO <sub>2</sub>	0 – 10	0,01	0,01
CH <sub>4</sub>	0 – 5	0,01	0,01
Aire	0 – 20	0,1	0,1

### 3.1.4. Cromatógrafo de gases

El equipo de cromatografía que usado en el análisis de los productos es un cromatógrafo de Gases (GC) Clarus® 500 de la empresa PerkinElmer.

El equipo y el método computacional asociado son calibrados para la medición de gases permanentes, como es el caso de los productos de este trabajo, usando un método con un ciclo de 25 minutos en el análisis. Sin embargo, durante el trabajo se detectó una anomalía entre los tiempos de retención de los componentes CO y CH<sub>4</sub>, por lo cual, se debió descartar del análisis de estos componentes.

Así, finalmente, se utilizó la curva de calibración para cuantificar el hidrógeno molecular, cuyo tiempo de retención se identificó en  $t_r = 2,5$  minutos. La curva, obtenida con 5 puntos de inyección de gas patrón, se muestra en la Figura 9. Con la que, según la correlación, se calcula el porcentaje en volumen de hidrógeno en la muestra seca:

$$[H_2]_{BS,out} = \frac{y - 236,55}{150.513} * \frac{1}{V_m}, \text{ en \%} \quad (35)$$

Donde  $V_m$  corresponde al volumen de inyección de muestra, expresado en ml, e y corresponde a la señal que entrega el cromatograma al integrar el pico correspondiente al tiempo de retención identificado, es decir, el área bajo la curva de esa señal.

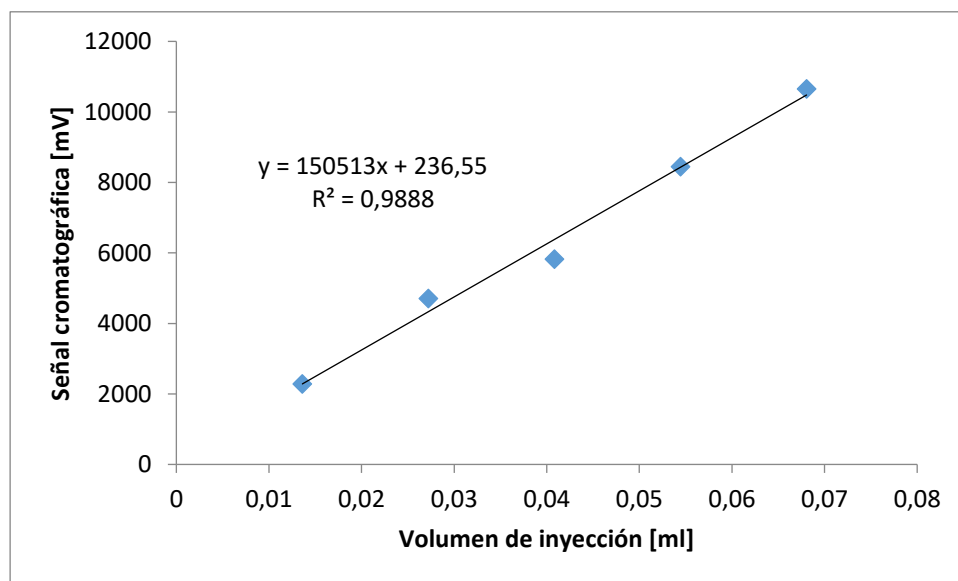


Figura 9. Gráfico de curva de calibración elaborada para medición de hidrógeno según el método de análisis utilizado.

## 3.2. Materiales y reactivos

### 3.2.1. Materia Prima: biogás sintético

El trabajo que aquí se expone, requiere como principal materia prima y objeto de estudio, el biogás.

Considerando lo expuesto en el capítulo del marco teórico, se determinó que el biogás debe presentar las características típicas que se escrutaron, considerando que se obtiene en procesos tecnificados para obtener un producto valioso energéticamente, es decir, concentrado en metano.

Por lo tanto, se utiliza un biogás compuesto de 60% de metano y 40% de CO<sub>2</sub>, como porcentajes en volumen.

Este compuesto se obtiene de la combinación (premezclada) de ambos componentes. Sin embargo, en el laboratorio donde se realiza la investigación, no se cuenta con metano puro, sino que una línea de gas natural distribuida en los mesones. Este gas natural contiene alrededor de un 97% de metano, así que se considera suficiente para el trabajo. Además, se considera que el biogás contiene trazas de otros gases diferentes al metano y al dióxido de carbono, por lo que el gas natural puede servir para darle esa 'suciedad' con la cuenta el biogás.

Las consecuencias de esto en los flujos de cada reactivo en cada experimento se muestran en el apartado de cálculo de flujos de la metodología.

Por otra parte, el dióxido de carbono se obtiene de un cilindro de este gas comprimido, de 27 kg (un producto de Linde Gas Chile®).

### **3.2.2. Comburente: aire**

El reactor se opera, siempre con premezcla combustible/aire. Y el aire, a su vez, se obtiene de un compresor antiguo de fabricación chilena, Mohrfoll.

El aire cumple la función de comburente u oxidante en el proceso de oxidación parcial del biogás, y para una adecuada operación, se inyecta al reactor con una presión de 0,5 kg/cm<sup>2</sup>.

### **3.2.3. Vapor de agua**

En este caso, vapor de agua destilada, se obtiene con la caldera construida descrita anteriormente. Y para este reactivo, a diferencia de los otros, el control del flujo se realiza a través del voltaje suministrado al equipo, según la curva de calibración que en el capítulo anterior se muestra. Lo que trae como consecuencia, una mayor incertidumbre puesto que la medición del flujo es indirecta. De hecho, no hay medición del flujo de vapor que se inyecta a la operación, sino que sólo se mide al voltaje.

### **3.2.4. Medio poroso inerte**

El reactor debe llenarse por un lecho fijo de esferas de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 5,6 mm, lo que se conoce como medio poroso inerte.

Corresponde ser la fase sólida donde se lleva a cabo la reacción, siendo los intersticios que se producen, pequeños reactores donde se producen todos los posibles mecanismos para el reformado del biogás.

Experimentalmente, se midió que la porosidad de este medio es de 38,7%. Sin embargo, los parámetros se midieron considerando un 40% de porosidad, dado que es la información que viene por catálogo y el método utilizado en el laboratorio, dejó en evidencia una pequeña cantidad de agua que no fue medida, a la que se le puede atribuir esa diferencia entre la medición experimental y lo que entrega el fabricante.

El medio poroso es un protagonista en la reacción en su acción mejoradora del reformado, producto de su alta conductividad térmica (alrededor de 25 W/mK, en el caso de estas esferas) y baja expansión térmica, promoviendo de forma segura el transporte de la energía dentro del reactor.

### **3.2.5. Filtro de sílica**

Por último, cuando se extrae la mezcla de productos para ser analizada, antes de entrar al cromatógrafo, se hace pasar por un filtro de gases donde el medio filtrante es sílica con la finalidad de retirar de la muestra el vapor de agua que ella contiene.

Se utiliza el material dispuesto para estos fines, pero previamente secado en la mufla y mantenido en el desecador para mejorar su capacidad filtrante de vapor.

### 3.3.Cálculo de flujos

Para el cálculo de los flujos, se deben recordar y anunciar algunas ideas que enmarcan conceptualmente este trabajo y, que ayudarán a conducir apropiadamente el análisis posterior.

Primero, se debe reconocer que la operación del reactor de medio poroso en las condiciones de este trabajo presenta tres mecanismos principales para el reformado de biogás en hidrógeno molecular. Estos son:

- I) Oxidación parcial del metano con aire.
- II) Reformado seco del metano, con el dióxido de carbono presente en el biogás.
- III) Reformado del biogás con vapor de agua.

Por otra parte, los factores que se estudian son; la relación de equivalencia y la razón vapor/carbono en los reactantes. Por lo tanto, estos parámetros son los que definen los flujos de cada uno de ellos, complementados con otros parámetros de esta tecnología que se han fijado para la operación.

En orden adecuado, lo primero en fijarse, será el caudal total de mezcla  $\dot{V}_T$ , que se obtiene a partir de fijar la velocidad de filtración  $u_f$ .

Se define la velocidad de filtración, según la ecuación

$$u_f = \frac{\dot{V}_T}{A_{eff} * \epsilon} \quad (36)$$

Donde  $A_{eff}$  es el área transversal efectiva, que se calcula con el radio obtenido de sustraer el espesor del aislante interno al radio del cilindro de cuarzo. Y  $\epsilon$ , corresponde a la porosidad del medio, que, en el caso de las esferas de alúmina utilizadas, es 40%.

Así, entonces, se considerará un  $u_f = 34,1 \text{ cm/s}$  lo que se traduce en un caudal de mezcla  $\dot{V}_T = 7 \text{ l/min}$  de gas.

El siguiente paso, es que, dado este flujo de reactantes, este se debe repartir entre ellos según los factores ya mencionados.

Así entonces, ya se tienen fijos los parámetros y condiciones necesarias para poder calcular los flujos de cada reactivo que se deben usar en cada experimento escogido.

En principio se tiene:

$$\dot{V}_T = \dot{V}_{CH_4} + \dot{V}_{CO_2} + \dot{V}_a + \dot{V}_v \quad (37)$$

En función del caudal de metano:

$$\dot{V}_T = \left( \frac{y_{CO_2}}{y_{CH_4}} \right) V_{CH_4} + \frac{V_{a,e}}{\varphi} \cdot \frac{\rho_{CH_4}}{PM_{CH_4}} \cdot V_{CH_4} + V_{CH_4} \cdot \frac{S}{C} + V_{CH_4} \quad (38)$$

$$V_{CH_4} = \frac{\dot{V}_T}{1 + \frac{y_{CO_2}}{y_{CH_4}} + \frac{V_{a,e}}{\varphi} \cdot \frac{\rho_{CH_4}}{PM_{CH_4}} + \frac{S}{C}} \quad (39)$$

Donde

$y_i$ : fracción volumétrica del componente i en biogás sintético.

$V_{a,e}$ : caudal volumétrico estequiométrico de aire por cada mol de metano.

$V_i$ : caudal volumétrico del reactivo i.

$\varphi$ : relación de equivalencia para combustión de metano.

Esto estaría correcto, considerando que en el laboratorio se dispone metano, sin embargo, en el laboratorio se cuenta con una línea de gas natural y, ésta es la que se usa para este estudio. Así que, el cálculo se utiliza por las consideraciones de la química del proceso y las consideraciones de parámetros mencionada, pero se debe corregir para el gas natural usado, que contiene alrededor de un 97% de metano.

Por lo tanto, en función del caudal de gas natural, la ecuación final se modifica a

$$V_{GN} = \frac{\dot{V}_T}{0,97 \cdot \left( \frac{1}{0,97} + \frac{y_{CO_2}}{y_{CH_4}} + \frac{V_{a,e}}{\varphi} \cdot \frac{\rho_{CH_4}}{PM_{CH_4}} + \frac{S}{C} \right)} \quad (40)$$

Así, se puede obtener el flujo de cada reactivo, según la relación de equivalencia que se trabaje, la velocidad de filtración, la composición del biogás sintético y la razón vapor/carbono.

El resultado de esto se expone en la Tabla 6.

Finalmente, para los controles usados, especialmente para el gas natural, se utiliza un controlador para metano, por lo que su lectura se debe ponderar, de la siguiente forma según lo dicta el manual para controladores AALBORG® GFC *Mass Flow Controller Operating Manual*:

$$Q_{CH_4} = Q_{GN} * \frac{K_{CH_4}}{K_{GN}} \quad (41)$$

Donde:

Q<sub>i</sub>: corresponde al caudal volumétrico de la especie i.

K<sub>i</sub>: Factor de corrección dado en el manual, para el compuesto i-ésimo.

En este caso  $K_{CH_4} = 0,7175$  y  $K_{GN} = 0,706625$ .

Esto se usa para operar con los flujos de gas natural requeridos en cada caso, con el controlador en cuestión.

Tabla 6. Flujos en ml, obtenidos para cada experimento por cada especie de reactante y el voltaje asociado a la operación de la caldera, según el flujo de vapor.

<b>S/C = 1,0</b>					
<b>φ</b>	<b>GN</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Aire</b>	<b>Vapor</b>	<b>Voltaje caldera</b>
<b>1,5</b>	0,81	0,51	4,91	0,77	75,3 V
<b>2,5</b>	1,12	0,71	4,10	1,06	76,1 V
<b>S/C = 2,0</b>					
<b>φ</b>	<b>GN</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Aire</b>	<b>Vapor</b>	<b>Voltaje caldera</b>
<b>1,5</b>	0,73	0,46	4,44	1,38	77,0 V
<b>2,5</b>	0,97	0,61	3,59	1,85	78,2 V

### 3.4.Fase experimental

#### 3.4.1. Protocolo de operación.

El protocolo de medición consta de dos etapas: calentamiento del medio y operación con parámetros de muestra.

- 1) Calentamiento del medio poroso: esta etapa surge como necesidad, fundamentalmente, de que en los experimentos que fueron necesarios en este trabajo, tienen la característica de que el frente de llama se mueve con sentido aguas abajo (desde la entrada de la premezcla, hacia la salida del reactor) y la forma de encender el proceso requiere un chispero donde la única alternativa es encenderlo al final del reactor, por lo tanto, así los reactivos no recibirían el calor de los productos de la reacción, uno de los principios fundamentales de este proceso. Por lo tanto, la alternativa es calentar el medio poroso del reactor con una reacción que permitiera que el frente de llama se trasladara aguas arriba (hacia la entrada de los reactivos).

Esto se logró con condiciones de exceso de aire ( $\phi < 1$ ). Los primeros experimentos realizados, fueron ver qué relación de equivalencia y caudal de mezcla eran necesarios para lograrlo en el menor tiempo.

Los parámetros determinados fueron 8 l/min de mezcla y  $\phi = 0,8$ . Esta etapa dura aproximadamente 1 hora, hasta que el frente (máximo de temperatura) traspasa la última termocupla, T5.

- 2) Operación con parámetros de muestra: al tener el medio poroso calentado (temperaturas mayores a 900°C en T5), y el frente de llama encontrarse en la zona de entrada del reactor, se fijan los flujos requeridos de cada compuesto (la caldera de vapor se enciende luego de media hora de iniciada la primera etapa para asegurar un vapor saturado de más de 100°C) según la muestra que se desea medir.
- 3) Toma de muestra: la idea es sacar la muestra cuando el máximo de temperatura se encuentra en T2, puesto que es la termocupla más cercana a la zona de extracción de muestra inmersa en el reactor.

Luego de 20 minutos de iniciada la operación con parámetros de muestra, cuando el pico de temperatura se encuentra en T3, se procede a saturar mediante bombeos de las jeringas de extracción, toda la línea que abarca el camino desde la extracción hasta la bolsa de almacenamiento de la muestra. Lo mismo se hace con la bolsa en cuestión. Esto significa sacar, tanto de la línea de muestreo como de la bolsa, el aire contenido en ellas o el gas que contuvieran antes, saturándolas con gas producto de la operación que se está muestreando. 40 bombeos para la saturación de la línea y 3 veces, 10 bombeos para la bolsa. Este conteo es necesario para determinar también la relación de vapor retenida en el filtro con la diferencia de masa en él y el volumen de producto bombeado en total.

Finalmente, y con el pico de temperatura en T2, se extrae la muestra en la bolsa, también bombeando las jeringas.

- 4) Inyección al cromatógrafo: se toman alícuotas desde 0,2 ml hasta 1 ml de muestra para inyectar al cromatógrafo. En caso de problemas de identificación o cuantificación de algún compuesto, variar el volumen de inyección para mejorar aquello. La primera inyección se hace con 0,5 ml.

### 3.4.2. Experimentos previos.

Antes de iniciar la experimentación fue necesario verificar en nuestro sistema, la validez de la región de muestreo definida a través de consulta bibliográfica. Usando como valores de partida los sugeridos por dichos estudios, es decir,  $\phi = 1,5$  y  $S/C = 1,0$ .

Esta etapa se estudiaron valores de,  $\phi = 2, 3, 4$  y  $6$ ; y de  $S/C = 1, 2$  y  $3$ .

Primero, utilizando el parámetro  $\phi = 1,5$  fijo, se estudiaron los valores de  $S/C$ , cuyos resultados arrojaron que para  $S/C = 3$ , la muestra no mostró hidrógeno en el análisis. Esto coincidió con el hecho de que las temperaturas mostraron que la llama pudo haberse apagado al ingresar el vapor al sistema, como se ilustra en la gráfica de la Figura 10, donde la línea negra indica el momento de la inyección del vapor, a las 15:52 horas.

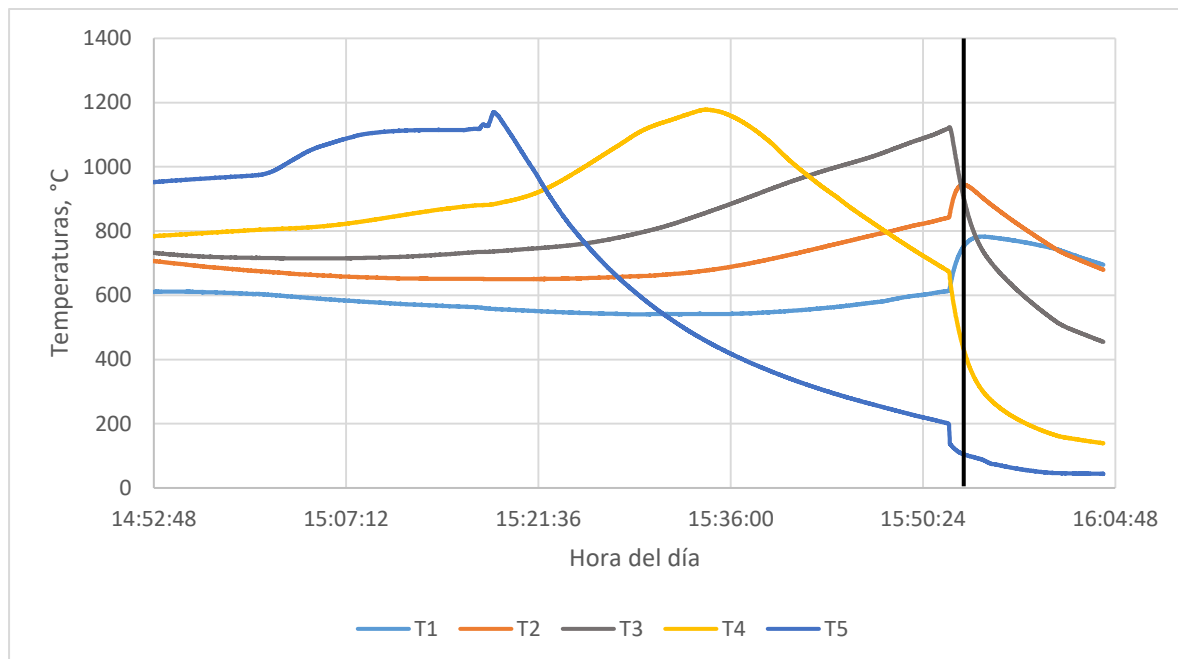


Figura 10. Gráfico de registro de temperaturas al momento de introducir el flujo de vapor, correspondiente a la operación con  $S/C = 2,0$ .

Tras ese resultado, se operó los mismos valores de  $S/C$ , pero con  $\phi = 2,5$ ; que justamente corresponde a la gráfica señalada, donde pasó exactamente lo mismo al operar con  $S/C = 3$ .

Así quedó definido como niveles del factor  $S/C = 1$  y  $2$ , para cada nivel.

Luego se realizó el ejercicio de variar la razón de equivalencia entre 2 y 6, pero con  $S/C = 2$ , puesto que piensa que es un estado más forzoso para el sistema según los resultados previstos, es decir, que más vapor en el sistema, dificulta más la operación. En otras palabras, llevar a un extremo de mayor dificultad, la operación.

En aquel momento no se disponía de las curvas de calibración del cromatógrafo, así que fijamos la atención en el pico de hidrógeno en el cromatograma, incluyendo al análisis el punto del estudio anterior, con  $\phi = 2,5$ . Los resultados graficados se muestran en la Figura 11.

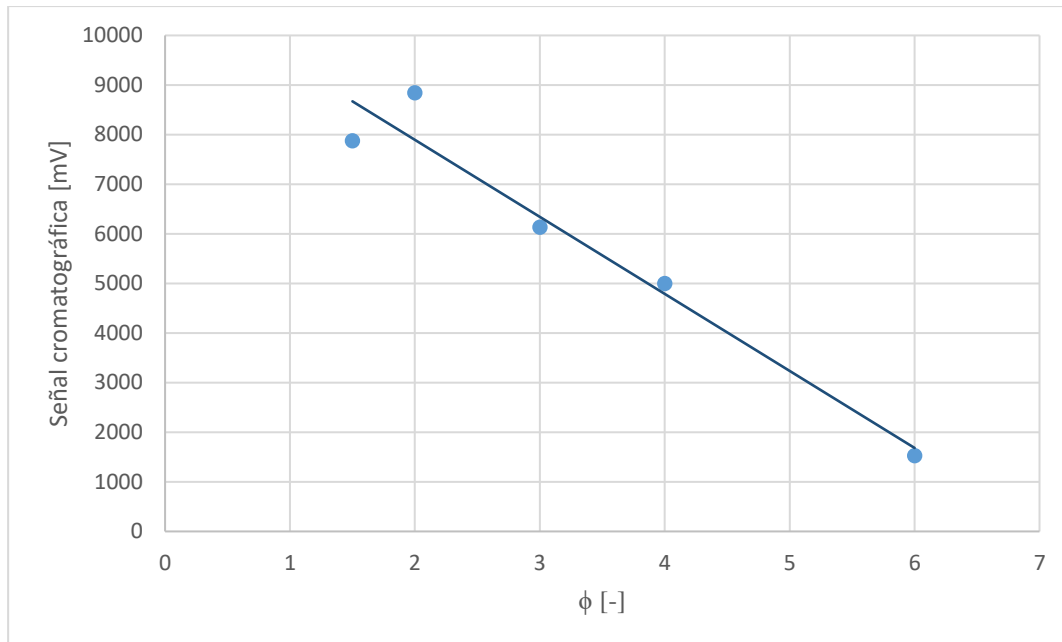


Figura 11. Gráfico de resultados de la experimentación en fase previa. Resultados de la integral de la señal cromatográfica respecto de la razón de equivalencia. Operación con  $S/C = 2,0$ .

La gráfica muestra una clara tendencia decreciente en ese dominio, lo que hace afirmar la presunción obtenida bibliográficamente. Por lo tanto, quedó determinada con  $\phi = 1,5$  y  $2,5$ ; y  $S/C = 1,0$  y  $2,0$ ; para cada uno de los respectivos niveles.

### 3.4.3. Experimentos del diseño $2^2$ .

Teniendo claro el dominio muestral definido, según lo expuesto más arriba, se procedió a trabajar con esos parámetros y con el protocolo de operación, establecidos.

Todos los experimentos se realizaron con el registro continuo de las temperaturas a lo largo del reactor, en el tiempo.

### 3.5. Mediciones y adquisición de datos

Como se mencionó antes, el experimento realizado corresponde ser un diseño factorial  $2^2$  (Montgomery, 2004), y la optimización de la respuesta será mediante el análisis de la superficie de respuesta (MSR) producida por el modelo de regresión correspondiente al experimento factorial.

En este caso, se debe escoger con cuidado aquellos factores que se varían y, se debe controlar lo más posible, qué otros factores o parámetros importantes que puedan influir en la generación

del gas de síntesis deban permanecer constantes y evitar las distorsiones que provoquen en la medición y posterior análisis.

Para esto se deben tener en cuenta, los elementos que influyen a la hora de realizar un proceso de oxidación parcial o de reformado de combustible mediante un reactor de medio poroso inerte, a saber: la cantidad de oxígeno comburente que se inyecta en el reactor, la velocidad de filtración  $v_f$  que relaciona el flujo de gas tratado por unidad transversal de área, que permite además escalar los resultados en diferentes reactores; la porosidad y material del medio poroso y, en el caso de reformado por vapor de agua, por supuesto, la cantidad de vapor añadido, entre otros de menor influencia o dependientes de estos anteriores (Mujeebu et al., 2009).

Por lo tanto, los factores variables en este trabajo, que son 2 (indicado también por el exponente del diseño factorial), corresponden a:

$$\begin{aligned} \text{Factor A: Razón de equivalencia, } \phi[-]: & \begin{cases} \text{nivel } (-) = 1,5 \\ \text{nivel } (+) = 2,5 \end{cases} \\ \text{Factor B: Razón vapor/carbono, S/C } [-]: & \begin{cases} \text{nivel } (-) = 1,0 \\ \text{nivel } (+) = 2,0 \end{cases} \end{aligned}$$

Para ser coherente con la elaboración de este tipo de diseños, se deben realizar los experimentos y sus réplicas, de manera aleatoria y de manera que, como se dijo antes, no variar aquellos parámetros operacionales *ceteris paribus*. Todo esto es para que el error aleatorio asociado a cada medición y, finalmente, al modelo matemático que ofrece el diseño factorial completo, se pueda atribuir sólo a aquellos elementos que no se pueden controlar como las condiciones ambientales, la resolución/precisión de los instrumentos y otras fuentes de error aleatorio posibles y, así disminuir lo más posible las incertidumbres del análisis respecto de lo medido en los experimentos.

El manejo de los datos obtenidos en la medición, se deben ordenar en la llamada ‘tabla estándar’ de experimentos (ver Tabla 7) donde se muestran todos los experimento que se harán y que corresponden a todas las combinaciones posibles de la operación con los factores estudiados, sus niveles y réplicas (Montgomery, 2004).

Se puede apreciar que esta tabla respeta la notación de los signos (-, +) asociados a la presentación de los factores y sus niveles presentados más arriba. Así, se entiende entonces cuáles son los valores que deben tomar los factores estudiados en cada experimento, que como ya se dijo, se pueden realizar de manera aleatoria, ojalá manteniendo condiciones ambientales similares en cada caso. Es decir, la tabla sólo muestra el orden en que se organizan los datos, no así el orden en que se realizan los experimentos.

Teniendo definidos los flujos de cada compuesto para cada combinación de tratamientos, se realizan los experimentos en el laboratorio, pero los datos obtenidos se ordenan según la tabla

estándar y el valor de las variables codificadas, que son  $X_i = -1$  ó  $1$ , según corresponda a la notación de signos que ahí aparece.

Teniendo esto claro, la tabla estándar refleja todas las combinaciones de los experimentos que se deben realizar y los datos que se obtendrán en cada uno. Las mediciones de las variables respuestas analizadas, a saber: perfil de temperatura de reacción, composición de los productos o la conversión de reactantes en hidrógeno molecular, se pueden registrar en la columna de la matriz correspondiente que ahí se observa;  $Y_{ijk}$ .

*Tabla 7. Tabla estándar asociada al experimento, por triplicado.*

<b>Réplicas</b>	<b>Razón de equivalencia</b>	<b>Razón vapor/carbono</b>	<b>Respuesta, <math>Y_{ijk}</math></b>
<b>I</b>	-	-	$Y_{111}$
	+	-	$Y_{211}$
	-	+	$Y_{121}$
	+	+	$Y_{221}$
<b>II</b>	-	-	$Y_{112}$
	+	-	$Y_{212}$
	-	+	$Y_{122}$
	+	+	$Y_{222}$
<b>III</b>	-	-	$Y_{113}$
	+	-	$Y_{213}$
	-	+	$Y_{123}$
	+	+	$Y_{223}$

Es decir, los resultados que se tengan finalmente se ordenarán en una matriz generada por la tabla estándar, donde los subíndices  $i, j$  corresponden a los niveles que toma el factor correspondiente en cada experimento, siendo  $i, j = 1$  cuando sea el nivel inferior (-); e  $i, j = 2$  cuando corresponda al nivel superior (+) del factor  $i$  o  $j$ . Notar que el los subíndices  $i, j$  corresponden a los factores A y B, respectivamente, que fueron asignados previa y arbitrariamente, para poder realizar el procesamiento de los datos de manera pertinente.

Por otra parte, el subíndice  $k$ , corresponde al número de réplicas realizadas, que serán 3 según se escogió para este trabajo. La importancia de realizar el experimento con réplicas radica en que, de lo contrario, no se podría estimar el elemento del modelo asociado a los errores aleatorios. Dicho de otra forma, se realizarán los experimentos en triplicado.

Teniendo los datos del experimento ordenados como se mostró, se utilizará el modelo matemático correspondiente al modelo de regresión (Montgomery, 2004) que se muestra a continuación.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon$$

Este modelo, permitirá generar una superficie de respuestas tridimensional, donde los factores corresponden ser las variables independientes,  $x_1$  y  $x_2$ , de la respuesta estudiada.

Sobre esta superficie de respuesta, se hará el ejercicio de optimización y análisis final de este trabajo, donde el desafío será encontrar, a partir de los resultados experimentales, los valores de los parámetros del modelo, mediante un análisis estadístico de los datos, que se mostrará en el siguiente apartado. Si bien, se analizarán tanto la temperatura de reacción como la composición de los gases de escape o la conversión de la reacción, será esta última función o variable la que se someterá al proceso de optimización, puesto que significa la variable de principal interés en el objetivo de esta investigación.

Pero antes que eso, y mediante la utilización de la tabla estándar rellena con los resultados, se realizará una inspección gráfica donde se verán los efectos principales, que corresponden a los efectos en la respuesta que produce variar cada factor por separado, y luego, se estudiará el efecto de las interacciones entre ambos factores estudiados. Es decir, se verá gráficamente, la relevancia de cada uno de estos efectos, que posteriormente, se corroborará con los resultados del modelo matemático y análisis estadístico de los datos experimentales (Montgomery, 2004).

Para esto, será calcular la respuesta a partir de los datos obtenidos de cromatografía de gases y los flujos de reactivos.

Este parámetro, que se llamará conversión de hidrógeno, se calcula como sigue:

$$y = \frac{[H_2]_{out}}{2[CH_4]_{in} + [H_2O]_{in}} * 100 \text{ [%]} \quad (42)$$

Donde la concentración de cada especie química debe estar en fracción molar, donde para esto, recurriremos a la ley de gases ideales a partir de los flujos volumétricos de las mismas.

Se debe tener en cuenta el que un problema práctico de no poder identificar (ni menos cuantificar) algunos compuestos de los productos, como el CO y el CH<sub>4</sub>, por lo que finalmente el análisis cromatográfico quedó limitado a la identificación y cuantificación, sólo del H<sub>2</sub> de los productos, por lo que este trabajo se limitó a caracterizar la composición de hidrógeno en los productos y la conversión de hidrógeno obtenida en cada caso.

Por lo tanto, para calcular este parámetro de conversión se requieren los flujos de entrada de vapor y metano, el flujo total de entrada y las composiciones de hidrógeno, en base seca, y vapor en los productos. Así la expresión anterior se obtiene a partir del siguiente cálculo:

$$y = \frac{[H_2]_{out}}{2[CH_4]_{in} + [H_2O]_{in}} = \frac{[H_2]_{BS,out}(1 - [H_2O]_{out})}{2[CH_4]_{in} + [H_2O]_{in}} \quad (43)$$

Donde todas las concentraciones están en % v/v.

Las concentraciones de entrada (subíndice in) se obtienen a partir de sus respectivos flujos de la siguiente manera:

$$[CH_4]_{in} = \frac{F_{CH_4}}{F_{Total}} * 100 [\%] \quad (44)$$

$$[H_2O]_{in} = \frac{F_{H_2O}}{F_{Total}} * 100 [\%] \quad (45)$$

Y las condiciones de salidas, se obtienen en la medición experimental, según ya se ha detallado.

## Capítulo 4: Resultados y análisis de datos

### 4.1. Perfil de temperaturas

Para caracterizar el experimento a través de las temperaturas obtenidas, estas se midieron según la instalación experimental establecida con termocuplas tipo S dispuestas a lo largo del lecho de medio poroso del reactor. Para cada muestra trabajada se registraron en línea las temperaturas medidas, teniendo episodios de corte de luz y de reinicio súbito del computador que llevaba registro de la operación por lo que ciertos períodos no fueron registrados.

Cada tratamiento experimental se caracterizó a partir de los datos para la temperatura de muestra  $T_{\text{muestra}}$ , que corresponde a la temperatura registrada en el momento de la toma de la muestra en cuestión en la posición donde se ubicaba la línea de muestreo en el reactor (coincidente con la termocupla T2). Además, se tomaron las temperaturas máximas obtenidas durante el proceso del experimento.

Todo esto se muestra en resumen en la Tabla 8.

Luego se obtuvieron los promedios para cada tratamiento, promediando las tres réplicas de cada uno, y se obtuvieron los parámetros estadísticos básicos de la muestra, el promedio y la desviación estándar muestrales.

En la primera tabla (tabla 8), los valores de la columna de tratamientos guardan relación con los niveles de los factores de cada tratamiento y la tercera cifra se refiere a la réplica que corresponde cada medición, siendo la primera cifra el nivel de  $X_1$  (1 ó 2), la segunda cifra, el nivel del segundo factor  $X_2$  (1 ó 2) y las réplicas, 1, 2 ó 3.

Lo mismo para la tabla 9, salvo que no está la cifra correspondiente a la réplica pues corresponde al promedio de todas las réplicas para cada tratamiento.

En general, las temperaturas máximas que se obtuvieron en la operación de cada tratamiento, si bien varía, se encuentra siempre en torno a los  $1.200^{\circ}\text{C}$  y no se aprecian cambios importantes entre cada tratamiento, considerando también la alta desviación estándar obtenida en la zona de muestreo.

Se observa, sin embargo, que, en promedio, las temperaturas máximas, asociadas a las temperaturas de operación, fueron mayores para los niveles inferiores de vapor en la operación ( $T_{\text{máx}} > 1.200^{\circ}\text{C}$ ).

Por otra parte, se aprecia que las temperaturas de los productos fueron mayores para el nivel superior del factor  $X_1$ , que corresponde a  $\phi$ .

Tabla 8. Tabla de resultados de temperaturas para cada tratamiento.

<b>Tratamiento</b>	<b>T<sub>muestra</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>máx</sub> [°C]</b>
<b>111</b>	714	1221
<b>211</b>	792	1223
<b>121</b>	664	1204
<b>221</b>	828	1178
<b>112</b>	-	-
<b>212</b>	863	1214
<b>122</b>	774	1208
<b>222</b>	822	1215
<b>113</b>	-	-
<b>213</b>	-	1176
<b>123</b>	695	962
<b>223</b>	875	1203

Tabla 9. Temperaturas promedio para cada combinación de tratamiento.

<b>Tratamiento</b>	<b>T<sub>muestra</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>máx</sub> [°C]</b>
<b>11</b>	714	1221
<b>21</b>	828	1204
<b>12</b>	711	1125
<b>22</b>	842	1199
<b>Media</b>	781	1180
<b>S</b>	75	78

#### 4.2. Composición del gas producido

Para poder realizar un análisis más completo del trabajo experimental, es necesario tener un panorama de la composición de los productos en todos sus componentes, pero sucedió que durante el proceso del trabajo experimental nos dimos cuenta de que había problemas para poder identificar (y más aún, de cuantificar) algunos compuestos con la cromatografía.

Específicamente, el problema consiste en que los picos de la señal que arrojaba el cromatógrafo, para el CO y el CH<sub>4</sub> estaban mal identificadas entre sí, es decir, el tiempo de retención que estaba reportado para el CH<sub>4</sub> era realmente el del CO y viceversa, dentro de lo que pudimos investigar con mayor detalle.

Esto hizo imposible cuantificar estas especies, incluso con las curvas de calibración que se disponían para ello.

Dejando esto claro, se procedió a registrar para todas las muestras, la composición de hidrógeno en el gas de salida, a través de la cromatografía, y la cantidad de vapor retenida, medida por diferencia de masas del filtro de sílica usado para remover el agua de la muestra para poder inyectar a la columna.

Otro asunto que hay que mencionar, es que se midió el filtro de sílica por el que pasaba la muestra antes de ser inyectada para el análisis, también retiene dióxido de carbono, por lo que también perdía sentido el resultado arrojado por cromatografía.

Con todo lo anterior, se muestran entonces los datos obtenidos para la composición de hidrógeno (% v/v en base seca) obtenido para cada tratamiento y el vapor de agua en los productos de cada experimento, en la Tabla 10.

*Tabla 10. Resultados experimentales para la composición de hidrógeno.*

Combinación de tratamientos				Réplicas			Promedio
$\phi$ (-)	S/C (-)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	I	II	III	
1,5	1	-1	-1	9	7,2	9,9	8,7
2,5	2	1	-1	7,8	8,5	8,4	8,2
1,5	1	-1	1	6,3	6,7	6,3	6,4
2,5	2	1	1	5,7	10,2	4,3	6,7

La composición de los productos, especialmente la de hidrógeno para este tipo de trabajos, es el resultado principal de las investigaciones, por lo tanto, es un resultado relevante que es interesante analizar un poco más profundamente.

#### **4.2.1. Análisis gráfico: Efectos principales.**

Primero, como es corresponde a un diseño factorial 2<sup>2</sup>, es posible revisar qué pasa con los efectos principales de cada factor. Así que en las Tablas 11 y 12, se revisan las gráficas de efectos principales obtenidos para el porcentaje en base seca promedio de hidrógeno obtenido en los productos, para cada factor, respectivamente.

*Tabla 11. análisis del efecto principal de la relación de equivalencia.*

Efecto del factor X <sub>1</sub>		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y
-1	-1	8,7
1	-1	8,2
-1	1	6,4
1	1	6,7

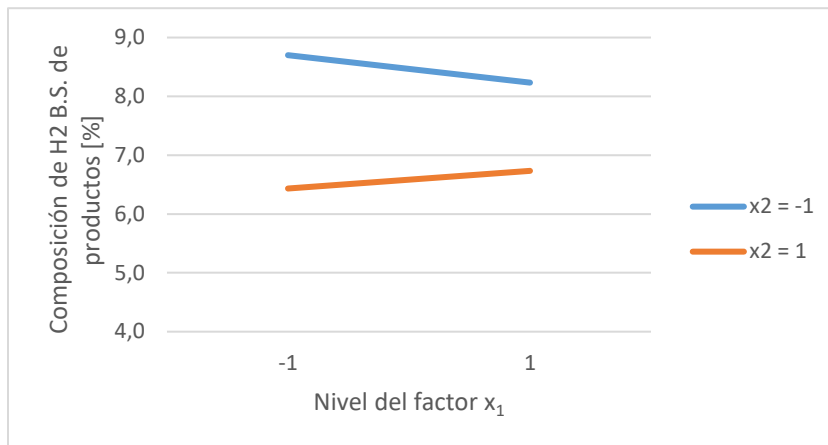


Figura 12. Gráfica del efecto principal del factor  $X_1$ , relación de equivalencia.

Tabla 12. Análisis del efecto principal de la razón de vapor.

Efecto del factor $X_2$		
$X_2$	$X_1$	Y
-1	-1	8,7
1	-1	6,4
-1	1	8,2
1	1	6,7

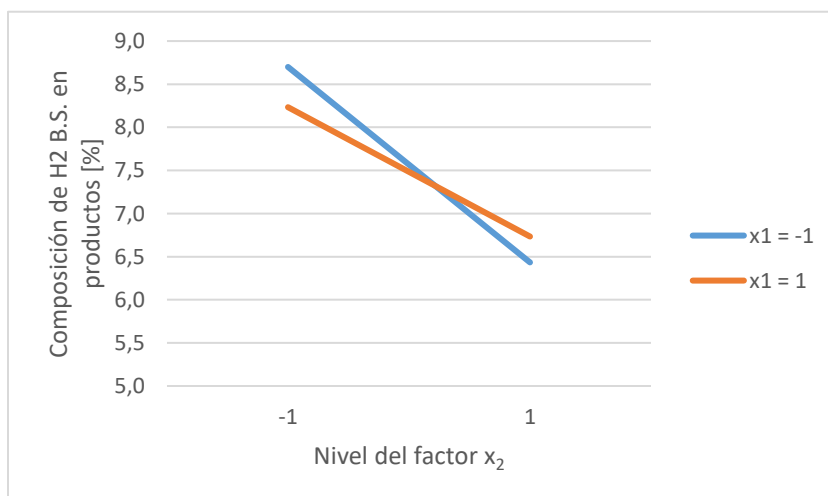


Figura 13. Gráfica del efecto principal del factor  $X_2$ , razón de vapor.

En este caso ‘Y’ se refiere a la respuesta medida en el experimento, y en este caso estamos hablando de la composición de H<sub>2</sub> en los productos, no de la conversión, la que analizaremos en el siguiente apartado.

De esto se desprenden algunas observaciones. En este caso, los efectos de ambos factores son, en general negativos, y la única diferencia radica en lo observado en el efecto del factor X<sub>1</sub> para el nivel superior de X<sub>2</sub> = 1, en el valor de la variable codificada.

Otra observación que se puede hacer es que, en ambas gráficas, las rectas no son paralelas, sin embargo, tienen pendientes apreciablemente similares, por lo que se infiere que, si bien existe alguna interacción entre ambos factores (intersección de rectas), ésta puede que no sea significativa (similitud entre pendientes).

Por último, mencionar que las gráficas entregan evidencia de que el efecto del vapor en el proceso, mostrado en la segunda gráfica, tiene mayor incidencia en la respuesta del proceso, lo que se puede ver con las pendientes que, negativas, son mayores (en valor absoluto) que las pendientes de la primera gráfica, de efectos del factor X<sub>1</sub>.

Ahora, se procede a revisar un nivel de análisis de tipo cuantitativo de esto mismo.

#### **4.2.2. Superficie de respuesta de la composición.**

Como se dijo más arriba, este parámetro es muy importante en los resultados de las publicaciones relativas en este tema, así que, si bien en este trabajo se da mayor importancia a la conversión de hidrógeno del sistema, igualmente se procedió a realizar un análisis que ahonde cuantitativamente en el fenómeno estudiado.

Así pues, se procedió, con los resultados mostrados, a realizar una modelación de primer orden para determinar una superficie de respuesta en el dominio determinado.

Sin embargo, el resultado de esto dio una fuerte señal de que los datos obtenidos en el proceso experimental tuvieron una variabilidad muy alta y así también, una baja sensibilidad a los cambios en los factores.

Lo que se obtuvo como resultado fue un modelo de este tipo:

$$y = 7,08 - 0,48x_1 - 1,48x_2 - 0,35x_1x_2 \quad (46)$$

Donde, se puede confirmar algunas de las conjeturas expuestas: que el factor principal más influyente en la respuesta es el factor X<sub>2</sub>, la interacción entre ambos es muy pequeña, todos los factores inciden negativamente en la respuesta, y lo más importante, es que el modelo indica que todos los factores tienen un efecto relativo pequeño o bien, la respuesta tiene una ‘baja sensibilidad a los cambios de las variables estudiadas’, lo que se refleja con la diferencia que hay entre el regresor  $\beta_0 = 7,08$  y el resto de los regresores.

Sin embargo, las conclusiones que se pudieran sacar de este modelo no deben ser de mayor importancia, pues el análisis de varianza para la regresión arroja que la hipótesis nula No se puede rechazar con los datos obtenidos, por lo tanto, el modelo no representa adecuadamente el experimento. lo mismo se hizo para cada regresor individual, para ver si es posible mejorar el modelo, pero la conclusión fue la misma para cada uno de ellos.

Esto también, se ve reflejado en el factor de correlación ajustado obtenido para este modelo,  $R_{ajustado}^2 = 0,07$ .

Por lo tanto, no vale la pena seguir ahondando en estos resultados, aun cuando además se hizo la incorporación al análisis de un punto central del dominio.

### 4.3. Conversión a hidrógeno

Recordar que la conversión es el parámetro de análisis, que se definió mediante la ecuación (42) y se calcula como explica la ecuación (43).

Esto, puesto que se considera que no sólo el metano corresponde a un precursor del hidrógeno, sino que también lo es el vapor de agua. Esto queda claro considerando la reacción del agua y el monóxido de carbono (WGSR) donde el agua actúa como reactivo para producir hidrógeno.

Es necesaria esta aclaración, porque en el general de los trabajos de reformado para producción de hidrógeno presentan la conversión considerando sólo el metano como precursor del H<sub>2</sub>.

En la tabla 13 se presentan los datos de las mediciones obtenidas para la conversión, Y.

Tabla 13. Resultados experimentales para la conversión de hidrógeno.

Combinación de tratamientos				Réplicas			Promedio
$\phi$ (-)	S/C (-)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	I	II	III	
1,5	1	-1	-1	25,6	21,3	27,7	24,85
2,5	2	1	-1	15,3	17,7	17,1	16,69
1,5	1	-1	1	15,2	15,9	15,2	15,43
2,5	2	1	1	10,1	17,0	8,1	11,71

Esto se puede complementar considerando los intervalos de resultados y las medidas estadísticas de la muestra, con un 95% de confianza, que se exponen en la Tabla 14.

Con  $\bar{Y} = 17,2\%$  promedio muestral y,  $S^2 = 8,53\%$ , varianza muestral.

Tabla 14. Promedios e intervalos de confianza de la conversión obtenida para cada combinación de tratamiento.

Tratamiento	Promedio	L. inferior	L. superior
Y11	24,85	22,66	27,04
Y21	16,69	14,50	18,88
Y12	15,43	13,24	17,62
Y22	11,71	9,52	13,90

### 4.3.1. Determinación de la superficie de respuesta

Utilizando un modelo de regresión de primer orden como ya se mencionó, el resultado obtenido fue el siguiente:

$$y = 17,17 - 2,97x_1 - 3,60x_2 + 1,11x_1x_2 \quad (47)$$

Donde, hecho el análisis de varianza para la regresión, se determina que Sí se puede rechazar la hipótesis nula, por lo tanto, significa que el modelo representa de algún modo el resultado de los experimentos, con un coeficiente de regresión ajustado de  $R^2_{ajustado} = 0,727$ .

A continuación, se muestra una gráfica de la superficie de respuesta generada por el modelo y la estimación para un dominio extendido de  $(X_1, X_2)$  entre  $(-1,5; -1,5)$  hasta  $(1,5; 1,5)$  considerando las variables codificadas:

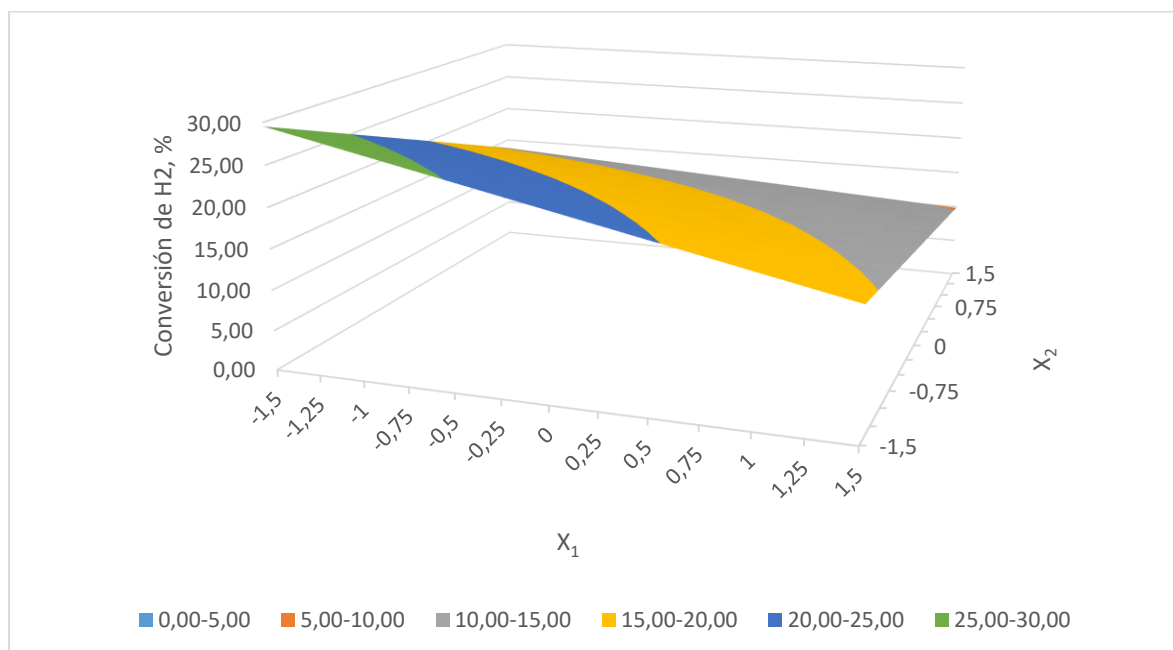


Figura 14. Gráfica de la superficie de respuesta obtenida con el modelo de regresión lineal experimental.

La geometría de la superficie que genera el modelo, indica que las conjeturas expuestas en el apartado anterior recobran validez, ahora con un modelo validado estadísticamente.

Es decir, los factores afectan en la respuesta de manera negativa, lo que se evidencia en la superficie del plano. Sin embargo, se mantiene la idea de que el regresor que indica la media muestral,  $\beta_0 = 17,17$ , es significativamente mayor que los efectos que de los otros regresores, por lo que se expresa nuevamente una baja sensibilidad de la respuesta ante los cambios.

La idea es optimizar el resultado de la conversión de hidrógeno en algún punto ( $X_1, X_2$ ) del dominio, sin embargo, el modelo no arroja una curvatura que pudiera dar indicios de la existencia de un máximo.

Para verificar este análisis, se incluye la medida del punto central del dominio que, si se aleja de la superficie obtenida, puede ser que exista una curvatura que el modelo no pudo representar por ser un modelo de primer orden.

#### 4.3.2. Incorporación del punto central.

Espinoza (2018), en su diseño de experimentos incorporó entre sus mediciones, tres corridas experimentales del punto central del diseño de experimentos de este trabajo, es decir  $(X_1, X_2) = (0,0)$ .

Los resultados se muestran en la Tabla 15.

*Tabla 15. Resultados de el punto central del dominio, medido en tres réplicas, por Lorena Espinoza según su diseño del experimento.*

<b>Réplica</b>	<b>[H<sub>2</sub>] BS, % v/v</b>	<b>[H<sub>2</sub>O] % v/v</b>	<b>Conversión %</b>
<b>I</b>	7,16	5,87	15,15
<b>II</b>	9,65	19,89	17,38
<b>III</b>	6,65	9,17	13,58
<b>Promedio</b>	7,82	11,46	15,56

Para verificar la existencia de una curvatura en la superficie de respuesta, se realiza un análisis de varianza para el punto central en relación con el resto de los datos, donde se obtuvo un valor de  $F_0 = 1,195$  contra el estadístico de prueba  $F = 18,51$ . Así, resulta que  $F_0 < F$ , por lo que No se puede rechazar la hipótesis nula.

Es decir, con este punto en el análisis, no existiría una curvatura cuadrática dentro de la región estudiada, por lo tanto, el punto central estudiado se ajusta con la superficie de respuesta obtenida.

Lo mismo se puede verificar al considerar que el promedio de la conversión de este punto coincide dentro del intervalo de confianza del punto central estimado por el modelo, que corresponde ser igual al promedio muestral.

#### 4.3.3. Normalidad de residuales.

Como se mencionó en la primera parte de esta memoria, el resultado obtenido para el modelo de estimación de la conversión es válido bajo el supuesto de normalidad de los residuales. Es decir,  $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$ .

Para esto se confeccionó un histograma considerando los residuales obtenidos con la diferencia entre los datos obtenidos experimental y su correspondiente estimación con el modelo. Lo que se resume en la Tabla 16.

Tabla 16. Residuales generados con el modelo.

Tratamiento	Y estimado	$\varepsilon_{ijk}$
111	24,9	0,7
211	16,7	-1,4
121	15,4	-0,3
221	11,7	-1,6
112	24,9	-3,6
212	16,7	1,0
122	15,4	0,4
222	11,7	5,2
113	24,9	2,9
213	16,7	0,4
123	15,4	-0,2
223	11,7	-3,6

Como los residuales corresponden a una variable continua, el histograma se construyó con intervalos y su respectiva marca de clase.

La geometría de la gráfica no expresa precisamente una normalidad estadística en los datos, pero sí se observa que estos se concentran en torno a 0. Incluso el promedio de los residuales es, efectivamente igual a 0.

Esta observación hace pensar que, es posible que la no normalidad de los residuales sea coincidente con el hecho de que el factor de correlación es relativamente bajo, levemente mayor a un 70%, aun cuando este modelo se haya validado a través de la prueba de hipótesis.

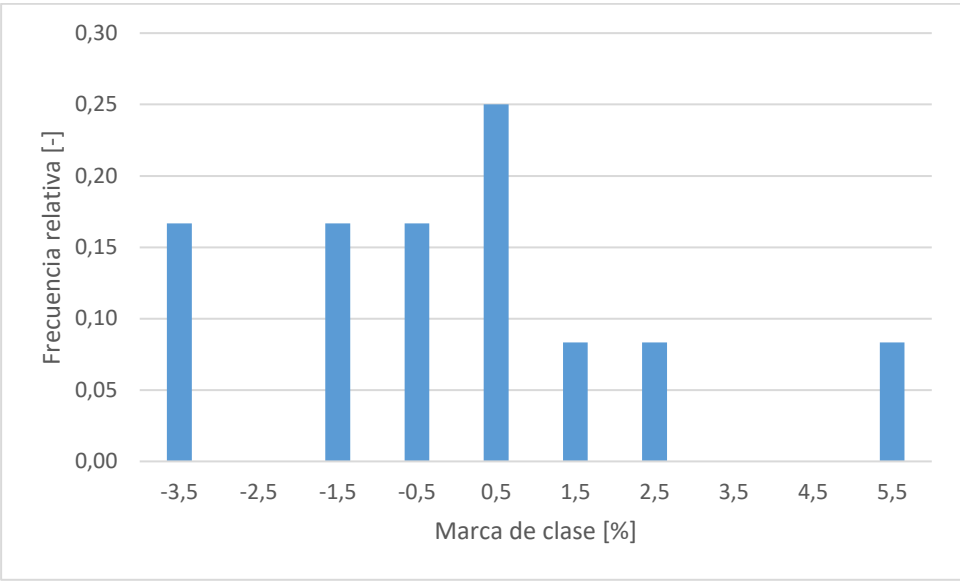


Figura 15. Histograma de frecuencias de los residuales.

## Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

### 5.1. Conclusiones

De un total de 12 corridas experimentales, compuestas de 3 réplicas de 4 combinaciones de tratamiento definidas, se obtuvo un máximo de conversión de hidrógeno de 24,85% promedio en una alimentación con  $\phi = 1,5$  y  $S/C = 1,0$  (combinación de tratamiento = -1,-1), es decir, en los niveles más bajos de los factores estudiados.

Esto se reafirma con el modelo matemático obtenido; una superficie de respuesta definida en la ecuación (47) con un  $R^2_{\text{ajustado}} = 0,727$ .

De esto se concluye que, con un alto nivel de correlación del modelo, ambos factores afectan negativamente en la producción de hidrógeno del proceso y, por lo tanto, no existe un máximo local en la región estudiada, lo que se reafirma con la incorporación del punto central al análisis estadístico.

Por otra parte, se obtuvo un máximo de hidrógeno promedio para la misma combinación de tratamientos (-1,-1) de un 8,7% en base seca. Sin embargo, el máximo absoluto en las corridas experimentales fue de un 10,2% de  $H_2$  en los productos para  $\phi = 2,5$  y  $S/C = 2,0$  (combinación de tratamientos = 1,1), lo que deja en evidencia la carencia de sensibilidad de estos experimentos, donde el promedio de hidrógeno en dicha combinación fue de 6,7% en base seca.

El análisis de las temperaturas, por otra parte, entregó información difusa que no aporta conclusiones o tendencias claras, salvo lo siguiente: 1) hay evidencia de que, al aumentar la proporción de vapor de agua en los reactivos, la temperatura de operación es menor, lo que se representa en las máximas observadas en cada experimento, 2) la temperatura de muestra es mayor en los experimentos con el nivel superior del factor  $X_1$  con lo que se podría decir que un aumento la relación de equivalencia de los reactivos da como resultado una operación a mayor temperatura (no necesariamente traducida en conversión de hidrógeno). Además, considerando esta diferencia en las temperaturas muestra, se aprecian valores promedios cercanos entre sí, lo que expresa el nivel de estandarización que se logró en el procedimiento experimental, específicamente, para la toma de la muestra, y 3) las temperaturas arrojaron una alta desviación estándar  $S > 70^\circ\text{C}$ , mayor al error de medición de las termocuplas usadas, lo que también indica que los resultados no muestran tendencias claras y baja sensibilidad a los cambios de los parámetros de operación.

De manera general, se concluye que el experimento carece de una sensibilidad apreciable ante los cambios en los niveles de los factores en la región estudiada, lo que se evidencia en la diferencia entre los regresores del modelo asociados a las variables y el regresor  $\beta_0$  asociado al promedio muestral.

## 5.2. Recomendaciones

En primer lugar, se destaca la dificultad que ofrece el fenómeno de llama transciente de este tipo de experimento en cuanto al momento adecuado para la toma de muestras. Por lo que se sugiere avanzar en protocolos estandarizados de toma de muestra para experimentos de reformado en medios porosos inertes que entregue una mejor representación del fenómeno.

Otra opción sería optar por mediciones continuas de gases (como las que ofrece el instrumento de medición Testo®), con instrumentación adecuada para gases permanentes o gas de síntesis. Esto permitiría evaluar la evolución de la reacción a lo largo de los reactores y disminuir complicaciones asociadas a la medición de estos experimentos mediante cromatografía.

El segundo tema en cuestión, corresponde ser la reacción *water gas shift reaction* (WGSR), que surge como reacción crítica a la hora de promover el desplazamiento de los productos de gas de síntesis hacia la generación de hidrógeno. Es decir, si se quiere potenciar la producción de hidrógeno a través del reformado de combustible, una forma de hacerlo es añadiendo vapor, pero en condiciones en que esta reacción sea la que se vea favorecida, lo que significa que habría que incorporar catalizadores. Y otra condición para favorecer esta reacción es controlar las temperaturas en temperaturas más bajas que las que se obtuvieron en este trabajo (entre 200 y 700°C aproximadamente) dada las características de energía de activación y cinética de la WGSR.

Esto se ha visto posible, realizando operaciones de reformado por etapas, donde una primera etapa es la generación de gas de síntesis a través de algún tipo de reformado, luego, al gas de síntesis producido, se le incorpora el vapor de agua, cuidando las condiciones de temperaturas mencionadas e incorporando un reactor catalítico donde se transforme el gas de síntesis en hidrógeno.

Finalmente, hubiera sido ideal poder hacer un análisis energético del reformado, pero esto no fue posible dado que no se pudo caracterizar los gases productos con el método cromatográfico disponible.

## Capítulo 6: Bibliografía

- Araya, R., Araus, K., Utria, K., Toledo, M., Maria, S., y Espan, A. (2014). Optimization of hydrogen production by filtration combustion of natural gas by water addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(14), 7338–7345. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.113>
- Banerjee, S., Musa, N., y Jaafar, A. B. (2016). Economic assessment and prospect of hydrogen generated by OTEC as future fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.115>
- Bollini, L., Silveira, J. L., Evaristo, M., Tuna, C. E., Machin, E. B., y Pedroso, D. T. (2013). Hydrogen production by biogas steam reforming : A technical , economic and ecological analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.060>
- Charisiou, N. D., Bereketidou, O. A., Papadakis, V. G., y Goula, M. A. (2012). Enviromental impacts of biogas utilitation pathways. *20<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition - Setting the course for a biobased economy, june, 18-22*. Milan, Italia.
- CIFES. (2016). *Energías Renovables en el Mercado Eléctrico Chileno*. Santiago, Chile.
- Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z., & Yoshida, T. (2005). Optimising H<sub>2</sub> production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions, 84, 869–874. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.12.011>
- Gamma Ingenieros. (2010). *Análisis estratégico de elementos de política para biogases combustibles en Chile*. Santiago, Chile.
- González, H. (2014). *Modelación de un reactor para la producción continua de gas de síntesis a partir de biogás y polietileno* . Memoria para optar al título de Ingeniería civil Mecánica, UTFSM, Valparaíso, Chile.
- Izquierdo, U., Barrio, V. L., Requies, J., Cambra, J. F., Gu, M. B., y Arias, P. L. (2012). Tri-reforming : A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production, 8, 0–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.107>
- MINERGIA, PNUD, FAO, y gef. (2011). *Manual de biogás*. Santiago, Chile.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. 2da edición, México, Limusa Wiley. 685 p.
- Mujeebu, M. A., Abdullah, M. Z., Bakar, M. Z. A., Mohamad, A. A., Muhad, R. M. N., y Abdullah, M. K. (2009). Combustion in porous media and its applications - A comprehensive survey. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2287–2312. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.10.009>
- REN21. (2017). *Global status report 2017*. [www.ren21.net](http://www.ren21.net), abril, 2017.

- Smith, B., Loganathan, M., y Shekhar, M. (2010). A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, January. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>. Recuperado de [www.researchgate.net/publication/22850695](http://www.researchgate.net/publication/22850695)
- Toledo, M., Bubnovich, V., Saveliev, A., y Kennedy, L. (2006). Comparative study of lean and rich filtration combustion of methane/air, ethane/air, and propane/air mixtures. *Proceedings of the 4th WSEAS Int. Conf. on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, Elounda, Greece, August 21-23, 2006.*, 2006, 146–152. Recuperado de [www.wseas.us/e-library/conferences/2006elounda2/papers/538-138.pdf](http://www.wseas.us/e-library/conferences/2006elounda2/papers/538-138.pdf)
- Zavala, R. (2013). *Estudio de la aplicación de la tecnología de combustión en mpi para la producción de hidrógeno a partir de biogás*. Memoria para optar al título de Ingeniería civil Mecánica, UTFSM, Valparaíso, Chile.