



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE
UNIVERSIDAD DE OVIEDO

COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE GASES DE VENTEO DE MINAS DE CARBÓN EN REACTORES DE FLUJO INVERSO

TESIS DOCTORAL

POR

JAVIER FERNÁNDEZ GARCÍA

FEBRERO 2014

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas aquellas personas que me hayan ayudado directa o indirectamente en la realización de esta tesis doctoral, y en especial quiero destacar a las siguientes:

A Pablo Marín y Salvador Ordóñez, directores de esta Tesis Doctoral, que me han guiado y ayudado extensamente durante su realización. También agradezco toda su colaboración y apoyo a Fernando Díez, Aurelio Vega y Eva Díaz.

A la fundación European Research Fund for Coal and Steel por el desarrollo del proyecto europeo LOWCARB que ha permitido la financiación de la investigación que he desarrollado estos años.

A todos los compañeros de grupo que han estado y están, gracias a todos porque siempre nos hemos ayudado ante los problemas que han surgido y en especial a Celeste y Rita por nuestros buenos momentos.

Al resto del personal del departamento: becarios, profesores y PAS que siempre están dispuestos a comentar una duda y aportar un nuevo punto de vista.

A mis compañeros de sala (Paula, Quique, Sergio, Irene, Saúl, Carlos, David, Olaya, Rosana) todos y cada uno de vosotros habéis hecho que sea fácil subir a trabajar, incluso en los momentos de más tensión es un lugar perfecto para desahogarse.

A todos los compañeros que he tenido en el grupo de investigación de Reactores, Catálisis y Control durante esta larga etapa por su colaboración y ayuda además de divertidos momentos.

A todos los compañeros del departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente y al propio departamento por ofrecerme la posibilidad de formarme como investigador.

A mi grupo de colegas y amigos de la infancia, por todos los momentos juntos y por aguantarme, aunque sé que es difícil.

A mi familia por su apoyo incondicional durante toda mi vida.

ÍNDICE

ÍNDICE	I
RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XXV
LISTA DE SÍMBOLOS	XXVIII
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 El efecto invernadero.....	3
1.2 Protocolo de Kyoto	6
1.3 Emisiones de gases invernadero en España	7
1.4 Emisiones de metano	9
1.5 Emisiones de metano en la minería del carbón	11
1.6 Objetivos.....	18
2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	21
2.1 La huella ecológica y de carbono como herramientas de medida del impacto ambiental	23
2.2 Técnicas de tratamiento de metano	26
2.2.1 Técnicas recuperativas	27
2.2.2 Técnicas destructivas	27
2.2.3 Selección de técnica para el tratamiento de venteo de minas de carbón	27
2.3 Reactor de flujo inverso.....	39
2.3.1 Funcionamiento de los reactores de flujo inverso catalíticos	39
2.3.2 Aplicaciones de los reactores de flujo inverso catalíticos.....	44
2.3.2.1 Combustión catalítica de mezclas pobres hidrocarburo-aire	44
2.3.2.2 Otras aplicaciones	49

3 ASPECTOS METODOLÓGICOS	51
3.1 Materiales	53
3.1.1 Catalizador monolítico	53
3.1.2 Adsorbente.....	57
3.2 Reactor de lecho fijo isotérmico	60
3.3 Reactor de flujo inverso	64
3.3.1 Dispositivo experimental	64
3.3.2 Sistema de compensación dinámico de las pérdidas de calor	67
3.3.3 Metodología de trabajo	73
3.4 Modelización y simulación de reactores de flujo inverso	75
3.4.1 Modelización matemática de reactores de flujo inverso	75
3.4.2 Simulación de reactores catalíticos de flujo inverso	85
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
4.1 Impacto ambiental de la minería del carbón	95
4.1.1 Análisis de la Huella de Carbono.....	95
4.1.1.1 Huella de carbono: Minas de HUNOSA	95
4.1.1.2 Huella de carbono: Otras minas de Europa	101
4.1.2 Análisis de la Huella Ecológica	103
4.1.2.1 Huella ecológica: Minas de HUNOSA	103
4.1.2.2 Huella ecológica: Otras minas de Europa	107
4.1.3 Estudio y rentabilidad de la reducción del impacto ambiental en la huella de carbono y ecológica.....	108
4.2 Combustión catalítica de metano en un reactor de flujo inverso	111
4.2.1 Determinación de la cinética de la combustión catalítica de metano	111
4.2.2 Experimentos preliminares en el reactor de flujo inverso	122
4.2.3 Combustión catalítica de metano en el reactor de flujo inverso	129
4.2.3.1 Consideraciones previas	129
4.2.3.2 Influencia de la concentración de metano en la alimentación	134

4.2.3.3	Influencia del tiempo de inversión	136
4.2.3.4	Influencia del flujo total de gas	139
4.2.3.5	Estabilidad del reactor catalítico de flujo inverso	141
4.2.4	Validación del modelo para reactores de flujo inverso	143
4.3	Efecto de otros componentes de las emisiones sobre la combustión catalítica de metano	147
4.3.1	Cinética de la combustión catalítica de metano en presencia de CO ₂	147
4.3.2	Cinética de la combustión catalítica de metano en presencia de agua	148
4.3.2.1	Ensayo de estabilidad del catalizador en presencia de agua	149
4.3.2.2	Ensayos cinéticos del catalizador en presencia de agua.....	150
4.3.3	Combustión catalítica de metano en el reactor de flujo inverso en presencia de agua	148
4.3.3.1	Experimentos preliminares	154
4.3.3.2	Resultados experimentales	156
4.3.3.3	Validación del modelo del reactor en presencia de agua	161
4.3.3.4	Estabilidad del RCFI en presencia de agua	168
4.4	Reactor de flujo inverso con adsorción integrada de agua	169
4.4.1	Concepto de RFI con adsorción integrada	169
4.4.2	Selección del adsorbente.....	171
4.4.3	Equilibrio de adsorción.....	174
4.4.4	Combustión catalítica de metano integrada con adsorción	180
4.4.4.1	Experimentos preliminares	180
4.4.4.2	Resultados experimentales	182
4.4.5	Modelización del RCFI con adsorción integrada	185
4.4.5.1	Ensayos preliminares	185
4.4.5.2	Modificación del modelo de RCFI.....	192
4.4.5.3	Validación del modelo del RCFI	193
4.4.5.4	Estudio de la adsorción en el RCFI	198
4.5	Diseño de reactor de flujo inverso con adsorción integrada	203

4.5.1 Diseño de reactor de flujo inverso	203
4.5.2 Diseño de los lechos de adsorción de humedad	207
4.5.3 Análisis de fluctuaciones en la alimentación	212
5 CONCLUSIONES	221
6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	227
A. ANEXOS	245
A.1 Ficha internacional de seguridad química del metano.....	247
A.2 Propiedades físicas y de transporte	249
A.2.1 Propiedades físicas para la fase gaseosa.....	249
A.2.2 Propiedades físicas y de transporte para lechos monolíticos	253
A.3 Resultados experimentales	258
A.3.1 Combustión de metano en el reactor de flujo inverso empleando catalizador monolítico	258
A.3.2 Combustión catalítica de metano con humedad en el reactor de flujo inverso	291
A.3.3 Combustión catalítica de metano con humedad en el reactor de flujo inverso combinado con lechos adsorbentes	332

RESUMEN

En la minería del carbón, se generan importantes emisiones pobres de metano durante la fase de explotación con una concentración de metano que varía entre 0.1 y 0.6% (vol.). Estas emisiones han cobrado especial relevancia en los últimos años debido a que el metano es un potente gas de efecto invernadero (el potencial de calentamiento es 23 veces superior al del dióxido de carbono). La contribución al impacto ambiental de la minería del carbón de estas emisiones se ha evaluado empleando dos herramientas de análisis: la huella de carbono y la huella ecológica.

Las peculiaridades de los gases de ventilación de minas de carbón en cuanto a flujos, concentraciones de metano y presencia de otros compuestos; hace que la combustión catalítica sea una técnica a tener en cuenta para mitigar la emisión de gases de efecto invernadero asociado a esta actividad, a la vez que permitir una cierta valorización energética de este metano. De esta forma, el empleo de un sistema regenerativo integrado en el propio reactor (*reactor de flujo inverso, RFI*), que se basa en el uso de lechos de material sólido inerte para calentar la alimentación, conduce a una elevada eficiencia energética y una operación autotérmica (el propio calor de reacción es empleado para calentar la alimentación, sin necesidad de aporte de energía externo).

El funcionamiento del RFI ha sido estudiado experimentalmente utilizando un reactor a escala piloto (0.05 m de diámetro y 0.4 m de longitud de lecho). Dado que los gases de ventilación a tratar no presentan compuestos derivados de azufre, el catalizador más adecuado para la combustión de metano es el paladio. Por ello, además se ha elegido un catalizador monolítico (Pd/Cordierita) ya que este tipo de lechos estructurados presenta grandes ventajas, como por ejemplo una menor caída de presión, aunque también algunos inconvenientes, como una reducción de la estabilidad del reactor.

Primeramente se ha llevado a cabo el estudio de la cinética intrínseca de la combustión de metano, ajustándose a un modelo cinético de primer orden. Después, dado que algunas minas pueden presentar concentraciones de CO₂ de hasta un 2.5 %, se ha analizado su posible efecto sobre la cinética, aunque finalmente se determinó que éste era despreciable. Posteriormente, teniendo en cuenta que los gases de ventilación presentan fracciones molares de agua entre 0.02 y 0.05, y que ésta tiene

un efecto inhibitor sobre el catalizador, se ha modelizado dicha influencia sobre la cinética utilizando un modelo de Langmuir-Hinshelwood.

En cuanto a la operación con el reactor de flujo inverso, inicialmente se ha estudiado la influencia del tiempo de inversión (50 – 600 s), la concentración de metano en la alimentación (1000 – 6000 ppm) y el caudal de entrada (15 – 30 NL/min) sobre la estabilidad del reactor, concluyendo que el tiempo de inversión y la concentración inicial de metano son parámetros clave para evitar la extinción del reactor.

También se ha estudiado el efecto inhibitor de la humedad en la operación del RFI, de manera que se observó su influencia sobre la estabilidad del reactor, concluyendo que para un mismo tiempo de inversión, sería necesario aumentar la concentración de metano en 1500 ppm para compensar el efecto de la humedad. Para solventar este problema se ha propuesto el estudio en el RFI de la combustión de metano con adsorción de agua integrada (utilizando unos lecho adicionales de γ -alúmina), de forma que se obtienen resultados semejantes a los experimentos sin humedad, con lo que, este sistema resulta eficiente y adecuado para el tratamiento de los gases de ventilación húmedos.

Toda la información que se ha obtenido en los experimentos ha permitido la validación de un modelo dinámico heterogéneo unidimensional para RFI, que inicialmente se ha planteado y resuelto utilizando un código en MATLAB. Además gracias al desarrollo de este modelo, se ha estudiado más detalladamente el efecto inhibitor de la humedad, así como el efecto de fluctuaciones en la concentración de metano en la alimentación en el diseño de este tipo de reactores a escala industrial para un caudal de 45 m³/s y concentración de metano de 3000 ppm, datos correspondientes a uno de los pozos objeto de estudio.

ABSTRACT

High flow rate methane-containing emissions (0.1-0.6 %) are released during coal mine operation (ventilation gases). In the last years, the concern about these emissions has risen; since methane is an important greenhouse effect gas (its global warming potential is 23 times higher than the one for the CO₂). Hence, taking into account the carbon and the ecological footprint, its contribution to the environmental impact in the coal mining has been determined.

Considering the emission flow rates and methane concentration, catalytic combustion could be an interesting alternative for the treatment, and even thermal harnessing, of these emissions. Therefore, the use of a regenerative system integrated in the reactor (*reverse flow reactor, RFR*), which is based on the use of regenerative beds for heating the feed and in the change of flow direction, leads to a high energetic efficiency and to an autothermal operation (the heat from the reaction is used to warm up the feed stream, without needing external energy contribution).

The RFR operation has been experimentally studied by using a pilot scale reactor (0.05 m diameter and 0.4 m bed length). Taking into account that the ventilation air has no sulphur compounds, the most suitable active phase for methane combustion is the palladium. Therefore, a monolithic catalyst (Pd/Cordierite) has been chosen, because this kind of beds has key advantages, such as a lower pressure drop, but also some drawbacks, as a reduction in the reactor stability.

Firstly, the study of the intrinsic kinetics for the methane combustion has been determined, first-order dependence on methane concentration providing the best fitting of the experimental data. Then, considering that several coal mines present high CO₂ concentrations (up to 2.5 %), its possible effect on the kinetics has been analyzed, determining that this effect is negligible. On the other hand, mine ventilation systems present high moisture contents (water molar fraction between 0.02 and 0.05), water being considered a strong inhibitor in catalytic combustion. This behavior has been modeled considering a Langmuir-Hinshelwood approach.

Concerning to the operation with the reverse flow reactor for the catalytic combustion of the coal mining ventilation air, firstly the influence on the reactor performance of the switching time (50 – 600 s), the initial methane concentration (1000 – 6000 ppm) and the flow rate (15 – 30 NL/min) was studied, concluding that the

switching time and the initial methane concentration are key the parameters for being considered in order to avoid the extinction of the reactor.

The moisture inhibition effect has been also considered in the operation of the reverse flow reactor. Therefore, it was observed that it has an important influence on the reactor stability, increases of 1500 ppm in methane concentration being needed for keeping reactor stability at a given switching time in presence of 31000 ppm H₂O. In order to overcome this problem, a new approach is taken in this PhD, consisting of adding and adsorbent bed at both ends of the catalytic zone. An appropriate selection of the adsorbent (γ -Al₂O₃) leads to a totally compensation of the effect of the moisture in the reactor performance.

All the information from the experiments allows to validate a dynamic one-dimensional heterogeneous model for the RFR, which was solved using a MATLAB code. Using the experimentally validated model, and considering a typical coal shaft of the Asturian basin (Candín) with a flow of 45 m³/s and a methane concentration of 3000 ppm, the influence of the humidity, concentration and flow rate variations in the performance of a full-scale reverse flow reactor was analyzed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Tendencia de la temperatura media global de la superficie de la Tierra.....	3
Figura 1.2: Concentración de CO ₂ en la atmósfera.....	4
Figura 1.3: Contribución de los gases efecto invernadero (EPA, 2004)	5
Figura 1.4: Contribución de los gases de las emisiones antropogénicas de GEI. (Karakurt et al., 2011).....	9
Figura 1.5: Variación de los gases de efecto invernadero distintos del CO ₂ . (Karakurt et al., 2011).....	13
Figura 1.6: Generación total de energía eléctrica por combustibles a nivel mundial (World Coal Association, 2006)	14
Figura 1.7: Contribución de las actividades de las emisiones de metano del sector energético en 2005 (Karakurt et al, 2011).....	15
Figura 2.1: Límites del sistema considerado en el presente estudio.	25
Figura 2.2: Microturbina Capstone. (EPA, 2002)	29
Figura 2.3: Sistema recuperativo y sistema regenerativo.	30
Figura 2.4: Conformaciones típicas de catalizadores de combustión. (a) Esferas de alúmina. (b) Espuma. (c) Monolito cerámico. (d) Monolito metálico.	33
Figura 2.5: Soportes monolíticos.....	34
Figura 2.6: Intervalos de operación de las técnicas de tratamiento (EC, 2003).	35
Figura 2.7: Esquema de funcionamiento de un reactor térmico de flujo inverso (Chaouki et al, 1994).....	39
Figura 2.8: Esquema de funcionamiento de un reactor catalítico de flujo inverso (Chaouki et al, 1994).....	40
Figura 2.9: Movimiento del perfil de temperaturas del reactor.....	41
Figura 2.10: Relación gráfica entre el incremento de temperatura adiabática y la concentración para varios hidrocarburos en aire.	45
Figura 3.1: Estructura de canales del monolito y sección de uno de los canales.	53
Figura 3.2: Esquema de uno de los canales.....	55
Figura 3.3: Isoterma BET de adsorción para el catalizador empleado.	55
Figura 3.4: Distribución de tamaños de poros para el catalizador monolítico.	56

Figura 3.5: Isotherma BET de adsorción para el adsorbente empleado.	58
Figura 3.6: Distribución de tamaños de poros para el adsorbente.	58
Figura 3.7: Esquema del dispositivo experimental para el reactor isotérmico.....	61
Figura 3.8: Esquema del dispositivo experimental para el reactor de flujo inverso.	64
Figura 3.9: Vista de los conductos de alimentación de aire frío a cada una de las secciones.....	69
Figura 3.10: Horno de siete secciones que rodea al reactor.	69
Figura 3.11: Planta de una de las secciones del horno	70
Figura 3.12: Esquema del sistema de registro y control.	72
Figura 3.13: Fundamento del método de las líneas.	86
Figura 3.14: Estructura del programa de simulación.	89
Figura 3.15: Pantalla del menú principal.	90
Figura 3.16: Pantalla del menú de datos de catalizador.	90
Figura 3.17: Pantalla del menú de datos cinéticos.	91
Figura 4.1: Contribuciones a la huella de carbono.....	100
Figura 4.2: Contribuciones en las emisiones para la HC de los pozos de HUNOSA.	101
Figura 4.3: Comparativa del análisis de la HC para diversas minas europeas.	103
Figura 4.4. Contribuciones a la huella ecológica.	106
Figura 4.5: Contribuciones dentro de las emisiones para la HE de HUNOSA.	106
Figura 4.6: Contribuciones dentro de la demanda eléctrica para la HE de HUNOSA.	107
Figura 4.7. Comparativa del análisis de la HE para diversas minas europeas.	107
Figura 4.8: Comparación de HC entre la combustión y la emisión del VAM.	108
Figura 4.9. Comparación de HE entre la combustión y la emisión del VAM.	109
Figura 4.10: Variación de los precios dentro del mercado de CO ₂ (www.ecodes.org).....	110
Figura 4.11: Ensayo de estabilidad del catalizador monolítico.	112
Figura 4.12: Curvas de ignición para diferentes concentraciones de metano en la alimentación. M _{cat} =0.51 g; Q _{G0} =0.5 NL/min.	113
Figura 4.13: Ajuste lineal para la cinética intrínseca de la combustión catalítica de metano. M _{cat} =0.51 g; Q _{G0} =0.5 NL/min.....	116
Figura 4.14: Curvas de ignición de metano. (Δ,◇,□) Experimentos, (—) predicciones.	117

Figura 4.15: Evaluación del grado de ajuste del modelo.	118
Figura 4.16: Perfil de temperatura al finalizar el precalentamiento. $Q_{G0} = 15$ NL/min.	123
Figura 4.17: Evolución de la temperatura en los termopares situados a lo largo del lecho durante un experimento de precalentamiento. $Q_{G0} = 15$ NL/min.	124
Figura 4.18: Experimento preliminar sin reacción. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s.	125
Figura 4.19: Simetría de los termopares respecto del centro del reactor. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s.	126
Figura 4.20: Experimento preliminar sin reacción. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 450$ s.	127
Figura 4.21: Experimento preliminar sin reacción. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 600$ s.	128
Figura 4.22: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	130
Figura 4.23: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	132
Figura 4.24: Concentración de metano a la salida del reactor. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	133
Figura 4.25: Perfiles de temperatura al final de un semi-ciclo directo para distintas concentraciones iniciales de metano. $Q_{G0} = 15$ NL/min; (a) $t_{sw} = 100$ s; (b) $t_{sw} = 300$ s.	136
Figura 4.26: Perfiles de temperatura al final de un semi-ciclo directo para distintos t_{sw}	139
$Q_{G0} = 15$ NL/min. (a) $y_{G0} = 3600$ ppm, (b) $y_{G0} = 4500$ ppm.	139
Figura 4.27: Perfiles de temperatura al final de un semi-ciclo directo para dos flujos totales de gas. $y_{G0} = 3600$ ppm; (a) $t_{sw} = 100$ s, (b) $t_{sw} = 300$ s.	141
Figura 4.28: Estabilidad de experimentos. $Q_{G0} = 15$ NL/min. (♦) Estable, (▲) Inestable.	142
Figura 4.29: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	144
Figura 4.30: Perfiles de temperatura. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	145
Figura 4.31: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	146
Figura 4.32: Efecto del CO ₂ en la cinética de combustión de metano.	148

Figura 4.33: Efecto inhibitor reversible de la humedad. $y_{H_2O}=0.016$	150
Figura 4.34: Curvas de ignición según diferentes humedades relativas a 25°C para el modelo Langmuir- Hinshelwood. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 0.5$ NL/min, $y_{G0} = 1000$ ppm, $M_{cat} = 0.41$ g.	153
Figura 4.35: Comprobación modelo.	153
Figura 4.36: Experimento preliminar sin reacción. $RH=75\%$ a 25°C. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s.	155
Figura 4.37: Comparación de experimentos preliminares sin reacción. (—) Sin humedad, (—) $RH = 75\%$ a 25°C. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 600$ s.....	156
Figura 4.38: Comparativa para perfiles de temperatura a lo largo del reactor. (a) $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 600$ s, $y_{G0} = 5400$ ppm, (□) Sin humedad, (♦) $RH = 60\%$, (▲) $RH = 70\%$ (b) $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 100$ s, $y_{G0} = 3600$ ppm, (□) Sin humedad, (♦) $RH = 60\%$, (▲) $RH = 70\%$	158
Figura 4.39: Comparativa para perfiles de temperatura a lo largo del reactor. (a) $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s, $y_{G0} = 3600$ ppm, (□) Sin humedad, (♦) $RH = 60\%$, (▲) $RH = 70\%$ (b) $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s, $y_{G0} = 4500$ ppm, (□) Sin humedad, (♦) $RH = 60\%$, (▲) $RH = 100\%$	159
Figura 4.40: Comparativa sin y con humedad para los perfiles de concentración de metano a la salida frente al tiempo. (—) Sin humedad, (—) $RH=60\%$, (—) $RH=70\%$. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	160
Figura 4.41: Comparativa sin y con humedad para los perfiles de concentración de metano a la salida frente al tiempo. (—) Sin humedad, (—) $RH=65\%$, (—) $RH=90\%$. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	160
Figura 4.42: Evolución de la temperatura con humedad. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH=85\%$	162
Figura 4.43: Perfiles de temperatura con humedad. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH=85\%$	163
Figura 4.44: Perfiles de concentración de metano a la salida con humedad.	163
(—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH=85\%$	163
Figura 4.45: Evolución de la temperatura con humedad. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 6300$ ppm, $t_{sw} = 450$ s, $RH=100\%$	164
Figura 4.46: Perfiles de temperatura con humedad. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 6300$ ppm, $t_{sw} = 450$ s, $RH=100\%$	165

Figura 4.47: Perfiles de concentración de metano a la salida con humedad. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 6300$ ppm, $t_{sw} = 450$ s, $RH=100\%$	165
Figura 4.48: Evolución de la temperatura con humedad. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH=90\%$	166
Figura 4.49: Perfiles de temperatura con humedad. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH=90\%$	167
Figura 4.50: Perfiles de concentración de metano a la salida con humedad. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH=90\%$	167
Figura 4.51: Comparación de la estabilidad de experimentos con y sin humedad. $Q_{G0} = 15$ NL/min. (♦) Estable, (▲) Inestable. (—) Con humedad $RH = 75\%$, (—) Sin humedad.....	168
Figura 4.52: Sustitución de inerte por adsorbente en el reactor catalítico de flujo inverso.	170
Figura 4.53: Adsorción de catalizadores homogéneos en reactor de flujo inverso (Dunnewijk et al., 2004).....	171
Figura 4.54: TPD de la γ -Alúmina. Rampa $3^{\circ}C/min$ entre $50 - 600^{\circ}C$. $M_{ads} = 15.63$ g.	174
Figura 4.55: Curva de ruptura de adsorción. $RH(25^{\circ}C)=60\%$, $T=44.5^{\circ}C$	175
Figura 4.56: Curva de ruptura de desorción. $RH(25^{\circ}C)=60\%$, $T=44.5^{\circ}C$	175
Figura 4.57: Ajustes iniciales para el modelo de Freundlich.....	178
Figura 4.58: Isotherma de Freundlich para el adsorbente. (♦) $44^{\circ}C$, (●) $60^{\circ}C$, (□) $80^{\circ}C$, (▲) $120^{\circ}C$	179
Figura 4.59: Predichos frente a experimentales para el equilibrio de adsorción.	179
Figura 4.60: Evolución de la temperatura en los termopares situados a lo largo del lecho durante un experimento de precalentamiento con adsorbente. $Q_{G0} = 15$ NL/min.	181
Figura 4.61: Experimento preliminar sin reacción con adsorbente. $RH=80\%$ a temperatura ambiente. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s.....	182
Figura 4.62: Comparativa experimentos sin humedad, con humedad y con adsorbente a mitad de semi-ciclo directo del ciclo 15. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	183
Figura 4.63: Comparativa experimentos sin humedad, con humedad y con adsorbente a mitad de semi-ciclo directo del ciclo 5. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	184

Figura 4.64: Comparación de la estabilidad de experimentos sin humedad, con humedad y con adsorción y humedad. QG0 = 15 NL/min. (♦) Estable, (▲) Inestable. (—) Adsorción con humedad, (---) Con humedad RH = 75%, (---) Sin humedad.	185
Figura 4.65: Curva de ruptura en el RFI. T=74.8°C. QG0 = 15 NL/min. RH=80%.	187
Figura 4.66: Curvas de ruptura obtenidas en el RFI. (♦) Experimentos, (—) Simulaciones. QG0 = 15 NL/min. RH=80%.	188
Figura 4.67: Avance de las curvas de adsorción simuladas a lo largo del lecho. (a) Gas (b) Sólido. T=28°C. QG0 = 15 NL/min. RH=80%.	189
Figura 4.68: Avance de las curvas de adsorción simuladas a lo largo del lecho. (a) Gas (b) Sólido. T=163°C. QG0 = 15 NL/min. RH=80%.	190
Figura 4.69: Ajuste del coeficiente global de transferencia de materia.	191
Figura 4.70: Reajuste de la constante de Freundlich.	192
Figura 4.71: Evolución de la temperatura con adsorbente. (—) Experimentos, (—) simulaciones. QG0 = 15 NL/min, yG0 = 3600 ppm, tsw = 300 s, RH=70%.	194
Figura 4.72: Perfiles de temperatura con adsorbente. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. QG0 = 15 NL/min, yG0 = 3600 ppm, tsw = 300 s, RH=70%	195
Figura 4.73: Perfiles de concentración de metano a la salida con adsorbente.(—) Experimentos, (—) simulaciones.QG0 = 15 NL/min, yG0 = 3600 ppm, tsw = 300 s, RH=70%	195
Figura 4.74: Evolución de la temperatura con adsorbente. (—) Experimentos, (—) simulaciones. QG0 = 15 NL/min, yG0 = 4500 ppm, tsw = 200 s, RH=90%.	196
Figura 4.75: Perfiles de temperatura con adsorbente. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. QG0 = 15 NL/min, yG0 = 4500 ppm, tsw = 200 s, RH=90%	197
Figura 4.76: Perfiles de concentración de metano a la salida con adsorbente. (—) Experimentos, (—) simulaciones. QG0 = 15 NL/min, yG0 = 4500 ppm, tsw = 200 s, RH=90%	197
Figura 4.77: Evolución de la temperatura (a), concentración de humedad en el gas (b) y cantidad de humedad adsorbida en el sólido (c) durante el semiciclo directo del ciclo 16. QG0 = 15 NL/min, yG0 = 4500 ppm, tsw = 300 s, RH=70%.	200
Figura 4.78: Evolución de la temperatura (a), concentración de humedad en el gas (b) y cantidad de humedad adsorbida en el sólido (c) durante el semiciclo directo del ciclo 8. QG0 = 15 NL/min, yG0 = 4500 ppm, tsw = 600 s, RH=75%	202
Figura 4.79: Perfiles de temperatura y concentración para el diseño del RCFI. Semi-ciclo directo del ciclo 30. (—) 13920 s, (—) 14040 s, (—) 14160 s.	206

Figura 4.80: Perfil de concentración de metano a la salida para el diseño del RCFI.	207
Figura 4.81: Evolución del perfil de temperatura (a), concentración de humedad en la fase gaseosa (b) y concentración de humedad en el sólido (c) para el diseño del RCFI en el semi-ciclo directo del ciclo 30. $y_{H2O}=0.05$. (—) 13920 s, (—) 14040 s, (—) 14160 s.	210
Figura 4.82: Evolución de los perfiles al final del semi-ciclo directo del ciclo 30 para diferentes fracciones molares iniciales de humedad en la fase gaseosa. (a) Fracción molar de humedad en la fase gaseosa, (b) capacidad de adsorción.	211
Figura 4.83: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para un escalón de 0.35%.	213
Figura 4.84: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para un escalón de 0.27%.	214
Figura 4.85: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para un escalón directo e inverso de 0.35%.	215
Figura 4.86: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para un escalón directo e inverso de 0.27%.	216
Figura 4.87: Perfil de concentración de metano a la salida para el diseño del RCFI a partir de alimentación real.	217
Figura 4.88: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para alimentación real de HUNOSA.	218
Figura A.1: Curva de ignición de combustión térmica de metano. PFR, $\tau_0 = 12.5$ s (a 25°C).....	252
Figura A.2: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	261
Figura A.3: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	262
Figura A.4: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	262
Figura A.5: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	263
Figura A.6: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	264

Figura A.7: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	264
Figura A.8: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	265
Figura A.9: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	266
Figura A.10: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	266
Figura A.11: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	267
Figura A.12: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	268
Figura A.13: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	268
Figura A.14: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	269
Figura A.15: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	270
Figura A.16: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	270
Figura A.17: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	271
Figura A.18: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	272
Figura A.19: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	272
Figura A.20: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	273
Figura A.21: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	274
Figura A.22: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	274

Figura A.23: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	275
Figura A.24: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	276
Figura A.25: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	276
Figura A.26: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	277
Figura A.27: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	278
Figura A.28: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.	278
Figura A.29: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 1800$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	279
Figura A.30: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} =$ NL/min, $y_{G0} = 1800$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	280
Figura A.31: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 1800$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	280
Figura A.32: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	281
Figura A.33: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	282
Figura A.34: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.	282
Figura A.35: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	283
Figura A.36: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	284
Figura A.37: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.	284
Figura A.38: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.	285
Figura A.39: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.	286
Figura A.40: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.	286
Figura A.41. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.	287
Figura A.42. Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.	288
Figura A.43. Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.	288
Figura A.44. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 1800$ ppm, $t_{sw} = 50$ s.	289
Figura A.45. Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 1800$ ppm, $t_{sw} = 50$ s.	290
Figura A.46. Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 1800$ ppm, $t_{sw} = 50$ s.	290
Figura A.47: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	292
Figura A.48: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	293
Figura A.49: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	293
Figura A.50. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=90$	294
Figura A.51: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=90$	295
Figura A.52: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=90$	295
Figura A.53. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=60$	296

Figura A.54. Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=60$	297
Figura A.55. Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=60$	297
Figura A.56. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=65$	298
Figura A.57: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=65$	299
Figura A.58: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=65$	299
Figura A.59: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=65$	300
Figura A.60: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=65$	301
Figura A.61: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=65$	301
Figura A.62: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	302
Figura A.63: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	303
Figura A.64: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	303
Figura A.65: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=60$	304
Figura A.66: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=60$	305
Figura A.67: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=60$	305
Figura A.68: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^\circ\text{C}}(\%)=60$	306
Figura A.69: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=60$	307
Figura A.70: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=60$	307
Figura A.71: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=60$	308
Figura A.72: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=60$	309
Figura A.73: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=60$	309
Figura A.74: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=70$	310
Figura A.75: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=70$	311
Figura A.76: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=70$	311
Figura A.77: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=100$	312
Figura A.78: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=100$	313
Figura A.79: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=100$	313
Figura A.80: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=70$	314
Figura A.81: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=70$	315
Figura A.82: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=70$	315
Figura A.83: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=85$	316
Figura A.84: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=85$	317

Figura A.85: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=85$	317
Figura A.86: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	318
Figura A.87: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	319
Figura A.88: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	319
Figura A.89: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	320
Figura A.90: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	321
Figura A.91: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	321
Figura A.92: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 6300$ ppm, $t_{sw} = 450$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	322
Figura A.93: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 6300$ ppm, $t_{sw} = 450$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	323
Figura A.94: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 6300$ ppm, $t_{sw} = 450$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	323
Figura A.95: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$	324
Figura A.96: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$	325
Figura A.97: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$	325
Figura A.98: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 7200$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	326
Figura A.99: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 7200$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	327
Figura A.100: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 7200$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=100$	327

Figura A.101: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$	328
Figura A.102: Perfiles de temperatura en el reactor. (◆) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$	329
Figura A.103: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$	329
Figura A.104: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$	330
Figura A.105: Perfiles de temperatura en el reactor. (◆) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$	331
Figura A.106: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$	331
Figura A.107: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	334
Figura A.108: Perfiles de temperatura en el reactor. (◆) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	335
Figura A.109: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	335
Figura A.110: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$	336
Figura A.111: Perfiles de temperatura en el reactor. (◆) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$	337
Figura A.112: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$	337
Figura A.113: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	338
Figura A.114: Perfiles de temperatura en el reactor. (◆) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	339
Figura A.115: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$	339
Figura A.116: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=75$	340
Figura A.117: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=75$	341
Figura A.118: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=75$	341
Figura A.119: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	342
Figura A.120: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	343
Figura A.121: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	343
Figura A.122: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	344
Figura A.123: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	345
Figura A.124: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	345
Figura A.125: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=75$	346
Figura A.126: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=75$	347
Figura A.127: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=75$	347
Figura A.128: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$	348
Figura A.129: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$	349
Figura A.130: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$	349
Figura A.131: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.	
$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 1800$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$	350

Figura A.132: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$ 351

Figura A.133: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$ 351

Figura A.134: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$ 352

Figura A.135: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$ 353

Figura A.136: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$ 353

Figura A.137: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$ 354

Figura A.138: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$ 355

Figura A.139: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$ 355

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1: PCT de los principales gases invernadero.	5
Tabla 1.2: Emisiones de metano en minas de carbón en Gg CO ₂ eq. (UNFCCC,2011)	6
Tabla 1.3: Emisiones de gases invernadero en España por CC.AA. (MMA, 2010)	8
Tabla 1.4: Emisiones de metano de los gases de ventilación de mina (VAM, <i>Ventilation Air Methane</i>) por países para el año 2008 (EPA, 2009)	16
Tabla 2.1: Reactores de flujo inverso para oxidación térmica (2011-2012)	31
Tabla 2.2: Comparación de las técnicas disponibles para el tratamiento de COVs (EC, 2003)	36
Tabla 2.3: Comparación de la combustión térmica y catalítica para los diversos sistemas de recuperación de calor (EC, 2003)	37
Tabla 2.4: Revisión de los trabajos experimentales previos con reactores de flujo inverso.....	47
Tabla 3.1: Propiedades del catalizador monolítico.	54
Tabla 3.2: Propiedades físicas del catalizador e inerte.	56
Tabla 3.3: Porcentaje de paladio para diferentes muestras del monolito.	57
Tabla 3.4: Propiedades del adsorbente.	59
Tabla 3.5: Propiedades físicas del metano.	60
Tabla 3.6: Composición de la carga del reactor.....	66
Tabla 3.7: Características del reactor.	66
Tabla 3.8: Expresiones para el cálculo de las propiedades físicas y de transporte de lechos estructurados.	85
Tabla 4.1. Datos de partida para el cálculo de las huellas de los pozos tratados para el año 2009.....	96
Tabla 4.2: La eficiencia térmica y la entrada de calor promedio por kWh de la generación neta. (IPCC, 2008).	98
Tabla 4.3. Datos de minas europeas para el año 2009.	102
Tabla 4.4: Beneficio adicional por venta de créditos de CO ₂	109
Tabla 4.5: Condiciones de operación del ensayo de estabilidad.....	111
Tabla 4.6: Parámetros del modelo cinético potencial para la combustión de metano.....	116

Tabla 4.7: Comprobación de la ausencia de fenómenos de transporte en la determinación de la cinética de combustión de metano (100-250 μ m).	120
Tabla 4.8: Comprobación de la ausencia de fenómenos de transporte en la determinación de la cinética de combustión de metano (250-355 μ m).	120
Tabla 4.9: Comprobación de la ausencia de fenómenos de transporte en la determinación de la cinética de combustión de metano (355-500 μ m).	121
Tabla 4.10: Resumen de experimentos para el estudio de la influencia de la concentración de metano en la alimentación.	134
Tabla 4.11: Resumen de experimentos para el estudio de la influencia del tiempo de inversión.	138
Tabla 4.12: Resumen de experimentos para el estudio de la influencia del flujo total de gass.	148
Tabla 4.13: Condiciones de operación para el CO ₂	148
Tabla 4.14: Condiciones de operación para el efecto de la humedad.	150
Tabla 4.15: Parámetros cinéticos en el modelo Langmuir-Hinshelwood.	152
Tabla 4.16: Resumen experimentos en el reactor catalítico de flujo inverso en presencia de H ₂ O.	157
Tabla 4.20: Propiedades de adsorbentes.	173
Tabla 4.18: Resultados curvas de ruptura.	177
Tabla 4.19: Parámetros de la isoterma de Freundlich para el adsorbente.	178
Tabla 4.20: Resumen de los experimentos de combustión de metano combinada con adsorción en presencia de humedad.	183
Tabla 4.21: Resultados del ajuste con números adimensionales.	188
Tabla 4.22: Datos de partida para reajuste de parámetros de Freundlich	191
Tabla 4.23: Reajuste de parámetros de Freundlich para el RFI.	192
Tabla 4.24: Principales propiedades físicas y condiciones de operación consideradas.	204
Tabla 4.25: Condiciones de humedad para diferentes pozos de HUNOSA.	208
Tabla A.1: Volúmenes atómicos.	250
Tabla A.2: Sumatorio de volúmenes atómicos.	250
Tabla A.3: Parámetros cinéticos (De Nevers, 2000).	251
Tabla A.4: Resumen de los experimentos realizados con metano.	258

Tabla A.5: Principales condiciones de operación y propiedades físicas usadas en las simulaciones.....	259
Tabla A.6: Condiciones para el semiciclo directo en los experimentos representados.....	260
Tabla A.7. Resumen de los experimentos de combustión de metano con humedad.....	291
Tabla A.8: Parámetros cinéticos para el modelo Langmuir-Hinshelwood	292
Tabla A.9: Resumen de los experimentos de combustión de metano combinada con adsorción en presencia de humedad.	332
Tabla A.10: Propiedades del adsorbente.....	332
Tabla A.11: Parámetros de la isoterma de Freundlich para el adsorbente.	333

LISTA DE SÍMBOLOS

a	$[\text{m}^{-1}]$	Superficie específica
A	$[\text{m}^2]$	Sección del reactor
A_{BET}	$[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	Área superficial interna (BET)
C	$[\text{mol m}^{-3}]$	Concentración molar
Ca	$[\]$	Número de Carberry
C_D	$[\]$	Coefficiente de fricción
C_p	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Capacidad calorífica
Da	$[\]$	Número de Damköhler
D_{AB}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Coefficiente de difusión molecular en aire
D_{ax}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Coefficiente axial de dispersión de materia para la fase gaseosa
D_{eff}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Coefficiente de difusión efectivo
D_h	$[\text{m}]$	Diámetro hidráulico
D_K	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Coefficiente de difusión de Knudsen
D_L	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Coefficiente de difusión
d_p	$[\text{m}]$	Diámetro de partícula
$\langle d_{poro} \rangle$	$[\text{m}]$	Diámetro promedio de poro
D_R	$[\text{m}]$	Diámetro interno del reactor
d_w	$[\text{m}]$	Espesor de la pared del reactor
e	$[\text{m}]$	Espesor total de pared de canal de un monolito
E_a	$[\text{J mol}^{-1}]$	Energía de activación
f	$[\]$	Función
F	$[\text{mol s}^{-1}]$	Flujo molar de gas
f_{cat}	$[\]$	Fracción de lecho catalítico
f_F	$[\]$	Factor de fricción de Fanning
f_{TC}	$[\]$	Factor corrector para la transmisión de calor gas-sólido
f_{TM}	$[\]$	Factor corrector para la transferencia de materia gas-sólido
f_w	$[\]$	Fracción de washcoating
h	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	Coefficiente de transmisión de calor gas-sólido
H	$[\text{J}]$	Entalpía
\hat{H}	$[\text{J kg}^{-1}]$	Entalpía específica
K_{H_2O}	$[\text{Pa}^{-1}]$	Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood
$K_{H_2O}^0$	$[\text{Pa}^{-1}]$	Factor pre-exponencial para la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood
K_G	$[\text{m s}^{-1}]$	Coefficiente de transferencia de materia gas-sólido
K_C	$[\text{m s}^{-1}]$	Coefficiente de transferencia de materia gas-adsorbente
K_{ads}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$	Constante de la isoterma de Freundlich
k_m	$[\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-n}]$	Constante cinética por unidad de masa de catalizador
k_m^0	$[\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-n}]$	Factor pre-exponencial de la constante cinética por unidad de masa de catalizador
l	$[\text{m}]$	Longitud de canal de monolito
L_R	$[\text{m}]$	Longitud del reactor ocupada por el lecho

L_w	[m]	Espesor de washcoating
M_{ads}	[kg]	Masa de adsorbente
M_{cat}	[kg]	Masa de catalizador
M	[g mol ⁻¹]	Masa molecular
m_i	[]	Exponente de equilibrio de adsorción de Freundlich
n	[]	Orden de reacción
n_i	[mol kg ⁻¹]	Cantidad humedad adsorbida por masa de adsorbente
N	[]	Número de intervalos de discretización
N_m	[cpsi]	Densidad de celdas (celdas/in ²)
N_{Sj}	[mol]	Número de moles del componente j en la fase sólida
Nu	[]	Número de Nusselt
Pe	[]	Número de Peclet
p	[Pa]	Presión
p_r	[]	Presión relativa
Pr	[]	Número de Prandtl
Q_{G0}	[NL min ⁻¹]	Caudal de gas alimentado al reactor medido en condiciones normales
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Constante de los gases ideales, 8.314 J/mol K
RH	[]	Relative Humidity (Humedad relativa)
Re	[]	Número de Reynolds
$(r_j)^{ho}$	[mol m ⁻³ s ⁻¹]	Velocidad de reacción homogénea
$(r_j)_m$	[mol kg ⁻¹ s ⁻¹]	Velocidad de reacción heterogénea por unidad de masa de catalizador
$(r_j)_s$	[mol m ⁻² s ⁻¹]	Velocidad de reacción heterogénea por unidad de superficie
$(r_j)_{Vc}$	[mol m ⁻³ s ⁻¹]	Velocidad de reacción heterogénea por unidad de volumen de catalizador
Sc	[]	Número de Schmidt
Sh	[]	Número de Sherwood
t	[s]	Tiempo
t_{ads}	[s]	Tiempo de adsorción para la curva de ruptura
t_{bl}	[s]	Tiempo correspondiente al blanco para la curva de ruptura
T	[K]	Temperatura
T_{ref}	[K]	Temperatura de referencia
t_{sw}	[s]	Tiempo de inversión
u	[m s ⁻¹]	Velocidad superficial del gas en el reactor
v	[m s ⁻¹]	Velocidad lineal del gas en el reactor
V_{cat}	[m ³]	Volumen de catalizador
V_{poro}	[cm ³ g ⁻¹]	Volumen de poros
w_i	[]	Número adimensional para la capacidad de adsorción
x_i	[]	Número adimensional para la concentración de humedad en la fase gas
X	[]	Conversión
y	[]	Fracción molar
γ_{wg}	[]	Número adimensional para la concentración de humedad en la fase gaseosa en la adsorción en el reactor de flujo inverso
γ_{ws}	[]	Número adimensional para la capacidad de adsorción en el reactor de

		flujo inverso
z	[m]	Coordenada axial del reactor

Símbolos griegos:

β_0	[Pa m ⁻¹]	Coefficiente de fricción
γ	[]	Energía de activación adimensional, E_a/RT
ϵ	[]	Porosidad del lecho
ϵ_{poro}	[]	Porosidad interna
ΔH	[J mol ⁻¹]	Variación de entalpía
ΔH_{ads}	[J mol ⁻¹]	Variación de entalpía para la isoterma de Freundlich
ΔH_{inh}	[J mol ⁻¹]	Variación de entalpía para la constante de equilibrio de Langmuir-Hinshelwood
ΔS	[m ²]	Superficie de sólido en el intervalo de discretización Δz
ΔT_{ad}	[°C]	Incremento de temperatura adiabática
Δz	[m]	Intervalo de discretización
ϕ_{Th}	[]	Módulo de Thiele
Λ	[]	Número adimensional Lambda
κ	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Conductividad térmica
$\kappa_{G,ax}$	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Coefficiente axial de dispersión de calor para la fase gas
$\kappa_{S,ax}$	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Coefficiente axial de dispersión de calor para la fase sólida
η	[]	Eficacia interna de la reacción heterogénea
η_{comp}	[]	Eficacia de compresión
η_{th}	[]	Eficacia de recuperación de calor
λ_{eff}	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Conductividad térmica efectiva
μ	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]	Viscosidad
ν	[]	Coefficiente estequiométrico (moles O ₂ /moles de hidrocarburo)
$\sum \nu_j$	[]	Sumatorio de volúmenes atómicos para el compuesto j
ρ	[kg m ⁻³]	Densidad
θ	[]	Temperatura adimensional
τ_{poro}	[]	Tortuosidad interna del catalizador
τ_0	[s]	Tiempo de residencia en el reactor medido según la alimentación.

Subíndices:

0	Condiciones de referencia, a la entrada del reactor
ads	Adsorbente
av	Promedio
ax	Axial

<i>C</i>	Catalizador
<i>calc</i>	Calculado
<i>cat</i>	Catalizador
<i>cr</i>	Crítico
<i>E</i>	Exterior
<i>exp</i>	Experimental
<i>G</i>	Fase gaseosa
<i>gl</i>	Global
<i>hz</i>	Meseta de alta temperatura
<i>i</i>	Condiciones iniciales
<i>l</i>	Inerte
<i>ign</i>	Ignición
<i>in</i>	Entrada
<i>inh</i>	Relativa a la inhibición por humedad
<i>j</i>	Relativa al componente j
<i>l</i>	Longitud
<i>m</i>	Masa de catalizador
<i>max</i>	Máximo
<i>o</i>	Relativo al oxígeno
<i>obs</i>	Observado
<i>opt</i>	Óptimo
<i>out</i>	Salida
<i>ph</i>	Pre calentamiento
<i>S</i>	Fase sólida/Superficie de catalizador
<i>Th</i>	Thiele
<i>tot</i>	Total
<i>u</i>	Unitario
<i>VR</i>	Volumen de reactor

Superíndices:

<i>O</i>	Relativo al factor pre-exponencial de la constante cinética
<i>he</i>	Reacción heterogénea
<i>ho</i>	Reacción homogénea
<i>in</i>	Entrada
<i>out</i>	Salida

Acrónimos:

BPIA	Banco público de indicadores ambientales
CBM	Coal Bed Methane
CFC	Clorofluorocarbono
CGT	Carburated Gas Turbine
CMM	Coal Mine Methane
CMV	Coal Mine Velenje
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
EC	European Commission
EPA	Environmental Protection Agency
EPER	Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes
FID	Flame ionization detector
GC	Gas chromatography
GEI	Gases de efecto invernadero
GWP	Global Warming Potencial
HC	Huella de Carbono
HE	Huella Ecológica
HUNOSA	Hulleras del Norte S.A.
HVL	Hulleras vasco-leonesas
IDEPA	Instituto de Desarrollo Económico del Principado de Asturias
INSHT	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
LQR	Lineal quadratic regulators
MIMO	Multiple input-multiple output
MMA	Ministerio de Medio Ambiente
OMS	Organización Mundial de la Salud
PCT	Potencial de calentamiento de la Tierra
PFR	Plug flow reactor
PID	Proporcional integral derivativo
POCP	Factor de producción de ozono fotoquímico
REE	Red Eléctrica Española
RCFI	Reactor catalítico de flujo inverso
RFI	Reactor de flujo inverso
SISO	Single input-single output
TPD	Desorción a temperatura programada
UNFCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
VAM	Ventilation air methane
VOC	Volatile Organic Compound (Compuesto orgánico volátil)

1 INTRODUCCIÓN

1.1. El efecto invernadero

El efecto invernadero es un fenómeno natural que confiere a la Tierra una temperatura superior a la esperable considerando su distancia al sol, lo cual posibilita la presencia de agua en estado líquido y por lo tanto ha hecho factible la aparición de los seres vivos. El efecto invernadero se debe a una serie de compuestos químicos presentes en la atmósfera, principalmente el vapor de agua y el dióxido de carbono, que atrapan parte la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre debido a que presentan franjas de absorción de radiación precisamente a las longitudes de onda correspondientes al infrarrojo. Esta energía en forma de radiación infrarroja abandonaría la Tierra y no se conseguirían las temperaturas necesarias para la vida, de no ser por estos y otros compuestos absorbentes. Por tanto una alteración de la composición de gases invernadero de la atmósfera, provocaría un cambio climático debido al aumento de la temperatura global del planeta por la acumulación del calor que es retenido por dichos gases. En la Figura 1.1 se muestra la evolución de la temperatura media global de la superficie de la Tierra, observándose un marcado aumento en los últimos años.

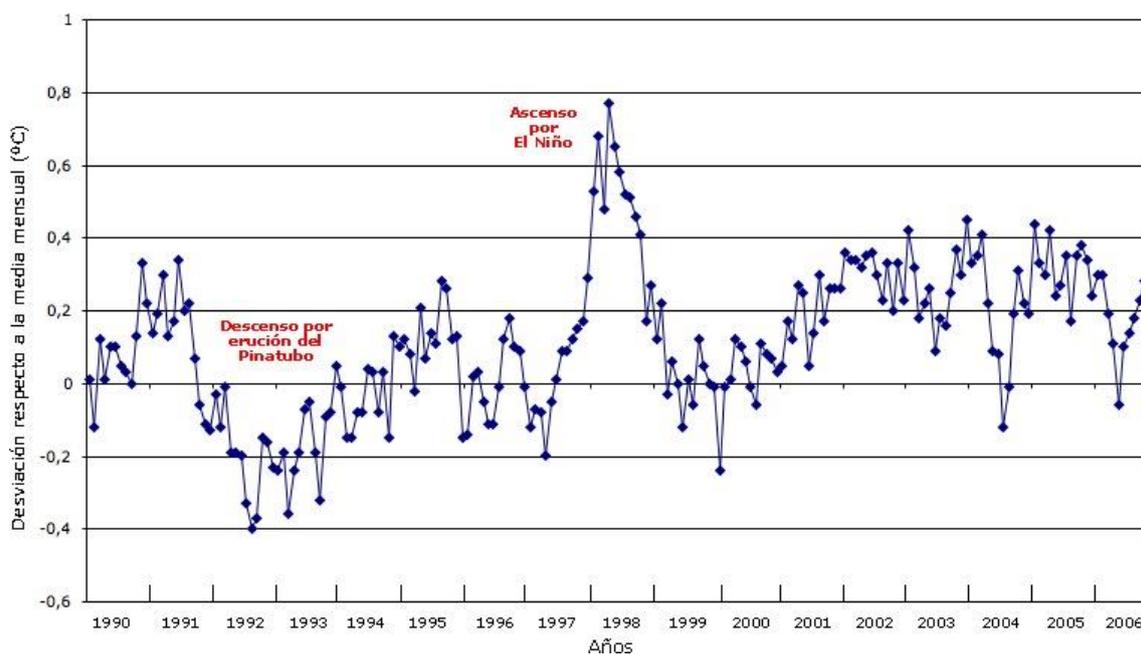


Figura 1.1: Tendencia de la temperatura media global de la superficie de la Tierra (IPCC, 2008)

El aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en estos dos últimos siglos tiene un origen humano, con continuas emisiones en paulatino

crecimiento desde la Revolución Industrial. De los gases invernadero emitidos por el hombre son de especial importancia aquellos cuya estabilidad química en la atmósfera es alta y aquellos en los que la velocidad con que retornan a la litosfera es baja. Así por ejemplo el vapor de agua no suele ser un gas invernadero crítico porque un exceso en la atmósfera provocaría su retorno a la hidrosfera en forma de lluvia. Por el contrario, el dióxido de carbono solo puede retornar por acción de los organismos fotosintéticos o formando parte de rocas carbonatadas, ambos mecanismos son demasiado lentos como para contrarrestar el volumen de estas emisiones generado actualmente. El gas invernadero más importante es el dióxido de carbono, seguido del metano, el óxido nitroso, y distintos compuestos halogenados sustitutos de los CFCs. En la Figura 1.2 se muestra la evolución de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera a lo largo de la segunda mitad del siglo XX, teniéndose un incremento del 16 % en un periodo de 40 años.

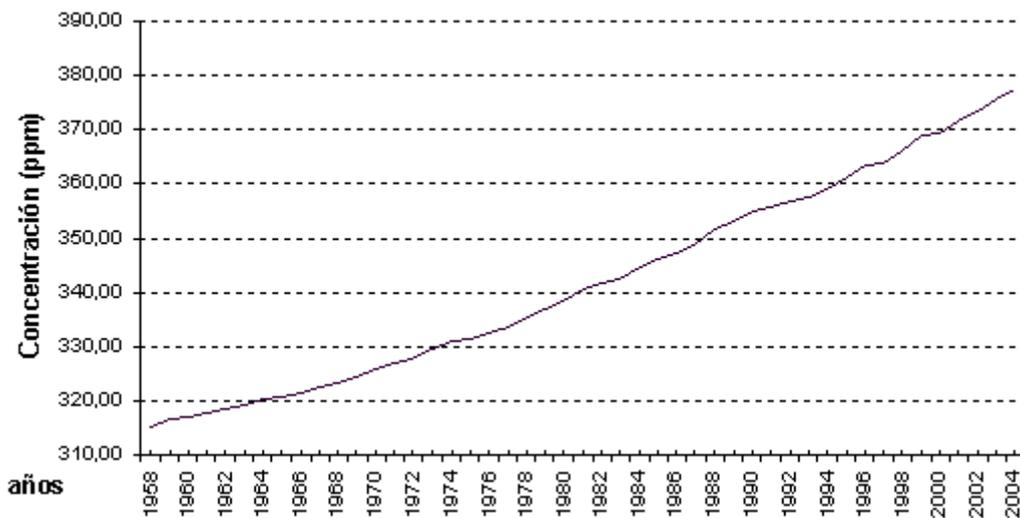


Figura 1.2: Concentración de CO₂ en la atmósfera (IPCC, 2008)

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) estima que el metano tiene un PCT (Potencial de Calentamiento Terrestre) a 100 años de 23, lo que significa que cada tonelada de metano emitida equivale a emitir 23 toneladas de dióxido de carbono, en cuanto en efecto invernadero se refiere. Por lo tanto, aunque las emisiones metano en volumen son menores que las de dióxido de carbono, su peso real sobre el calentamiento global es superior y por ello se habla siempre de toneladas de dióxido de carbono equivalentes como medida de la emisión

de metano, utilizando el PCT como factor de conversión. Por este motivo el hecho de transformar el metano en dióxido de carbono mediante una reacción de combustión, aunque aumente las toneladas totales de gas emitido, en realidad disminuye las toneladas de dióxido de carbono equivalente, y por tanto, el efecto invernadero sobre la atmósfera. En la Tabla 1.1 se presentan los potenciales de calentamiento para varias especies y varios periodos de referencia.

Tabla 1.1: PCT de los principales gases invernadero.

Gas	Vida media (años)	PCT ₂₀ (20 años)	PCT ₁₀₀ (100 años)	PCT ₅₀₀ (500 años)
CO ₂	5 – 200	1	1	1
CH ₄ ¹	12	62 (22.5) ²	23 (8.4) ²	7 (2.5) ²
N ₂ O	114	275	296	156
HFC	0.3 – 260	40 – 9400	12 – 12000	4 – 10 000
PCF	2 600 – 50 000	3900 – 8000	5700 – 11900	8900 – 18 000
SF ₆	3 200	15 100	22 200	32 400
DME ³	0.015	1	1	<< 1
HFE ⁴	0.22 – 150	99 -12 900	30 – 14 900	9 – 9200
HG ⁵	6.12 – 12.1	4700 - 7500	1500 - 2700	450 – 850

¹ Se incluyen los efectos indirectos del metano derivados de la formación de vapor de agua estratosférico y ozono

² Entre paréntesis la magnitud equivalente en base molar

³ Dimetil éter

⁴ Éteres halogenados

⁵ Compuestos halogenados con dos funciones éter

Teniendo en cuenta el potencial de calentamiento de la Tierra y el volumen de emisiones se puede estimar la contribución relativa de cada uno de los gases invernadero, siendo el dióxido de carbono seguido del metano los de mayor incidencia tal como se indica en la Figura 1.3:

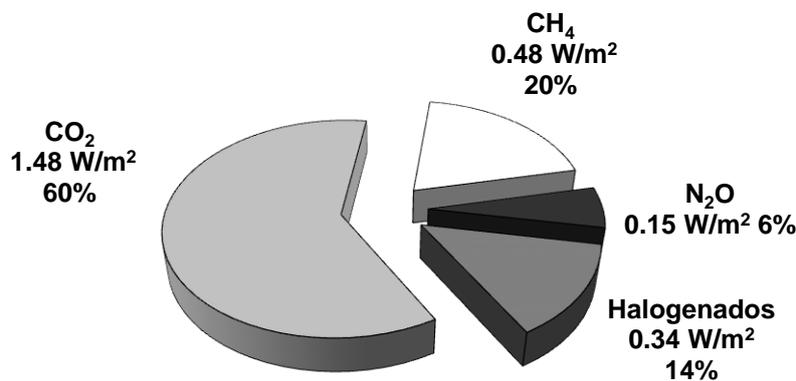


Figura 1.3: Contribución de los gases efecto invernadero (EPA, 2004).

1.2. Protocolo de Kyoto

El Protocolo de Kyoto se inscribe dentro del Convenio Marco de la ONU sobre Cambio Climático. Sugiere a los países industrializados reduzcan sus emisiones de gases que contribuyen al calentamiento del planeta en aproximadamente un 5% por debajo de los niveles de 1990 para el período 2008-2012. Los países adoptaron diferentes porcentajes objetivo dentro de este compromiso general. El protocolo de Kyoto también permite que los participantes, además de reducir las emisiones en sus países de origen, se beneficien de los llamados mecanismos flexibles como el comercio de emisiones, el desarrollo limpio y la aplicación conjunta, así como contabilizar el carbono absorbido por los llamados sumideros como los bosques o las tierras de cultivo. Se impondrán sanciones a aquellos países que no cumplan sus objetivos. Las emisiones de los países industrializados a los cuales va dirigido el protocolo se muestran en la Tabla 1.2, donde también se indica la proporción de las emisiones en el contexto tratado de la minería del carbón.

Tabla 1.2: Emisiones de metano en minas de carbón en Gg CO₂ eq. (UNFCCC, 2011)

País	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
POLONIA										
Extracción	10,215	9,892.4	9,170.5	9,298.5	9,140.6	8,890.4	8,540.2	7,912.8	7,455.0	6,739.1
Postextracción	730.84	733.39	692.71	699.89	689.25	672.40	648.81	606.54	575.69	527.47
ALEMANIA										
Extracción	9,235.9	8,180.4	8,197.0	7,545.0	6,105.6	5,343.7	4,544.2	3,682.9	3,497.7	2,558.1
Postextracción	406.31	330.96	318.89	312.96	313.04	301.27	250.07	257.73	206.57	166.52
UK										
Extracción	6,476.6	5,806.2	5,839.7	4,981.1	4,531.7	3,772.9	3,487.8	2,390.8	2,518.4	2,607.7
Postextracción	416.95	420.81	397.62	379.23	304.25	231.99	229.10	186.15	196.39	182.41
CZECH R										
Extracción	3,708.1	3,793.5	3,694.2	3,509.4	3,421.5	3,409.2	3,678.5	3,319.1	3,260.2	2,832.5
Postextracción	490.27	502.38	492.91	469.66	457.89	456.27	492.40	444.31	436.48	379.22
ESPAÑA										
Extracción	887.35	777.61	714.27	717.45	664.81	625.96	619.66	571.99	439.90	381.82
Postextracción	277.57	237.62	262.95	244.60	240.29	233.22	232.77	235.81	179.39	186.80
RUMANIA										
Extracción	1,988.0	2,128.7	2,013.6	1,964.1	1,870.8	1,812.7	1,849.0	1,904.3	1,933.0	1,714.5
Postextracción	278.33	298.02	281.92	274.98	261.91	253.78	258.87	266.60	270.63	240.04
BULGARIA										
Extracción	762.96	766.14	746.01	772.01	745.27	690.00	721.44	800.55	811.26	765.93
Postextracción	105.97	106.41	103.61	107.22	103.51	95.83	100.20	111.19	112.68	106.38
HUNGRÍA										
Extracción	282.67	231.75	265.70	240.27	106.42	19.92	19.43	19.18	17.83	12.55
Postextracción	28.80	23.58	27.08	24.50	10.82	1.99	1.94	1.92	1.78	1.25
ESLOVENIA										
Extracción	168.36	155.18	179.84	186.75	185.79	174.89	174.32	177.24	177.05	172.57
Postextracción	83.76	77.43	83.91	85.05	84.87	80.60	80.16	77.22	77.36	76.69
TOTAL FOR 2009:										20,007.21

1.3. Emisiones de gases invernadero en España

En la tabla siguiente se tiene la distribución de las emisiones en España por Comunidades Autónomas, así como su incremento en el periodo 2002-2008 y la población correspondiente a cada Comunidad. Se observa como solo el País Vasco cumple por poco el protocolo con un aumento de las emisiones del 14.32 %, siendo el máximo aumento permitido del 15 %. En el resto de Comunidades los mayores aumentos se han registrado en Canarias, C. Valenciana, Baleares y Madrid.

En Asturias las emisiones de gases invernadero en dióxido de carbono equivalente (CO₂e) han aumentado un 20.23% en el periodo 2002 - 2008, superior a lo permitido en el Protocolo de Kyoto (15%), pero muy inferior al crecimiento medio de España que ha sido de un 38.06 % en el mismo periodo. Las emisiones de Asturias representan el 8.09 % del total de España, mientras que su población es el 2.60 % y su PIB el 2.27 %. Esta discrepancia es debida a que en Asturias se sitúan centrales térmicas e industrias básicas que son grandes generadoras de gases invernadero como industrias siderúrgicas, cementeras, papeleras y químicas entre otras.

Por sectores, las emisiones totales en dióxido de carbono equivalente en Asturias entre 2002 y 2008 han sido las siguientes (MMA, 2010):

Tabla 1.3: Emisiones de gases invernadero en España por CC.AA. (MMA, 2010)

Región	% Emisiones	% Aumento emisiones 2002 – 2008	% Población
Andalucía	13.69	46.18	18.01
Aragón	4.92	22.74	2.95
<i>Asturias</i>	8.09	20.23	2.60
Baleares	2.33	57.57	2.06
Canarias	3.83	76.76	4.15
Cantabria	1.33	38.34	1.31
Castilla-La Mancha	6.51	41.03	4.31
Castilla y León	11.13	26.12	6.01
Cataluña	13.65	37.03	15.53
C. Valenciana	7.04	62.10	10.19
Extremadura	2.18	51.24	2.59
Galicia	9.15	28.95	6.60
Madrid	6.62	55.37	13.28
Murcia	2.14	51.83	2.93
Navarra	1.44	43.42	1.36
País Vasco	5.25	14.32	5.10
La Rioja	0.57	46.37	0.68
Ceuta	0.07	41.34	0.18
Melilla	0.06	49.53	0.16

El sector *energético y transporte* es el mayor responsable del conjunto de las emisiones, pues en 2010 representó el 85.2% del total de Asturias. El transporte se incluye dentro de este sector, y en la actualidad representa sólo el 7% del total de las emisiones de Asturias, habiendo experimentado un aumento de más del 68% entre 1990 y 2008. Las industrias del sector energético en Asturias (sobre todo las centrales termoeléctricas de hulla y antracita) representan el 60% del total, variando anualmente según el número de horas de utilización. Las emisiones fugitivas de la minería de carbón representan el 7.6% del total, y son superiores a las del transporte (IDEPA, 2010)

Los *procesos industriales* distintos a la combustión, como la producción de cemento, industria química y metalúrgica, representaron en 2008 el 7.1% en Asturias, porcentaje muy superior al del resto de España.

La *agricultura y la ganadería* representan el 3.5% del total de las emisiones de dióxido de carbono equivalente en Asturias.

Los *residuos* representan el 1.4% del total de las emisiones de dióxido de carbono equivalente en Asturias (IDEPA, 2010).

1.4. Emisiones de metano

El metano es un gas de efecto invernadero que, según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático tiene un PCT, que es 23 veces mayor que la del dióxido de carbono en un horizonte temporal de 100 años. A pesar de que el metano es la segunda mayor contribución a las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero, que afecta a los cambios climáticos, las emisiones de metano han aumentado gradualmente en el período 1990-2005 y considerando este período de incremento se espera que mantenga su tendencia en el futuro. El aumento estimado es de aproximadamente 12-16% para los principales sectores que contribuyen en la minería del carbón y la agricultura en 2020 (Karakurt et al, 2012).

La Figura 1.4 muestra el total de emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero. El dióxido de carbono tiene únicamente una tasa de 74% en el total de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero. El metano y el óxido de nitrógeno le siguen en orden de importancia.

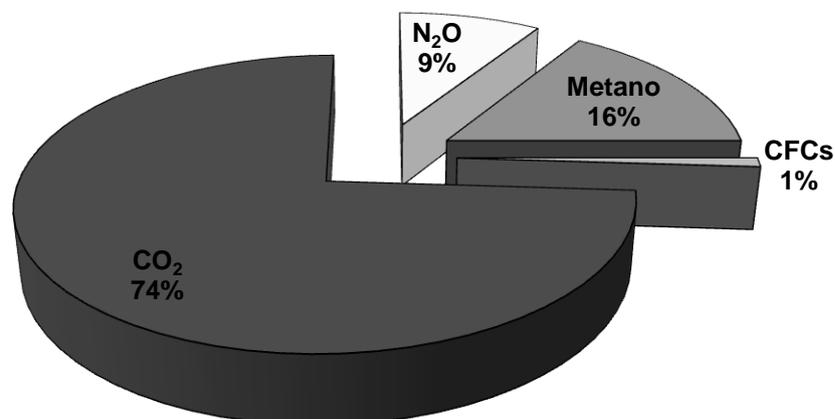


Figura 1.4: Contribución de los gases de las emisiones antropogénicas de Gases Efecto Invernadero (Karakurt et al., 2011).

El sector de la energía es el segundo contribuyente a las emisiones antropogénicas de metano, más concretamente, alrededor del 30% de las emisiones totales de metano. El metano emitido a la atmósfera tiene fuentes naturales de emisión y fuentes antropogénicas, constituyendo estas últimas un 70 % del total.

Las fuentes de origen natural son la fermentación anaerobia en humedales (72%), las termitas debido al metabolismo bacteriano de la celulosa (13 %), los océanos y aguas continentales (6 %), los hidratos gaseosos de los subsuelos oceánico y continental, el permafrost o suelo congelado permanentemente y los incendios naturales.

Las fuentes de origen antropogénico son principalmente la fermentación entérica de los rumiantes (23 %), las plantaciones de arroz (16 %), la extracción y distribución de gas natural y petróleo (15 %), la gestión del estiércol (7 %), los vertederos debido a la descomposición anaerobia (11 %), las extracciones mineras de carbón (8 %) y el tratamiento de aguas residuales por digestión anaerobia (7 %).

1.5. Emisiones de metano en la minería del carbón

Esta tesis se va a centrar en la minería del carbón al considerar el tratamiento de las emisiones procedentes de esta actividad. El metano es generado de forma natural en las vetas de carbón, junto a pequeñas cantidades de otros hidrocarburos y otros gases distintos a los hidrocarburos, contenidos en los mantos de carbón como resultado de un proceso físico y químico. Este proceso comienza con material orgánico de plantas que se convirtió primero en turba y luego en carbón. A medida que las plantas se fueron cubriendo de sedimentos e incrementando su profundidad, el calor y la presión aumentaron, causando cambios físicos y químicos en las plantas. Es esta aplicación de calor y presión la que transforma la turba en carbón, expulsando el agua y otros constituyentes volátiles fuera de la masa orgánica y concentrando el carbón. La transformación de turba en carbón es un proceso gradual de maduración, el que incluye muchas etapas intermedias (lignito, hulla) hasta llegar al carbón tipo antracita. A medida que el carbón madura de turba a antracita, los fluidos asociados también se transforman. Turba de bajo rango y lignito tienen alta porosidad, alto contenido de agua, baja temperatura y metano biogénico y poca presencia de otros fluidos. A medida que madura hacia tipos bituminosos, el agua es expulsada, la porosidad decrece y la formación de metano biogénico disminuye con el aumento de la temperatura sobre la condición más favorable para la acción de las bacterias. En la medida que el carbón madura hacia antracita, menos metano es generado, y subsiste una pequeña porosidad y agua en la matriz (Pajares et al., 1995).

La producción de metano depende de varios factores que varían de una cuenca a otra: desarrollo de permeabilidad por fracturas, migración del gas, maduración del carbón, distribución del carbón, estructura geológica, tipo de terminación de los pozos y manejo de la producción de agua. En aquellas áreas donde en las estructuras geológicas han ocurrido fallas localizadas tienden a inducirse fracturas naturales las cuales incrementan las vías de producción dentro de las vetas de carbón (Gorbaty et al., 1982).

El carbón tiene porosidad pero una permeabilidad muy baja. Para poder producir los fluidos de las vetas de carbón hacia el interior de los pozos, el carbón debe poseer un sistema de permeabilidad secundaria tales como las fracturas. Las fracturas le permiten al agua, gas natural, y otros fluidos migrar desde la matriz porosa hacia los pozos productores. Estas fracturas naturales se forman en las vetas de

carbón como parte de la maduración del carbón ya que se forman como resultado de la deshidratación del carbón, tensiones locales y liberación de sobrecargas. En las vetas de carbón, la mayoría del gas es absorbido en las laminaciones microscópicas y microporos dentro del carbón en formación. A medida que la presión hidrostática decrece por la producción de agua, se produce la desorción del gas y su movimiento consiguiente dentro del sistema de fracturas comenzando a fluir hacia el pozo productor (Gould et al., 1966).

Dado que la minería del carbón tiene asociadas significativas emisiones de metano como se ha explicado anteriormente, se procederá a continuación a analizar la importancia del carbón en la generación de energía eléctrica, considerando su uso como combustible y también se estudiará su contribución a las emisiones de metano a nivel mundial.

Aunque la industria europea del carbón ha ido disminuyendo desde la década de 1950, cuando los precios del carbón importado han disminuido y los costes locales de extracción se han incrementado, la situación mundial es muy diferente. En 2007, el carbón representó el 27 % del consumo mundial de energía (IPCC, 2010), y alrededor del 64% de este carbón fue enviado a los productores de electricidad y 33% para los consumidores industriales. De acuerdo con el caso de referencia IPCC2010, las previsiones de consumo mundial de carbón crecerán una media del 1.1% por año entre 2007 y 2020, y el 2.0% por año desde 2020 hasta 2035. Por lo tanto, la producción de energía primaria, en general, y de carbón, en particular, se espera que aumente en el futuro. Estas previsiones contrastan con las normativas medioambientales más exigentes. En Estados Unidos, la minería del carbón es una de las industrias más extensamente regulada. Muchas otras normas han sido desarrolladas y en la Unión Europea (UE), se han desarrollado un conjunto de directrices ambientales, que han tenido un efecto significativo en las industrias mineras de los países miembros.

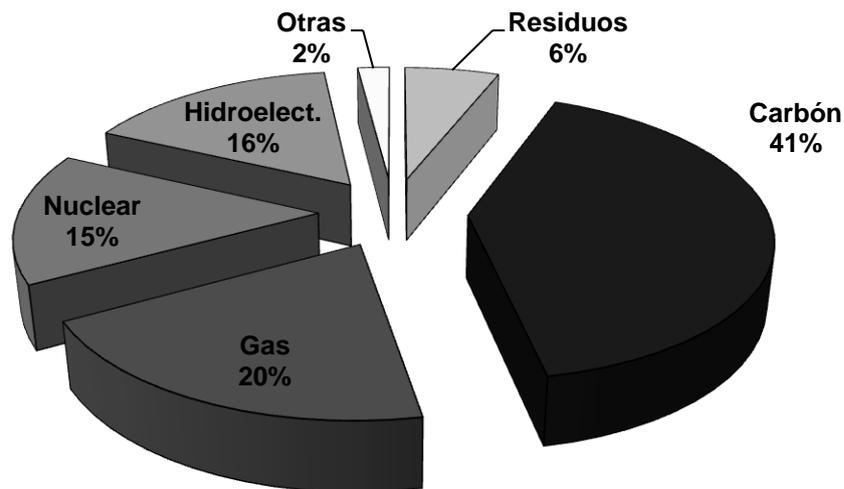


Figura 1.5: Generación total de energía eléctrica por combustibles a nivel mundial (World Coal Association, 2006)

Estas regulaciones ambientales se centran en la reducción de la demanda de energía por parte de la actividad minera, ya que se debe considerar que la actividad minera es un importante consumidor de energía. Por ejemplo, en los EE.UU. la minería del carbón representa el 3% de todos los consumos industriales de energía, mientras que en Sudáfrica la minería del carbón consume el 6% de la energía generada. En el Reino Unido, la demanda en una mina de profundidad por lo general puede ser de 10 MW. Los costos de energía se estima que representan más del 15% del coste total de la producción en la industria minera en los EE.UU. En Sudáfrica, la industria minera ha establecido un objetivo en el 2007 para reducir la demanda energética en un 15% para el año 2015.

Particularizando en el caso de España, se puede ver en la **Figura 1.6** que actualmente las fuentes más importantes para la generación de energía eléctrica son la energía hidráulica, energía nuclear, la eólica, el gas natural y el carbón, con lo que cabe destacar que el carbón es una de las fuentes de energía más importantes ya que representa una contribución del 15% ante la generación total de energía eléctrica en España.

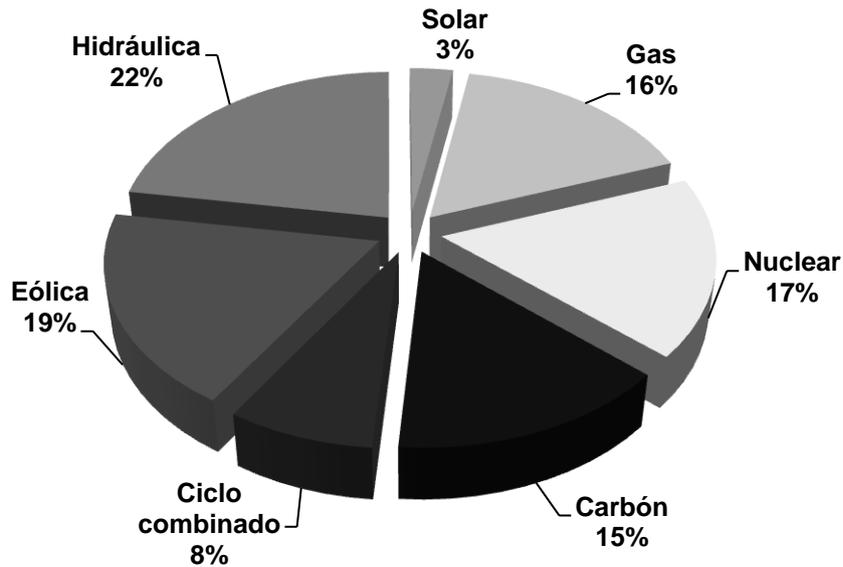


Figura 1.6: Generación total de energía eléctrica por combustibles en España. (REE, 2013)

La demanda de energía de las actividades mineras se consume para la extracción de carbón y su transporte, los ventiladores, bombas, compresores, iluminación, etc., siendo la energía eléctrica el principal tipo de energía utilizado, si bien en contados casos se utilizan vehículos diésel para el transporte de minerales, materiales o mano de obra, especialmente en grandes minas. En la superficie, la energía se utiliza en los motores de bobinado, ventiladores, sistemas de purificación del carbón, así como para fines auxiliares tales como oficinas, calefacción, iluminación...

Además de la elevada demanda de energía de las actividades de la minería del carbón, éste es uno de los contaminantes primarios del medio ambiente. Su producción y consumo tienen efectos negativos sobre el medio ambiente local, regional e internacional. Impactos ambientales locales son en su mayoría las causadas por las actividades mineras e incluyen hundimiento del suelo, contaminación del agua y la contaminación procedente de desechos de la mina. Impactos ambientales regionales e internacionales provienen de las emisiones de la combustión de carbón, como la contaminación de partículas y la emisión de óxidos de nitrógeno, hollín, polvo, dióxido de carbono y dióxido de azufre. En la Figura 1.7 se puede ver como la minería contribuye significativamente en las emisiones de metano, representando el 21% de las emisiones del sector energético.

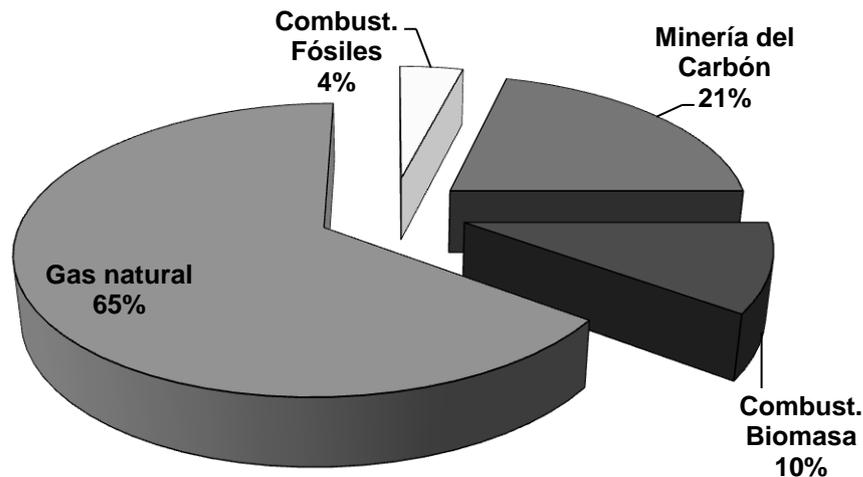


Figura 1.7: Contribución de las actividades de las emisiones de metano del sector energético en 2005 (Karakurt et al, 2011)

El metano presente en el carbón (CBM, *Coalbed methane*) se forma durante el mismo proceso de carbonización y por tanto, está presente en filones de carbón y estratos adyacentes de roca. A menos que sea previamente drenado del carbón y la roca, la extracción del carbón lo libera en la mina, pasándose a llamar grisú o CMM (*Coal mine methane*). El grisú es muy peligroso para los trabajadores debido a que puede provocar explosiones por encima de ciertos valores de concentración, los cuales bajan aún más si están presentes partículas de carbón finamente divididas, como lógicamente tiene lugar en una mina de carbón. Por este motivo existe una legislación muy estricta, fijándose unos límites a través de la Instrucción Técnica Complementaria al Reglamento de Seguridad Minera ITC 05.0.02, de un 1 % de metano en los retornos de aire principales si existe un control automático y de 0.8 % si no existe dicho control. Para cumplir este límite de seguridad se instala un sistema de ventilación por medio del cual se introduce aire limpio en la mina en grandes cantidades con objeto de diluir el metano. El metano ya diluido que sale con el aire de ventilación se denomina VAM (*Ventilation air methane*), y posee la menor concentración de metano de las tres corrientes gaseosas consideradas (CBM, CMM y VAM).

Las emisiones de metano procedentes del carbón a la atmósfera, según datos del IPCC, 2010, son debidas en un 65 % a la minería subterránea, en un 14 % a la minería a cielo abierto, y en un 21 % a las actividades posteriores a la extracción del carbón. La concentración del metano procedente de la minería subterránea varía

según la situación, de forma que si éste es drenado del carbón antes del comienzo de la minería, se consiguen altas concentraciones de metano obteniéndose un gas de naturaleza similar al gas natural. Sin embargo, el CMM liberado durante las labores de minería debe ser necesariamente diluido por motivos de seguridad como se ha explicado anteriormente. En la siguiente tabla se muestran las emisiones de metano totales y las emisiones del metano procedente de los gases de ventilación de mina (VAM). Se observa como el país de mayor volumen de emisiones de gases de ventilación de mina es China con 92.3 Mt de CO₂eq.

Tabla 1.4: Emisiones de metano de los gases de ventilación de mina (VAM, Ventilation Air Methane) por países para el año 2008 (EPA, 2009)

País	Emisiones de metano (Bm ³)*	% Mundial de las emisiones de metano	Emisiones de VAM (Bm ³)	Emisiones VAM (Mt CO ₂ e)	% Emisiones VAM del estudio
China	12.0	36.4	6.5	92.3	45.4
EE.UU.	5.5	16.5	2.5	36.0	17.7
Rusia	2.7	8.1	0.6	9.2	4.5
Ucrania	2.0	6.0	2.1	30.1	14.8
Australia	1.4	4.2	0.7	9.5	4.7
Alemania	1.2	3.7	0.09	1.2	0.6
Polonia	1.1	3.3	0.4	5.7	2.8
India	0.7	2.1	0.3	4.0	2.0
Kazajstán	0.5	1.5	0.3	4.5	2.2
Sudáfrica	0.5	1.5	0.4	5.8	2.8
Reino Unido	0.4	1.1	0.2	2.2	1.1
Rep. Checa	0.4	1.1	0.06	0.8	0.4
México	0.1	0.4	0.1	1.9	1.0
Total	28.3	85.8	14.2	203.4	100.0
Otros países	4.7	14.2	2.4	33.7	
Total Mundial	33.0	100	16.6	237.1	

* 1 Bm³ = 10⁹ m³

Por todo lo anterior, es importante que las contribuciones a la contaminación global de las actividades relacionadas con la minería del carbón (las derivadas del uso de la energía y las derivadas del venteo de gases) se puedan cuantificar y comparar entre sí. Esto permitiría una mayor eficacia a la hora de minimizar el impacto ambiental de la minería de carbón, especialmente en lo referente a las emisiones de gases de efecto invernadero.

Con este objetivo, dos herramientas han sido empleadas en el estudio de la extracción de la minería del carbón: la huella de carbono y la huella ecológica. La huella de carbono se refiere a las cantidades de emisiones de dióxido de carbono asociadas a una actividad, proceso o producto (Wiedmann, 2008). Se mide en toneladas equivalentes de dióxido de carbono, y forma parte de la huella ecológica. En el cálculo de la huella ecológica, los datos sobre las emisiones de dióxido de carbono se traducen en el área de terreno, en hectáreas globales, necesario para absorber esas emisiones de carbono.

Se deben añadir otras contribuciones, tales como el uso de agua y la tierra (Monfreda, 2004). Es notable que en la actualidad, existan normas internacionales para medir y certificar la huella de carbono en los procesos y organizaciones, como GHG Protocol e ISO 14064-1.

1.6. Objetivos

Los gases de ventilación de minas de carbón poseen pequeñas concentraciones de metano, generalmente menores del 1 %. Por tanto, el metano presente hace de estos gases una posible fuente de energía, pero también una fuente de gases con efecto invernadero con un potencial de calentamiento 23 veces mayor que el del CO₂. De manera que, mediante la combustión del metano, se reducen significativamente las toneladas de CO₂eq asociadas a la actividad minera.

El objetivo principal de esta tesis consiste en reducir la emisión de metano, a la vez que es aprovechado para generar energía. En este apartado se ha pretendido mostrar la problemática del metano como gas con efecto invernadero, así como cuáles son sus fuentes de emisión a la atmósfera. Además los objetivos de esta tesis doctoral se encuentran en la línea de investigación y desarrollo del Proyecto Europeo LOWCARB, Low Carbon Mine Site Energy Initiatives, en el que se encuentra integrado, cuyo objetivo central es minimizar las emisiones de gases efecto invernadero asociadas a la minería del carbón, así como la utilización de esta actividad para mejorar o implementar nuevas formas de generación de energía.

De esta forma, los objetivos concretos de la presente tesis doctoral, serían los siguientes:

- Analizar, cuantificar y determinar la importancia relativa de las emisiones de metano en la minería del carbón aplicando dos herramientas de análisis de impacto ambiental bien establecidas: la huella de carbono y la huella ecológica.
- Estudiar la viabilidad tecnológica de aprovechar el metano contenido en esas emisiones mediante la tecnología del reactor de flujo inverso utilizando catalizador monolítico, dado que este tipo de catalizadores presenta grandes ventajas para el tratamiento de emisiones gaseosas, principalmente cuando se trata de caudales elevados, debido a la baja caída de presión.
- Estudio paramétrico de sensibilidad del RFI. El objetivo de este estudio es determinar, observando los resultados experimentales, las variables más importantes que afectan al comportamiento del RFI, en el caso del catalizador monolítico utilizado. Para ello, se realizan distintos

experimentos en el RFI de laboratorio, estudiando la influencia de las principales variables de operación (concentración de hidrocarburo, caudal de gas, y tiempo de inversión).

- Dado que los gases de ventilación pueden presentar otros compuestos aparte del metano, se ha llevado a cabo el estudio cinético de CO₂ y H₂O presentes en los gases de ventilación reales y su posterior estudio en el RFI.
- Propuesta de reactor de flujo inverso con adsorción de agua integrada. Se ha considerado la selección del adsorbente adecuado y estudio experimental y análisis de los procesos de adsorción y desorción de humedad junto con la combustión de metano y modelización de la integración reacción - adsorción.
- Simulación y diseño del RCFI con todos los parámetros y variables consideradas mediante un modelo dinámico heterogéneo monodimensional.
- Estudio de la influencia de la variación temporal de propiedades de la corriente (caudal, concentración de metano, humedad) sobre la operación del reactor de flujo inverso a escala industrial. Para ello se tomarán datos reales de un pozo de la cuenca minera asturiana (Candín).

2 CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1. La huella ecológica y de carbono como herramientas de medida del impacto ambiental

La necesidad de determinar el impacto de las actividades antropogénicas sobre el medio ambiente, tanto por razones legales como de concienciación social, ha llevado a la proliferación de una gran variedad de indicadores en los últimos años. En esta tarea, el principal problema al tratar de cuantificar los diferentes impactos ambientales de una determinada actividad es cómo comparar o adicionar distintos contaminantes, que pueden ser emitidos directamente como la emisión primaria o como consecuencia del uso de energía o de otra materia prima (emisión indirecta).

La huella ecológica (HE) es uno de los indicadores más habituales entre aquellos que utilizan las unidades de recursos naturales o territorial (es decir, la mochila ecológica, análisis de energía, la huella hídrica, etc.). La HE es un indicador de sostenibilidad que indica las estimaciones de la cantidad de tierra necesaria para producir bio-recursos y absorber los desechos en un sistema dado. En los últimos años, la HE se ha aplicado en una variedad de campos, es decir, la formulación de políticas, procesos de producción, evaluaciones ambientales y proyectos de investigación y la Unión Europea está considerando el uso de estos indicadores para medir la sostenibilidad de los recursos naturales. (Niccolucci et al, 2008; Herva et al, 2008; Stoeglehner et al, 2008).

Muchas organizaciones han utilizado la huella de carbono a largo plazo (HC) para referirse a las cantidades de emisiones de dióxido de carbono asociadas a una actividad, proceso o producto (Wiedmann et al, 2008). La huella de carbono se refiere a las cantidades de dióxido de carbono equivalentes asociadas con una actividad del proceso o producto y contribuye a una parte de la huella ecológica. En el cálculo de la huella ecológica, los datos sobre las emisiones de dióxido de carbono se traducen en la superficie, en hectáreas globales, necesaria para absorber esas emisiones de carbono. Pero, añade a estas emisiones, otras consideraciones, tales como el uso de agua y la tierra. Es notable que en la actualidad, existan normas internacionales para medir y certificar la huella de carbono en los procesos y organizaciones, como ISO 14064-1.

Dentro de un cálculo de la Huella Ecológica total, los datos sobre las emisiones de dióxido de carbono se traducen en superficie, hectáreas globales, necesarias para absorber esas emisiones de carbono (Monfreda, 2004). Esta huella de carbono

mundial se puede agregar a otros componentes de la huella ecológica, tales como el uso de la tierra o el agua. Por lo tanto, la HE es una herramienta de contabilidad de los recursos que mide la cantidad de tierra biológicamente productiva y el mar que serían utilizados por una población determinada o actividad, y la compara con la cantidad de tierra y el mar que está disponible, utilizando la tecnología vigente y los planes de gestión de recursos. La Huella Ecológica de una actividad se calcula mediante la suma de la huella ecológica de todos los materiales consumidos y los residuos generados durante la actividad. La HE se propone como un método intuitivo simple para comparar la sostenibilidad de la utilización de los recursos entre las poblaciones. El consumo de estas poblaciones se convirtió en un solo índice, una zona de tierra que sería necesaria para el desarrollo sostenible de esa población de forma indefinida. Para medir esto, se podría aplicar a una actividad, comparando la superficie obtenida con el área real de la tierra disponible. Así, se podría decir que una actividad no sostenible sería aquella con un impacto ecológico más amplio de la tierra disponible para su desarrollo.

Por lo tanto, la huella ecológica es promovida como una guía de políticas y planificación para la sostenibilidad. Por otra parte, la huella ecológica se relaciona con los principios fundamentales para la sostenibilidad:

- El deterioro de la ecosfera se produce cuando la acumulación y concentración del aumento de las sustancias que se han extraído de la corteza terrestre o producidos dentro de la sociedad, excede la capacidad de asimilación de la ecosfera.
- La manipulación de la ecosfera (desplazamiento o la remodelación de las estructuras) pueden deteriorar la productividad a largo plazo de la biodiversidad.

La minería del carbón se asocia con importantes impactos sociales y ambientales. Dependiendo de los límites o fronteras del sistema bajo estudio, la importancia relativa de las distintas actividades puede variar notablemente. En esta tesis, el estudio se limita a la extracción de carbón. La Figura 2.1 muestra los límites del sistema bajo estudio.

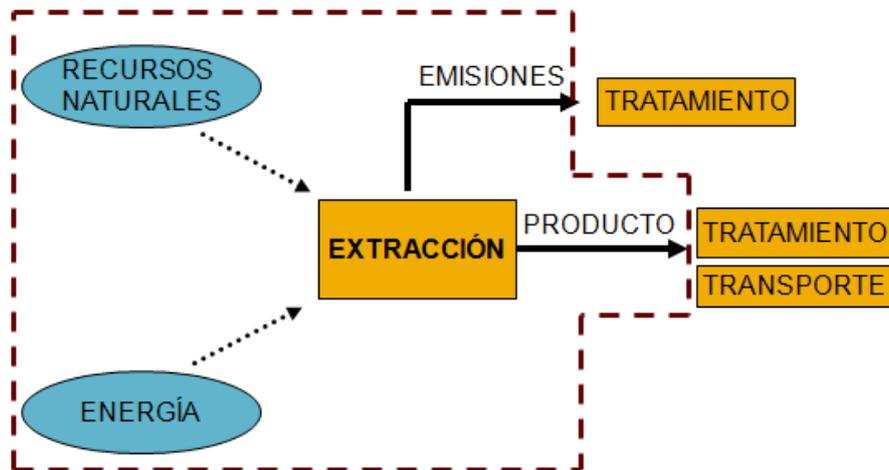


Figura 2.1: Límites del sistema considerado en el presente estudio.

Con todo esto, se concluye que estas dos herramientas serán utilizadas para destacar la contribución de las emisiones de metano al impacto ambiental de la actividad minera. De esta forma, analizando la aportación de cada uno de los elementos considerados, se puede deducir que considerando la contribución correspondiente a las emisiones de metano, se puede reducir de manera significativa el impacto de la minería sobre el medio ambiente.

2.2. Técnicas de tratamiento de metano

En este apartado se debe considerar que se tratará el metano presente en los gases de ventilación con un intervalo de concentración del mismo entre 0.05 – 0.4 % y caudales entre 50 – 150 m³/s, según datos suministrados por HUNOSA para sus diferentes pozos.

La reducción de los niveles de emisión de un contaminante se puede llevar a cabo por medio de dos procedimientos: la optimización de los procesos de fabricación y la introducción de equipos de tratamiento al final del proceso (*end-of-pipe*). La optimización no es viable porque es inherente a la explotación de la mina y por ello, ésta no puede hacerse en condiciones no seguras sin ventilación. En este apartado se discuten las técnicas de tratamiento más importantes.

Las técnicas que se van a explicar son generalmente aplicadas a compuestos orgánicos volátiles (COV) que constituyen una de las principales fuentes de contaminación atmosférica. La legislación española (RD 117/2003) define los VOCs como: “todo compuesto orgánico que tenga a 293.15 K una presión de vapor de 0.01 kPa o superior, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. Por su parte, la agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (EPA) define los VOCs como “compuestos de carbono, excluidos el monóxido y dióxido de carbono, carburos y carbonatos metálicos, ácido carbónico y carbonato amónico, que dan lugar a reacciones fotoquímicas en la atmósfera. Por tanto, según estas definiciones no todo compuesto orgánico es considerado un VOC y compuestos como el metano, etano y compuestos organohalogenados (CFC, HFC y HCFC, entre otros) quedan excluidos. Aun así, las técnicas que se suelen aplicar a los VOCs son generalmente aplicables al metano, salvo en ciertos casos.

Las técnicas de tratamiento se pueden clasificar en dos grandes grupos: técnicas recuperativas y técnicas destructivas. Las técnicas recuperativas recuperan el metano, al menos en parte, para ser reutilizado en el proceso original o en otro, ya sea como materia prima o fuente de energía.

2.2.1. Técnicas recuperativas

Adsorción

Implica la retención del metano en un sólido adsorbente, usualmente carbón activo, hasta la saturación del mismo. Cuando se tratan caudales elevados o altas concentraciones de metano, el adsorbente una vez saturado debe someterse a un proceso de regeneración, que recupera el metano en una corriente más concentrada que la original. Los sistemas de adsorción más comunes son en lecho fijo, lecho fluidizado o lecho móvil. Para regenerar el adsorbente se le somete a una temperatura mayor o una presión menor que desorbe el metano (Warmuzinski, 2008).

En el caso tratado, la adsorción no es una técnica factible dada la baja concentración de metano presente y además hay pocos adsorbentes que sean plenamente eficientes para la adsorción de metano, con lo que, esta técnica no sería muy eficaz.

2.2.2. Técnicas destructivas

Combustión en antorcha

Las antorchas son usadas cuando se dispone de gases residuales con una alta carga de componentes combustibles. Básicamente, son equipos donde tiene lugar una combustión con llama fácil y segura. Las antorchas pueden ser elevadas o encontrarse a nivel de suelo. En las antorchas elevadas, que son las más comunes, los gases se conducen al extremo de la misma donde se forma la llama hacia el exterior. Las antorchas son ampliamente utilizadas en la industria de refino y petroquímica para emitir de forma segura excesos de gases y vapores combustibles, cuando no hay ninguna oportunidad de reutilización. La finalidad de las antorchas es deshacerse rápidamente de gases inflamables, evitando así que se alcancen concentraciones peligrosas, por lo que no se contempla una valorización energética de las emisiones. Sin embargo, dado que las concentraciones que se tienen en los gases de ventilación a tratar (0.5-1.5% de metano) son más bien bajas, esto provoca que otras técnicas sean más factibles y sean también más baratas.

Combustión en turbinas o motores térmicos

Cuando la concentración de hidrocarburo en la corriente residual es elevada, se puede aprovechar la energía liberada en la combustión para generar vapor o electricidad. Para el caso de emisiones de metano existen diversos tipos de turbinas y microturbinas de gas, capaces de operar con concentraciones tan bajas como un 1% (Su et al., 2005).

Se están desarrollando turbinas que puedan operar directamente con el metano de los gases de ventilación (VAM), o con éste pero concentrado ya sea mediante el uso de concentradores o mediante la mezcla con otro combustible como puede ser el gas rico en metano de zonas no explotadas (CBM). A continuación se tiene una relación de sistemas basados en el empleo de turbinas de gas (Karakurt et al., 2011):

CGT (Carburated gas turbine): Consiste en una turbina donde el combustible entra mezclado con el aire, siendo necesaria una concentración de combustible en aire de al menos un 1.6 % (vol.), por lo que los gases de ventilación requieren concentración. La reacción tiene lugar en un combustor externo a una menor temperatura que en una turbina normal, de forma que se elimina la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x).

Turbina catalítica de gas pobre: Esta turbina se ayuda de un combustor catalítico, de forma que es posible alimentar gas de ventilación. La turbina comprime una mezcla combustible/aire muy pobre, que se quema en un combustor catalítico. El catalizador permite la combustión del metano a una temperatura menor, más fácil de conseguir. Esta turbina está en fase de desarrollo y se espera que pueda funcionar con concentraciones de metano del 1 % para minimizar el consumo de combustible externo.

Microturbina de gas pobre: En este caso la microturbina puede operar con concentraciones de metano menores del 1 %, generando 70 kW, aunque recientemente se ha introducido una de 250 kW.

Microturbina catalítica de gas pobre: Esta turbina está siendo desarrollada por dos compañías estadounidenses y se espera que opere con concentración de metano del 1.3 %, generando 30 kW de potencia. Los componentes de cada unidad, que se

montan en un contenedor, están formados por el compresor, el expansor y otros componentes como un recuperador que precalienta los gases de entrada, una cámara de combustión catalítica de baja temperatura de ignición, un generador y una sección de enfriamiento del generador. Las investigaciones actualmente se encaminan al desarrollo de unidades que puedan operar con concentraciones de metano menores del 1 % y capaces de generar 100 kW.



Figura 2.2: Microturbina Capstone. (EPA, 2002)

Turbina híbrida de carbón y gas de ventilación: Este sistema consiste en generar electricidad a partir de la combustión de los gases de ventilación de mina (VAM) y carbón residual. Un organismo de investigación australiano (CSIRO) está construyendo una planta piloto de 1.2 MW, donde el carbón residual y los gases pobres en metano (VAM) se queman en un horno rotatorio, capturándose la energía en un cambiador de calor aire – aire a alta temperatura. El aire limpio y caliente que se obtiene en el cambiador que puede alimentar a una turbina de gas. Dependiendo del lugar y de las condiciones económicas, el metano de los gases de ventilación (VAM) puede aportar del 15 al 80 % (suponiendo una concentración de metano del 1 %) de las necesidades de combustible del sistema, mientras que el carbón residual proporciona el resto.

El carbón residual y el aire de ventilación entran en el horno en la misma dirección, de forma que el calor de combustión del carbón proporciona la ignición del metano de los gases de ventilación. Una gran cantidad de la energía liberada es transferida en el cambiador de calor aire – aire, el cual opera a unos 900 °C. Del otro lado del cambiador aire ambiente presurizado previamente por el compresor de la turbina de gas (Allison C-18), se calienta hasta los 900 °C, para luego expandirse en la

turbina generando energía eléctrica. Este sistema es de especial interés para las minas australianas porque generan un porcentaje significativo de carbón residual y se puede comercializar el residuo generado en el horno.

Oxidación térmica

La oxidación térmica consiste en la combustión del hidrocarburo con aire u oxígeno, mediante el calentamiento en un horno. Las principales variables que afectan a este proceso son el tiempo de residencia (0.5 – 2 s), la temperatura (750 – 1200 °C), la turbulencia, y la disponibilidad de oxígeno. Todas ellas afectan a la velocidad y eficacia de la combustión, condicionando el diseño de la operación.

El equipo básicamente está formado por una cámara de combustión donde se inyecta la mezcla a quemar y, si es necesario, combustible adicional. Para mejorar la eficiencia energética se busca precalentar la alimentación empleando los propios gases de combustión que salen a alta temperatura. Si el precalentamiento se lleva a cabo usando un cambiador de calor (sistemas recuperativos), se alcanzan eficiencias del 50 al 80%. Por el contrario, se pueden lograr eficiencias del 90-97% usando sistemas regenerativos, en los que los gases de salida calientes ceden parte de su energía a unos lechos de material cerámico, que una vez calientes se usan para precalentar la alimentación. Las elevadas eficiencias de los sistemas regenerativos se deben a que la transmisión de calor se produce por contacto directo entre el gas y un sólido.

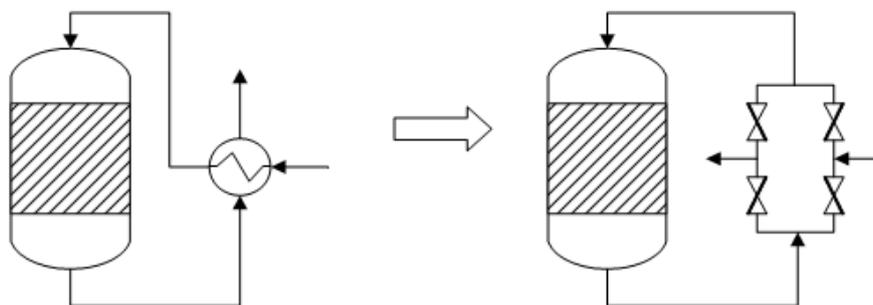


Figura 2.3: Sistema recuperativo y sistema regenerativo.

En la figura anterior, el sistema regenerativo mostrado es un reactor de flujo inverso, que será explicado detalladamente en apartados posteriores. En la tabla siguiente se muestran algunos reactores de este tipo que han sido implementados

actualmente a escala industrial, de manera que se puede ver que es una tecnología que está siendo implementada industrialmente con éxito.

Tabla 2.1: Reactores de flujo inverso para oxidación térmica (2011-2012)

Empresa	Tipo de lecho	Lugar
LESNI A/S,DENMARK	Alúmina	Copenhague
FILTEC PRECISION CERAMIC CORP	Cordierita	U.S.A.
KAICHING INDUSTRY CO., LTD	Mullita	Taiwan
Durr Paintshop Engineering CO., LTD	Cordierita	Shanghai
ANCRACES Environment	Cordierita	Francia
ALSTOM K.K.	Cordierita	Japón
CELFA	Alúmina	Italia
TECNIPLAS	Anillos Pall	Brasil
HBS NACIONAL, S.A. DEC.V.	Anillos Raschig	México
INGAL	Alúmina activada	Australia
SEDRECSA	Monturas cerámicas	Marruecos
BREMICKER&EBERÑLEIN GMBH	Monturas cerámicas	Alemania
WIDE SHINE CO., LTD	Monturas cerámicas	Taiwan
GGI CO.	Anillos Raschig	Corea del Sur
Sagemis International	Alúmina	Italia
Air products and chemicals inc	Cordierita	U.S.A.

Oxidación catalítica

La oxidación o combustión catalítica, objeto de estudio de la presente tesis, es una técnica de tratamiento destructiva, ampliamente empleada para el tratamiento de emisiones procedentes de la fabricación de productos químicos, hornos de secado, instalaciones de pintura y recubrimientos, imprentas y flexografía, procesos de tueste y fabricación de plástico y resinas. La oxidación catalítica se lleva a cabo de forma muy similar a la oxidación térmica, pero el uso de un catalizador disminuye considerablemente la temperatura de ignición de la mezcla. A continuación se describe el elemento más característico de esta técnica de tratamiento: el catalizador.

El catalizador es el principal elemento a considerar en la combustión catalítica. Usualmente en petroquímica se prefiere que el catalizador sea selectivo, es decir específico para un determinado compuesto químico, pero en combustión catalítica lo deseado es que un mismo catalizador sea capaz de catalizar la oxidación completa de todos los hidrocarburos que puedan estar presentes en la emisión a tratar.

Los catalizadores están formados principalmente por dos elementos: la fase activa y el soporte. La fase activa en oxidación catalítica puede ser de metal noble, Pt o Pd, frecuentemente aleados con otros metales como Ru, Rh, Os e Ir, o de óxidos metálicos de V, Ni, Cr, Mn, Fe, Cu o Co (Su et al., 2006). Los catalizadores de metal noble presentan en general una mayor actividad, por lo que la oxidación puede realizarse a menores temperaturas, mientras que los catalizadores de óxidos metálicos presentan una mayor resistencia a la desactivación (tanto al envejecimiento térmico como al envenenamiento) y un menor coste. Se ha encontrado que el Pd es más activo que el Pt con hidrocarburos pequeños (< C5) (Ordóñez et al., 2002), por lo que cuando se desea tratar mezclas complejas de hidrocarburos, normalmente se utilizan ambos elementos como fase activa. El catalizador a utilizar depende en gran medida de la composición de la alimentación debido a la posibilidad de que sea desactivado por algún componente presente en esta corriente de entrada. Según datos facilitados por HUNOSA, los gases de ventilación se componen principalmente de metano, CO₂ y humedad pero no hay compuestos derivados de azufre. Este segundo punto es importante ya que al no tener compuestos de azufre, el catalizador más adecuado y eficaz para la combustión de metano es el paladio. En caso de que hubiese H₂S o SO₂, el catalizador de Paladio sufriría una fuerte desactivación ante éstos (Ordóñez et al., 2004). En lo que respecta a la humedad, el catalizador sufre un efecto inhibitor reversible pero no tan intenso, que será estudiado a lo largo del desarrollo de esta tesis (Hurtado et al., 2004b).

El soporte, a pesar de no ser activo catalíticamente, es un elemento muy importante del catalizador. Su misión es la de contener el *washcoating* donde a su vez se dispersa lo más posible la fase activa, a la vez que mantiene su estabilidad. Los soportes se clasifican en dos grandes grupos: particulados y estructurados. En la Figura 2.4 se muestran ejemplos de distintos soportes comerciales.

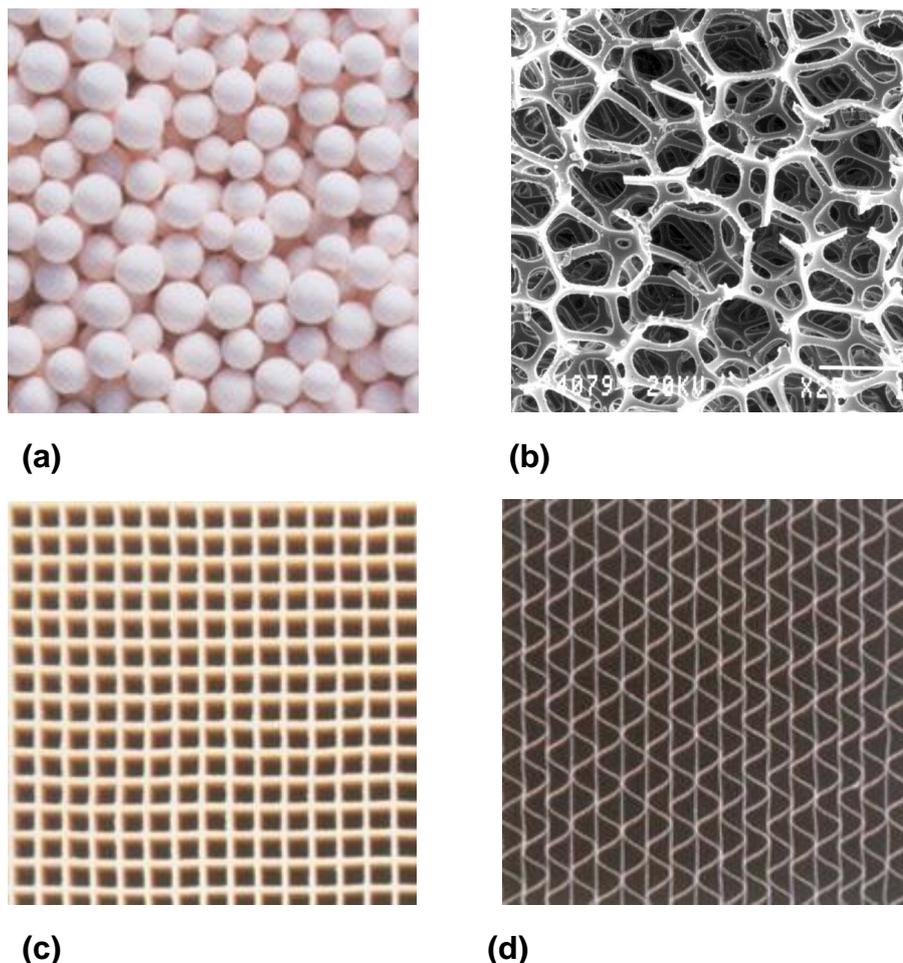


Figura 2.4: Conformaciones típicas de catalizadores de combustión. (a) Esferas de alúmina. (b) Espuma. (c) Monolito cerámico. (d) Monolito metálico.

Los catalizadores particulados consisten en partículas sólidas discretas de pequeño tamaño (0.1 - 30 mm), que se disponen en lecho fijo o fluidizado, y alrededor de las cuales discurre el fluido con el reactivo. La forma de las partículas puede ser esférica (Figura 2.4a), de anillos Raschig o extrusiones cilíndricas, entre otras. Los materiales empleados como soportes, como por ejemplo alúmina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), titanía (TiO_2) o zirconia (ZrO_2), son materiales con una alta porosidad interna capaces de dispersar la fase activa. Sin embargo, estos lechos particulados suelen conllevar elevadas caídas de presión lo que supone un problema a considerar ante su uso.

Los catalizadores estructurados se caracterizan por estar formados por una estructura regular (monolitos, Figura 2.4c, d) o irregular (espumas, Figura 2.4b), por cuyo interior discurre el fluido. Como se observa en la Figura 2.5, los catalizadores monolíticos son bloques formados por pequeños canales paralelos por los cuales el fluido circula en régimen laminar (el pequeño diámetro de los canales hace que el flujo

sea laminar, a pesar de que se trabaje con altos caudales de gas a tratar). El material de la estructura de canales puede ser cerámico, normalmente cordierita ($2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$) o titania (TiO_2), o metálico (acero o aluminio). Sobre este soporte base, que no suele ser poroso, se deposita o genera una fina capa ($10\text{-}500 \mu\text{m}$) de otro soporte con una alta porosidad interna, que se denomina *washcoating* o recubrimiento. Normalmente, como recubrimiento se utiliza alúmina (Al_2O_3), aunque también es común usar zirconia (ZrO_2), u otros óxidos con elevada estabilidad térmica. Finalmente, la fase activa se deposita sobre la superficie de este último soporte, aprovechando su elevada porosidad para obtener una dispersión lo más elevada posible. Como el espesor de *washcoating* es muy pequeño, el aprovechamiento de la fase activa que se consigue es muy elevado. Las distintas técnicas de preparación de catalizadores monolíticos han sido revisadas por Ávila et al. (2005).



Figura 2.5: Soportes monolíticos.

Las ventajas de los soportes monolíticos con respecto a los soportes particulados son una menor caída de presión, mayor resistencia mecánica, menor resistencia a la transferencia de materia, mínimo flujo de pared en monolitos uniformes, y mayor tolerancia a emisiones gaseosas conteniendo partículas en suspensión (siempre que éstas sean de menor tamaño que los canales) (Haynes et al., 1997; Heck et al., 2001).

En la combustión catalítica, al igual que en la combustión térmica, normalmente se utilizan sistemas recuperativos o regenerativos que aumentan la eficiencia energética de la operación. Los reactores de flujo inverso, estudiados en esta tesis, constituyen un sistema regenerativo integrado.

2.2.3. Selección de técnica para el tratamiento de gases de venteo de minas de carbón.

La selección de una u otra técnica de las anteriormente descritas atiende a factores técnicos y económicos. En este apartado se presenta una guía que puede ayudar en la selección de la técnica de tratamiento. La Figura 2.6 muestra los intervalos de operación, en términos de caudal de gases a tratar y concentración de compuestos orgánicos volátiles (COVs), para las técnicas de tratamiento más importantes.

En el caso del metano, las técnicas recuperativas no serían viables. Por el contrario, si no es viable la recuperación del metano, dado que no es rentable recuperar el metano debido a su bajo coste y que se va a usar como combustible, se recomiendan técnicas destructivas como la combustión, ya que aseguran altas eficacias de eliminación (cerca del 100%, según la Tabla 2.2).

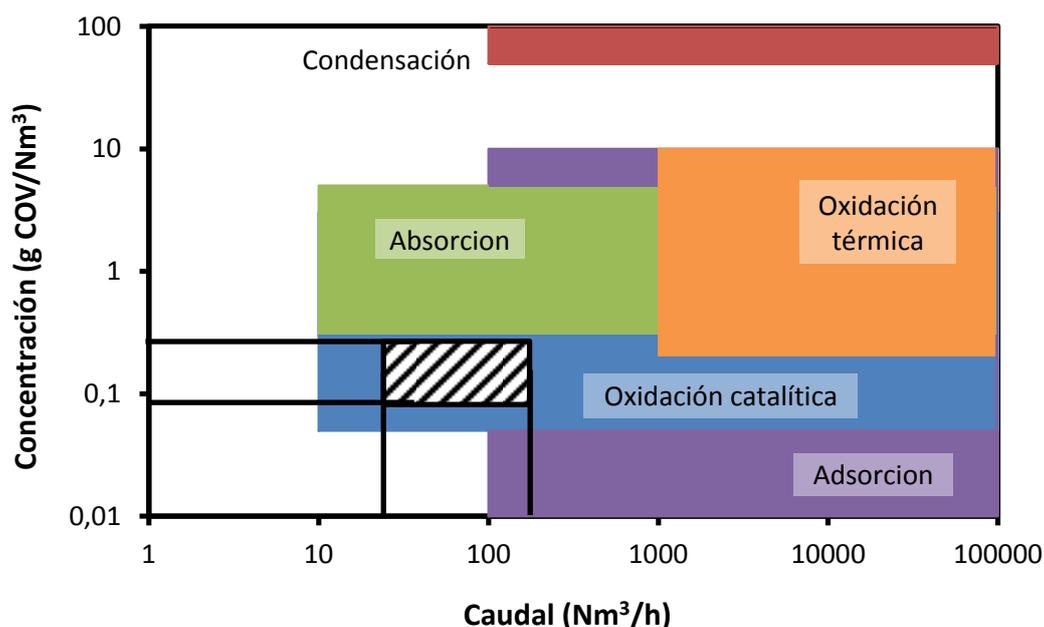


Figura 2.6: Intervalos de operación de las técnicas de tratamiento de hidrocarburos. (EC, 2003)

Dado que el VAM posee una concentración de metano que se encuentra en el rango de 0.1-0.7%, las técnicas destructivas que se podrían aplicar a este caso serían la oxidación térmica y la oxidación catalítica y dado que las concentraciones de metano son bastante bajas, se elige utilizar el reactor de flujo inverso.

La Figura 2.6 permite comparar la oxidación térmica y la oxidación catalítica, observándose que la oxidación térmica solo es viable para caudales y concentraciones de metano mayores, por lo que su intervalo de aplicación es más reducido. La Tabla 2.2 proporciona además información acerca del consumo energético. Destaca el bajo consumo energético de la oxidación térmica y catalítica, que es debido a que es posible aprovechar el calor liberado por el metano en la combustión, gracias al uso de sistemas recuperativos o regenerativos.

Tabla 2.2: Comparación de las técnicas disponibles para el tratamiento de COVs (EC, 2003)

Técnica	Capacidad (Nm ³ /h)	Concentración (g metano/Nm ³)	Eficacia (%)	Energía (kWh/1000 Nm ³)
Adsorción	100-100 000	0.01-10	95-99.99	35-260*
Oxidación térmica	1 000-100 000	0.2-10	95-99.9	3-8
Oxidación catalítica	10-100 000	0.05-3	90-99.9	1-2

En la Tabla 2.3 se lleva a cabo una comparación de la combustión térmica y catalítica, cuando no se usa un sistema de recuperación de calor (sistema directo), y cuando se emplean sistemas recuperativos y regenerativos. La eficacia de destrucción de metano se mantiene en todos los casos bastante alta, lo que significa que el sistema de recuperación de calor no perturba a la combustión. Como se observa, por un lado, el uso de sistemas recuperativos o regenerativos aumenta los costes de inversión, pero por el otro disminuye considerablemente los costes de operación anuales. Por ello, la instalación de este tipo de sistema suele ser recomendable desde el punto de vista económico.

Tabla 2.3: Comparación de la combustión térmica y catalítica para los diversos sistemas de recuperación de calor (EC, 2003)

Combustión :	Térmica			Catalítica	
Sistema :	Directo	Recuperativo	Regenerativo	Directo	Regenerativo
Eficacia (%)	98-99.9	98-100	95-99	98-99	90-99
Costes de inversión*	2800-59000	8900-77000	24000-89000	14000-58000	24000-89000
Costes de operación anuales*	24000-45000	2800-14800	2400-5900	2800-21000	3600-12000
Coste total (\$/añotmetano)	440-3600	110-2200	110-21000	440-3600	150-26000

*Por cada 1000 Nm³/h de gases a tratar.

Las ventajas que presenta la combustión catalítica frente a otras técnicas de tratamiento, como por ejemplo la combustión térmica, se resumen a continuación (Haynes y Kolaczowski, 1997):

- Los equipos son más compactos que en la combustión térmica.
- La formación de NO_x procedentes de la oxidación del N₂ atmosférico es despreciable.
- El rendimiento es alto y constante.
- El empleo de sistemas recuperativos y regenerativos aumenta la eficiencia energética, lo que reduce el consumo de combustible y las emisiones de CO₂.
- Es posible también llevar a cabo generación de vapor o electricidad, si la concentración de metano lo permite.
- En comparación con la combustión térmica, se reduce el peligro de incendio.

Los inconvenientes, aunque pocos en comparación con las ventajas, pueden ser determinantes a la hora de elegir esta técnica de tratamiento:

- Las partículas en suspensión a menudo han de ser eliminadas antes, para evitar la desactivación del catalizador y el aumento de la caída de presión en lechos particulados.
- La desactivación por envenenamiento con compuestos de azufre o cloro reduce la vida del catalizador.

2.3. Reactor de flujo inverso

De todas las alternativas presentadas para abordar la eliminación y posible aprovechamiento energético del metano de los gases de ventilación de mina (VAM), en esta tesis se desarrollará el caso que implica el empleo de reactores catalíticos de flujo inverso (RCFI). En este apartado se estudia el funcionamiento de los reactores de flujo inverso catalíticos, sus aplicaciones en general, así como las ventajas e inconvenientes que pueden presentar.

2.3.1. Funcionamiento de los reactores de flujo inverso catalíticos

Los reactores de flujo inverso, por su propia naturaleza, trabajan en estado no estacionario al contrario que la mayor parte de los procesos predominantes en la industria química. El interés de estos reactores radica en que las condiciones óptimas para llevar a cabo un proceso catalítico se dan usualmente en condiciones no estacionarias. El concepto de flujo inverso fue introducido por Frank-Kamenetski en 1942 y publicado en su libro en 1955, pero no fue factible su aplicación en ese momento (Salomons et al., 2004). A mediados de los 70 este concepto de reactor fue rescatado por Matros y Borekov, y desde entonces se han estado estudiando su aplicación en diversos campos. En la siguiente figura se muestra el esquema de un reactor de flujo inverso térmico.

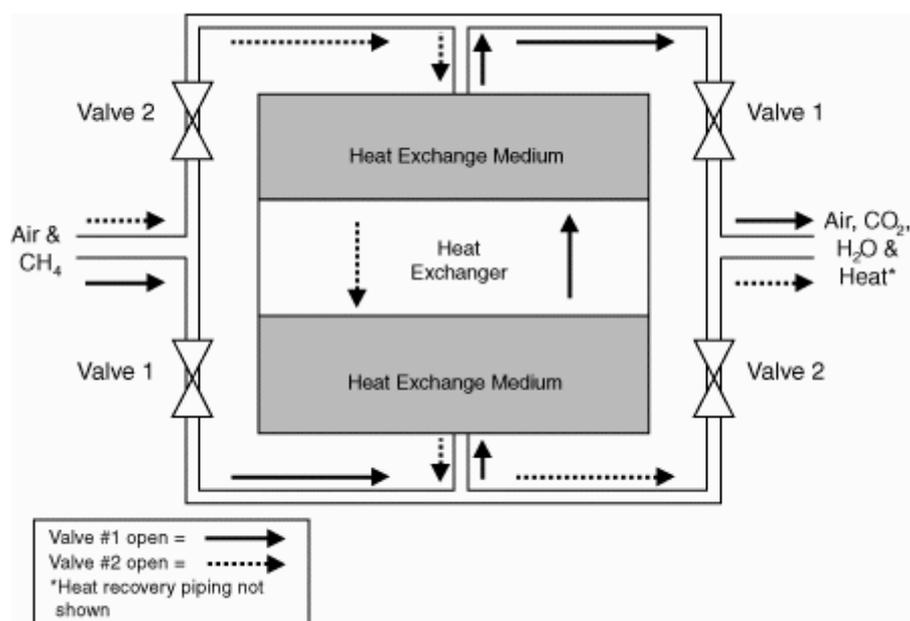


Figura 2.7: Esquema de funcionamiento de un RTFI (Chaouki et al, 1994)

Este tipo de reactor es usado con éxito en todo el mundo para oxidar corrientes residuales conteniendo compuestos orgánicos volátiles. Además la capacidad de combustión del metano de los gases de ventilación ha sido probada con éxito.

El reactor de flujo inverso catalítico (RCFI) es una adaptación del reactor de flujo inverso térmico, pero con la ventaja de que se reducen considerablemente los perfiles de temperatura alcanzados en su interior debido al lecho catalítico capaz de reducir la temperatura de auto ignición incluso hasta los 350°C, dependiendo del catalizador. El esquema del reactor es esencialmente muy similar pero insertando los lechos de catalizador, tal como se aprecia en la siguiente figura:

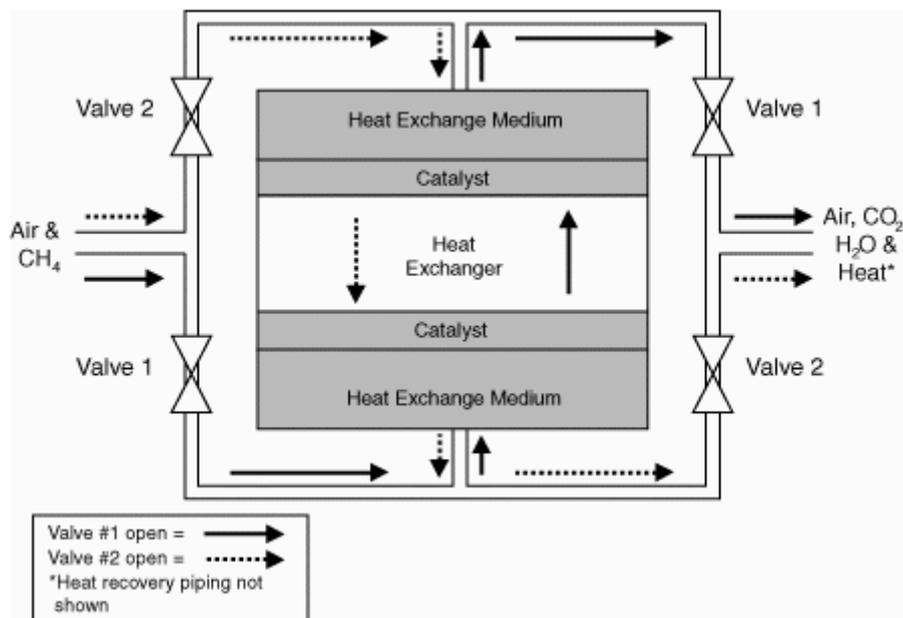


Figura 2.8: Esquema de funcionamiento de un RCFI. (Chaouki et al, 1994)

Su forma clásica consta de un solo lecho catalítico y una serie de válvulas para invertir el flujo del fluido en uno y otro sentido. El propio lecho hace de regenerador térmico y acelerador de la reacción química. En la Figura 2.9, se tiene un esquema de su funcionamiento dinámico. Primero es preciso precalentar el lecho del reactor hasta al menos la temperatura de ignición de la mezcla reaccionante, por medio de unas resistencias eléctricas incluidas en el lecho o haciendo pasar gas caliente. La temperatura del fluido de la alimentación es usualmente baja y por ello se produce una transmisión de calor desde el sólido caliente al fluido. El sólido pierde energía que pasa al fluido, el cual eleva su temperatura hasta la de ignición. Así para reacciones exotérmicas que son las más comunes en el RCFI, el calor de reacción calienta el

sólido y el gas en la zona central, por encima de la temperatura presente en los extremos del reactor. A medida que el gas caliente se desplaza desde el centro hacia el extremo del reactor opuesto al que ha entrado, cede energía al sólido y por tanto se enfría. Cuando el sólido no pueda almacenar más energía el gas empezará a salir caliente, por lo que es el momento de invertir el flujo, ya que de lo contrario una onda de temperaturas elevadas dejará el reactor y éste se apagará. Una vez invertido el sentido de flujo del gas de entrada, por medio de un conjunto de válvulas, comienza un segundo semiciclo esencialmente muy similar al anterior. La temperatura de salida del gas será baja, y por tanto las pérdidas energéticas pequeñas, si se opera con los tiempos de conmutación (t_{sw}) de las válvulas adecuados. Así el tiempo de conmutación de las válvulas es una variable de operación muy importante que determina la extinción o no del reactor, dado que un tiempo de conmutación grande dejaría salir mucha energía con los gases de salida, y no se quedaría retenida en el lecho para precalentar la alimentación en el próximo semiciclo. En sistemas térmicamente autosuficientes, y con concentración y caudal de entrada constante, una vez alcanzados un cierto número de ciclos las variables se reproducen con la misma periodicidad que la inversión de flujo. A esta situación se le denomina estado pseudoestacionario o cuasiestacionario.

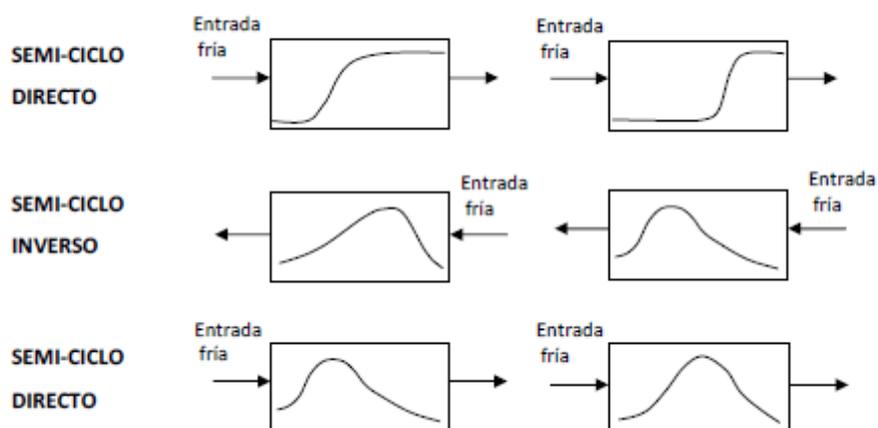


Figura 2.9: Movimiento del perfil de temperaturas del reactor.

Normalmente en los extremos del reactor se emplean sendos lechos de material inerte en sustitución del catalizador. Esta opción introducida por Sapoundjiev tiene las siguientes ventajas:

- Se ahorra catalizador ya que solo en el centro se alcanzan las temperaturas suficientes para que la reacción tenga lugar de forma efectiva.
- Los extremos están sometidos a fuertes cambios de temperatura por lo que el choque térmico limitaría la vida del catalizador de esta zona.
- La temperatura al ser inferior puede propiciar la condensación de impurezas o adsorciones indeseables sobre el catalizador.
- El material inerte se puede seleccionar de forma que tenga las propiedades físicas deseadas, probablemente mejores que las del catalizador lo que mejora el funcionamiento del sistema regenerativo del reactor.

El reactor catalítico se puede utilizar para la combustión de metano de gases de ventilación, y además se podría integrar como un sistema de recuperación de energía de la parte de central del reactor, mediante la generación de agua caliente. Hay varias formas de recuperar la energía de un reactor de flujo inverso en una forma de energía más manejable como la energía eléctrica (Marín et al., 2009b):

El empleo de agua como fluido de trabajo implica introducir un cambiador de calor aire – agua en la zona central del reactor, de forma que el agua se calienta y puede llegar a evaporarse generándose vapor. Si el agua estaba inicialmente presurizada entonces no se genera vapor en el cambiador de calor, pero es preciso introducir una descompresión de esta agua para producir vapor. El inconveniente de esta alternativa es que la cantidad de vapor producida es menor, pero la ventaja es que no se maneja vapor en el cambiador del reactor. En cualquier caso, el vapor producido se expande en una turbina para producir energía eléctrica, mientras que el vapor agotado se puede utilizar localmente por ejemplo en servicios de calefacción o agua caliente. Una vez condensado este vapor se reenvía el agua al reactor, previa presurización o no.

El empleo de aire como fluido de trabajo se basa en presurizar el aire de ventilación o el aire ambiente, y enviarlo a un cambiador de calor aire – aire en la sección central del reactor. Ahora el aire a presión y caliente es enviado a una turbina de gas, donde se expanden los gases generando electricidad. Si en la explotación

minera hay disponible gas rico en metano como el CBM, procedente de zonas todavía no explotadas y ricas en gases, entonces puede emplearse en la turbina de gas para aumentar la temperatura. Los gases de salida pueden utilizarse de nuevo para calefacción y agua caliente.

El hecho de emplear catalizadores para la combustión del metano del gas de ventilación de mina (VAM), reduce la temperatura de ignición considerablemente lo que implica menores pérdidas energéticas y equipos más pequeños. Además si el reactor catalítico empleado es de flujo inverso se elimina la necesidad de cambiadores entre los gases de salida y de entrada al reactor, y se alcanzan eficacias térmicas mayores lo que permite poder alcanzar operación autotérmica con gases más pobres en metano. Así para reactores de lecho fijo catalíticos convencionales por debajo de 5600 ppmV de metano, la operación autotérmica implicaría el uso de cambiadores de calor mayores al tamaño óptimo y por tanto el proceso perdería competitividad. Por el contrario en un reactor de flujo inverso se puede guardar más o menor energía en su interior, disminuyendo o aumentando el tiempo de ciclo.

Las ventajas más destacables de los reactores de flujo inverso catalíticos para la combustión de metano de los gases de ventilación de mina son las siguientes:

- El consumo de energía es nulo o en cualquier caso muy bajo debido a la alta eficacia térmica del sistema. Además no son necesarios procesos previos de concentración y se puede operar con la alimentación a temperatura ambiente.
- Es factible la recuperación de una parte del calor de reacción para concentraciones de metano elevadas. Incluso puede generarse energía eléctrica y térmica para la propia instalación minera.
- Las fluctuaciones en el caudal y concentración de entrada pueden compensarse parcialmente mediante un sistema de control que regule el tiempo, evitándose así el apagado del reactor.
- El uso de catalizadores permite alcanzar conversiones completas a bajas temperaturas, impidiéndose la formación de óxidos de nitrógeno, tal como suele suceder en los procesos homogéneos de combustión del metano.

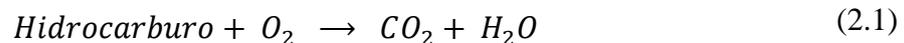
2.3.2. Aplicaciones de los reactores de flujo inverso catalíticos

Los reactores de flujo inverso pueden operar en reacciones con bajas temperaturas de entrada y altas conversiones. El reactor necesitará un precalentamiento inicial del catalizador, pero después un reactor bien diseñado es capaz de mantenerse funcionando si aporte externo.

Entre las aplicaciones de los reactores de flujo inverso a nivel industrial, destacan la combustión catalítica de mezclas pobres hidrocarburo-aire, la oxidación de dióxido de azufre, y la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

2.3.2.1. Combustión catalítica de mezclas pobres hidrocarburo-aire

La combustión catalítica de mezclas pobres hidrocarburo-aire es el área de mayor aplicación de los RFI, y la aplicación estudiada en el presente trabajo. Como se ha explicado en el apartado 2.2.2, la combustión catalítica es una técnica de tratamiento destructiva que se basa en promover por medio de un catalizador la oxidación completa del hidrocarburo, según la reacción.



Dada la gran cantidad de compuestos, con diferentes propiedades físicas, que pueden ser tratados por medio de esta técnica, normalmente se utiliza el incremento de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) para caracterización de la alimentación, como un sustituto de la concentración de hidrocarburo. Este parámetro se define como el incremento de temperatura que experimenta la masa reaccionante en un reactor adiabático a consecuencia del calor liberado por la reacción. Para bajas concentraciones de hidrocarburo la ΔT_{ad} se puede calcular por medio de la siguiente expresión:

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H)y_G}{C_{pG}M_G} \quad (2.2)$$

La Figura 2.9 muestra una relación gráfica entre la ΔT_{ad} y la concentración para diversos hidrocarburos de interés en combustión catalítica, por estar presentes en muchas de las emisiones gaseosas a la atmósfera.

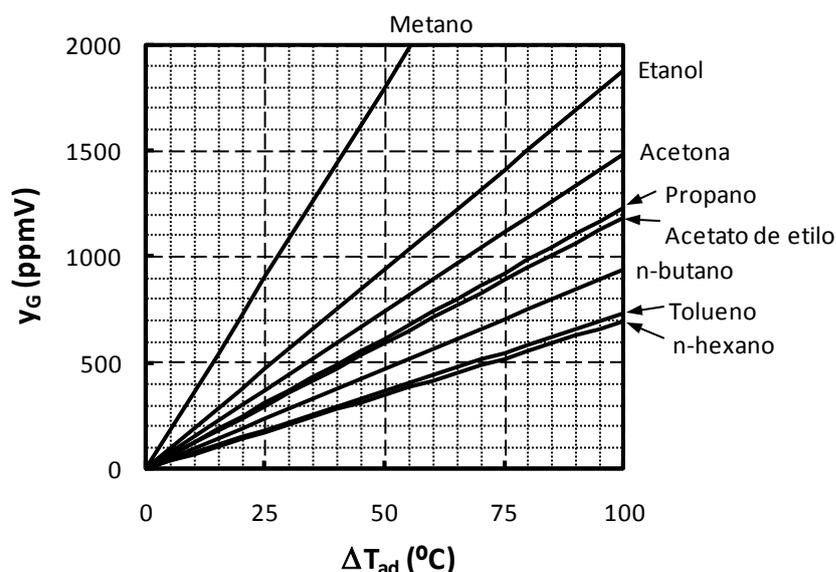


Figura 2.10: Relación gráfica entre el incremento de temperatura adiabática y la concentración para varios hidrocarburos en aire.

Una ventaja del uso de la ΔT_{ad} en lugar de, por ejemplo, la fracción molar, está en que la ΔT_{ad} tiene en cuenta el calor liberado por la reacción, que junto con la concentración determinan la estabilidad térmica del reactor.

La combustión catalítica, y en particular los RFI, presentan potencialmente grandes ventajas con respecto a otras técnicas de tratamiento. Las ventajas específicas de los RFI se deben principalmente a su elevada eficiencia energética, que permite llevar a cabo la combustión de forma autotérmica (sin aporte de combustible adicional) para ΔT_{ad} de la alimentación tan bajas como 20-30°C (Matros et al., 1996), o incluso 10°C según ciertos autores (Boreskov et al., 1983; Nieken et al., 1994). Además, son capaces de mantener el estado de ignición aún en condiciones desfavorables, con variaciones en el caudal y la concentración de la alimentación (Cittadini et al., 2001), gracias a que poseen una cierta capacidad de autorregulación.

En la Tabla 2.4, se muestra un resumen de los principales trabajos experimentales con RFI encontrados en la bibliografía. Destacan los trabajos de van de Beld et al. (1994) y van de Beld y Westerterp (1996) acerca de la combustión de eteno, propano, y propeno, Nieken et al. (1994) que trabajaron con mezclas de propano y propeno, Ben-Tullilah et al. (2003) y Sheintuch y Kekhamkina (2004) que estudiaron la combustión de etileno, propano y metano, Matros et al. (1993) trabajó con butano y propano, y Ramdani et al. (2001), entre otros, consideró la combustión

de xileno. El metano ha sido muy estudiado como “compuesto modelo”, ya que se encuentra entre los hidrocarburos más difíciles de tratar por combustión catalítica. Así, Nijdam y Geld (1997) estudiaron la combustión de metano en un RFI a gran escala (2.85 m de longitud y 1.6 m de diámetro), Salomons et al. (2003), Kushwaha et al. (2004) y Litto et al. (2006) estudiaron la influencia de los parámetros más importantes, y entre otros, Fissore et al. (2005) y Hevia et al. (2005, 2006) llevaron a cabo un estudio experimental detallado del proceso.

Cuando la concentración de hidrocarburo presente en la emisión gaseosa es suficientemente elevada, no solo es posible llevar a cabo la combustión de forma autotérmica, sino que el RFI permite también recuperar parte de la energía sobrante. Esta energía se puede utilizar como medio calefactor en otra parte de la instalación, o incluso generar vapor de agua o electricidad (Gosiewski y Warmuzinski, 2007). Los RFI son prometedores en el tratamiento y en la recuperación de energía de emisiones de metano (Su et al, 2005; Warmuzinski, 2008). Por un lado, el metano es un importante gas de efecto invernadero, cuya combustión a CO_2 es ventajosa para reducir las emisiones globales en términos de emisiones equivalentes de CO_2 , tal como se ha explicado en el apartado 1.1 Por otro lado, la concentración de metano presente en muchas de las emisiones es suficientemente alta como para llevar a cabo una recuperación energética, por lo que el tratamiento de la emisión además generaría ingresos económicos.

Tabla 2.4: Revisión de los trabajos experimentales previos con reactores de flujo inverso.

Referencia	Compuesto	Catalizador	Q_{G0} (m ³ /h)	ΔT_{ad} (°C)	L_R (m)	D_R (m)	f_{cat} (%)	t_{sw} (min)
Boreskov et al. (1984) Matros (1989) Matros et al. (1993)	Butano Propano (0.05-0.14%)	Óxido de Cu y Cr Esferas (6 mm) y anillos (13 mm)	25-65	38-112	3	0.175	18-100	7-45
Sapundzhiev et al. (1988)	Butano (0.05-0.15%)	Óxido de Cu y Cr Esferas (5 mm)	15-50	45-160		0.175	100	20-100
Eigenberger y Nieken (1988, 1994)	Propano Propeno Metano	Monolito de Pd (1 mm de canal)	-	100	0.84	0.05	30	0.5-1
Nieken et al. (1994)	Propano Propileno	Monolito de Pt (1 y 2 mm de canal)	6	30-160		0.05	37-50	0.5
van de Beld et al. (1994) van de Beld y Westerterp (1993, 1996) Cunill et al. (1997)	Eteno Propano Propeno Metanol	0.05% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ Pellets (4.5 mm) 0.08% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ Cilindros (4.5 mm)	6-36	0-110	1	0.145	65	0.4-17
Purwono et al. (1994)	Propeno (0.2-0.35%) CO (0.8-1.2%)	0.1% Pt	0.03, 0.06		0.750	0.01	20	15, 30
Züfle y Turek (1997)	Propano CO	Cu, Mn Cambiador de placas recubierto	7.5-51	63-163	0.596	-	100	30-315
Liu et al. (2001a,b)	Gases de combustión (0.1-0.7% HC) (0.07-0.22% CO)	Monolito metálico con Pd/Al ₂ O ₃ (1.39 mm de canal)	115-220	37-167	0.152	0.267	100	0.1-4
Ramdani et al. (2001) Edouard et al. (2005b)	Xileno	Monolito	200	20-45	0.43	0.15	20	5-10 s

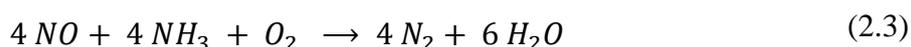
Referencia	Compuesto	Catalizador	Q_{G0} (m ³ /h)	ΔT_{ad} (°C)	L_R (m)	D_R (m)	f_{cat} (%)	t_{sw} (min)
Matros et al. (1988, 1989)	Metano (0.45-1.2%)	Óxido de Cu y Cr Anillos (15, 25 mm)	60	122-300		0.175	100	30
Chaouki et al. (1994)	Metano (1.38-1.8%)	0.2% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	1.4-2.8	370, 480		0.045	67	65-100
Aubé y Sapoundjiev (2000)	Metano (0.3-0.85%)	Óxido metálico Pellets (7.2 mm)				0.2, 0.5	32	
Ben-Tullilah et al. (2003a,b) Sheintuch (2005)	Etileno (0.15-1.2%) Propano (0.25-0.5%) Metano (0.55-1.1%)	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Esferas (1.6 mm)	0.01-0.05	100-360	0.40	0.0285	50	15
Salomons et al. (2003) Kushwaha et al. (2004, 2005) Litto et al. (2006)	Metano (0.2-0.6%)	Óxido metálico Anillos (7.5 mm)	50-100		1.6	0.2	25	1-5
Fissore et al. (2005) Hevia et al. (2005, 2006, 2007)	Metano (0.1-0.5%)	Óxido de Mn 0.72% Pd/Al ₂ O ₃ Esferas (4 mm)	1	30-140	0.5	0.05	50	2.5-10
Gosiewski et al. (2008)	Metano (0.63-1.8%)	Pellets de MnO ₂ Monolito de Pd						0.25
Marín et al. (2008b)	Hexano Tolueno	0.6% Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Esferas (4 mm)	1	26-53	0.5	0.05	50	5-10
Marín et al. (2009)	Metano	Monolito 3.4% Pd/ CeO ₂ -ZrO ₂ (1 mm de canal)	1-2	26-175	0.5	0.05	50	2.5-10
Simeone et al. (2010)	Metano	Pellets de Rh/ Al ₂ O ₃	0.25	180	0.5	0.02	0.4	0.8-5.8
Simeone et al. (2012)	Metano	Pellets de Rh/ Al ₂ O ₃	0.25	50-150	0.5	0.02	0.4	1.7-5.8
Li et al. (2013)	Metano	Anillos Rasching		55-275	2.4			7.5-45

2.3.2.2. Otras aplicaciones

La oxidación de SO_2 a SO_3 para obtener ácido sulfúrico es una de las tecnologías catalíticas más antiguas. Como esta reacción es exotérmica reversible, el proceso clásico se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo con múltiples enfriamientos intermedios, e incluso con etapas de absorción de SO_3 intermedias (método de doble contacto), todo ello con objeto de aumentar la conversión. Por ello, se incrementa considerablemente el número de equipos grandes y pesados necesarios, así como la caída de presión.

El RFI presenta potencialmente importantes ventajas frente al proceso clásico de oxidación de SO_2 , porque el camino de reacción (trayectoria conversión-temperatura) en el RFI puede ser cercano al óptimo si se diseña y opera correctamente. Ello se debe a que el perfil de temperatura en el RFI es parabólico o en forma de meseta (Figura 2.7), aumentando al principio y disminuyendo al final, con los valores máximos en el centro. El hecho de que la temperatura disminuya en el extremo final del reactor, donde la conversión es alta, hace que aumente la conversión final, porque la conversión de equilibrio aumenta. Esto hace que no sean necesarios los cambiadores de calor intermedios y que la cantidad necesaria de catalizador se reduzca. Económicamente, se pueden reducir un 20-80% los costes de inversión, y un 5-20% los costes de operación (Matros y Bunimovich, 1996; Silveston et al., 1994; Xiao y Yuan, 1999; Xiao et al., 1999).

La reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno tiene por objetivo promover por medio de un catalizador la reducción de los óxidos de nitrógeno presentes en una corriente residual. Normalmente se utiliza amoníaco como agente reductor, aunque también pueden utilizarse otros reductores como hidrógeno o hidrocarburos de cadena corta (metano, propano, etc.). Los productos generados en la reacción son nitrógeno y agua, ambos inocuos para el medioambiente. La siguiente reacción es la correspondiente al caso de usar amoníaco como agente reductor:



Los RFI, dada su elevada eficiencia energética, permiten operar con una alimentación más fría, reduciendo los costes energéticos totales. Sin embargo, la verdadera ventaja de los RFI en la reducción catalítica selectiva de óxidos de

nitrógeno reside en la considerable disminución de las fugas de amoníaco no reaccionado que consiguen. En el proceso convencional, estas fugas se producen cuando la concentración de óxido de nitrógeno de la alimentación disminuye repentinamente, por lo que el sistema de dosificación de amoníaco no es capaz de adecuar con rapidez suficiente la cantidad necesaria de amoníaco. Los RFI permiten, ajustando convenientemente el tiempo de inversión, evitar estas fugas gracias a la adsorción momentánea del amoníaco sobrante sobre la superficie del catalizador. De esta manera, se consigue el tiempo suficiente para que el sistema de dosificación establezca la concentración necesaria de amoníaco. El RFI atrapa el amoníaco en el interior del reactor de forma muy similar a como se atrapa el calor para una reacción exotérmica (Noskov et al., 1993; Snyder et al., 1998).

La producción de gas de síntesis por oxidación parcial de gas natural es un proceso muy importante, en el cual se involucran un conjunto de reacciones exotérmicas y endotérmicas, siendo el conjunto exotérmico. Los RFI podrían aprovechar la energía de las reacciones exotérmicas en las endotérmicas de forma directa, con altos rendimientos energéticos y obteniéndose una relación H_2/CO ligeramente por encima de 2, ideal para la síntesis de Fischer-Tropsch (Blanks et al., 1990; Groote et al., 1996; Matros y Bunimovich, 1996; Smit et al., 2007a, b).

Otra posible aplicación de los RFI es en la síntesis de metanol, donde según Matros (1989), un solo RFI con recuperación de calor intermedia, podría proporcionar un rendimiento mayor que cuatro lechos fijos adiabáticos con intercambiadores e inyección de alimentación fría intermedia.

3 ASPECTOS METODOLÓGICOS

3.1. Materiales

3.1.1. Catalizador monolítico

Los catalizadores monolíticos constituyen un grupo muy importante de catalizadores estructurados, formados por una red de canales paralelos por los que circula el gas. El catalizador empleado en la presente tesis consiste en un monolito comercial suministrado por la empresa BASF bajo la referencia FP-CPO-5M. El bloque monolítico original se ha cortado para adecuarlo a las dimensiones del reactor de flujo inverso de laboratorio. La Figura 3.1 muestra una fotografía tomada con un estereomicroscopio de la red de canales del bloque monolítico.

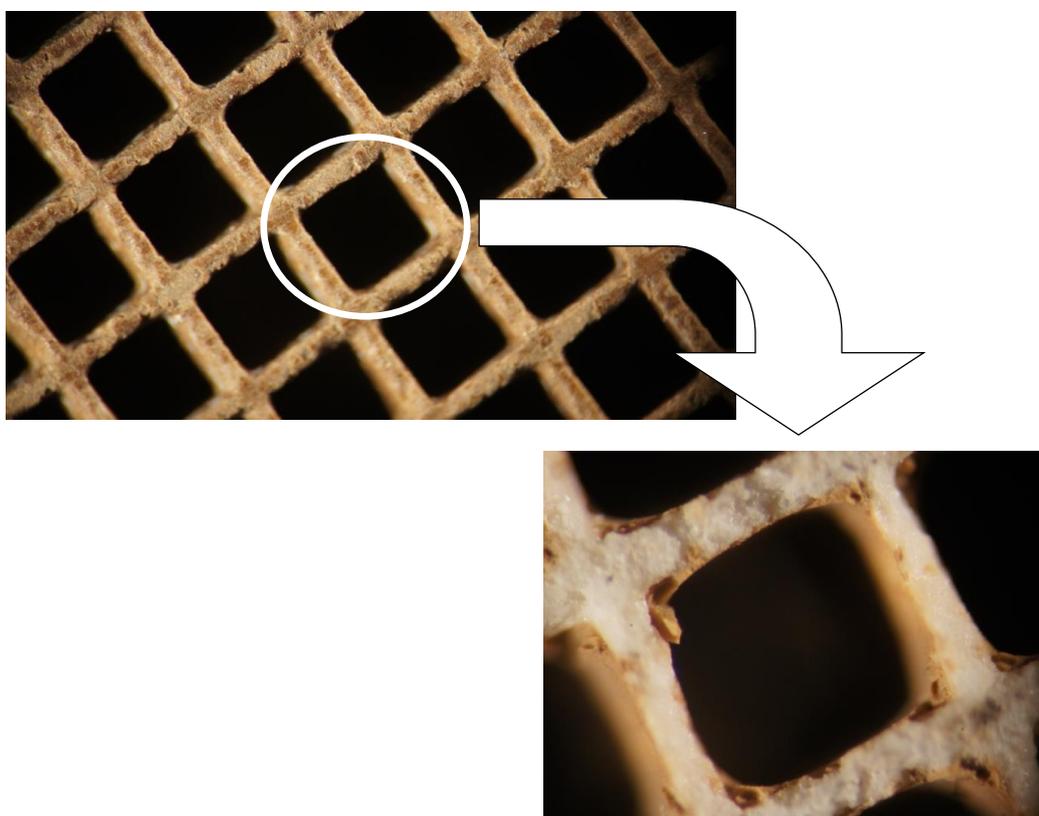


Figura 3.1: Estructura de canales del monolito y sección de uno de los canales.

La Figura 3.1 también muestra la sección transversal de uno de los canales en más detalle (debido a las irregularidades de la superficie, el enfoque se hace difícil y por ello se observa una imagen ligeramente borrosa). Las paredes del canal están formadas por una estructura amarilla, que es el soporte no poroso (o poco poroso) que constituye la estructura del monolito. Recubriendo las paredes del canal se observa la presencia de una capa de *washcoating* o recubrimiento, de color marrón. La misión de

esta capa de *washcoating* consiste en proporcionar un medio con la suficiente área específica para dispersar en él la fase activa.

En la Figura 3.2 se muestra esquemáticamente uno de los canales (la zona dentro de la línea de trazos es la que corresponde a un canal), donde el *washcoating* se ha sombreado en gris. Con ayuda de varias fotografías de los canales, todas ellas tomadas usando el estereomicroscopio, se han determinado las medidas geométricas más representativas de los mismos: la longitud de canal de 1.02 mm (l), el espesor total de pared de 0.025 mm (e), y el espesor de *washcoating* de 0.081 mm (L_w).

La Tabla 3.1 resume las principales propiedades geométricas del catalizador monolítico, donde se indica si el dato ha sido determinado experimentalmente o calculado utilizando alguna de las expresiones siguientes tales como el diámetro hidráulico (D_h) que se utiliza para canales no circulares de manera que se define como el área de la sección transversal entre el perímetro mojado y para sección cuadrada coincide con el lado; la densidad de celdas (N_m) que es el número de celdas por pulgada cuadrada y la porosidad (ϵ) indica la fracción de huecos presente considerando una celda como base de cálculo.

$$D_h = l, \quad N_m = \frac{1}{(l + e)^2}, \quad \epsilon = \left(\frac{l}{l + e}\right)^2 \quad (3.1)$$

Tabla 3.1: Propiedades del catalizador monolítico.

Catalizador	
Longitud de canal, l (mm)	1.02*
Espesor total de pared, e (mm)	0.025*
Espesor de <i>washcoating</i> , L_w (mm)	0.081*
Diámetro hidráulico, D_h (mm)	1.02*
Porosidad, ϵ	0.65
Densidad de celdas, N_m (cpsi)	390
Fracción de <i>washcoating</i> , f_w (% vol.)	20%
Área superficial interna, A_{BET} (m ² /g)	16.2*
Volumen de poros, V_{poro} (cm ³ /g)	0.051*
Porosidad interna, ϵ_{poro} †	0.12
Diámetro medio de poro, $\langle d_{poro} \rangle$ (nm)	12*
Tortuosidad, τ_{poro}	2

* Determinada experimentalmente. † $\epsilon_{poro} = V_{poro}\rho_{Cat}/f_w$

Se ha de comentar que para el cálculo del espesor de *washcoating* se ha realizado como un promedio integral según el área de las esquinas y su espesor con el área central y su correspondiente menor espesor.

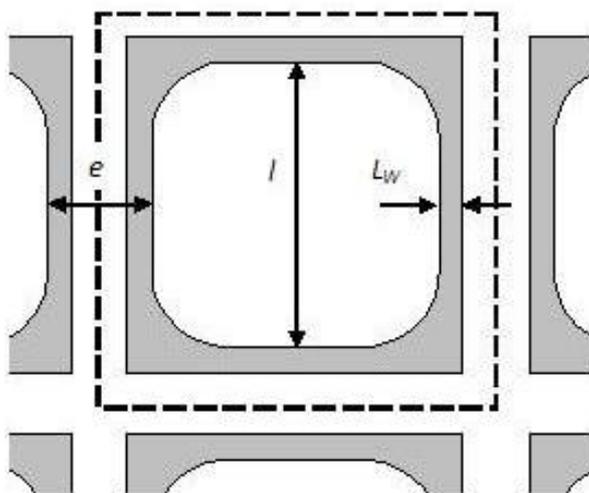


Figura 3.2: Esquema de uno de los canales

La geometría interna de la estructura porosa del catalizador se ha estudiado por medio de un ensayo de fisiorción de nitrógeno, que determina la isoterma BET de adsorción (Figura 3.3) y la distribución de tamaños de poro BJH (Figura 3.4).

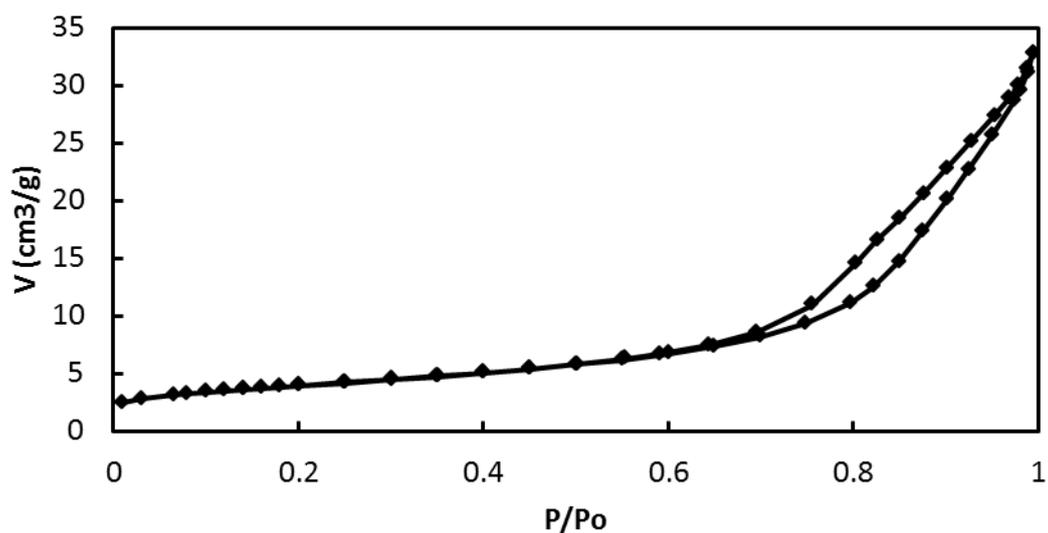


Figura 3.3: Isotherma BET de adsorción para el catalizador empleado.

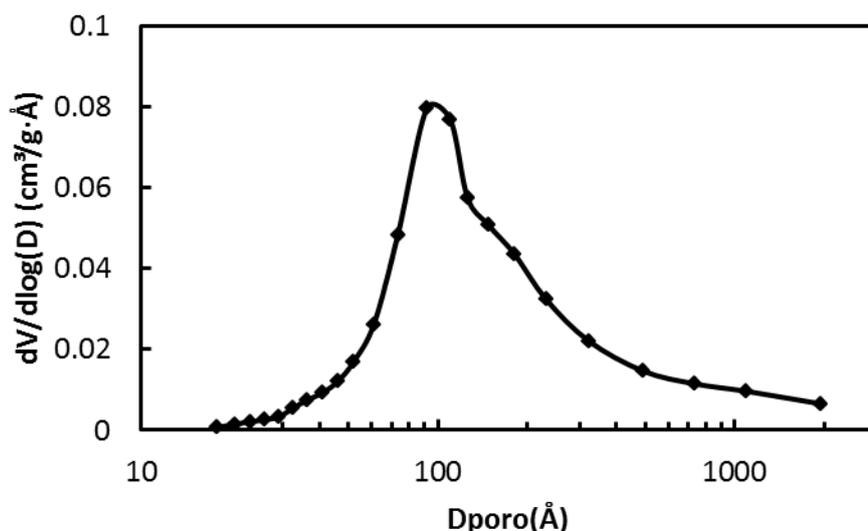


Figura 3.4: Distribución de tamaños de poros para el catalizador monolítico.

La isoterma de adsorción es de tipo IV con histéresis, característica de materiales mesoporosos. Como se observa en la figura superior, la mayor parte de los poros del catalizador poseen un diámetro alrededor de los 100 Å, con un valor promedio de 120 Å. De esta manera, los efectos de transferencia de materia afectan prácticamente por igual a todos los poros del catalizador.

Las propiedades físicas del catalizador, suministradas por el fabricante, se listan en la Tabla 3.2, en la que también se pueden ver las propiedades del lecho inerte. Los lechos inertes monolíticos están formados por cordierita que es el soporte principal del catalizador.

Tabla 3.2: Propiedades físicas del catalizador e inerte.

Propiedades físicas	Catalizador	Inerte
Material principal	BASF	Cordierita
Densidad, ρ_s (kg/m ³)	2300	2100
Capacidad calorífica, C_{pS} (J/kg K)	900	900
Conductividad térmica, κ_s (W/m K)	0.8	1
Densidad de celdas, N_m (cpsi)	390	200
Diámetro hidráulico, D_h (mm)	1.02	1.4
Porosidad del lecho, ϵ	0.65	0.61

El catalizador monolítico empleado también ha sido analizado mediante ICP-MS para determinar su contenido de paladio. Dado que se realizó un tamizado del

mismo tras su molienda, se han analizado diferentes tamaños tamizados y los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Porcentaje de paladio para diferentes muestras del monolito.

Fracción del catalizador	% Pd
100-250 μm	0.61
250-355 μm	0.10
355-500 μm	0.19
Monolito molido sin tamizado	0.39

Observando la tabla superior, se podría decir que durante la molienda, el washcoating que contiene la fase activa con el catalizador posee una resistencia mecánica menor y por ello se concentra mayoritariamente en el tamiz más pequeño. Sin embargo, el soporte de cordierita tiene una resistencia mecánica mayor y por eso, su molienda es más difícil. Esto explicaría los diferentes porcentajes de paladio obtenidos para cada intervalo del tamizado.

3.1.2. Adsorbente

Como adsorbente de humedad se han elegido pellets de γ -Alúmina. Dicha elección será justificada y explicada en el apartado 4.4.2 del siguiente capítulo.

La geometría interna de la estructura porosa del adsorbente ha sido estudiada por medio de un ensayo de fisisorción de nitrógeno, que determina la isoterma BET de adsorción (Figura 3.5) y la distribución de tamaños de poro BJH (Figura 3.6).

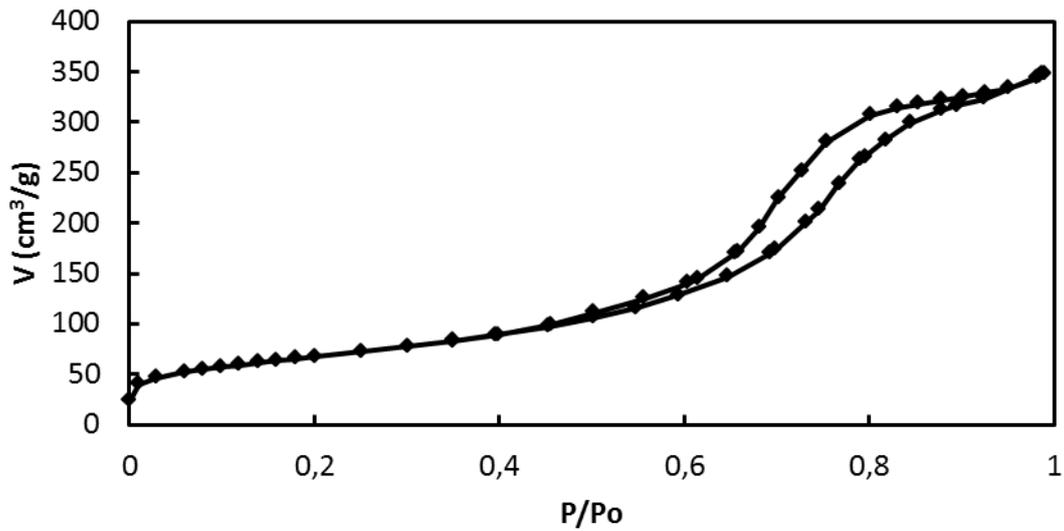


Figura 3.5: Isoterma BET de adsorción para el adsorbente empleado.

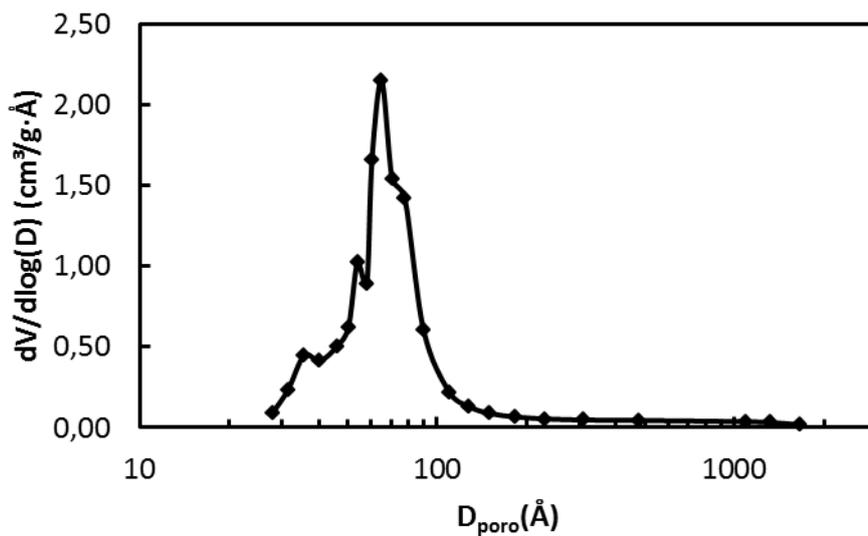


Figura 3.6: Distribución de tamaños de poros para el adsorbente.

La isoterma de adsorción es de tipo IV con histéresis, característica de materiales mesoporosos. La mayor parte de los poros del adsorbente poseen un diámetro alrededor de los 70 Å, con un valor promedio de 71.4 Å. La Tabla 3.4 resume los valores de los principales parámetros obtenidos a partir de la fisorción de nitrógeno y también otras propiedades físicas del adsorbente.

Tabla 3.4: Propiedades del adsorbente.

Adsorbente	
Área superficial interna, A_{BET} (m^2/g)	241.9
Volumen de poros, V_{poro} (cm^3/g)	0.546
Diámetro medio de poro, $\langle d_{poro} \rangle$ (nm)	7.14
Forma	pellets
Diámetro pellet (mm)	4.45
Densidad, ρ_s (kg/m^3)	1060
Capacidad calorífica, C_{pS} (J/kg K)	900
Conductividad térmica, κ_s (W/m K)	0.7
Porosidad del lecho, ϵ	0.40
Diámetro equivalente de igual S/V, $d_{eq(\frac{S}{V})}$ (mm)	5.6

3.2. Reactor de lecho fijo isotérmico

En este apartado se describen detalladamente los equipos empleados en la presente tesis. Primeramente se procederá con la descripción del reactor de lecho fijo isotérmico donde tendrá lugar la determinación de la cinética de la combustión catalítica de metano. Una vez conocidos los parámetros cinéticos para el metano, se ha analizado la combustión catalítica en el reactor de flujo inverso que se explicará en el siguiente apartado.

El metano se ha suministrado en cilindros a presión mezclado con aire con una concentración de metano del 2.5%, por debajo del límite de explosividad a temperatura ambiente. En el Anexo A.1 se incluye la ficha internacional de seguridad y salud que proporciona una guía de los peligros y precauciones que se deben tomar en la manipulación de metano.

Tabla 3.5: Propiedades físicas del metano.

Propiedad	Metano
Masa molecular, M (g/mol)	16
Entalpía de combustión, ΔH (kJ/mol)	-802.5
ν (mol O ₂ /mol hidrocarburo)	2

Se puede ver en la Figura 3.7 un esquema del dispositivo experimental correspondiente al reactor de lecho fijo isotérmico. El dispositivo se podría dividir en dos secciones. En la primera sección se mezcla el metano con aire en las proporciones deseadas, y una segunda sección, con el reactor y el sistema de análisis.

Primeramente el caudal de metano, que se almacena en botellas (5), se fija por medio de un regulador de flujo másico BRONKHORST (4), y luego se mezcla con la corriente de aire. Este aire utilizado se trata simplemente de aire atmosférico, que ha sido tratado ya que previamente se comprime (1), para luego someterlo a un proceso de filtración para eliminar las partículas (2), y un desecador para eliminar la humedad por condensación (3). El caudal deseado de aire se establece por medio de otro regulador de flujo másico (4), que se encuentra calibrado en el intervalo 0-5 NL/min. En esta tesis, debido a que el agua aparece en el gas de ventilación de la mina también se ha estudiado la influencia del agua en la desactivación del catalizador, lo cual es un punto clave del proyecto europeo en el que se integra, con lo que, el líquido

se inyecta en la tubería del aire empleando una bomba de jeringa Cole-Parmer 74900 que tiene acoplada una jeringa HAMILTON Gastight 1010 de 10 mL (6). La evaporación completa del agua líquida en la corriente de aire se consigue calentando la tubería con una cinta calefactora por encima de su temperatura de ebullición. Esta bomba de jeringa se utilizó para conseguir humedades relativas bajas a temperatura ambiente (20-30%), pero para introducir humedades elevadas se amplió una línea añadida con un borboteador en vez de usar la bomba de jeringa. Éste permitió alcanzar humedades relativas entre 40-95% a temperatura ambiente.

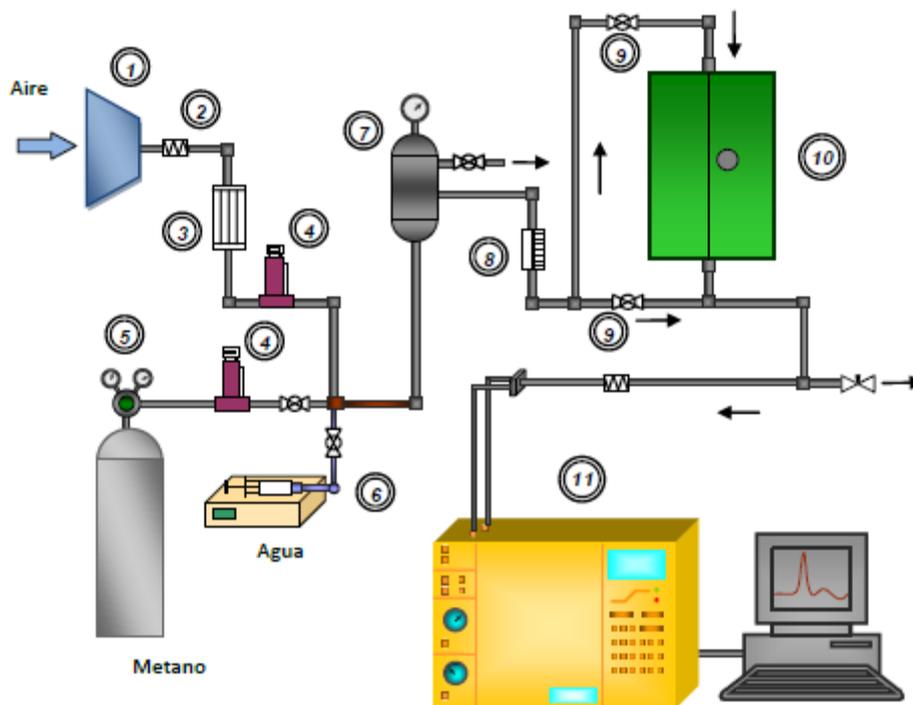


Figura 3.7: Esquema del dispositivo experimental para el reactor isotérmico.

La alimentación formada por el metano, aire y humedad en las proporciones deseadas se lleva a un tanque de amortiguamiento (7), para evitar posibles variaciones en la concentración nominal, debidas principalmente a irregularidades en la evaporación. A partir del tanque de amortiguamiento el sistema se dividiría en otras posibles seis líneas y una línea de purga con una válvula de regulación. Cada línea tiene un regulador de flujo (8) de menor capacidad que los anteriores, ya que el flujo es menor. Estas seis líneas permiten analizar los resultados de varios tamaños de partícula a la vez para un mismo catalizador. En este caso se han utilizado tres líneas de las seis y el resto de la alimentación fue purgado.

Para conseguir el comportamiento isotérmico, el reactor se encuentra rodeado por un horno de bisagra (10), que mediante un sistema de control es capaz de mantener constante la temperatura del interior del reactor. Antes de introducir la alimentación gaseosa en el reactor se incorpora una línea de *bypass*, regulada por medio de un par de válvulas (9), que permite analizar la composición de la alimentación. El análisis se ha realizado utilizando un cromatógrafo de gases HP 5890A Series II (11), provisto de una columna capilar (HP-5) para la separación de los componentes, y un detector de ionización de llama (FID) para el análisis.

El reactor consiste en un tubo de acero inoxidable 316 de 400 mm de longitud y 9 mm de diámetro. Para cargar el reactor, se introduce inicialmente lana metálica como soporte para evitar el arrastre del catalizador por la corriente gaseosa. Luego se añade el catalizador mezclado con vidrio, ambos molidos y tamizados, de forma que el tamaño de partícula esté comprendido entre 100 - 250, 250 – 355 ó 355 – 500 μm . De esta manera se eliminan las partículas excesivamente pequeñas que provocarían una caída de presión en el lecho demasiado elevada. Finalmente, se llena el reactor con esferas de vidrio de 1 mm de diámetro, que ayudan en el precalentamiento de la alimentación gaseosa hasta la temperatura de reacción.

En este dispositivo se han realizado tres tipos de experimentos:

Análisis cinético: La metodología de trabajo seguida para la realización de los experimentos ha conducido a la obtención de las curvas de temperatura frente a conversión de metano. Estas curvas se obtienen fijando sucesivamente diversas temperaturas en el horno (300-550°C), y midiendo la conversión alcanzada en el estado estacionario. Para estos ensayos se esperaba aproximadamente media hora hasta que estabilizaba la temperatura del horno y después al introducir el metano se esperaba a obtener una conversión constante tras otra media hora.

Efecto humedad: También se ha considerado la desactivación del catalizador ante una corriente de aire húmedo. Primeramente se llega a una conversión estable tras un cierto tiempo y posteriormente, se comienza a introducir agua en el sistema según la Figura 3.7, observando la variación de la conversión con el tiempo. La humedad a la salida es analizada mediante un higrómetro VATSAIA HMI 32 que proporciona la temperatura y la humedad relativa.

Además de observar la desactivación por la humedad, se han realizado experimentos para modelizar dicha inhibición. Se ha fijado una humedad determinada para un caudal y concentración de metano (0.5 NL/min, 1000 ppm), mientras también se fija la temperatura del horno que cubre el reactor (300-500°C). Tras esto, se analiza la conversión de metano a la salida para diferentes humedades a distintas temperaturas como en el caso anterior del estudio cinético, pero para diferentes humedades (Humedades relativas entre 20 - 80% a temperatura ambiente). Haciendo uso de la jeringa de la Figura 3.7, se obtienen humedades relativamente bajas y para conseguir humedades elevadas se ha cambiado la configuración de la red de tuberías añadiendo un bypass que incluye un borboteador.

Equilibrio de adsorción: Esto se ha realizado para un adsorbente con el fin de conseguir eliminar el efecto inhibitor de la humedad sobre el catalizador. El motivo del uso de este adsorbente será estudiado detalladamente en el apartado 4.4 y en este reactor se ha analizado su equilibrio de adsorción. Para ello se vacía el reactor y se introduce, en vez de catalizador, una cantidad de adsorbente junto con la lana metálica como soporte y las partículas de vidrio. Los experimentos consisten en que para una temperatura dada entre 50 – 200°C y aplicando un escalón de humedad que varía entre 20 – 80 % de humedad relativa a temperatura ambiente, directo o inverso según sea adsorción o desorción respectivamente, se anota con el tiempo la humedad relativa y temperatura a la salida hasta que se alcanza un valor constante. El procedimiento seguido se basa en primeramente estabilizar la temperatura en el horno mientras fluye aire seco por el reactor a la vez que en otra línea que atraviesa el borboteador, se observa con el higrómetro, como se alcanza una determinada humedad relativa constante que será el escalón de humedad a aplicar. Una vez se haya estabilizado dicho escalón en la línea auxiliar y estabilizado la temperatura del horno, se abren las válvulas de conexión, de manera que la corriente húmeda atraviesa el lecho adsorbente y se va anotando la temperatura y humedad relativa del higrómetro. Una vez se alcance aproximadamente la humedad relativa del escalón aplicado y dicho valor sea constante se puede realizar el ensayo de desorción, aplicando el mismo procedimiento pero ahora un escalón de aire seco. Para evitar posibles condensaciones a lo largo de la red de tuberías, fue necesario cubrir todas ellas con mantas calefactoras hasta la entrada del reactor.

3.3. Reactor de flujo inverso

3.3.1. Dispositivo experimental

En la Figura 3.8 se incluye un esquema completo del equipo, que se describe posteriormente y se irán comentando y explicando cada una de las partes definidas.

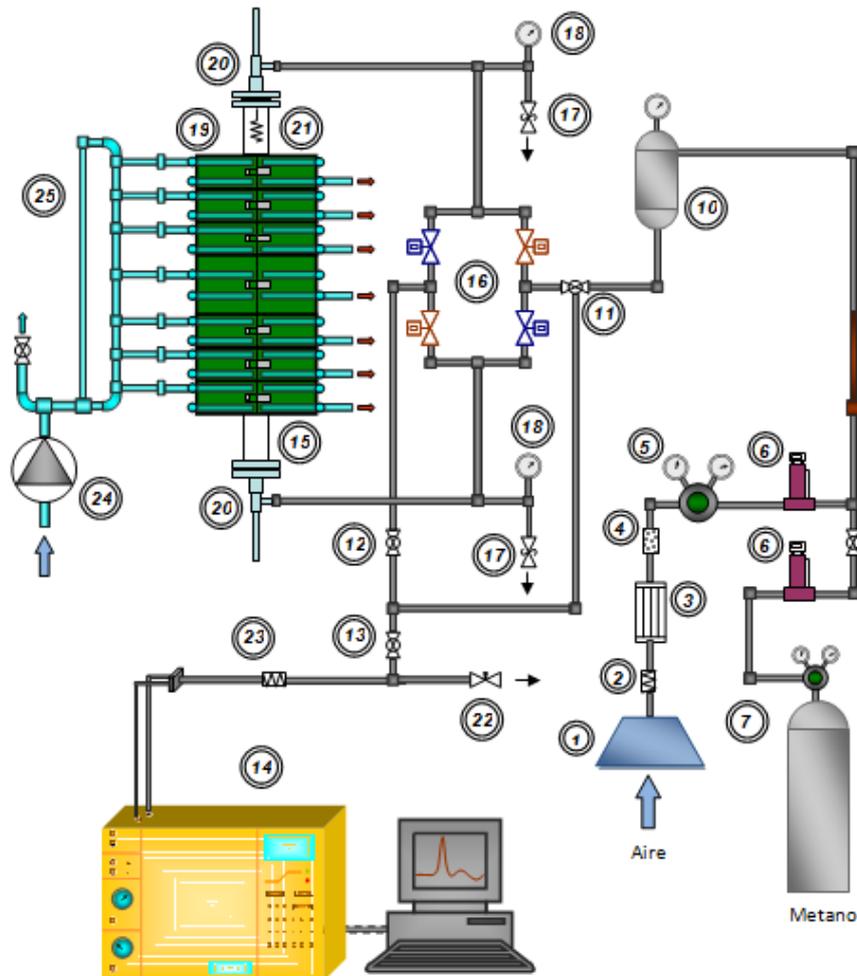


Figura 3.8: Esquema del dispositivo experimental para el reactor de flujo inverso.

Primeramente, se procede a preparar la alimentación al reactor, con un caudal y concentración de metano deseados. El aire a utilizar se trata de aire atmosférico, al igual que el aire usado en el reactor de lecho fijo isotérmico, que ha sido comprimido en un compresor (1), y se purifica haciéndolo circular a través de un filtro de partículas (2), un secador frigorífico (3) y un filtro de aceite (4). Un regulador de presión SWAGelok (5) elimina las oscilaciones de presión provocadas por el compresor y reduce la presión a 5 bar. El caudal de aire deseado es fijado por medio de un regulador de flujo másico (6) BRONKHORST, calibrado para caudales de aire de 0-15

NL/min, y controlado desde la unidad E-7100-AAA. El metano se suministra en botellas de gases (7) con una concentración del 2.5% (volumen), de manera que la concentración deseada en aire se alcanza dosificando la cantidad correcta, gracias a los reguladores de flujo másico (6). Dependiendo de la concentración de metano que se desee introducir en la alimentación, se fijarán diferentes valores para el caudal de aire y metano en los reguladores de flujo.

Tras preparar la alimentación, ésta se encuentra antes de entrar al reactor (15) con el sistema de válvulas automáticas (16) encargadas de llevar a cabo la inversión periódica del sentido de flujo. Gracias a estas válvulas es posible alternar la entrada de la alimentación por la parte inferior y superior del reactor. Estas válvulas son de marca PARKER-LUCIFER modelo 121 K 46 E, cerradas sin tensión, con cuerpo de latón, diámetro de paso de 8.5 mm, presión máxima 4.5 bar y temperatura máxima 100 °C, y son activadas desde el ordenador. También se disponen válvulas de alivio (17) y manómetros (18) por motivos de seguridad en ambos extremos del reactor. Las conexiones del reactor con el resto de la instalación son llevadas a cabo por medio de un tramo de tubería enrollada helicoidalmente, actuando como un cambiador de calor con el aire ambiente, logra que se enfríe el gas que sale del reactor antes de que llegue a las válvulas automáticas, debido a que no pueden ser atravesadas por fluidos a elevadas temperaturas.

El reactor está formado por un tubo de acero inoxidable (15) de 0.7 m de longitud y 0.05 m de diámetro interno. La longitud total de los lechos catalítico e inerte es la longitud efectiva del reactor, 0.4 m, y es la única parte del tubo del reactor que se encuentra rodeada por el horno calefactor (19). En la parte inferior del tubo del reactor se introduce el sistema soporte de los lechos, formado por una arandela y 4 varillas roscadas, de manera que los lechos coincidan con las alturas deseadas.

El reactor se carga con catalizador e inerte según una configuración de tres lechos, inerte – catalítico – inerte. De esta forma, se reduce la actividad específica del lecho catalítico, evitando que la reacción se lleve a cabo en unos pocos centímetros, y favoreciendo que el calor liberado se reparta a lo largo de todo el lecho catalítico en el centro del reactor. La Tabla 3.6 resume la composición de la carga del reactor por lechos y en la Tabla 3.7 se incluye un resumen de las principales propiedades físicas y geométricas del reactor. La alimentación al reactor consiste en aire a temperatura ambiente, con una determinada concentración de metano.

Tabla 3.6: Composición de la carga del reactor.

Lecho	% (vol.)	Longitud
Superior	31.25%	0.125 m
Central	37.50%	0.150 m
Inferior	31.25%	0.125 m

El tubo del reactor se conecta con el resto del equipo mediante dos bridas (20), que hacen uso de juntas de nitrilo para evitar fugas. El tubo del reactor posee en la parte superior una resistencia eléctrica (21), suministrada por Masterwatt y mecanizada en forma helicoidal, de diámetro decreciente, que permite precalentar el lecho. Gracias a un termopar que lleva incorporado, se puede conocer la temperatura de dicha resistencia y también se puede operar sobre su potencia mediante un regulador manual (marca ZVS, modelo 16DV).

Tabla 3.7: Características del reactor.

Características del reactor	
Material	Acero inoxidable
Longitud de tubo	0.7 m
Longitud de lecho, L_R	0.5 m
Diámetro, D_R	0.05 m
Espesor de pared, d_W	$1.2 \cdot 10^{-3}$ m
Densidad, ρ_W	7700 kg/m ³
Capacidad calorífica, C_{PW}	500 J/kg K
Conductividad térmica, κ_W	19.51 W/m K

Tras abandonar el reactor, una parte de los gases son purgados (22) y el resto atraviesa un filtro de partículas (23) con un corte de 50 μm y posteriormente llega al sistema de análisis (14). En el estudio de la combustión de metano, se ha utilizado un analizador de gases por espectrometría infrarroja (ABB URAS 14) (14). Las concentraciones de metano y dióxido de carbono se registran en el ordenador conectado con el analizador URAS 14 que ha sido previamente calibrado con una botella que contiene metano, dióxido y monóxido de carbono y dióxido de azufre con unas concentraciones conocidas. Este espectrómetro de infrarrojo (IR) es capaz de

realizar un análisis en continuo de la concentración de metano (medidas cada 5 segundos).

3.3.2. Sistema de compensación dinámico de las pérdidas de calor

En la combustión catalítica de metano, los reactores a escala industrial empleados operan en condiciones muy próximas a las adiabáticas, debido a que la baja relación superficie exterior/volumen hace las pérdidas energéticas en muchos casos despreciables. Si se pretende llevar a cabo un paso de escala con la información obtenida en un reactor de laboratorio, es preciso aproximarse todo lo posible al comportamiento adiabático de los reactores a escala industrial.

No obstante, alcanzar el comportamiento adiabático en un RCFI de laboratorio es muy difícil, como se ha constatado en trabajos previos (Chaouki et al., 1994; Cunill et al., 1997; Ramdani et al., 2001), debido a que la alta relación superficie/volumen inherente a los equipos de laboratorio hace que las pérdidas energéticas sean considerables.

La solución más sencilla para un comportamiento adiabático consiste en utilizar un buen aislamiento térmico. Por otro lado, el aislamiento por un lado no es capaz de evitar completamente las pérdidas energéticas, y por otro genera una distorsión del comportamiento dinámico del RCFI respecto del observado a escala industrial, debido a la introducción de una inercia térmica adicional.

En el grupo de investigación se ha llevado a cabo una solución que se basa en un sistema de compensación dinámica de las pérdidas de calor (Hevia, 2004; Fissore et al., 2005, Díez et al., 2005). Este sistema se basa en que la compensación de las pérdidas de calor por medio de resistencias eléctricas se hace de forma dinámica. Esto significa que es posible compensar las pérdidas de calor, variables en cada momento de tiempo, respondiendo a las oscilaciones de temperatura características de los RCFI.

Resumidamente, el sistema de compensación dinámica de las pérdidas calor tiene la función de mantener el aire alrededor del tubo del reactor a la misma temperatura que el gas que circula por el interior, por medio de resistencias eléctricas y una soplante que impulsa el aire calentado o enfriado por dichas resistencias. De

esta forma, la transmisión de calor entre el interior y el exterior del reactor se anula, debido a que el gradiente de temperatura responsable de dicha transmisión se hace cero. Como la temperatura del interior del reactor varía con la posición axial, es necesario dividir el horno en varias secciones, concretamente se han tomado en este equipo 7 secciones, para que la compensación se adapte al perfil de temperatura axial existente en el interior del reactor. De esta forma, no se produce una distorsión de dicho perfil por desviaciones del comportamiento adiabático.

Por ello, el horno que rodea al reactor es un elemento fundamental del sistema de compensación dinámica de las pérdidas de calor, por lo que ahora se procede a realizar una descripción detallada del mismo. El horno está formado por 6 secciones de 0.066 m de longitud cada una, y una sección central de 0.10 m. Dado que en la sección central del reactor los cambios de temperatura son más pequeños y graduales, ésta es más grande que las demás. Como la temperatura del interior del reactor puede aumentar o disminuir ya que la onda de temperatura va desplazándose a lo largo del lecho, es necesario que cada sección, de forma independiente a las demás, pueda calentar y enfriar el aire de la misma. Esto se logra introduciendo de manera continua aire a temperatura ambiente en cada una de las secciones, de forma que las resistencias eléctricas se encargan de calentarlo hasta igualar a la temperatura que hay en el interior de reactor tal y como se ha dicho anteriormente.

El aire que se introduce por el interior de cada una de las secciones (19) es proporcionado por una soplante de canal lateral marca FPZ, modelo SCL V3 (24). El aire es distribuido a cada una de las secciones mediante una válvula de bola para regular la cantidad de aire que se introduce en cada sección (Figura 3.9). La Figura 3.10 muestra una fotografía del horno en la que se pueden ver las siete secciones y también el sistema de distribución de aire a ambos lados de cada sección.



Figura 3.9: Vista de los conductos de alimentación de aire frío a cada una de las secciones.



Figura 3.10: Horno de siete secciones que rodea al reactor.

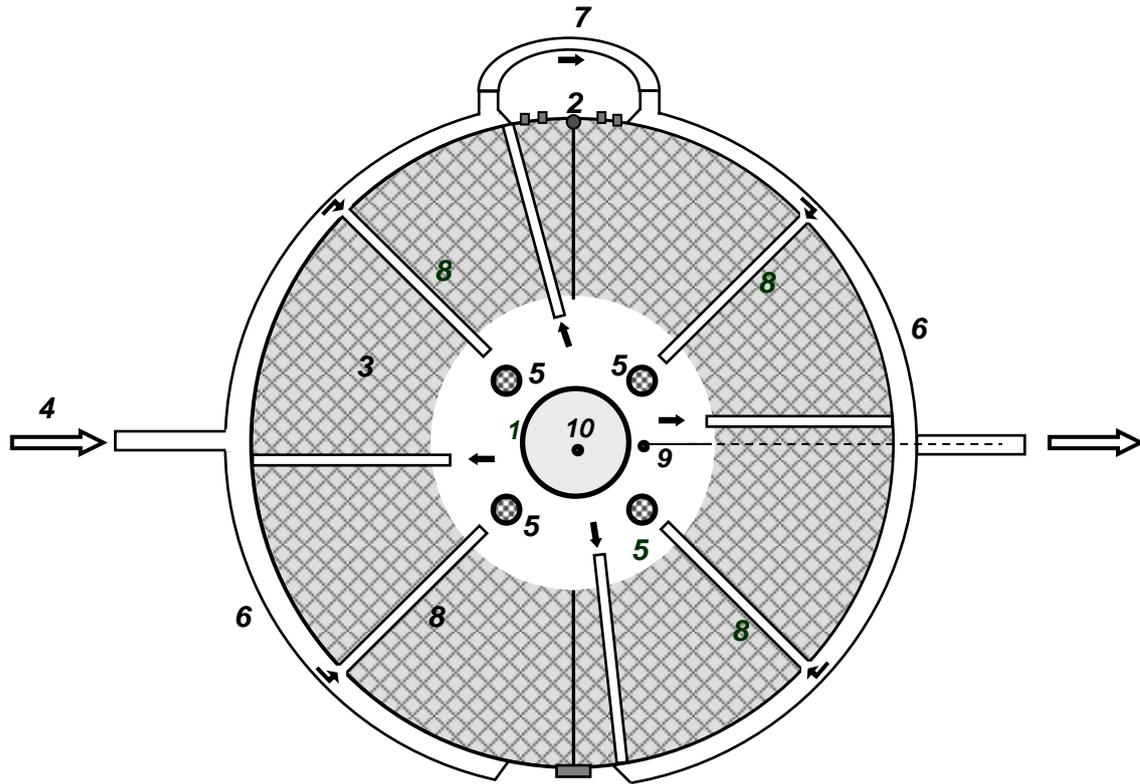


Figura 3.11: Planta de una de las secciones del horno

Como se puede ver la figura superior, cada sección consta de una carcasa circular de acero con dos tubos metálicos circulares abrazados a ella (6) y a la que se han añadido unas bisagras (2) que permiten la apertura de las secciones y la extracción del reactor. A esta carcasa se le han añadido, para minimizar las pérdidas de calor, dos gruesas placas semicirculares de material cerámico aislante (3), mecanizadas para permitir el paso del aire que se suministra a la zona central. También se ha dejado una pequeña cámara circular alrededor del reactor (1) en la que circula el aire que ha de tener la misma temperatura que el interior del reactor a esa misma altura.

El sistema de distribución de aire dentro de la sección se divide en una serie de tubos de acero que abrazan al reactor conectados por medio de un manguito (7), y alimenta desde el exterior el aire a temperatura ambiente (4), introduciéndolo en la cámara que rodea el reactor a través de una serie de 4 tubos (8) enfocados directamente sobre las 4 resistencias eléctricas (5) que regulan la temperatura en la cámara que rodea el reactor.

De forma simétrica, también se ha dispuesto un sistema similar para la salida del aire, formado también por 4 tubos que dirigen al exterior de la sección por medio de dos tuberías circulares abrazadas a la carcasa, conectadas mediante otro manguito.

Al suministrar sobre la resistencia el aire en la pequeña cámara de manera simultánea por varios puntos, se provoca una gran turbulencia en el interior de la misma, favoreciendo los procesos de transmisión de calor. Las resistencias eléctricas están unidas en serie dos a dos, sumando una resistencia de 33 ohmios por semi-sección, lo que supone una potencia total de 2.9 kW por sección.

Para eliminar el gradiente de temperatura en cada sección, se miden las temperaturas por medio de termopares tipo K tanto en la pequeña cámara que rodea al reactor (9) como en el interior del reactor, a esa misma altura (10). El termopar tipo K que atraviesa la carcasa metálica, envuelto en un material aislante, se sitúa en la cámara lo más cerca posible de la pared del reactor pero sin tocarla, para medir de manera eficaz la temperatura y actuar sobre las resistencias. Los termopares tipo K (9) que se encargan de medir la temperatura del aire en cada una de las secciones se montan en una vaina y se desplazan de manera axial para mantener la simetría en las posiciones con respecto a los que atraviesan la carcasa en cada sección. Por ello, para que el sistema de compensación dinámico de las pérdidas de calor sea efectivo, ambas temperaturas, dentro y fuera del reactor, han de ser en todo momento iguales.

El sistema de control, que permite que cada una de las secciones compense las variaciones internas de temperatura del reactor de manera dinámica igualándolas con la temperatura de la pequeña cámara de aire que lo rodea, se representa en la Figura 3.12, indicando las rutas eléctricas y datos.

Las temperaturas interiores a lo largo del lecho del reactor (1) son medidas por los termopares de la vaina (2), y sus señales transmitidas a un PLC modulable modelo 2500 de EUROTHERM (3). El PLC se encarga de linealizar la señal del termopar y registrarla con ayuda de software *iTools* de EUROTHERM. La comunicación con el ordenador (4) es posible gracias a un convertidor RS232/RS485, modelo KD485 de *KKSystems* (5). En el ordenador se registran todas las temperaturas utilizando el software *InTouch 7.0*, perteneciente al paquete *Factory Suite* de la firma *Wonderware*. Este software se encarga de fijar las temperaturas medidas en el interior del reactor y en cada instante de tiempo como punto de consigna (SP, *set-point*) de los

controladores PID, modelo 2216 de EUROTHERM (6). La variable controlada por los controladores es la temperatura medida en las secciones del horno, cuyas señales (7) se envían directamente a los controladores. La acción de control de los controladores se ejerce por medio de unos relés de estado sólido de EUROTHERM (8) sobre las resistencias eléctricas, regulando la potencia disipada, y por tanto el calentamiento del aire de las secciones.

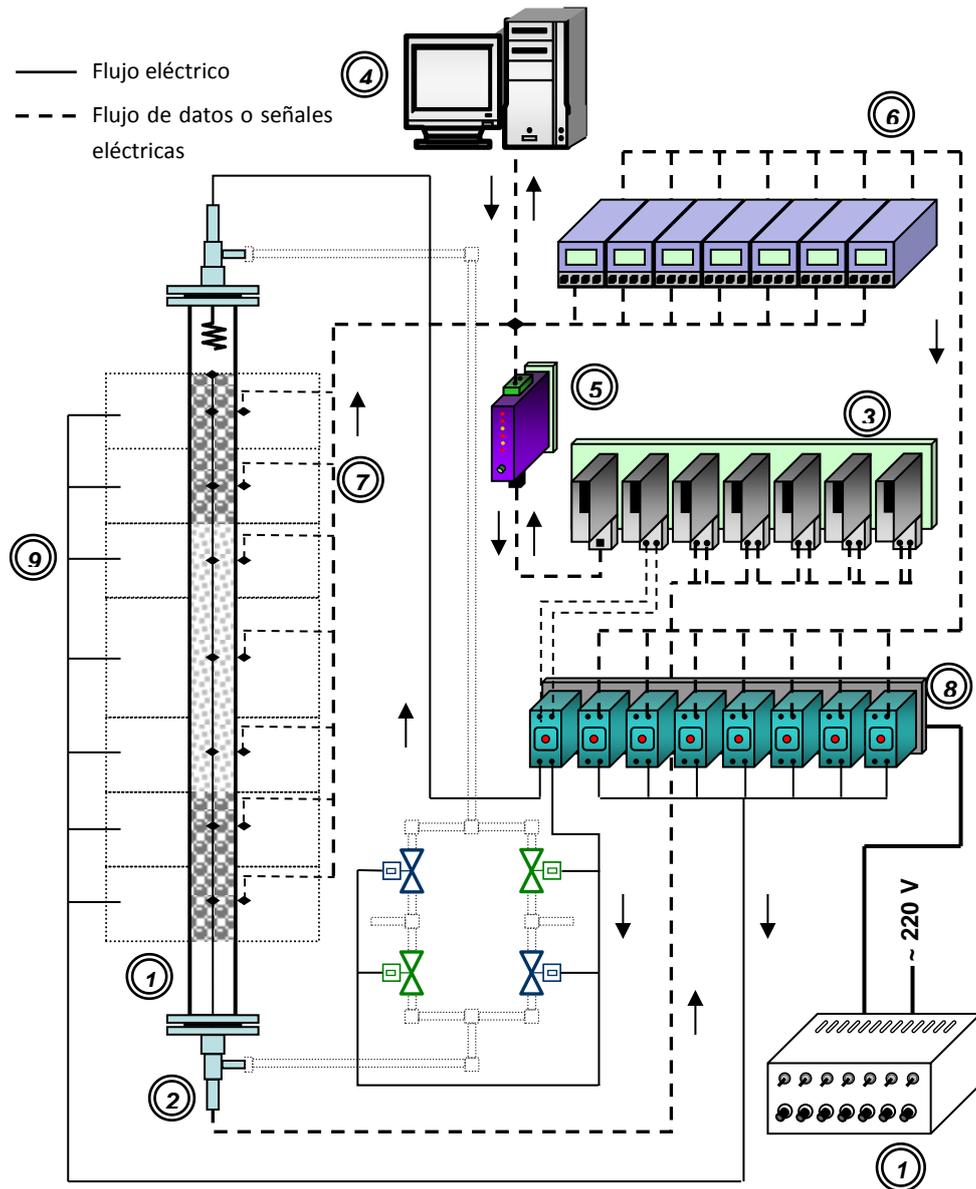


Figura 3.12: Esquema del sistema de registro y control.

La principal ventaja de este complejo sistema de control es la rapidez en la actuación sobre las variaciones de temperatura en el interior del reactor, igualando las temperaturas en cada una de las secciones del reactor de manera independiente. De

esta forma, cuando temperatura en una sección del reactor aumenta en un determinado momento, el sistema de control responde rápidamente aumentando la potencia disipada por las resistencias y calentando el aire de la sección. En el caso de que la onda de temperatura sea decreciente, será preciso enfriar el aire de la sección, por lo que, el sistema de control reduce o elimina el calor disipado por las resistencias, siendo el aire frío que entra de manera continua a la sección, el responsable del enfriamiento.

Las 4 válvulas encargadas de la inversión del sentido de flujo se controlan desde el ordenador a través de relés de estado sólido, empleando el software *InTouch 7.0*, que permite programar ciclos de inversión, tanto de tiempo de inversión fijo como variable.

3.3.3. Metodología de trabajo

Antes de comenzar con los experimentos con reacción se debe poner a punto el equipo para garantizar que el sistema se comporta de forma adiabática y se observa una correcta inversión del sentido de flujo. El procedimiento de operación del reactor de flujo inverso es muy similar en todos los experimentos. Esta primera parte será denominada posteriormente como experimento de precalentamiento. Ésta consiste en primeramente precalentar el reactor por encima de la temperatura de ignición del metano a oxidar. Esto se realiza por medio de la resistencia situada en el interior del tubo del reactor encima del lecho, que calienta el aire que entra al reactor, y éste a su vez calienta progresivamente los lechos del reactor. Una vez alcanzado un perfil de temperatura uniforme a lo largo del lecho, comenzaría entonces el experimento con flujo inverso en el que se desconecta la resistencia de precalentamiento, se conecta la alimentación de metano, y se activa la inversión periódica del sentido de flujo, por medio del software del ordenador. También se utiliza el software para iniciar el registro de la evolución de la temperatura de las secciones y del interior del reactor. Finalmente, se inicia el análisis de los gases de salida.

En el reactor también se ha estudiado **la humedad** y se ha introducido la misma mediante un borboteador con el que se consiguen humedades relativas entre 70-100% a 25°C. Este borboteador se ha colocado como un bypass que permite que la corriente gaseosa de entrada lo atraviese. Dado que el VAM posee una humedad

elevada y que el caudal tratado es alto, se ha añadido también un sistema de control de temperatura mediante una manta que envuelve el borboteador para conseguir una humedad alta en el caudal de entrada (entre 60 y 95 % a 25°C).

3.4. Modelización y simulación de reactores de flujo inverso.

Una de las herramientas más importantes actualmente en la investigación es la modelización y simulación. Éstas constituyen un elemento fundamental en el estudio de los reactores de flujo inverso. Una vez el modelo se desarrolla y se valida apropiadamente cotejándolo con resultados experimentales, se puede utilizar en investigación y son de gran ayuda, tanto en el diseño del reactor, como en el estudio de la estabilidad del mismo o el desarrollo del sistema de control. En este apartado, primero se plantea el modelo utilizado en este trabajo, y luego se explica cómo se ha llevado a cabo su resolución matemática.

3.4.1. Modelización matemática de reactores de flujo inverso

La finalidad de un modelo matemático es representar un fenómeno o conjunto de fenómenos con la precisión necesaria para la aplicación que se le va a dar. Los modelos matemáticos empleados para reactores de flujo inverso están basados en los modelos usados para reactores catalíticos de lecho fijo convencionales. La modelización de este tipo de reactores ha sido ampliamente estudiada debido a su importancia industrial, por lo que existe una gran variedad de modelos matemáticos disponibles. Por ello, primeramente, se va a realizar una clasificación de los modelos existentes para reactores de lecho fijo.

Clasificación de los modelos matemáticos

Existe una gran variedad de modelos matemáticos para los reactores catalíticos de lecho fijo. Se pueden clasificar atendiendo a distintos criterios, obteniéndose numerosos modelos posibles por combinación de estos criterios. Los criterios de clasificación más relevantes se enumeran a continuación:

Atendiendo a la dinámica del sistema:

- Modelos estáticos o estacionarios
- Modelos dinámicos o no estacionarios

Si las condiciones del sistema se mantienen constantes a lo largo del tiempo el modelo a elegir será el estacionario. Estos modelos son más sencillos y fáciles de plantear y resolver. Son adecuados para los reactores que trabajan en estado

estacionario. Sin embargo, los modelos dinámicos tienen en cuenta la evolución con el tiempo de todas las propiedades del reactor, por lo que son los necesarios para describir el funcionamiento de reactores dinámicos, como es el caso del reactor de flujo inverso aunque suponen una mayor dificultad en su resolución.

Atendiendo al número de fases del modelo:

- Modelos homogéneos y pseudo-homogéneos
- Modelos heterogéneos

Los modelos homogéneos se emplean cuando el sistema está formado por una sola fase. Este tipo de modelos también se pueden utilizar, asumiendo las pertinentes simplificaciones, con sistemas constituidos por más de una fase, como los reactores catalíticos heterogéneos, denominándose en ese caso modelos pseudo-homogéneos. La ventaja de estos modelos frente a los heterogéneos es su mayor sencillez y facilidad de resolución, dado que están formados por un menor número de ecuaciones. Los modelos heterogéneos distinguen la existencia de varias fases, representando de una forma más precisa no solo cada una de las fases individuales, sino también las interrelaciones entre ellas. Por ejemplo, en reactores heterogéneos se modeliza por separado la fase fluida y la fase sólida catalítica, aunque se interrelacionan entre sí por medio de la transferencia de materia y energía.

Atendiendo a la geometría del modelo:

- Modelos de parámetro globalizado
- Modelos de parámetro distribuido

Los modelos de parámetro globalizado consideran las propiedades del sistema constantes en todos los puntos del mismo, sin tener en cuenta la posibilidad de gradientes de alguna de las variables con respecto a las coordenadas espaciales. Estos modelos son considerablemente más sencillos de plantear y resolver que los de parámetro distribuido, dado que eliminan las derivadas espaciales, pero debido a las simplificaciones que asumen no son válidos para modelizar reactores de lecho fijo. Los modelos de parámetro distribuido tienen en cuenta la variación de las propiedades del sistema en una (modelos unidimensionales, 1-D), dos (modelos bidimensionales, 2-D), o tres coordenadas espaciales (modelos tridimensionales, 3-D). Al aumentar las

coordenadas espaciales consideradas por el modelo, es decir a mayor nivel de detalle del modelo, mayor complejidad en su resolución.

Se han desarrollado diferentes modelos para reactores de flujo inverso. Entre ellos destacan los modelos unidimensionales de Beld y Westerterp (1996), Fissore y Barresi (2003), Sapundzhiev et al. (1993), Xiao y Yuan (1994), Balaji et al. (2004) y Zagoruiko et al. (2014), entre otros, los modelos bidimensionales de Aubé y Sapoundjiev (2000), Rotten et al. (2006), Li et al. (2013) y el modelo tridimensional de Liu et al. (2007). Incluso se han llegado a elaborar guías para ingenieros a la hora de modelizar este tipo de reactores en función de diferentes parámetros como en el caso de Botar-Jid et al. (2010). Generalmente, los reactores de lecho fijo adiabáticos se modelizan utilizando modelos unidimensionales, dado que solo hay variaciones de las propiedades en la coordenada axial. Sin embargo, cuando no es posible despreciar los gradientes radiales, como en el caso de reactores no adiabáticos con importantes flujos de calor a través de la pared, o reactores de baja relación longitud/diámetro con importantes desviaciones del flujo de tapón, el uso de modelos bidimensionales se convierte en una necesidad.

Elección de un modelo para reactores de flujo inverso

En el presente trabajo, de entre todos los modelos propuestos en la bibliografía, se ha elegido un *modelo dinámico heterogéneo unidimensional*. Este tipo de modelo es de los más empleados, por los motivos que se exponen a continuación:

Primeramente, los reactores de flujo inverso se caracterizan por operar en condiciones no estacionarias, por lo que es necesario que el modelo elegido sea dinámico para predecir la evolución de su comportamiento con el tiempo.

Por otro lado, se ha seleccionado un modelo heterogéneo, debido a que un modelo pseudo-homogéneo, no sería capaz de predecir el comportamiento del reactor cuando las reacciones que tienen lugar son altamente exotérmicas, como las reacciones de combustión objeto de estudio en este trabajo. Ello se debe a que en estos casos, el incremento de temperatura entre el sólido y el gas es importante, por lo que no es posible considerar ambas fases como una sola uniforme. A pesar de ello, los modelos pseudo-homogéneos pueden ser interesantes en el diseño de los RFI, dada su mayor facilidad de resolución para los casos límite de tiempos de inversión

muy altos o muy bajos, en los que es posible obtener expresiones analíticas involucrando los parámetros más importantes del reactor.

Finalmente, el modelo elegido es unidimensional, dado que el reactor se comporta de forma adiabática y no hay transmisión de calor hacia la pared, y por lo tanto no hay gradientes de temperatura o composición radiales. Por ello, no es necesario usar un modelo bidimensional. Además este modelo ofrece un nivel de detalle suficientemente bueno para el uso que se hace del modelo, resultando así un modelo no excesivamente complicado de resolver.

Desarrollo del modelo

El modelo matemático está formado por una serie de ecuaciones diferenciales y algebraicas, que se obtienen planteando balances de materia y energía a elementos diferenciales de reactor. La forma general de partida del balance es la siguiente:

$$(Acumulación) = \left(\begin{matrix} \text{Entrada} \\ \text{neta} \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} \text{Transporte} \\ \text{entre fases} \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} \text{Generación neta} \\ \text{por reacción} \end{matrix} \right) \quad (3.1)$$

Los modelos heterogéneos tienen en cuenta la existencia de varias fases en el interior del reactor por medio del planteamiento de balances de materia y energía a cada una de ellas. En este trabajo se han considerado siempre dos fases, la fase gaseosa, y la fase sólida.

A continuación se plantean los balances de materia y energía. Las correspondientes propiedades físicas y correlaciones para el cálculo de las propiedades de transporte se proporcionan en el Anexo 2. El significado de todos los símbolos empleados en las ecuaciones se puede encontrar en la lista de símbolos.

Balance de materia a la fase gas:

$$(Acumulación) = \left(\frac{\partial N_{Gj}}{\partial t} \right) = A_G \Delta z \left(\frac{\partial C_{Gj}}{\partial t} \right) \quad (3.2)$$

$$(Entrada neta) = A_G v C_{Gj} - A_G D_{ax} \left(\frac{\partial C_{Gj}}{\partial z} \right) \quad (3.3)$$

$$(\text{Transporte hacia el sólido}) = -K_{Gj}\Delta S(C_{Gj} - C_{Sj}) \quad (3.4)$$

$$(\text{Reacción química en fase fluida}) = -A_G\Delta z(r_j)^{ho} \quad (3.5)$$

El término de dispersión utilizado en la entrada neta tiene en cuenta las desviaciones respecto del comportamiento ideal. Sustituyendo los términos anteriores en la forma general del balance, para luego dividir entre $A_G\Delta z$ y tomar límites para $\Delta z \rightarrow 0$, se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial C_{Gj}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(vC_{Gj}) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{D_{ax}\partial C_{Gj}}{\partial z}\right) - a_GK_{Gj}(C_{Gj} - C_{Sj}) + (r_j)^{ho} \quad (3.6)$$

La anterior ecuación se puede simplificar para el sistema estudiado en este trabajo. Por un lado, se desprecia la dinámica global de la fase gas, $\frac{\partial C_G}{\partial t} = 0$, debido a que la variación con el tiempo de la densidad molar total del gas en un elemento diferencial de reactor es muy pequeña en comparación con la variación de otras propiedades como puede ser la concentración de reactivo. Como $C_{Gj} = C_G y_{Gj}$, entonces queda: $\frac{\partial C_{Gj}}{\partial t} = C_G \frac{\partial y_{Gj}}{\partial t}$.

Por otro lado, siempre se cumple que la densidad de flujo molar total es constante, $vC_G = v_0C_{G0} = cte$, por lo que el término de entrada neta se simplifica como sigue: $\frac{\partial}{\partial z}(vC_{Gj}) = \frac{\partial}{\partial z}(vC_G y_{Gj}) = v_0C_{G0} \frac{\partial y_{Gj}}{\partial z}$. Finalmente, como el reactivo se encuentra en baja concentración, el peso molecular total de la fase gaseosa (M_G) permanece prácticamente constante, verificándose la siguiente igualdad: $\frac{C_{G0}}{C_G} \approx \frac{\rho_{G0}}{\rho_G}$.

Sustituyendo estos cambios en la ecuación diferencial se obtiene:

$$\frac{\partial y_{Gj}}{\partial t} = -v_0 \frac{\rho_{G0}}{\rho_G} \frac{\partial y_{Gj}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 y_{Gj}}{\partial z^2} - a_GK_{Gj}(y_{Gj} - y_{Sj}) + \frac{(r_j)^{ho}}{C_G} \quad (3.7)$$

Balance de materia a la fase sólida:

$$(\text{Acumulación}) = \left(\frac{\partial N_{Sj}}{\partial t}\right) = A_S\Delta z \left(\frac{\partial C_{Sj}}{\partial t}\right) \quad (3.8)$$

$$(\text{Transporte hacia el fluido}) = K_{Gj}\Delta S(C_{Gj} - C_{Sj}) \quad (3.9)$$

$$(\text{Reacción química en fase sólida}) = -\Delta S\eta_j(r_j)_S^{he} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial C_{Sj}}{\partial t} = a_S K_{Gj}(C_{Gj} - C_{Sj}) + a_S \eta_j(r_j)_S^{he} \quad (3.11)$$

Realizando simplificaciones análogas a las realizadas para el balance de materia al gas, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial y_{Sj}}{\partial t} = a_S K_{Gj}(y_{Gj} - y_{Sj}) + \frac{a_S \eta_j(r_j)_S^{he}}{C_G} \quad (3.12)$$

Balance de energía a la fase gas:

$$(\text{Acumulación}) = \left(\frac{\partial H_G}{\partial t}\right) = A_G \Delta z \rho_G C_{PG} \left(\frac{\partial T_G}{\partial t}\right) \quad (3.13)$$

$$(\text{Entrada neta}) = A_G v \rho_G \hat{H}_G - A_G \kappa_{G,ax} \left(\frac{\partial T_G}{\partial z}\right) \quad (3.14)$$

$$(\text{Transporte hacia el sólido}) = h \Delta S (T_S - T_G) \quad (3.15)$$

$$(\text{Reacción química en fase fluida}) = A_G \Delta z (r_j)^{ho} \Delta H_j \quad (3.16)$$

Una vez sustituidos los términos anteriores en la ecuación general del balance, se divide entre $A_G \Delta z \rho_G C_{PG}$, y se toma límites para $\Delta z \rightarrow 0$. La siguiente ecuación diferencial se obtiene además considerando la definición de capacidad calorífica, $\partial \hat{H}_G = C_{PG} \partial T_G$.

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = -v_0 \frac{\rho_{G0}}{\rho_G} \frac{\partial T_G}{\partial z} + \frac{\kappa_{G,ax}}{\rho_G C_{PG}} \frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2} + \frac{a_G h}{\rho_G C_{PG}} (T_S - T_G) + \frac{(r_j)^{ho} \Delta H_j}{\rho_G C_{PG}} \quad (3.17)$$

Balance de energía a la fase sólida:

$$(\text{Acumulación}) = \left(\frac{\partial H_S}{\partial t}\right) = A_S \Delta z \rho_S C_{PS} \left(\frac{\partial T_S}{\partial t}\right) \quad (3.18)$$

$$(Entrada\ neta) = -A_S \kappa_{S,ax} \left(\frac{\partial T_S}{\partial z} \right) \quad (3.19)$$

$$(Transporte\ hacia\ el\ fluido) = h \Delta S (T_G - T_S) \quad (3.20)$$

$$(Reacción\ química\ en\ fase\ sólida) = \Delta S (r_j)_S^{he} \Delta H_j \quad (3.21)$$

De igual forma que para el balance a la fase gas, se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{\kappa_{S,ax}}{\rho_S C_{PS}} \frac{\partial^2 T_S}{\partial z^2} + \frac{a_S h}{\rho_S C_{PS}} (T_G - T_S) + \frac{a_S \eta_j (r_j)_S^{he} \Delta H_j}{\rho_S C_{PS}} \quad (3.22)$$

Balance de energía mecánica:

El balance de energía mecánica permite calcular el perfil de presión a lo largo del reactor. Este balance es especialmente útil para reactores industriales, en los que el flujo de gas de alimentación es muy alto.

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\beta_0 \left(\frac{\rho_{G0}}{\rho_G} \right) \quad (3.23)$$

El valor del parámetro β_0 depende del tipo de relleno del lecho, en este caso estructurado, y se proporciona en el Anexo A.2.

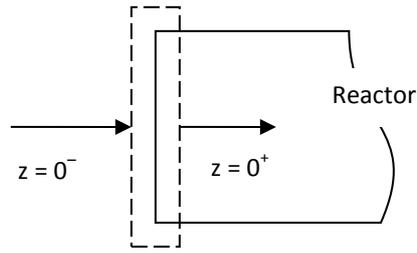
Condiciones iniciales:

$$y_G|_{t=0} = y_S|_{t=0} = y_i \quad (3.24)$$

$$T_G|_{t=0} = T_S|_{t=0} = T_i \quad (3.25)$$

Condiciones de contorno:

Las condiciones de contorno que se emplean son las propuestas por Danckwerts (1953) para flujo con dispersión. Se obtienen realizando balances de materia y energía a la superficie normal al flujo de gas, tal como se muestra para las condiciones de entrada:



Balance de materia:

$$(Entrada neta) = A_G v C_{Gj} - A_G D_{ax} \left(\frac{\partial C_{Gj}}{\partial z} \right) \quad (3.26)$$

$$A_G v C_{Gj} - A_G D_{ax} \left(\frac{\partial C_{Gj}}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^-} = A_G v C_{Gj} - A_G D_{ax} \left(\frac{\partial C_{Gj}}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} \quad (3.27)$$

El flujo dispersivo fuera del recipiente ($z = 0^-$) es nulo para recipientes cerrados, por lo que dicho término se elimina. Empleando además la relación $C_{Gj} = C_G y_{Gj}$ y $v C_G = v_0 C_{G0} = cte$, se obtiene la siguiente ecuación simplificada:

$$(y_{Gj})_{0^-} = (y_{Gj})_{0^+} - \frac{D_{ax}}{v_0} \left(\frac{\partial y_{Gj}}{\partial z} \right)_{0^+} \quad (3.28)$$

Balance de energía:

$$(Entrada neta) = A_G v \rho_G \hat{H}_G - A_G \kappa_{G,ax} \left(\frac{\partial T_G}{\partial z} \right) \quad (3.29)$$

$$A_G v \rho_G \hat{H}_G - A_G \kappa_{G,ax} \left(\frac{\partial T_G}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^-} = A_G v \rho_G \hat{H}_G - A_G \kappa_{G,ax} \left(\frac{\partial T_G}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} \quad (3.30)$$

De igual manera que para el balance de materia, el término dispersivo fuera del recipiente es nulo. Simplificando de igual modo, se llega a la siguiente expresión:

$$(T_G)_{0^-} = (T_G)_{0^+} - \frac{\kappa_{G,ax}}{v_0 \rho_{G0} C_{PG}} \left(\frac{\partial T_G}{\partial z} \right)_{0^+} \quad (3.31)$$

El resto de condiciones de contorno, tanto de entrada como de salida del reactor, se muestran a continuación:

$$\left(\frac{\partial y_S}{\partial z}\right)_{z=0^+} = \left(\frac{\partial T_S}{\partial z}\right)_{z=0^+} = 0 \quad (3.32)$$

$$\left(\frac{\partial y_G}{\partial z}\right)_{z=L_R} = \left(\frac{\partial y_S}{\partial z}\right)_{z=L_R} = \left(\frac{\partial T_G}{\partial z}\right)_{z=L_R} = \left(\frac{\partial T_S}{\partial z}\right)_{z=L_R} = 0 \quad (3.33)$$

Seguidamente se resumen las principales consideraciones que se han realizado en el planteamiento del modelo matemático:

- La fase gas tiene comportamiento de gas ideal, lo cual se cumple en el presente trabajo por consistir la alimentación al reactor mayoritariamente en aire a baja presión (en torno a 1 atm).
- El peso molecular total de la fase gaseosa se supone constante, debido a la baja concentración de reactivo.
- La dependencia de las propiedades físicas con la temperatura y la concentración se ha tenido en cuenta usando expresiones adecuadas (Anexo A.2).
- Las desviaciones del modelo de flujo de tapón se tienen en cuenta empleado el modelo de dispersión para la transferencia de materia y transmisión de calor, que se basa en la introducción de expresiones análogas a las leyes de Fick y Fourier, respectivamente.
- La transferencia de materia y la transmisión de calor entre fases se modeliza utilizando las correlaciones que se presentan en el Anexo A.2.
- La transferencia de materia en la capa del *washcoating* se considera utilizando el factor de eficacia y el módulo de Thiele (Anexo A.2).
- Dada la baja conductividad térmica de los monolitos en la coordenada radial, la influencia de la pared del reactor se ha despreciado, y por ello no se ha considerado el balance de energía a la pared en la resolución del modelo matemático ($h_{sW} = 0$; $h_{gW} = 0$).

El sistema de ecuaciones diferenciales planteado es válido para simular lechos monolíticos teniendo en cuenta sus propiedades físicas y de transporte. En la Tabla

3.8 se muestra un resumen de las expresiones utilizadas más importantes; en el Anexo A.2 se explica con más detalle la procedencia de las distintas correlaciones.

Como ha comentado anteriormente, se ha despreciado la importancia de la transmisión de calor hacia la pared del reactor para el caso de lechos estructurados. La consideración de la pared del reactor en el modelo no es común entre los modelos de la bibliografía, de hecho solo se lleva a cabo por algunos autores, como van de Beld et al. (1996) y Cittadini et al. (2001a, b), así como en el trabajo realizado por Hevia et al. (2005, 2006).

Los lechos estructurados están formados por canales paralelos por donde circula el gas, lo que hace imposible la mezcla radial del fluido. Por ello, la transmisión de calor hacia la pared del reactor solo puede producirse por conducción en la dirección radial del monolito. La baja conductividad térmica de los monolitos cerámicos, como el empleado en este trabajo, unido a su elevada porosidad, hace que los canales se comporten de forma adiabática (Chen et al, 2008). Así, dado que se simulará el comportamiento de reactores monolíticos, se despreciará el balance de energía a la pared de reactor.

Tabla 3.8: Expresiones para el cálculo de las propiedades físicas y de transporte de lechos estructurados.

Lecho estructurado
$a_G = \frac{4}{D_h}, \quad a_S = \frac{4}{D_h} \left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right)$
$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.33}$ $Sh = 0.023 Re^{0.8} Sc^{0.33}$
$D_{ax} = D_{AB} + \frac{(vD_h)^2}{192D_{AB}}$ $\kappa_{G,ax} = \kappa_G + \frac{(vD_h\rho_G C_{PG})^2}{192\kappa_G}$ $\kappa_{S,ax} = \kappa_S$
$\eta_j = \frac{\tanh \phi_{Th}}{\phi_{Th}}$
$\beta_0 = \frac{2f_F(\rho_{G0}u_0)^2}{D_h\rho_{G0}}$

3.4.2. Simulación de reactores catalíticos de flujo inverso

Tras haber desarrollado el modelo, se debe resolver. Como se ha podido observar se ha planteado un modelo válido para reactores de lecho fijo, con o sin inversión del sentido de flujo de la alimentación. Por ello, en la etapa de resolución matemática debe tenerse en cuenta la forma de llevar a cabo la inversión del sentido de flujo.

Resolución matemática de los modelos dinámicos

El modelo matemático propuesto está formado por un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, las correspondientes condiciones de contorno e iniciales, y todas las correlaciones y ecuaciones necesarias para el cálculo de las propiedades físicas de lechos estructurados que se incluyen en el Anexo A.2.

Para la resolución de este sistema de ecuaciones se ha utilizado el denominado *método de las líneas* o de *semi-discretización* (Nijdam y Geld, 1999; Unger et al., 1997; Marín et al., 2005). Basándose en este método, el sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales es sustituido por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que luego es resuelto de una manera más sencilla.

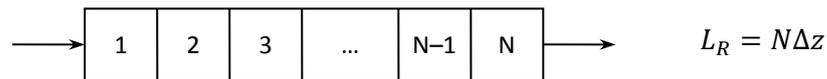


Figura 3.13: Fundamento del método de las líneas.

El método de las líneas divide al reactor en N intervalos igualmente espaciados, de manera que en cada uno de ellos las derivadas parciales respecto de la variable espacial (z) son reemplazadas por aproximaciones obtenidas del polinomio de Taylor. A mayor número de intervalos tomados, menor será la amplitud de los mismos (Δz), con lo que menor error se estará cometiendo en la aproximación de la derivadas. Sin embargo, el número de intervalos que se toman también afecta a la velocidad de resolución, ya que por cada ecuación diferencial en derivadas parciales se obtienen N ecuaciones diferenciales ordinarias.

Las expresiones utilizadas en la aproximación de las derivadas consisten en expresiones para diferencias centradas obtenidas del polinomio de Taylor, tal como se muestra a continuación:

$$\frac{\partial f}{\partial z}(z_0) \approx \frac{f(z_0 + \Delta z) - f(z_0 - \Delta z)}{2\Delta z} \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}(z_0) \approx \frac{f(z_0 + \Delta z) - 2f(z_0) + f(z_0 - \Delta z)}{(\Delta z)^2} \quad (3.35)$$

Donde f es una de las variables dependientes, y z_0 es el punto donde se desea aproximar la función derivada.

En el caso del primer y último intervalo en los que se ha dividido el reactor, las expresiones que se emplean son las siguientes:

$$\frac{\partial f}{\partial z}(1) \approx \frac{f(2) - f_{0+}}{2\Delta z} \quad \frac{\partial f}{\partial z}(N) \approx \frac{f_N - f(N-1)}{2\Delta z} \quad (3.36)$$

Donde f_{0+} y f_N se calculan utilizando las condiciones de contorno, como se explica a continuación. Así, para aproximar las derivadas presentes en las condiciones de contorno, no son válidas las expresiones de diferencias centradas anteriores, ya que esto supondría la evaluación de la variable dependiente fuera del reactor. Por ello, se han empleado otras expresiones para diferencias no centradas, que se presentan a continuación.

Punto inicial ($z = 0$):

$$\frac{\partial f}{\partial z}(z_0 - \Delta z) \approx \frac{-f(z_0 + \Delta z) + 4f(z_0) - 3f(z_0 - \Delta z)}{2\Delta z} \quad (3.37)$$

Sustituyendo en la condición de contorno para la composición de entrada del gas, y simplificando para despejar $(y_{Gj})_{0+}$, se obtiene:

$$(y_{Gj})_{0-} = (y_{Gj})_{0+} - \frac{D_{ax}}{v_0} \frac{1}{2\Delta z} [-y_{Gj}(2) + 4y_{Gj}(1) - 3(y_{Gj})_{0+}] \quad (3.38)$$

$$(y_{Gj})_{0+} = \frac{(y_{Gj})_{0-} + 4N_y y_{Gj}(1) - N_y y_{Gj}(2)}{1 + 3N_y}, \quad \text{donde: } N_y = \frac{D_{ax}}{2\Delta z v_0} \quad (3.39)$$

De igual forma, la condición de contorno para la temperatura de entrada del gas, permite calcular $(T_G)_{0+}$:

$$(T_G)_{0+} = \frac{(T_G)_{0-} + 4N_T T_G(1) - N_T T_G(2)}{1 + 3N_T}, \quad \text{donde: } N_T = \frac{\kappa_{G,ax}}{2\Delta z v_0 \rho_{G0} C_{PG}} \quad (3.40)$$

Para el caso de la temperatura del sólido, la expresión es mucho más sencilla:

$$\left(\frac{\partial T_S}{\partial z}\right)_{0+} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2\Delta z} [-T_S(2) + 4T_S(1) - 3(T_S)_{0+}] = 0 \quad (3.41)$$

$$(T_S)_{0+} = \frac{4T_S(1) - T_S(2)}{3} \quad (3.42)$$

Punto final ($z = L_R$):

$$\frac{\partial f}{\partial z}(z_0 + \Delta z) \approx \frac{3f(z_0 + \Delta z) - 4f(z_0) + f(z_0 - \Delta z)}{2\Delta z} \quad (3.43)$$

Empleando la expresión anterior para aproximar las derivadas de las condiciones de contorno del extremo final del reactor, se obtienen las siguientes expresiones para el cálculo del valor de las variables dependientes a la salida del reactor.

$$(y_G)_N = \frac{4y_G(N) - y_G(N - 1)}{3} \quad (3.44)$$

$$(T_G)_N = \frac{4T_G(N) - T_G(N - 1)}{3} \quad (3.45)$$

$$(T_S)_N = \frac{4T_S(N) - T_S(N - 1)}{3} \quad (3.46)$$

Una vez se han aproximado todas las derivadas en la coordenada espacial, el problema inicial se convierte en un problema de resolución de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. A continuación en el siguiente apartado, se explica cómo se han implementado todos los cálculos en un programa de simulación.

Programa de simulación

La resolución del modelo matemático se ha llevado a cabo tomando como base un programa de simulación escrito en MATLAB que había sido desarrollado previamente en la tesis doctoral de Pablo Marín para abarcar una amplia gama de posibilidades en lo que respecta a tipo de catalizador, compuesto a oxidar, etc. Por ello, se ha adaptado este programa al caso particular tratado de los gases de ventilación de las minas de carbón. Este programa es el encargado de introducir los datos para las simulaciones, realizar todos los cálculos que precisa el método de las líneas, resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, y realizar la inversión del sentido de flujo. En la Figura 3.14 se muestra un esquema de la estructura de archivos del programa de simulación.

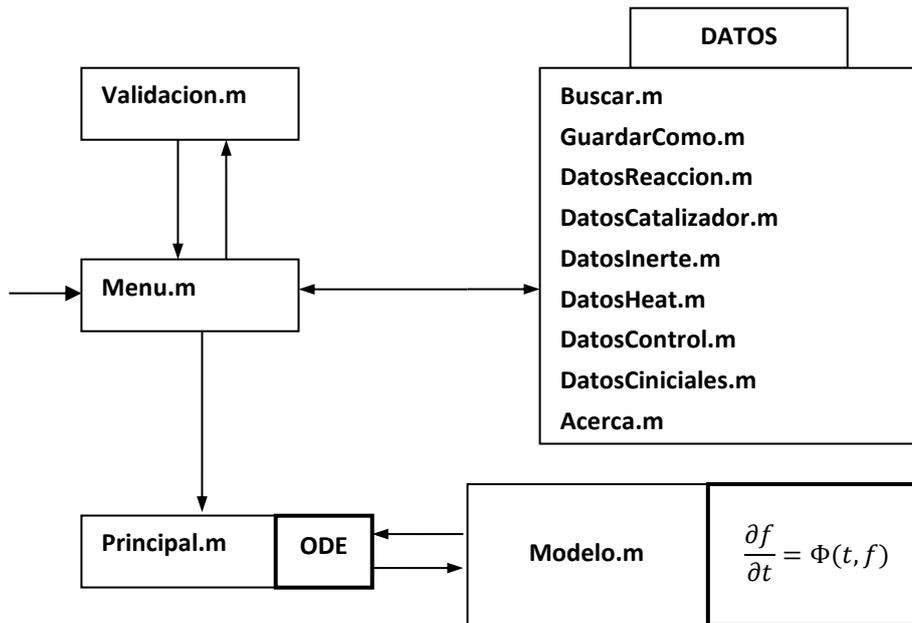


Figura 3.14: Estructura del programa de simulación.

Los archivos que forman el programa de simulación se pueden clasificar en dos grupos, por un lado los encargados de la introducción de los datos y la visualización de los resultados, y por otro los responsables de llevar a cabo los cálculos. El programa se arranca ejecutando el archivo *Menu.m*, que muestra la pantalla principal del programa (Figura 3.15) desde el cual se controlan las simulaciones. En esta pantalla principal se pueden introducir muchos de los datos más importantes para realizar la simulación (botón Simular), y permite además guardar los datos para realizar varias simulaciones en cola una detrás de otra (botón Anadir a Cola y Quitar de Cola). De esta forma, es posible planificar muchas simulaciones (por ejemplo 10 o más), y ejecutarlas de manera secuencial para posteriormente analizar los resultados de todas ellas.

La pantalla principal permite acceder al resto de las pantallas de introducción de datos (*Buscar.m*, *GuardarComo.m*, *DatosReaccion.m*, *DatosCatalizador.m*, *DatosInerte.m*, *DatosHeat*, *DatosControl*, *DatosCiniciales.m*, *Acerca.m*), que definen las principales propiedades físicas y químicas de los materiales del reactor, así como la cinética de reacción para la combustión de metano. En la Figura 3.16 se muestra la pantalla de datos para el catalizador y en la Figura 3.17 la correspondiente pantalla para los datos cinéticos.

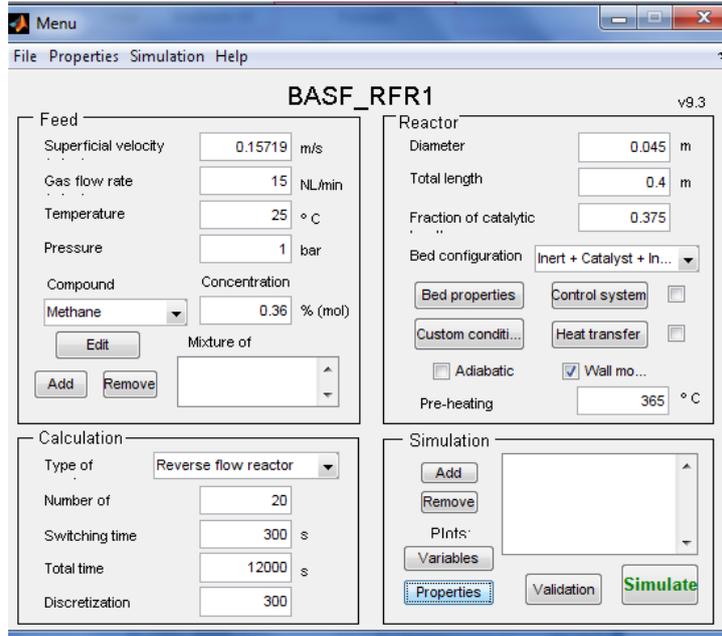


Figura 3.15: Pantalla del menú principal.

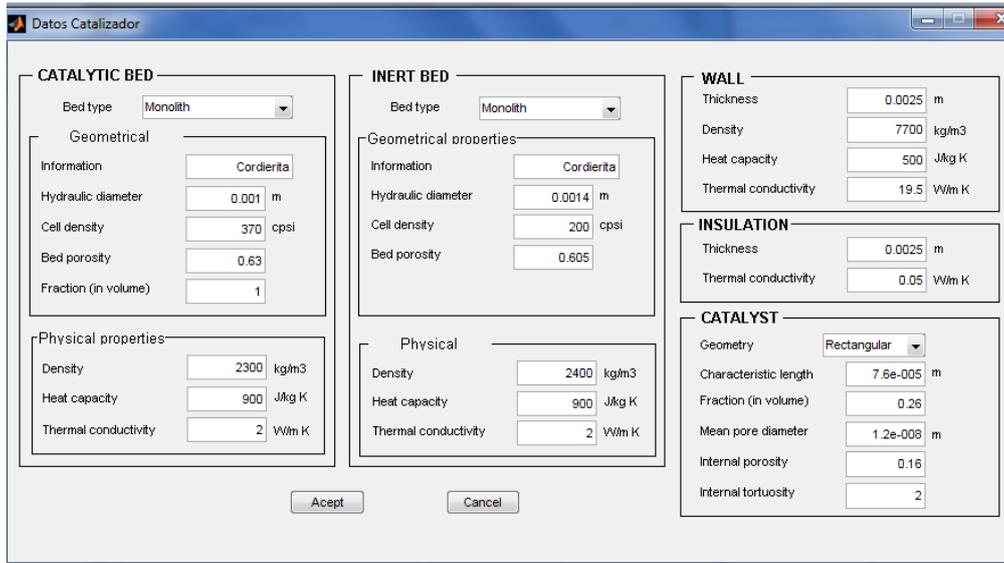


Figura 3.16: Pantalla del menú de datos de catalizador.

Compound	
Name	Methane
Molar weight	16 g/mol
Sum of atomic volume	24.42
Reaction enthalpy	-802.5 kJ/mol
Stoichiometry	2 mol O2/mol

Homogeneous	
Rate in mol/m3 gas	Concentration in
Pre-exponential factor	1.68e+011
Activation energy	218
Exponent	1

Heterogeneous																
Kinetic model:	Power-law															
Rate in mol/kg cat																
Concentration:	<input type="radio"/> Molar (mol/...) <input checked="" type="radio"/> Partial pressure ...															
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Reactant</th> <th>Inhibito</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Compound</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Pre-exponential</td> <td>1.34</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Activation (kJ/mol)</td> <td>80</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>% (mol) inhibitor</td> <td></td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		Reactant	Inhibito	Compound	1	0	Pre-exponential	1.34	0	Activation (kJ/mol)	80	0	% (mol) inhibitor		0
	Reactant	Inhibito														
Compound	1	0														
Pre-exponential	1.34	0														
Activation (kJ/mol)	80	0														
% (mol) inhibitor		0														

Figura 3.17: Pantalla del menú de datos cinéticos.

El modelo matemático para el reactor, junto con las derivadas espaciales aproximadas usando las expresiones del polinomio de Taylor, y todas las ecuaciones algebraicas correspondientes a las propiedades físicas y correlaciones de propiedades de transporte, se encuentran en el archivo *Modelo.m*.

Una vez lanzada la simulación pulsando sobre el botón Simular del menú principal, el programa se sirve de la subrutina ode15s de MATLAB (Matlab R2009a) para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que resulta de la aplicación del método de las líneas.

Finalmente, los resultados obtenidos más importantes son mostrados gráficamente gracias al archivo *Validacion.m*.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan y discuten los principales resultados obtenidos para esta tesis doctoral. Primeramente se analizará el impacto ambiental del metano de los gases de ventilación mediante la huella de carbono y la huella ecológica particularizando para las minas de HUNOSA y posteriormente ampliando el estudio a otras minas europeas participantes en el proyecto europeo en el que se inscribe esta Tesis Doctoral.

Después se analiza la cinética de la combustión de metano y se lleva a cabo un estudio de los parámetros más importantes en el funcionamiento del reactor de flujo inverso. También se desarrollará un modelo de simulación para el RCFI que será previamente validado con los experimentos obtenidos, de manera que posteriormente se pueda utilizar para un estudio más amplio.

A continuación, dado que los gases de ventilación de las minas de carbón presentan otros componentes aparte del metano, se tendrá en cuenta la presencia de CO_2 y humedad con su correspondiente cinética y posteriormente, se discuten los resultados experimentales más importantes obtenidos con el RCFI para la combustión de metano con estas condiciones adicionales.

Finalmente se integrarán la combustión y la adsorción para solventar el efecto inhibitor de la humedad. Primero es necesario el estudio del equilibrio de adsorción/desorción para después implementarla dentro del modelo matemático que simulará los experimentos en el reactor de flujo inverso.

4.1. IMPACTO AMBIENTAL DE LA MINERÍA DEL CARBÓN

4.1.1. Análisis de la Huella de Carbono.

4.1.1.1. Huella de carbono: Minas de HUNOSA

Esta parte se centra en el cálculo de la huella de carbono de las minas de carbón situadas en Asturias (norte de España), que pertenecen a la empresa minera (HUNOSA). La extracción de carbón bituminoso en Asturias se lleva a cabo en las minas subterráneas de pequeño tamaño (en comparación con los EE.UU. o los pozos de Asia). Los siete pozos están en el centro de la región: Candín y María Luisa, en

Langreo, San Nicolás, en Mieres; Montsacro, en Riosa, Carrio, en Laviana, Sotón, en San Martín del Rey Aurelio, y Santiago, en Aller.

La producción de los pozos utilizados para este estudio se resume en la Tabla 4.1. La baja capacidad de estos pozos, la ubicación de los depósitos que en la mayoría de los casos presentan los accesos difíciles, así como la profundidad de cada depósito, determina el método seleccionado para la extracción. En general, la minería subterránea requiere más energía que la minería a cielo abierto, debido a mayores requerimientos de transporte, ventilación y bombeo de agua, entre otras consideraciones. Estos requisitos que consideran los impactos ambientales más importantes deben ser también tenidos en cuenta en la evaluación de la HC y HE.

Tabla 4.1. Datos de partida para el cálculo de las huellas de los pozos tratados para el año 2009.

Pozo	Cons.Elect. (kWh)	Agua (m ³)	Suelo (ha)	Producción (t carbón)	CH4 (%)	Qventilación (m ³ /s)
Candín	20795111	962670	8.1	106478	0.3	149
Maria Luisa	20520831	1666011	4.4	187097	0.4	75
Monsacro	11172309	128542	5.9	201071	0.2	103.6
San Nicolás	22731246	2435444	16	225570	0.11	78
Carrio	16396012	2693703	4.4	120923	0.05	56
Sotón	19703759	3097277	9.4	141293	0.4	84.7
Santiago	33470367	1821861	6.8	333875	0.2	75.1

Las contribuciones más importantes consideradas en la evaluación de las huellas son las siguientes:

Los gases emitidos en la **generación de electricidad**: la mayoría de las operaciones llevadas a cabo en la mina se desarrollan por la maquinaria de propulsión eléctrica. Del mismo modo, con el fin de garantizar las condiciones apropiadas de aire en la mina, la ventilación es necesaria, por lo que, la electricidad es también necesaria para mover los ventiladores. Asimismo, en los pozos, debido a las infiltraciones, penetran enormes cantidades de agua haciendo difícil el trabajo, por lo que el bombeo de esta agua también requiere de energía eléctrica.

Con el fin de cuantificar el impacto ambiental de la generación de electricidad, es necesario tener en cuenta las fuentes de energía (energía térmica, hidráulica, nuclear, eólica, etc), usualmente como porcentaje de la empresa proveedora de

electricidad (mix eléctrico). De esta manera, se obtiene la energía eléctrica (kWh) por cada fuente. Se considera que la energía primaria que corresponde a 1 kWh de electricidad es por lo general por encima de 3,6 MJ (Energía de EE.UU. de 1996). La eficiencia real de generación de cada fuente de energía, limitado por la Segunda Ley de Termodinámica y los aspectos prácticos de diseño, forman parte de éste.

En cuanto a los factores de emisión, es decir, el equivalente de CO₂ generadas por GJ de electricidad generada por las diferentes fuentes de energía (IPCC, 2006) también se tienen en cuenta para obtener toneladas de CO₂ equivalente a la energía utilizada a partir de su fuente de energía. En la generación de electricidad, se suman a las emisiones de CO₂, también otros gases de efecto invernadero que son emitidos, aunque en menor proporción (sobre todo, CH₄ y N₂O), dado que cada fuente de energía tiene asociadas emisiones de gases diferentes del CO₂ que se convierten en unidades de dióxido de carbono equivalente (CO₂-eq) usando los PCT de 21 para el CH₄ y 310 para el N₂O para poder analizar su influencia en la huella de carbono. Estas emisiones asociadas a cada fuente de energía van asociadas al mix eléctrico considerado.

En la Tabla 4.1 se muestra el consumo eléctrico de diferentes pozos para el cálculo de esta contribución. Se ha considerado la siguiente distribución de fuentes de energía en la generación de la electricidad: la energía térmica (43%), cogeneración (23%), la energía nuclear (8%), energía hidráulica (5%), energía eólica (18%) y la biomasa y los desechos (3%) (Hidroeléctrica del Cantábrico, 2010). De manera que al separar el consumo total según los porcentajes anteriores de fuentes de energía, se aplican las eficacias y los factores de energía media por kWh de generación neta según la fuente de forma que se obtiene el calor para cada fuente en GJ y finalmente se considera el factor de emisión para obtener toneladas de CO₂ equivalente. Todos estos factores se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: La eficiencia térmica y la entrada de calor promedio por kWh de la generación neta. (IPCC, 2008).

Fuente de energía	Eficacia térmica neta (%)	Energía interna media por kWh de generación neta (GJ/kWh)	Factor de emisión (tCO ₂ -eq/GJ)
Energía solar	30	0.012	-
Energía térmica	40	0.009	0.097
Cogeneración	40	0.009	0.056
Nuclear	35	0.010	-
Hidráulica	33	0.011	-
Eólica	35	0.010	-
Biomasa	42	0.008	0.112
Residuos	42	0.008	0.100

El aire de ventilación: la ventilación es un proceso de introducción de aire fresco en el área de trabajo del pozo, mientras que el aire contaminado se elimina a la salida. Esta operación es llevada a cabo por los ventiladores. Este aire de escape contiene gases de efecto invernadero, principalmente CH₄ y CO₂. Debido al PCT del metano, el metano constituye una contribución con un efecto más importante en el calentamiento global. Para analizar estas emisiones, se han aplicado los potenciales de calentamiento global para obtener toneladas de CO₂-eq. La cantidad de gas emitida depende del tipo de carbón y la profundidad del yacimiento. El carbón tipo antracita posee un nivel de emisión más alto, mientras que la turba o el lignito presentan menores tasas de emisión (Karakurt et al., 2011). La importancia de la profundidad se relaciona con la presión sobre el carbón, el aumento de la concentración de metano en los gases que escapan de la profundidad.

El aire de ventilación estudiado contiene gases de efecto invernadero, principalmente CH₄ y CO₂. Dependiendo de las características del pozo, también podría haber SO₂ o H₂S, pero no es el caso de HUNOSA. El carbón asturiano es principalmente bituminoso, por lo tanto, las emisiones emitidas serán intermedias en comparación con carbón antracita y lignito. La concentración promedio para el CO₂ en los siete pozos de estudio es de aproximadamente 0,2%, mientras que las concentraciones de CH₄ varían entre 0,05 y 0,4% (Tabla 4.1). Estos datos han sido obtenidos mediante medidas de espectroscopia infrarroja. Debido a su mayor concentración y mayor PCT, el metano es el gas que tiene su efecto más importante en el cálculo de la huella correspondiente a los gases de ventilación.

Suelo: la minería es un proceso subterráneo, por lo tanto, la superficie puede ser alterada, y de hecho, puede actuar como un sumidero de CO₂ eq. Se considera que el factor de asimilación depende de los usos del suelo, variando si es un bosque (3,67 t de CO₂ equivalente·ha⁻¹·año⁻¹), superficie cultivable (1,98 t de CO₂ equivalente·ha⁻¹·año⁻¹), pastos (0,84 t de CO₂ equivalente·ha⁻¹·año⁻¹), terrenos edificados (1,98 t de CO₂ equivalente·ha⁻¹·año⁻¹), mar (0,24 t de CO₂ equivalente·ha⁻¹·año⁻¹) o aguas continentales (0,24 t de CO₂ equivalente·ha⁻¹·año⁻¹). En esta tesis, se consideró un factor de asimilación de 3,67 t de CO₂ equivalente·ha⁻¹·año⁻¹ (IPCC, 2001). Teniendo en cuenta este factor de asimilación, al multiplicarlo por las hectáreas correspondientes a cada pozo se obtienen las toneladas de CO₂eq que podría asimilar esa superficie, con lo que se consideraría, como se ha dicho anteriormente, como un sumidero (antihuella). Sin embargo, el valor de esta contribución para todos los pozos es muy bajo (entre -9 y -32 tCO₂eq) en comparación con las emisiones (entre 160000 y 72000 tCO₂eq), con lo que, dado que entre ellas hay una diferencia de más de tres órdenes de magnitud, esta contribución del suelo se desprecia para el análisis de impacto ambiental tratado.

En el gráfico de barras en la Figura 4.1 se muestran las toneladas de CO₂-eq emitidas por tonelada de carbón extraído en cada pozo. Es de destacar que en esta figura podemos ver que sólo dos contribuciones (consumo eléctrico y los gases de ventilación) aparecen, mientras que no se hace mención alguna a la absorción del suelo. Esto se debe a que la contribución del suelo es casi insignificante en comparación con las otras dos contribuciones mayoritarias como se ya dijo anteriormente. Si el análisis se realiza sobre la base de las contribuciones específicas de la huella de carbono, se observa una notoria relevancia de los gases de ventilación de la huella total (77-94%).

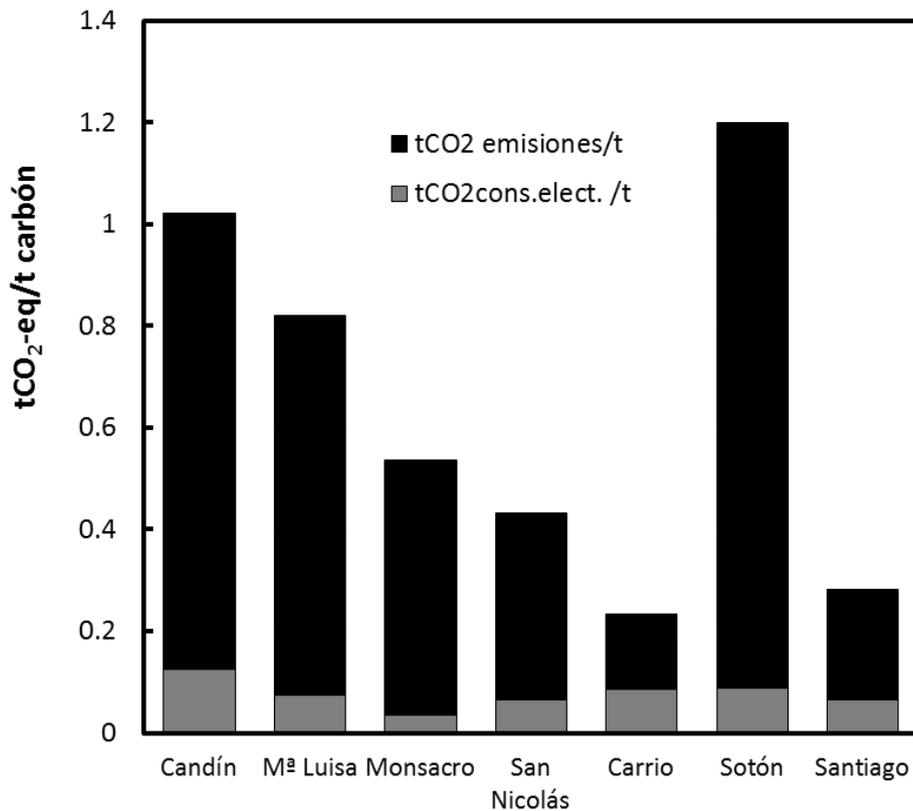


Figura 4.1: Contribuciones a la huella de carbono.

Analizando los resultados obtenidos se puede ver que los pozos con una mayor huella de carbono son el de Sotón, Candín y MªLuisa que son también los que tienen la mayor concentración de las emisiones de metano (Sotón y María Luisa) y el que presenta el mayor caudal de los gases de ventilación (Candín). Por ello, dado que las emisiones suponen una contribución fundamental a la huella de carbono, son los pozos más contaminantes.

En este punto es conveniente tener en cuenta que el límite inferior explosivo de metano es del 5% a temperatura ambiente, y teniendo en cuenta un factor de seguridad conservador, el caudal de cada pozo está equipado con el fin de estar siempre por debajo del 0,5% como medida de seguridad preventiva.

Cabe destacar que dentro de la contribución de los gases de ventilación, éste constituido por metano y CO₂, pero analizando esta contribución en la siguiente figura, se puede ver que el metano representa el 93% de la contribución de las emisiones y sería el 82% de la HC.

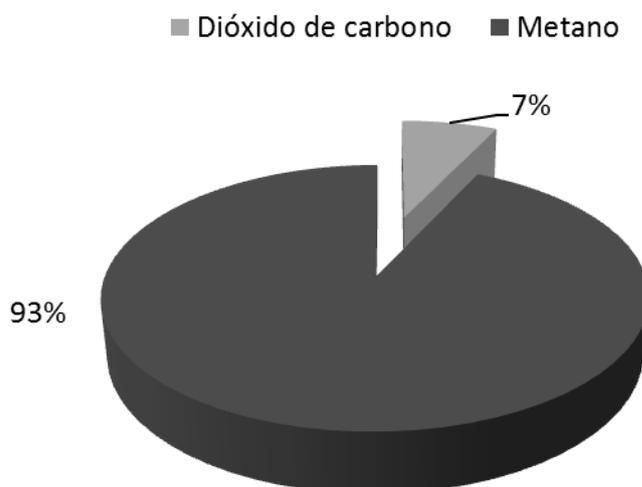


Figura 4.2: Contribuciones en las emisiones para la HC de los pozos de HUNOSA.

4.1.1.2. Huella de Carbono: Otras minas de Europa.

Al igual que con los pozos mineros de HUNOSA, también se han analizado otros correspondientes a diversas minas de Europa para realizar una comparativa con una media para los de HUNOSA, dado que esta tesis se ha realizado en el marco del Proyecto Europeo LOWCARB. Las minas analizadas son UK coal que se encuentra en Kellingley (Reino Unido), Hulleras Vasco Leonesas (HVL) que se encuentran en España y Coal Mine Velenje (CMV) que se encuentra en Eslovenia.

Para cada empresa a la hora de considerar las emisiones indirectas por el consumo eléctrico se considerará el mix eléctrico correspondiente a la compañía suministradora en cada país. En la Tabla 4.3 se muestran los datos que han sido utilizados en los cálculos siguiendo la misma metodología explicada para las minas de Hunosa.

Se puede ver en la Tabla 4.3 que la mina eslovena (CMV) posee una extensión mucho mayor que para el resto de las minas. No obstante, la cantidad de agua bolombeada y el consumo eléctrico no son muy distintos, ya que, como se ha comentado anteriormente están relacionados.

Por otro lado, considerando las emisiones, cabe destacar que la cantidad de metano emitido por la mina eslovena es mucho menor en comparación con el resto de

minas. Se ha de mencionar que el carbón extraído para todas ellas es tipo bituminoso salvo para esta mina eslovena que es lignito. Esto puede ser importante a la hora de analizar la contribución debida a las emisiones, dado que generalmente el carbón tipo lignito suele tener menor cantidad de emisiones asociadas que el carbón tipo bituminoso debido principalmente a que el tiempo requerido para proceso de formación del carbón bituminoso es mucho mayor que para el de tipo lignito (Pajares et al., 1995).

Si se tienen en cuenta otros gases distintos del metano en los venteos analizados, cabe destacar la presencia de CO₂ con una cantidad considerable en las minas de UK coal y CMV y también se observa una pequeña contribución de CO. Debe también mencionarse que la única mina que presenta SO₂ en su venteo es la mina eslovena.

Tabla 4.3. Datos de minas europeas para el año 2009.

Mina	UK coal	HVL	CMV
Cons.Elect.(kWh)	75000000	33600000	39100000
Agua(m³)	170470	1908906	1908416
Suelo(ha)	63.6	520	1104
Producción(t)	984736	700000	4010930
Emisiones(t)	CH₄	14919	4000
	CO₂	12765	102540
	CO	17.4	136
	SO₂		14.4

Siguiendo la misma metodología que para el análisis de la huella de carbono de HUNOSA, se obtienen los siguientes resultados en una comparativa que se muestra en la Figura 4.3.

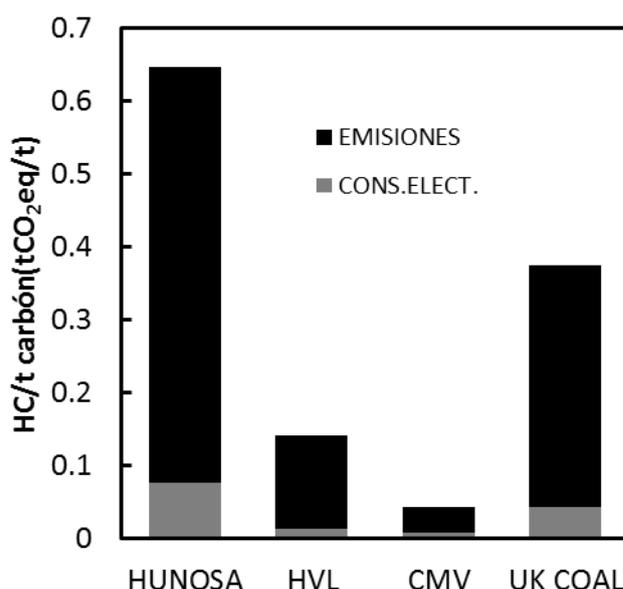


Figura 4.3: Comparativa del análisis de la HC para diversas minas europeas.

Observando los resultados en la figura superior se puede ver que la contribución crítica a la huella de carbono para todos los casos son las emisiones y tal como se puede ver en la Figura 4.3, el porcentaje que corresponde a dicha contribución es del 85-95% según el caso.

Analizando la contribución debida a las emisiones el porcentaje correspondiente al metano para cada una de ellas salvo para el caso de la mina eslovena ronda el 90%. Esto puede deberse al tipo de carbón extraído, ya que el lignito presenta menor cantidad de componentes volátiles que el carbón bituminoso y además en el caso de la mina eslovena la cantidad de dióxido de carbono presente en la ventilación es mayor que para el resto de casos.

4.1.2. Análisis de la Huella Ecológica

4.1.2.1. Huella Ecológica: Minas de HUNOSA

La Huella Ecológica mide la cantidad de superficie que se requiere para producir todos los recursos que consume una actividad, teniendo en cuenta también la absorción de los residuos que genera. En el cálculo de la huella ecológica de la minería del carbón, se suman las aportaciones descritas anteriormente para la huella de carbono aunque por otra parte, en el cálculo de la huella ecológica, las toneladas

de CO₂-eq calculadas en la huella de carbono deben convertirse en la superficie (en hectáreas) necesaria para absorber estos gases. De esta manera, se emplean los factores de asimilación que se han descrito anteriormente en el punto de absorción del suelo. En concreto, en esta tesis, el factor correspondiente a los bosques, es decir 3,67 t CO₂-eq· ha⁻¹· año⁻¹.

Además de las contribuciones anteriores de la huella de carbono se deben considerar nuevas contribuciones tales como los gases que no presentan comportamiento frente al calentamiento global y el agua extraída de la mina:

Gases no incluidos en el protocolo de Kyoto: gases que no son de efecto invernadero generados en la producción de electricidad se suman a los gases de calentamiento global que se han mencionado anteriormente. Éstos también pueden generar otros compuestos que pueden afectar negativamente al medio ambiente. De hecho, hay una contribución notable a la huella ecológica por el SO₂ generado en la producción de energía eléctrica. El SO₂ contribuye a la acidificación, por lo tanto su efecto sobre la huella ecológica puede ser tomado en cuenta considerando la superficie necesaria para absorber el SO₂ generado. Alrededor del 70 por ciento de la superficie total de Europa tiene una capacidad de asimilación de menos de 20·10⁻³ H⁺equivalente·m⁻²·año⁻¹, y el resto de la zona tiene una carga crítica de entre 20 y 50·10⁻³ H⁺equivalente·m⁻²·año⁻¹ (Holmberg, 1999).

Por ello, considerando la equivalencia encontrada en la bibliografía de manera que 10⁵ t SO₂ se corresponderían con 3.1 Geq de H⁺ (Holmberg, 1999) y teniendo en cuenta un factor de asimilación de 20·10⁻³H⁺ eq·m⁻²·año⁻¹, como se indicó anteriormente, se obtiene que la superficie necesaria para absorber una tonelada de SO₂ sería de 155 ha.

Agua: Con el fin de tener en cuenta el agua extraída en el proceso de extracción del carbón, ésta debe ser definida. De esta forma, dos componentes del agua se pueden distinguir (Allan, 1997): agua verde, que se refiere al volumen de agua de lluvia consumida durante el proceso, o bien, el agua azul, el agua de los ríos, lagos o subterráneas utilizadas en el proceso de extracción. En el caso de HUNOSA ni ríos, ni lagos o aguas subterráneas se ven afectadas, por lo tanto el agua azul no es aplicable en este caso. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, importantes cantidades de agua se extraen de los pozos en la operación de extracción de carbón, principalmente debido a las infiltraciones desde la superficie del agua de lluvia. Por lo

tanto, se puede considerar que el agua que se extrae durante el proceso corresponde al agua clasificada como verde. Para el cálculo de la contribución del agua verde a la huella ecológica, se utilizó la precipitación media en Asturias correspondiente al año 2009, $5.790 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$ (INM, 2009). Se consideran las precipitaciones medias necesarias para generar ese agua por unidad de superficie sobre la que llueve, de esta manera la superficie calculada para obtener esas precipitaciones corresponden a 3.275 ha.

La Figura 4.4 muestra la huella ecológica total de cada pozo de HUNOSA. Se observa que hay tres principales aportaciones: el consumo eléctrico, que incluye el equivalente de CO_2 emitidas y las de los gases que no contribuyen al calentamiento global, las emisiones de los gases de ventilación, y el aporte de agua. Al igual que en el caso de la huella de carbono, no aparece en la contribución del suelo de la mina, ya que actúa como drenaje de gases, aunque en realidad su contribución como anti-huella es mínima. De la misma manera, la huella ecológica principalmente se debe al consumo de energía eléctrica y los gases de ventilación, siendo esta última menos importante en el porcentaje (17-60%), debido a la importante contribución del SO_2 del consumo eléctrico en la HE. Teniendo en cuenta la producción de carbón de los siete pozos, la contribución de las emisiones de los gases de ventilación a la huella ecológica es del 47 %.

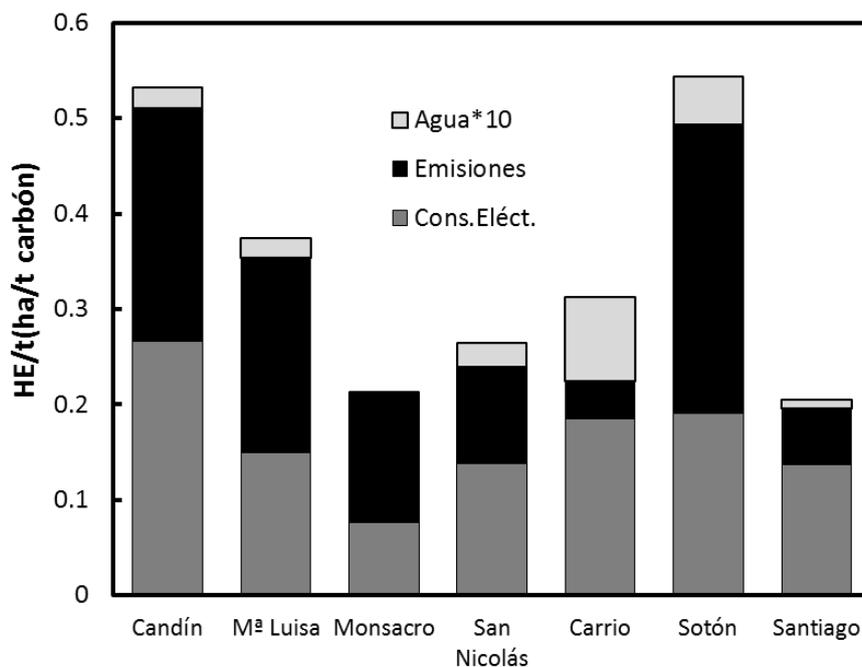


Figura 4.4. Contribuciones a la huella ecológica.

Es más, considerando las contribuciones más importantes a la HE, es interesante analizar las principales aportaciones internas dentro de las emisiones y del consumo eléctrico. En la Figura 4.5, se puede ver que la principal aportación teniendo en cuenta las emisiones como contribución en la HE es el metano con un 92%, con lo que el metano representa el 41% de las HE en estos pozos y de acuerdo, a la Figura 4.6, se puede ver que la emisión indirecta por SO₂ es destacable, y con una visión general representa el 39% de HE.

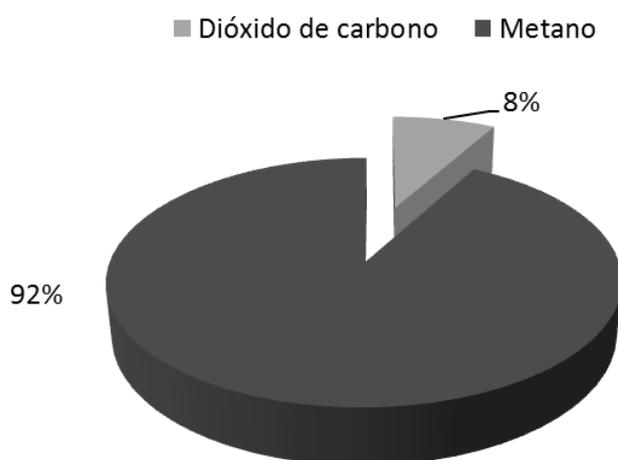


Figura 4.5: Contribuciones dentro de las emisiones para la HE de HUNOSA.

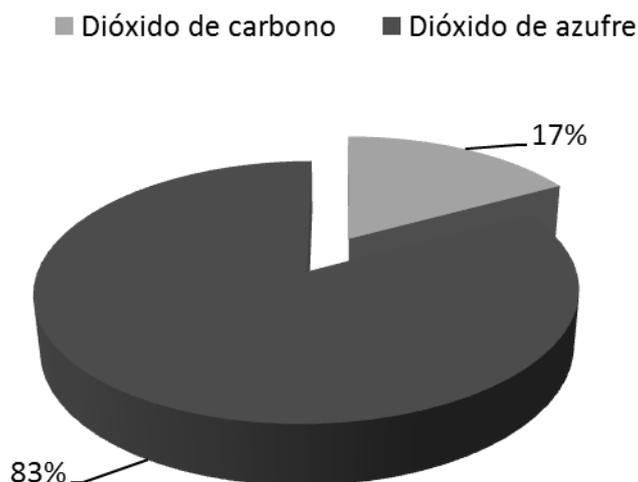


Figura 4.6: Contribuciones dentro de la demanda eléctrica para la HE de HUNOSA.

4.1.2.2. Huella Ecológica: Otras minas de Europa

Al igual que con la HC se ha realizado también el estudio de la HE para otras minas europeas considerando los datos que se muestran en la Tabla 4.3. Teniendo en cuenta esto, se ha obtenida la siguiente comparativa que se muestra en la Figura 4.7.

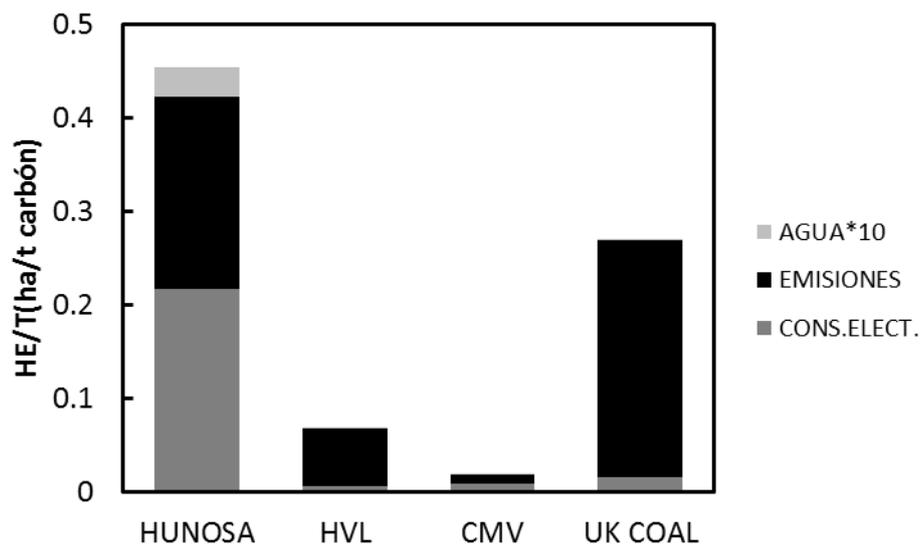


Figura 4.7: Comparativa del análisis de la HE para diversas minas europeas.

Se observa, al igual que para los pozos mineros de HUNOSA, que el consumo eléctrico y las emisiones suponen las contribuciones más importantes. Dado que las emisiones juegan un papel fundamental se analizará su contribución a cada huella y se puede ver, según la figura superior que las emisiones suponen casi el 90% de la HE para HVL y UK COAL y aproximadamente el 50% para HUNOSA y CMV. Esta diferencia se puede deber al mix considerado para el consumo eléctrico, ya que estas dos últimas poseen un elevado porcentaje procedente de centrales térmicas, lo cual genera considerables cantidades de SO_2 y, éste contribuye notablemente en la HE, sin embargo las otras dos minas tienen proveedores diferentes con un mayor uso de energías renovables.

Finalmente, al igual que como se ha concluido en la HC, analizando la HE si se redujesen las emisiones, el impacto ambiental experimentado se vería notablemente disminuido.

4.1.3. Estudio y rentabilidad de la reducción del impacto ambiental en la huella de carbono y ecológica.

Considerando todos los resultados obtenidos se debe puntualizar que reduciendo la cantidad de metano en la ventilación de la mina se reduciría considerablemente el impacto ambiental. Ahora se analizará cuantitativamente el valor de esta reducción. Para ello, se ha calculado la huella de carbono considerando que el metano del aire de ventilación es oxidado a dióxido de carbono. La siguiente figura muestra una comparativa para los pozos de HUNOSA.

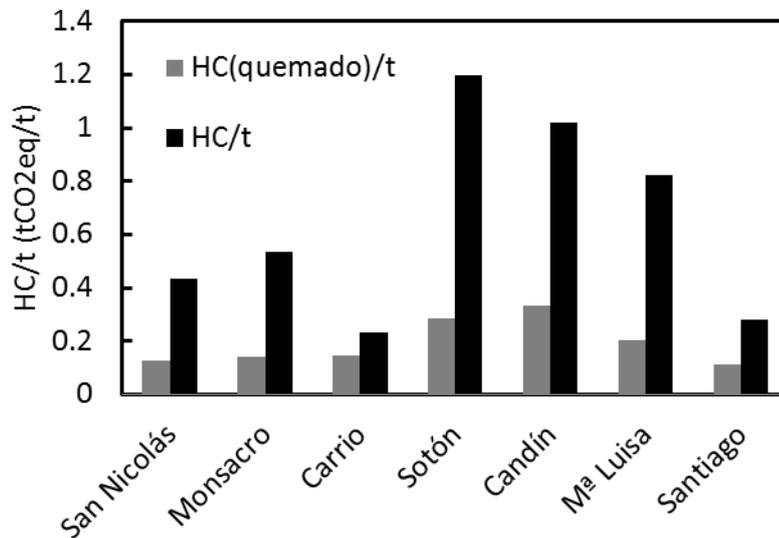


Figura 4.8: Comparación de HC entre la combustión y la emisión del VAM.

Analizando esta figura se puede ver como la huella de carbono se reduce globalmente en un 70%, lo cual es un valor considerable y destaca la importancia de llevar a cabo la combustión de estas emisiones. Esta significativa reducción se debe principalmente a que la PCT del metano es superior a la del CO₂, con lo que al tratar el metano mediante la combustión catalítica, disminuyen notablemente las toneladas de CO₂eq asociadas a la actividad, y por ello, la huella de carbono se reduce tanto.

Además se ha hecho lo mismo para la huella ecológica y los resultados se muestran a continuación:

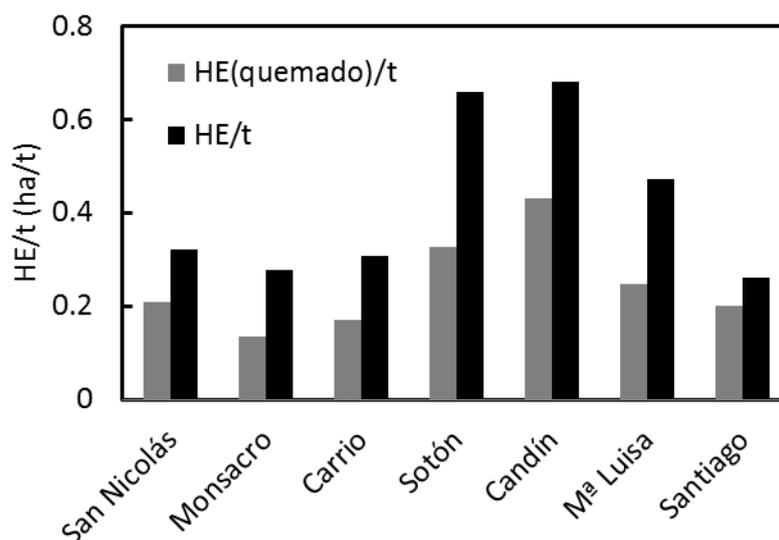


Figura 4.9: Comparación de HE entre la combustión y la emisión del VAM.

Al igual que con la huella de carbono, con la combustión del metano de los gases de ventilación, se reduce considerablemente el impacto asociado a la huella, aproximadamente en un 40%.

También se debe considerar que adicionalmente, dentro del mercado de CO₂, cada empresa tiene unos determinados derechos de emisión asociados a su actividad. Al implementar la instalación necesaria para la combustión del metano, la reducción en las emisiones se podría suponer como un excedente de créditos en el mercado de CO₂, y este excedente se podría vender a otras empresas, de manera que se obtendría un beneficio. El precio de la tonelada de CO₂-eq ha variado mucho a lo largo de los últimos años, dado que se han registrado precios desde 5 € hasta el máximo histórico de 23.81 € (Figura 4.10). Por ello, en la siguiente tabla se muestra el valor de la reducción del impacto ambiental con la combustión en tCO₂eq para todas las minas de HUNOSA y el beneficio que se obtendría en función del precio.

Tabla 4.4: Beneficio adicional por venta de créditos de CO₂.

Reducción Mt CO ₂ eq	0.59
Precio tCO ₂ eq (€)	Beneficio mercado CO ₂ (Millones de €)
5	2.95
10	5.90
15	8.86
20	11.81

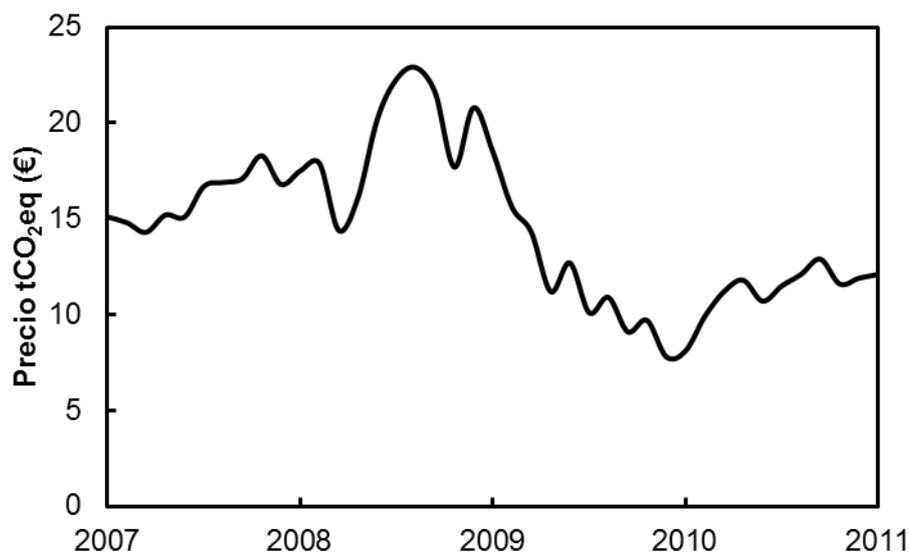


Figura 4.10: Variación de los precios dentro del mercado de CO₂ (www.ecodes.org).

Se puede ver claramente que incluso con el precio más bajo que se ha alcanzado en el mercado, se obtienen beneficios significativos que podrían servir para recuperar la inversión inicial necesario para la implementación de las instalaciones para la combustión de metano.

Por todo lo anterior, se puede concluir que el quemado del metano de los gases de ventilación, además de disminuir considerablemente el impacto ambiental de la actividad minera, también supondría un beneficio económico una vez recuperada la inversión inicial.

4.2. COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE METANO EN UN REACTOR DE FLUJO INVERSO

En este capítulo se desarrolla y estudia la combustión catalítica de metano. Debido a las menores caídas de presión se ha seleccionado un catalizador monolítico frente a los particulados. Primeramente se estudiará la cinética de la reacción y posteriormente se analizarán diferentes parámetros en el reactor de flujo de inverso junto con simulaciones de los experimentos llevados a cabo.

4.2.1. Determinación de la cinética de la combustión catalítica de metano

La combustión catalítica de metano ha sido estudiada debido a la importancia de sus emisiones (Marín et al., 2009; Simeone et al., 2012; Liu et al., 2013). En este trabajo, se ha utilizado un catalizador de tipo monolítico con paladio como fase activa. Normalmente, se considera que los catalizadores de Pd son los más activos para la oxidación de metano, aunque también son caros y propensos a la desactivación térmica o por envenenamiento.

Primeramente se realiza el **ensayo de estabilidad** en el reactor de lecho fijo isotérmico descrito en el apartado 3 para comprobar que el catalizador no se desactiva. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 4.5 y los resultados obtenidos en la Figura 4.11.

Tabla 4.5: Condiciones de operación del ensayo de estabilidad.

Propiedad	Metano
Catalizador	Pd /Cordierita (100-250 μ m)
Temperatura ($^{\circ}$ C)	483
Masa, M_{cat}	0.51 g
Caudal de gas, Q_{G0}	0.5 NL/min
Concentración, y_{G0}	1000 ppmV
Presión, p	1.013 bar

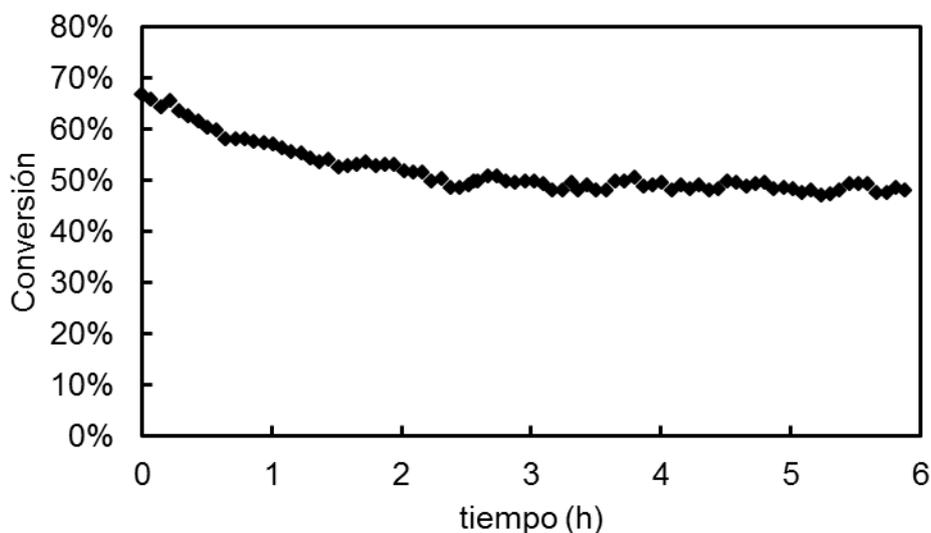


Figura 4.11: Ensayo de estabilidad del catalizador monolítico.

En la figura superior se puede ver como se obtiene inicialmente una conversión del 70% que se va estabilizando hasta aproximadamente un 50% de conversión constante, lo cual indica que el catalizador no se desactiva y sería eficaz para la combustión tratada.

A continuación se realizan ensayos cinéticos para determinar el orden de reacción y las constantes cinéticas. Para determinar la dependencia de la presión parcial de metano se han representado las curvas de ignición para diferentes concentraciones de metano que se pueden ver en la Figura 4.12. Observando la misma se puede ver como las curvas de ignición se solapan para diferentes concentraciones de metano, lo cual podría indicar que el orden de reacción con respecto del metano será de primer orden, con lo que para el resto de experimentos se trabajará con una concentración fija de 1000 ppm de metano.

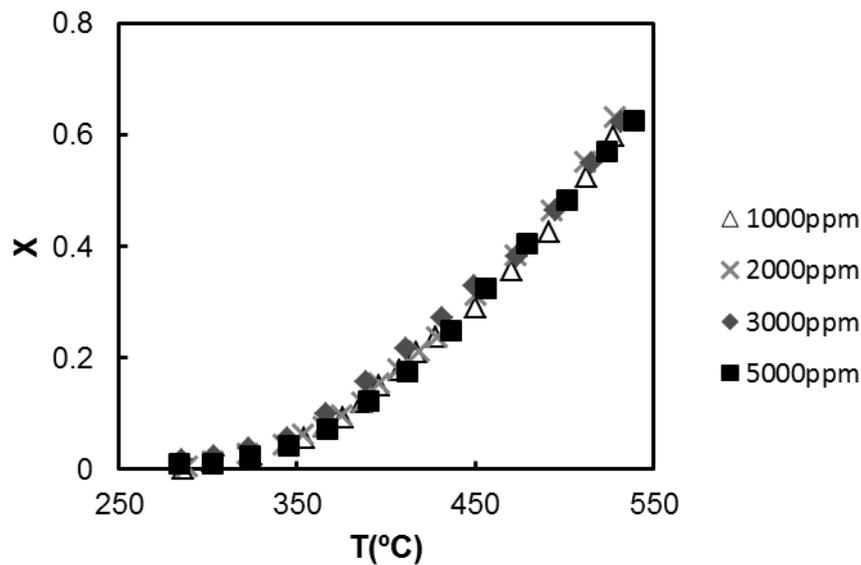


Figura 4.12: Curvas de ignición para diferentes concentraciones de metano en la alimentación. $M_{cat}=0.51$ g; $Q_{GO}=0.5$ NL/min.

La ecuación cinética que normalmente se utiliza para modelizar la combustión de metano sobre estos catalizadores es de tipo potencial respecto de la concentración de metano, mientras que la concentración de oxígeno, al ser elevada y experimentar poca variación, se considera constante y es común incluirla dentro de la constante cinética (Haynes et al., 1997, Liu et al., 2001). Según lo anterior se propone el siguiente modelo potencial de primer orden:

$$(r_j)_m^{he} = -k_m(p_j)^n, \quad (4.1)$$

$$\text{donde } k_m = k_m^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.2)$$

Si se realiza el balance de materia al reactor con la ecuación cinética anterior se llega a la ecuación 4.4, de manera que dependiendo del orden de reacción, se pueden tener dos posibilidades en la resolución, tal y como se puede ver en las ecuaciones 4.5 y 4.6. Analizando ambas ecuaciones se ve claramente que en el caso de primer orden, la conversión depende de la temperatura principalmente y no depende de la concentración inicial de la metano en la alimentación, mientras que para

órdenes distintos de uno, se puede ver en la ecuación 4.6 como la conversión es una función que incluye la concentración inicial y la temperatura.

$$\frac{M_{cat}}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(r_A)} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_m(p_A)^n} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_m(p_{A0}(1-x_A))^n} \begin{cases} n = 1 \\ n \neq 1 \end{cases} \quad (4.3)$$

$$n = 1 \rightarrow \frac{k_m p_{A0} M_{cat}}{F_{A0}} = -\ln(1-x_A) \quad (4.4)$$

$$n \neq 1 \rightarrow \frac{M_{cat}}{F_{A0}} = \frac{(1-x_A)^{1-n}}{n-1} \frac{1}{k_m p_{A0}^n} - \frac{1}{k_m p_{A0}^n (n-1)} \quad (4.5)$$

Por todo esto, según la Figura 4.12, la conversión no depende de la concentración inicial de metano y se puede concluir que la dependencia de orden lineal con respecto del metano en el modelo potencial propuesto es correcta.

Ahora se procede a estudiar la influencia de la temperatura, modelizada según la ecuación de Arrhenius. Los parámetros cinéticos, factor pre-exponencial y energía de activación, del modelo cinético de primer orden propuesto, se han determinado por medio de experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fijo isotérmico descrito en el apartado 3.2. Los experimentos han consistido en determinar la conversión a la salida del reactor a diferentes temperaturas, obteniendo la correspondiente curva de ignición del reactor (T vs X). Las suposiciones consideradas para determinar los parámetros cinéticos intrínsecos son las siguientes:

- Reactor de lecho fijo ideal: modelo de flujo de pistón (PFR).
- Condiciones isotérmicas.
- Ausencia de fenómenos de resistencia difusional.

Las desviaciones del comportamiento ideal para reactores de lecho fijo de pequeño diámetro se producen principalmente cerca de las paredes del reactor, debido a la existencia de flujo por canales preferenciales. Esta desviación se reduce significativamente utilizando partículas de pequeño diámetro (se aconseja que

$D_R/d_p > 10$), por lo que el catalizador se ha molido a un tamaño de entre 100 y 250 μm ($D_R/d_p = 25$) (Levenspiel, 2004).

Las desviaciones del comportamiento isotérmico se producen cuando el calor liberado por la reacción genera puntos calientes en el lecho catalítico, o incluso dentro de una misma partícula de catalizador (por ejemplo, si el interior de la misma se encuentra a más temperatura que el exterior). El horno que rodea al reactor muchas veces no es capaz de compensar estos puntos calientes, debido a su carácter local, por lo que se deben tomar otras medidas. Así, el empleo de partículas de catalizador de pequeño tamaño favorece la disipación del calor de reacción, eliminando los gradientes de temperatura dentro de la partícula. Además, la adición de vidrio molido al catalizador reduce considerablemente la magnitud de los puntos calientes en el lecho, porque el vidrio absorbe parte del calor de reacción.

Dado que al analizar el contenido de paladio para diferentes tamaños de tamizado del catalizador monolítico se han obtenido diferentes porcentajes del mismo (Tabla 3.3), se ha trabajado con los tres tamaños más pequeños del tamizado para determinar la cinética. Por ello, la constante cinética se expresa por unidad de masa de paladio para tener en cuenta los diferentes porcentajes asociados a cada tamaño de monolito estudiado. Esto será importante más adelante en las simulaciones cuando se deba promediar la cinética ajustándola para el contenido de paladio del monolito. El catalizador se ha mezclado con vidrio molido antes de cargar el reactor, lo que reduce la formación de puntos calientes en el lecho.

Teniendo en cuenta las suposiciones realizadas, se ha integrado la ecuación de diseño para un reactor de flujo de pistón isotermo con una ecuación cinética de primer orden. Seguidamente, se ha introducido la dependencia tipo Arrhenius de la constante cinética con la temperatura, y ordenando la ecuación resultante para obtener una representación lineal, se obtiene:

$$k_{m \text{ exp}} = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) F_0}{p M_{Pd}} \quad (4.6)$$

$$\ln(k_{m \text{ exp}}) = \ln(k_m^0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4.7)$$

Esta ecuación 4.8 permite realizar un ajuste lineal de forma que se determina la energía de activación a partir de la pendiente y el factor pre-exponencial a partir de la ordenada en el origen. Los resultados se muestran en la siguiente figura.

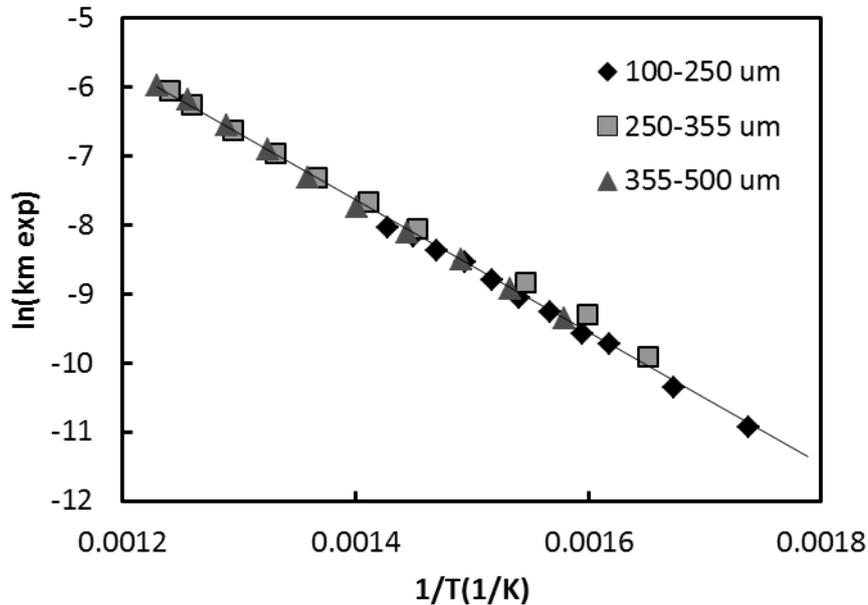


Figura 4.13: Ajuste lineal para la cinética intrínseca de la combustión catalítica de metano. $M_{cat}=0.51$ g; $Q_{G0}=0.5$ NL/min.

Se debe considerar que se ha realizado el ajuste teniendo en cuenta sólo los experimentos que no presentan resistencia difusional para los diferentes tamaños tal como se ha dicho anteriormente. Según la ecuación 4.7 al representar $\ln(k_{m \text{ exp}})$ frente a $1/T$, se puede calcular el factor pre-exponencial y la energía de activación a partir de la ordenada en el origen y la pendiente de la recta resultante y éstos se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Parámetros del modelo cinético potencial para la combustión de metano.

Parámetros cinéticos	
Factor pre-exponencial, k_m^0	344 mol/kg Pd s Pa
Energía de activación, E_a	80 kJ/mol

La validez del ajuste se puede determinar calculando la conversión predicha por el modelo cinético de primer orden para cada una de las temperaturas de la curva de ignición, y comparando con los valores experimentales.

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{M_{cat}P}{F_0} k_m^0 \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right)\right) \quad (4.8)$$

La ecuación superior se utiliza para comprobar el grado de ajuste que proporciona el modelo con los parámetros calculados. Se debe recordar que la masa de catalizador de la ecuación es la masa de paladio que tiene cada tamaño de partícula y que se obtiene usando el % Pd de la Tabla 3.3.

Se utiliza dicho modelo para calcular el correspondiente valor de las conversiones y construir las curvas de ignición que se muestran en la Figura 4.14 (líneas). Como se observa el ajuste es bueno para las tres curvas de ignición y se observa también que a mayor contenido de paladio, se obtiene una mayor conversión en relación a la Tabla 3.3. Se observa que para elevadas temperaturas la curva se encuentra por encima de los datos experimentales, mientras que para los otros dos tamaños se ve como la curva se ajusta perfectamente. Esto será analizado posteriormente al determinar la posibilidad de resistencias difusionales. La Figura 4.15, en la que se representa la conversión calculada en función de la determinada experimentalmente, proporciona también una información valiosa acerca del grado de ajuste del modelo de la que se puede concluir que, dado que todos los puntos se encuentran en la diagonal, se puede deducir que el modelo es adecuado y representativo para la cinética intrínseca de la combustión de metano.

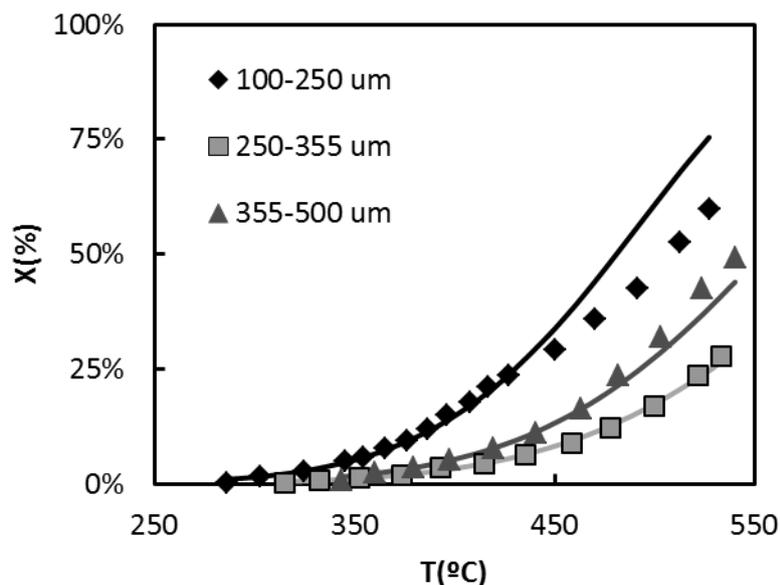


Figura 4.14: Curvas de ignición de metano. (▲,♦,□) Experimentos, (—) predicciones.

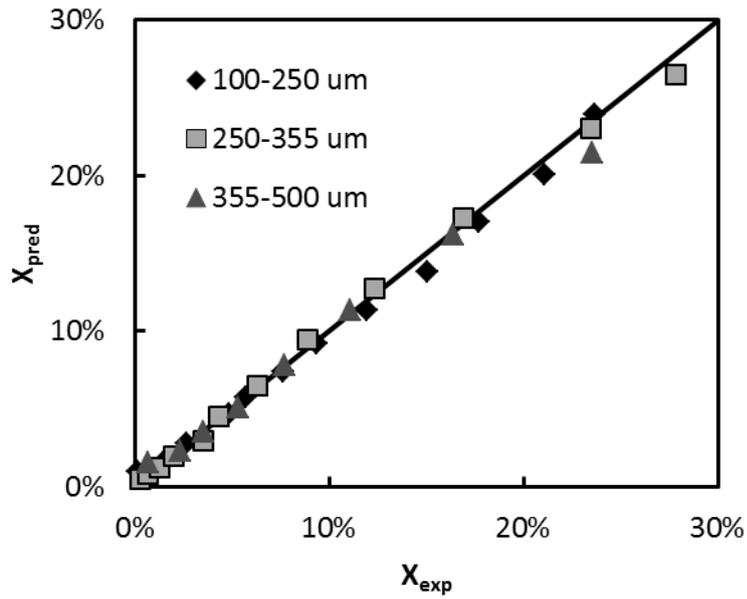


Figura 4.15: Evaluación del grado de ajuste del modelo.

A continuación se explicará la parte correspondiente a la determinación de posibles resistencias difusionales. Para ello, se comprueba que los experimentos realizados en el reactor isotérmico de laboratorio se han llevado a cabo en condiciones de ausencia de fenómenos de transporte en relación a resistencias difusionales. En ese caso, los parámetros cinéticos determinados anteriormente son los correspondientes a la cinética de reacción intrínseca. Se han utilizado las siguientes expresiones, válidas para condiciones de estado estacionario (Berger et al., 2008):

Transferencia de materia externa (número de Carberry):

$$Ca = \frac{(r_j)_{vc,obs}}{K_G a_S C_G} < 0.05 \quad (4.9)$$

Transferencia de materia interna (Criterio de Wheeler-Weisz):

$$\eta\phi^2 = \frac{(r_j)_{vc,obs} d_P^2}{D_{eff} C_{Sj}} \left(\frac{n+1}{2} \right) < 0.1 \quad (4.10)$$

Transmisión de calor externa:

$$|\beta_{ex} \gamma Ca| = \left| \frac{K_G(-\Delta H)C_G}{hT_G} \right| \frac{E_a}{RT_G} Ca < 0.05 \quad (4.11)$$

Transmisión de calor interna:

$$|\beta_{in} \gamma_S \eta \phi^2| = \left| \frac{D_{eff}(-\Delta H)C_{Sj}}{\lambda_{eff}T_S} \right| \frac{E_a}{RT_S} \eta \phi^2 < 0.05 \quad (4.12)$$

Se ha comprobado que las expresiones anteriores se cumplen para las temperaturas y propiedades de los catalizadores y reactivos empleados. Las distintas propiedades físicas y de transporte se han calculado utilizando las expresiones presentadas en el anexo. La conductividad térmica efectiva (λ_{eff}) es la conductividad térmica de las partículas porosas de catalizador, que es menor a la conductividad térmica del material sólido, debido a que la estructura de poros reduce la conductividad. En la comprobación de la ausencia de fenómenos de transporte se ha empleado un valor suficientemente bajo, 0.042 W/m K, para asegurar que el criterio se cumple en las condiciones más desfavorables.

La combustión catalítica de metano tiene lugar a temperatura elevada, por lo que es importante comprobar la ausencia de influencia de las resistencias difusionales. Dado que se han utilizado tres tamaños distintos se ha comprobado esta influencia para los tres casos y los resultados se muestran en las tablas posteriores. Sólo para la

Tabla 4.7 que muestra las condiciones para el tamaño más pequeño las condiciones se cumplen en el intervalo de temperaturas considerado para los ajustes en los experimentos, excepto a partir de 475 °C para la transmisión de materia interna, que se sobrepasa ligeramente el valor máximo de 0.1. En consecuencia, la conversión obtenida experimentalmente para dicha temperatura y superiores no se ha utilizado en el cálculo de los parámetros cinéticos intrínsecos, por verse afectada en las condiciones de los experimentos por fenómenos de resistencias difusionales. Para los otros dos tamaños se observa claramente como cumplen las restricciones asociadas y se puede concluir que hay ausencia de fenómenos de transporte debido a resistencias difusionales en los experimentos realizados. Esta diferencia con respecto al tamaño

más pequeño puede ser debida a que éste es el que posee mayor porcentaje de paladio al hacer el tamizado, lo cual afectaría a los términos cinéticos.

Tabla 4.7: Comprobación de la ausencia de fenómenos de transporte en la determinación de la cinética de combustión de metano (100-250µm).

Metano (100-250µm)				
T (°C)	Ca<0.05	$\eta \phi^2 < 0.1$	$ \beta_{ex} \gamma^E Ca < 0.05$	$ \beta_{in} \gamma^E \eta \phi^2 < 0.05$
300	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-9}$
325	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$
350	$5.8 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-8}$
375	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-8}$
400	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$
425	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$
450	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$
475	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-7}$
500	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-1}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
550	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-1}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$

Tabla 4.8: Comprobación de la ausencia de fenómenos de transporte en la determinación de la cinética de combustión de metano (250-355µm).

Metano (250-355µm)				
T (°C)	Ca<0.05	$\eta \phi^2 < 0.1$	$ \beta_{ex} \gamma^E Ca < 0.05$	$ \beta_{in} \gamma^E \eta \phi^2 < 0.05$
300	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$9.9 \cdot 10^{-9}$
325	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-8}$
350	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-8}$
375	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-8}$
400	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$
425	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$
450	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-7}$
475	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-7}$
500	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$
550	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$

Tabla 4.9: Comprobación de la ausencia de fenómenos de transporte en la determinación de la cinética de combustión de metano (355-500 μ m).

Metano (355-500 μ m)				
T (°C)	Ca<0.05	$\eta \phi^2 < 0.1$	$ \beta_{ex} \gamma^E Ca < 0.05$	$ \beta_{in} \gamma^E \eta \phi^2 < 0.05$
300	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-5}$	$9.2 \cdot 10^{-8}$
325	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-8}$
350	$6.1 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-8}$
375	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-8}$
400	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$
425	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$
450	$9.9 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-7}$
475	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$9.9 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-7}$
500	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
550	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$

Considerando las tablas superiores y la Figura 4.14, se puede ver como para el tamaño más pequeño que presenta una mayor cantidad de paladio, se puede observar en las curvas de ignición como el modelo no predice correctamente los resultados experimentales a partir de 475°C debido a la presencia de resistencias difusionales como ha sido confirmado. Esto se puede explicar considerando que tanto los efectos difusionales como térmicos se acentúan en la zona de alta temperatura y teniendo en cuenta también que el tamaño más pequeño presenta mayor cantidad de paladio, esto podría generar una mayor liberación de energía que no puede ser asimilada por el horno del reactor de lecho fijo, de manera que no es posible mantener el lecho isotérmico y aparecen efectos difíciles de modelizar.

En conclusión, el conocimiento de la cinética química de una reacción es esencial para el diseño de reactores. En el caso particular de los RCFI, la cinética de reacción no solo determina la conversión de metano, sino que también los perfiles de temperatura en el reactor, condicionando el intervalo de operación estable del mismo. Por este motivo, antes de usar un modelo de simulación de RCFI, se debe determinar correctamente la cinética de la reacción tal y como se ha hecho en este apartado. En el caso tratado, se debe mencionar que la constante cinética ha sido calculada por masa de paladio y para resolver el modelo planteado para el RCFI, se debe aplicar el porcentaje de paladio del monolito molido (0.39%) para poder desarrollar adecuadamente el modelo de las simulaciones. Por ello, el factor pre-exponencial para

el monolito será de 1.34 mol/kg monolito s Pa, que será el valor que se utilizará en el modelo.

4.2.2. Experimentos preliminares en el reactor de flujo inverso

La puesta a punto del reactor de flujo inverso se ha llevado a cabo por medio de la realización de diversos experimentos preliminares, todos ellos sin reacción. Los experimentos preliminares consisten en precalentamientos y enfriamientos con entrada continua de aire e inversión periódica del sentido de flujo de la alimentación. El objetivo es evaluar el grado de adiabaticidad que se alcanza en el reactor, mejorando en lo posible el funcionamiento del horno. En el capítulo 3.3 se realiza una descripción detallada de las precauciones que es preciso tomar para lograr un correcto funcionamiento del horno.

La Figura 4.16 muestra el perfil de temperatura del interior del reactor en el estado estacionario, al final de un experimento de precalentamiento. Este experimento consiste en hacer pasar una corriente de aire que entra por la parte superior al reactor de flujo inverso. Se conecta la resistencia que se encuentra en esta parte y mediante dicha resistencia se calienta la alimentación al reactor y de esta forma que se van precalentando los lechos que se encuentran en el interior del reactor. Un experimento se ha realizado mediante el sistema dinámico de compensación descrito en el apartado 3.3 mientras que otro experimento se ha llevado a cabo sin el mismo. Cuando se utiliza el horno equipado con el sistema dinámico de compensación de las pérdidas de calor, el comportamiento del reactor es prácticamente adiabático, como indica un perfil casi plano de temperatura, mientras que sin este sistema se observa como es imposible conseguir el comportamiento adiabático deseado.

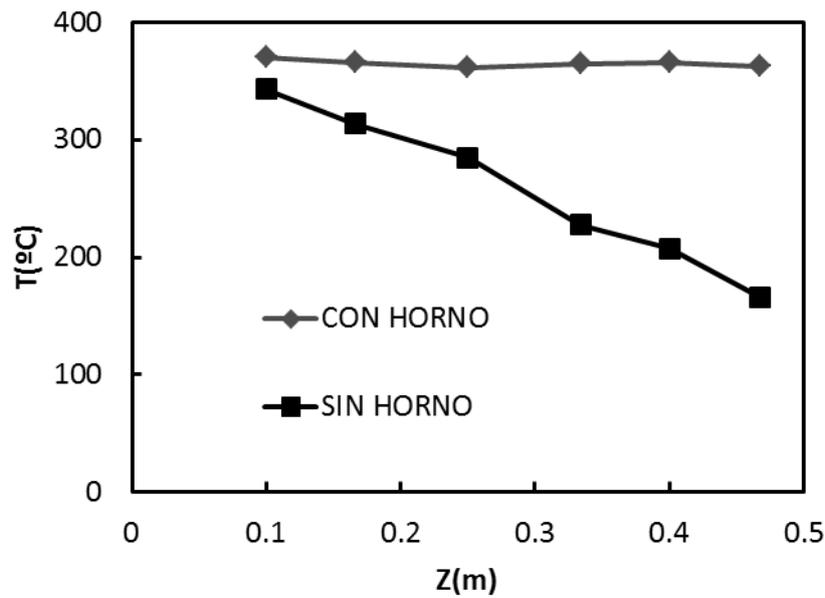


Figura 4.16: Perfil de temperatura al finalizar el precalentamiento. $Q_{G0} = 15$ NL/min.

Sin embargo, la temperatura del primer termopar ($z = 0.05$ m) es ligeramente superior a la del resto del lecho, lo que podría significar que en esa zona se producen pérdidas netas de calor desde el interior del reactor al exterior. Pero, dada la ausencia tales desviaciones de la adiabaticidad en el resto del lecho, es más lógico atribuir este fenómeno a una perturbación de la resistencia eléctrica de precalentamiento, ya que es un gran foco de calor situado pocos centímetros por encima y a una temperatura de 550°C , superior a la temperatura de precalentamiento. Como la resistencia de precalentamiento no está conectada durante el experimento de flujo inverso, esta perturbación no afectaría a dichos experimentos. La Figura 4.16 también muestra como la temperatura decrece considerablemente a lo largo del reactor cuando se desconecta el horno, perdiendo completamente el comportamiento adiabático.

Una vez observada la importancia del horno para el comportamiento adiabático se tendrá en cuenta el experimento de precalentamiento inicial que se debe llevar a cabo hasta que todos los termopares alcancen aproximadamente la misma temperatura. Esto se consigue mediante la introducción de aire calentado gracias a la resistencia eléctrica que se encuentra en la parte superior del RFI (véase apartado 3.3.3) y el flujo entrará siempre por la parte superior. La Figura 4.17 muestra un experimento de precalentamiento completo, en el que se mide la evolución de la temperatura con el tiempo en los 5 termopares situados en el interior del reactor. Esta figura proporciona información acerca de la velocidad con la que se cede calor desde

el gas caliente entrante hacia el sólido monolítico (inerte en los extremos y catalizador en el centro). Este tipo de experimentos permite evaluar el grado de adiabaticidad cuando el reactor está sujeto a un comportamiento dinámico.

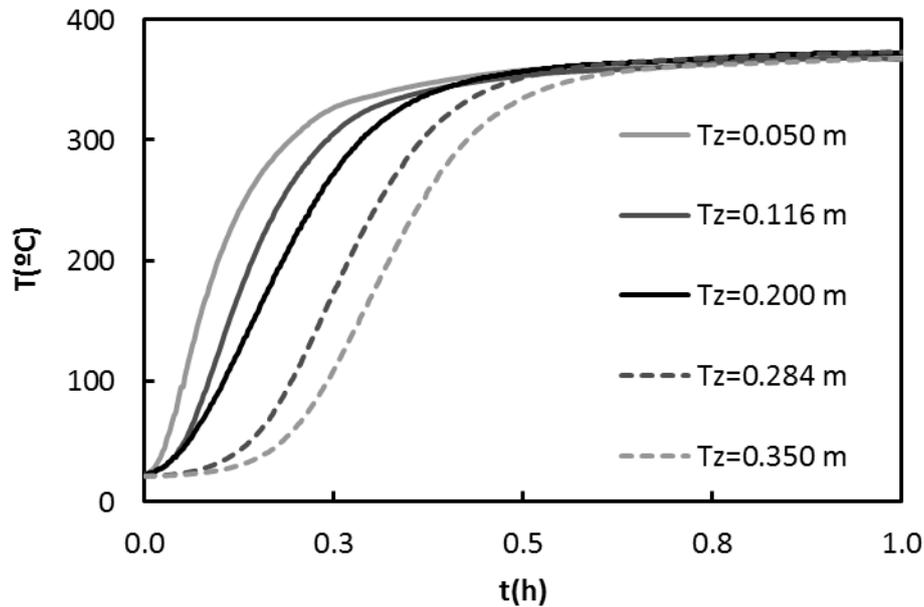


Figura 4.17: Evolución de la temperatura en los termopares situados a lo largo del lecho durante un experimento de precalentamiento. $Q_{G0} = 15$ NL/min.

Tras el precalentamiento, tal y como se ha explicado en el capítulo 3 correspondiente a la metodología, se comenzaría la parte correspondiente al flujo inverso accionando el sistema de válvulas. La Figura 4.18 muestra un experimento de enfriamiento con inversión de flujo para un tiempo de inversión de 300 s. Este experimento de enfriamiento consiste generalmente en primeramente, apagar la resistencia de precalentamiento y simultáneamente accionar el flujo inverso, introducir los caudales de metano y aire correspondientes para la concentración inicial de metano deseada y hacer pasar la corriente de salida por el analizador ABB URAS 14. En este apartado, dado que no se ha introducido metano en la alimentación para este experimento, la temperatura desciende.

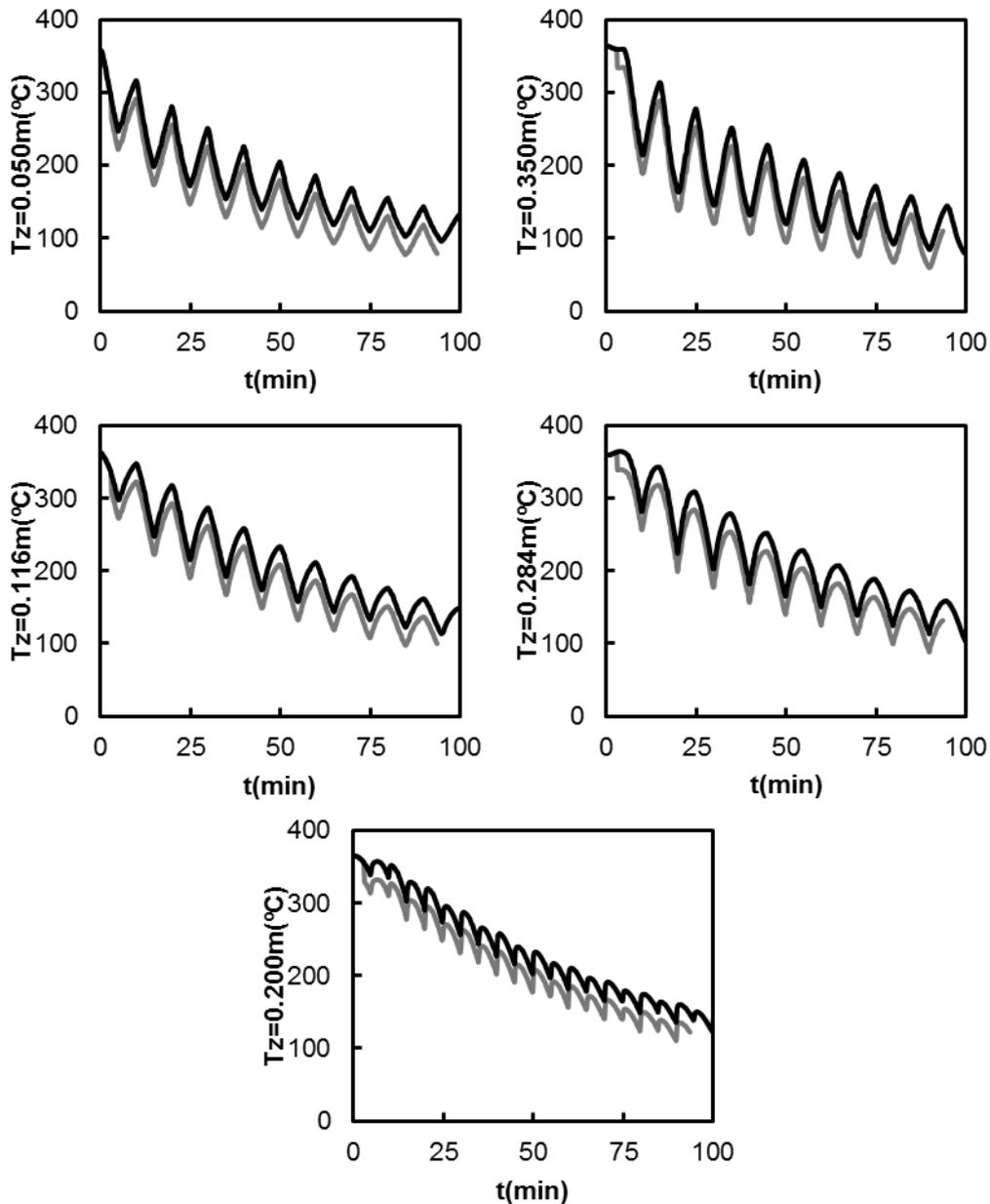


Figura 4.18: Experimento preliminar sin reacción. (—) Experimentos, (---) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$.

Observando la figura superior se puede ver como la temperatura va descendiendo ya que se trata de un ensayo sin reacción y se puede ver un característico descenso de temperatura en forma de dientes de sierra, que se deben al flujo inverso. Además, debido a esto, se puede deducir que la evolución es simétrica respecto del centro del lecho y para que se vea claramente se han representado las dos figuras siguientes en las que se representan conjuntamente las temperaturas simétricas con respecto del centro del lecho total en el interior del reactor.

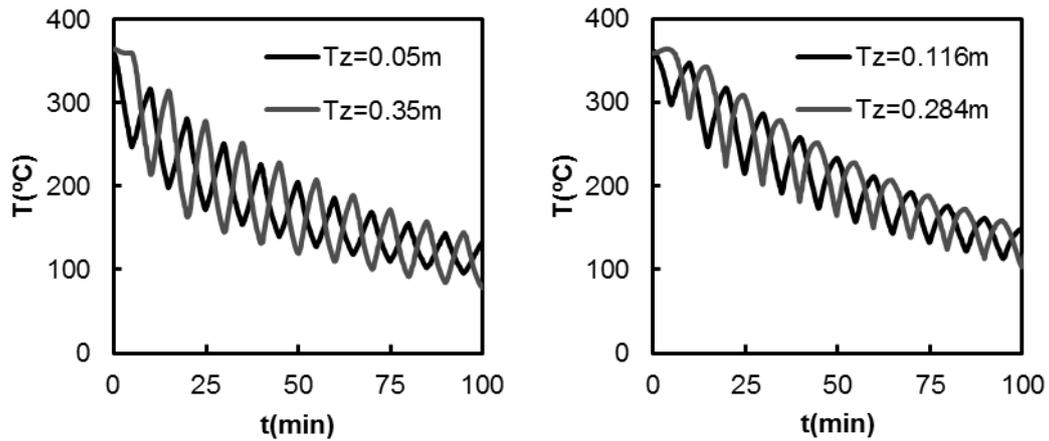


Figura 4.19: Simetría de los termopares respecto del centro del reactor. $Q_{GO} = 15 \text{ NL/min}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$.

Observando las figuras superiores, se puede ver como los perfiles de temperatura medidos por los termopares que se encuentran a la misma distancia del termopar central que se encuentra en zona catalítica, son semejantes pero desfasados en el tiempo justamente el tiempo de inversión del ensayo. Esta correspondencia existe entre $T_{z=0.050\text{m}}$ y $T_{z=0.350\text{m}}$, y también entre $T_{z=0.116\text{m}}$ y $T_{z=0.284\text{m}}$. Este comportamiento es típico de RFI, de manera que, los perfiles de temperatura frente al tiempo serían semejantes para las posiciones situadas a la misma distancia de la zona catalítica central debido a que al ser la zona

En la Figura 4.18 se incluyeron también los resultados del programa de simulación descrito en el capítulo 3.5 para condiciones adiabáticas. Cualquier discrepancia es indicativa de desviaciones del horno respecto de la adiabaticidad. Como se observa, las temperaturas medidas presentan una concordancia muy buena con los resultados de las simulaciones. Esto indica que el grado de adiabaticidad alcanzado es muy alto, dado que las discrepancias son pequeñas aunque son más acusadas en la temperatura central del lecho catalítico

A continuación se han realizado experimentos de enfriamiento que consisten en que, una vez se ha alcanzado una temperatura aproximadamente constante para todas las secciones durante el precalentamiento, se desconecta la resistencia y se accionan las válvulas que permiten la inversión del sentido de flujo, de manera que, dado que sólo se introduce aire, se observará como la temperatura va descendiendo según el flujo inverso. En la Figura 4.20 y Figura 4.21 se muestran dos experimentos

de enfriamiento con flujo inverso para un tiempo de inversión de 450 y 600 s respectivamente.

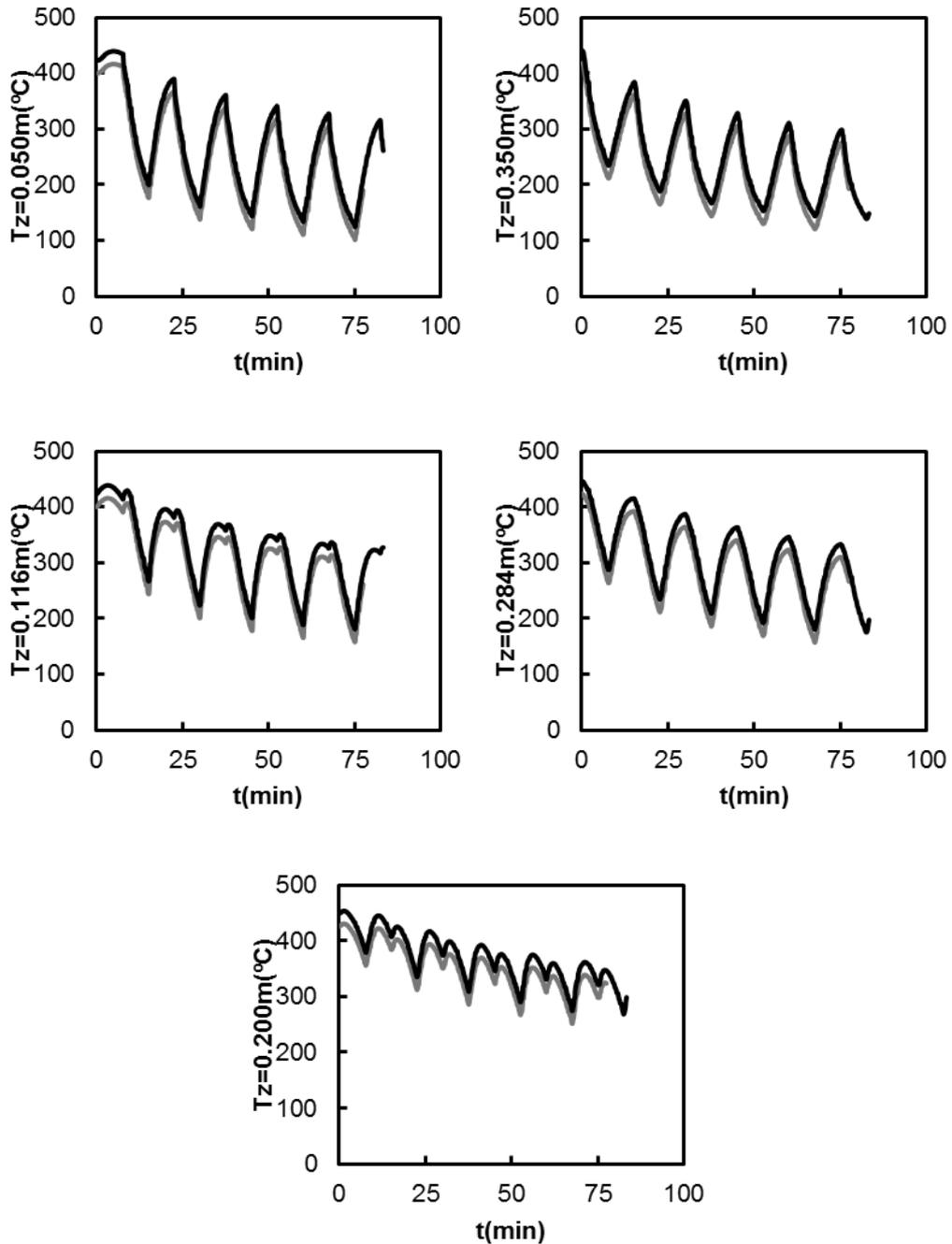


Figura 4.20: Experimento preliminar sin reacción. (—) Experimentos, (---) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$.

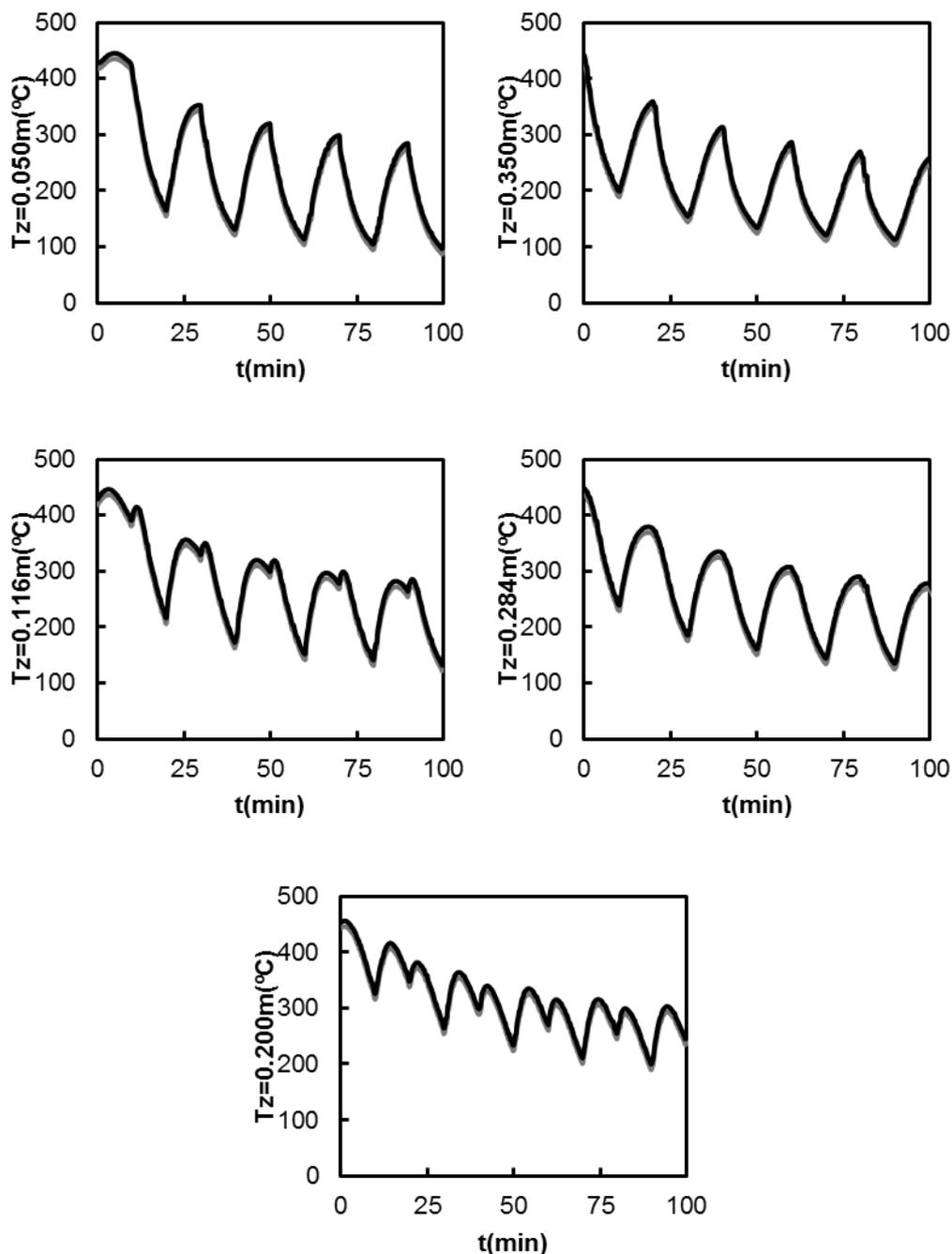


Figura 4.21: Experimento preliminar sin reacción. (—) Experimentos, (---) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$.

Se puede ver que existen pequeñas diferencias entre las figuras, ya que hay una mayor separación de los picos por ser mayor el tiempo de inversión, y se observa también una caída más rápida de la temperatura, y mayor correspondencia entre experimentos y simulaciones, lo que sugiere un comportamiento mucho más cercano al adiabático. Esto puede ser debido a la dinámica del horno para calentar y enfriar el

aire en la sección exterior ya que al tener un tiempo de inversión mayor, el sistema tiene más tiempo para trabajar suficientemente rápido como para mantener el reactor completamente adiabático, de manera que la velocidad de compensación dinámica de las pérdidas de calor del horno se asemeja a la velocidad con la que se mueve el frente de temperatura en el interior del reactor.

En base a los experimentos preliminares se puede concluir que el reactor tiene un comportamiento adiabático cuando se opera en condiciones similares a las estudiadas (Tiempo de inversión entre 200 y 600 s y caudales de 15 NL/min). Por ello, en los experimentos con reacción que se llevarán a cabo en los próximos capítulos en condiciones similares, se podrá considerar un comportamiento adiabático y por tanto análogo al de reactores a escala industrial de mayor tamaño.

4.2.3. Combustión catalítica de metano en el reactor de flujo inverso

4.2.3.1. Consideraciones previas

En esta sección se presentan los principales resultados obtenidos con el RFI para la combustión de metano. Los experimentos realizados han tenido por objetivo el estudio de la influencia de tres importantes variables de operación del reactor: el flujo total de gas (Q_{G0}), la concentración de metano en la alimentación (y_{G0}), o su equivalente, el incremento de temperatura adiabática de la alimentación (ΔT_{ad}), y el tiempo de inversión (t_{sw}). En concreto, se han considerado dos flujos totales de gas, 15 y 30 NL/min. Por su parte, el tiempo de inversión se ha variado en el intervalo de 50 a 600 s. Finalmente, se ha trabajado con ΔT_{ad} de 50 a 150°C, que se corresponden con una concentración de metano de 1800 a 5400 ppm. Este intervalo de concentraciones de metano son típicos de los venteos de las minas de carbón que son el objeto de estudio en esta tesis (Su et al., 2005; Su y Agnew, 2006; Díaz et al, 2012). Considerar el rango de valores más habitual para los venteos es fundamental para poder aplicar el estudio a los casos reales.

Además, dado que se han elegido amplios rangos de valores para diferentes parámetros, el intervalo de condiciones de operación del RFI estudiado experimentalmente es muy amplio, lo que permite extraer importantes conclusiones acerca del comportamiento de este tipo de reactores.

Ahora se analizará un ensayo en particular a modo de ejemplo. Los resultados obtenidos correspondientes a la evolución de la temperatura con el tiempo en los cinco termopares a lo largo del reactor se pueden ver en la Figura 4.22.

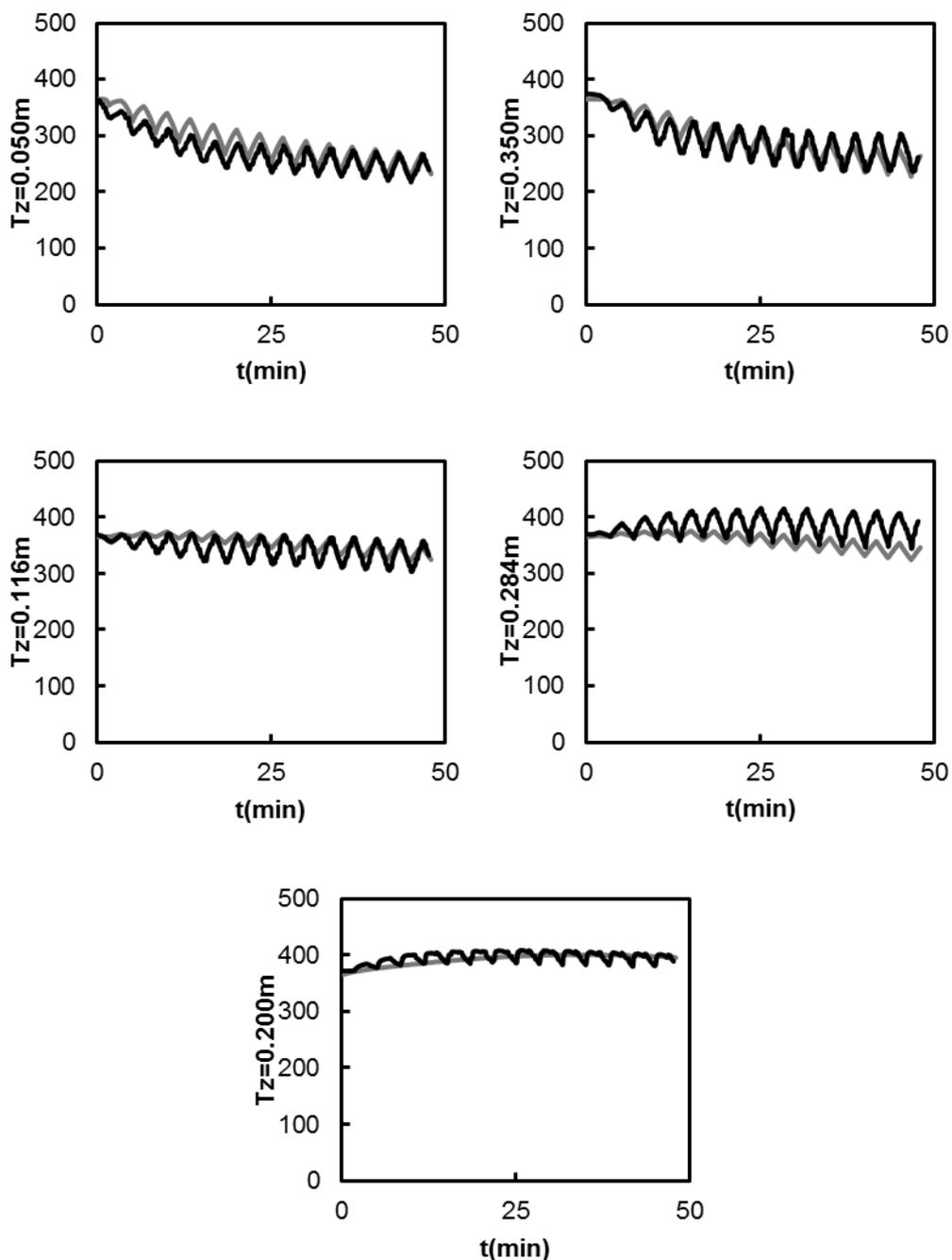


Figura 4.22: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

Se observa cómo se mantiene la simetría entre los termopares que se encuentran a la misma distancia del centro del reactor, es decir, la correspondencia

entre $z=0.050$ m con $z=0.350$ m y $z=0.116$ m con $z=0.284$ m. Debido a la inversión del sentido de flujo se puede ver también la forma con dientes de sierra para todos los perfiles, dado que para por ejemplo la posición $z=0.050$ m, si la entrada es inferior el perfil de temperatura va ascendiendo ya que la alimentación se va calentando por transmisión de calor con el lecho inerte, mientras que cuando la entrada es superior, estas posición se convierte en salida del lecho y por ello, la temperatura va disminuyendo y de ahí la forma de dientes de sierra.

A continuación se muestran en la siguiente figura los perfiles de temperatura a lo largo del reactor para el semi-ciclo directo del ciclo 5 al principio (3000 s), mitad (3150 s) y final de semiciclo (3300 s). En ella se puede ver cómo va avanzando de izquierda a derecha en la gráfica el perfil de temperatura a lo largo del reactor durante el semi-ciclo directo, de manera que al invertir el sentido de flujo, se haría retroceder este perfil de derecha a izquierda, de forma que la zona de máxima temperatura donde tiene lugar la reacción de combustión se mantiene siempre en la zona catalítica central del reactor. Se puede ver cómo va cambiando la temperatura de los lechos inertes para este semi-ciclo directo, ya que si se considera el lecho de la izquierda, se puede ver cómo se va enfriando el lecho dado que se está cediendo calor para que se precaliente la alimentación y cómo el frente de reacción al irse desplazando a la derecha del reactor, también se va desplazando el perfil temperatura hacia la derecha. Por otro lado, si se considera el lecho inerte de la derecha, se puede ver cómo su temperatura va en aumento, debido a que se está calentando este lecho por transmisión de calor entre los gases de salida del reactor y el propio lecho, dado que este lecho servirá de precalentamiento de los gases de entrada del semi-ciclo indirecto inmediatamente posterior.

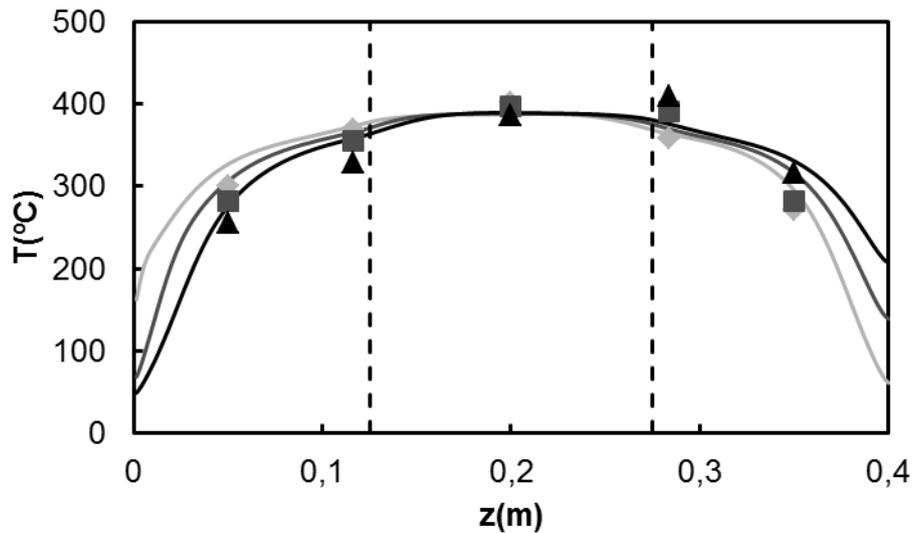


Figura 4.23: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

En lo que respecta a la concentración de metano, éste se analiza en continuo a la salida del reactor, lo que permite registrar rápidamente cambios en la conversión. Así, tal como se observa en todas las figuras de la evolución de la concentración a la salida, se detectan unos aumentos repentinos en la concentración de salida del reactor (ver Figura 4.24 a modo de ejemplo). Estos picos tienen lugar en el momento en que se realiza la inversión del sentido de flujo de la alimentación, y se deben al fenómeno conocido como *wash-out* (Fissore et al., 2005; Marín et al, 2009a). Dicho fenómeno consiste en la emisión del metano no reaccionado que se encuentra en el lecho inerte y en las tuberías situadas entre el reactor y las válvulas de inversión, cuando se hace cambiar el sentido de flujo de la alimentación. La cantidad de metano que abandona el reactor sin reaccionar de esta forma es muy baja, por lo que la conversión global apenas se reduce. Solo en los casos en los que el tiempo de inversión es muy bajo, puede contribuir de forma significativa a la misma, por lo que Matros y Bunimovich (1995) recomiendan un tiempo de inversión mínimo de 180 s. Se debe mencionar que el modelo que se ha descrito en el apartado 3.4 (Figura 4.24, línea gris) tiene en cuenta este fenómeno pero sólo considerando la cantidad de metano invertida en los lechos. Esto quiere decir que cuando se realiza la inversión de flujo, el metano contenido en el lecho inerte que pasa a ser de salida cuando antes era de entrada y todo el metano contenido en la red de tuberías que llega hasta ese lecho son arrastrados hacia la salida y conforman el mencionado efecto *wash-out*, pero el modelo sólo consideraría el metano presente en ese lecho que representaría

solamente el 10 – 15 % del total y, por lo tanto, no predice estos picos tan abruptos aunque sí la tendencia.

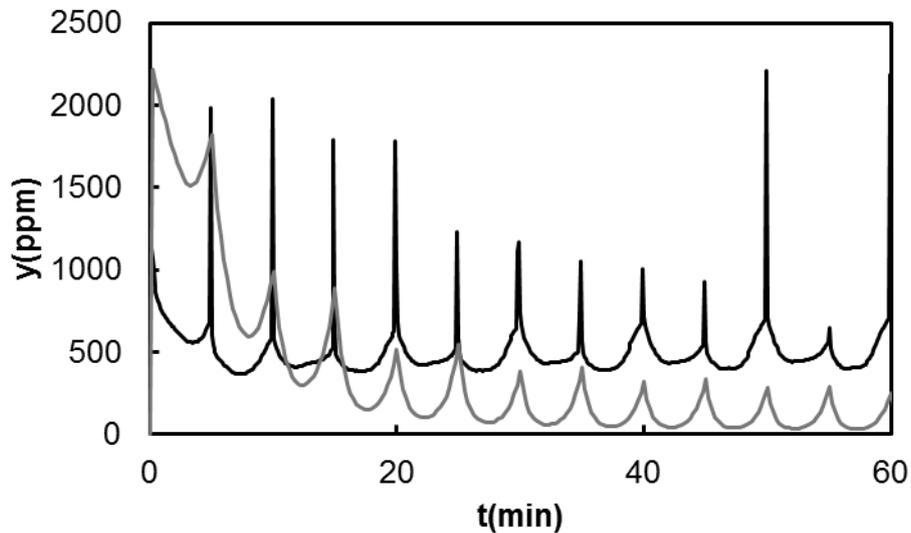


Figura 4.24: Concentración de metano a la salida del reactor. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

Los resultados experimentales se han acompañado de los correspondientes resultados obtenidos por simulación utilizando el modelo matemático para RFI monolíticos descrito en el apartado 3.4. Tal como se había explicado en dicho apartado, la baja transmisión de calor en la dirección radial que presentan los lechos monolíticos, elimina la influencia de la pared, aun para reactores de pequeño diámetro (Chen et al., 2008). Se puede concluir a la vista de las figuras que el modelo predice correctamente los experimentos realizados aunque si se debe mencionar que se observan pequeñas discrepancias con respecto a los datos experimentales en las zonas de alta temperatura. Esto puede ser debido a pequeñas desviaciones del comportamiento adiabático debido al sistema de compensación. Particularmente en la sección central, el horno del sistema de calefacción está rodeado por dos secciones de menor temperatura, lo cual puede favorecer que se transmita cierta cantidad de calor entre las secciones y sea más difícil alcanzar la adiabaticidad.

En el anexo A.3 aparecen detalladamente todas las gráficas correspondientes a estos experimentos y a continuación se realiza un estudio sistemático de la influencia de las variables de operación más importante que son la concentración inicial de metano, el tiempo de inversión y el caudal.

Para los diferentes experimentos llevados a cabo, se debe tener en cuenta que según las condiciones de operación de los mismos, esto puede dar lugar a que se alcance el estado pseudo-estacionario y, por lo tanto el experimento sea estable y el se produzca la extinción del reactor. Sin embargo, cuando las condiciones de operación no sean suficientes, la temperatura en las diferentes secciones irá descendiendo poco a poco y el reactor se extinguirá, dando lugar a un experimento considerado inestable que no alcanzará o no será capaz de mantener el estado pseudo-estacionario.

4.2.3.2. Influencia de la concentración de metano en la alimentación

La variación de la concentración de metano en la alimentación se relaciona linealmente con la variación de temperatura adiabática con una relación 27.7°C/1000 ppm para el metano. Para determinar la influencia de la concentración, se han mantenido constantes las otras variables de operación en estudio, que son el flujo total de gas (15 NL/min) y el tiempo de inversión (100 s y 300 s). En la Tabla 4.10 se muestra un resumen de los experimentos, así como las figuras del Anexo A.3 con las que se corresponden.

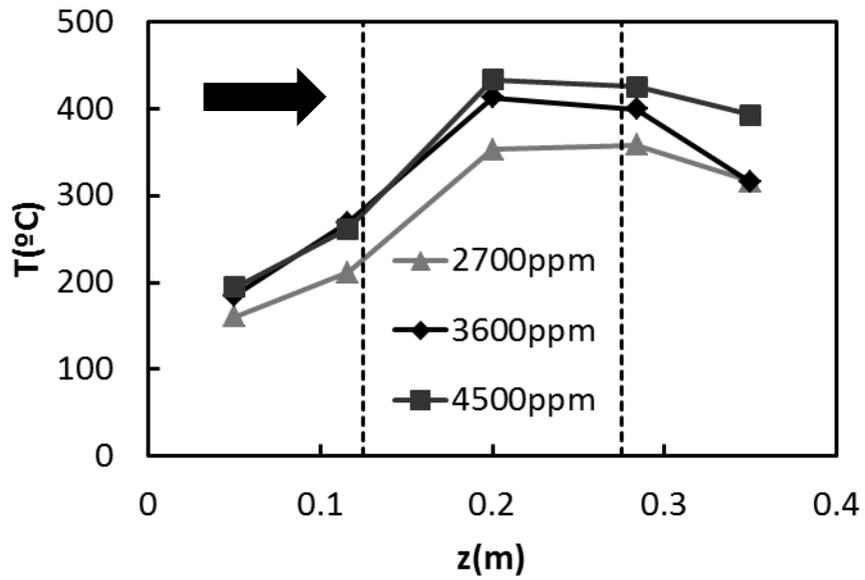
Tabla 4.10: Resumen de experimentos para el estudio de la influencia de la concentración de metano en la alimentación.

ID	Q_{G0} (NL/min)	t_{sw} (s)	y_{G0} (ppm)	Figuras del Anexo A.3
1	15	300	3600	Figura A.2 a Figura A.4
3	15	300	4500	Figura A.8 a Figura A.10
9	15	300	2700	Figura A.26 a Figura A.28
6	15	100	3600	Figura A.17 a Figura A.19
7	15	100	2700	Figura A.20 a Figura A.22
10	15	100	1800	Figura A.29 a Figura A.31
11	15	100	4500	Figura A.32 a Figura A.34

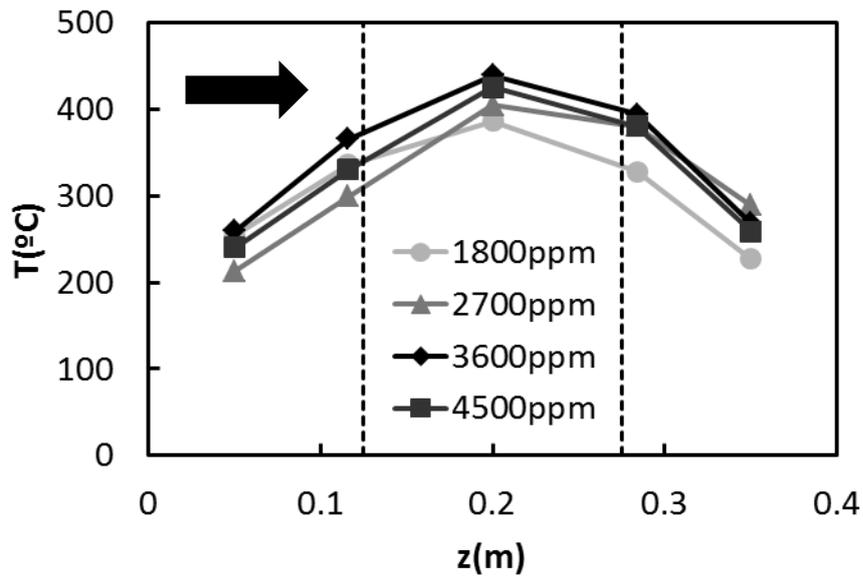
Al comparar entre si los experimentos para distintas concentraciones de metano en la alimentación, se observa que el estado pseudo-estacionario (experimento estable) se alcanza más rápidamente cuanto menor sea la concentración. La evolución de la temperatura con el tiempo en los 5 termopares de medida muestra una tendencia típica de los RFI, con oscilaciones periódicas, tanto

más grandes cuanto más alejado se encuentra el termopar del centro del reactor. Para los experimentos con alta concentración de la alimentación se observa que la mayor acumulación de calor en el lecho catalítico eleva la temperatura en dicha zona, cambiando la forma de las oscilaciones. El motivo es que una mayor cantidad de calor liberada produce unos perfiles de temperatura con una temperatura mayor en la zona catalítica. En otros RFI se podría observar una zona de meseta en la zona central pero dada la longitud total del reactor y la fracción de lecho catalítico no se aprecia este efecto si no que se puede ver un pico de temperatura, tal como se observa en la Figura 4.25. Esta figura muestra los perfiles a un tiempo de 3000 s al final de un ciclo con flujo de izquierda a derecha y se han comparado para similares concentraciones iniciales de metano dos tiempos de inversión: 100 y 300 s.

La Figura 4.25 permite realizar una comparación más directa de los perfiles de temperatura para los experimentos considerados en este apartado. Al liberarse más calor por una mayor concentración de metano, para un mismo tiempo de inversión, el calor adicional no se drena y, en consecuencia la temperatura sube por encima de la temperatura de precalentamiento y por ello, a mayor concentración inicial de metano, más tiene que subir la temperatura y se tarda más en alcanzar el estado pseudo-estacionario. Se observa también claramente que los perfiles disminuyen para bajas concentraciones de metano en la alimentación, mientras que para altas concentraciones se forma un aparente perfil parabólico con el vértice para la temperatura máxima. Este efecto es más visible según los perfiles de la Figura 4.25. Además, cuanto mayor es la concentración de metano, mayor es la temperatura máxima de la zona catalítica, ya que se libera más calor por la reacción en el interior del reactor. Esto se traduce en una mayor estabilidad relativa del reactor.



(a)



(b)

Figura 4.25: Perfiles de temperatura al final de un semi-ciclo directo para distintas concentraciones iniciales de metano. $Q_{G0} = 15$ NL/min; (a) $t_{sw} = 100$ s; (b) $t_{sw} = 300$ s.

4.2.3.3. Influencia del tiempo de inversión

El tiempo de inversión es una de las variables de operación más importantes de los RFI. Si el incremento de temperatura adiabática de la alimentación es bajo o el flujo total de gas alto, se debe trabajar con un tiempo de inversión pequeño con objeto de atrapar la mayor cantidad posible del calor de reacción en el lecho y evitar así la

extinción del reactor. Por el contrario, cuando se desea que la temperatura máxima no supere un determinado valor, por ejemplo para evitar dañar el catalizador por desactivación térmica, el tiempo de inversión debe aumentar si la concentración de metano en la alimentación es baja. Los experimentos realizados han analizado la influencia del tiempo de inversión en el comportamiento del reactor, tal como se muestra en la Tabla 4.11.

El primer grupo de experimentos, realizados para $\Delta T_{ad} = 100^\circ\text{C}$ (3600 ppm), muestra como para tiempos de inversión bajos se obtienen experimentos que logran alcanzar el estado pseudo-estacionario comentado anteriormente, pero al elevar el tiempo de inversión ya es más difícil conseguir que se mantenga dicho estado pseudo-estacionario y entonces, se produce la extinción del reactor. Por ello, se ha trabajado con tiempos de inversión de 100, 200 y 300 s. Al comparar la evolución de la temperatura con el tiempo en los 3 experimentos estables, se observa como la temperatura en los termopares de las posiciones centrales (0.116, 0.200 y 0.284 m). oscila muy poco. Ello se debe a que para dichos tiempos de inversión, la supuesta meseta o pico de alta temperatura nunca abandona el lecho catalítico, como se observa en la Figura 4.26 para los perfiles de temperatura. La Figura 4.26a permite comparar entre sí los perfiles al final de un semi-ciclo directo para los cuatro tiempos de inversión considerados: 100, 200 300 y 600 s. Como se observa, el aumento del tiempo de inversión desplaza el perfil de temperaturas al final del semi-ciclo a la derecha (en el sentido del flujo). Sin embargo, el valor de la temperatura máxima solo cambia ligeramente, lo que significa que la mayor cantidad de calor retenida en el reactor para tiempos de inversión bajos se reparte rápidamente a lo largo del lecho catalítico. Se puede ver claramente como el perfil correspondiente al tiempo de inversión de 600 s corresponde a un experimento no estable, es decir que no alcanza el estado pseudo-estacionario y se apaga, por ello, su perfil es distinto.

Tabla 4.11: Resumen de experimentos para el estudio de la influencia del tiempo de inversión.

ID	Q_{G0} (NL/min)	t_{sw} (s)	y_{G0} (ppm)	Figuras del Anexo A.3
5	15	100	3600	Figura A.14 a Figura A.16
13	15	200	3600	Figura A.38 a Figura A.40
1	15	300	3600	Figura A.2 a Figura A.4
12	15	600	3600	Figura A.35 a Figura A.37
11	15	100	4500	Figura A.32 a Figura A.34
14	15	200	4500	Figura A.41 a Figura A.43
3	15	300	4500	Figura A.8 a Figura A.10
4	15	600	4500	Figura A.11 a Figura A.13

Los experimentos realizados para un incremento de temperatura adiabática de 125°C (4500 ppm), presentan un comportamiento similar al anterior grupo de experimentos. La principal diferencia está en que la temperatura máxima del reactor es mayor, pasa de unos 410°C a 450°C, como se aprecia en la Figura 4.26b. Ello se debe a la mayor cantidad de calor liberado por la reacción que se acumula en el lecho catalítico, elevando la temperatura del mismo. Los diferentes tiempos de inversión considerados también tienen el efecto de aumentar la magnitud de las oscilaciones de la temperatura en el lecho catalítico, ya que son tanto más acusadas cuanto mayor sea el tiempo de inversión.

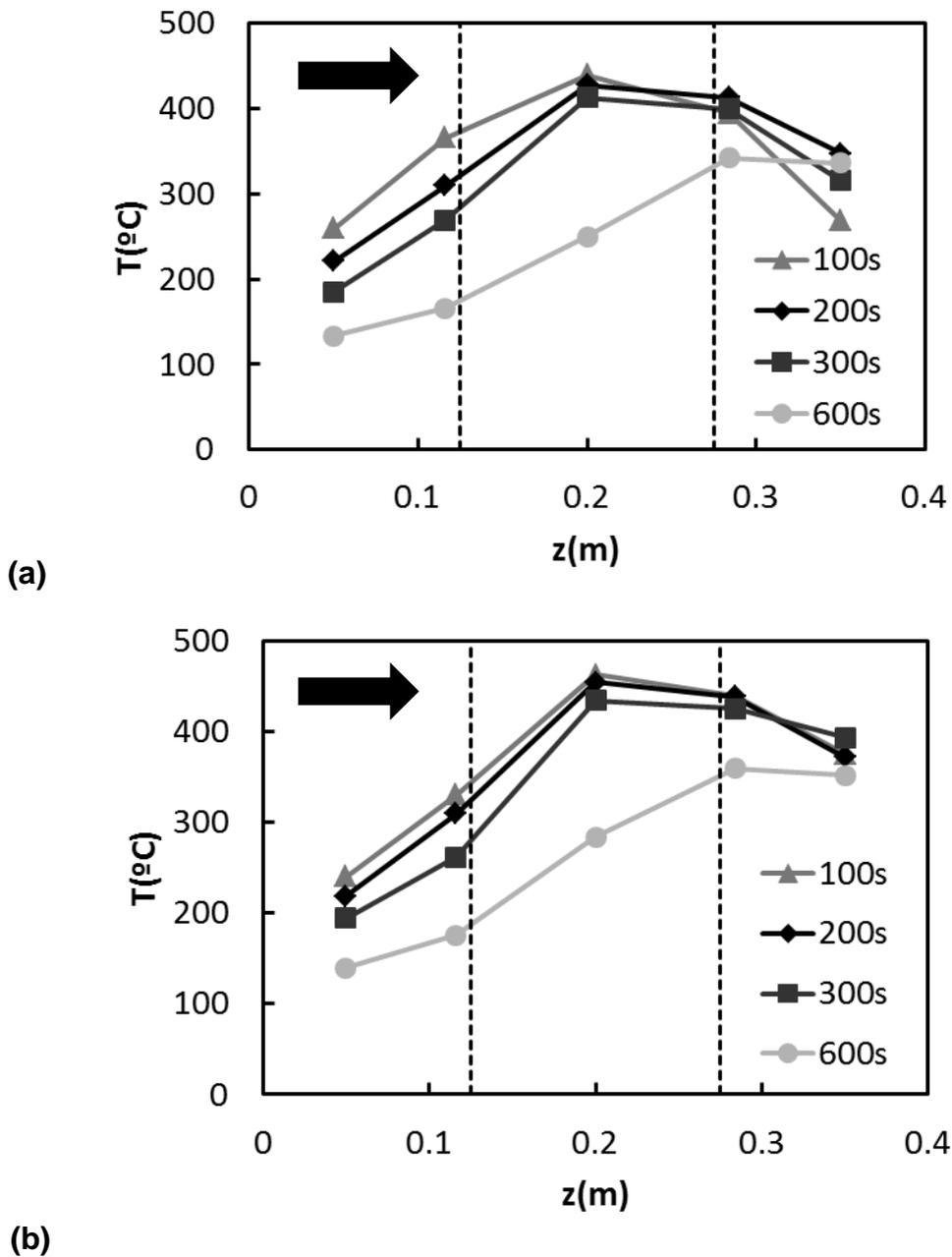


Figura 4.26: Perfiles de temperatura al final de un semi-ciclo directo para distintos t_{sw} . $Q_{G0} = 15$ NL/min. (a) $y_{G0} = 3600$ ppm, (b) $y_{G0} = 4500$ ppm.

4.2.3.4. Influencia del flujo total de gas

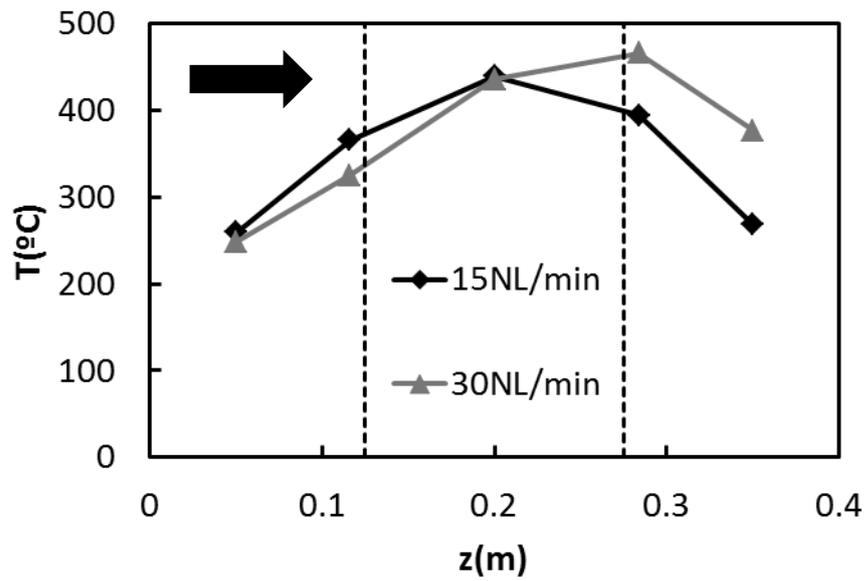
El flujo total de gas determina la velocidad superficial del gas en el reactor, y por tanto la velocidad a la que se desplaza el frente de temperatura. Este parámetro afecta también a la velocidad de transferencia de calor y materia entre el gas y el sólido. En la Tabla 4.12 se muestran los experimentos llevados a cabo con un flujo de

gas de 15 y 30 NL/min. Los experimentos con caudal alto se caracterizan en general por un desplazamiento mucho más rápido de la zona de alta temperatura del reactor, lo que obliga a trabajar con menores tiempos de inversión para mantener la ignición del reactor.

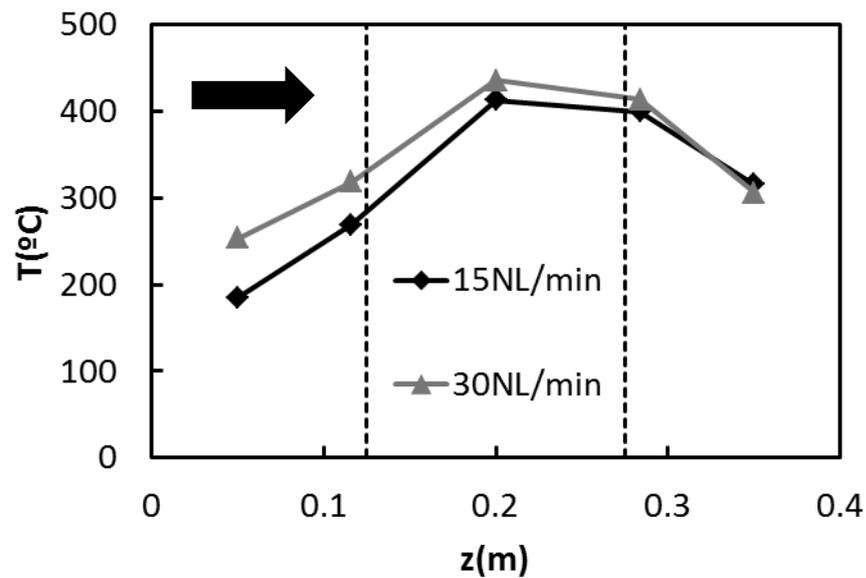
Tabla 4.12: Resumen de experimentos para el estudio de la influencia del flujo total de gas.

ID	Q_{G0} (NL/min)	t_{sw} (s)	y_{G0} (ppm)	Figuras del Anexo A.3
7	30	100	3600	Figura A.20 a Figura A.22
5	15	100	3600	Figura A.14 a Figura A.16
8	30	300	4500	Figura A.23 a Figura A.25
3	15	300	4500	Figura A.8 a Figura A.10

La Figura 4.27 compara los perfiles de temperatura en el reactor en la mitad de un semi-ciclo directo (de izquierda a derecha) para los dos flujos totales de gas considerados (15 y 30 NL/min); el tiempo de inversión y la concentración inicial de metano se han mantenido constantes. Como se observa, para un flujo de gas de 30 NL/min la temperatura del pico de alta temperatura del centro del reactor es mayor, debido a que a mayor flujo de gas mayor cantidad de calor se libera en la zona catalítica central y por ello, la temperatura asciende. Por esta misma razón, hay tan pocos experimentos estables en estas condiciones ya que regularmente la temperatura se incrementa tan abruptamente que se supera la temperatura límite de operación para el catalizador de 550-600°C.



(a)



(b)

Figura 4.27: Perfiles de temperatura al final de un semi-ciclo directo para dos flujos totales de gas. $y_{G0} = 3600\text{ppm}$; (a) $t_{sw} = 100\text{ s}$, (b) $t_{sw} = 300\text{ s}$

4.2.3.5. Estabilidad del reactor catalítico de flujo inverso

Según el estudio sistemático realizado, se podría decir que las dos variables más importantes serían el tiempo de inversión y la concentración inicial de metano. Por lo tanto, en la Figura 4.28 se ha realizado una gráfica resumen en la que se muestra la estabilidad de los diferentes ensayos llevados a cabo teniendo en cuenta

su tiempo de inversión y concentración inicial de metano. Se recuerda que un experimento estable es aquel que no se extingue. Considerando dicha gráfica se puede observar que se podría trazar una línea que delimita la estabilidad de los experimentos en función de las dos variables.

Se puede ver que a mayor tiempo de inversión es necesaria una mayor concentración inicial de metano para conseguir la estabilidad. Esto es debido a que si el tiempo de inversión es elevado (mayor que 200 s), el calor liberado en la reacción se repartirá a lo largo del reactor más rápidamente, con lo que es necesaria una mayor concentración de metano para que se libere más calor y se consiga la operación autotérmica, de manera que el ensayo no se extinga. Por otro lado, para tiempos de inversión bajos (menores de 200 s), la concentración requerida no es tan elevada para conseguir la estabilidad, pero si se observa que la diferencia entre alcanzar o no la estabilidad es más acusada por lo que de esto se puede deducir que los tiempos de inversión bajos presentan menor maniobrabilidad ante variaciones de la concentración, de forma que ante ellas, puede que el reactor se extinga.

Esto que se ha comentado anteriormente tiene importantes implicaciones en el diseño y operación de reactores de flujo de inverso a escala industrial, ya que si el reactor llegase a la extinción por fluctuaciones en la concentración de metano en la alimentación, eso supondría un coste adicional considerable. Por ello, se coincide con la bibliografía (Matros et al., 1995) en que se recomiendan siempre tiempos de inversión superiores a 200 s.

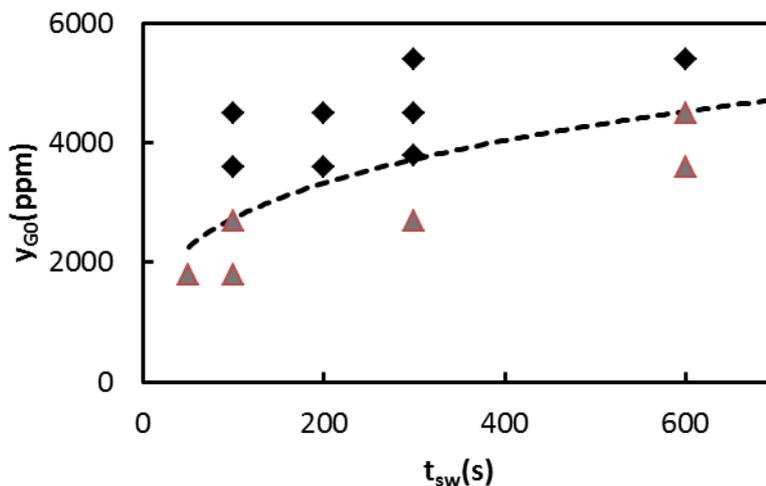


Figura 4.28: Estabilidad de experimentos. $Q_{Go} = 15$ NL/min. (◆) Estable, (▲) Inestable.

En conclusión las variables que tienen una mayor influencia en la estabilidad y diseño de los reactores de flujo inverso son el tiempo de inversión y la concentración inicial de metano. A la hora de diseñar este tipo de reactores a escala industrial es muy importante conocer los intervalos de estabilidad para estos reactores.

4.2.4. Validación del modelo para reactores de flujo inverso

Los distintos experimentos realizados con el RFI se han simulado utilizando el modelo matemático para RFI descrito en el capítulo 3.4, junto con las propiedades físicas y correlaciones para monolitos del Anexo A.2. Todas las figuras de resultados presentadas en el Anexo A.3 se han acompañado de los correspondientes resultados de las simulaciones. Las figuras correspondientes a la evolución de la temperatura en el reactor en las 5 posiciones donde se encuentran los termopares son muy útiles para verificar la validez del modelo, ya que tienen en cuenta una gran cantidad de información del experimento. En todos los experimentos se ha observado que la concordancia es claramente mejor para las temperaturas del lecho catalítico central, ya que tal como se ha explicado en el apartado 3.4, el grado de adiabaticidad alcanzado en estas zonas es más alto, tal como se observa en la Figura 4.29, elegida a modo de ejemplo. Sin embargo, en los extremos del reactor, las temperaturas experimentales son siempre superiores a las predichas por el modelo, debido a que el frente de temperatura se mueve tan rápidamente que el equipo no es capaz de conseguir un comportamiento completamente adiabático. La magnitud de estas discrepancias es diferente en cada experimento, pero en la mayoría solo tienen lugar durante una fracción de tiempo a lo largo de un ciclo. Por ello, y por tener lugar en los extremos del reactor lejos del lecho catalítico, la influencia sobre el rendimiento y la estabilidad del reactor es mínima.

La Figura 4.30 permite también evaluar el grado de concordancia entre experimentos y simulaciones a través de los perfiles de temperatura al principio, mitad y final de un ciclo directo. Se observa que se sigue una buena tendencia pero existen pequeñas discrepancias en la zona central catalítica entre experimentos y simulaciones, las cuales pueden deberse a las dificultades para conseguir la adiabaticidad en esta zona que se comentaron anteriormente o a la posible existencia de cierto flujo de alimentación que no se introduce por las celdas del monolito y no reacciona al no estar en contacto con el catalizador. Esto se relacionaría con la concentración de metano a la salida que se ha representado en la Figura 4.31 ya que

se observan discrepancias que podrían deberse a la existencia de estos canales preferenciales en los bordes del monolito o por el centro del mismo en el que se encuentra también la vaina. Estas zonas fueron cubiertas con lana de vidrio cuando se realizó la preparación inicial del reactor, pero puede haberse movido o tener pequeños recovecos por los que puede entrar cierta cantidad de flujo que justificaría esa diferencia en la concentración de metano a la salida de aproximadamente 300 ppm.

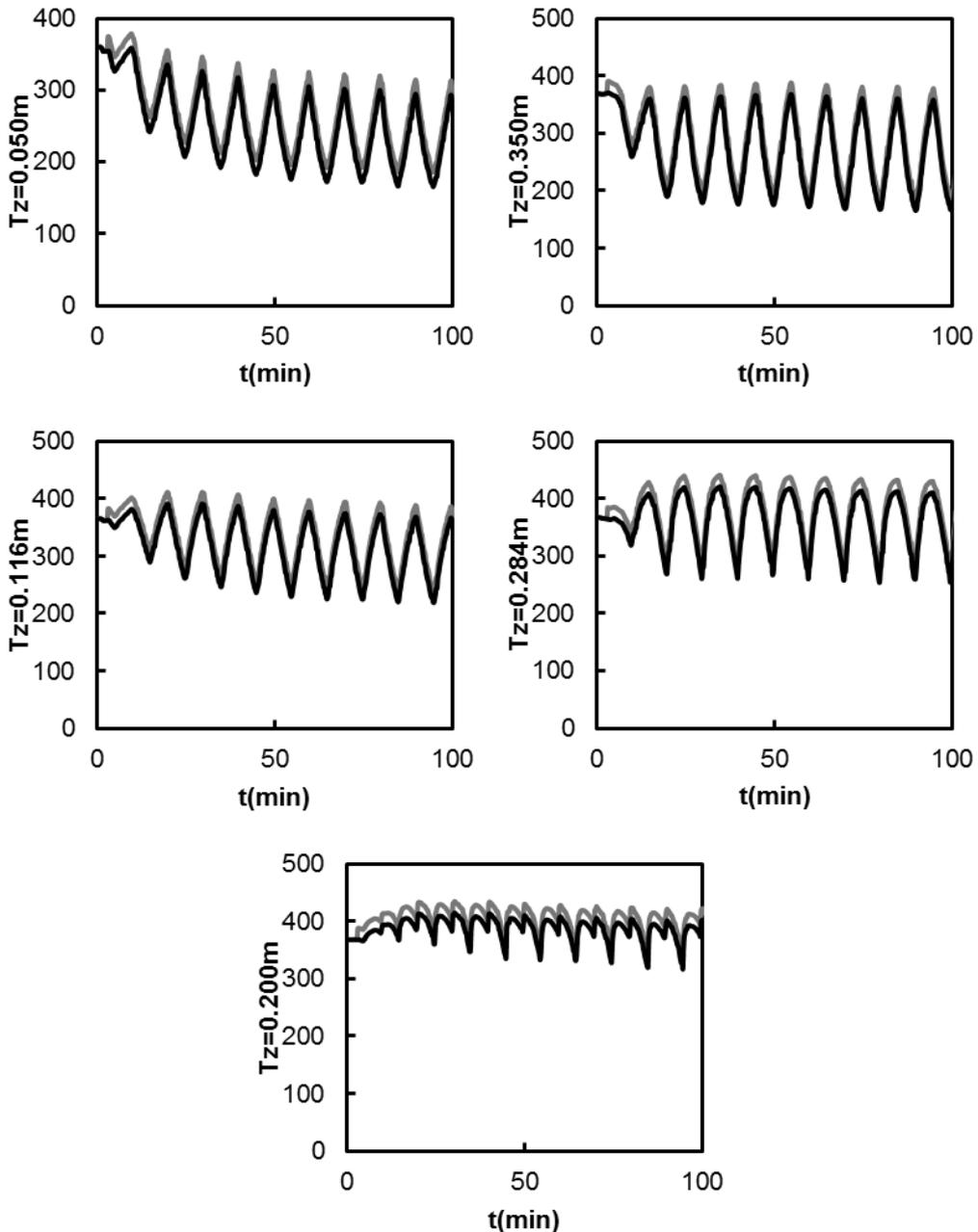


Figura 4.29: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

Las situaciones en las que es más difícil alcanzar experimentalmente un comportamiento adiabático se dan principalmente cuando se trabajan con elevados flujos de gas o tiempos de inversión. En ambos casos, el sistema de compensación dinámica de las pérdidas de calor no es capaz de ajustar la temperatura del horno suficientemente rápido, debido a que el frente de temperatura se mueve a una velocidad muy alta o de manera muy amplia a lo largo del lecho del reactor. Así, los experimentos realizados en estas condiciones hay que considerarlos con cuidado en la validación del modelo, ya que no se han obtenido en condiciones completamente adiabáticas debido a las limitaciones del equipo experimental, y son por tanto en los que se observan mayores discrepancias entre experimentos y simulaciones.

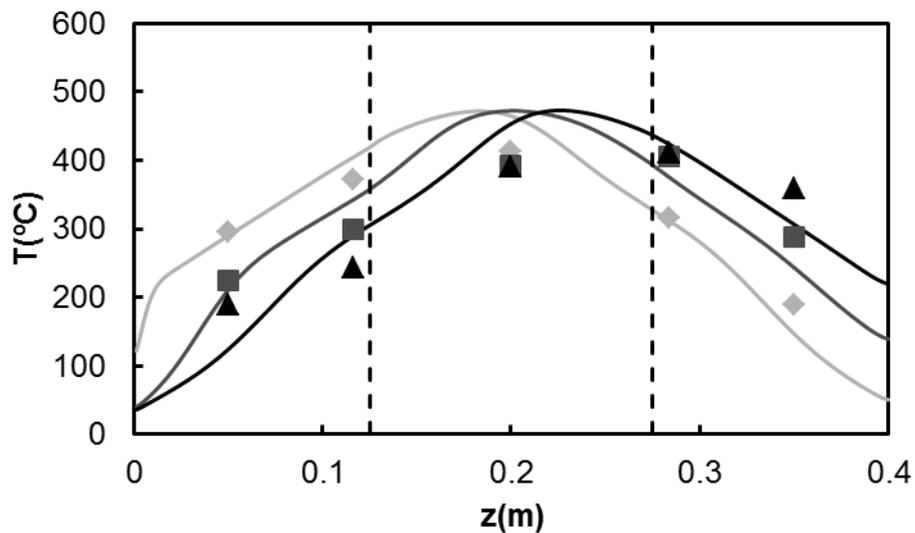


Figura 4.30: Perfiles de temperatura. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$.

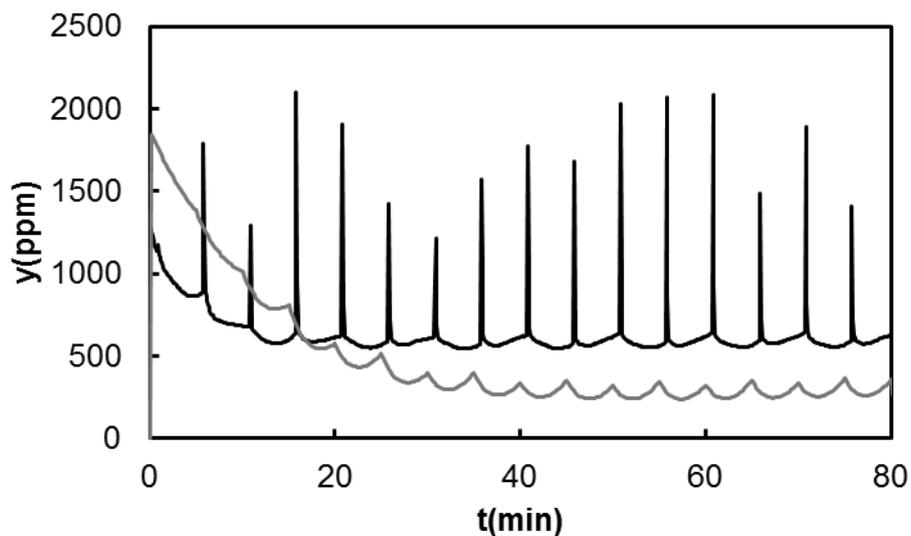


Figura 4.31: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

En general, se puede decir que la concordancia entre experimentos y simulaciones es buena. Basándose en los experimentos llevados a cabo, el modelo propuesto se considera validado para la simulación de este tipo de reactores. Por lo tanto, dicho modelo podrá ser utilizado para el estudio de la operación y estabilidad de RFI. Esto abarca una amplia gama de posibilidades que van desde simulaciones del caso tratado hasta el diseño de reactores a escala industrial junto con el correspondiente estudio de diferentes parámetros o especificaciones que pueden afectar al mismo. Con este modelo, se pueden analizar gran cantidad de variables y su efecto sin necesidad de experimentación, lo cual es un importante ahorro de dinero y tiempo.

4.3. EFECTO DE OTROS COMPONENTES DE LAS EMISIONES SOBRE LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DEL METANO

Tal y como se estudió en el apartado 4.1, la composición de los gases de ventilación es muy variada dependiendo de la mina estudiada según la Tabla 4.1 y la Tabla 4.3. Además del metano, se debe analizar si el resto de componentes de los gases de ventilación podría tener un efecto inhibitor o incluso sinérgico sobre la combustión de metano, por ello se deben seleccionar los parámetros a estudiar.

Se ha observado que la presencia de partículas en suspensión es insignificante, con lo que no se ha considerado su estudio, sin embargo se ha analizado con la HC y la HE el impacto ambiental de los gases de ventilación de las minas en el apartado 4.1, considerando las diferentes composiciones que pueden tener éstos observando la Tabla 4.3, se ha visto que en algunos casos hay cierta cantidad de CO₂ presente en el VAM. Tal y como se ha dicho anteriormente, esta tesis se ha realizado con un proyecto europeo de investigación y por ello, se dispone de información relativa a diferentes gases de ventilación, como por ejemplo en el caso de la compañía eslovena CMV que presenta una cantidad considerable de CO₂ mientras que en otras esta cantidad es mucho menor. Por ello su posible efecto debe ser analizado.

También se ha observado que los gases de ventilación presentan una humedad relativa que puede variar entre 60 y 95 % a temperatura ambiente según datos facilitados por HUNOSA. Esto se traduciría como una fracción molar de humedad que se encuentra entre 0.02 y 0.03. El posible efecto de H₂O presente en el VAM también será estudiado.

4.3.1. Cinética de la combustión catalítica de metano en presencia de dióxido de carbono

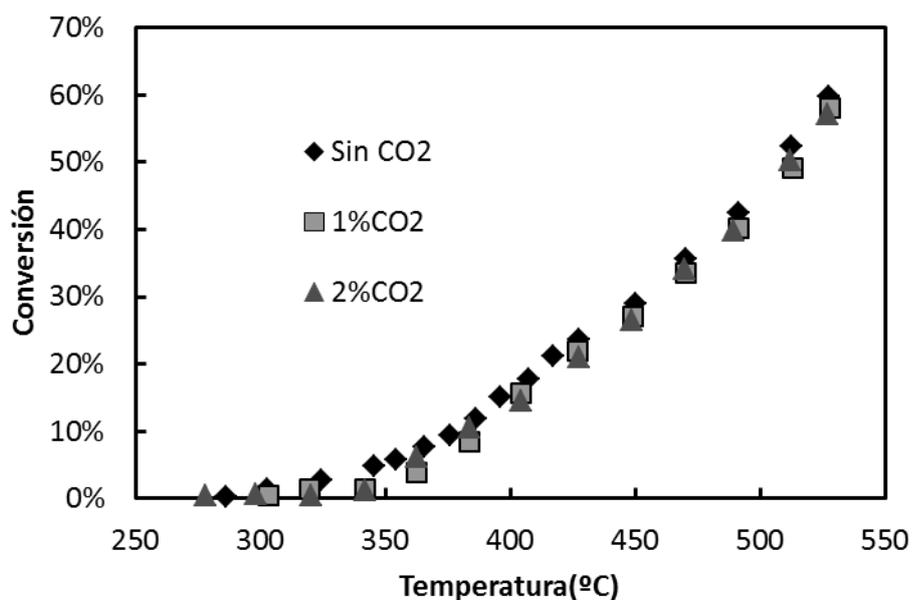
Dado que los gases de ventilación de las minas de carbón pueden poseer diferentes concentraciones de dióxido de carbono se ha considerado estudiar su posible efecto. Según la bibliografía, el efecto del CO₂ en la combustión de metano con catalizadores de paladio es un efecto inhibitor muy leve que sólo aparece a bajas conversiones y bajas temperaturas y menciona además que podría ser considerable despreciable (Burch et al., 1995). De todas formas, se llevará a cabo el estudio para verificar su posible efecto.

Primeramente se han realizado ensayos cinéticos en las condiciones que se muestran en la Tabla 4.13 para obtener las curvas de ignición con dos concentraciones de CO₂ (1% y 2%) y comparar los resultados con la cinética ya obtenida sin el mismo.

Tabla 4.13: Condiciones de operación para el CO₂.

Propiedad	Metano
Catalizador (100-255µm)	Pd /Cordierita
Masa, M_{cat}	0.51 g
Caudal total de gas, Q_{G0}	0.5 NL/min
Concentración metano, y_{G0}	1000 ppmV
Presión, p	1.013 bar

Los resultados obtenidos se pueden ver en la Figura 4.32 en la que se puede ver claramente que las curvas de ignición prácticamente se solapan, por lo que se puede afirmar que el CO₂ no afecta a la velocidad de reacción para la combustión de metano, dado que los resultados obtenidos sin la introducción de dióxido de carbono son los mismos que en presencia de dióxido de carbono con diferentes concentraciones. Por tanto, la presencia de CO₂ no condiciona el diseño de reactores de flujo inverso a escala industrial para el tratamiento del metano del aire de ventilación de minas de carbón.

Figura 4.32: Efecto del CO₂ en la cinética de combustión de metano.

4.3.2. Cinética de la combustión catalítica de metano en presencia de agua

Análogamente, al caso del CO₂ la presencia de H₂O en el aire de ventilación podría afectar a la velocidad de la reacción de combustión de metano. En la bibliografía, se indica que el H₂O puede tener un efecto sobre la actividad catalítica en catalizadores de metal precioso soportado. Se han llevado a cabo estudios con diferentes tipos de catalizadores

para la combustión de metano. Por un lado, se ha estudiado la oxidación de metano para catalizadores mixtos de cobalto-manganeso y se ha concluido que la presencia de H₂O favorece la cinética de la reacción (Li et al., 2003). Mientras que por otro lado, para catalizadores de paladio sobre distintos soportes se ha determinado la existencia de un efecto inhibitor reversible (Ciuparu et al., 2001; Hurtado et al., 2004a; Zhang et al., 2008). También se han llegado a plantear diferentes modelos para este efecto inhibitor basadas en los modelos de Mars-van Krevelen o Langmuir-Hinshelwood (Hurtado et al., 2004b).

4.3.2.1. Ensayo de estabilidad del catalizador en presencia de agua.

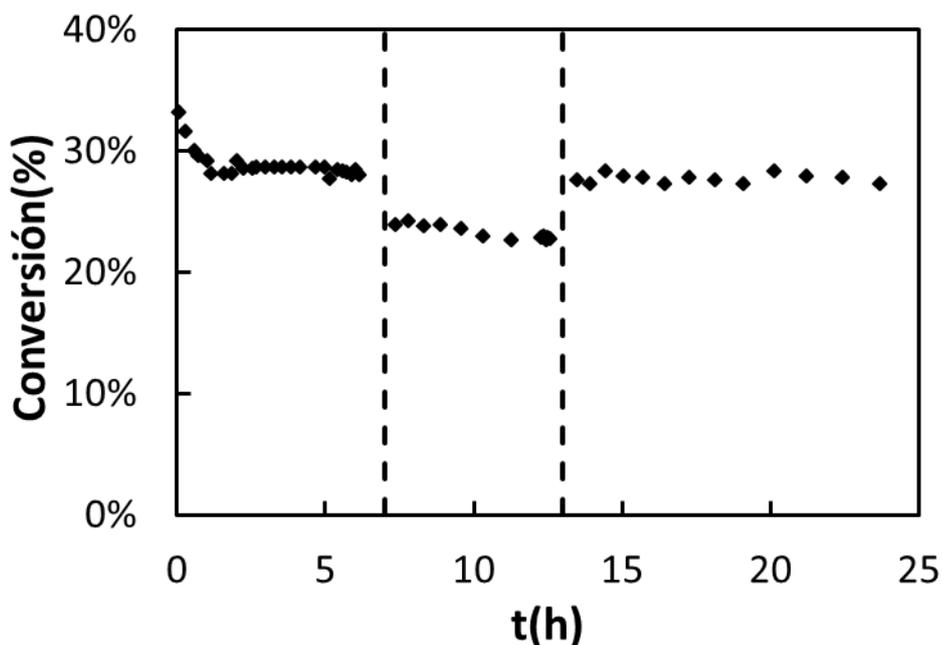
Primeramente se realizará el ensayo de estabilidad para verificar el efecto inhibitor reversible de la humedad sobre el catalizador monolítico. Para ello, se seguirá el mismo procedimiento descrito que para el apartado 4.2.1, pero de manera que al alcanzarse la conversión constante para la temperatura tratada, se introducirá la misma corriente gaseosa de metano con una fracción molar de humedad de 0.016 y se mide la variación de la conversión con el tiempo. Finalmente, se elimina el agua de la corriente gaseosa de metano y se registra de nuevo la evolución de la conversión.

Observando la Figura 4.33 y considerando las condiciones de la Tabla 4.14, se puede ver cómo se ha estabilizado la conversión aproximadamente a las cinco horas en la primera parte del ensayo sin humedad. A partir de $t = 7$ h, se comienza a introducir agua en el sistema (fracción molar de agua = 0.016) y entonces la conversión disminuye con el tiempo, lo cual se traduce en una desactivación o efecto inhibitor causado por el agua. Sin embargo, al introducir de nuevo la alimentación sin presencia de humedad, se observa cómo se recupera la conversión inicial alcanzada sin humedad.

Por lo tanto, se puede concluir que el H₂O afecta de forma negativa a la velocidad de reacción de metano, pero que el efecto inhibitor es reversible, dado que sin presencia de H₂O se recupera la conversión inicial medida.

Tabla 4.14: Condiciones de operación para el efecto de la humedad.

Propiedad	Metano
Catalizador (100-255 μ m)	Pd/CeO ₂ -ZrO ₂ /Cordierita
Masa, M_{cat}	0.41 g
Caudal total de gas, Q_{G0}	0.5 NL/min
Concentración metano, y_{G0}	1000 ppmV
Fracción molar de humedad y_{H_2O}	0.016
Presión, p	1.013 bar

Figura 4.33: Efecto inhibitorio reversible de la humedad. $y_{H_2O}=0.016$.

4.3.2.2. Ensayos cinéticos del catalizador en presencia de agua.

En este apartado se han llevado a cabo experimentos en el reactor de lecho fijo isotérmico descrito en el apartado 3.2 de manera que se estudia el efecto de la humedad sobre la cinética. Las condiciones de operación son las mismas que en el apartado anterior (véase Tabla 4.14) y se ha medido la conversión de metano para un rango de humedades relativas a 25°C desde 0 a 75 % a diferentes temperaturas. Los experimentos han consistido en determinar la conversión a la salida del reactor a diferentes temperaturas y diferentes humedades relativas a 25°C, obteniendo las correspondientes curvas de ignición del reactor para diferentes humedades (T vs X).

Una vez obtenidos los resultados experimentales se debe modelizar este efecto inhibitor de la humedad. En la bibliografía se describen varios modelos cinéticos para las reacciones de oxidación de metano en presencia de humedad, pero los que más éxito han tenido para la mayoría de catalizadores de combustión han sido los modelos de Mars van Krevelen y Langmuir-Hinshelwood (Ciuparu et al., 2001; Hurtado et al., 2004b). El modelo de Mars van Krevelen supone que la reacción tiene lugar entre la forma oxidada del catalizador y el metano, de manera que en una segunda etapa el catalizador se oxida de nuevo con el oxígeno procedente de la fase gas. Por otro lado, el modelo de Langmuir-Hinshelwood considera que todos los centros activos del sólido tienen igual actividad de adsorción y que no hay interacción entre moléculas adsorbidas. Cada unión adsorbato-adsorbente posee la misma estructura y ha tenido lugar mediante el mismo mecanismo y además cada centro sólo puede albergar una molécula de adsorbato. En este caso se ha elegido un modelo basado en Langmuir-Hinshelwood con la siguiente ecuación cinética que describe dicho comportamiento:

$$r_m = \frac{k_m p_m}{1 + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (4.13)$$

$$K_{H_2O} = K_{H_2O}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{inh}}{RT}\right) \quad (4.14)$$

Donde p_{H_2O} y p_m son las presiones parciales de humedad y de metano, respectivamente, y según la ecuación 4.15, $K_{H_2O}^0$ es el factor pre-exponencial y, ΔH_{inh} es la variación de entalpía para la constante de equilibrio con ecuación tipo Van't Hoff para la presión parcial de agua.

Se debe recordar que dado que se está considerando la presión parcial de agua, cabe destacar que en la combustión de metano también se generan dos moles de agua por cada mol de metano. De todas formas, la humedad relativa y la temperatura son medidas a la salida del reactor mediante un higrómetro, con lo que se están midiendo conjuntamente la humedad introducida mediante el borboteador o la jeringa con la humedad producida en la reacción, ya que ambas afectarían a la velocidad de la misma.

Ahora se ha integrado la ecuación de diseño para un reactor de flujo de pistón isoterma con una ecuación cinética de Langmuir-Hinshelwood. Seguidamente, se ha introducido la dependencia tipo Arrhenius de la constante cinética con la temperatura, y ordenando la ecuación resultante para despejar la conversión, se obtiene:

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{M_{Pd}p}{F_0} \frac{k_m}{1 + K_{H_2O}p_{H_2O}}\right) \quad (4.15)$$

Considerando la conversión predicha por el modelo cinético y la conversión obtenida experimentalmente se realiza un ajuste por mínimos cuadrados con el Solver en Excel de manera que, se mantiene la energía de activación que se obtuvo para la cinética intrínseca sin humedad y se especifican como variables a considerar los dos factores pre-exponenciales y la variación de energía, considerando como valores iniciales, para el factor pre-exponencial de Arrhenius el valor obtenido anteriormente promediado para el catalizador monolítico ($k_m^0 = 1.34 \text{ mol/kg cat s Pa}$) y para los parámetros de la ecuación de Van't-Hoff se han utilizado $K_{H_2O}^0 = 9.9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ y para $\Delta H_{inh} = 66.1 \text{ kJ/mol}$ obtenidos de la bibliografía en el desarrollo de un modelo cinético para la oxidación de metano sobre un catalizador Pd/Al₂O₃ en condiciones de humedad (Hurtado et al., 2004b). Con esto, se han obtenido los resultados mostrados en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15: Parámetros cinéticos en el modelo Langmuir-Hinshelwood.

Parámetros cinéticos	
Factor pre-exponencial, k_m^0	2.44 mol/kg cat s Pa
Energía de activación, E_a	80 kJ/mol
Factor pre-exponencial Langmuir, $K_{H_2O}^0$	$8.07 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$
Energía de activación, ΔH_{inh}	67.6 kJ/mol

Para comprobar la validez del modelo se han representado las diferentes curvas de ignición teniendo en cuenta el modelo y los datos experimentales (Figura 4.34) y se observa claramente como la conversión disminuye al aumentar la humedad relativa a temperatura ambiente debido al efecto inhibidor de la humedad sobre el catalizador monolítico. También se ha representado la gráfica con conversión experimental frente a predicha (Figura 4.35). Considerando ambas gráficas, se puede concluir que el modelo de Langmuir-Hinshelwood es adecuado y representativo para los datos experimentales obtenidos.

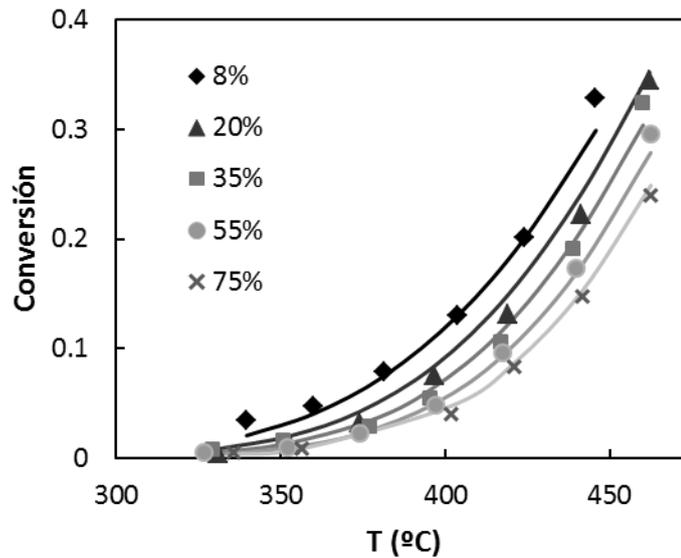


Figura 4.34: Curvas de ignición según diferentes humedades relativas a 25°C para el modelo Langmuir- Hinshelwood. (♦) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 0.5$ NL/min, $y_{G0} = 1000$ ppm, $M_{cat} = 0.41$ g.

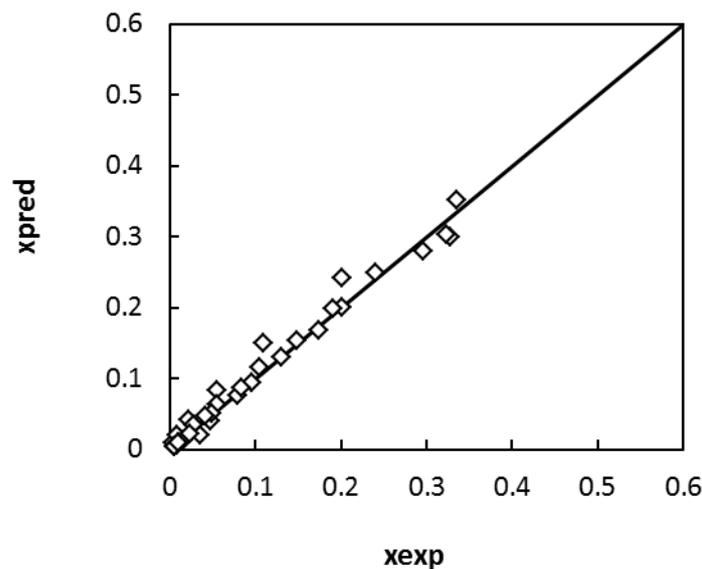


Figura 4.35: Comprobación modelo.

Finalmente, esta cinética será implementada en el modelo para el RCFI y se podrán simular este tipo de reactores a escala industrial considerando la influencia de la humedad sobre el catalizador como efecto inhibitor, lo cual es un importante parámetro a tener en cuenta, ya que los procesos de desactivación de catalizadores pueden afectar enormemente al tamaño de reactores catalíticos industriales.

4.3.3. Combustión catalítica de metano en el reactor de flujo inverso en presencia de agua

4.3.3.1. Experimentos preliminares

Los experimentos preliminares con el RFI tienen por objetivo la puesta a punto del reactor al introducir agua en el sistema, detectando posibles desviaciones del funcionamiento deseado. El procedimiento a seguir para el precalentamiento es el mismo que en el apartado 4.2, es decir, hacer que una corriente de aire que entra por la parte superior atraviese el reactor de flujo inverso y conectar la resistencia que se encuentra en esta parte y mediante dicha resistencia se calienta la alimentación al reactor y de esta forma se van precalentando los lechos que se encuentran en el interior del reactor. También se llevará a cabo posteriormente el enfriamiento con flujo inverso que se recuerda que consistía en primeramente, apagar la resistencia de precalentamiento y simultáneamente accionar el flujo inverso, pero ahora además se debe considerar que al empezar también se debe hacer pasar la corriente por el borboteador.

Las Figura 4.36 muestra el experimento de enfriamiento con inversión de flujo, para un tiempo de inversión de 300 s. También se incluyen los resultados obtenidos usando el programa de simulación descrito en el apartado 3.3, con objeto de comparar el comportamiento experimental con el predicho teóricamente para condiciones adiabáticas. Las distintas gráficas muestran la evolución de la temperatura a lo largo de los cinco puntos de medida de la vaina de termopares que discurre por el centro del reactor. Las gráficas están colocadas de forma que se pueda apreciar la simetría de los perfiles de temperatura en el RFI, de manera que la gráfica situada al lado es siempre simétrica (o prácticamente simétrica), pero desplazada en el tiempo el valor del tiempo de inversión. Esto se debe al comportamiento periódico de los RFI, y a una distribución simétrica de los termopares a lo largo del lecho.

Como se puede observar, la concordancia entre las temperaturas experimentales y las predichas por la simulación, llevada a cabo en condiciones adiabáticas (con el horno funcionando), es muy buena. Solamente se aprecian discrepancias en los primeros ciclos para algunas secciones, pero de poca magnitud. Por lo tanto, se ha verificado el correcto funcionamiento del reactor, muy cercano al deseado comportamiento adiabático, para los experimentos preliminares llevados a cabo sin reacción y con humedad relativa del 75% a temperatura ambiente.

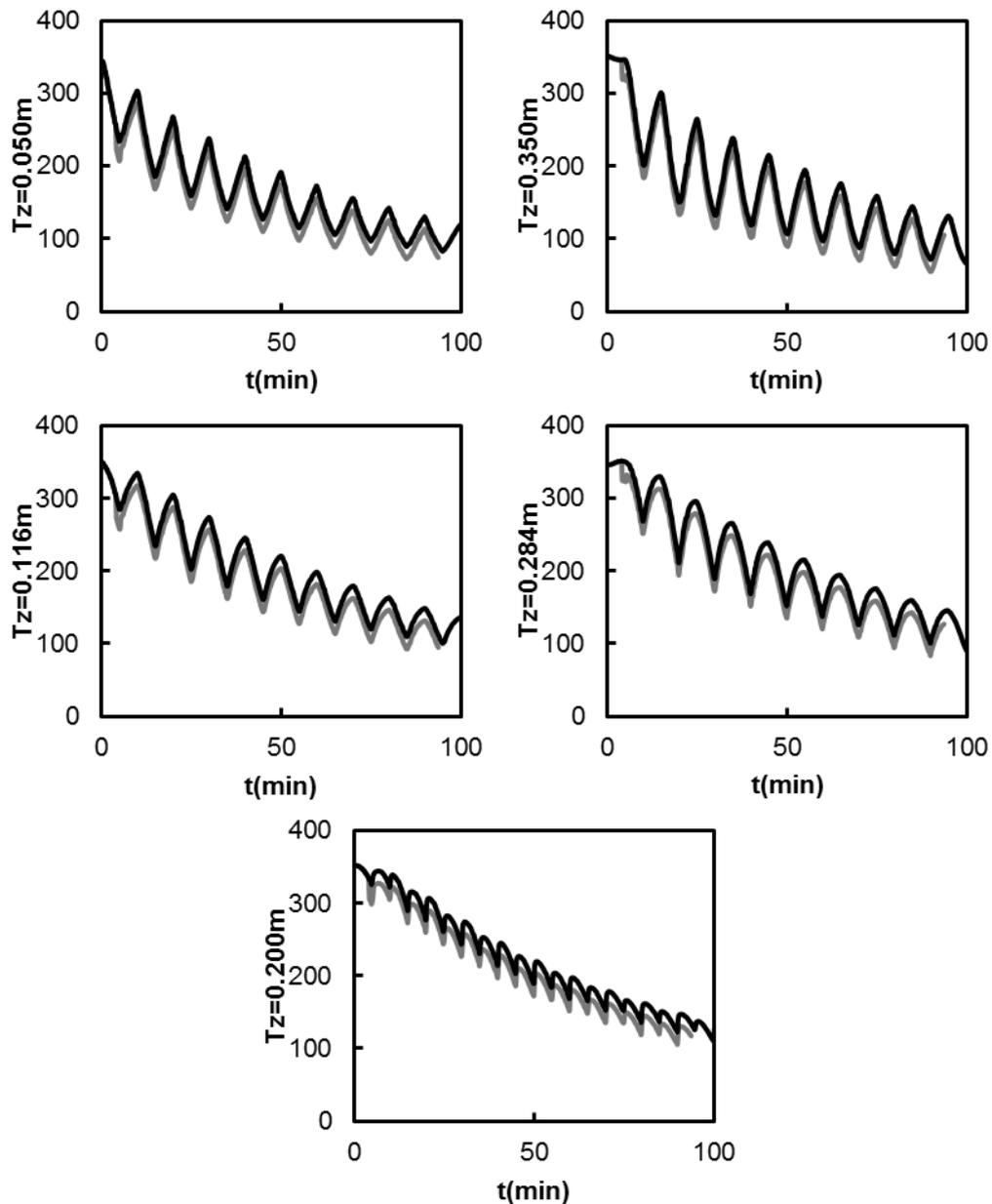


Figura 4.36: Experimento preliminar sin reacción. RH=75% a 25°C. (---) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{GO} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s.

También se han representado conjuntamente dos experimentos sin reacción en las mismas condiciones pero con y sin humedad, tal y como se puede ver en la Figura 4.37. Observando la figura, se puede ver como la humedad no tiene ningún efecto en el comportamiento térmico del reactor, ya que los perfiles prácticamente se solapan.

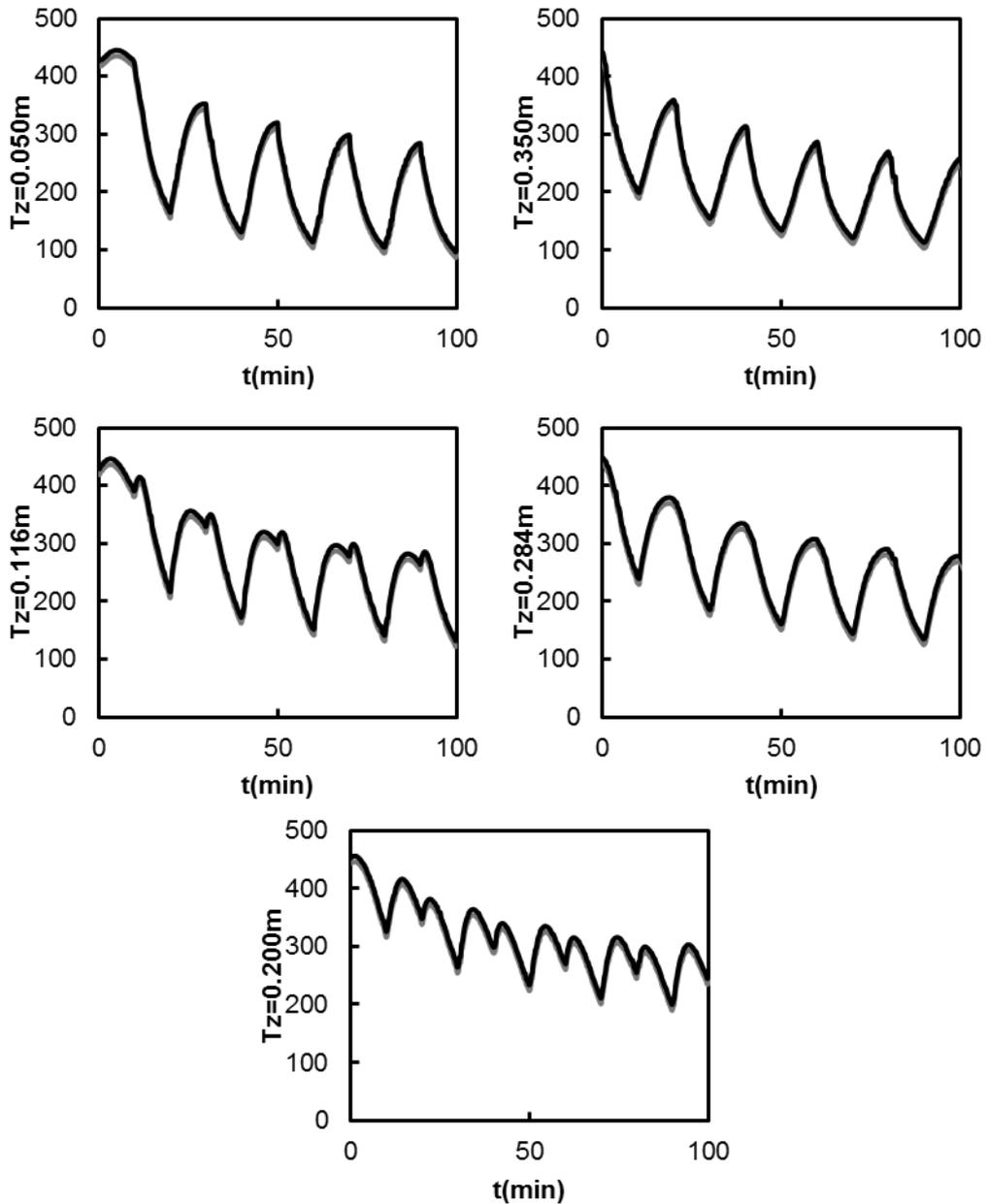


Figura 4.37: Comparación de experimentos preliminares sin reacción.
 (—) Sin humedad, (---) RH = 75% a 25°C. $Q_{GO} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 600$ s.

4.3.3.2. Resultados experimentales

En lo que respecta a los ensayos en el RCFI en presencia de humedad, se ha partido siempre del correspondiente ensayo sin humedad y al resultar ser inestable, generalmente se ha mantenido constante el tiempo de inversión y se ha aumentado la concentración inicial de metano para intentar conseguir la estabilidad en el experimento. En la siguiente tabla se muestra el resumen de los experimentos llevados a cabo y se especifican sus respectivas

condiciones de tiempo de inversión y concentración inicial de metano. Además también se indica la humedad relativa medida a 25°C y su correspondiente fracción molar de humedad.

Tabla 4.16: Resumen experimentos en el reactor catalítico de flujo inverso en presencia de H₂O.

ID	Q_{GO} (NL/min)	t_{sw} (s)	y_{GO} (ppm)	y_{H_2O}	$RH_{25^\circ C}$ (%)	Figuras del Anexo
1	15	300	3600	0.021	70	Figura A.47 a Figura A.49
2	15	600	5400	0.027	90	Figura A.50 a Figura A.52
3	15	300	4500	0.018	60	Figura A.53 a Figura A.55
4	15	600	4500	0.019	65	Figura A.56 a Figura A.58
5	15	100	3600	0.019	65	Figura A.59 a Figura A.61
6	15	100	4500	0.021	70	Figura A.62 a Figura A.64
7	30	100	5400	0.018	60	Figura A.65 a Figura A.67
8	30	300	3600	0.018	60	Figura A.68 a Figura A.70
9	15	300	4500	0.030	100	Figura A.71 a Figura A.73
10	15	100	3600	0.021	70	Figura A.74 a Figura A.76
11	15	100	4500	0.030	100	Figura A.77 a Figura A.79
12	15	600	5400	0.021	70	Figura A.80 a Figura A.82
13	15	200	3600	0.025	85	Figura A.83 a Figura A.85
14	15	200	4500	0.030	100	Figura A.86 a Figura A.88
15	15	200	5400	0.021	70	Figura A.89 a Figura A.91
16	15	450	6300	0.030	100	Figura A.92 a Figura A.94
17	15	100	5400	0.024	80	Figura A.95 a Figura A.97
18	15	600	7200	0.030	100	Figura A.98 a Figura A.100
19	15	450	5400	0.027	90	Figura A.101 a Figura A.103
20	15	300	5400	0.027	90	Figura A.104 a Figura A.106

A continuación, se muestra los resultados experimentales de combustión de metano con agua en el RFI, a lo que se añade los correspondientes experimentos sin agua, a modo de comparación. En la Figura 4.38a se observa que para el tiempo de inversión de 600 s se detectan en los perfiles picos de temperatura en la zona central catalítica, mientras que para la Figura 4.38b el perfil de temperatura en la zona central se aplana, dando lugar a una pequeña meseta. Considerando la Figura 4.38b, al ser con un tiempo de inversión de 100 s, se puede ver claramente como la meseta típica de los RFI aparece caracterizada en estos experimentos, dado que el comportamiento adiabático permite distribuir la energía a lo largo del reactor y mantenerla en la zona catalítica gracias al tiempo de inversión. Esto se debe a que para el tiempo de inversión más elevado se drena más calor del reactor entre ciclos y por ello se origina un pico en el centro. Al bajar el tiempo de inversión el perfil se aplana en el centro. Se puede ver como este efecto es el mismo con y sin humedad.

Por otro lado, se puede ver como los ensayos sin humedad presentan unos perfiles que se encuentran por encima de los correspondientes a los ensayos con humedad en las

mismas condiciones. Esto se debe al efecto inhibitor de la humedad que conlleva que no se libere tanto calor durante la reacción y por ello, la temperatura es menor.

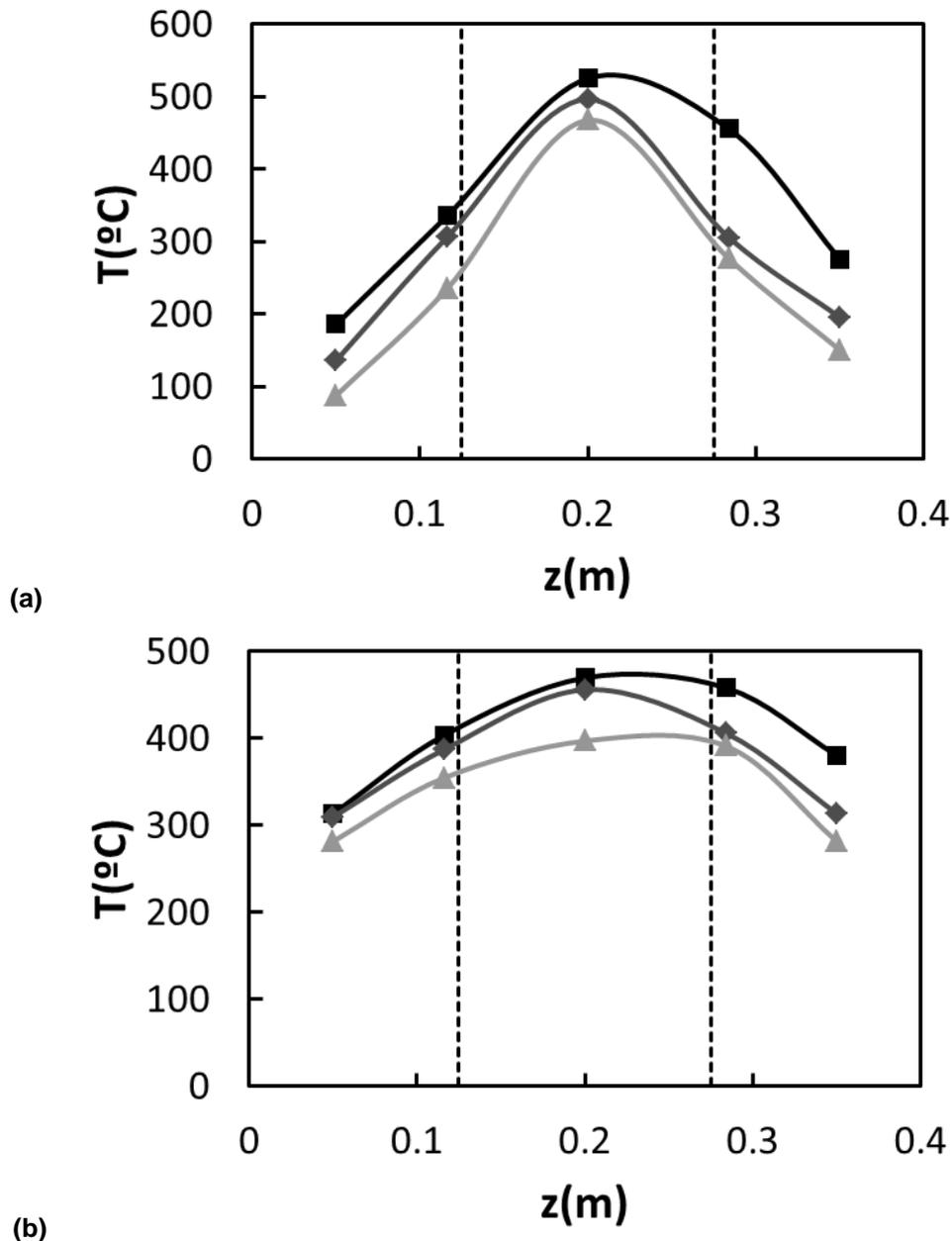


Figura 4.38: Comparativa para perfiles de temperatura a lo largo del reactor.
 (a) $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 600$ s, $y_{G0} = 5400$ ppm, (■) Sin humedad, (♦) RH = 60%, (▲) RH = 70%
 (b) $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 100$ s, $y_{G0} = 3600$ ppm, (■) Sin humedad, (♦) RH = 60%, (▲) RH = 70%

Considerando ahora la Figura 4.39 en la que se muestran experimentos para distintas concentraciones iniciales de metano (3600 y 4500 ppm) y el mismo tiempo de inversión de 300 s. En general, a mayor fracción molar humedad, es notable que hay menor velocidad de reacción tal como se constató en el apartado 4.3.2.2 al determinar la ecuación cinética y, en consecuencia, reacciona menor cantidad de metano y se desprende menor

cantidad de calor, con lo que, la temperatura en la zona catalítica es menor. Cabe destacar que en la Figura 4.39b el experimento correspondiente al perfil con un 100% de humedad a 25°C se ha desestabilizado muy rápidamente y de ahí, que el perfil se encuentre mucho más por debajo que los demás.

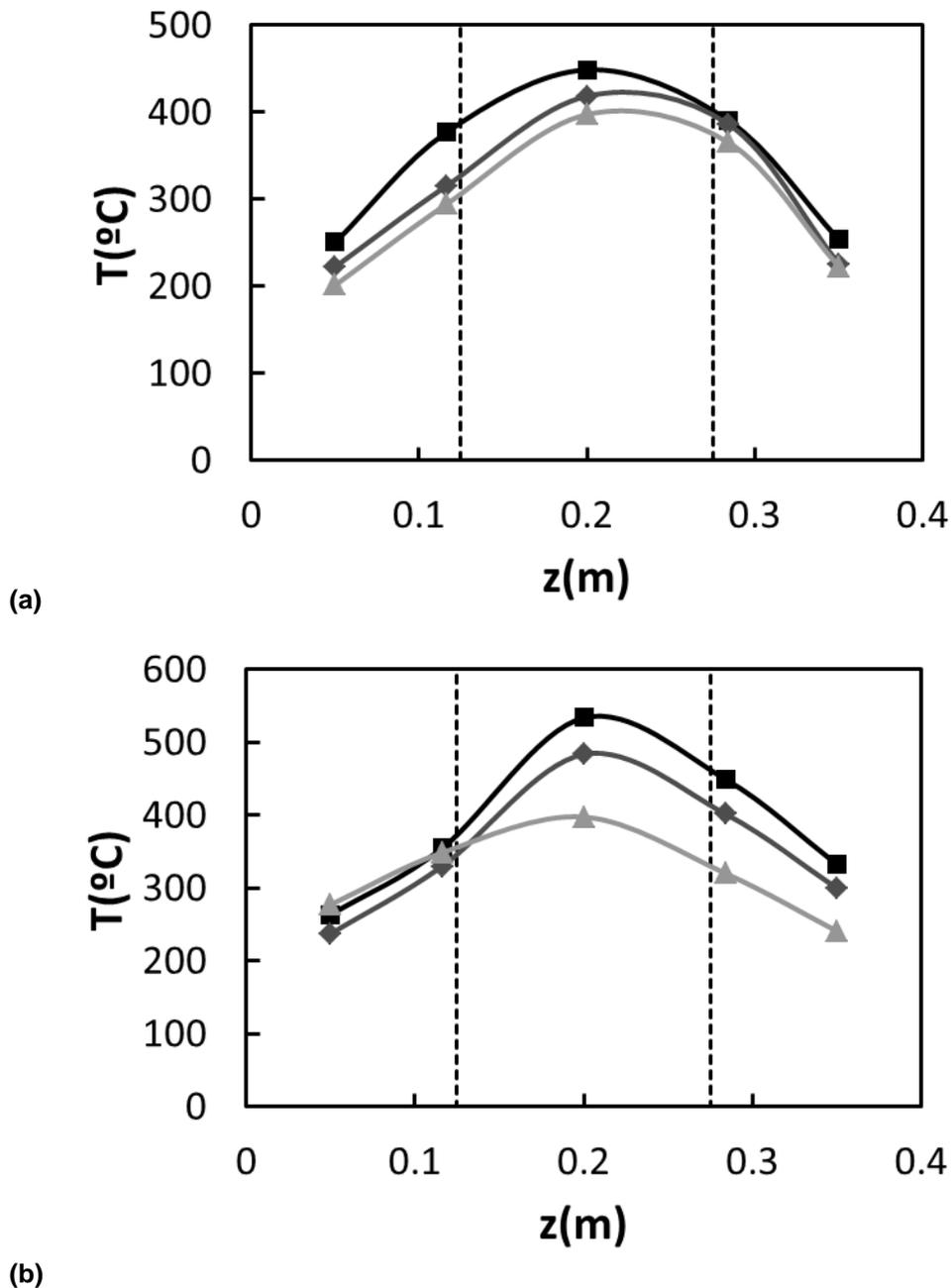


Figura 4.39: Comparativa para perfiles de temperatura a lo largo del reactor.

(a) $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s, $y_{G0} = 3600$ ppm, (■) Sin humedad, (◆) RH = 60%, (▲) RH = 70%
 (b) $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s, $y_{G0} = 4500$ ppm, (■) Sin humedad, (◆) RH = 60%, (▲) RH = 100%

Finalmente, se consideran ahora la evolución de la concentración de metano a la salida en las Figura 4.40 y Figura 4.41. Dado que los experimentos con humedad son inestables, ambas gráficas muestran como la concentración va aumentando con el tiempo,

debido a que cada vez se quema menos metano ya que se aleja de la operación autotérmica. También merece mención que para los experimentos con humedad no se observan los picos de *wash-out* tan acusados y esto se debe a que, tal y como se ha dicho anteriormente, al introducir la humedad en el sistema, se ha tenido que utilizar un desecador/adsorbedor con sílica gel antes del analizador infrarrojo. Este desecador introduce un tiempo muerto en el análisis y por ello, el efecto *wash-out* no aparece tan abruptamente, si no que se dispersa por acumulación en el desecador.

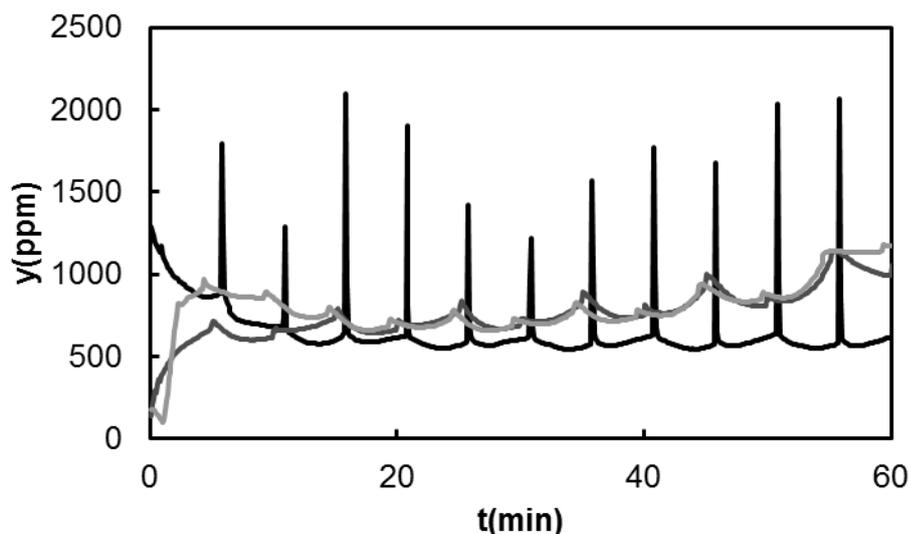


Figura 4.40: Comparativa sin y con humedad para los perfiles de concentración de metano a la salida frente al tiempo. (—) Sin humedad, (—) RH=60%, (—) RH=70%.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$.

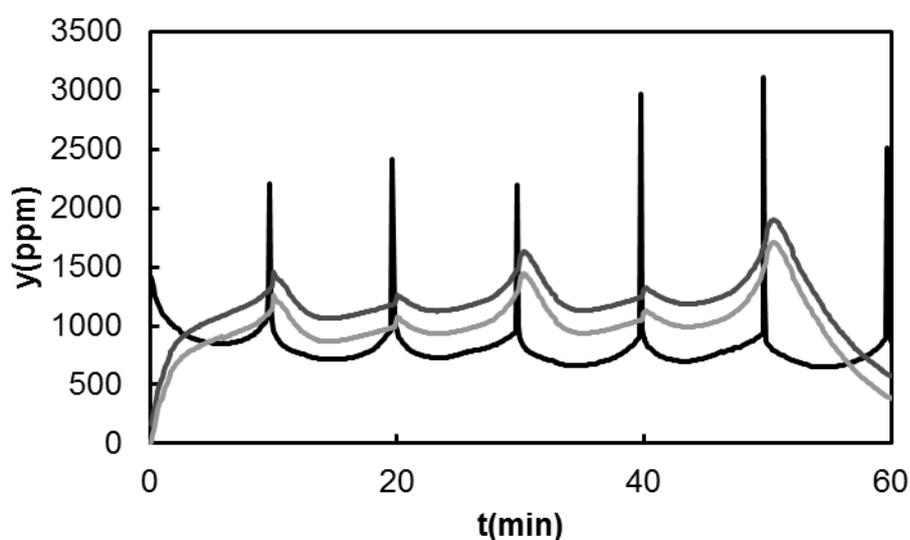


Figura 4.41: Comparativa sin y con humedad para los perfiles de concentración de metano a la salida frente al tiempo. (—) Sin humedad, (—) RH=65%, (—) RH=90%.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$.

4.3.3.3. Validación del modelo del reactor en presencia de agua

Para la validación del modelo en presencia de agua se ha utilizado el modelo descrito en el apartado 3.4 pero teniendo en cuenta la ecuación cinética de combustión de metano que incluye el efecto inhibitor del agua sobre el catalizador que ha sido determinada en el apartado 4.3.2.

En las Figura 4.42, Figura 4.43 y Figura 4.44 se pueden ver las diferentes gráficas para un experimento con humedad relativa 85% a 25°C en el que no se consigue la estabilidad de operación autotérmica debido al efecto inhibitor de la humedad sobre el catalizador. Particularmente en la Figura 4.42 se puede ver como la temperatura decae lentamente y eso es predicho correctamente por el modelo de la simulación observando solamente pequeñas discrepancias. La evolución de la temperatura a lo largo del reactor en la Figura 4.43 también presenta una buena concordancia entre la simulación y los datos experimentales, mientras que para la Figura 4.44 no es tan buena y ello puede ser debido a la sensibilidad del analizador y a la necesidad de introducir un desecador antes del espectrómetro de infrarrojos, lo que se introduce un cierto tiempo muerto en esta medida.

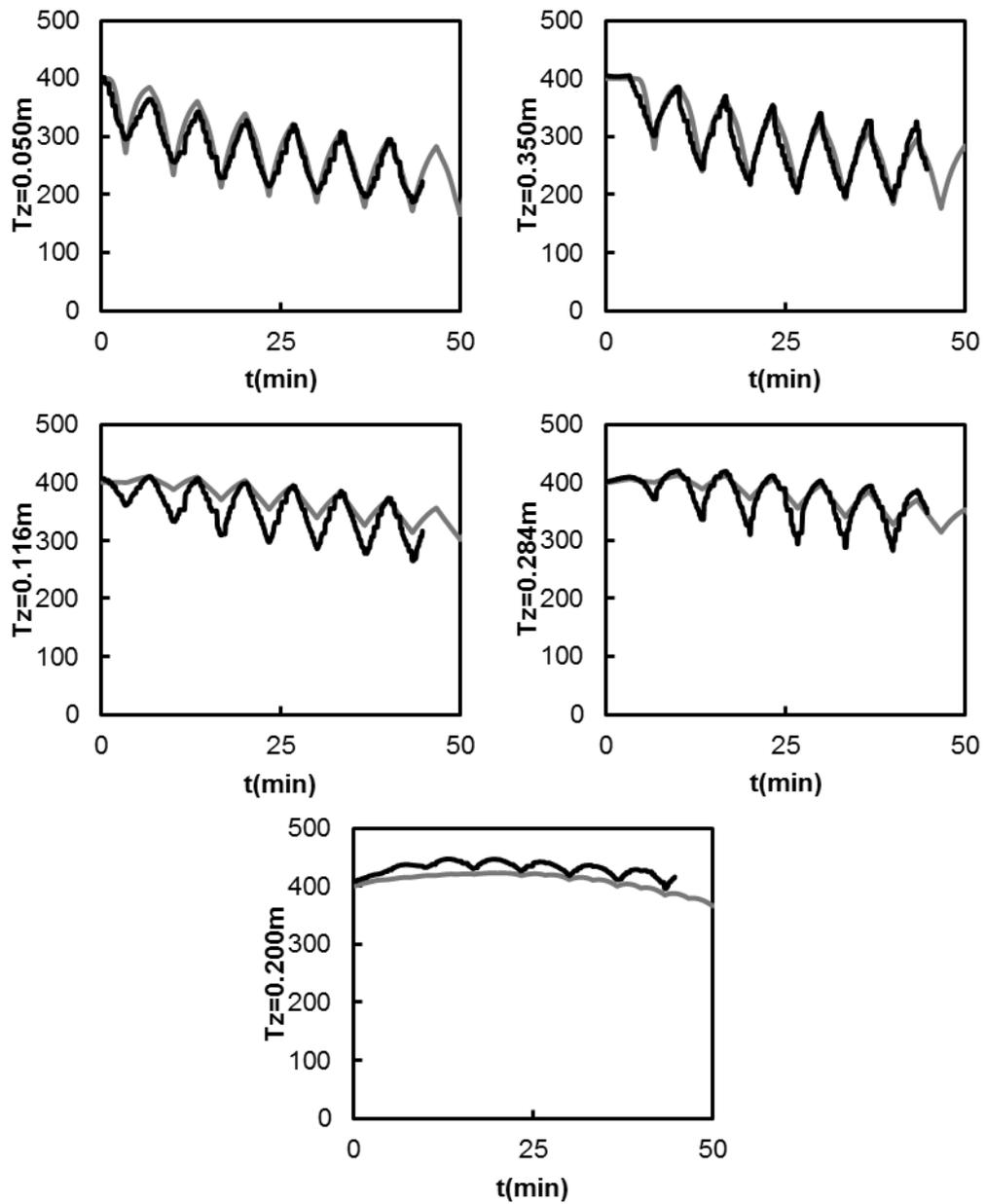


Figura 4.42: Evolución de la temperatura con humedad. (—) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, RH=85%

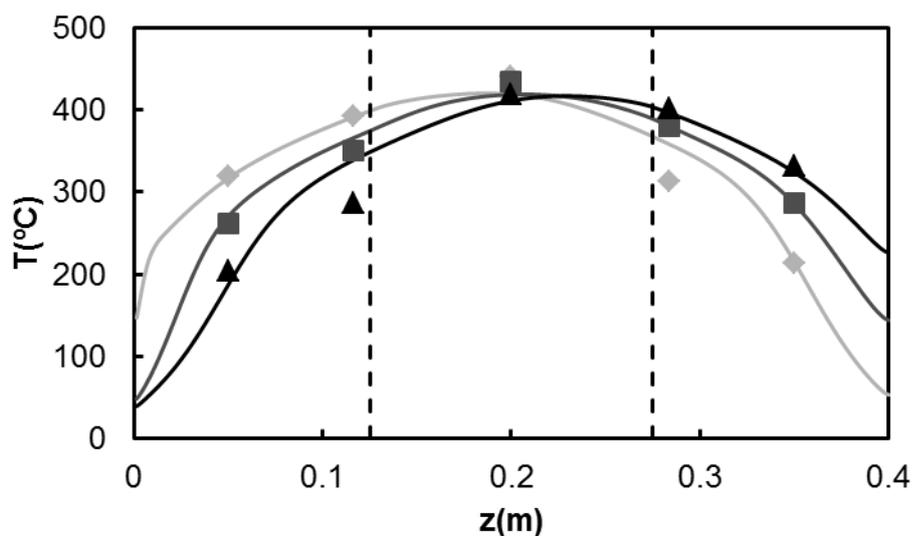


Figura 4.43: Perfiles de temperatura con humedad. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $\text{RH}=85\%$

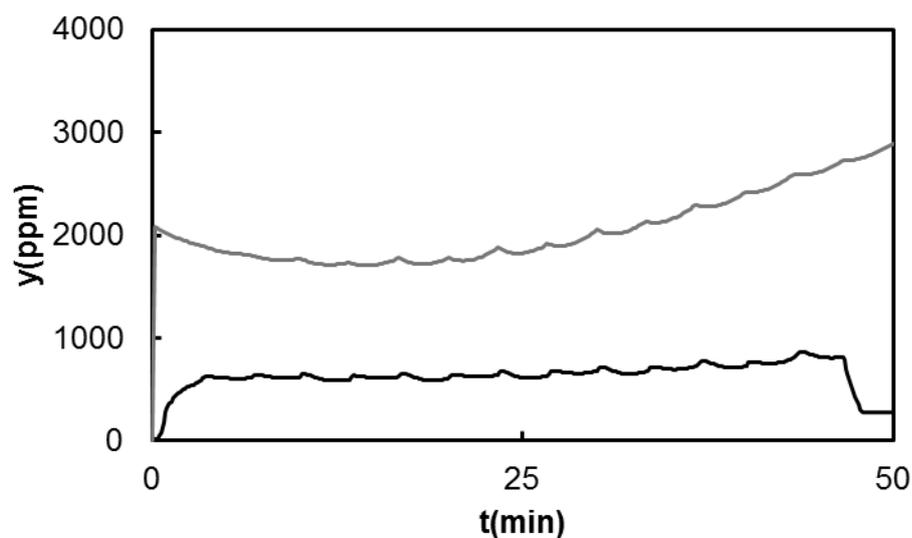


Figura 4.44: Perfiles de concentración de metano a la salida con humedad.
 (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $\text{RH}=85\%$

A continuación se analizarán dos casos en los que si se obtiene la operación autotérmica. En las Figura 4.45 y Figura 4.48 que muestran la evolución de la temperatura con el tiempo y se puede deducir una buena concordancia entre la simulación y los experimentos, aunque se observa una mayor discrepancia en los termopares más internos del reactor, que seguramente será debido a considerar tanto la adiabaticidad junto con el efecto inhibitor de la humedad que se aparece de forma más acusada sobre todo en la zona central catalítica. En las Figura 4.46 y Figura 4.49 se puede ver que los datos experimentales para el semi-ciclo directo también se adaptan al modelo de la simulación ya

que siguen una tendencia semejante. Al igual que en el caso anterior del experimento no estable, en las Figura 4.47 y Figura 4.50, se ve que la predicción de la simulación con respecto a los datos experimentales no es muy buena, lo cual se puede deber a la existencia de canales preferenciales que permiten que el metano atraviese el monolito sin entrar en contacto con el catalizador. Estos canales pueden estar presentes en el hueco de la vaina de los termopares, que, a pesar de ser cubierta con lana de vidrio para evitar los mismos, puede ser que se hayan movido o sido arrastrados por el flujo de gas según se ha ido avanzando con los experimentos.

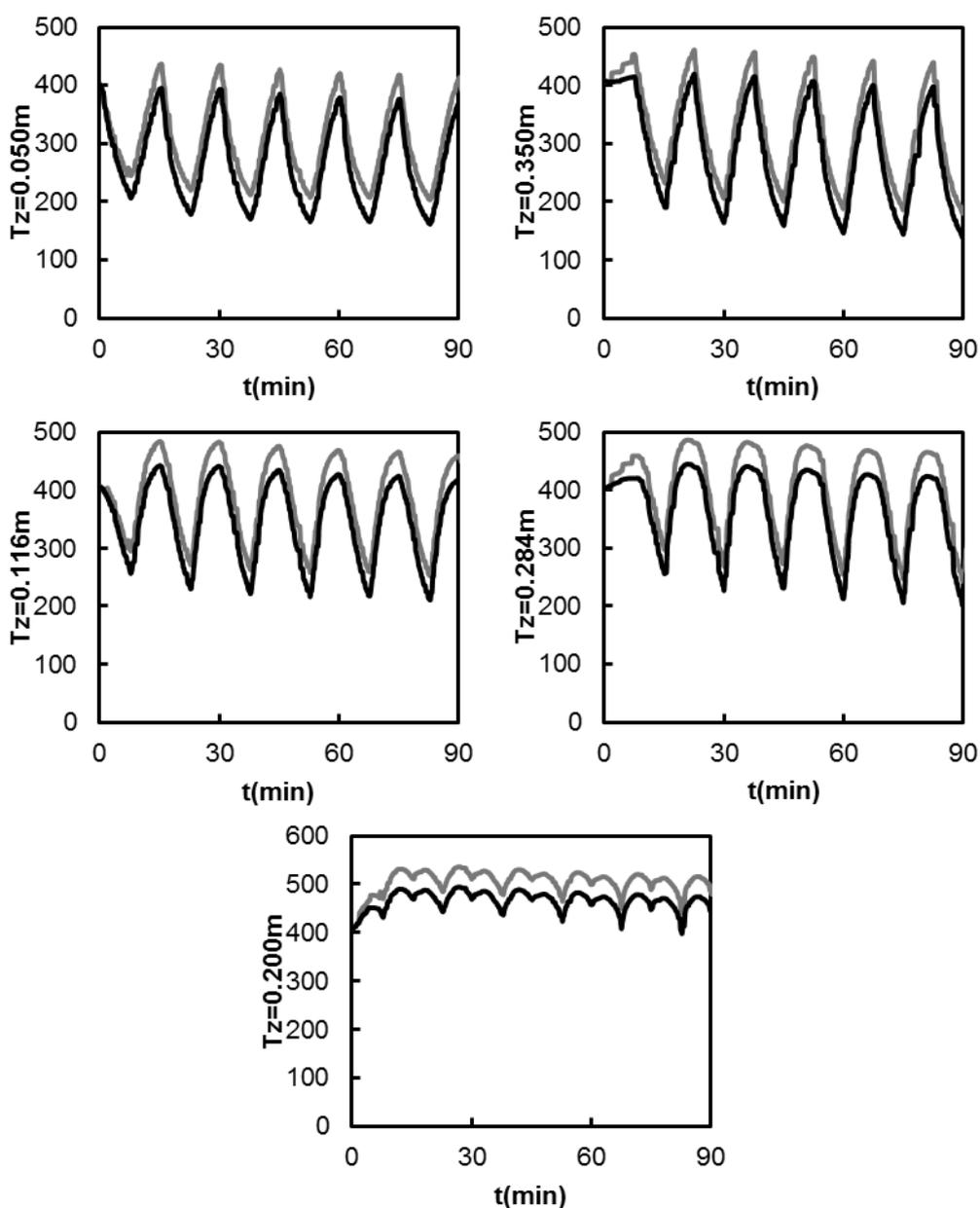


Figura 4.45: Evolución de la temperatura con humedad. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}, y_{G0} = 6300 \text{ ppm}, t_{sw} = 450 \text{ s}, RH=100\%$$

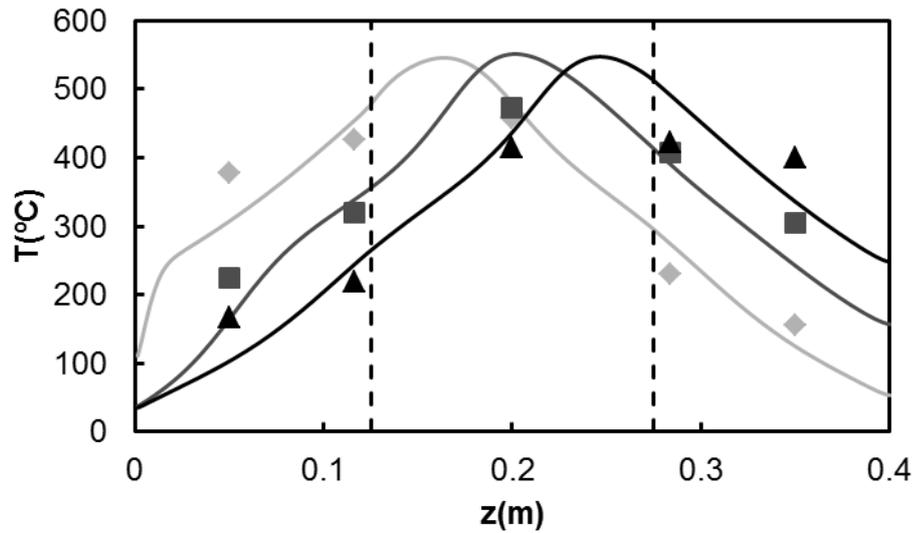


Figura 4.46: Perfiles de temperatura con humedad. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 6300 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $\text{RH}=100\%$

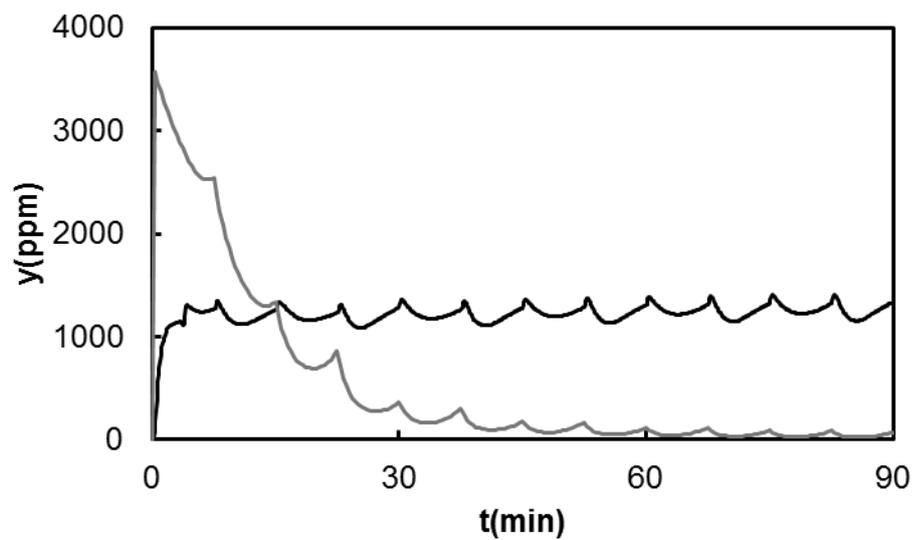


Figura 4.47: Perfiles de concentración de metano a la salida con humedad.
 (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 6300 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $\text{RH}=100\%$

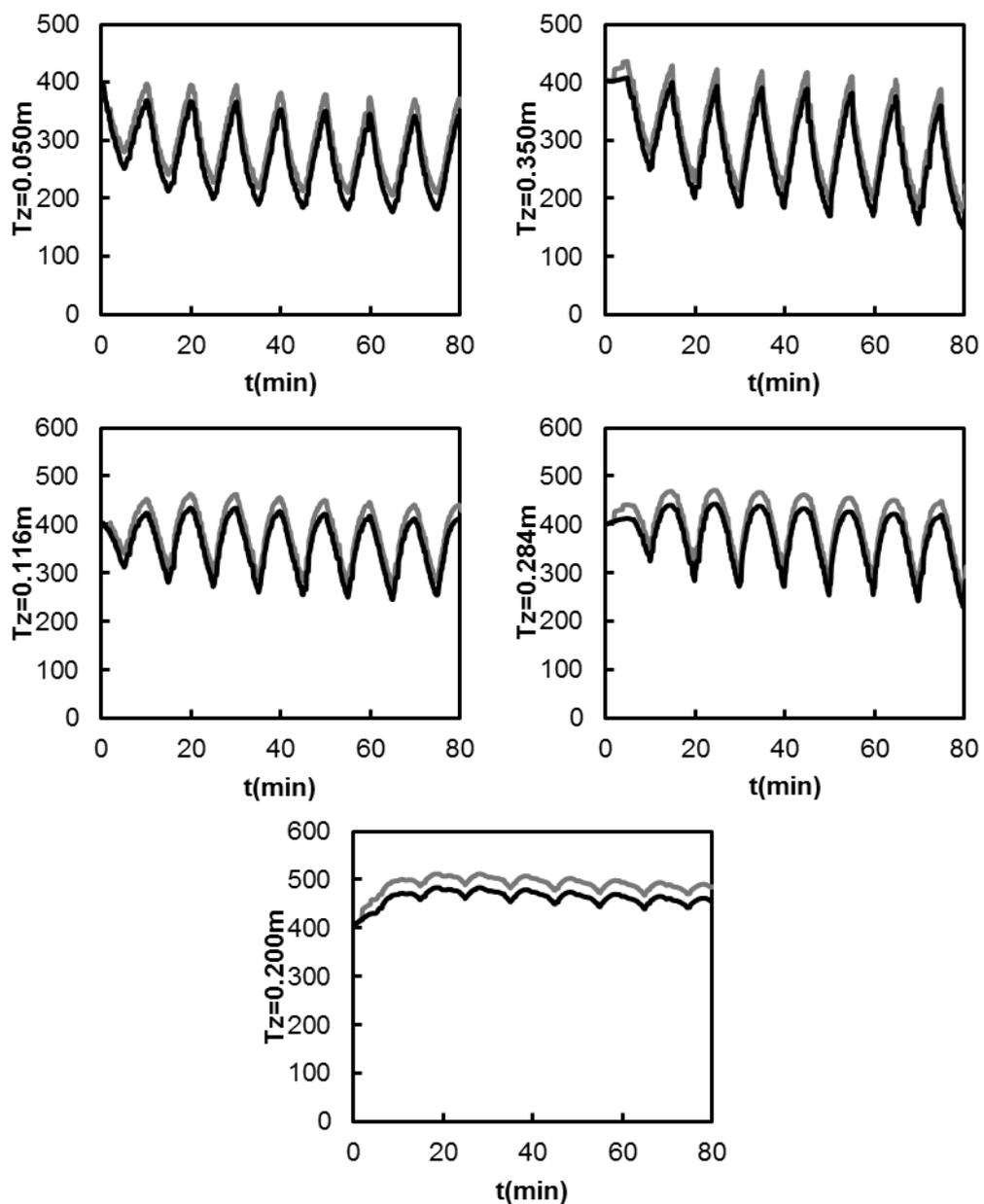


Figura 4.48: Evolución de la temperatura con humedad. (—) Experimentos, (---) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH=90\%$

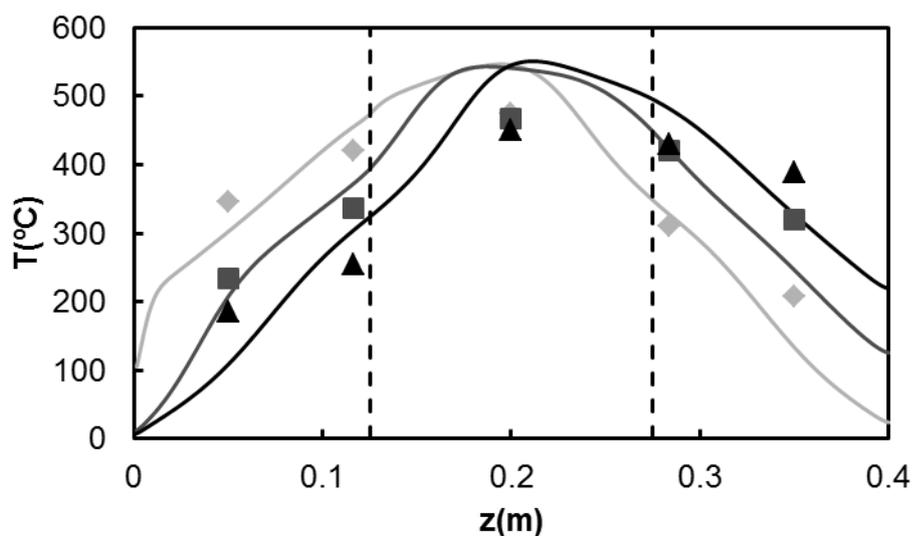


Figura 4.49: Perfiles de temperatura con humedad. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $\text{RH}=90\%$

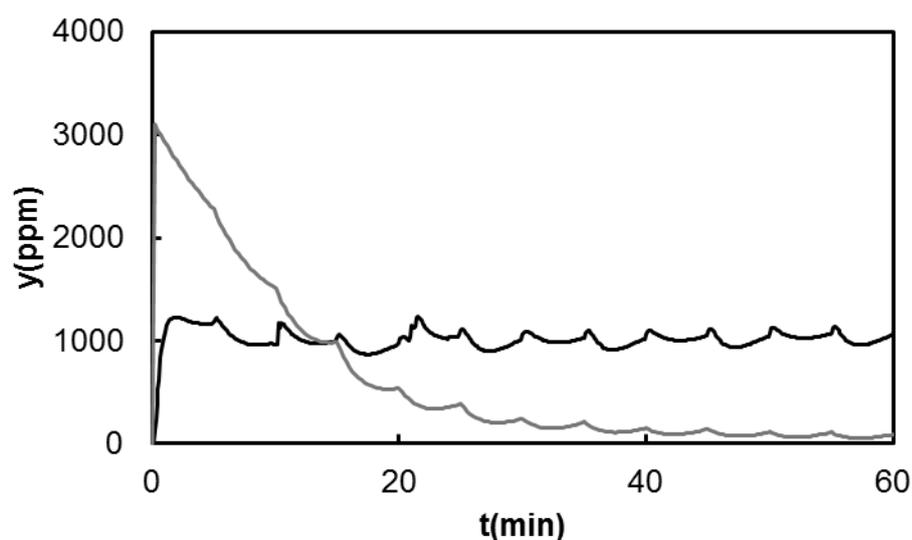


Figura 4.50: Perfiles de concentración de metano a la salida con humedad.
 (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $\text{RH}=90\%$

En conclusión, el modelo estudiado en este apartado se considera validado y adecuado para el diseño y estudio de reactores catalíticos de flujo inverso. La modelización de este tipo de reactores considerando la presencia de H_2O supone un gran avance para su diseño a escala industrial, dado que los efectos de desactivación o inhibidores de los centros activos del catalizador pueden afectar considerablemente a su diseño y su tamaño. Por lo tanto, conocer y analizar estos efectos es básico para un correcto dimensionado del equipo.

4.3.3.4. Estabilidad del RCFI en presencia de agua.

En la Figura 4.51 se muestra un resumen de los experimentos que consiguen la operación autotérmica y los que se extinguen para una humedad relativa del 75% a 25°C, de manera que se puede trazar una línea que delimitaría la región estable de la inestable. También se ha representado una línea inferior que corresponde a los experimentos sin humedad (véase Figura 4.28), de forma que se puede observar que para un mismo tiempo de inversión sería necesario un aumento de 1500 ppm aproximadamente en la concentración inicial de metano para conseguir un experimento estable. El calor liberado por estas 1500 ppm de más es el que hace subir la temperatura del lecho catalítico en el estado pseudo-estacionario lo suficiente como para que la pérdida de actividad del catalizador producida por el agua se compense con el aumento de la actividad a mayor temperatura (Arrhenius).

Se ha visto anteriormente que la presencia de agua no afecta al comportamiento adiabático del reactor pero si a la estabilidad del mismo, dado que su efecto inhibitor conlleva una disminución de la velocidad de reacción, con lo que la estabilidad del reactor disminuye y se necesitan condiciones de menores tiempos de inversión o elevadas concentraciones iniciales de metano para conseguir la operación autotérmica.

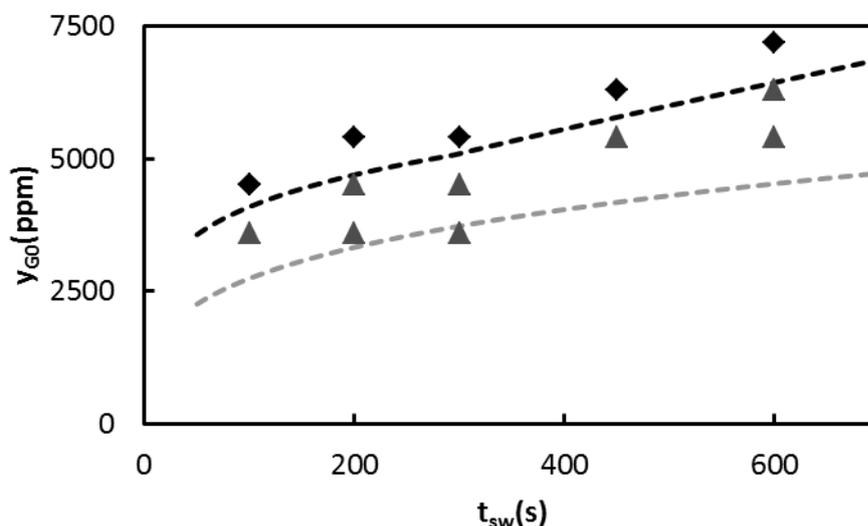


Figura 4.51: Comparación de la estabilidad de experimentos con y sin humedad. $Q_{G0} = 15$ NL/min. (◆) Estable, (▲) Inestable. (—) Con humedad RH = 75%, (---) Sin humedad

4.4. REACTOR DE FLUJO INVERSO CON ADSORCIÓN INTEGRADA DE AGUA

4.4.1. Concepto de RFI con adsorción integrada

Dado que la humedad posee un efecto inhibitor sobre el catalizador, sería útil poder eliminar la humedad antes de que entrase en contacto con el catalizador. Esto se puede conseguir sustituyendo los lechos inertes que se encontraban en la entrada y salida del RFI por lechos de adsorbente capaces de retener el agua que entra con la alimentación, tal y como se muestra en la Figura 4.52.

Según esta figura, con un sentido de flujo de abajo a arriba, la idea a desarrollar sería que se podría conseguir que la humedad quedase adsorbida en el lecho inferior (anterior al lecho catalítico), atravesaría el lecho catalítico y tendría lugar la reacción sin efecto inhibitor y posteriormente, dado que la corriente sale a elevada temperatura y el lecho superior ha acumulado humedad del semi-ciclo inverso anterior, la desorción de esta humedad se vería favorecida y de esta forma, la humedad no quedaría en el sistema.

Se explicará ahora la misma idea de manera más detallada acorde al funcionamiento del reactor. El flujo de alimentación entraría por la parte inferior del reactor y dado que esta zona sirve también como precalentamiento hasta llegar a la zona catalítica, la humedad se va adsorbiendo a lo largo de este primer lecho, de manera que al atravesar la zona catalítica, la corriente gaseosa no tendría humedad y el catalizador no se vería afectado por el efecto inhibitor de la misma. Una vez atravesada la zona catalítica, la corriente gaseosa abandona este lecho con una temperatura más elevada, de manera que el lecho superior de adsorbente tendrá humedad acumulada del ciclo anterior cuando la alimentación entró al reactor por este lado en el semiciclo inverso anterior, de esta forma, dado que la desorción es favorecida por altas temperaturas, cuando el flujo de salida a mayor temperatura que se ha comentado atraviese este lecho superior hacia la salida del reactor conseguirá desorber la humedad acumulada de ese lecho.

Al intercambiar el sentido de flujo, ocurrirá lo mismo pero teniendo en cuenta que en este caso el lecho superior no tendría humedad acumulada y el lecho inferior sí. De esta manera, se consigue evitar que la humedad afecte al catalizador ya que, la humedad es adsorbida antes de llegar al lecho catalítico y después se desorbe la que tiene acumulada el lecho posterior al catalítico según el sentido de flujo correspondiente, con lo que la humedad no queda acumulada en el sistema.

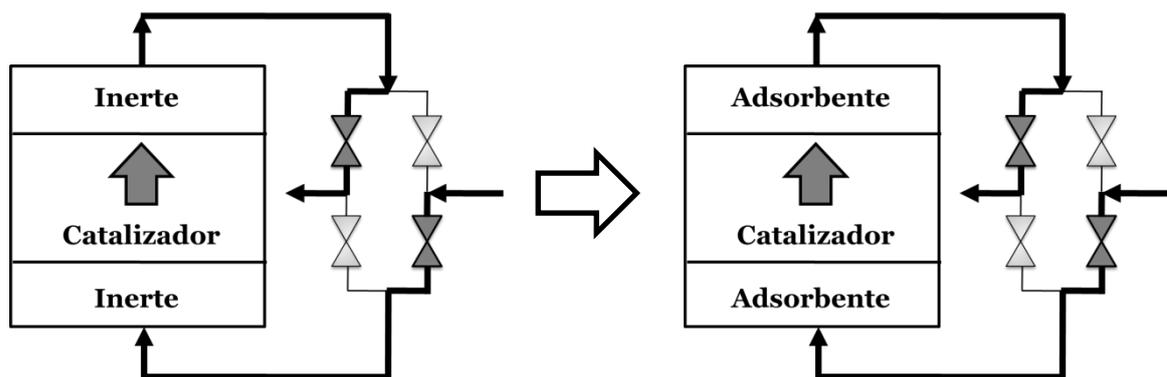


Figura 4.52: Sustitución de inerte por adsorbente en el reactor catalítico de flujo inverso.

El reactor de flujo inverso con adsorción integrada ya ha sido sugerida como una tecnología eficaz para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles. Ésta ha sido estudiada de manera que se integra una etapa de separación de la humedad dentro del reactor mediante lechos de zeolita como adsorbente, dado que la humedad causa desactivación de un amplio rango de catalizadores en este tipo de tratamientos (Bos et al., 2007). Sin embargo aún no se ha demostrado experimentalmente que es aplicable a ciertos casos, tal y como se desarrollará en esta tesis.

También se ha llevado a cabo la adsorción de catalizadores homogéneos en reactores de flujo inverso. Según la Figura 4.53, el catalizador es separado de la mezcla reaccionante por adsorción en el sentido opuesto del reactor y posteriormente, en el siguiente ciclo, es reciclado mediante desorción por saturación del adsorbente debido al cambio de sentido de flujo. La alimentación se alterna entre los puntos A y B de la figura. Con esto se consigue recuperar y aprovechar el catalizador homogéneo en una reacción de síntesis (Dunnewijk et al., 2004).

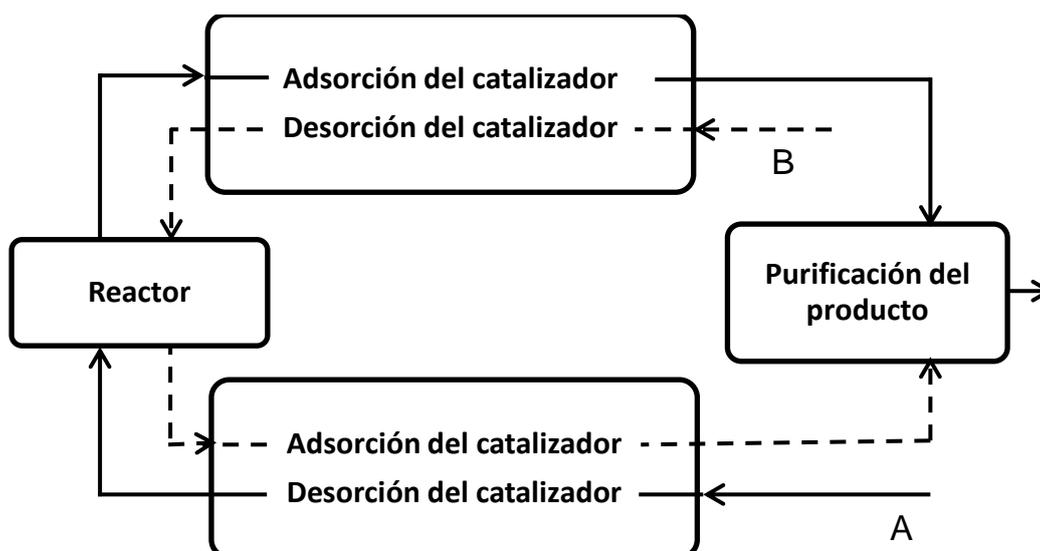


Figura 4.53: Adsorción de catalizadores homogéneos en reactor de flujo inverso (Dunnewijk et al., 2004).

4.4.2. Selección del adsorbente

La verdad es que ningún tipo de desecante es perfecto o es el mejor para todo tipo de aplicaciones, la mayor parte de las veces en las aplicaciones diarias la elección se determina primeramente por el aspecto monetario. Otras veces las condiciones propias del proceso influyen en la elección de un adsorbente, si algún dispositivo está diseñado de la mejor manera es escasamente probable que los adsorbentes puedan intercambiarse. La alúmina tiene el menor coste si se considera la capacidad de deshidratación, la sílica gel es el desecante que seguiría en coste y los tamices moleculares son las que tienen un coste más elevado debido a sus propiedades de desecantes específicos. El agua (la humedad relativa) puede ser adsorbida con alúmina, el tamiz molecular 3A y/o gel de sílice, pero no por los tamices moleculares 4A y 5A, esto es porque los tamices moleculares tienen un tamaño de poro para adsorber moléculas de tamaño específico. Algunas temperaturas de entrada provocan que los desecantes no sean viables económicamente, lo mismo pasa con los puntos de rocío dado que tienen valores mínimos para ser adecuadas. Generalmente también pueden servir para adsorber compuestos de azufre, pero la alúmina y la sílica gel (gel de sílice) no son muy efectivos en la adsorción o desorción de estos compuestos. Los tamices moleculares por otra parte se utilizan para adsorber sulfuro de hidrogeno y el dióxido de carbono.

La selección del adsorbente apropiado para una aplicación específica puede ser algo complejo. Además de las consideraciones básicas para la elección de adsorbente sólido usado en adsorción de humedad (deshidratación) se debe tener en cuenta el caso tratado en el que sustituye a un lecho inerte que actuaba como regenerador térmico, por lo que debe asumir sus funciones. Por todo lo mencionado anteriormente se requerirán las siguientes características:

- Alta capacidad de adsorción en equilibrio: Esto reduce la cantidad de adsorbente a utilizar, conllevando menores gastos de inversión y la entrada de calor reducida para la regeneración.
- Alta selectividad: minimiza la eliminación indeseada de elementos y reduce los gastos generales de funcionamiento.
- Económico, no corrosivo, no tóxico, químicamente inerte, alta densidad y sin ningún cambio significativo en el volumen de adsorción del agua.
- Fácil regeneración: la temperatura de regeneración debe encontrarse entre 150-300°C que es el rango de temperatura más común de los lechos inertes.
- Que tenga baja caída de presión.
- Estabilidad térmica y mecánica en las condiciones del RFI y elevada inercia térmica, dado que debe actuar como regenerador térmico.
- Alta resistencia al aplastamiento, resistencia al desgaste, estos factores disminuyen la necesidad total de mantenimiento mediante reducción de la frecuencia de cambio del desecante y minimiza las pérdidas relacionadas con el tiempo muerto en la producción.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores existen tres alternativas viables para nuestro caso: La γ -Alúmina, Gel de sílice y tamiz molecular. Los valores más comunes para su densidad, temperatura de regeneración y capacidad calorífica se muestran en la siguiente tabla (Perry et al., 1997).

Tabla 4.17: Propiedades de adsorbentes.

Adsorbente	γ -Alúmina	Sílica gel	Tamiz molecular
Temperatura regeneración (°C)	149 - 260	130 - 200	218 - 287
Densidad (kg/m ³)	770	720	680
Capacidad calorífica (J/kg°C)	310	284	297
Porosidad de lecho	0.40	0.30	0.30
Geometría	Pellets	Partículas	Partículas

Considerando la temperatura de regeneración, cualquiera de ellos podría ser usado como adsorbente. Por otro lado, teniendo en cuenta su inercia térmica (elevado valor del producto $\rho C_p(1 - \epsilon_b)$), la γ -Alúmina actuaría como mejor regenerador térmico y dado que esta función es más importante que las demás, se seleccionará ésta como adsorbente. También es notable que los pellets de la alúmina conllevarían unas menores caídas de presión que las partículas de las otras opciones.

También se ha realizado una TPD de la γ -alúmina. Para realizar este ensayo, se ha introducido una muestra de alúmina con humedad en el equipo y después se ha hecho pasar Helio para desorber la humedad. Se ha obtenido la siguiente gráfica que se muestra en la Figura 4.54, de la que se puede deducir que la desorción de agua es pequeña por debajo de 150°C y por encima de 200°C se desorbe todo fácilmente. Según los datos experimentales obtenidos, en el RFI los ciclos de temperatura serán de 80-250°C en el primer lecho y de 130-350°C en el segundo, para un sentido de flujo de gas de abajo a arriba. De manera que estos rangos de temperatura en los lechos concuerdan con la temperatura de adsorción y desorción de agua en la alúmina, lo que indican que es una buena opción como adsorbente para este caso.

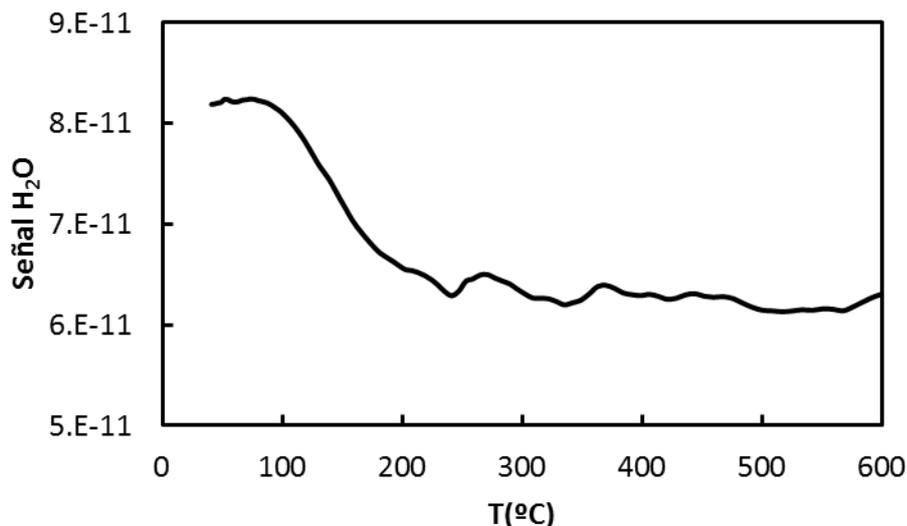


Figura 4.54: TPD de la γ -Alúmina. Rampa 3°C/min entre 50 – 600°C. $M_{ads} = 15.63$ g.

4.4.3. Equilibrio de adsorción.

En este apartado se ha determinado el equilibrio de adsorción de H₂O para la alúmina, de forma que este equilibrio será de gran importancia a la hora de simular los resultados experimentales obtenidos en el RFI.

La determinación de la isoterma de equilibrio de adsorción de agua en γ -alúmina se ha realizado en el reactor de lecho fijo isotérmico (ver descripción en el apartado 3.3). Se ha introducido 1 g de adsorbente con un tamaño de 500-710 μm y se ha operado con un caudal de 0.5 NL/min. Los experimentos consisten en ajustar previamente la temperatura deseada y se deja estabilizar durante media hora aproximadamente y, mientras tanto, se va preparando el escalón de humedad en la línea con el *bypass* para el borboteador hasta que sea constante. Una vez estabilizados ambos parámetros, se procede a aplicar el escalón mediante un sistema de válvulas y se anota la humedad relativa y la temperatura a la salida cada diez segundos mediante el higrómetro colocado en esa posición.

Las curvas de ruptura fueron determinadas para cuatro temperaturas previamente fijadas (aproximadamente 50, 100, 150 y 200°C) y cuatro fracciones molares de humedad distintas, que se corresponden aproximadamente con humedades relativas a temperatura ambiente de 20, 40, 60 y 80%. Tanto para la desorción como para la adsorción se realizaron los correspondientes blancos a considerar.

En la Figura 4.55 se ve como el blanco mide la respuesta dinámica del equipo, tuberías, y el analizador de agua. Como se observa la respuesta no es instantánea, la concentración de agua empieza a subir a los 920 s (tiempo muerto) y alcanza su valor máximo a los 1100 s (dinámica de sistema). Por tanto, habrá que descontar la dinámica observada en el blanco a los ensayos de adsorción. Esto es restando a las curvas (Véase Figura 4.55) lo que proporciona la resulta debida exclusivamente al adsorbente. Como esta respuesta es un escalón a tiempo 60 s, entonces se puede concluir que el frente de concentración dentro del lecho es plano, lo que significa que: el flujo de gas es flujo de tapón y la velocidad de adsorción es instantánea.

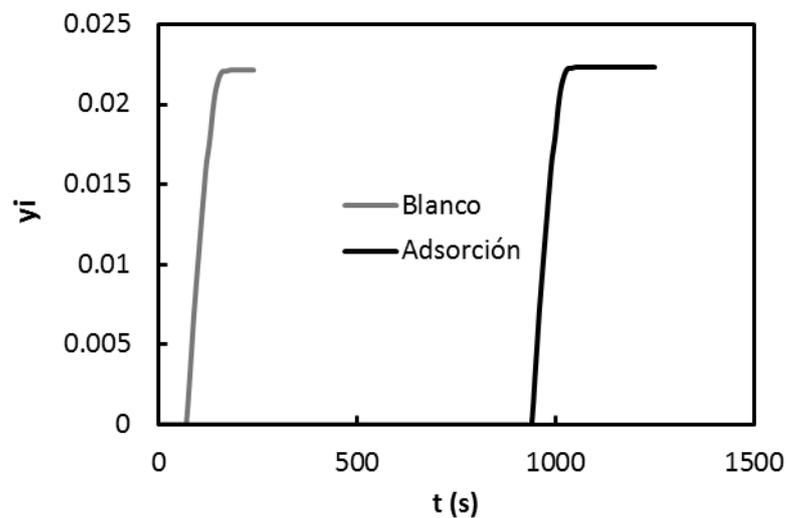


Figura 4.55: Curva de ruptura de adsorción. RH (25°C)=60%, T=44.5°C

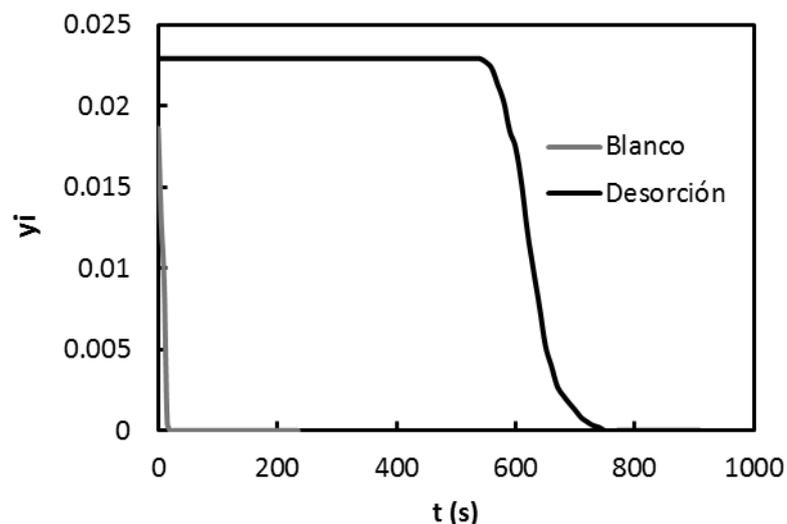


Figura 4.56: Curva de ruptura de desorción. RH(25°C)=60%, T=44.5°C

Para calcular la capacidad de adsorción (la humedad adsorbida por kilogramo de adsorbente) se plantea el siguiente balance de materia a la humedad:

$$\text{Humedad introducida} = Q_{G0}y_{A0}t_{ads}$$

$$\text{Humedad debida al blanco} = Q_{G0}y_{A0}t_{bl}$$

$$\text{Humedad adsorbida por el sólido} = n_i M_{ads}$$

$$Q_{G0}y_{A0}t_{ads} - Q_{G0}y_{A0}t_{bl} = n_i M_{ads} \quad (4.16)$$

Esta ecuación, calcula el área sobre la curva de la Figura 4.55 y por ello, se debe restar la correspondiente al blanco, tal y como se muestra en la ecuación 4.18 tras despejar de la ecuación 4.17, en la que en el numerador se obtienen los moles de agua a partir del caudal, fracción molar inicial y el tiempo y el denominador, se encuentra la masa de adsorbente utilizada en el ensayo:

$$n_i = \frac{Q_{G0}y_{A0}(t_{ads} - t_{bl})}{M_{ads}} \quad (4.17)$$

Para el caso de la Figura 4.56 para la desorción, los tiempos son de 15 s para el blanco y 740 s para la desorción y se calculará, en este caso, el área que se encuentra por debajo de la curva y también se descontará la correspondiente al blanco para hallar humedad desorbida.

Para la determinación de la isoterma se han utilizado principalmente los ensayos de adsorción, ya que se obtenían resultados más coherentes que para el caso de desorción sobre todo para humedades elevadas debido a condensaciones y problemas en el análisis a la salida con el higrómetro. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 4.18: Resultados curvas de ruptura.

T (°C)	c_i (mol/m ³)	n_i (mol/kg)
50.9	0.311	4.484
44.8	0.583	6.844
44.5	0.857	9.300
44.3	1.108	10.944
82.9	0.339	1.950
82.9	0.493	2.358
79.5	0.782	3.282
83.8	0.998	3.913
124.5	0.326	0.990
118.1	0.489	1.110
119.9	0.715	1.200
123.7	0.891	1.187
63.9	0.339	3.768
64.2	0.509	4.558
61.2	0.803	5.573
62.7	1.050	6.348

Para modelizar el equilibrio de adsorción obtenido se propuso inicialmente el modelo teórico de Langmuir considerando la adsorción en monocapa, pero los resultados obtenidos no fueron tan satisfactorios como con el modelo empírico de Freundlich, con lo que el ajuste y determinación de los parámetros se realizaron siguiendo este último.

$$n_i = K_i c_i^{m_i} \quad (4.18)$$

Al tomar logaritmos en la ecuación anterior, se puede obtener el exponente a partir de la pendiente y el valor de la constante de Freundlich con la ordenada en el origen. En la Figura 4.57 se pueden ver los ajustes iniciales llevados a cabo para las diferentes temperaturas.

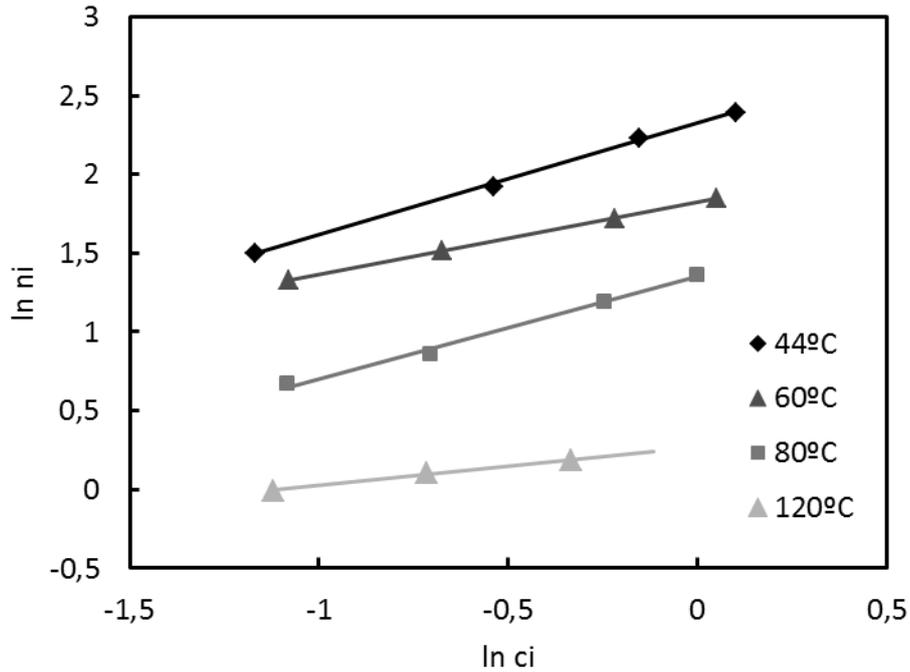


Figura 4.57: Ajustes iniciales para el modelo de Freundlich.

A partir de estos ajustes se obtuvieron diferentes valores para el exponente del modelo de Freundlich, de manera que, se consideró la media de los mismos $m_i = 0.5$. A continuación, se realizó un ajuste no lineal en MATLAB con todos los datos experimentales y fijando este parámetro y considerando además la ecuación de Van't Hoff para la constante de Freundlich que se muestra en la ecuación siguiente.

$$K_i = K_{iref} \exp \left[-\frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (4.19)$$

A partir del ajuste no lineal se obtuvieron los siguientes valores para los diversos parámetros del modelo de Freundlich mostrados en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19: Parámetros de la isoterma de Freundlich para el adsorbente.

Parámetros Freundlich	
Exponente, m_i	0.5
Temperatura de referencia, T_{ref}	100°C
Constante de Freundlich de referencia, K_{iref}	2.466 m ^{3mi} kg ads ⁻¹ mol ^{1-mi}
Entalpía para adsorción, ΔH_{ads}	-25.1 kJ/mol

Para comprobar si el ajuste es adecuado se han comparado los datos experimentales con el modelo y los resultados se muestran en la Figura 4.58, de manera que se puede concluir que el modelo presenta una buena concordancia con los datos experimentales.

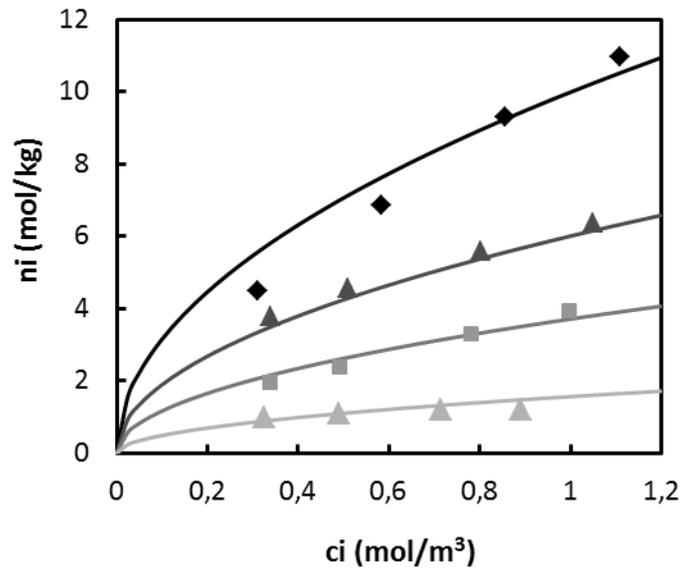


Figura 4.58: Isoterma de Freundlich para el adsorbente. (◆) 44°C, (●) 60°C, (■) 80°C, (▲) 120°C

Para comprobar la validez del modelo calculado se ha representado también la gráfica de predichos frente a experimentales en la siguiente figura, de manera que de ella, se puede deducir que el modelo es adecuado.

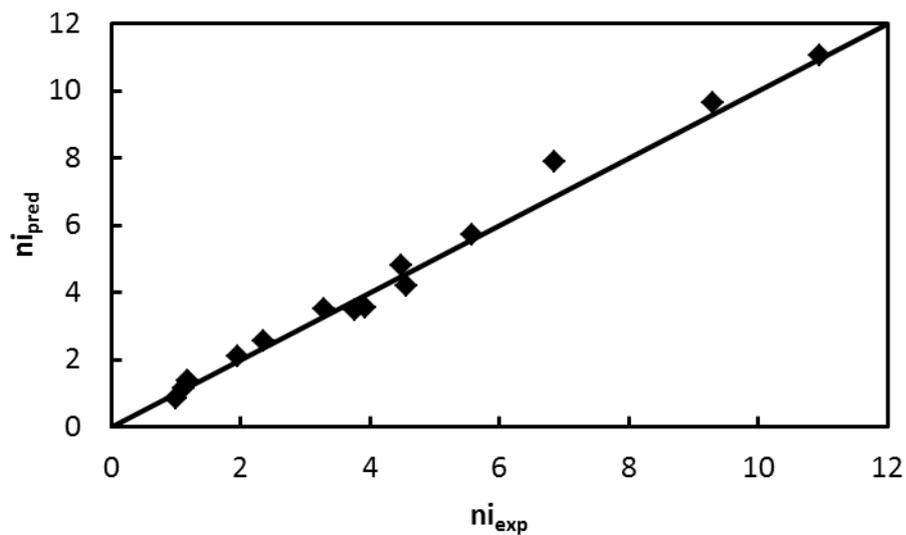


Figura 4.59: Predichos frente a experimentales para el equilibrio de adsorción.

4.4.4. Combustión catalítica de metano integrada con adsorción.

4.4.4.1. Experimentos preliminares

Para realizar los ensayos con humedad y adsorbente, se sustituyeron los lechos inertes anteriores por lechos de pellets de adsorbente (γ -alúmina). Por comparación con los experimentos sin adsorbente de otros apartados la longitud de lecho total (adsorbentes o inertes + catalizador) será la misma 0.4 m, pero se sustituye todo el inerte por adsorbente.

Dado que el adsorbente tiene una inercia térmica distinta que el inerte monolítico de cordierita se han realizado ensayos preliminares para evaluar el grado de adiabaticidad alcanzado con esta nueva configuración.

Para comprobar esto, se realizaron precalentamientos y enfriamientos con flujo inverso para ver si el calentamiento de los lechos era semejante a casos anteriores y si se mantenía la semejanza entre las temperaturas de los correspondientes lechos durante el flujo inverso respectivamente.

Teniendo en cuenta el precalentamiento inicial si se compara la Figura 4.17 con la Figura 4.60 se puede ver que hay cierta semejanza entre ambos. Si se observa una pequeña discrepancia en la velocidad de calentamiento, ya que anteriormente en el precalentamiento, éste era progresivo a lo largo de los diferentes lechos del reactor pero ahora se ve claramente como el lecho catalítico central se precalienta mucho antes que el resto debido a que conduce mejor el calor y también como los lechos de adsorbente más alejados de la resistencia tardan más en alcanzar la temperatura de precalentamiento inicial, debido a su menor inercia térmica.

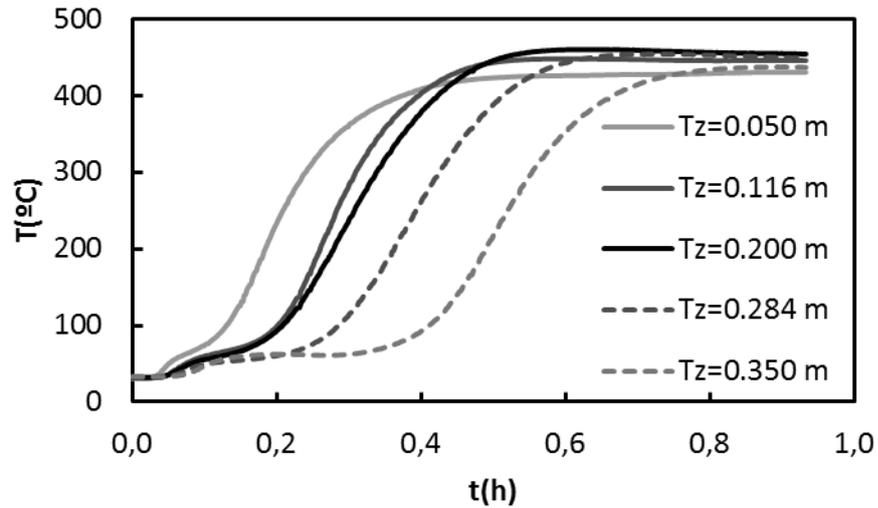


Figura 4.60: Evolución de la temperatura en los termopares situados a lo largo del lecho durante un experimento de precalentamiento con adsorbente. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$.

Con respecto al enfriamiento con flujo inverso se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 4.61, y se puede ver una buena concordancia para la semejanza entre termopares y también con las simulaciones llevadas a cabo.

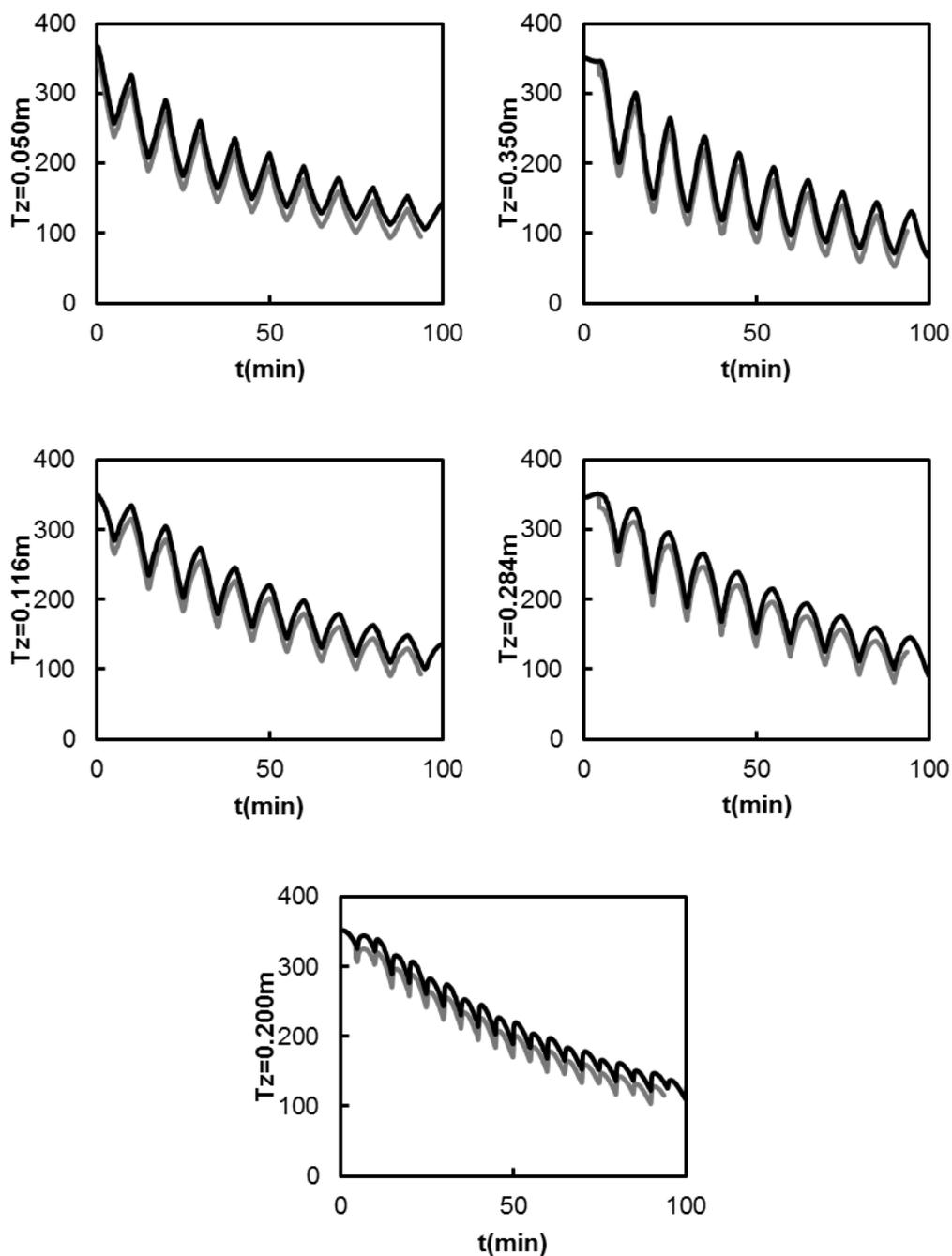


Figura 4.61: Experimento preliminar sin reacción con adsorbente. RH=80% a temperatura ambiente. (—) Experimentos, (---) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $t_{sw} = 300$ s.

4.4.4.2. Resultados experimentales.

En este apartado se han realizado experimentos en presencia de humedad, considerando las condiciones de estabilidad que habíamos obtenido en presencia y ausencia de humedad con los lechos inertes, de forma que las condiciones de los ensayos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.20: Resumen de los experimentos de combustión de metano combinada con adsorción en presencia de humedad.

ID	Q_{G0} (NL/min)	t_{sw} (s)	y_{G0} (ppm)	y_{H2O}	$RH_{25^{\circ}C}$ (%)	Figuras
1	15	300	3600	0.021	70	Figura A.47 a Figura A.49
2	15	600	5400	0.024	80	Figura A.50 a Figura A.52
3	15	300	4500	0.021	70	Figura A.53 a Figura A.55
4	15	600	4500	0.022	75	Figura A.56 a Figura A.58
5	15	100	3600	0.021	70	Figura A.59 a Figura A.61
6	15	100	2700	0.021	70	Figura A.62 a Figura A.64
7	30	300	2700	0.022	75	Figura A.65 a Figura A.67
8	30	600	3600	0.024	80	Figura A.68 a Figura A.70
9	15	300	1800	0.021	70	Figura A.71 a Figura A.73
10	15	200	3600	0.024	80	Figura A.74 a Figura A.76
11	15	200	4500	0.027	90	Figura A.77 a Figura A.79

A continuación se analizarán diferentes gráficas que permiten realizar una comparativa global de todos los experimentos considerando sin humedad, con humedad y con humedad y adsorbente.

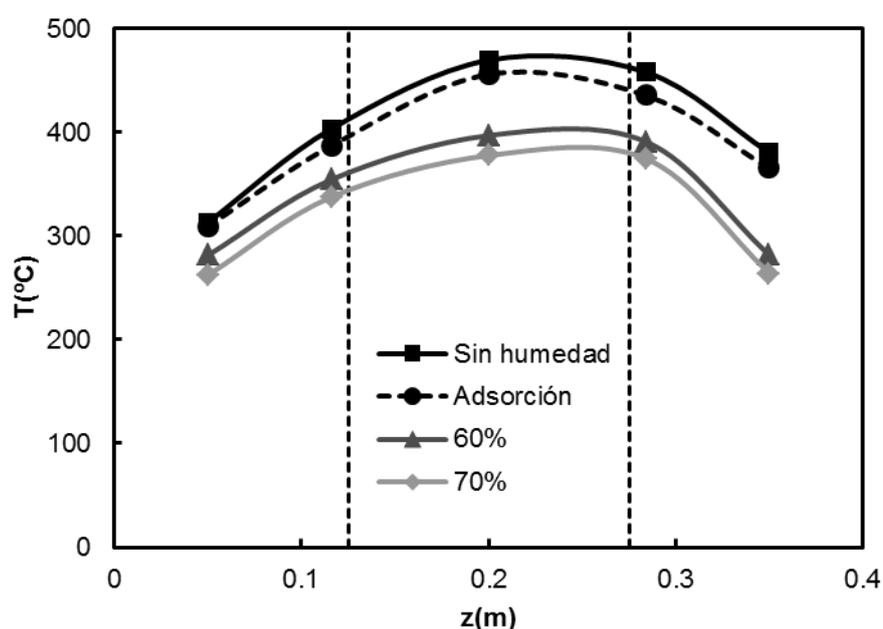


Figura 4.62: Comparativa experimentos sin humedad, con humedad y con adsorbente a mitad de semi-ciclo directo del ciclo 15. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

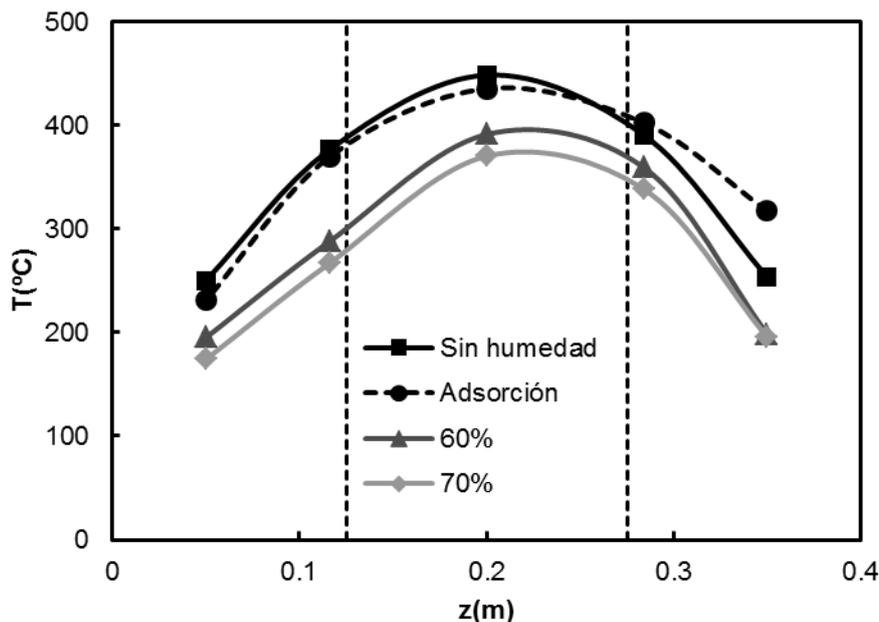


Figura 4.63: Comparativa experimentos sin humedad, con humedad y con adsorbente a mitad de semi-ciclo directo del ciclo 5. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

Tal como se ha explicado en el apartado 4.3 el agua produce un efecto inhibitor sobre la combustión catalítica de metano, lo que reduce la estabilidad de los RFI. Eso se traduce en una disminución de la temperatura del reactor, respecto del caso sin agua, particularmente en el centro (lecho catalítico) a consecuencia de la menor cantidad de calor liberada. Al haber sustituido los lechos inertes por adsorbente, se consigue que el lecho catalítico no entre en contacto con la humedad y no sufra su efecto inhibitor. Esto se puede ver claramente en las figuras superiores, dado que observando los perfiles sin humedad y con humedad y adsorbente, se puede ver que en este último se obtiene un perfil semejante al de sin humedad. Mientras que los perfiles de temperatura para los ensayos sin humedad y con adsorbente prácticamente se solapan, los ensayos con diferentes humedades presentan un perfil de temperaturas inferior, debido al efecto inhibitor de la humedad, con lo que, se puede concluir que el adsorbente permite evitar el efecto inhibitor de la humedad.

Como se puede ver en las figuras superiores, la temperatura del lecho es superior cuando se trabaja a menor tiempo de inversión, para una misma concentración de metano, como consecuencia de la mayor cantidad de calor almacenada en el reactor entre ciclos.

A continuación se ha analizado la estabilidad del RCFI en los tres casos estudiados: sin agua, con agua, con agua y adsorbente. Se puede ver como los experimentos estables obtenidos con agua y adsorbente se encuentran por encima tanto de la línea de estabilidad sin humedad y con humedad y adsorbente. Observando la Figura 4.64, se puede ver como

la línea para la estabilidad del reactor sin humedad coincide prácticamente con la del caso con humedad y adsorbente. Por ello, se concluye que el adsorbente es una sencilla forma de reducir costes, dado que ya no es preciso compensar la menor velocidad de reacción de metano que causa la inhibición por agua con un lecho catalítico más grande.

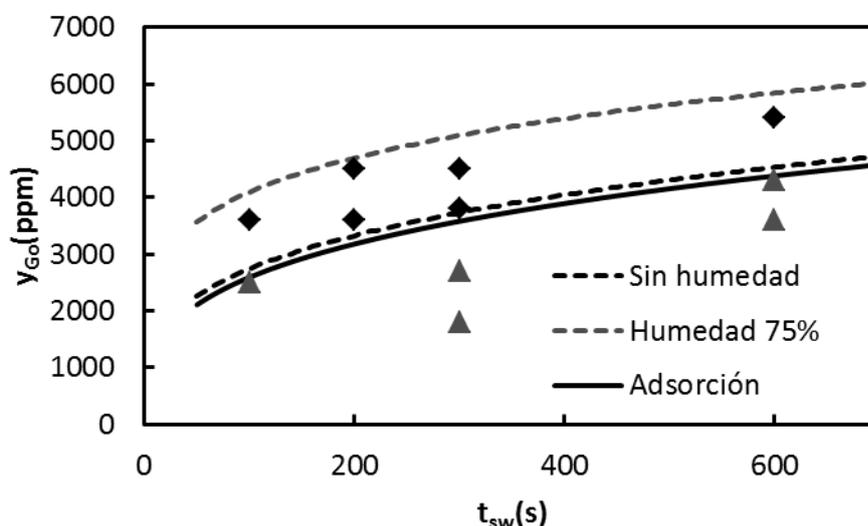


Figura 4.64: Comparación de la estabilidad de experimentos sin humedad, con humedad y con adsorción y humedad. $Q_{G0} = 15$ NL/min. (◆) Estable, (▲) Inestable. (—) Adsorción con humedad, (---) Con humedad RH = 75%, (---) Sin humedad.

4.4.5. Modelización del RCFI con adsorción integrada

4.4.5.1. Ensayos preliminares

En este subapartado el objetivo de estos ensayos preliminares es determinar el comportamiento del adsorbente en su forma comercial (pellet) en lugar de molido.

En el anterior apartado se ha estudiado la isoterma del equilibrio de adsorción, pero ahora que se considerará la implementación al RFI, se realizarán curvas de ruptura en el mismo como si fuera un lecho completo de mayor tamaño aunque físicamente haya dos lechos separados de adsorbente. Es decir, se considerarán los dos lechos físicamente separados como un único lecho del que se determinará la curva de ruptura. Para ello se han planteado los siguientes balances en el reactor a la fase gaseosa (4.20) y al adsorbente (4.21) para el componente i que será la humedad:

Balance de materia fase gaseosa:

$$\text{Acumulación} = \epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

$$\text{Flujo convectivo} = -v \frac{\partial C_i}{\partial z}$$

$$\text{Flujo dispersivo} = \epsilon D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$$

$$\text{Transporte gas-adsorbente} = -a K_C (C_i - C_{adsi})$$

$$\epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \epsilon D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - a K_C (C_i - C_{adsi}) \quad (4.20)$$

Balance de materia adsorbente:

$$\text{Acumulación} = \rho_b \frac{\partial n_i}{\partial t}$$

$$\text{Transporte gas-sólido} = a K_C (C_i - C_{adsi})$$

$$\rho_b \frac{\partial n_i}{\partial t} = a K_C (C_i - C_{adsi}) \quad (4.21)$$

El término K_C es el coeficiente global de transferencia de materia que tiene en cuenta la transferencia de materia externa al pellet (película gaseosa) y la interna al pellet (en poros) y el término D_L es el coeficiente de dispersión para lechos de partículas.

Tras adimensionalizar los balances se tienen en cuenta el número de Peclet, Damköhler y Lambda (capacidad de adsorción), que son números adimensionales cuyas expresiones se indican a continuación y también se han definido como números adimensionales la concentración de humedad en la fase gaseosa y la cantidad de humedad en el adsorbente, de manera que se facilita la convergencia de la resolución:

$$Pe = \frac{u_o L}{\epsilon D_L} \quad Da = \frac{C_{io} a K_C}{F_{io} \rho_b} \quad \Lambda = \frac{n_{io} \rho_b}{C_{io}}; \quad x_i = \frac{C_i}{C_{io}} \quad w_i = \frac{n_i}{n_{io}} \quad (4.22)$$

Como la curva de ruptura no es un escalón, entonces el perfil de concentración dentro del lecho no es plano, lo que se debe a dos puntos: desviaciones respecto flujo de pistón y adsorción no instantánea. Para modelizar esta adsorción se han planteado los balances de materia anteriores. Las desviaciones respecto de flujo de pistón se modelizan con una precisión buena para lechos de relleno con el modelo de dispersión (término de la derivada segunda). Además, la reacción de adsorción se supone instantánea.

$$\frac{\epsilon}{\lambda} \frac{\partial x_i}{\partial t} = -\frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - Da(x_i - x_{ads_i}) \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = Da(x_i - x_{ads_i}) \quad (4.24)$$

$$x_i|_{z=0} = 1 \quad \left. \frac{\partial x_i}{\partial z} \right|_{z=1} = 0 \quad (4.25)$$

$$x_i|_{t=0} = w_i|_{t=0} = 0 \quad (4.26)$$

En el capítulo anterior se observó que las curvas de ruptura en el lecho fijo isotérmico presentaban un escalón para la humedad cercano a la idealidad, pero se debe comprobar si eso es cierto para el RFI, para ello, se realizaron de nuevo las curvas de ruptura a diferentes temperatura para una humedad elevada de aproximadamente el 80% de humedad relativa a temperatura ambiente. Al representar una de estas curvas (Figura 4.65) se puede ver como en este caso la curva si presenta dinámica que se debe tener en cuenta.

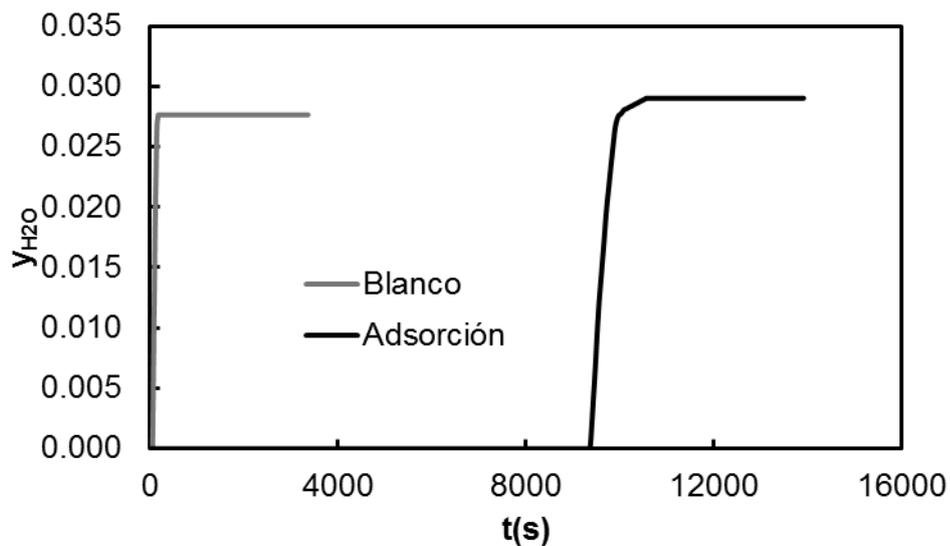


Figura 4.65: Curva de ruptura en el RFI. $T=74.8^{\circ}\text{C}$. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$. $\text{RH}=80\%$.

Luego considerando los anteriores balances (4.23 y 4.24) y sus condiciones de contorno (4.25 y 4.26) junto con las curvas de ruptura obtenidas en el RFI como si fuera un lecho fijo adsorbente, se ha realizado un ajuste en MATLAB de manera que se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 4.21: Resultados del ajuste con números adimensionales.

T(°C)	Lambda	Da
28	7279 ± 7	513 ± 41
75	6277 ± 9	241 ± 75
114	5349 ± 11	141 ± 37
163	4938 ± 19	96.89 ± 0.02

A continuación, considerando los valores de la tabla superior se han representado las cuatro curvas de ruptura en la Figura 4.66 y se puede ver una concordancia muy buena entre los resultados experimentales (puntos) y las simulaciones (líneas). Se puede observar como a diferencia del caso anterior, el escalón aplicado ya no presenta un comportamiento tan ideal. Cabe destacar que al hacer las simulaciones se ha observado que tanto el número de Peclet, Damköhler y el exponente de Freundlich afectan a la curva haciéndola más o menos tendida, mientras que el número lambda la desplaza longitudinalmente.

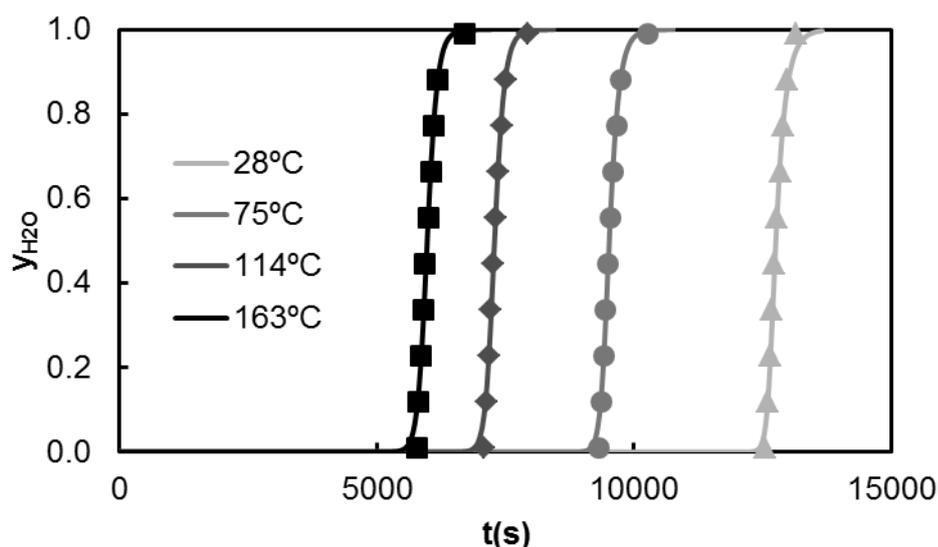


Figura 4.66: Curvas de ruptura obtenidas en el RFI. (♦) Experimentos, (—) Simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$. $RH=80\%$.

Si se consideran los números adimensionales anteriores se puede simular como avanza el frente de adsorción tanto para el gas como para el adsorbente a lo largo del reactor. Esto se ha llevado en el reactor pero sin flujo inverso para un caudal de 15NL/min y humedad relativa del 80% a 25°C y para dos temperaturas (28 y 163°C).

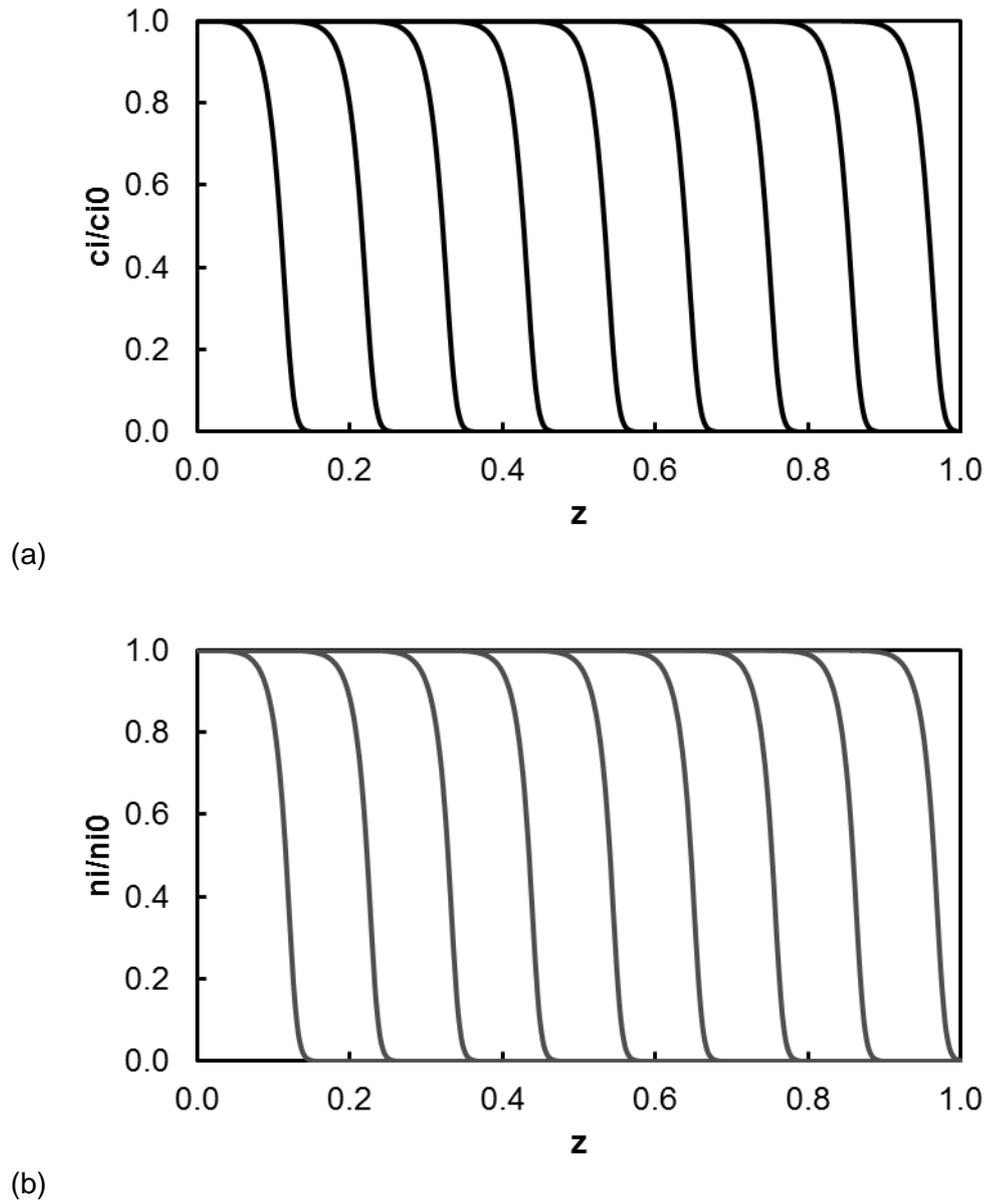


Figura 4.67: Avance de las curvas de adsorción simuladas a lo largo del lecho. (a) Gas (b) Sólido. $T=28^{\circ}\text{C}$. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$. $\text{RH}=80\%$.

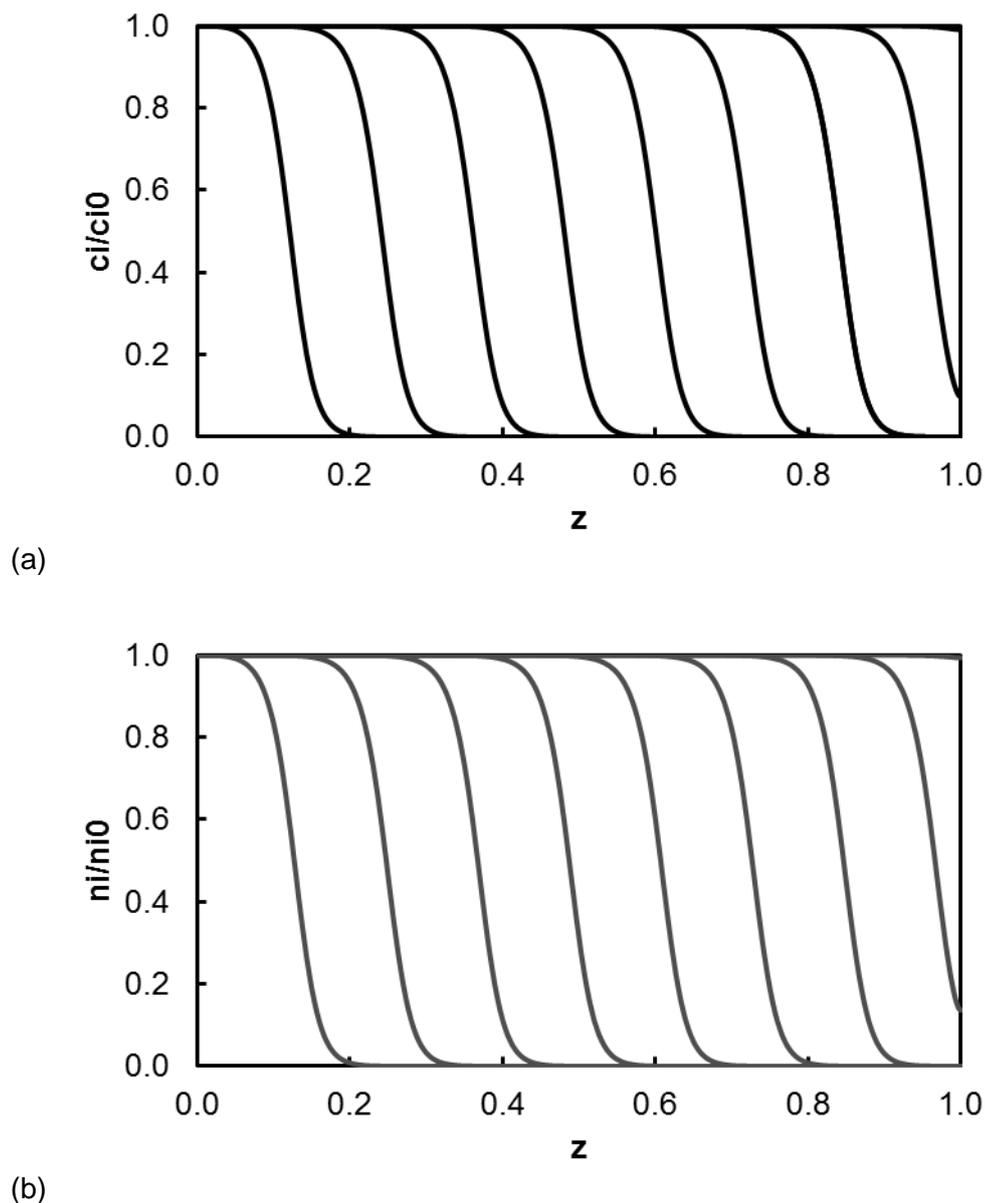


Figura 4.68: Avance de las curvas de adsorción simuladas a lo largo del lecho. (a) Gas (b) Sólido. $T=163^{\circ}\text{C}$. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$. $\text{RH}=80\%$.

Como era de esperar, se puede ver como la curva de ruptura se desplaza más rápidamente a lo largo del reactor para la temperatura más elevada. Además se ve como las curvas para la temperatura de 163°C están más aplanadas que para el caso de menor temperatura debido a que a mayor temperatura la adsorción se ve desfavorecida.

Ahora se debe recordar también que en el RFI, no se tendrá un proceso isotérmico, con lo que es necesario recalculer los valores de la constante de Freundlich, lo cual se hace a partir de la temperatura y de los números adimensionales obtenidos anteriormente para cada temperatura. El valor del coeficiente global de transferencia de materia junto con la

superficie específica se obtiene a partir del número de Damköhler y el valor de la cantidad adsorbida por masa de adsorbente se obtiene del número Lambda. Finalmente, la constante de Freundlich se obtiene de la propia ecuación de Freundlich tomando como exponente de 0.5 que fue previamente calculado en el apartado 4.3.3.

Tabla 4.22: Datos de partida para reajuste de parámetros de Freundlich

T (K)	C_{i0} (mol/m ³)	Λ	Da	aKc (s ⁻¹)	T/Tref	ni0 (mol/kg)	K_{ads} (mol ^{0.5} /(m ^{1.5} kg))
301	1.17	7279	512.70	483.24	1.10	8.06	1.17
348	1.02	6277	241.00	262.62	1.27	6.01	1.02
387	0.91	5349	140.60	170.38	1.42	4.61	0.91
436	0.81	4938	96.89	132.28	1.60	3.78	0.81

Adicionalmente dado que posteriormente, cuando se realice la reacción integrada con adsorción, la temperatura no será constante, es necesario definir correlaciones entre aquellas variables que les pueda afectar la misma, tales como el coeficiente global de transferencia de materia y la constante de Freundlich. Mientras que el coeficiente global de transferencia de materia presenta una dependencia tipo potencial, la constante de Freundlich tiene una dependencia exponencial, dado que se trata una constante de equilibrio. Para ello, se han realizado los siguientes ajustes.

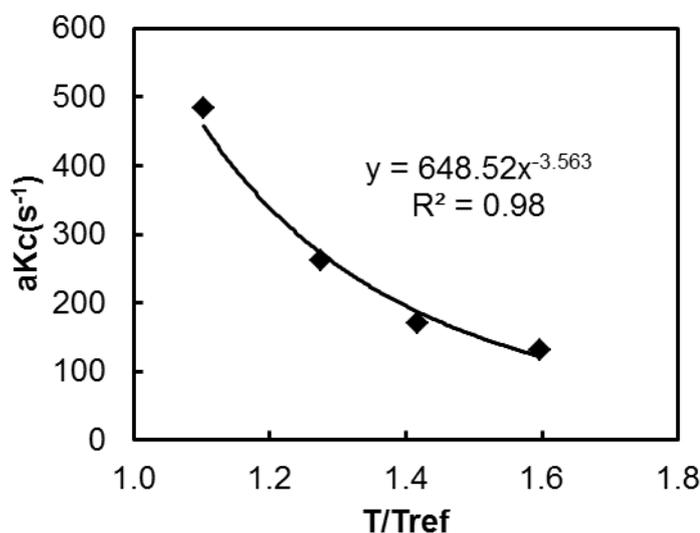


Figura 4.69: Ajuste del coeficiente global de transferencia de materia.

Esta ecuación será introducida en el programa de simulación que se desarrollará más adelante al simular la reacción integrada con la adsorción.

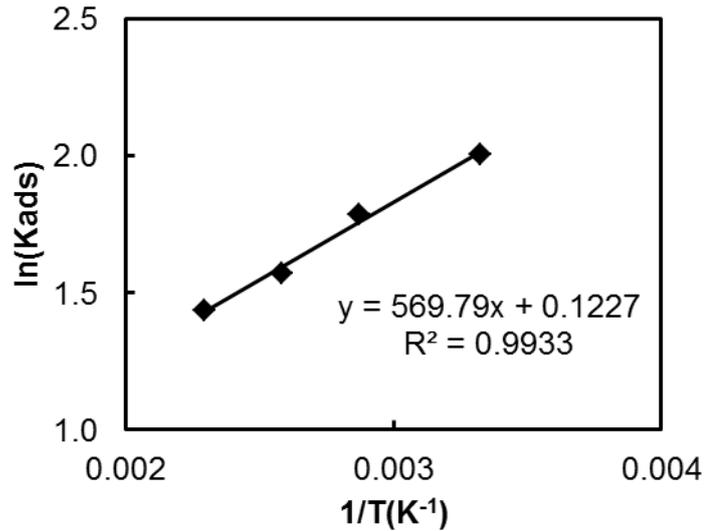


Figura 4.70: Reajuste de la constante de Freundlich.

Para el ajuste mostrado en la Figura 4.70 se obtienen los parámetros de la ecuación de Van't Hoff. De la pendiente del ajuste se obtiene la variación de entalpía, mientras que de la ordenada en el origen se obtiene la constante de Freundlich que generalmente se refiere a una temperatura de referencia tal y como se indica en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23: Reajuste de parámetros de Freundlich para el RFI.

Parámetros Freundlich RFI	
Exponente, m_i	0.5
Temperatura de referencia, T_{ref}	100°C
Constante de Freundlich de referencia, K_{iref}	5.21 m ^{3mi} kg ads ⁻¹ mol ^{1-mi}
Variación de entalpía para adsorción, ΔH_{ads}	-4.74 kJ/mol

4.4.5.2. Modificación del modelo de RCFI

Dado que ahora se integrará la reacción de combustión junto con la adsorción, es necesario modificar el programa de simulación con el que se simulaba en los apartados 4.2 y 4.3. Se considerarán las definiciones de las siguientes variables adimensionales.

$$y_{wg} = \frac{C_i}{C_g} \quad y_{ws} = \frac{C_{adsi}}{C_g} \quad (4.27)$$

$$y_{ws} = \frac{(n_i/K_{ads})^{1/m_i}}{C_g} \text{ (Equilibrio)} \quad (4.28)$$

Teniendo en cuenta los balances de las ecuaciones 4.20 y 4.21, se reajustan considerando las nuevas variables anteriores resultando en las ecuaciones siguientes:

Balance de materia fase gaseosa:

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial y_{wg}}{\partial t}$$

$$\text{Flujo convectivo} = -v_0 \frac{\rho_{g0}}{\rho_g} \frac{\partial y_{wg}}{\partial z}$$

$$\text{Flujo dispersivo} = D_L \frac{\partial^2 y_{wg}}{\partial z^2}$$

$$\text{Transporte gas-sólido} = -a_g K_C (y_{wg} - y_{ws})$$

$$\frac{\partial y_{wg}}{\partial t} = -v_0 \frac{\rho_{g0}}{\rho_g} \frac{\partial y_{wg}}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 y_{wg}}{\partial z^2} - a_g K_C (y_{wg} - y_{ws}) \quad (4.29)$$

Balance de materia al adsorbente:

$$\text{Acumulación} = \rho_b \frac{\partial n_i}{\partial t}$$

$$\text{Transporte gas-sólido} = \frac{a}{\rho_b(1-\epsilon)} K_C (y_{wg} - y_{ws}) C_g$$

$$\rho_b \frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{a}{\rho_b(1-\epsilon)} K_C (y_{wg} - y_{ws}) C_g \quad (4.30)$$

Además se deben considerar las ecuaciones definidas en 4.27 y el equilibrio en 4.28 y también los ajustes realizados anteriormente para el coeficiente global de transferencia de materia y la constante de Freundlich.

4.4.5.3. Validación del modelo del RCFI

Ahora se discutirán los resultados experimentales junto con las simulaciones obtenidos al integrar la adsorción con la reacción catalítica en el reactor de flujo inverso para evitar el efecto inhibitor de la humedad sobre el catalizador. A modo de ejemplo, se analizarán dos ensayos: el primero de 3600 ppm, tiempo de inversión de 300 s y humedad relativa a 25°C del 70% y el segundo de 4500ppm, 200 s y 90%. Las figuras siguientes

muestran los perfiles de temperatura con el tiempo, el perfil de temperatura a lo largo del reactor y la evolución de la concentración de metano a la salida.

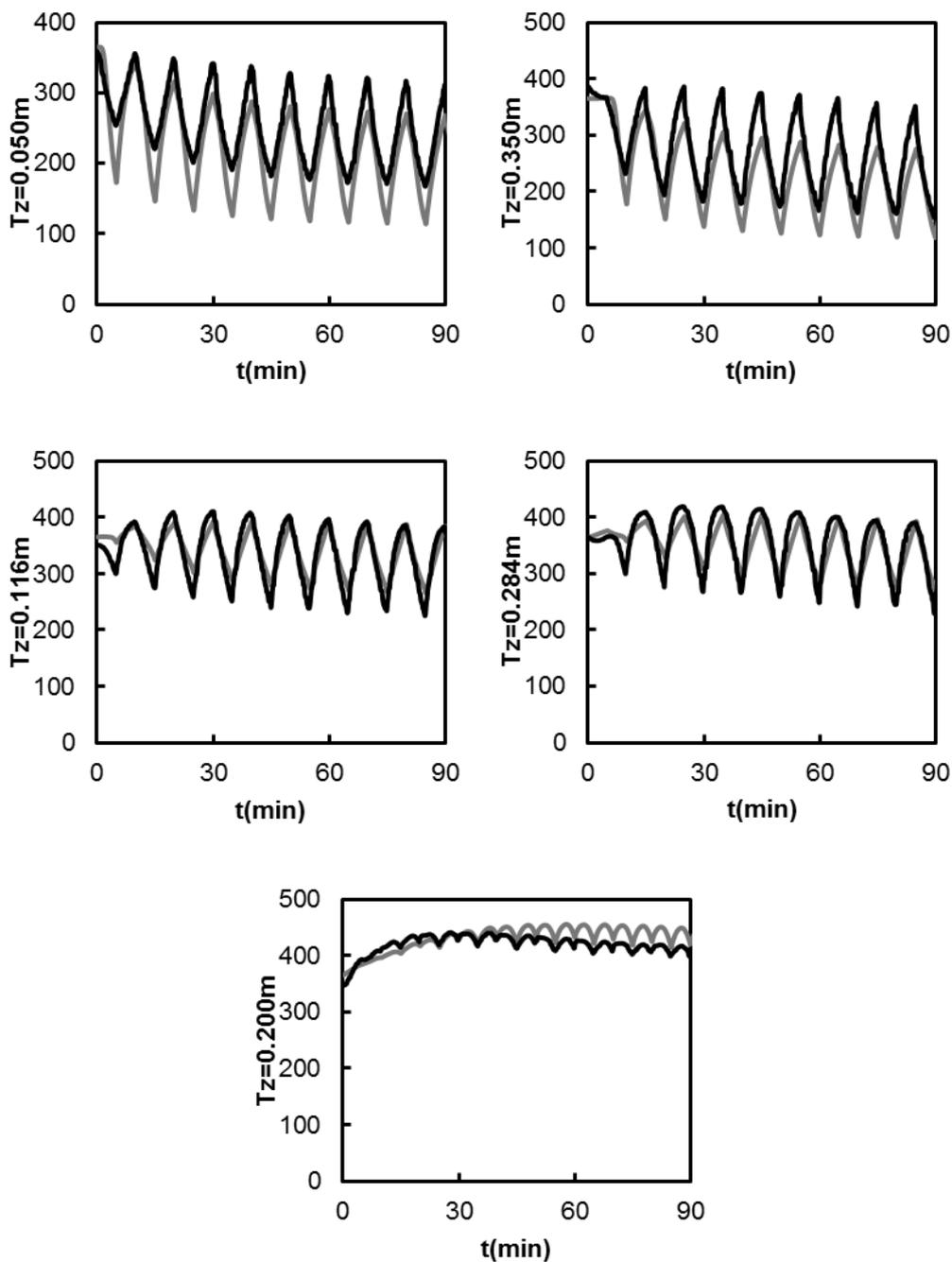


Figura 4.71: Evolución de la temperatura con adsorbente. (—) Experimentos, (---) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, RH=70%.

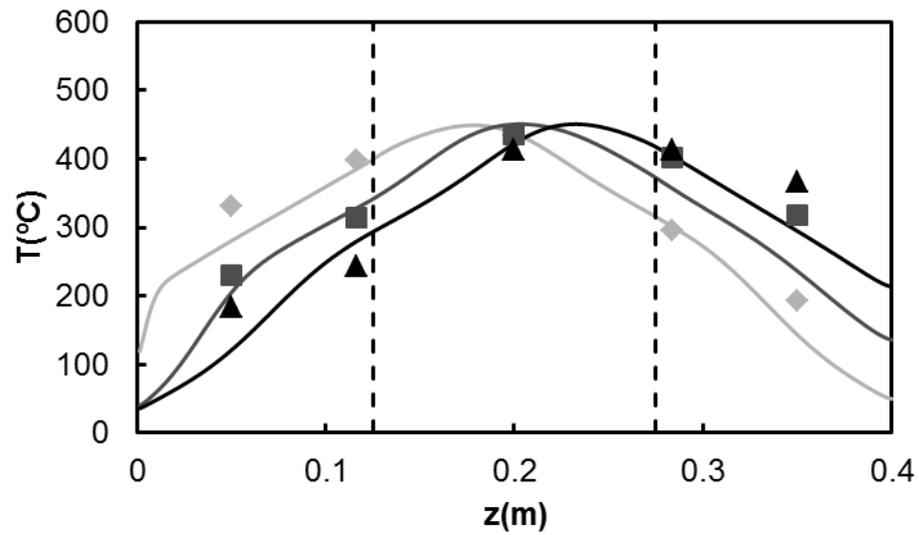


Figura 4.72: Perfiles de temperatura con adsorbente. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $\text{RH}=70\%$

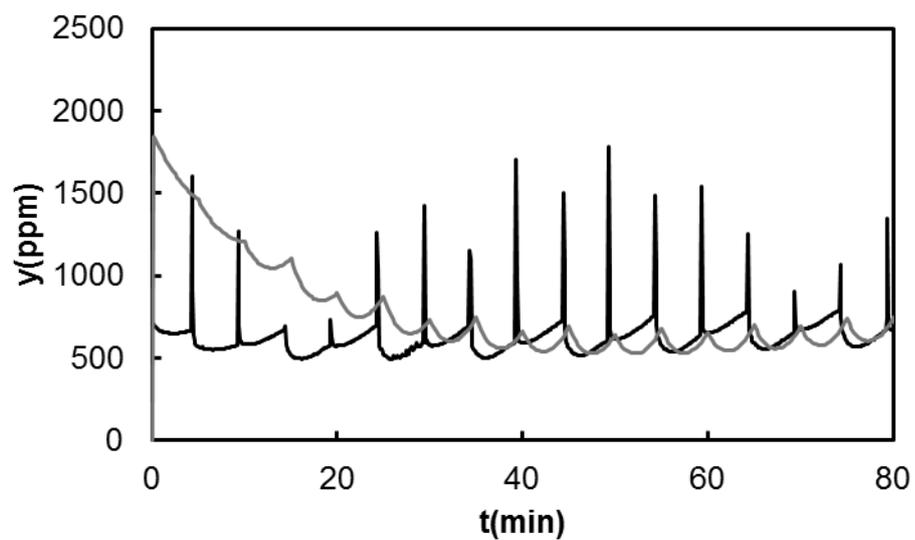


Figura 4.73: Perfiles de concentración de metano a la salida con adsorbente.

(—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $\text{RH}=70\%$

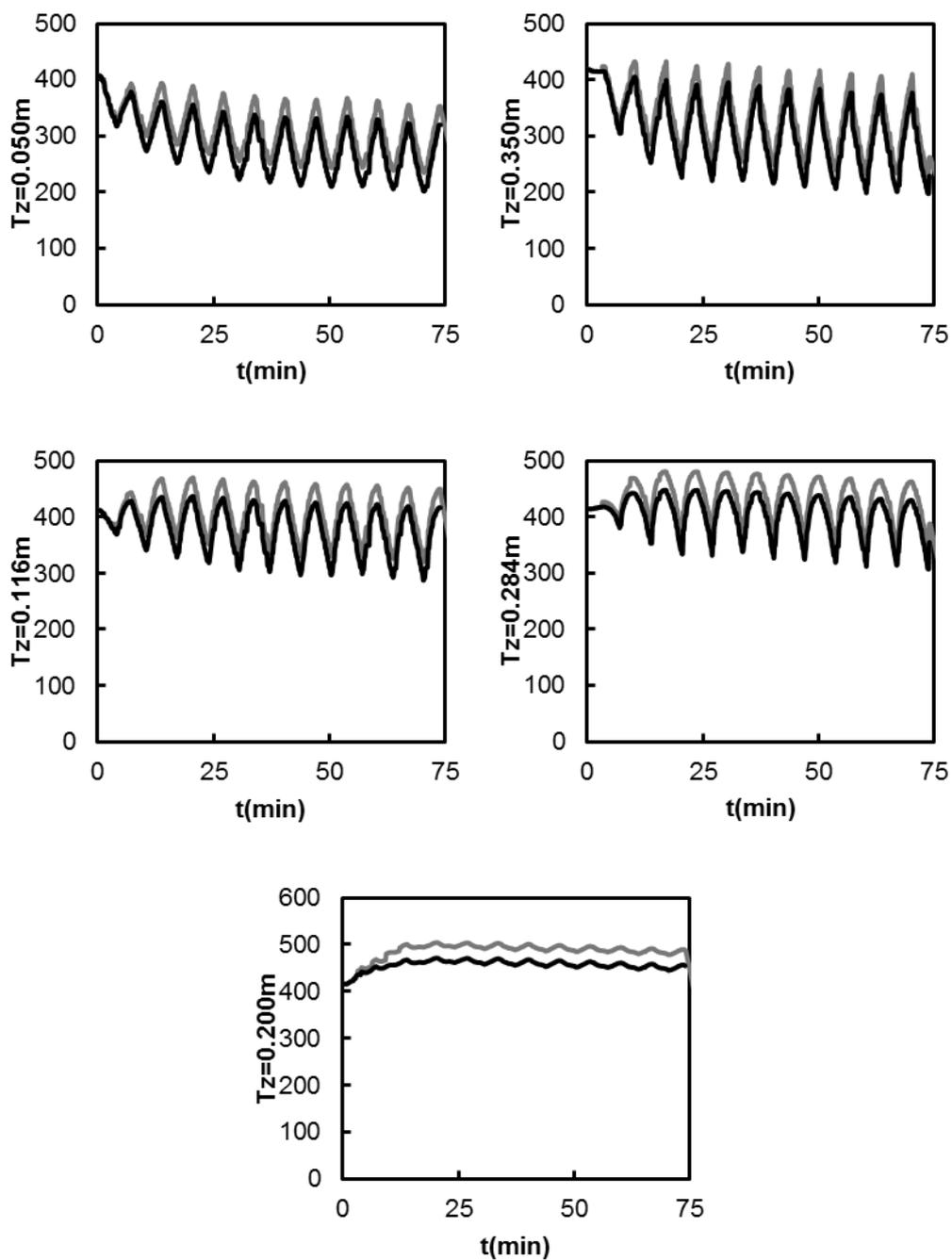


Figura 4.74: Evolución de la temperatura con adsorbente. (—) Experimentos, (---) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, RH=90%.

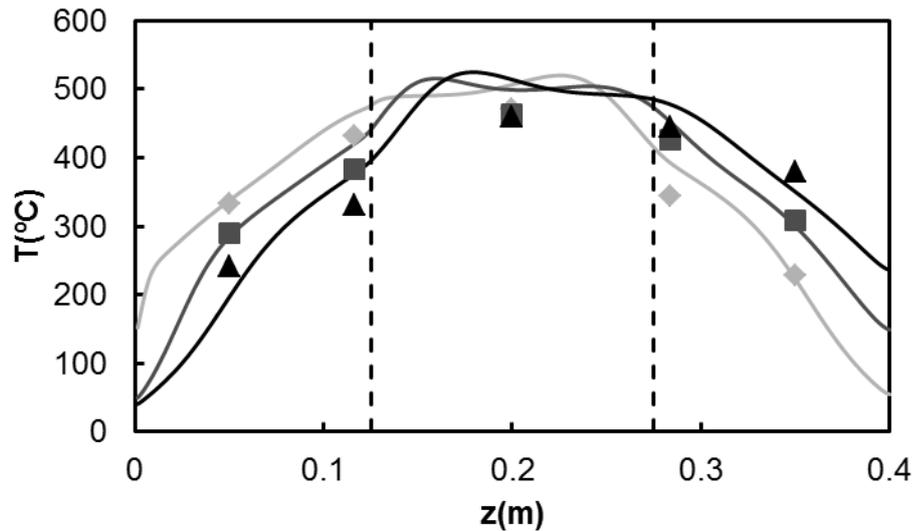


Figura 4.75: Perfiles de temperatura con adsorbente. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}, y_{G0} = 4500 \text{ ppm}, t_{sw} = 200 \text{ s}, \text{RH}=90\%$$

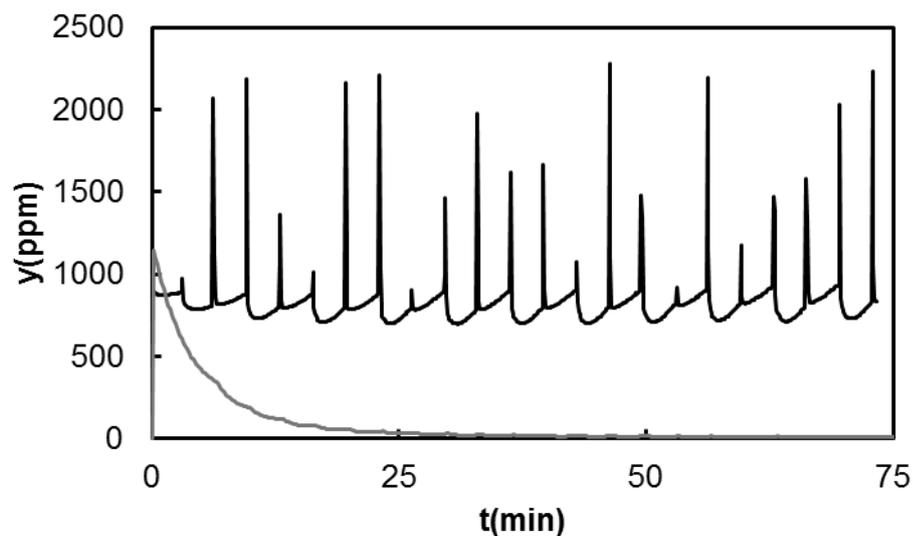


Figura 4.76: Perfiles de concentración de metano a la salida con adsorbente.

(—) Experimentos, (—) simulaciones.

$$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}, y_{G0} = 4500 \text{ ppm}, t_{sw} = 200 \text{ s}, \text{RH}=90\%$$

Los resultados experimentales para la combustión de metano con adsorbente concuerdan bien, en general, con los obtenidos por simulación, como se observa en la Figura 4.71 y Figura 4.74, para la evolución de la temperatura medida con los termopares del interior del reactor. En particular, al observar la evolución de la temperatura en las secciones centrales del reactor, donde se produce la combustión del metano y se libera la

energía necesaria para el funcionamiento autotérmico del reactor, la correspondencia entre simulaciones y experimentos es muy buena. Cabe señalar que en todas las simulaciones los primeros ciclos no se suelen ajustar bien, debido a que los resultados experimentales pueden estar afectados por un precalentamiento no completamente homogéneo o la inercia térmica de los elementos a los que está unido el reactor (bridas, tubos, conexiones, etc.). También se observa que la temperatura simulada es ligeramente superior a la experimental. Esto puede ser debido a que el sistema de compensación dinámica de las pérdidas de calor no es capaz de compensar el rápido enfriamiento demandado desde el interior del reactor, por lo que se pierde ligeramente el comportamiento adiabático. Sin embargo, la magnitud de este fenómeno es pequeña y no parece afectar al resto del reactor, ya que en el resto de secciones nunca se produce una demanda de enfriamiento tan grande.

La representación de los perfiles de temperatura durante un semiciclo directo, realizada en la Figura 4.72 y Figura 4.75, permite también una valoración de la correspondencia entre experimentos (símbolos) y simulaciones (líneas). Las líneas de puntos señalan los límites del lecho catalítico, que corresponde con la zona de alta temperatura del reactor. Las tres isolíneas representadas en las gráficas son las correspondientes a tres tiempos; comienzo, mitad y final del semi-ciclo. Se puede ver también que una buena correspondencia entre experimentos y simulaciones.

Además, se han representado los perfiles de concentración de metano a la salida en la Figura 4.73 y Figura 4.76, en los que se puede ver que se vuelve a observar el efecto *wash-out* debido a que el desecador que se había colocado antes del espectrómetro de infrarrojos, se ha tenido que sustituir por otro más pequeño y entonces el efecto vuelve a ser apreciable. La correspondencia entre resultados experimentales y simulaciones es muy buena tal y como se puede ver en la Figura 4.73. Sin embargo, para la Figura 4.76, se puede ver cierta discrepancia que puede ser debida a un flujo preferencial por canales del monolito en los que hay menor cantidad de catalizador (distribución de fase activa no uniforme) o flujo de gas a través de la vaina central. Generalmente este efecto se suele observar para mayores concentraciones de metano iniciales.

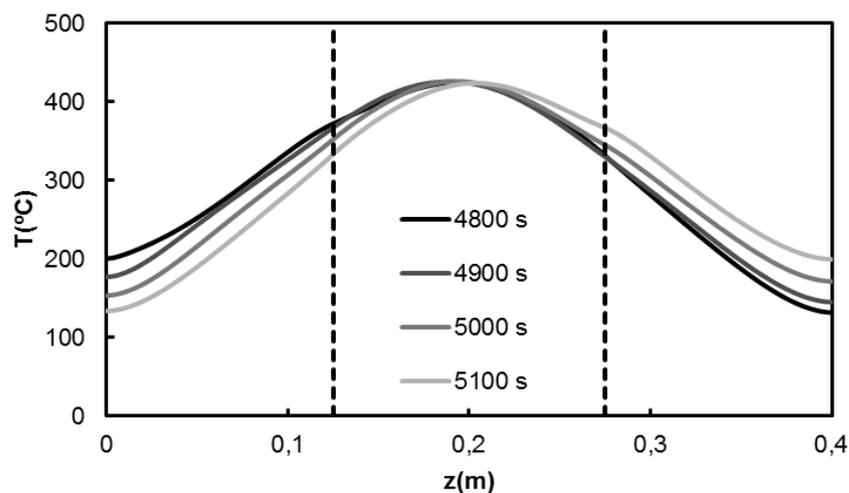
4.4.5.4. Estudio de la adsorción en el RCFI

Una vez validado el modelo de RCFI modificado, se va a emplear para estudiar con más detalle el comportamiento del reactor. Así, es muy importante para un correcto diseño y operación del RCFI con adsorción integrada conocer la evolución con el tiempo de los

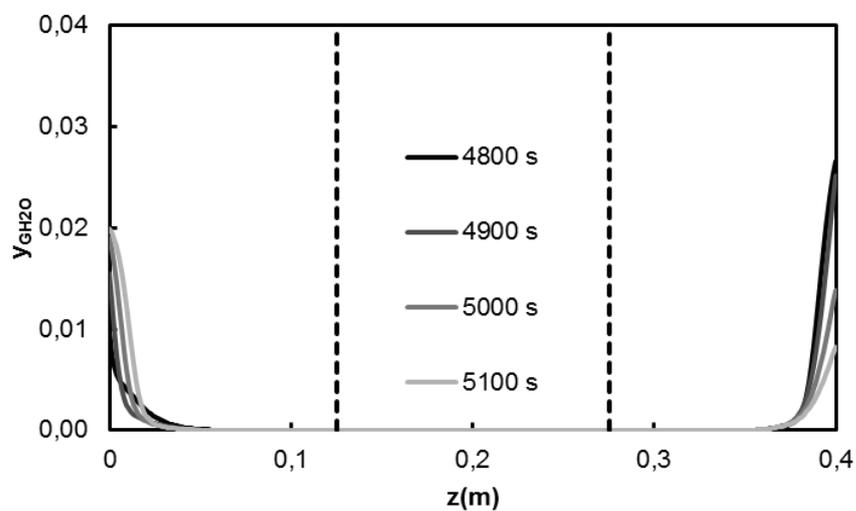
perfiles de agua adsorbida en el reactor. Esta información no es posible obtenerla directamente con el dispositivo experimental empleado, pero se puede obtener fácilmente por medio de simulaciones empleando el modelo ya validado.

Primeramente se consideran dos ensayos en el RCFI con los que se había obtenido el estado pseudo-estacionario. Ambos tienen una concentración inicial de metano de 4500 ppm y un caudal de 15 NL/min pero con tiempos de inversión de 300 y 600 s y humedades relativas a 25°C de 70 y 75% respectivamente. Considerando el modelo que ya ha sido validado, se pueden obtener los perfiles de adsorción/desorción para la fase gaseosa y sólida a lo largo del reactor que se muestran en las figuras siguientes.

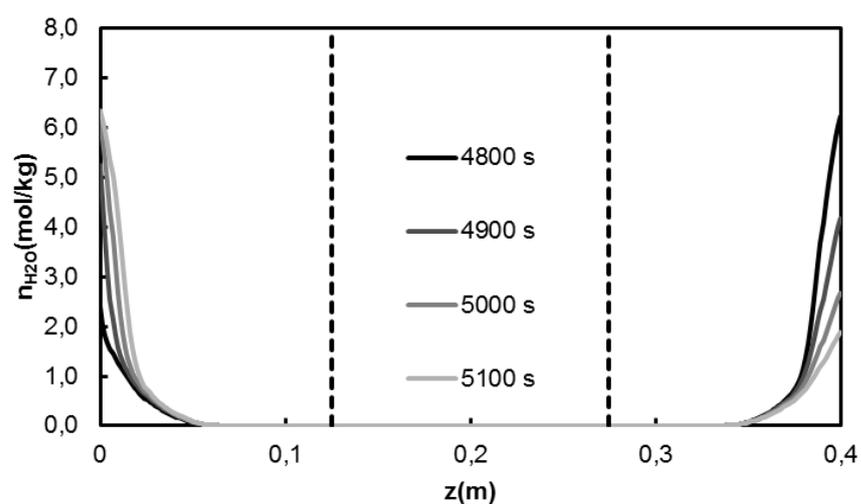
Teniendo en cuenta la Figura 4.77 y la Figura 4.78, se puede ver como a lo largo de un semiciclo directo se va desplazando el perfil de temperatura a lo largo del reactor (Figura 4.77a; Figura 4.78a) y a su vez, el frente de adsorción se va desplazando hacia el interior del reactor hasta aproximadamente la longitud 0.05 m del reactor (Figura 4.77b; Figura 4.78b), la fracción molar de humedad en la corriente gaseosa va disminuyendo debido a que va siendo adsorbida por el sólido, tal y como se puede ver en las Figura 4.77c y Figura 4.78c, en las que se observa cómo ha aumentado la cantidad de humedad adsorbida. Por otro lado, una vez se ha atravesado la zona central de mayor temperatura, a partir de la longitud 0.35 m aproximadamente se comienza a desorber, ya que ha disminuido suficientemente la temperatura para que se desorba la humedad y salga del reactor de nuevo con la fase gaseosa. Considerando el sólido en la Figura 4.77c y Figura 4.78c se puede ver un efecto semejante, ya que cuando la corriente gaseosa va a entrar al reactor se adsorbe toda la humedad hasta aproximadamente la longitud 0.05m del reactor y después a la salida va disminuyendo la cantidad adsorbida en el lecho de alúmina, debido a que se desorbe.



(a)

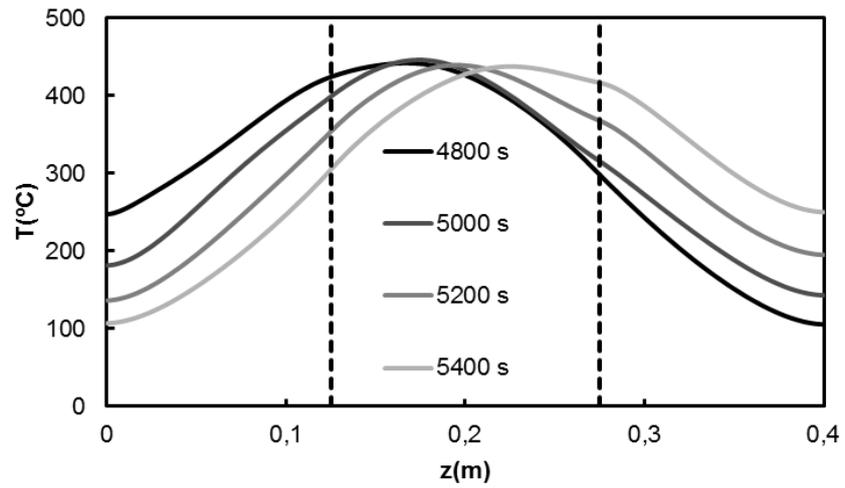


(b)

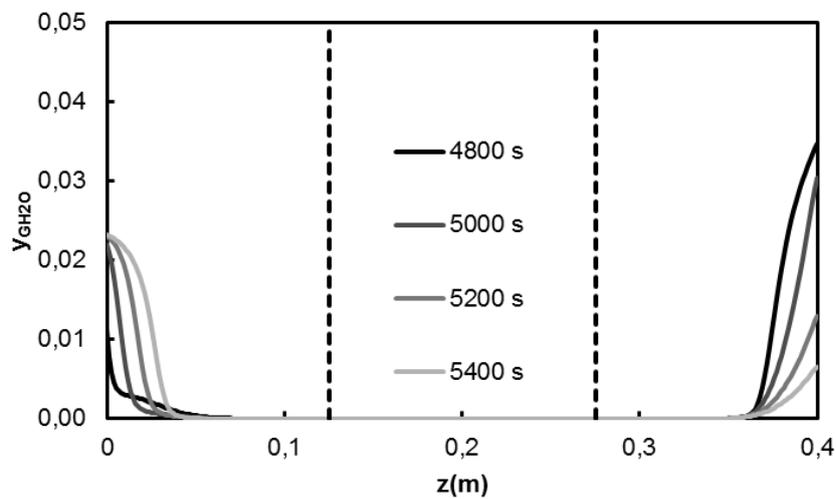


(c)

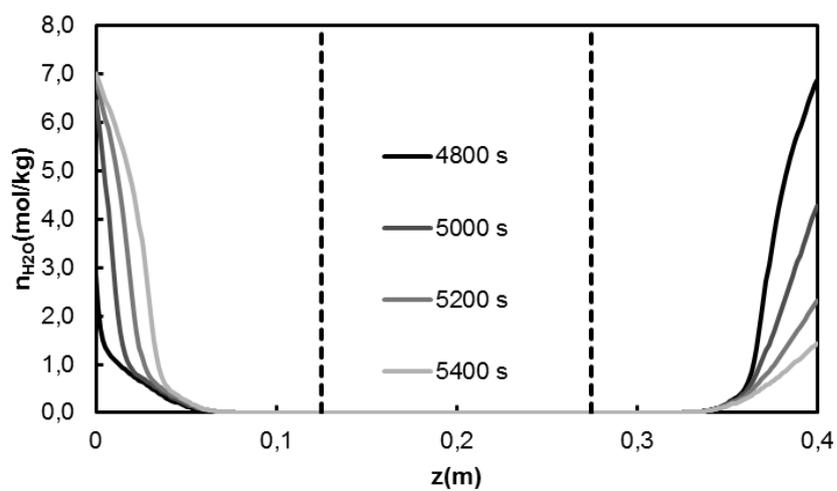
Figura 4.77: Evolución de la temperatura (a), concentración de humedad en el gas (b) y cantidad de humedad adsorbida en el sólido (c) durante el semiciclo directo del ciclo 16. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $\text{RH}=70\%$.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.78: Evolución de la temperatura (a), concentración de humedad en el gas (b) y cantidad de humedad adsorbida en el sólido (c) durante el semiciclo directo del ciclo 8. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $\text{RH}=75\%$

Con todo lo que se ha explicado, se puede deducir que los lechos de adsorbente de los extremos están sobredimensionados y por ello, se podrían ajustar a las longitudes dichas anteriormente. La longitud precisa para el caso de la Figura 4.77 sería de 0.052 m, mientras que para la Figura 4.78 sería de 0.065 m. Ésta depende del tiempo de inversión, dado que a mayor tiempo de inversión se acumula mayor cantidad de humedad en el sistema y por ello, se requiere una mayor longitud de lecho adsorbente y por otro lado, de la fracción molar de humedad, dado que a mayor fracción molar, mayor cantidad de humedad entrará en el sistema y se requerirá un mayor volumen de lecho adsorbente.

4.5. DISEÑO DE REACTOR DE FLUJO INVERSO CON ADSORCIÓN INTEGRADA.

En este apartado se analiza el diseño de un reactor de flujo inverso a escala industrial partiendo de una alimentación real de un pozo de HUNOSA junto con el análisis de posibles parámetros que pueden afectar a la estabilidad del reactor. Por diseño se entiende el cálculo de la longitud y diámetro de reactor necesarios para alcanzar una conversión deseada a la salida del reactor, y para una determinada corriente de gas a tratar (con un caudal, temperatura, y concentración de metano conocidas).

En un primer lugar se presenta el problema de diseño, definiendo la corriente de gas que se desea tratar en el RFI; seguidamente, se analizará la presencia de humedad en la corriente gaseosa y finalmente se considerarán las posibles fluctuaciones presentes en la concentración de metano de la alimentación que se introducirá en el reactor.

4.5.1. Diseño de reactor de flujo inverso

Los RFI, tal como se ha explicado en el capítulo 2, pueden emplearse para la combustión de mezclas pobres en aire de una gran variedad de hidrocarburos. En este apartado se estudia el diseño de los RCFI para un caso particular basado en las emisiones de un pozo de HUNOSA. Para uno de los pozos de Candín se tiene una corriente de 45 Nm³/s de aire a 1 atm y 25 °C, 3000 ppmV de metano. El flujo de gas se corresponde con los valores típicos encontrados para el tratamiento de emisiones gaseosas. La Tabla 4.24 muestra un resumen de las propiedades físicas y las condiciones de operación utilizadas en el diseño. La configuración en el interior del reactor será adsorbente-catalizador-adsorbente. Los lechos inerte-adsorbente se consideran formados por partículas esféricas mientras que el lecho catalítico será tipo monolítico. Tal y como se demostró en el apartado 4.4, el uso de lechos de adsorbente elimina la inhibición de la humedad sobre el catalizador y por lo tanto, se emplea la cinética sin inhibición para el diseño del lecho catalítico.

La conversión a la salida del reactor normalmente debe fijarse en un valor elevado (cercano al 100%), para poder cumplir las correspondientes regulaciones medioambientales de emisión. Además, cuando se trabaja con emisiones a baja temperatura, que es la situación más común si se desea explotar las capacidades regenerativas térmicas de los RFI, se requiere una conversión cercana a la completa para conseguir una operación estable del reactor. Por estas razones, en este apartado se ha fijado como especificación de

diseño una conversión a la salida del 99.9 % (calculada como promedio a lo largo de todo un semi-ciclo, y para el estado pseudo-estacionario).

Tabla 4.24: Principales propiedades físicas y condiciones de operación consideradas.

Condiciones de operación	
Flujo de aire de alimentación, Q_{G0}	45 m ³ /s
Temperatura de gas de alimentación, T_{G0}	25°C
Conversión media a la salida, X	99 %
Tiempo de inversión, t_{sw}	240 s
Propiedades del catalizador	
Diámetro, d_p	4·10 ⁻³ m
Porosidad de lecho, ϵ	0.36
Densidad, ρ_S	1100 kg/m ³
Capacidad calorífica, C_{PS}	800 J/kg K
Conductividad térmica, κ_S	0.1 W/m K
Diámetro medio de poro del catalizador, $\langle d_{poro} \rangle$	1.8·10 ⁻⁸ m
Porosidad interna del catalizador, ϵ_{poro}	0.6
Propiedades del adsorbente	
Porosidad de lecho, ϵ	0.40
Densidad, ρ_S	1060 kg/m ³
Capacidad calorífica, C_{PS}	900 J/kg K
Conductividad térmica, κ_S	0.7 W/m K
Diámetro medio de poro, $\langle d_{poro-ads} \rangle$	7.1·10 ⁻⁸ m
Diámetro equivalente de igual S/V, $d_{eq}(\frac{S}{V})$	5.6 mm

El tiempo de inversión (t_{sw}) es una variable importante que afecta al comportamiento del RFI, y por lo tanto determinante a la hora de realizar el diseño. Normalmente, se selecciona un valor de operación para el tiempo de inversión, y se realiza el diseño correspondiente del reactor (Hevia et al., 2005). El valor elegido para el tiempo de inversión debe ser un compromiso entre tiempos de inversión grandes (tamaño de reactor mayor) y pequeños (mayor contribución del *wash-out*, y menor flexibilidad para el sistema de control). Teniendo en cuenta estas consideraciones, se ha seleccionado para realizar los cálculos de diseño planteado un tiempo de inversión de 240 s.

En este punto las restantes variables de diseño son la longitud (L_R) y el diámetro (D_R) del reactor. En lugar de este último se va a elegir la velocidad superficial (u_0), que se relaciona directamente con el diámetro para un flujo de gas dado. La velocidad superficial elegida será de 1 m/s aproximadamente, ya que se ha encontrado que es el valor

determinado para un diseño óptimo teniendo en cuenta consideraciones económicas (Marín et al, 2009).

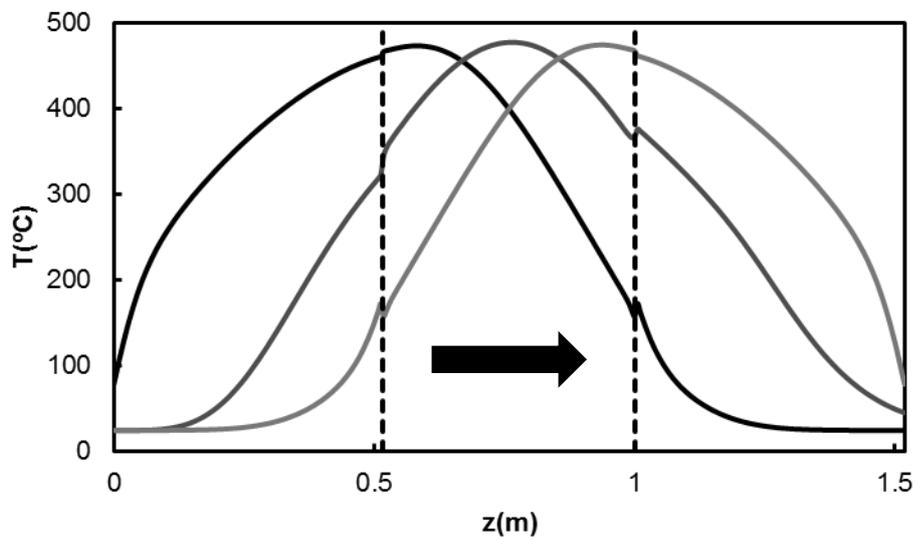
El procediendo de diseño seguido en este trabajo consiste en primero seleccionar la velocidad superficial 1 m/s (que para el flujo de gas elegido, 45 Nm³/s, corresponde con una sección de 31.3 m², que se correspondería con un lado de 5.6 m en caso de sección cuadrada. Después se determina la longitud de reactor necesaria para satisfacer el requerimiento de conversión del 99 %. Una de las principales dificultades del diseño y la operación de los RFI es su intrínseco carácter no estacionario.

El diseño final del RFI se basa en un tanteo de la longitud del reactor y la fracción de lecho catalítico teniendo en cuenta que además, debido a la elevada sección y el aislante térmico de la pared, el reactor se comporta prácticamente como adiabático. El problema implícito de este método se basa en conseguir la operación autotérmica y también se intenta optimizar la fracción de lecho catalítico para conversión completa con la mínima fracción posible. Por otro lado, la longitud del reactor se relaciona con la estabilidad del reactor y el perfil de temperatura obtenido. Para ello, primeramente se debe conseguir un caso estable con una longitud y fracción catalítica dada y después se siguen realizando simulaciones que optimicen esas variables. Si la longitud es demasiado elevada el reactor se apaga y no consigue la operación autotérmica y si es demasiado corta, el perfil de temperatura se dispara. Al igual que con la fracción catalítica, si es demasiado baja, la conversión alcanzada variará mucho a lo largo de un semiciclo y no se obtendrán conversiones altas y si es demasiado elevada, está sobredimensionado el lecho catalítico lo que supondría un coste económico importante.

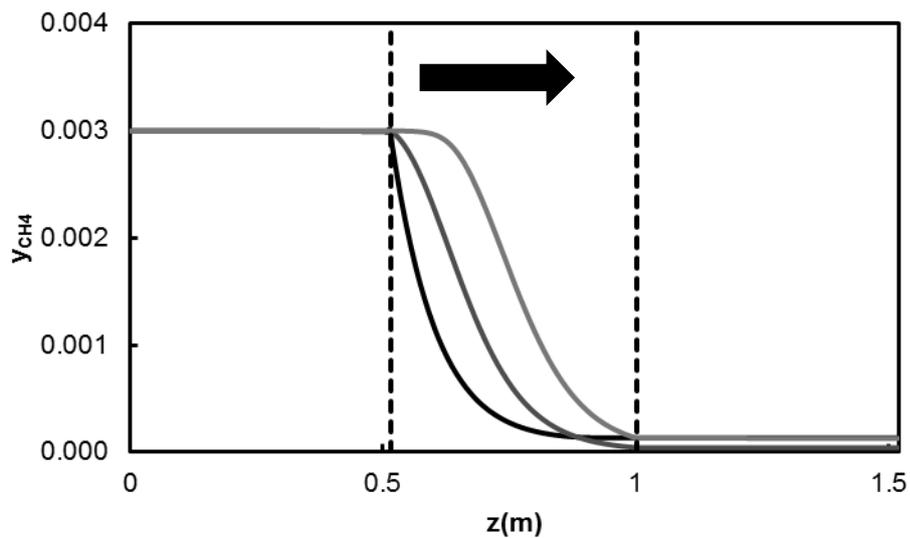
El método de diseño está basado en un modelo matemático complejo para RFI, generalmente formado por un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. En este tipo de modelos, las variables y las especificaciones de diseño no se relacionan entre sí de una manera fácil, lo que exige mucho tiempo de cálculo en la resolución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales. Así, el diseño del reactor, es decir, el cálculo de la longitud necesaria para alcanzar una conversión determinada, se realiza por ensayo y error, simulando para diversas longitudes la conversión a la salida hasta que se obtiene el valor deseado. Este procedimiento es tedioso, y requiere mucho tiempo, sobre todo cuando se realiza una optimización del diseño. Sin embargo, este método resulta exacto, gracias a la capacidad de los modelos complejos para predecir el comportamiento de los RFI.

En este trabajo se utiliza un método de diseño basado en el modelo dinámico heterogéneo unidimensional descrito en el apartado 3.3, y posteriormente validado con los resultados experimentales en los apartados 4.2, 4.3 y 4.4.

Se ha obtenido una longitud total del reactor de 1.52 m y una fracción de lecho catalítico del 32%. Se muestran a continuación los resultados obtenidos para el ciclo 30, que ya conlleva suficiente tiempo para que se haya alcanzado el estado pseudo-estacionario. En la Figura 4.79a se puede ver como se desplaza el perfil de temperatura a lo largo del reactor en el semi-ciclo directo y en la Figura 4.79b se puede observar también el perfil de concentración de metano.



(a)



(b)

Figura 4.79: Perfiles de temperatura y concentración para el diseño del RCFI. Semi-ciclo directo del ciclo 30. (—) 13920 s, (—) 14040 s, (—) 14160 s.

En la Figura 4.79b se observa la evolución de los perfiles de fracción molar de metano a lo largo del reactor durante diferentes instantes del semiciclo directo (flujo de gas de entrada de izquierda a derecha en la figura). Se puede ver como el perfil va avanzando a lo largo del reactor y siempre alcanza conversión completa, ya que se encuentra durante todo el semiciclo dentro del lecho catalítico. Por otro lado, en la Figura 4.79a se observa también como avanza el perfil de temperatura en la zona central catalítica de manera que al invertir el sentido de flujo, el desplazamiento del perfil sería semejante pero de derecha a izquierda. Por ello, el frente de reacción se mantiene siempre en la zona central catalítica, creando en esta zona gracias el tiempo de inversión, una meseta de temperatura máxima donde tiene lugar la combustión del metano.

Se puede ver claramente en la Figura 4.79a como el perfil de temperatura presenta una acusada fluctuación cuando se cambia de la zona de adsorbente a la zona catalítica, lo cual se debe al cambio de tipo de lecho y, en consecuencia sus diferentes propiedades.

En la figura posterior se puede ver como la fracción molar de metano a la salida desciende drásticamente, ya que se ha oxidado todo el metano. Se observan picos en la gráfica acorde al tiempo de inversión.

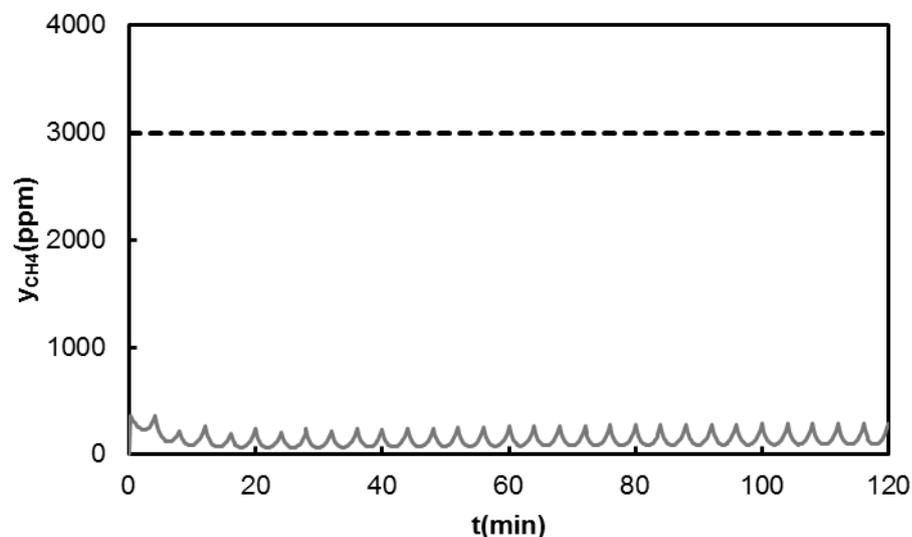


Figura 4.80: Perfil de concentración de metano a la salida para el diseño del RCFI.

4.5.2. Diseño de los lechos de adsorción de humedad

Dado que los gases de ventilación presentan cierto porcentaje de humedad en su composición se estudiará dicho efecto en el diseño industrial de este tipo de reactores. En la

siguiente tabla se muestran las humedades relativas y temperaturas que se han encontrado para diferentes pozos de HUNOSA en el año 2010.

Tabla 4.25: Condiciones de humedad para diferentes pozos de HUNOSA.

Pozo	RH (%)	T(°C)	Y_{H2O}
M ^a Luisa	60	25	0,0194
	70	25	0,0227
	80	30	0,0331
	80	35	0,0403
Sotón	70	25	0.0227
	60	30	0,0248
	70	30	0,0289
Santiago	80	30	0,0331
	90	30	0,0372
	80	35	0,0403
Candín I	80	25	0.0259
	90	25	0,0292
	80	35	0,0403
Candín II	90	35	0,0454
	97	35	0.0504

Observando esta tabla se puede ver como la fracción molar de humedad puede variar entre 0.02 y 0.05, y éstos delimitarán el intervalo de valores que se tomarán para el estudio en este apartado. En la Figura 4.81 se puede ver la evolución de los perfiles de temperatura, fracción molar de humedad en la fase gaseosa y concentración de humedad en el sólido para el semi-ciclo directo del ciclo 30. Cabe destacar que una vez alcanzado el estado pseudo-estacionario, los perfiles se repiten exactamente ciclo tras ciclo y se ha encontrado que 30 ciclos son más que suficiente para alcanzarlo.

A la hora de tener en consideración el parámetro de la humedad en el diseño, se ha usado el modelo modificado que fue desarrollado en el apartado 4.4 para considerar la adsorción y desorción del agua, de manera que se podrá calcular la longitud mínima de lecho adsorbente necesaria. Este modelo, aunque puede resultar complejo y tedioso para el proceso de adsorción, es requerido por dos razones principales:

- La adsorción y desorción no son isotérmicas, porque en el mismo lecho se está calentando la alimentación hasta la temperatura de reacción a expensas de enfriar el lecho (función como regenerador térmico), lo que se puede ver en el perfil de temperatura en la Figura 4.81a.

- La desorción no es completa, es decir, al final de la desorción no se elimina completamente el agua por la forma parabólica del perfil de temperatura.

Se puede ver en la Figura 4.81b como la fracción molar de humedad en la fase gaseosa va disminuyendo debido a que la humedad está siendo adsorbida por el sólido en la entrada y también respectivamente desorbida a la salida del reactor. Considerando el perfil de temperatura, se observa como a medida que aumenta la temperatura de la alimentación por transmisión de calor con el lecho, se va adsorbiendo cada vez menos la humedad presente en la misma. El proceso de adsorción se puede ver en la Figura 4.81c, de forma que en la entrada, la concentración de humedad en el sólido va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura del gas, pero aun así se consigue adsorber toda la humedad presente en la alimentación.

Por otro lado, analizando la Figura 4.81b en la salida del reactor se ve como la humedad que contiene ese lecho adsorbente es desorbida y sale fuera del reactor con la fase gaseosa. A su vez también, en el perfil de la Figura 4.81c se muestra la evolución del perfil de concentración de agua en el sólido a lo largo del mismo semi-ciclo.

Analizando estas figuras, se podría decir que la longitud mínima necesaria para cada lecho adsorbente sería de 0.097 m aproximadamente.

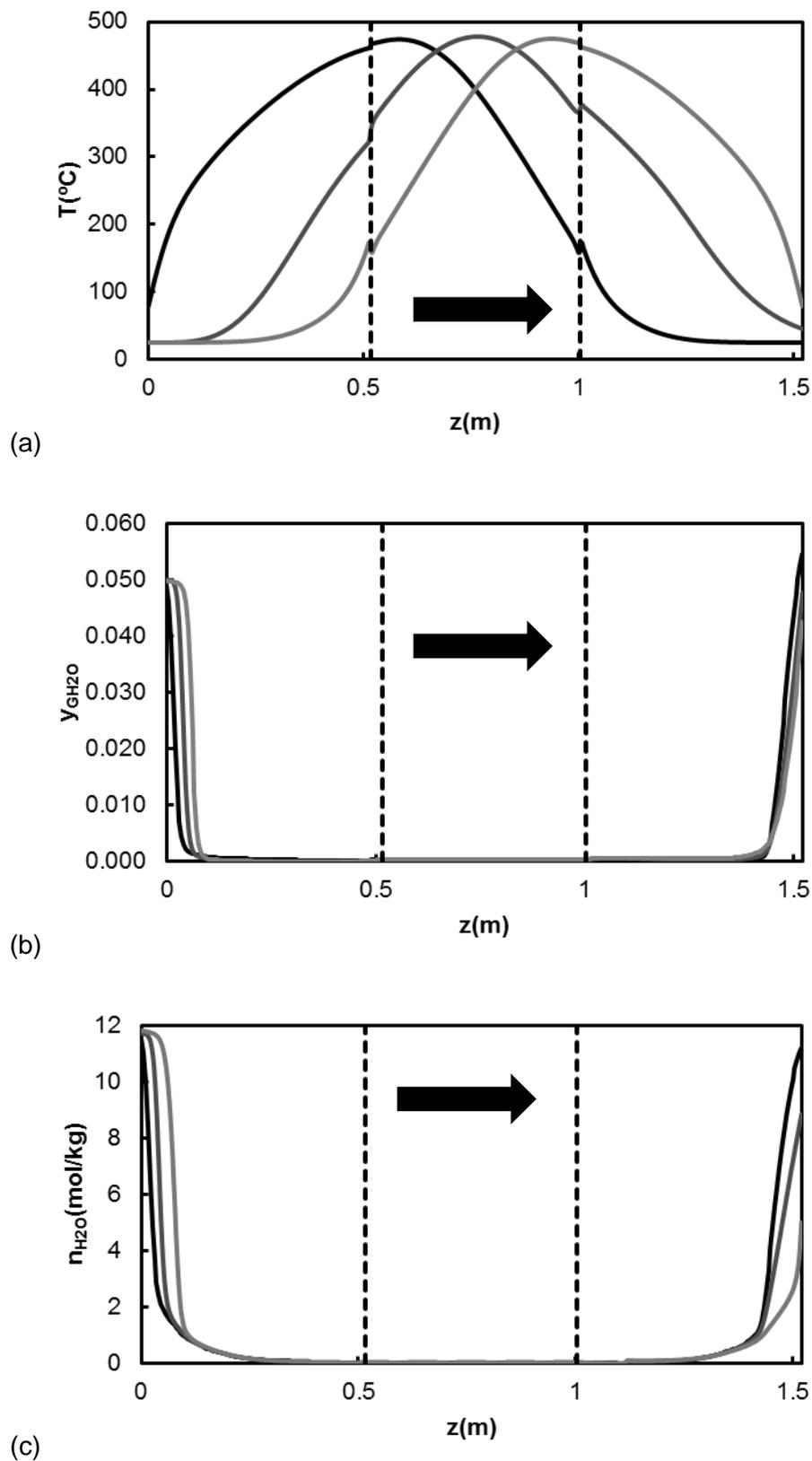


Figura 4.81: Evolución del perfil de temperatura (a), concentración de humedad en la fase gaseosa (b) y concentración de humedad en el sólido (c) para el diseño del RCFI en el semiciclo directo del ciclo 30. $y_{H_2O}=0.05$. (—) 13920 s, (—) 14040 s, (—) 14160 s.

Se ha considerado el caso de mayor humedad presente en la alimentación, sin embargo se puede ampliar el estudio y observar el efecto de la humedad para fracciones molares de humedad de 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 representando los perfiles al final del semi-ciclo directo del ciclo 30 en las gráficas siguientes.

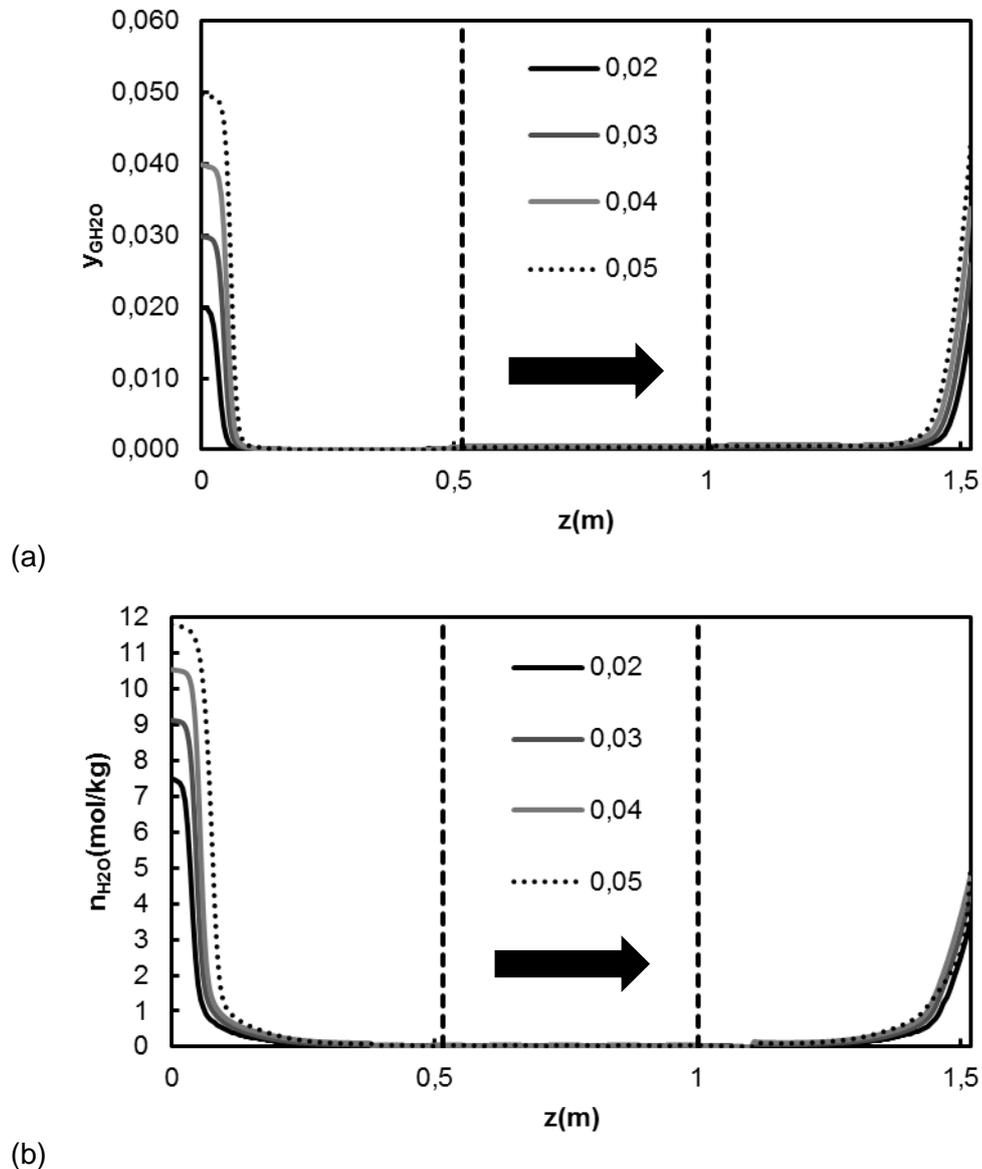


Figura 4.82: Evolución de los perfiles al final del semi-ciclo directo del ciclo 30 para diferentes fracciones molares iniciales de humedad en la fase gaseosa. (a) Fracción molar de humedad en la fase gaseosa, (b) capacidad de adsorción.

Observando estos perfiles se puede ver como para las fracciones molares de 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 se corresponden longitudes de lecho adsorbente mínimas necesarias de 0.060, 0.071, 0.081 y 0.097 m respectivamente. La diferencia entre todas ellas es considerable pero teniendo en cuenta el caso más desfavorable con la mayor humedad, se podría considerar que la longitud mínima necesaria para la adsorción es de 0.097 m, que se corresponde con la máxima para la fracción molar de 0.05 de humedad.

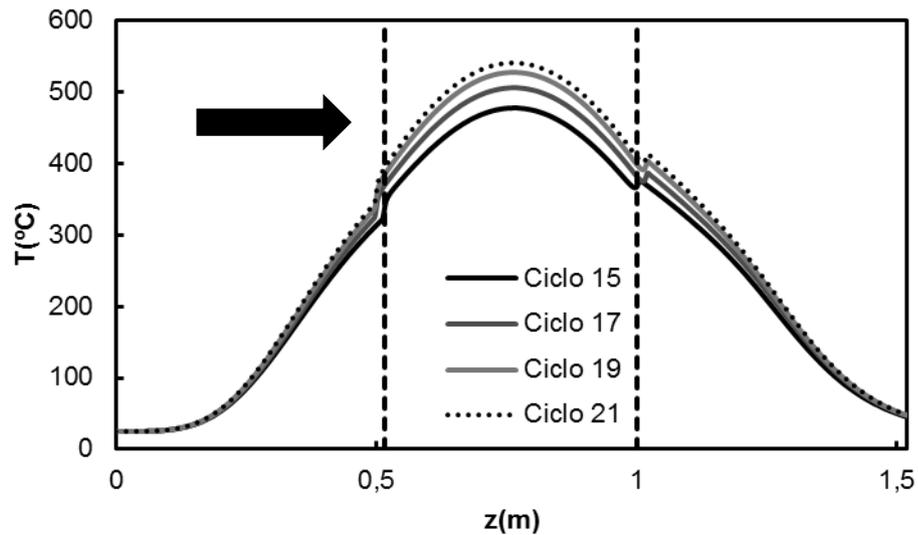
Con todo esto, se podría decir que la cantidad de adsorbente que se debería introducir para cada lecho alcanzaría la longitud de 0.145 m, de manera que se sobredimensionaría en un 50%, la longitud mínima anterior por seguridad. Si se redujesen los lechos de entrada y salida a simplemente esta longitud, esto afectaría a la función como regenerador térmico que cumple este lecho, de manera que influiría en la estabilidad del reactor. Esto se podría solventar con la siguiente combinación adsorbente-inerte-catalizador-inerte-adsorbente, de manera que la longitud de adsorbente sería la indicada anteriormente y el resto podría ser sustituido por un inerte no poroso en partículas, que además es más barato. Dicho inerte al ser no poroso, tendría una densidad más elevada y por lo tanto, su inercia térmica ($\rho(1 - \epsilon_{bed})c_{ps}$) será mayor y el reactor ganará estabilidad con respecto a su diseño inicial.

4.5.3. Análisis de fluctuaciones en la alimentación.

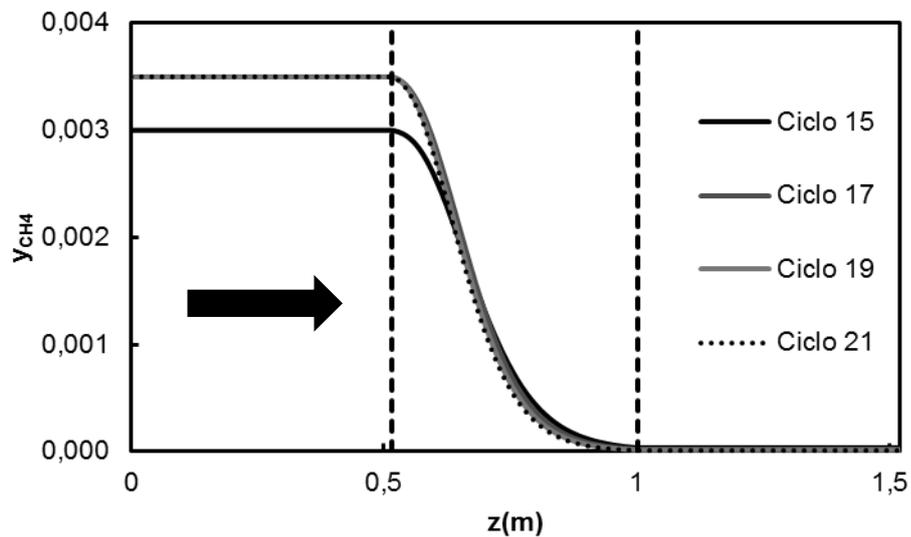
Considerando la alimentación que se introduce en el reactor, ya se ha estudiado en el apartado anterior el problema de la humedad, con lo que cualquier variación en la fracción molar de humedad será solventada por los lechos adsorbentes y no conllevaría ningún efecto sobre la estabilidad del reactor. Otro parámetro a tener en cuenta de la alimentación es el caudal de entrada, pero dado que éste está vinculado directamente con la potencia del ventilador que impulsará la corriente, no se espera una fluctuación en este parámetro. Sin embargo, un parámetro muy importante y que tiene una enorme influencia sobre la estabilidad del reactor es la concentración de metano en la alimentación, con lo que ésta si que puede fluctuar y será analizada en este apartado.

Hasta ahora todos los experimentos realizados se han considerado a concentración constante de metano en la alimentación, pero esto no es factible en la realidad, dado que la concentración de metano emitida varía constantemente. Para estudiar este efecto, se ha considerado analizar primeramente el efecto de un escalón en la concentración inicial de metano partiendo de una concentración de 0.3%. De manera que se tienen en cuenta un escalón superior de 0.35% y otro inferior de 0.27%.

Lo primero que se ha considerado se muestra en las siguientes figuras en las que se han considerado 15 ciclos hasta alcanzar la estabilidad del reactor con 0.3% de metano en la alimentación y, seguidamente se introduce un escalón de 0.35% en la concentración inicial en el ciclo 16. Se puede ver como la temperatura aumenta en la zona central catalítica, debido a que se libera mayor cantidad de calor al tener una mayor concentración de metano y a partir del ciclo 21 el reactor ya se estabiliza con esa nueva concentración.



(a)



(b)

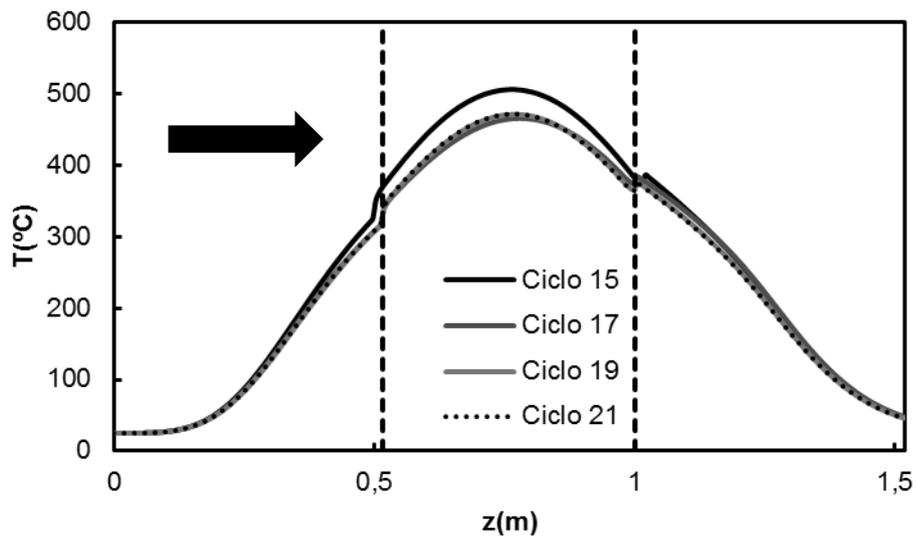
Figura 4.83: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para un escalón de 0.35%.

Por otro lado, observando el perfil de concentración de metano, se ve cómo se obtiene conversión completa al igual que con el 0.3%, ya que se aprovecha el calor acumulado en el RFI para la combustión de la fracción adicional de metano que se introduce.

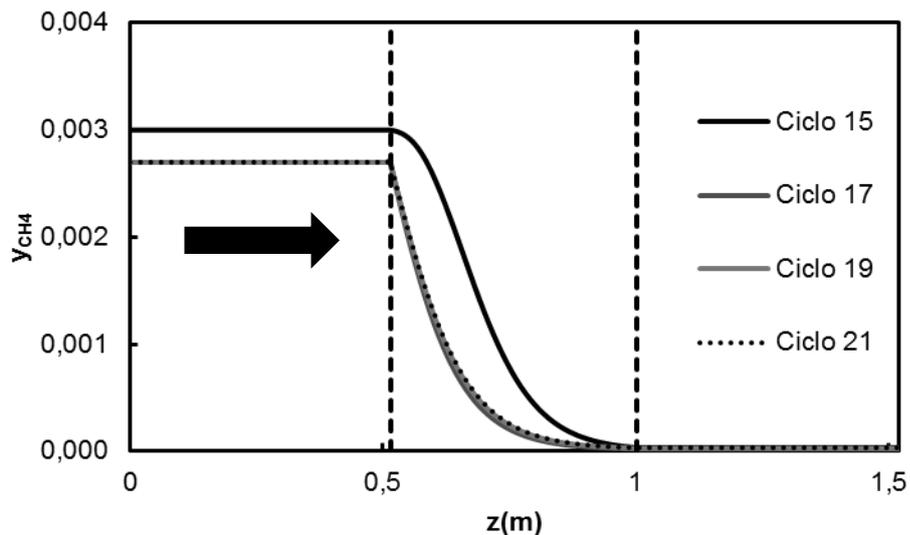
De igual forma, se ha considerado un escalón descendente de 0.27%. En las figuras siguientes se puede observar lo mismo que en el caso anterior pero teniendo en cuenta que el escalón que se aplica en el ciclo 16 es de 0.27%. Se puede ver de nuevo claramente un acusado salto en el perfil de temperatura al cambiar de lecho adsorbente a lecho catalítico y viceversa y también como desciende la temperatura en la zona central debido a que se

acumula menor cantidad de calor de combustión porque ha descendido la cantidad de metano a oxidar.

Cabe destacar que dado que el diseño del reactor se ha optimizado para la concentración de 0.3%, éste es mucho más sensible a disminuciones de la concentración que a aumentos de la misma, ya que un aumento hace que ascienda la temperatura y tendría posibles consecuencias de desactivación del catalizador si se alcanzan los 550-600°C pero una disminución en la concentración demasiado drástica podría conllevar a la extinción del reactor y los consecuentes costes económicos.



(a)



(b)

Figura 4.84: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para un escalón de 0.27%.

Se puede ver en el perfil de concentración como aun tratándose a mitad del semi-ciclo directo, el metano es oxidado rápidamente con mayor eficacia que para el caso de 0.3% ya que para 0.27% la longitud del reactor es ligeramente superior a la estrictamente necesaria para alcanzar su combustión completa.

Por otro lado, también se ha considerado el efecto de aplicar un escalón directo durante dos ciclos y posteriormente aplicar el escalón inverso. Primeramente se ha llevado a cabo la estabilización del reactor para 0.3% de metano durante 15 ciclos y después durante 2 ciclos se introduce una concentración de 0.35%, y finalmente en el ciclo 18 se recupera la concentración de 0.3% al aplicar el escalón inverso. A continuación se muestran los resultados obtenidos para los perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos analizados.

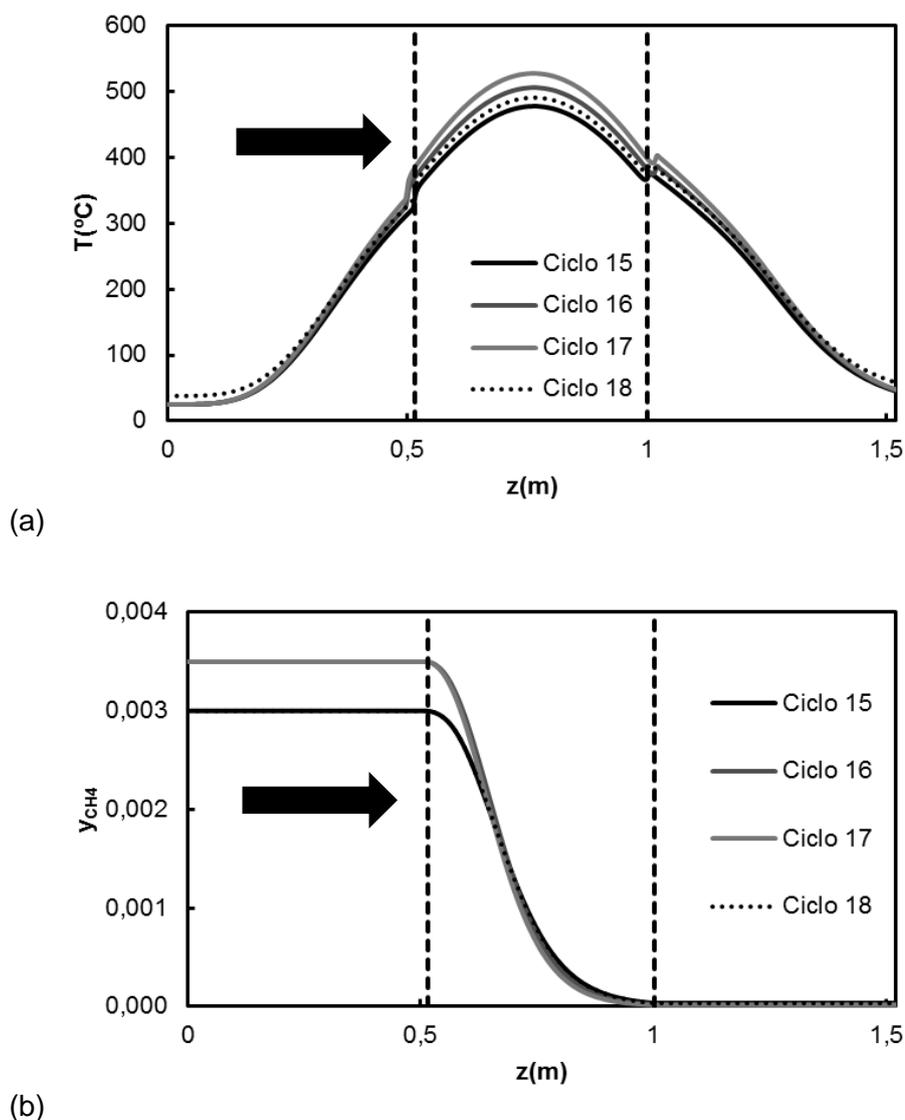
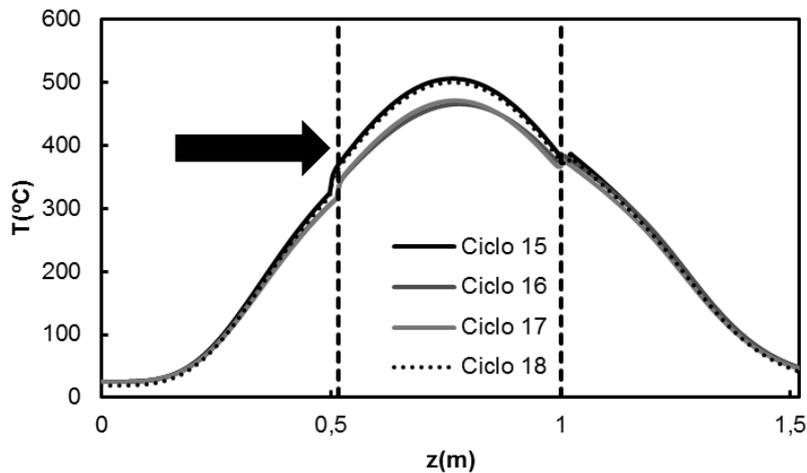


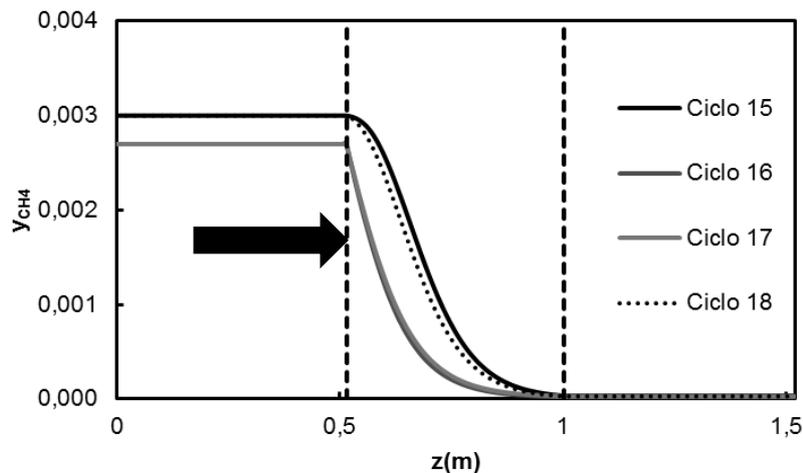
Figura 4.85: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para un escalón directo e inverso de 0.35%.

Observando la evolución de los perfiles de temperatura, se puede ver cómo va ascendiendo la temperatura al aplicar el escalón directo, pero al introducirse el escalón inverso, se va recuperando rápidamente el perfil alcanzando para el 0.3%. Lo mismo ocurre en la Figura 4.86b para la concentración de metano, dado que el perfil del ciclo 15 se solapa prácticamente con el del ciclo 18.

Ahora se ha considerado el efecto del escalón directo durante dos ciclos y posteriormente aplicar el escalón inverso para el escalón de 0.27%. Se ha llevado a cabo la estabilización del reactor para 0.3% de metano durante 15 ciclos y después durante 2 ciclos se introduce una concentración de 0.27%, y finalmente en el ciclo 18 se recupera la concentración de 0.3% al aplicar el escalón inverso. En las figuras posteriores se muestran los resultados obtenidos para los perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos analizados.



(a)



(b)

Figura 4.86: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para un escalón directo e inverso de 0.27%.

Ocurre algo semejante al caso anterior, dado que se puede ver cómo va descendiendo la temperatura al aplicar el escalón directo, pero al introducirse el escalón inverso, se va recuperando rápidamente el perfil alcanzando para el 0.3%. Lo mismo ocurre en la Figura 4.86b para la concentración de metano, ya que, al igual que para el anterior escalón directo e inverso, el perfil del ciclo 15 se solapa prácticamente con el del ciclo 18.

Con todo esto, se puede ver como el reactor puede soportar fluctuaciones en la concentración inicial de metano. Por ello, se ha considerado analizar ahora la respuesta del reactor ante una alimentación real de gases de ventilación. En la siguiente figura se muestra la alimentación introducida y la concentración de metano a la salida, de manera que se puede ver que los resultados son satisfactorios.

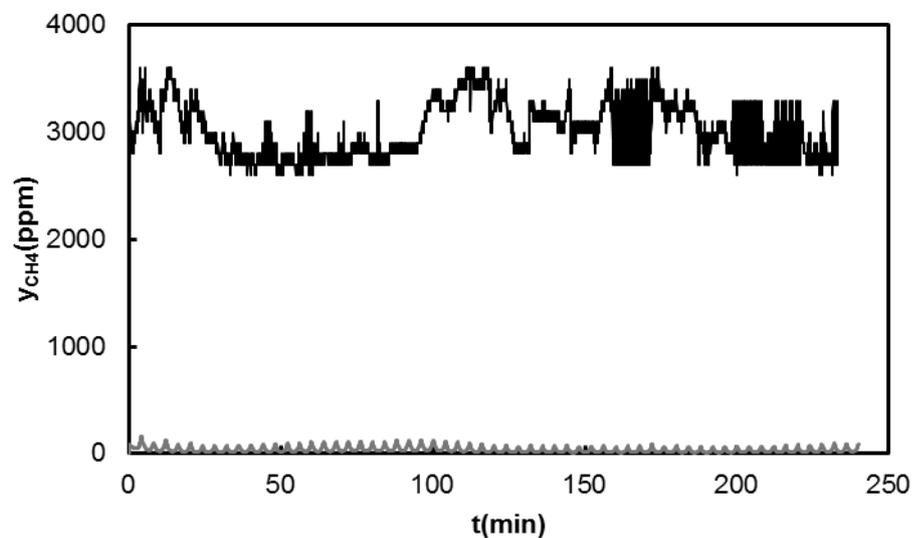
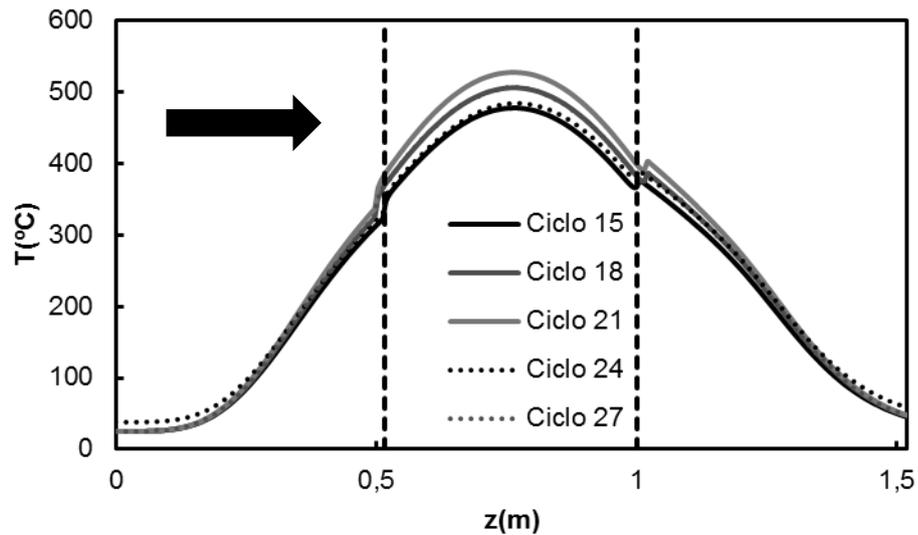


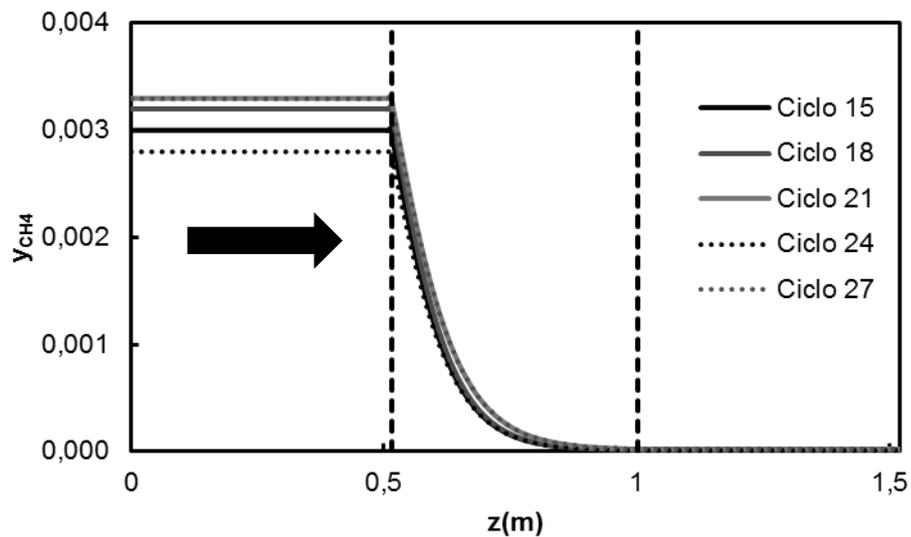
Figura 4.87: Perfil de concentración de metano a la salida para el diseño del RCFI a partir de alimentación real.

En esta figura se puede ver como la alimentación fluctúa constantemente entre 2700 y 3500 ppm, pero aun así, la concentración a la salida es muy baja, de forma que la conversión es del 99%.

Ahora se procede a analizar los perfiles de temperatura y concentración en la mitad de diversos ciclos. Se puede ver como el perfil de temperatura se desplaza en la dirección vertical debido a que en ocasiones se oxida mayor o menor cantidad de metano en función de la alimentación y por otro lado, en el perfil de concentración se puede ver como se alcanza siempre conversión completa y cabe destacar que los perfiles que parten de una mayor concentración requieren una ligera mayor longitud para la combustión completa, pero la diferencia en todo el intervalo de 0.27-0.35% es prácticamente insignificante.



(a)



(b)

Figura 4.88: Perfiles de temperatura y concentración de metano en la mitad de los semi-ciclos directos para alimentación real de HUNOSA.

Con todo esto, se puede concluir que el reactor de flujo inverso presenta una buena estabilidad y respuesta ante perturbaciones en la alimentación de metano. Es importante destacar que el diseño siempre debe realizarse considerando una concentración media para la alimentación con la que se operará, pero sobre todo se deben considerar picos de baja concentración que pueden hacer que el reactor se apague.

Otra alternativa más compleja podría ser la instalación de un sistema de control. Lo primero es que el diseño inicial del reactor se haga siempre para el valor más bajo observado para la concentración inicial de metano en la alimentación, dado que anteriormente se ha encontrado que el reactor es más sensible a cambios descendentes en

la concentración inicial de metano y pueden conllevar la extinción del mismo, con esto, se evita esta posible extinción. Posteriormente, se diseña el sistema de control que operaría en función de esta concentración inicial, de forma que si aumenta la concentración inicial y esto conlleva un aumento de la temperatura que podría dañar el catalizador, se procedería variando el tiempo de inversión, de manera que no se acumulará tanto calor en el reactor y no ascendiera tanto la misma, con lo que no se dañaría el catalizador. Esto es factible siempre y cuando los cambios en la concentración no sean muy bruscos o acusados, ya que el sistema de control puede ser flexible pero como mucho podría alcanzar a soportar el doble de la concentración de metano con la que se ha hecho el diseño inicial, ya que si por un cambio muy acusado en la concentración inicial de metano, se variase enormemente el tiempo de inversión, esto podría provocar que el reactor perdiera su estado pseudo-estacionario de estabilidad y que se extinguiese.

Ante cambios muy bruscos en la concentración inicial de metano, dado que se escapan del alcance del sistema de control propuesto, se podría considerar aprovechar este exceso de calor mediante un cambiador, generador de vapor o simplemente con una purga que harían que el reactor no acumulase tanto calor y se saliera de la estabilidad.

Todo esto, conllevaría gran cantidad de simulaciones y análisis, pero todo este estudio es mucho más sencillo y amplio con un modelo como el que se ha desarrollado en esta tesis, de manera que permite estudiar y analizar diferentes variables sin experimentación.

5 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han permitido profundizar en el estudio de los reactores de flujo inverso y en particular su aplicación al campo particular de las emisiones de metano en la minería del carbón. Las conclusiones más relevantes se detallan en los puntos siguientes:

- La huella de carbono y la huella ecológica indican que las emisiones de metano suponen una contribución mayoritaria en el impacto medioambiental de la actividad minera y que la combustión de metano a dióxido de carbono deduciría las emisiones en CO_2eq en un 70% para todos los pozos de HUNOSA.
- Los gases de ventilación de minas de carbón tienen una composición típica de: 0.05-0.5% de metano, fracción molar de humedad de 0.05 y en algunos casos 0.5-1% CO_2 (minas de Eslovenia). Se ha estudiado la influencia de cada compuesto sobre la actividad de un catalizador comercial de Pd de forma separada. Se ha encontrado que la cinética de reacción es de orden uno respecto del metano, mientras que el agua provoca una inhibición reversible de la actividad del catalizador. Esta inhibición se ha modelizado según una cinética de Langmuir-Hinshelwood. Finalmente, se ha concluido que el dióxido de carbono no afecta a la velocidad de reacción del metano.
- Los experimentos llevados a cabo en el RFI de laboratorio han permitido estudiar la influencia de las principales variables de operación, la concentración de hidrocarburo de la alimentación, el tiempo de inversión, y el caudal de gas de la alimentación. Se ha observado que la concentración de metano y el tiempo de inversión son dos variables muy importantes para la estabilidad del reactor. De hecho, solo es posible operación estable con bajas concentraciones de hidrocarburo, si también se opera con bajos tiempos de inversión. Se podría decir que la variable de operación más importante en el reactor de flujo inverso es el tiempo de conmutación. Operando con los valores adecuados de este parámetro, el rendimiento general del proceso aumenta, tanto desde el punto de vista de la minimización de emisiones como del aprovechamiento energético.

- La presencia de agua reduce la velocidad de reacción para la combustión de metano, lo que tiene consecuencias negativas para la estabilidad del RFI y reduce la ventana de operación, es decir, es preciso operar el reactor con un menor tiempo de inversión o una mayor concentración de metano, ya que según los experimentos realizados generalmente para un mismo tiempo de inversión partiendo de un caso estable sin humedad, al implementar la humedad, es necesario incrementar la concentración inicial de metano en 1500 ppm para lograr alcanzar una operación estable. Como consecuencia en el diseño de reactores a escala industrial sería necesario dimensionar un lecho catalítico mayor para compensar la pérdida de actividad del catalizador.
- Para minimizar el efecto de inhibición del catalizador provocado por la humedad se ha planteado el uso de un RFI con adsorción integrada. En este dispositivo se sustituyen los lechos inertes por un adsorbente (en este caso γ -alúmina) capaz de adsorber el agua de la corriente de alimentación. Se ha demostrado experimentalmente en el RFI de laboratorio que la operación no estacionaria inherente al RFI, con cambios periódicos del sentido de flujo de la alimentación, es idónea para el ciclo de adsorción-regeneración de agua en los lechos de adsorbente. De esta manera, se evita que el agua entre en contacto con el catalizador. Los resultados experimentales de operación del RFI con adsorción integrada en presencia de agua han mostrado un comportamiento análogo a los experimentos llevados a cabo sin agua.
- El RFI empleado en esta Tesis Doctoral se ha modelizado usando un modelo dinámico heterogéneo unidimensional para reactores de lecho fijo. Tras las simulaciones de los distintos experimentos realizados a lo largo de la tesis, tanto en ausencia como en presencia de agua y también para RFI con adsorción integrada, se ha comprobado que el modelo predice la mayoría de los ensayos de forma adecuada. En conclusión, el modelo validado se puede utilizar para el diseño y la simulación del comportamiento del RFI.
- Las variaciones presentes en la concentración de metano de la alimentación son un parámetro clave a considerar en el diseño de

reactores de flujo inverso a escala industrial. Es muy importante tener en cuenta los picos de menor concentración que podrían provocar la extinción del reactor. Por ello, se podría considerar la instalación de un sistema de control que varíe el tiempo de inversión en función de la concentración inicial de metano, ya que mejora la estabilidad, aumenta capacidad de respuesta e incrementa la versatilidad del RFI ante estas importantes perturbaciones.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referencias

1. Allan, J.A.; (1997). Virtual Water: A long term solution for water short Middle Eastern economics/ In British Association Festival of Science: University of Leeds.
2. Aubé, F.; Sapoundjiev, H.; (2000). Mathematical model and numerical simulations of catalytic flow reversal reactors for industrial applications. *Comput. Chem. Eng.*, 24, 2623-2632.
3. Avila, P.; Montes, M.; Miró, E.E.; (2005). Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies. *Chem. Eng. Sci.*, 109, 11-36.
4. Balaji, S.; Fuxman, A.; Lakshminarayanan, S.; Forbes, J.F.; Haynes, R.E.; (2007). Repetitive model predictive control of a reverse flow reactor. *Chem. Eng. Sci.* 62, 2154-2167.
5. Balaji, S.; Lakshminarayanan, S.; (2005). Heat removal from reverse flow reactors used in methane combustion. *Can. J. Chem. Eng.*, 83, 695-704.
6. Barresi, A.A.; Baldi, G.; Fissore, D.; (2007). Forced unsteady-state reactors as efficient devices for integrated processes: case histories and new perspectives. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 8693-8700.
7. Barresi, A.A.; Vanni, M.; (2002). Control of catalytic combustors with periodic flow reversal. *AIChE J.* 43(3): 648-652.
8. Beld, B. van de; Westerterp, K.R.; (1994). Air purification by catalytic oxidation in a reactor with periodic flow reversal. *Chem. Eng. Technol.*, 17: 217-226.
9. Beld, B. van de; Borman, R. A.; Deckx, O.R.; Woezik, B.A.A. Van; Westerterp, K.R.; (1994). Removal of volatile organic compounds from polluted air in a reverse flow reactor: an experimental study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33: 2946-2956.
10. Beld, L. van de, Bijl, M.P.G.; Reinders, A.; Werf, B. van der; Westerterp, J.R.; (1994). The catalytic oxidation of organic contaminants in a packed bed reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 49 (24A): 4361-4373.

11. Beld, L. van de; Westerterp, K.R.; (1996). Air purification in a reverse-flow reactor: model simulations vs. experiments. *AIChE J.*, 42: 1139-1148.
12. Beld, L. van de; Westerterp, K.R.; (1997). Operation of a catalytic reverse flow reactor for the purification of air contaminated with volatile organic compounds. *Can. J. Chem. Eng.*, 75: 975-983.
13. Ben-Tullilah, M.; Alajem, E.; Gal, R.; Sheintuch, M.; (2003a). Flow-rate effects in flow-reversal reactors: experiments, simulations and approximations. *Chem. Eng. Sci.* 58: 1135-1146.
14. Ben-Tullilah, M.; Alajem, E.; Gal, R.; Sheintuch, M.; (2003b). Comparing flow-reversal and inner recirculation reactors: experiments and simulations. *AIChE J.* 49(7): 1849-1858.
15. Berger, R.J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Marin, G.B.; Wilde, J. De; Olea, M.; Chen, De; Holmen, A.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Schuurman, Y.; (2008). Dynamic methods for catalytic kinetics. *App. Catal. A*, 342, 3-28.
16. Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lighthfoot, E.N.; (1992). *Fenómenos de transporte*, Ed. Reverté.
17. Blanks, R.F.; Wittrig, T.S.; Peterson, D.A.; (1990). Bidirectional adiabatic synthesis gas generator. *Chem. Eng. Sci.*, 45: 2407-2413.
18. Bos, A.N.R.; Lange, J.-P.; Kabra, G.; (2007). A novel reverse flow reactor with integrated separation. *Chemical Engineering Science* 62 5661 – 5662.
19. Boreskov, G.K.; Matros, Y. S.; (1983). Unsteady-state performance of heterogeneous catalytic reactors. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 25: 551-590.
20. Botar-Jid, C. C.; Avramenko, Y.; Kraslawski, A.; Agachi, P.; (2010) Case-based selection of a model of a reverse flow reactor. *Chemical Engineering and Processing* 49 74–83.
21. Brathwaite, J.; Horst, S.; Iacobucci, J.; (2010). Maximizing efficiency in the transition to a coal-based economy. *Energy Policy* 38 6084-6091.

22. Burch, R.; Urbano, F.J.; Loader, P.K.; (1995). Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity. *Applied Catalysis A: General* 123 173-184.
23. Chávez-Rodríguez, M.; Nebra, S.A.; (2010). Assessing GHG Emissions, Ecological Footprint, and Water Linkage for different Fuels. *Environ. Sci. Technol.* 44 9252-9257.
24. Chaouki, J.; Guy, G.; Sapundzhiev, C.; Kusohorsky, D.; Klavna, D.; (1994). Combustion of methane in a cyclic catalytic reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33: 2957-2963.
25. Chen, J.; Yang H.; Wang N.; Ring, Z.; Dabros, T.; (2008). Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions. *App. Catal. A*, 345, 1-11.
26. Cittadini, M.; Vanni, M.; Barresi, A.A.; Baldi, G.; (2001a). Simplified procedure for design of catalytic combustors with periodic flow reversal. *Chem. Eng. Process*, 40: 255-262.
27. Cittadini, M.; Vanni, M.; Barresi, A.A.; Baldi, G.; (2001b). Reverse-flow catalytic burners: response to periodical variations in the feed. *Chem. Eng. Sci.*, 56: 1443-1449.
28. Cittadini, M.; Vanni, M.; Barresi, A.A.; (2002). Transient behaviour and start-up of periodic flow reversal reactors for catalytic decontamination of waste gases. *Chem. Eng. and Processing*, 41: 437-443.
29. Ciuparu, D; Pfefferle, L; (2001). Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts. *Applied Catalysis A: General* 209 415-428.
30. Cullis, C.F.; Willatt, B.M.; (1983). Oxidation of methane over supported precious metal catalysis. *Journal of Catalysis*, 83, 267-285.
31. Cunill, F.; Beld, L. van de; Westerterp, K.R.; (1997). Catalytic combustion of very lean mixtures in a reverse-flow reactor using an internal electric heater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 4198-4206.

32. De Nevers, N. (2000). Air pollution control engineering. Ed. McGraw-Hill (Boston).
33. Díaz, E.; Fernández, J; Ordóñez; Canto, N; González, A; (2010). Carbon and ecological footprints as tools for evaluating the environmental impact of coal mine ventilation air. *Ecological Indicators*, 18: 126-130.
34. Díez, F.; Vega, A.; Ordóñez, S.; Hevia, M.A.G.; Baldi, G.; Barresi, A.A.; Fissore, D.; Cittadini, M.; (2005). Dispositivo para el control de flujo de calor a través de la pared en equipos pequeños. Patente ES 2 239 542 A1.
35. Downie, J.; Shelstad, K.A.; Graydon, W.F.; (1961). Kinetics of the vapour-phase oxidation of toluene over a vanadium catalyst. *Can. J. Chem. Eng.*, 39: 201-204.
36. Dunnewijk, J.; Bosch, H.; de Haan, A.B.; (2004). Reverse flow adsorption: integrating the recovery and recycling of homogeneous catalysts *Separation and Purification Technology* 40 317–320.
37. Ferreira Q.F.; Costa, C.A.; Masetti, S.; (1999). Reverse flow reactor for a selective oxidation process. *Chem. Eng. Sci.*, 54: 4615-4627.
38. Fissore, D.; (2008). Robust control in presence of parametric uncertainties: observer-based feedback controller design. *Chem. Eng. Sci.*, 63, 1890-1900.
39. Fissore, D.; Barresi, A.A.; (2003). On the influence of the catalyst physical properties on the stability of forced unsteady-state after-burners. *Trans. IChemE*, 81(A), 611-617.
40. Fissore, D.; Barresi, A.A.; (2008). Robust control of a reverse-flow reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 63, 1901-1913.
41. Fissore, D.; Barresi, A.A.; Baldi, G.; Hevia, M.A.G.; Ordoñez, S.; Díez, F.V.; (2005). Design and testing of small-scale unsteady-state afterburners and reactors. *AIChE J.*, 51(6): 1654-1664.
42. Glöcker, B.; Kolios, G.; Eigenberger, G.; (2003). Analysis of a novel reverse-flow reactor concept for autothermal methane steam reforming. *Chem. Eng. Sci.*, 58: 593-601.

43. Gorbaty, M.L.; Larsen, J.W.; (1982). *Coal Science*. Academic Press, INC LONDON.
44. Gosiewski, K.; (2005). Efficiency of heat recovery versus maximum catalyst temperature in a reverse-flow combustion of methane. *Chem. Eng. Journal*, 107, 19-25.
45. Gosiewski, K.; Bartmann, U.; Moszczynski, M.; Mleczko, L.; (1999). Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of reverse flow reactor for partial oxidation of methane to synthesis gas. *Chem. Eng. Sci.* 54: 4589-4602.
46. Gosiewski, K.; Warmuzinski, K.; (2007). Effect of the mode of heat withdrawal on the asymmetry of temperature profiles in reverse-flow reactors. *Catalytic combustion of methane as a test case. Chem. Eng. Sci.* 62: 2679-2689.
47. Gosiewski, K.; Matros, Y.S.; Warmuzinski, K.; Jaschik, M.; Tanczyk, M.; (2008). Homogeneous vs. Catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 63 (20), 5010-5019.
48. Gould, R.F.; (1966). *Coal Science*. American Chemical Society Publications.
49. Groote, A.M. de; Froment, G.F.; Kobylinski, Th.; (1996). Synthesis gas reduction from natural gas in a fixed bed reactor with reversed flow. *Can. J. Chem. Eng.*, 74: 735-742.
50. Haynes, T. N.; Caram, H.S.; (1994). The simulated moving bed chemical reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 49: 5465-5472.
51. Haynes, T.N.; Georgakis, C.; Caram, H.S.; (1995). The design of reverse flow reactors for catalytic combustion systems. *Chem. Eng. Sci.*, 50: 401-416.
52. Haynes, R.E.; Kolaczkowski, S.T.; Li, P.K.C.; Awdry, S.; (2001). The palladium catalysed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers. *Chem. Eng. Sci.*, 56: 4815-4835.
53. Haynes, R.E.; Kolaczkowski, S.T.; (1997). *Introduction to catalytic combustion*. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam.

54. Heck, R.M.; Gulati, S.; Farrauto, R.J.; (2001). The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chem. Eng. J.*, 82, 149-156.
55. Hevia, M.A.G.; Ordóñez, S.; Díez F.V.; (2003). Reactores catalíticos con inversión periódica del sentido de flujo: funcionamiento, modelización y aplicaciones. *Afinidad*, LX: 422-428.
56. Hevia, M.A.G. (2004). Combustión catalítica de metano en reactores con inversión periódica de flujo: diseño, operación y simulación. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo.
57. Hevia, M.A.G.; Ordoñez, S.; Díez, F.V.; Fissore, D.; Barresi, A.A.; (2005). Design and testing of a control system for reverse-flow catalytic afterburners. *AIChE J.*, 51(11): 3020-3027.
58. Hevia, M.A.G.; Ordóñez, S.; Díez F.V.; (2006). Effect of wall properties on the behaviour of bench-scale reverse flow reactors. *AIChE J.*, 52 (9): 3203-3209.
59. Hevia, M.A.G., Ordóñez, S., Díez, F.V.; (2007a). Effect of the catalyst properties on the performance of a reverse flow reactor for methane combustion in lean mixtures. *Chem. Eng. J.*, 129: 1-10.
60. Hevia, M.A.G.; Fissore, D.; Ordóñez, S.; Díez, F.V.; Barresi, A.A.; (2007b). Combustion of medium concentration CH₄-air mixtures in non-stationary reactors. *Chem. Eng. J.*, 131: 343-349.
61. Holmberg, J., Lundqvist, U., Robert, K.-H., Wackernagel, M.; (1999). The Ecological Footprint from a Systems Perspective of Sustainability. *International Journal of Sustainable Development and World Ecology* 6 17-33.
62. Hurtado, P; Ordóñez, S; Sastre, H; Díez, F.V.; (2004a). Combustion of methane over palladium catalyst in the presence of inorganic compounds: inhibition and deactivation phenomena. *Applied Catalysis B: Environmental* 47 85-93.
63. Hurtado, P; Ordóñez, S; Sastre, H; Díez, F.V.; (2004b). Development of a kinetic model for the oxidation of methane over Pd/Al₂O₃ at dry and wet conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 51 229-238.

64. Karakurt, I., G. Aydin, et al. (2011). Mine ventilation air methane as a sustainable energy source. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2), 1042-1049.
65. Karakurt, I., G. Aydin, et al. (2012). Sources and mitigation of methane emissions by sectors: A critical review. *Renewable Energy* 39 (1): 40-48.
66. Kitzes, J.; Wackernagel, M.; (2009). Answers to common questions in Ecological Footprint accounting. *Ecological Indicators* 9 812-817.
67. Kolios, G.; Eigenberger, G.; (1999). Styrene synthesis in a reverse-flow reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 54: 2637-2646.
68. Kolios, G.; Frauhammer, J.; Eigenberger, G.; (2000). Autothermal fixed-bed reactor concepts. *Chem. Eng. Sci.*, 35: 5945-5967.
69. Kolios, G.; Frauhammer, J.; Eigenberger, G.; (2002). Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 57: 1505-1510.
70. Kushwaha, A.; Poirier, M.; Sapoundjiev, H.; Hayes, R.E.; (2004). Effect of reactor internal properties on the performance of a flow reversal catalytic reactor for methane combustion. *Chem. Eng. Sci.*, 59: 4081-4093.
71. Kushwaha, A.; Poirier, M.; Haynes, R.E.; Sapoundjiev, C.; (2005). Heat extraction from a flow reversal reactor in lean methane combustion. *Chem. Eng. Res. Des.* 83(A2): 205-213.
72. Lenzen, M; Murray, S.; (2001). A modified ecological footprint method and its application to Australia. *Ecological Economics* 37 229-255.
73. Levenspiel, O.; (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ed. Limusa-Wiley, 3ª Edición.
74. Litto, R.; Hayes, R.E.; Sapoudjiev, H.; Fuxman, A.; Forbes, F.; Liu, B.; Bertrand, F.; (2006). Optimization of a flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures. *Cat. Today*, 117: 536-542.

75. Li, W.; Lin, Y.; Zhang, Y.; (2003). Promoting effect of water vapor on catalytic oxidation of methane over cobalt/manganese mixed oxides. *Catalysis Today* 83 239-245.
76. Li, Z.; Qin, Z.; Zhang, Y.; Wu, Z.; Wang, H.; Li, S.; (2013). A control strategy of flow reversal with hot gas withdrawal for heat recovery and its application in mitigation and utilization of ventilation air methane in a reverse flow reactor. *Chemical Engineering Journal* 228 (0), 243-255.
77. Liu, B.; Hayes, R.E.; Checkel, M.D.; Zheng, M.; Mirosh, E.; (2001a). Reversing flow catalytic converter for a natural gas/diesel dual fuel engine. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 2641-2658.
78. Liu, B.; Checkel, M.D.; Hayes, R.E.; (2001b). Experimental study of a reverse flow catalytic converter for a dual fuel engine. *Can. J. Chem. Eng.* 79, 491-506.
79. Liu, B.; Hayes, R.E.; Yi, Y.; Mmbaga, J.; Checkel, M.D.; Zheng, M.; (2007). Three dimensional modelling of methane ignition in a reverse flow catalytic converter. *Comput. Chem. Eng.* 31(4): 292-306.
80. Marín, P.; Fissore, D.; Barresi, A.A.; Ordóñez, S.; (2009). Simulation of an industrial-scale process for the SCR of NO_x based on the loop reactor concept. *Chemical Engineering and Processing* 48 311–320.
81. Marín, P.; Hevia, M.A.G.; Ordóñez, S.; Díez, F.V.; (2005). Combustion of methane lean mixtures in reverse flow reactors: comparison between packed and structured catalyst beds. *Catal. Today*, 105: 701-708.
82. Marín, P.; Ordóñez, S.; Díez, F.V.; (2008a). Reactores catalíticos no estacionarios para tratamiento de emisiones gaseosas. *Ingeniería Química*, 456: 132-138.
83. Marín, P.; Ordóñez, S.; Díez, F.V.; (2008b). Combustion of toluene-hexane binary mixtures in a reverse flow catalytic reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 63: 5003-5009.

84. Marín, P.; Ordóñez, S.; Díez, F.V.; (2009a). Simplified design methods of reverse flow catalytic combustors for the treatment of lean hydrocarbon-air mixtures. *Chemical Engineering and Processing* 48 229–238.
85. Marín, P.; Ordóñez, S.; Díez, F.V.; (2009b). Procedures for heat recovery in the catalytic combustion of lean methane–air mixtures in a reverse flow reactor. *Chemical Engineering Journal* 147 356–365.
86. Matlab 7.4.0 R2009a.
87. Matros, Y.S. (1989). *Catalytic processes under unsteady-state conditions*. Stud. Surf. Sci. Catal. 43, Ed. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
88. Matros, Y.S.; Noskov, A.S.; Chumachenko, V.A.; (1993). Progress in reverse-process application to catalytic incineration problems. *Chem. Eng. Proc.*, 32: 89-98.
89. Matros, Y.S., Bunimovich, G.A.; (1995). Control of volatile organic compounds by the catalytic reverse process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1630-1640.
90. Matros, Y.S. (1996). Forced unsteady-state processes in heterogeneous catalytic reactors. *Can. J. Chem. Eng.* 74: 566-579.
91. Matros, Y.S.; Bunimovich, G.A.; (1996). Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 38: 1-68.
92. Matros, Y.S.; Bunimovich, G.A.; Patterson, S.E.; Meyer, S.F.; (1996). Is it economically feasible to use heterogeneous catalyst for VOC control in regenerative oxidizers? *Catalysis Today*, 27, 307-313.
93. McCabe, W; Smith, J; (1972). *Operaciones básicas de Ingeniería Química*. Ed. Reverté, S.A.
94. Missen, R.W.; Mims, Ch.A.; Saville, B.A.; (1999) *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. John Wiley & Sons.

95. Nieken, U.; Kolios, G.; Frauhammer, J.; Eigenberger, G.; (1994). Control of the ignited steady-state in autothermal fixed-bed reactors for catalytic combustion. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 5507-5518.
96. Nieto, J.; Santamaría, J.; (2003). Las emisiones de gases invernadero en España por Comunidades Autónomas.
97. Nijdam, J.L.; Geld, C.W.M. van der; (1997). Experiments with a large-scale reverse flow reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 52 (16): 2729-2741.
98. Nijdam, J.L.; Geld, C.W.M. van der; (1999). A comparison of hybrid and numerical techniques to model heat transfer in reverse flow reactors. *App. Thermal Eng.*, 19, 1045-1070.
99. Norgate, T.; Haque, N.; (2010). Energy and greenhouse gas impacts of mining and mineral processing operations. *Journal of Cleaner Production* 18 266-274.
100. Noskov, A.S.; Bobrova, L.N.; Matros, Y. S.; (1993). Reverse-process for NO_x - off gases decontaminantion. *Catal. Today*, 17: 293-300.
101. Ordóñez, S.; Hurtado, P.; Sastre, H.; Rosal, R.; Díez, F.V.; (2004). Methane catalytic combustion over Pd/Al₂O₃ in presence of sulphur dioxide: development of a deactivation model. *Applied Catalysis A: General* 259 41–48
102. Ordóñez, S.; Bello, L.; Sastre, H.; Rosal, R.; Díez, F.V.; (2002). Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over platinum on γ -alumina catalyst. *Appl. Catal.*, B, 38: 139-149.
103. Pajares, J.A.; Tascón, J.M.; (1995). *Coal Science and Technology*. Ed. Elsevier.
104. Perry, R.H.; Green, D.W.; (1997). *Chemical engineers' handbook*. Ed. McGraw-Hill, 7th ed. (CD-Rom), New York.
105. Petersen. (1965). A general criterion for diffusion influenced chemical reactions in porous solids. *Chem. Eng. Sci.*, 20, 587.

106. Pina, M.P.; Menéndez, M.; Santamaría J.; (1997). Control de VOCs mediante combustión catalítica. *Ingeniería Química*, 333: 123-130.
107. Ramdani, K.; Pontier, R.; Schweich, D.; (2001). Reverse flow reactor at short switching periods for VOC combustion. *Chem. Eng. Sci.*, 56: 1531-1539.
108. Rotten, B.A. van de; Verduyn Lunel, S.M.; Blik, A.; (2006). Efficient simulation of periodically forced reactors with radial gradients. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 6981-6994.
109. Salomons, S.; Haynes, R.E.; Poirier, M.; Sapoundjiev, H.; (2003). Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures. *Catalysis Today*, 83: 59-69.
110. Salomons, S.; Hayes, R.E.; Poirier, M.; Sapoundjiev, H.; (2004). Modelling a reverse flow reactor for the catalytic combustion of fugitive methane emissions. *Computers and Chem. Eng.* 28 (9), 1599-1610.
111. Sapundzhiev, C.; Chaouki, J.; Guy, C.; Klvana, D.; (1993). Catalytic combustion of natural gas in a fixed-bed reactor with flow reversal. *Chem. Eng. Comm*, 125, 171.
112. Sheintuch, M.; Nekhamkina, O.; (2004). Comparison of flow-reversal, internal-recirculation and loop reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 59: 4065-4072.
113. Sheintuch, M.; (2005). Analysis of design sensitivity of flow-reversal reactors: Simulations, approximations and oxidation experiments. *Chem. Eng. Sci.* 60: 2991-2998.
114. Silveston. P.L.; Hudgins, R.R.; Bogdashev, S.; Vernijakocskaja, N.; Matros, Y.S.; (1994). Modeling of a periodically operating packed bed SO₂ oxidation reactor at high conversion. *Chem. Eng. Sci.*, 49: 335-3341.
115. Smit, J.; Bekink, G.J.; Sint Annaland, M.; Kuipers, J.A.M.; (2007a). Experimental demonstration of the reverse flow catalytic membrane reactor concept for energy efficient syngas production. Part 1: Influence of the operating conditions. *Chem. Eng. Sci.*, 62: 1239-1250

116. Smit, J.; Bekink, G.J.; Sint Annaland, M.; Kuipers, J.A.M.; (2007b). Experimental demonstration of the reverse flow catalytic membrane reactor concept for energy efficient syngas production. Part 2: Model development. *Chem. Eng. Sci.*, 62: 1251-1262.
117. Snyder, J.D.; Subramaniam, B.; (1998). Numerical simulation of a reverse-flow NO_x-SCR reactor with side-stream ammonia addition. *Chem. Eng. Sci.*, 53: 727-734.
118. Su, S.; Agnew, J.; (2006). Catalytic combustion of coal mine ventilation air methane. *Fuel*, 85, 1201-1210.
119. Su, S.; Beath, A.; Guo, H.; Mallett, C.; (2005). An assessment of mine methane mitigation and utilization technologies. *Prog. Energ. Combust.*, 31, 123-170.
120. Ullah, U.; Waldram, S.P.; (1992). Monolithic reactors: mass transfer measurements under reacting conditions. *Chem. Eng. Sci.*, 47: 2413-2418.
121. Unger, J.; Kolios, G.; Eigenberger, G.; (1997). On the efficient simulation and analysis of regenerative processes in cyclic operation. *Comput. Chem. Eng.*, 21, S167-S172.
122. Warmuzinski, K.; (2008). Harnessing methane emissions from coal mining. *Process. Saf. Environ.*, 86(5): 315-320.
123. Welty, J.R.; Wicks, Ch.E.; Wilson, R.E.; Rorrer, G.; (2001). *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. Ed. John Wiley & Sons, 4th ed., Singapur.
124. Westerterp, K.R.; Swaaij, W.P.M. van; Benackers, A.A.C.M.; (1984). *Chemical reactor design and operation*. Ed. Jonh Wiley & Sons Ltd., 2nd Ed., Manchester.
125. Wiedmann, T. Barrett, J.; (2011). A greenhouse gas footprint analysis of UK Central Government, 1990–2008. *Environmental Science & Policy* 14 (8), 1041-1051.
126. Xiao, W.; Yuan, Wei-K.; (1994). Modelling and simulation for adiabatic fixed-bed reactor with flow reversal. *Chem. Eng. Sci.*, 49: 3631-3641.

127. Xiao, W.; Yuan, Wei-K.; (1999). An SO₂ converter with flow reversal and interstage heat removal: from laboratory to industry. Chem. Eng. Sci., 54: 1307-1311.
128. Xiao, W.; Wang, H.; Yuan, Wei-K.; (1999). Practical studies of the commercial flow-reversed SO₂ converter. Chem. Eng. Sci., 54: 4645-4652.
129. Zagoruiko, A.N.; Vanag, S.V.; (2014). Reverse flow reactor concept for combined SO₂ and co-oxidation in smelter off-gases. Chemical Engineering Journal 238 86-92.
130. Zhang, B.; Wang, X.; Ramadj, O.; Li, D.; Zhang, H.; Lu, G.; (2008). Effect of water on the performance of Pd-ZSM-5 catalysts for the combustion of methane. Journal of Natural Gas Chemistry 17 87-92.

Enlaces de internet

- I-1. Banco público de indicadores ambientales. Ministerio de medio ambiente.
http://www.mma.es/info_amb/indicadores/bancoindicadores.htm

- I-2. Clean Air Act, 1990. Lista de los contaminantes atmosféricos que la EPA debe controlar.
<http://www.epa.gov/ttn/atw/orig189.html>

- I-3. Fichas internacionales de seguridad química. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)
<http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/introducci.htm>

- I-4. Grupo ECODES (Ecología y Desarrollo).
<http://www.ecodes.org/>

- I-5. EC (European Commission)
<http://ec.europa.eu/>

- I-6. EPA (Environmental Protection Agency).
<http://www.epa.gov/>

- I-7. Europe's environment: the third Assessment. Environmental Assessment Report (EEA), No 10; 2003
http://reports.eea.europa.eu/environmental_assessment_report_2003_10/en/index.html

- I-8. EPER (Registro estatal de emisiones y Fuentes contaminantes). Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino.
<http://www.eper-es.es/index.asp>

- I-9. BPIA (Banco público de indicadores ambientales). Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino.
http://www.mma.es/portal/secciones/calidad_contaminacion/indicadores_ambientales/banco_publico_ia/index.htm

- I-10.** Instituto Nacional de Meteorología (INM).
<http://www.eltiempo.es/inm.html>
- I-11.** Inventario nacional de gases de efecto invernadero. Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino.
http://www.mma.es/portal/secciones/calidad_contaminacion/atmosfera/emisiones/inventario.htm
- I-12.** Health effects notebook for hazardous air pollutants. EPA, Air Risk Information Support Center, 2003 (actualizable)
<http://www.epa.gov/ttn/atw/hapindex.html>
- I-13.** Matros Technologies, Inc.
<http://www.matrostech.com/>
- I-14.** MMA (Memorias medioambiente en España, 2010). Ministerio de medio ambiente. http://www.mma.es/info_amb/estado_ma/index.htm
- I-15.** Singer, F.S. Mitigation of climate change: A scientific appraisal, Environmental Studies Program (CEI), 1998
http://www.mma.es/cambio_climatico/pdf/3inf_ipcc.pdf
- I-16.** IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change).
<http://www.ipcc.ch/>
- I-17.** REE (Red Eléctrica Española)
<http://www.ree.es/>
- I-18.** United States Framework Convention on Climate Change.
<http://unfccc.int/2860.php>
- I-19.** World Coal Association
<http://www.worldcoal.org/>

Publicaciones oficiales/legislación

- O-1.** Referent document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry. Feb 2003. European Commission

- O-2.** Referent document on Best Available Techniques in common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector. Feb 2003. European Commission.

A. ANEXOS

A.1 FICHA INTERNACIONAL DE SEGURIDAD

QUÍMICA DEL METANO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANO

ICSC: 0291

			
METANO CH_4 Masa molecular: 16.0			
N° CAS 74-82-8 N° RTECS PA1490000 N° ICSC 0291 N° NU 1971;1972 N° CE 601-001-00-4 			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo. En otros casos apagar con agua pulverizada, polvo o dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICION			
• INHALACION	Pérdida del conocimiento.	Ventilación. A altas concentraciones protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Congelación grave.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACION: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa y proporcionar asistencia médica.
• OJOS			
• INGESTION			
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo y techo.	símbolo F+ R: 12 S: (2-)9-16-33 Clasificación de Peligros NU: 2.1 	
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 0291		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANO

ICSC: 0291

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Gas licuado comprimido incoloro e inodoro.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación.
	PELIGROS FISICOS El gas es más ligero que el aire.	RIESGO DE INHALACION Al producirse pérdidas en zonas confinadas este gas puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno del aire.
	PELIGROS QUIMICOS	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION El contacto con el líquido o gas comprimido, puede causar congelación.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV: asfixiante simple (ACGIH 1992-1993).	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: -161°C Punto de fusión: -183°C Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20°C: 3,3 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.6	Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 537°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 5-15
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
Densidad del líquido en el punto de ebullición: 0.42 kg/l. La sustancia puede desplazarse hasta la fuente de ignición, retrocediendo e incendiándose. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Una vez utilizado para la soldadura, cerrar la válvula; verificar regularmente el estado de la tubería, etc., y comprobar si existen escapes utilizando agua y jabón. Las medidas mencionadas en la Sección PREVENCIÓN son aplicables a la producción, llenado de botellas y almacenamiento del gas. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-622, 20G04 Código NFPA: H 1; F 4; R 0;		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 3-137 METANO		
ICSC: 0291		METANO
© CCE, IPCS, 1994		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).	

A.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y DE TRANSPORTE

En este apartado se presentan todas las ecuaciones empleadas por el modelo matemático en la determinación de las propiedades físicas y de transporte.

A.2.1 Propiedades físicas para la fase gaseosa

Como la alimentación está constituida por aire y una pequeña cantidad de hidrocarburo, las propiedades físicas de la fase gaseosa se han supuesto iguales a las del aire. En las condiciones de operación, se supone comportamiento de gas ideal.

- Densidad (ρ_G) y densidad molar (C_G)

$$\rho_G = \frac{pM_G}{RT_G} \quad C_G = \frac{p}{RT_G} \quad (\text{A.1})$$

Donde la masa molecular media (M_G) es el promedio de las masas moleculares de los componentes (M_j), que se calcula usando la expresión:

$$M_G = \sum_{j=1}^C y_{Gj} M_j \quad (\text{A.2})$$

- Capacidad calorífica (C_{PG}) en J/kg K (Welty et al., 1984, pág. 756)

$$C_{PG} = 1060.3 - 4.2566 \cdot 10^{-1} T_G + 9.6352 \cdot 10^{-4} T_G^2 - 4.6346 \cdot 10^{-7} T_G^3 \quad (\text{A.3})$$

- Viscosidad (μ_G) en kg/m s (Welty et al., 1984, pág. 756)

$$\mu_G = 3.6396 \cdot 10^{-6} + 5.516 \cdot 10^{-8} T_G - 1.8139 \cdot 10^{-11} T_G^2 \quad (\text{A.4})$$

- Conductividad térmica (κ_G) en W/m K (Welty et al., 1984, pág. 756)

$$\kappa_G = 1.4 \cdot 10^{-3} + 9 \cdot 10^{-5} T_G - 3 \cdot 10^{-8} T_G^2 \quad (\text{A.5})$$

- Coeficiente de difusión molecular del hidrocarburo (A) en aire (B) (D_{AB}) en m^2/s (Welty et al., 2001, pág. 435)

$$D_{AB} = \frac{0.0101325 T_G^{1.75}}{p[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3}]^2} \left(\frac{M_A + M_B}{10^3 M_A M_B} \right)^{1/2} \quad (A.6)$$

Donde $\sum v_A$ y $\sum v_B$ son los sumatorios de los volúmenes atómicos, que se calculan con la información de la Tabla A.1. El resultado para los compuestos utilizados en este trabajo se muestra en la Tabla A.2.

Tabla A.1: Volúmenes atómicos.

Elemento	v_i
C	16.5
H	1.98
O	5.481
N	5.69

Tabla A.2: Sumatorio de volúmenes atómicos.

Compuesto	$\sum v_j$
Aire	20.1
Metano	24.42

- Difusividad de Knudsen (D_K) en m^2/s (Missen et al., 1999)

La difusividad de Knudsen (D_K) tiene en cuenta la difusión a través de medios porosos. Depende del diámetro medio de poro, de modo que cuanto menor sea el tamaño de poro, menor será el coeficiente de difusión de Knudsen, y más importantes serán los fenómenos difusionales.

$$D_K = 48.5 \langle d_{poro} \rangle \left(\frac{T_S}{M_j} \right)^{(1/2)} \quad (A.7)$$

Donde $\langle d_{poro} \rangle$ es el diámetro medio de poro en m, T_S es la temperatura en K, y M_j es el peso molecular del reactivo en g/mol.

- Coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) (Missen et al., 1999, pág. 200)

Cuando la difusión tiene lugar por el interior de los poros de pequeño diámetro de un catalizador, el coeficiente de difusión molecular no es válido. En su lugar, se

debe utilizar el coeficiente de difusión efectivo, combinación de la difusividad molecular y de Knudsen. De esta manera, se determina la contribución difusional efectiva en el interior del catalizador poroso. El cálculo de este coeficiente es válido para cualquier medio poroso, ya se trate de un catalizador particulado o uno estructurado.

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{\tau_{poro}}{\epsilon_{poro}} \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (A.8)$$

El parámetro τ_{poro} de la ecuación anterior se denomina tortuosidad, y constituye una medida de lo intrincados que son los poros del catalizador. Este es un parámetro difícil de medir experimentalmente por medio de ensayos de caracterización convencionales, pero en la práctica su valor para la mayor parte de catalizadores se sitúa en torno a 2 (Fissore et al., 2005), que es el valor elegido en el presente trabajo. La porosidad interna del catalizador (ϵ_{poro}) se ha determinado experimentalmente para el catalizador correspondiente, por medio de ensayos BET (capítulo 3.1).

- Velocidad de reacción homogénea

La velocidad de reacción homogénea, en fase gaseosa, puede llegar a ser importante con respecto a la velocidad de reacción heterogénea, dependiendo de la temperatura y el hidrocarburo a oxidar. La cinética de combustión homogénea es de primer orden con respecto de la concentración de metano (De Nevers, 2000), según la ecuación (A.9).

$$(r_j)^{ho} = -k_j^{ho} C_j, \quad k_j^{ho} = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_{aj}}{RT_G}\right) \quad (A.9)$$

Tabla A.3: Parámetros cinéticos (De Nevers, 2000).

Compuesto	k_j^0 (s ⁻¹)	E_{aj} (kJ/mol)
Metano	$1.68 \cdot 10^{11}$	217.8

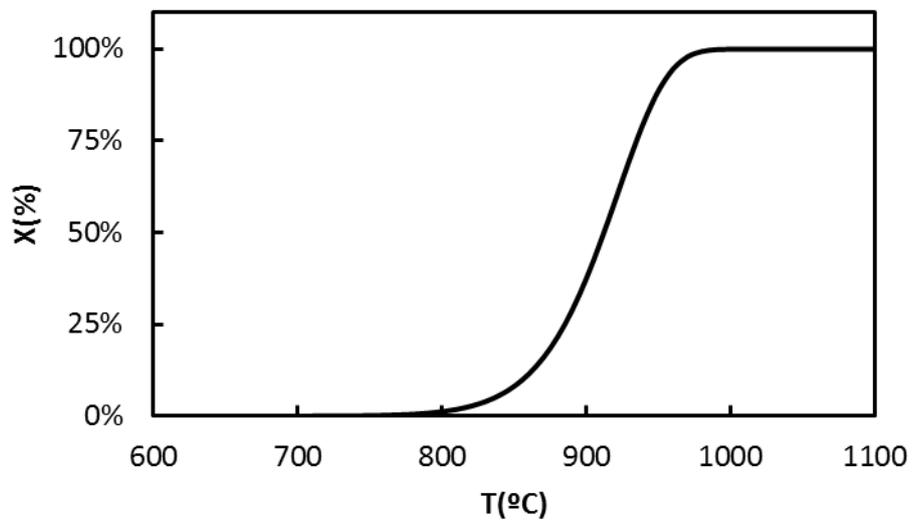


Figura A.1: Curva de ignición de combustión térmica de metano. PFR, $\tau_0 = 12.5$ s (a 25°C)

Para determinar si la reacción en fase gas es importante, se ha calculado la conversión de metano en un reactor ideal de flujo de tapón (PFR) isotérmico, para distintas temperaturas. La curva de ignición correspondiente a un tiempo de residencia en el reactor de 12.5 s (medido a 25°C) se representan en la Figura A.1. El tiempo de residencia elegido es el máximo tiempo que la masa reaccionante permanece en el interior del reactor de flujo inverso de laboratorio descrito en el apartado 3.4. Esta figura indica que la contribución de la reacción homogénea es apreciable sólo por encima de los 800°C para el metano. No se supera esta temperatura durante los experimentos, por lo que se puede despreciar la contribución de la reacción en fase gas en las ecuaciones que describen el modelo matemático.

A.2.2 Propiedades físicas y de transporte para lechos monolíticos

- Propiedades geométricas

Las propiedades geométricas que caracterizan los lechos monolíticos proporcionan información acerca de los canales que los constituyen. El diámetro hidráulico (D_h) de los canales es un parámetro crítico para el cálculo del número de Reynolds y de los coeficientes de transferencia de materia y transmisión de calor. La densidad de canales (N_m) y la porosidad del monolito (ϵ), que están relacionados con el diámetro hidráulico, son parámetros muy utilizados por los fabricantes. Las siguientes ecuaciones permiten calcular estos parámetros a partir de medidas geométricas realizadas sobre los canales.

$$D_h = l, \quad N_m = \frac{1}{(l + e)^2}, \quad \epsilon = \left(\frac{l}{l + e}\right)^2 \quad (\text{A.10})$$

Un parámetro geométrico que también es muy importante es la fracción en volumen de *washcoating* o recubrimiento respecto del total del monolito (f_w), ya que la fase activa solamente se encuentra depositada sobre dicho *washcoating*.

$$f_w = \frac{4 \epsilon L_w}{(1 - \epsilon) D_h} \quad (\text{A.11})$$

La superficie específica en monolitos se determina por medio de las expresiones siguientes:

$$a_G = \frac{4}{D_h}, \quad a_S = \frac{4}{D_h} \left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon}\right) \quad (\text{A.12})$$

- Números adimensionales de interés:

$$Re = \frac{D_h v_0 \rho_{G0}}{\mu_G} \quad Pr = \frac{C_{PG} \mu_G}{\kappa_G} \quad Sc = \frac{\mu_G}{\rho_G D_{AB}} \quad (\text{A.13})$$

- Coeficiente de transferencia de materia gas – sólido (K_G)

El coeficiente de transferencia de materia entre el gas que circula por el interior de los canales y la superficie del monolito se ha calculado a partir del número de Sherwood. A su vez, este número adimensional se correlaciona empíricamente con otros números adimensionales o parámetros. En este trabajo se ha utilizado la correlación propuesta por Ullah y Waldram (1992) con buenos resultados.

$$K_G = \frac{D_{AB}}{D_h} Sh \quad (\text{A.14})$$

$$Sh = 0.766 \left[\left(\frac{D_h}{L_{cat}} \right) Re Sc \right]^{0.483} \quad (\text{A.15})$$

- Coeficiente de transmisión de calor gas – sólido (h)

El coeficiente de transmisión de calor entre la fase gas y el sólido monolítico se ha determinado usando el número de Nusselt. Por medio de la analogía de Chilton y Colburn entre la transmisión de calor y la transferencia de materia, se ha empleado una correlación análoga a la propuesta por Ullah y Waldram (1992), tal como se observa:

$$h = \frac{\kappa_G}{D_h} Nu \quad (\text{A.16})$$

$$Nu = 0.766 \left[\left(\frac{D_h}{L_{cat}} \right) Re Pr \right]^{0.483} \quad (\text{A.17})$$

- Coeficiente de transmisión de calor gas-pared (h_{GW}) y sólido-pared (h_{SW})

Los rellenos estructurados de tipo monolítico se caracterizan por presentar un comportamiento cercano al adiabático. Ello es debido a su estructura de bloque con canales por donde circula el gas, que impide una mezcla radial del mismo, y por tanto limita la transmisión de calor en la dirección radial a un único fenómeno: la conducción a través del bloque monolítico (Chen et al., 2008). Para el caso de monolitos de tipo

cerámico, como el empleado en este trabajo, la baja conductividad térmica del material limita la influencia de la transmisión de calor hacia la pared del reactor a una pequeña zona cercana a la pared. Por tanto, la mayor parte del lecho se comporta de forma adiabática, y por ello ambos coeficientes de transmisión de calor, gas-pared y sólido-pared, se consideran prácticamente cero en el modelo matemático. Por el mismo motivo, las simulaciones del RFI monolítico, se realizan prescindiendo de la correspondiente ecuación al balance de energía a la pared.

- Coeficiente axial de dispersión del hidrocarburo para el gas (D_{ax})

El coeficiente de dispersión axial del hidrocarburo en el gas que circula por los canales del monolito tiene en cuenta las desviaciones respecto del flujo de tapón ideal. Estas desviaciones, a pesar de ser mucho menos importantes que en lechos particulados, pueden ser tenidas en cuenta fácilmente empleando la siguiente expresión (Haynes y Kolaczowski, 1997, pág. 333):

$$D_{ax} = D_{AB} + \frac{(vD_h)^2}{192D_{AB}}, \quad \text{para } \frac{L_R}{D_h} < 0.04 \frac{vD_h}{D_{AB}} \quad (\text{A.18})$$

- Coeficiente axial de dispersión de calor para el gas ($\kappa_{G,ax}$)

El coeficiente axial de dispersión de calor tiene en cuenta la dispersión de calor en el sentido de flujo del gas (Haynes y Kolaczowski, 1997, pág. 334), y se calcula por medio de la siguiente expresión para la conductividad térmica efectiva.

$$\kappa_{G,ax} = \kappa_G + \frac{(vD_h\rho_G C_{PG})^2}{192\kappa_G}, \quad \text{para } \frac{L_R}{D_h} < 0.04 \frac{vD_h\rho_G C_{PG}}{\kappa_G} \quad (\text{A.19})$$

- Conductividad térmica efectiva para el relleno sólido ($\kappa_{S,ax}$)

La conductividad térmica efectiva es idéntica a la conductividad térmica del sólido (κ_S), ya que el sólido monolítico se trata de una fase continua, a través de la cual la transmisión de calor tiene lugar únicamente por el fenómeno de la conducción.

- Eficacia interna (η_j)

La eficacia interna en rellenos estructurados de tipo monolítico tiene en cuenta la resistencia a la transferencia de materia en el interior de la capa de *washcoating* que recubre las paredes de los canales, en la que encuentra dispersa la fase activa. Para evaluar la eficacia se ha empleado la expresión correspondiente para la transferencia en placas planas (Levenspiel, 2004, pág. 387):

$$\eta_j = \frac{\tanh \phi_{Th}}{\phi_{Th}} \quad (\text{A.20})$$

El módulo de Thiele, para el caso de una ecuación cinética de primer, orden se determina mediante la expresión siguiente (Levenspiel, 2004, pág. 387):

$$\phi_{Th} = L_w \sqrt{\frac{k_{mj} \rho_C RT_S}{D_{eff}}} \quad (\text{A.21})$$

Para el caso de una ecuación cinética de tipo potencial, $(r_j) = -kC_j^n$, se ha desarrollado la expresión siguiente a partir de la expresión generalizada (Petersen, 1965).

$$\phi_{Th} = L_w \sqrt{\frac{(n+1) \rho_C k_{mj} RT_S}{2f_w D_{eff}} \left(\frac{p y_{Sj}}{RT_S}\right)^{b-1}} \quad (\text{A.22})$$

En las expresiones anteriores, se utiliza como longitud equivalente el espesor de *washcoating* (L_w), debido a que la transferencia de materia tiene lugar solo por una de las caras de dicho recubrimiento.

- Velocidad de reacción

La velocidad de reacción que se utiliza en las ecuaciones diferenciales del modelo matemático, se puede expresar en función de la velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador, obtenida de los experimentos cinéticos.

$$(r_j)_s = \frac{\rho_c}{a_s} (r_j)_m \quad (\text{A.23})$$

- Caída de presión

La caída de presión en el lecho estructurado se determina usando las expresiones para flujo por tubos, empleando el correspondiente diámetro hidráulico, ya que los canales no son de sección completamente circular. El factor de fricción que se utiliza en el balance de energía mecánica se calcula usando la siguiente expresión, donde $f_F = 24/Re$, es el factor de fricción de Fanning:

$$\beta_0 = \frac{2f_F(\rho_{G0}u_0)^2}{D_h\rho_{G0}} \quad (\text{A.24})$$

A.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

A.3.1 Combustión de metano en el reactor de flujo inverso empleando catalizador monolítico

Los resultados de los experimentos para la combustión de metano sin humedad en el RCFI más importantes se recogen en este apartado. La siguiente tabla proporciona un resumen de los experimentos y las condiciones en que han sido realizados.

Tabla A.4: Resumen de los experimentos realizados con metano.

ID	Q_{G0} (NL/min)	t_{sw} (s)	y_{G0} (ppm)	Figuras
1	15	300	3600	Figura A.2 a Figura A.4
2	15	600	5400	Figura A.5 a Figura A.7
3	15	300	4500	Figura A.8 a Figura A.10
4	15	600	4500	Figura A.11 a Figura A.13
5	15	100	3600	Figura A.14 a Figura A.16
6	15	100	2700	Figura A.17 a Figura A.19
7	30	100	3600	Figura A.20 a Figura A.22
8	30	300	3600	Figura A.23 a Figura A.25
9	15	300	2700	Figura A.26 a Figura A.28
10	15	100	1800	Figura A.29 a Figura A.31
11	15	100	4500	Figura A.32 a Figura A.34
12	15	600	3600	Figura A.35 a Figura A.37
13	15	200	3600	Figura A.38 a Figura A.40
14	15	200	4500	Figura A.41 a Figura A.43
15	15	50	1800	Figura A.44 a Figura A.46

Como se observa en las figuras todos los resultados experimentales se han acompañado de las correspondientes simulaciones del modelo descrito en el capítulo 3.5 para facilitar la validación del modelo. En la Tabla A.5 se resumen los distintos parámetros y propiedades físicas usadas en el modelo.

Tabla A.5: Principales condiciones de operación y propiedades físicas usadas en las simulaciones.

Condiciones de operación	
Temperatura de entrada, T_{GO}	25 °C
Presión de entrada, p_0	1.0 bar
Longitud de reactor, L_R	0.4 m
Diámetro de reactor, D_R	0.05 m
Fracción de lecho catalítico, f_{cat}	37.5% (vol.)
Propiedades del catalizador (Cordierita/CeO₂-ZrO₂)	
Densidad, ρ_{cat}	2300 kg/m ³
Capacidad calorífica, C_{PC}	900 J/kg K
Conductividad térmica, κ_C	0.8 W/m K
Diámetro hidráulico, D_h	$1.02 \cdot 10^{-3}$ m
Densidad de celdas, N_m	370 cpsi
Porosidad del lecho, ϵ_C	0.61
Diámetro medio de poro, $\langle d_{poro} \rangle$	$6.8 \cdot 10^{-8}$ m
Porosidad interna, ϵ_{poro}	0.21
Tortuosidad, τ_{poro}	2
Factor pre-exponencial, k_m^0	344 mol/kg s Pa
Energía de activación, E_a	80.0 kJ/mol
Exponente, n	1
Propiedades del inerte (Cordierita)	
Densidad, ρ_I	2100 kg/m ³
Capacidad calorífica, C_{PI}	900 J/kg K
Conductividad térmica, κ_I	1 W/m K
Diámetro hidráulico, D_h	$1.4 \cdot 10^{-3}$ m
Densidad de celdas, N_m	200 cpsi
Porosidad del lecho, ϵ_I	0.605

Se debe tener en cuenta que para los perfiles de temperatura a lo largo del reactor se han representado las simulaciones y los experimentos al inicio, mitad y final de un semiciclo directo al haber transcurrido aproximadamente una hora del experimento, pero dado que según el tiempo de inversión tratado los tiempos para cada caso cambian, se han especificado en la siguiente tabla:

Tabla A.6: Condiciones para el semiciclo directo en los experimentos representados.

t_{sw} (s)	Nº Ciclo	t_{inicio} (s)	t_{mitad} (s)	t_{final} (s)
50	36	3600	3650	3700
100	15	3000	30500	3100
200	9	3600	3650	3700
300	5	3000	3150	3300
450	4	3600	3825	4050
600	3	3600	3900	4200

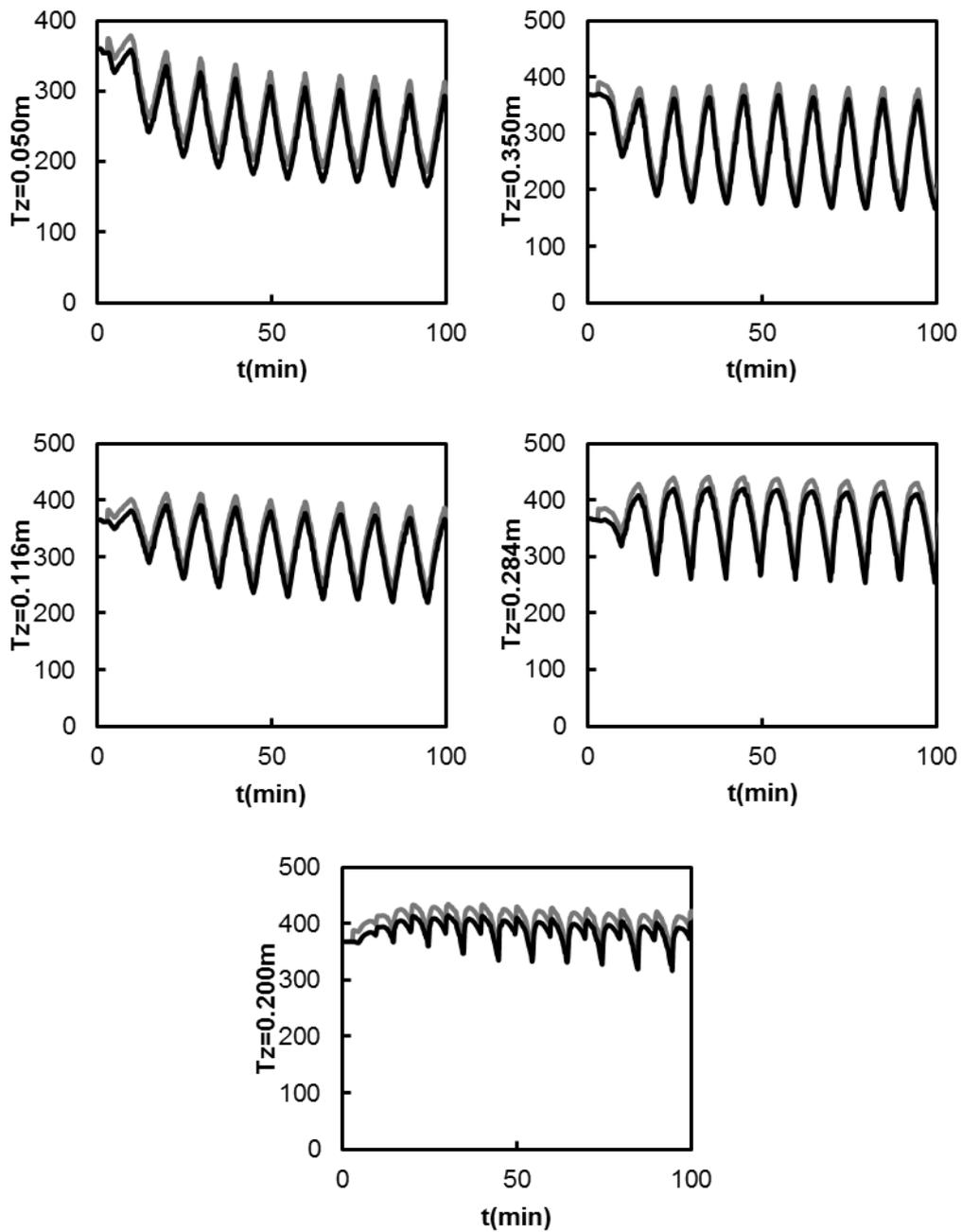


Figura A.2: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

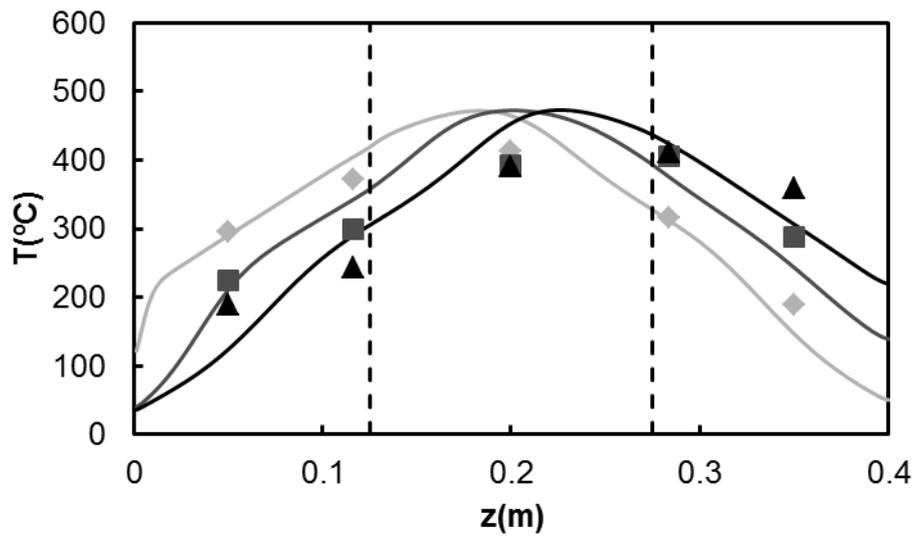


Figura A.3: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacktriangle) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$.

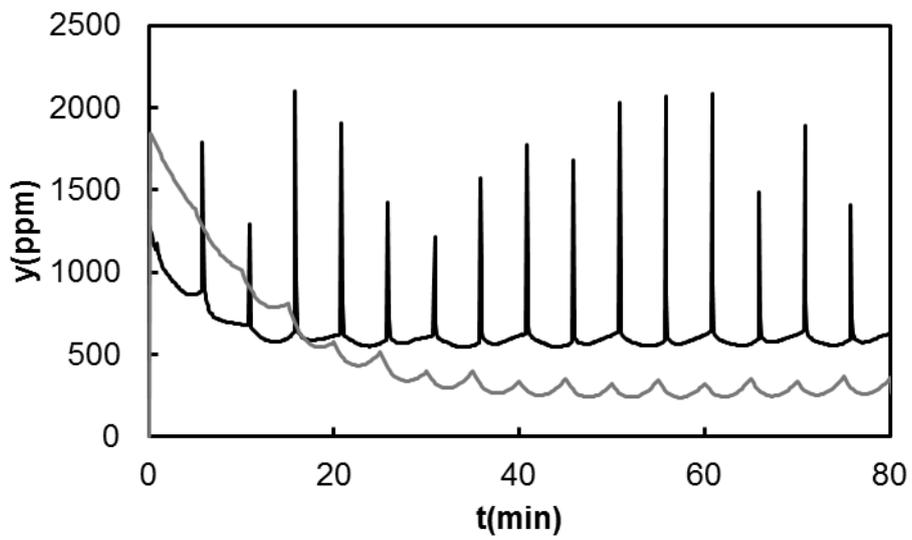


Figura A.4: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$.

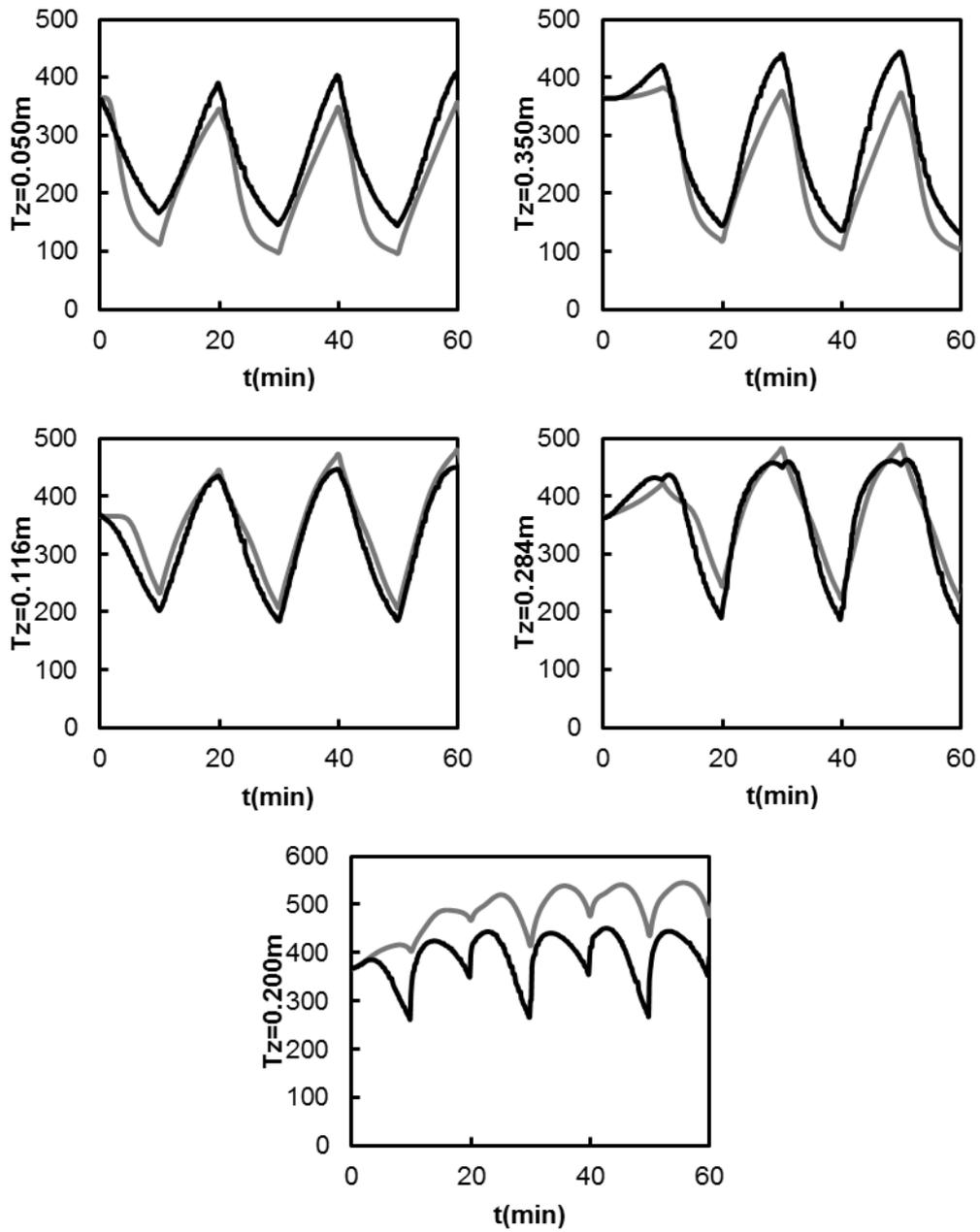


Figura A.5: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$.

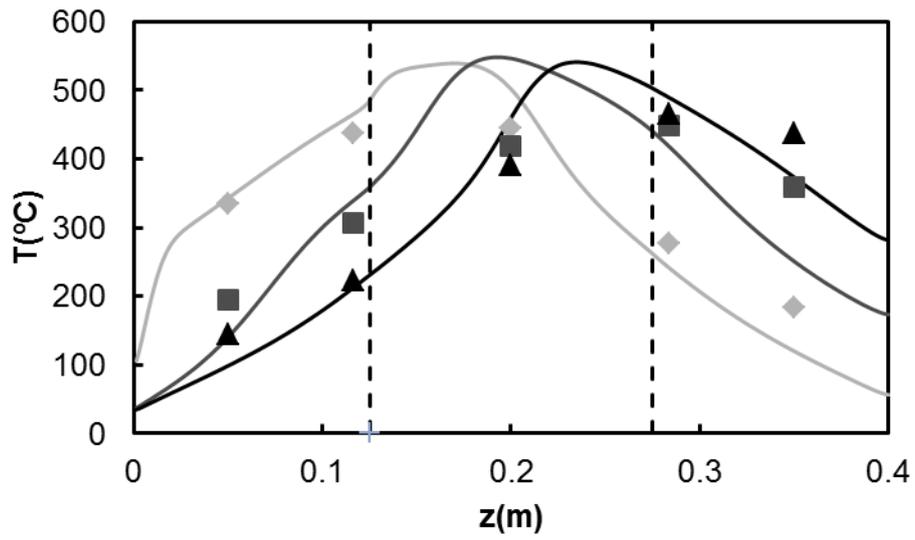


Figura A.6: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.

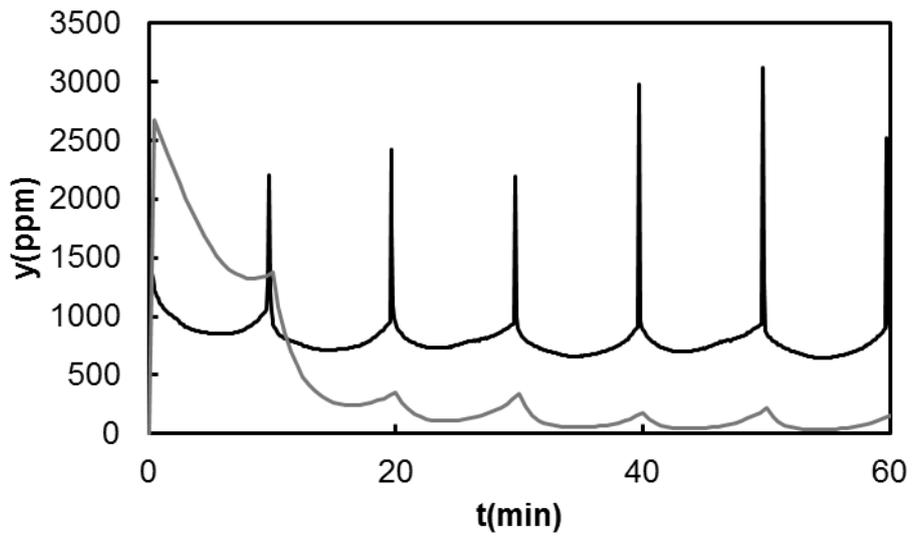


Figura A.7: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.

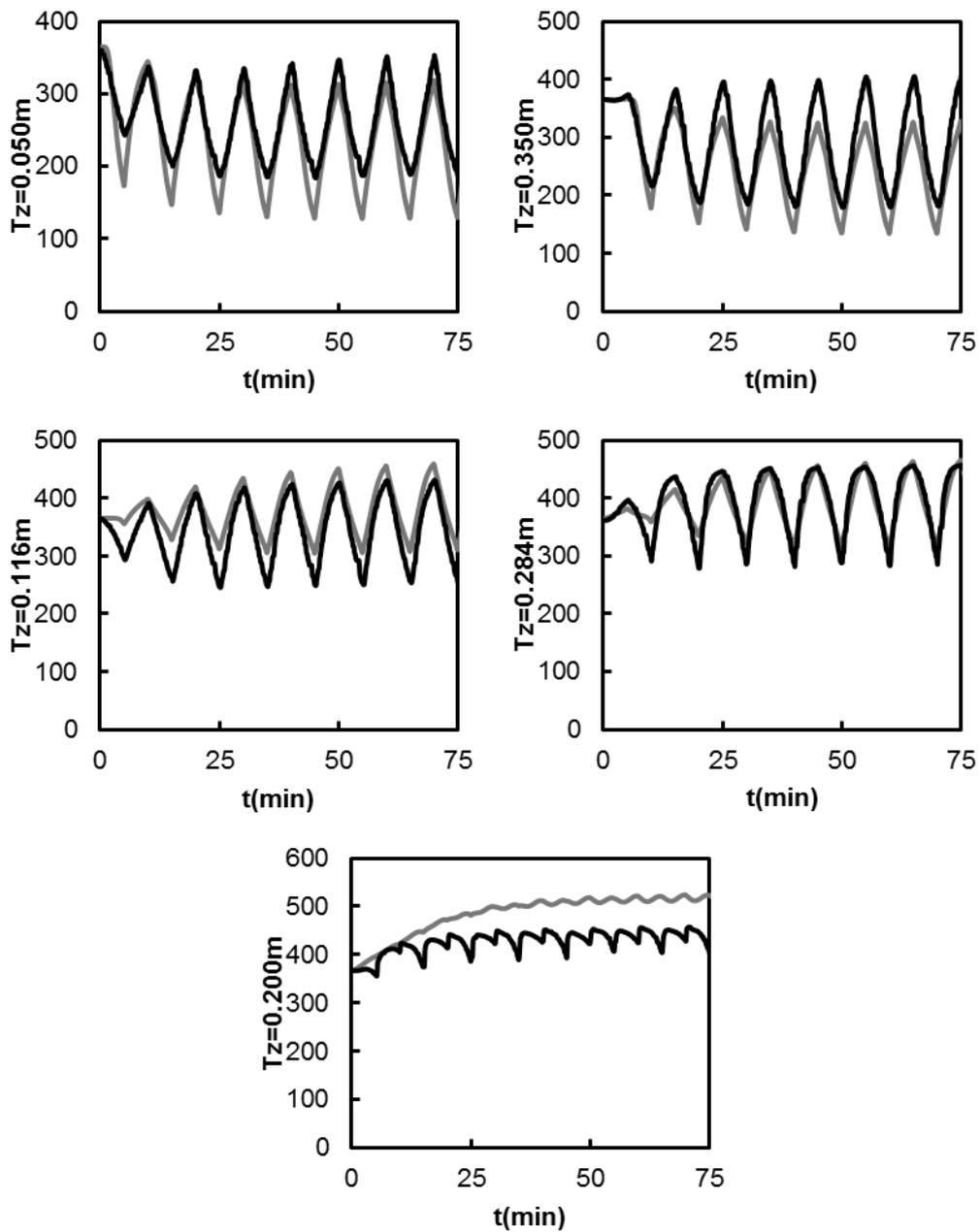


Figura A.8: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

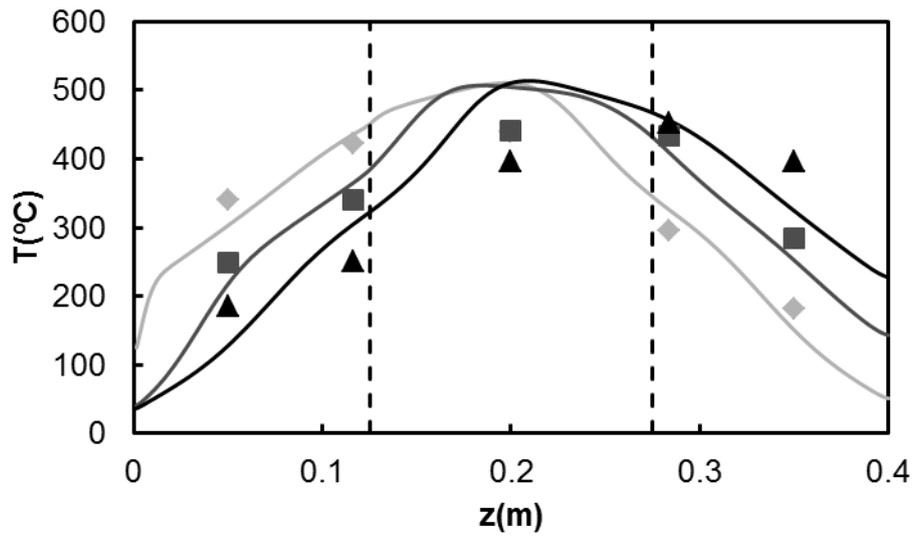


Figura A.9: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacktriangle) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$.

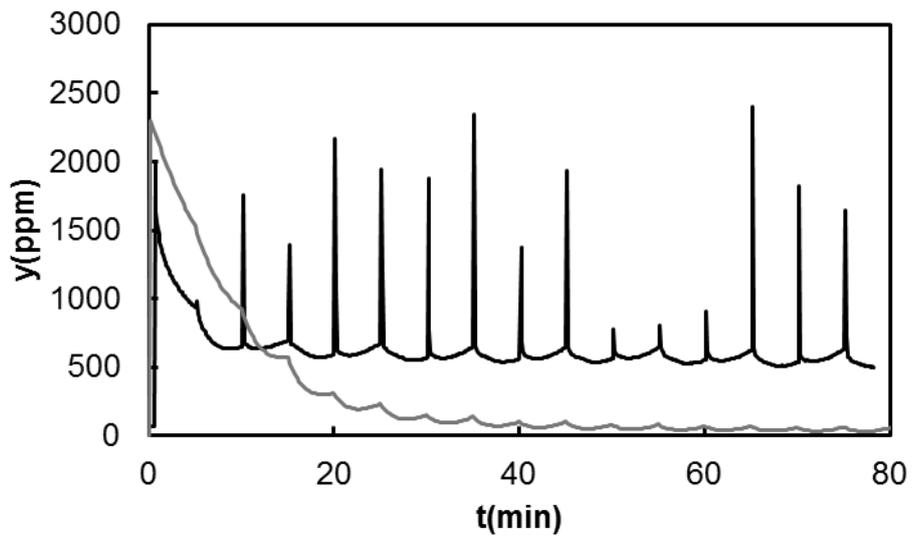


Figura A.10: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$.

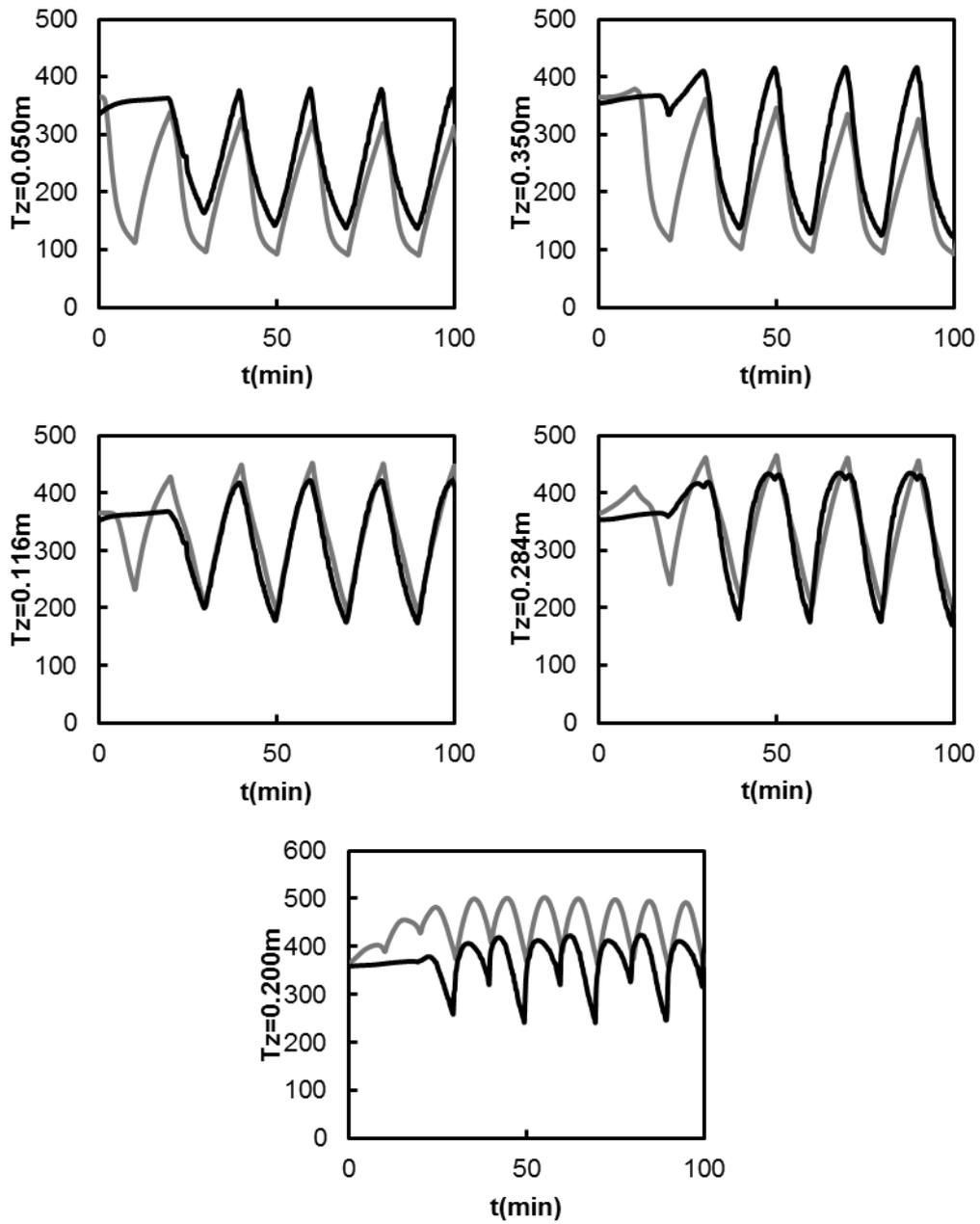


Figura A.11: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.

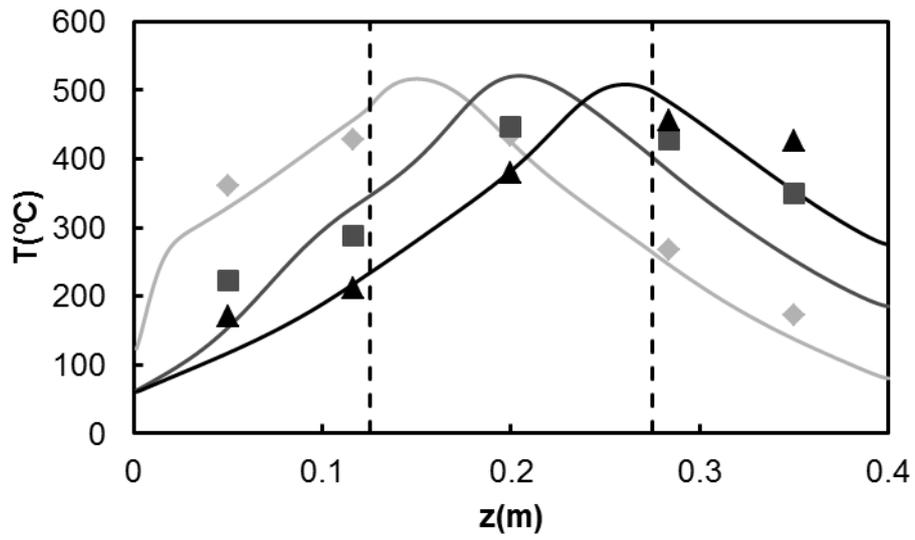


Figura A.12: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacklozenge) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$.

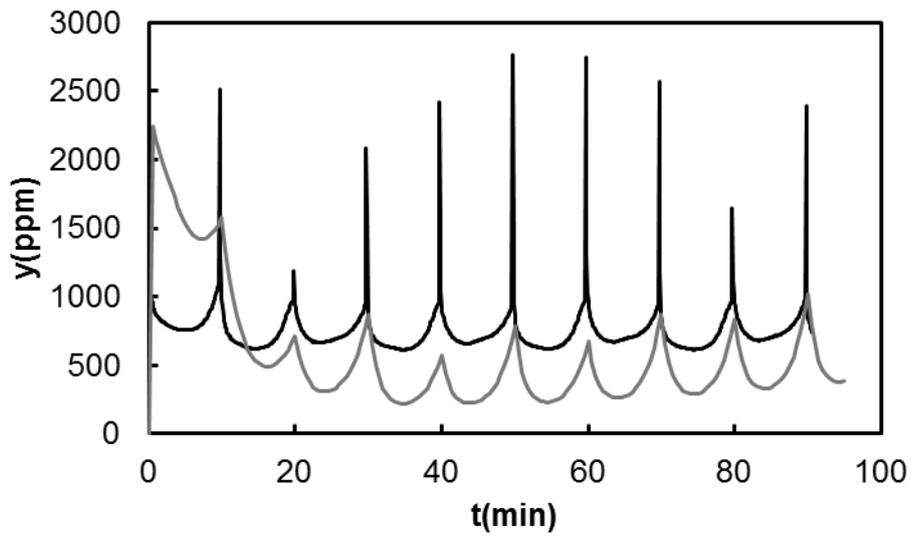


Figura A.13: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$.

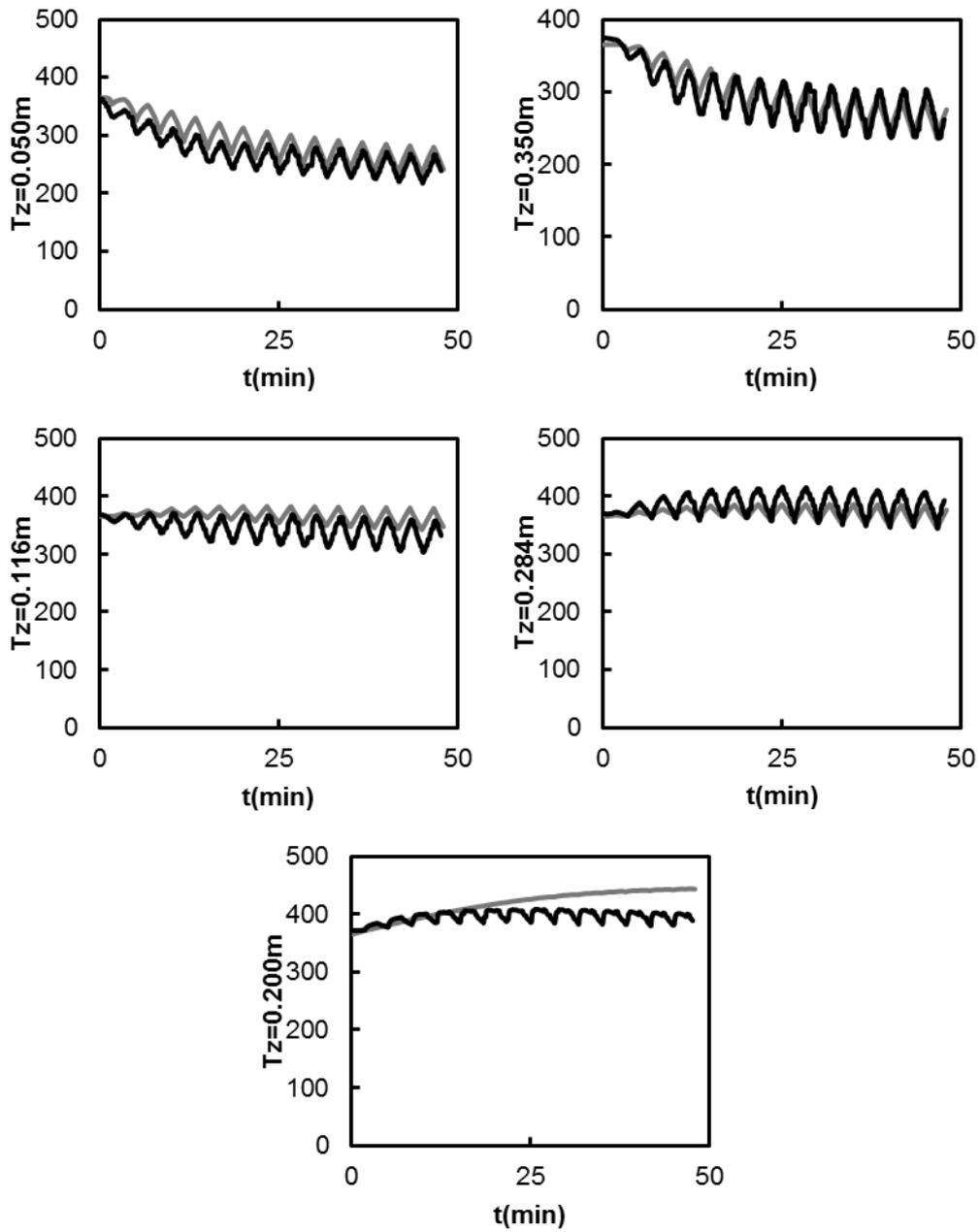


Figura A.14: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

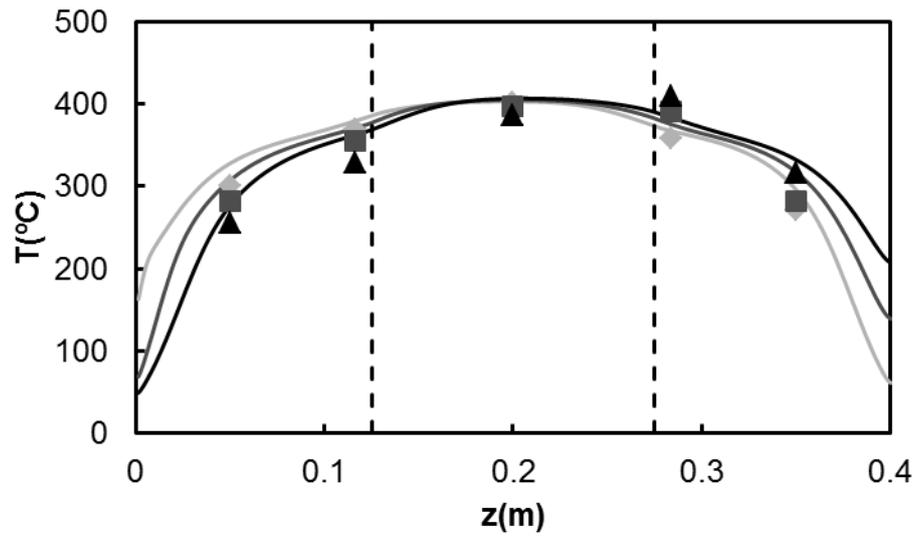


Figura A.15: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacklozenge) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

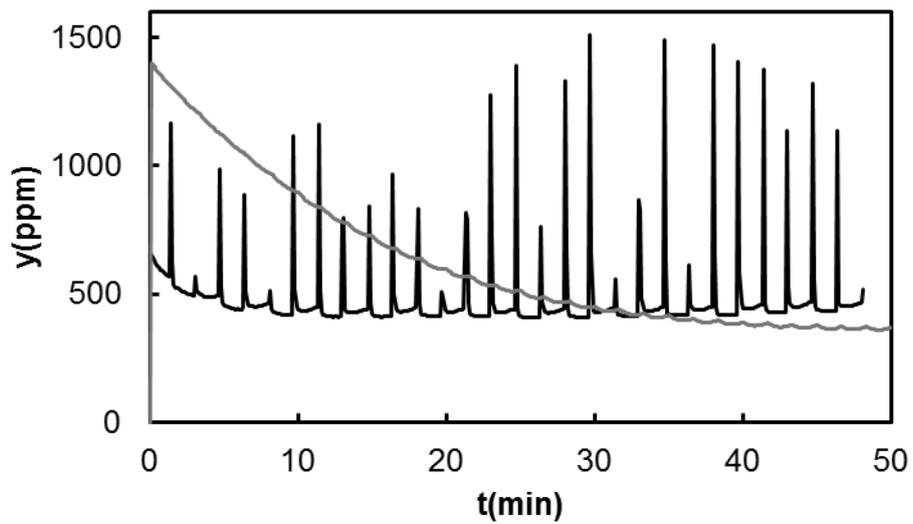


Figura A.16: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

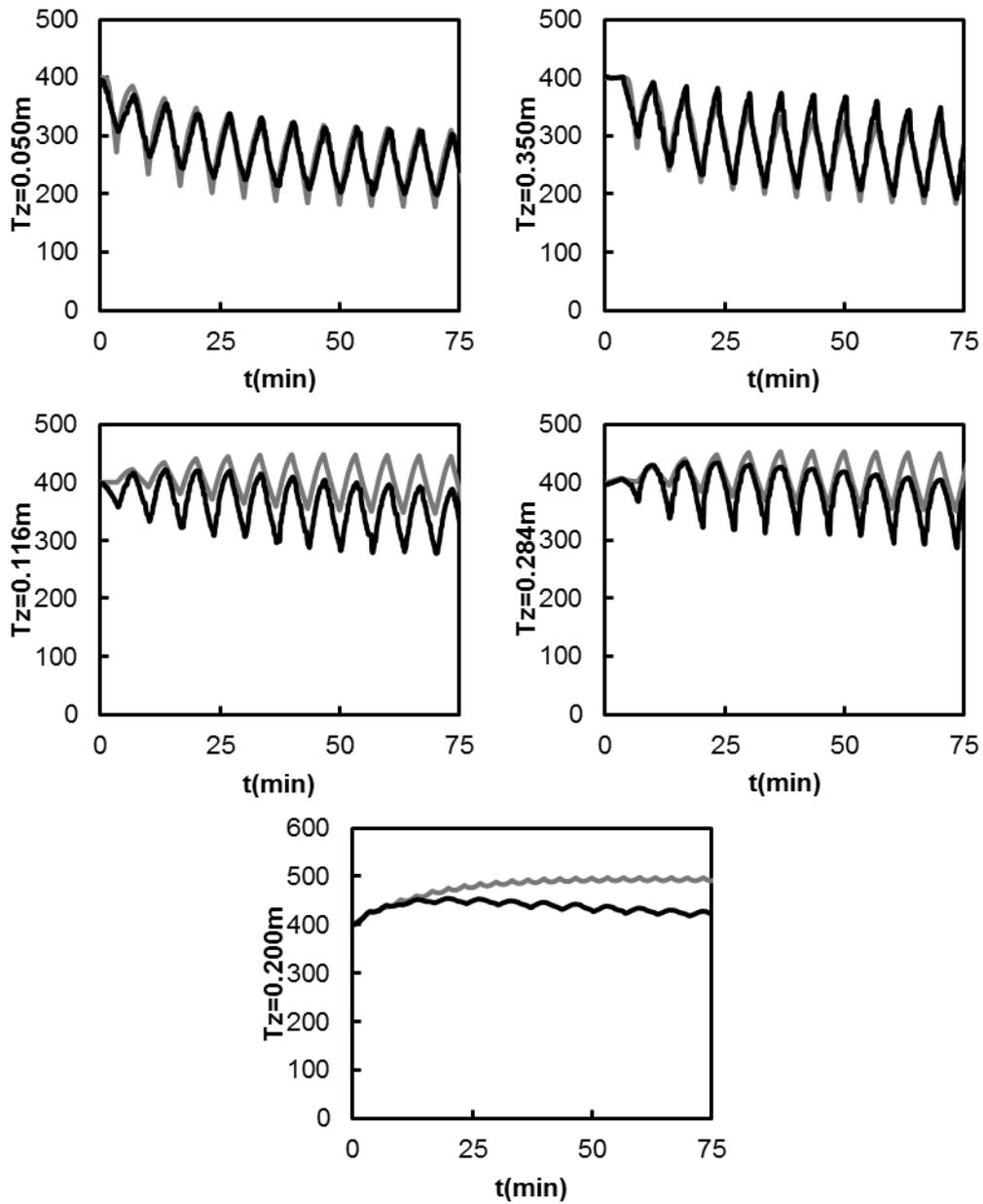


Figura A.17: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

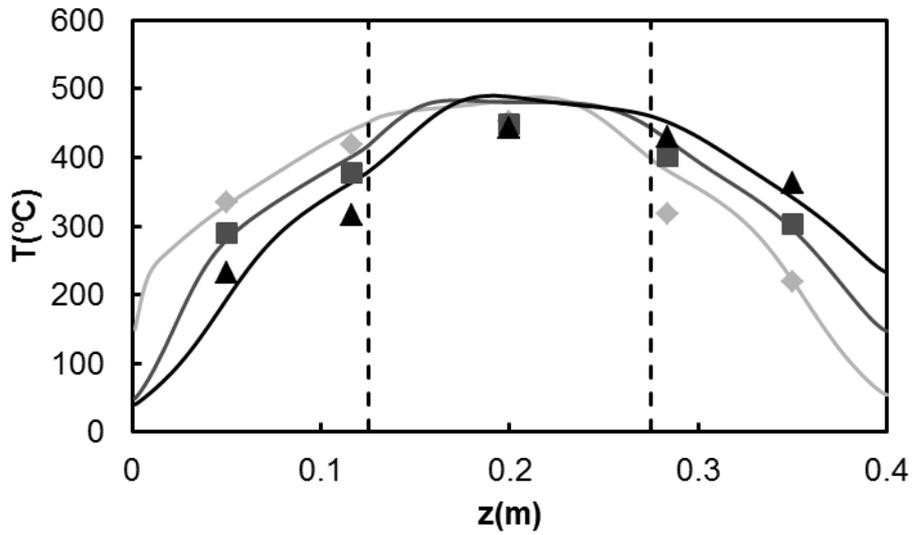


Figura A.18: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.
 $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 2700 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

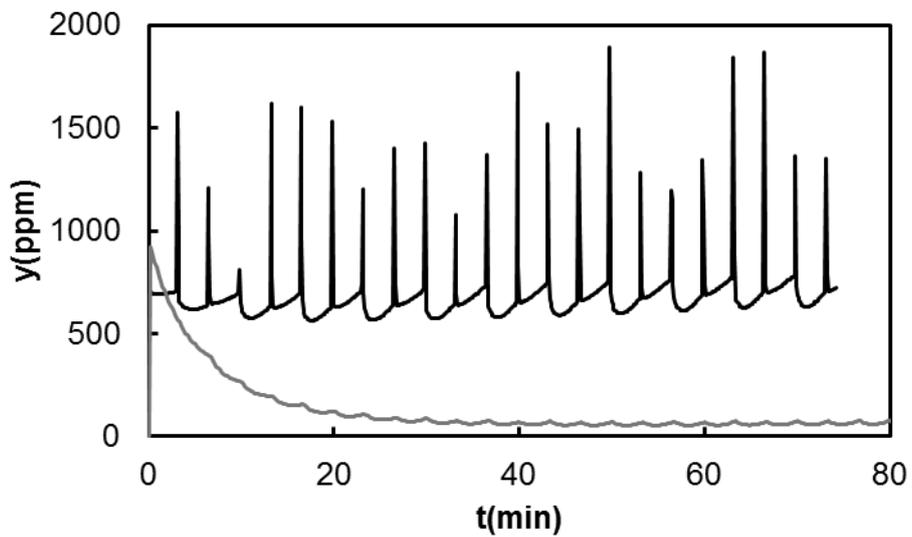


Figura A.19: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 2700 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

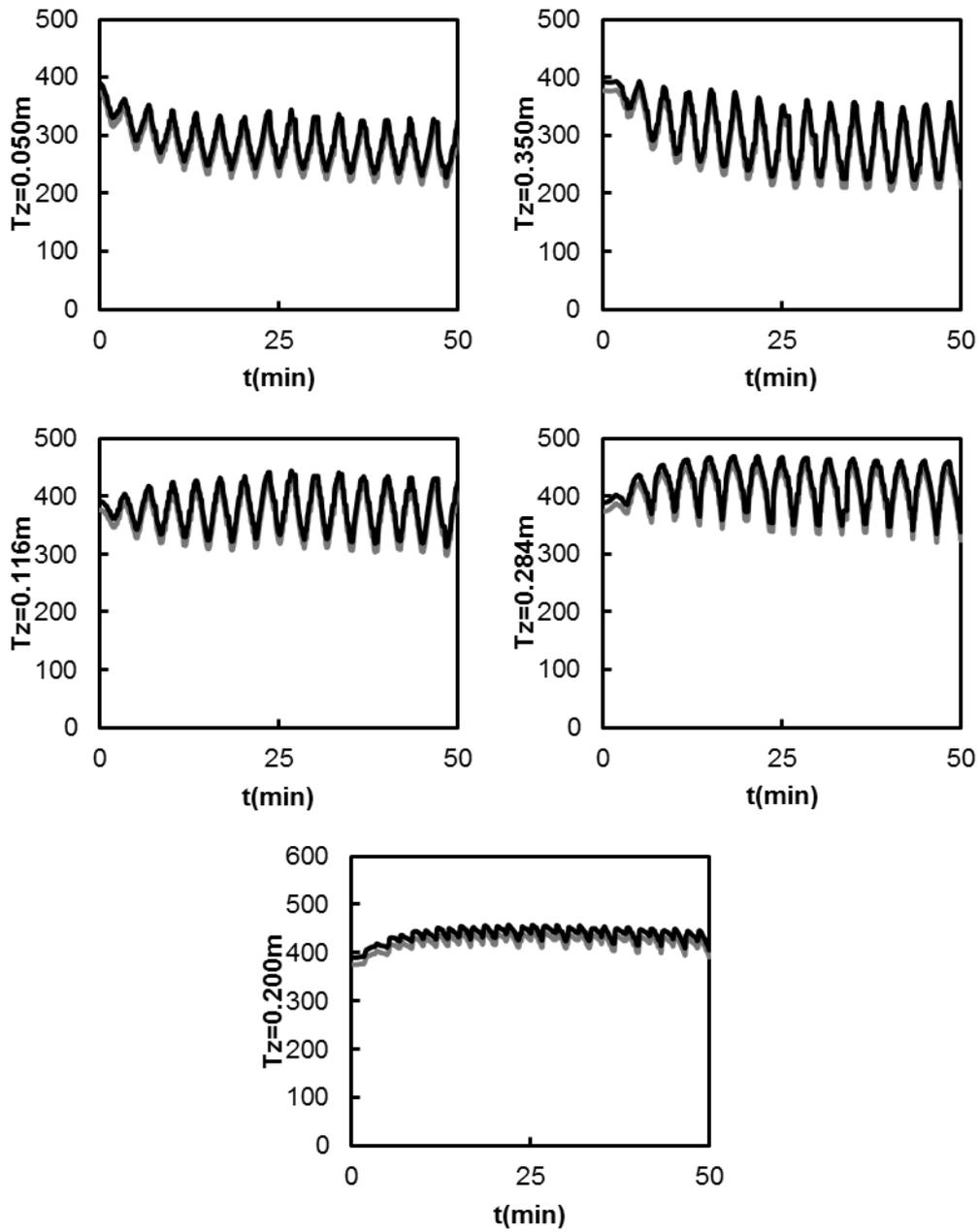


Figura A.20. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

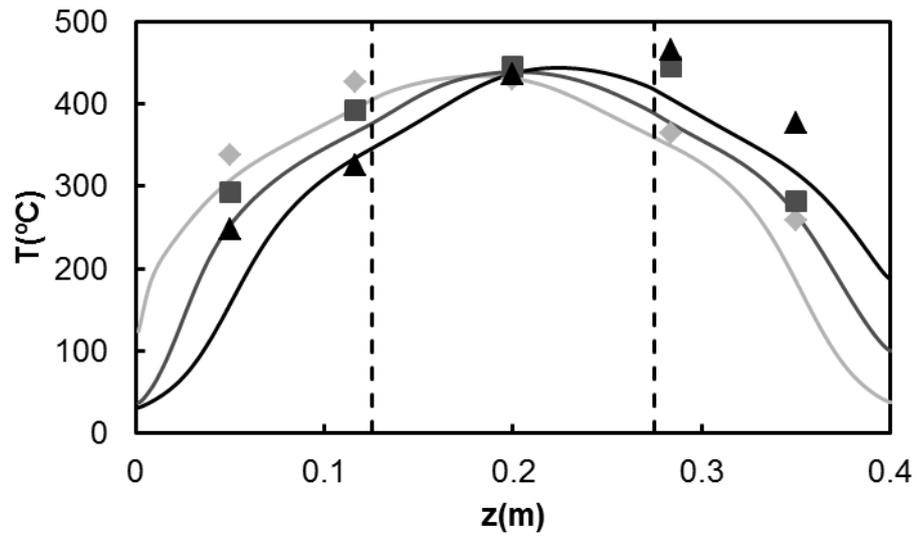


Figura A.21: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

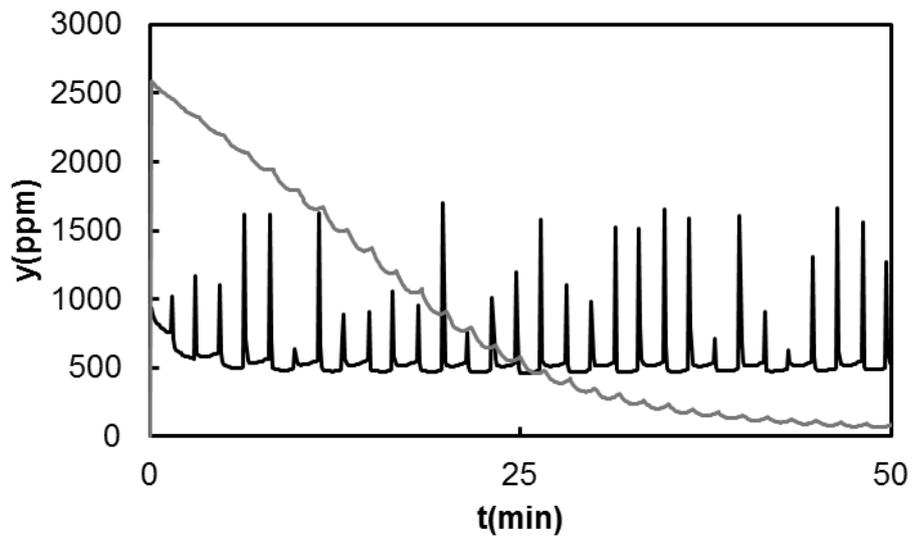


Figura A.22: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

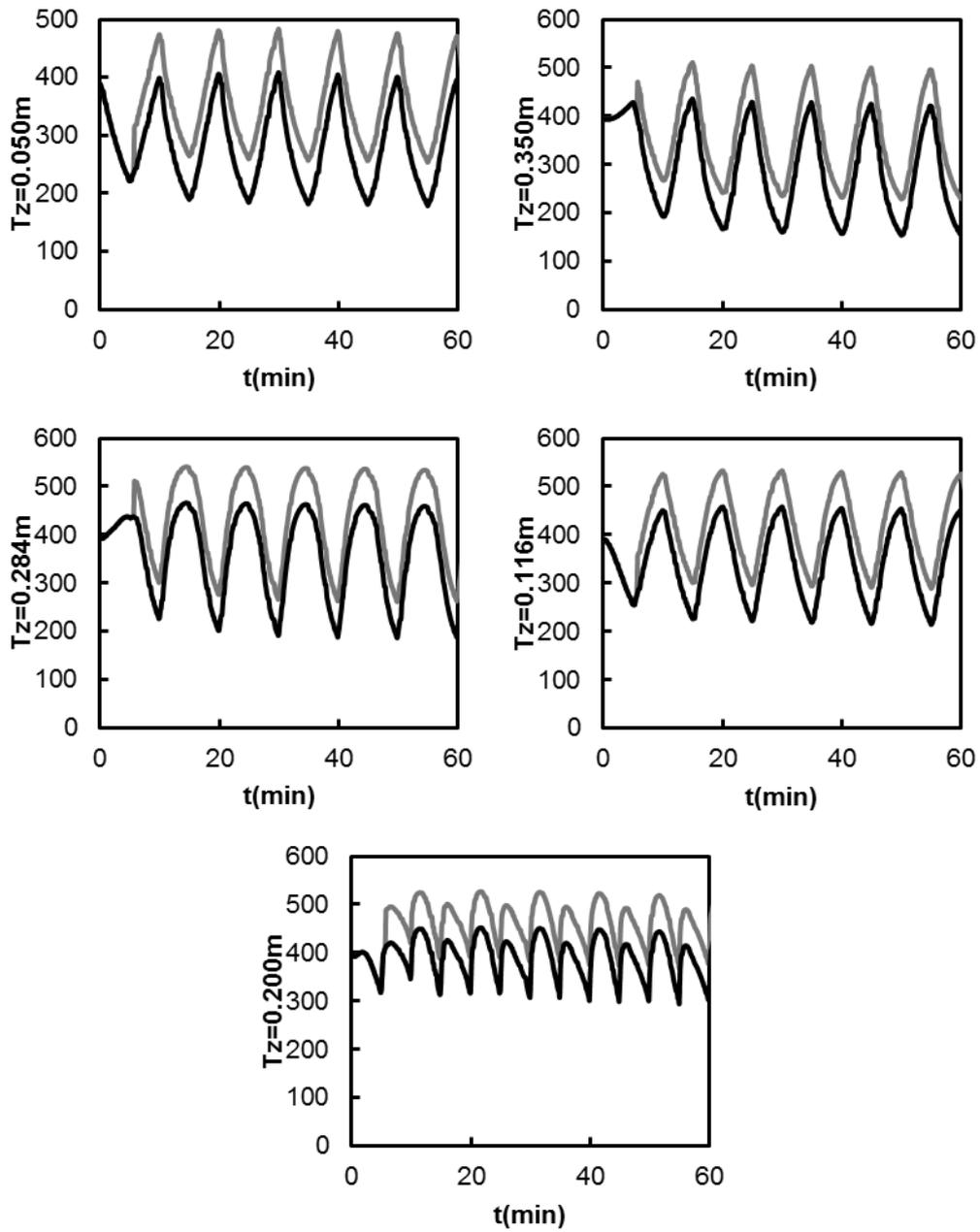


Figura A.23: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

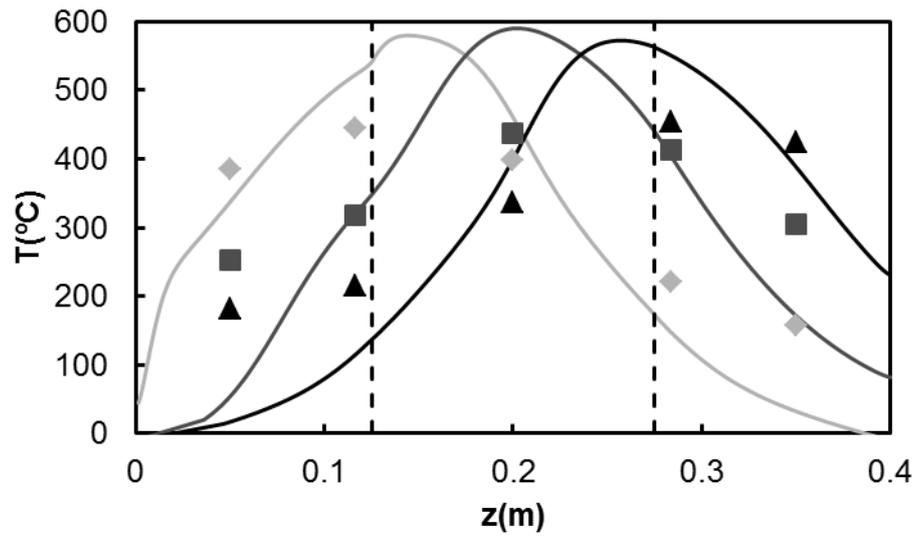


Figura A.24: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacklozenge) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

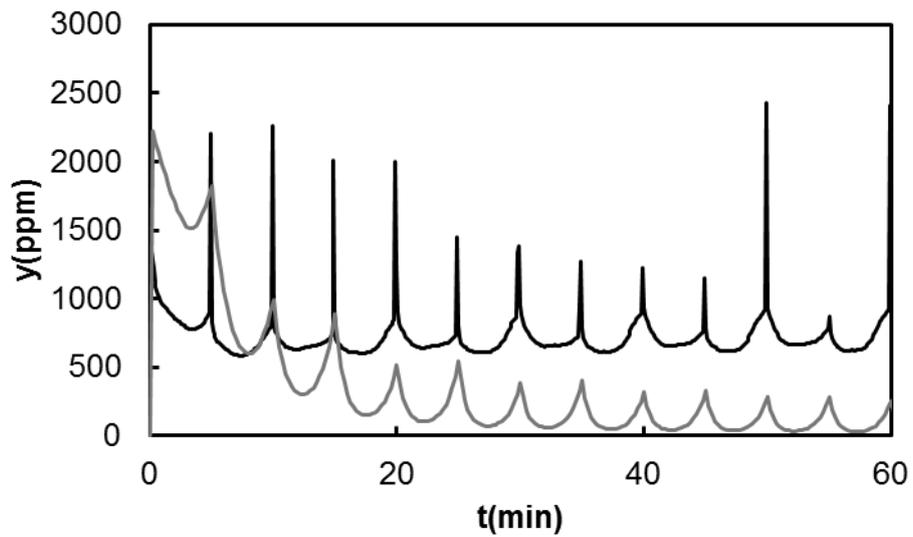


Figura A.25: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 30$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

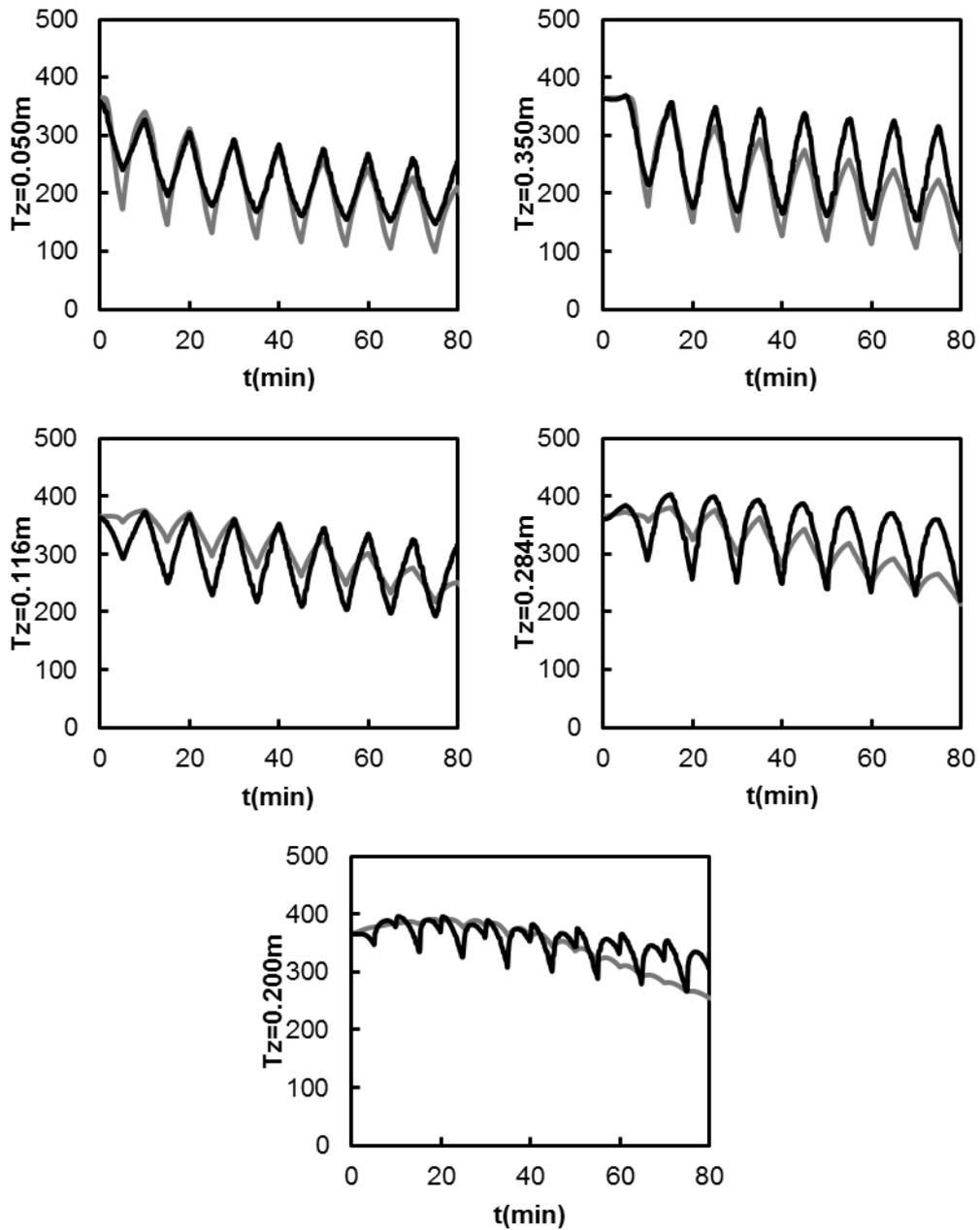


Figura A.26: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

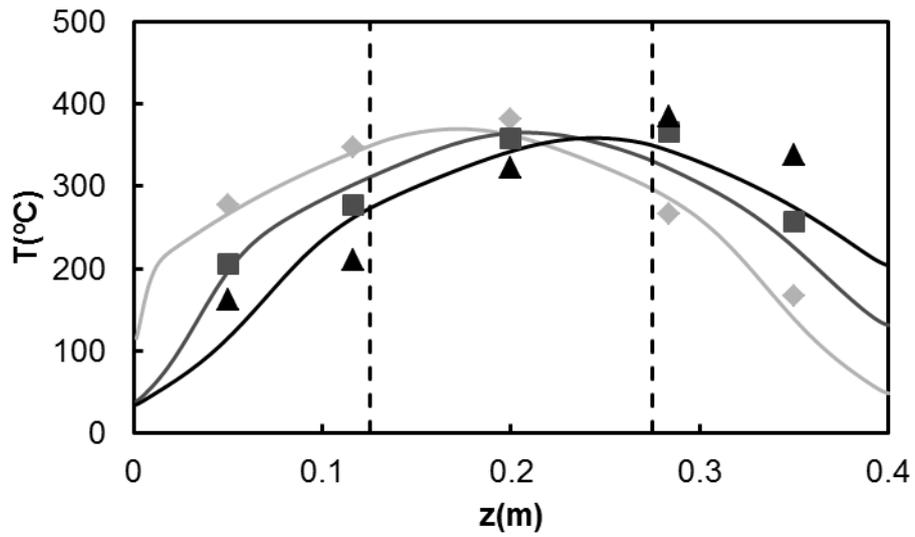


Figura A.27. Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacklozenge) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

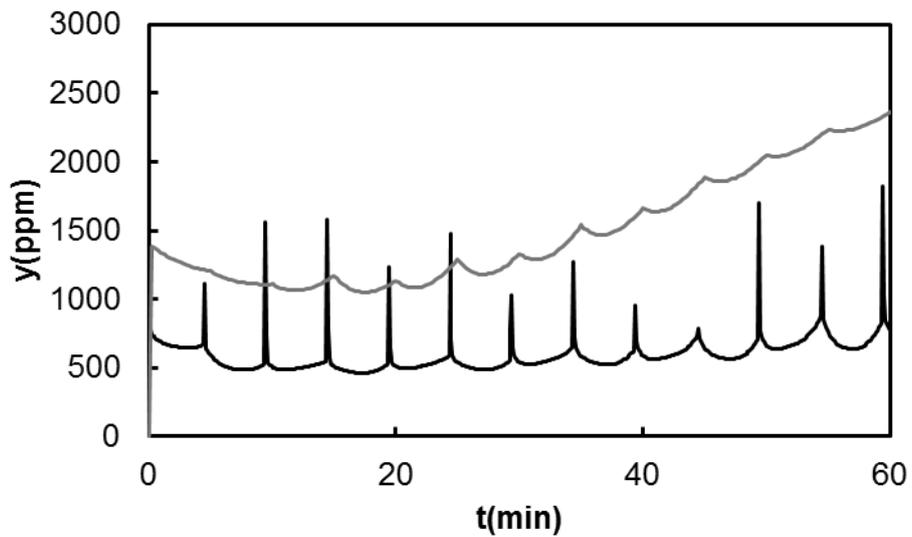


Figura A.28. Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 300$ s.

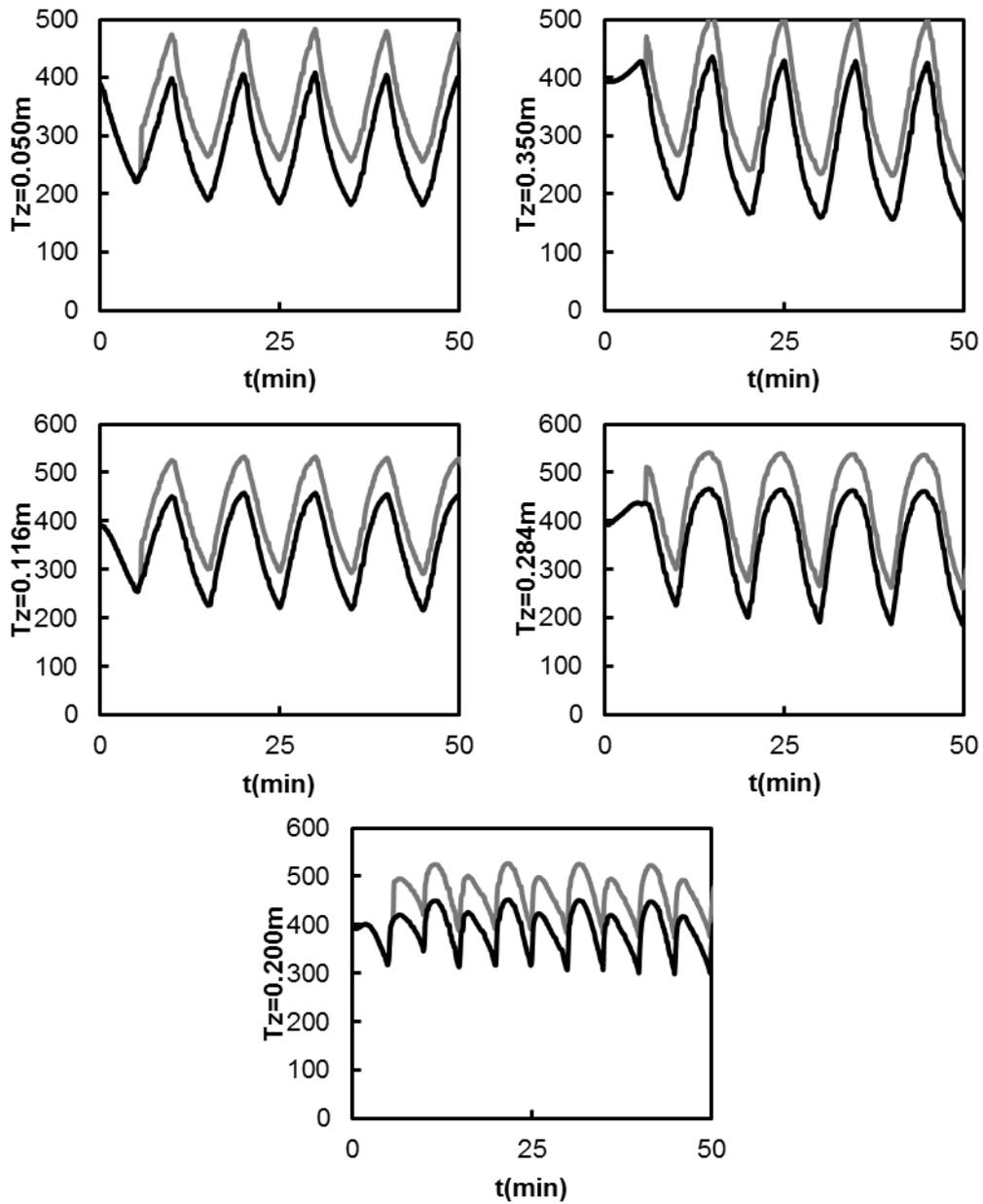


Figura A.29: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

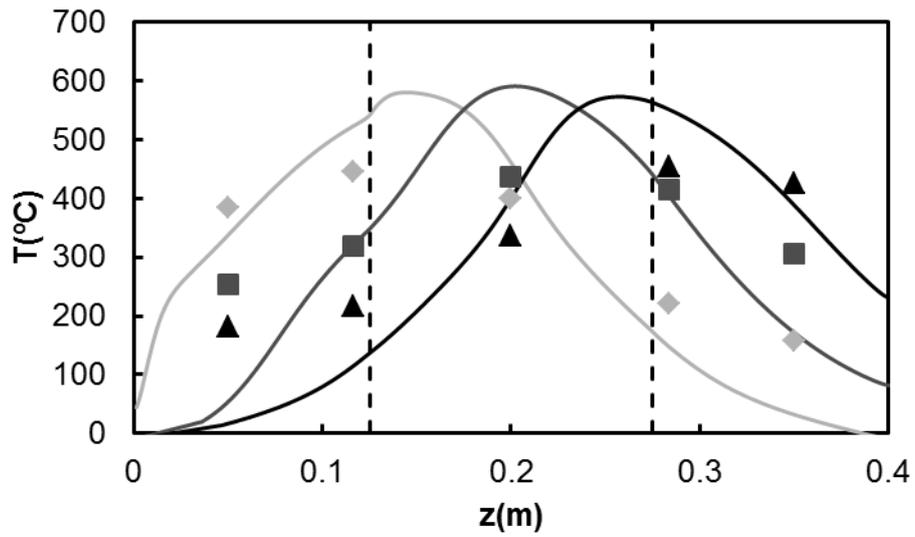


Figura A.30: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = \text{NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

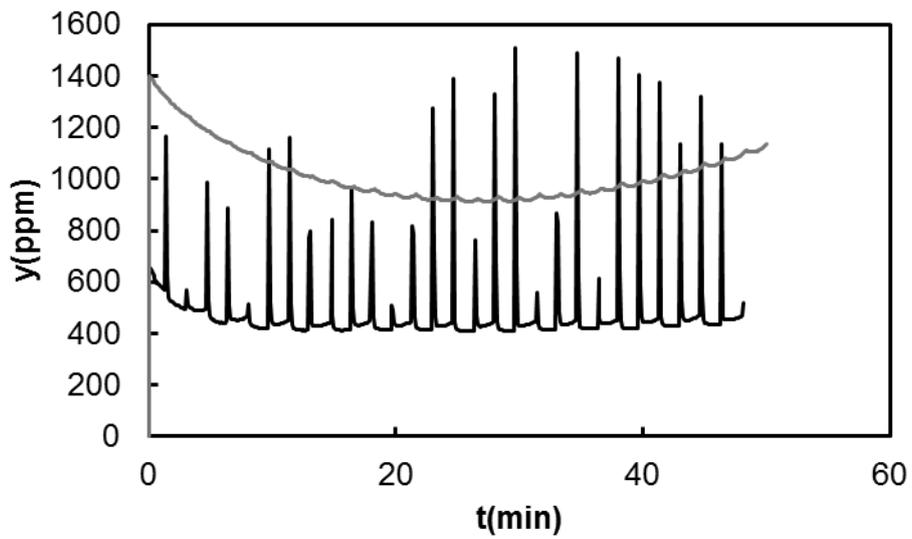


Figura A.31: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

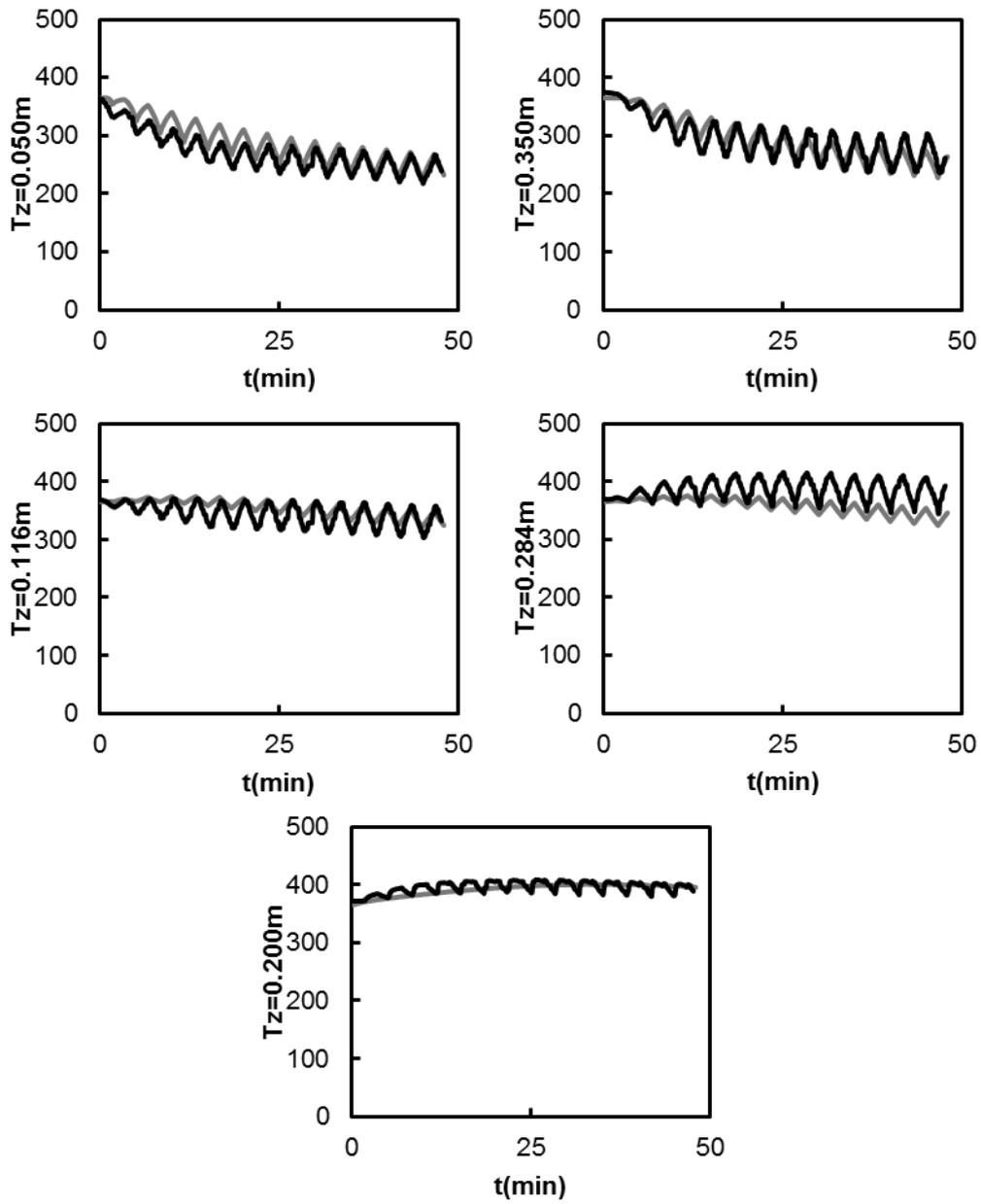


Figura A.32: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 100$ s.

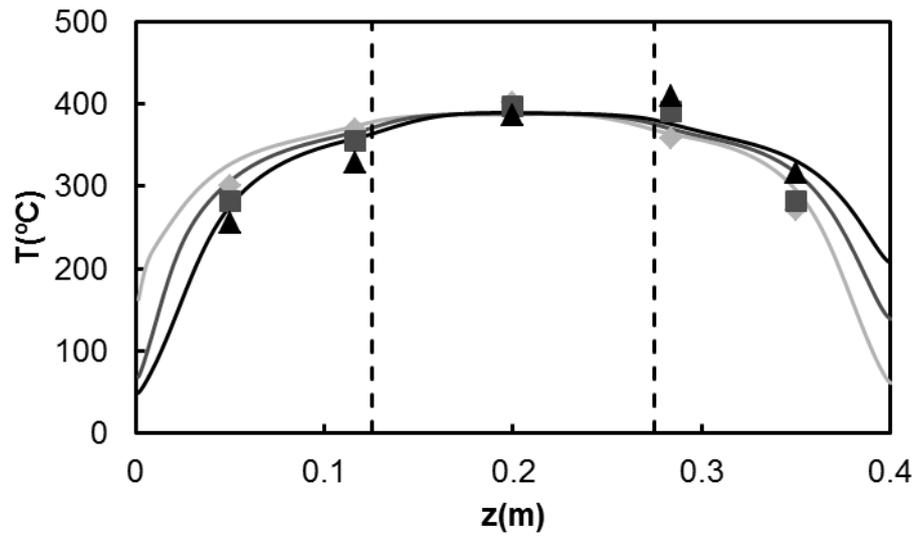


Figura A.33: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

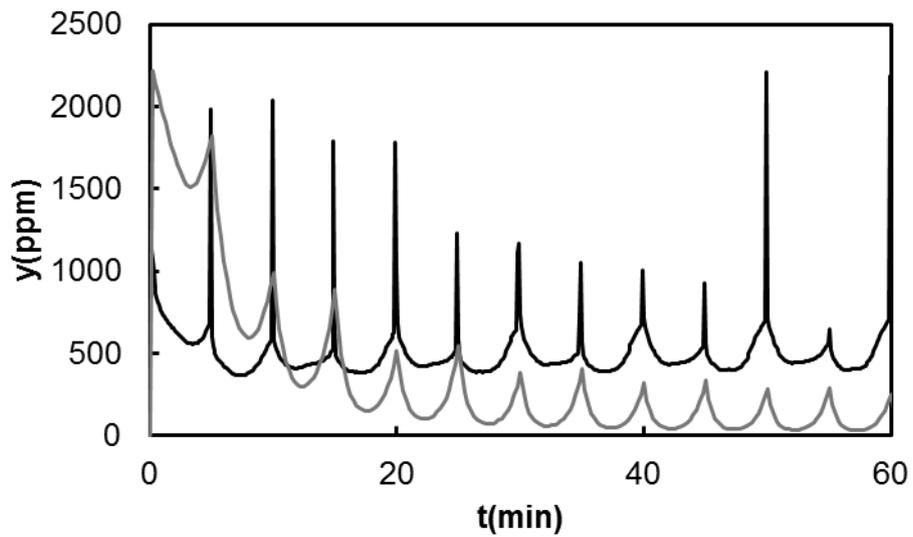


Figura A.34: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$.

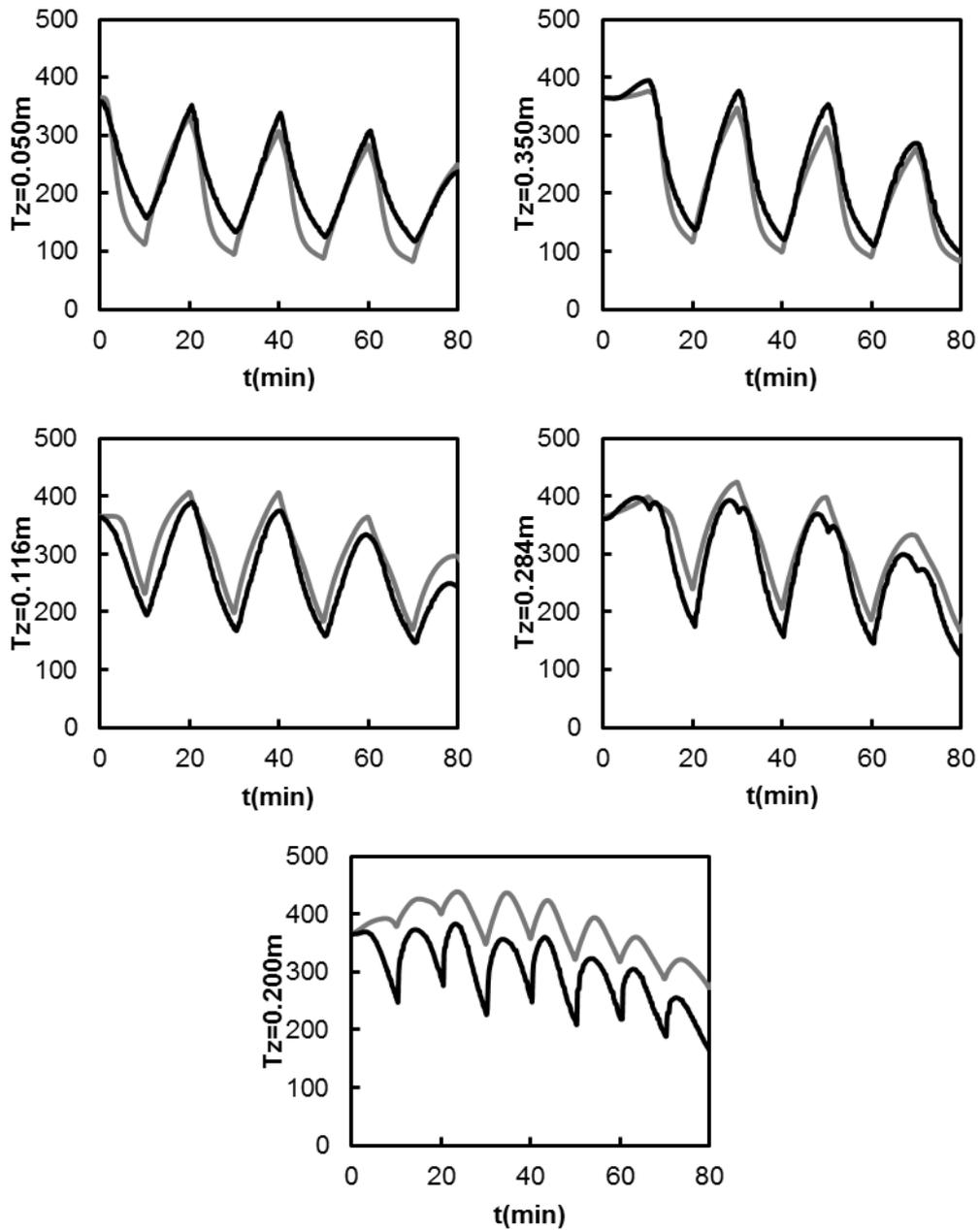


Figura A.35: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 600$ s.

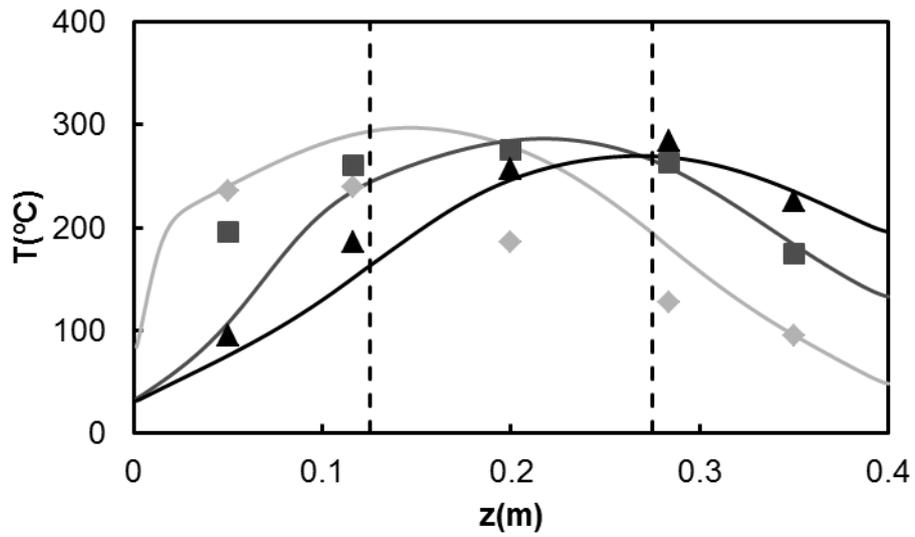


Figura A.36: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacklozenge) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$.

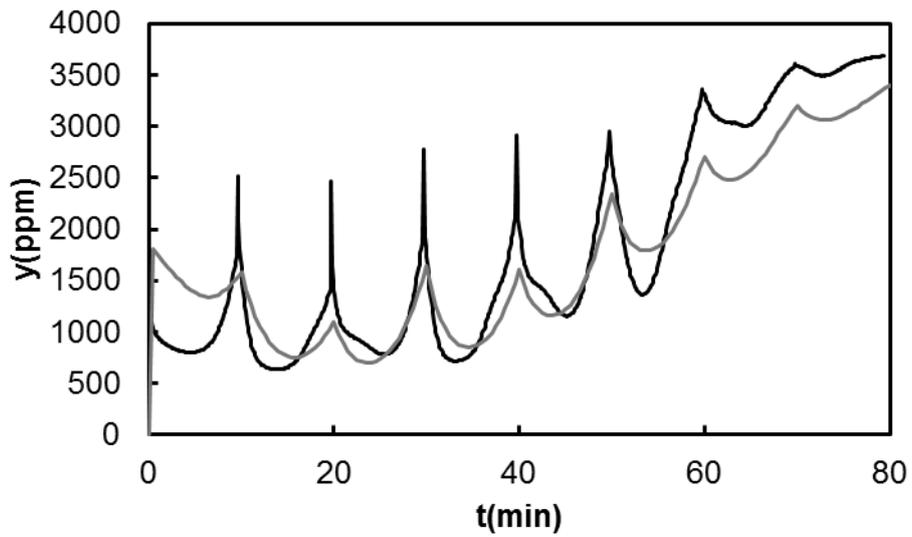


Figura A.37: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$.

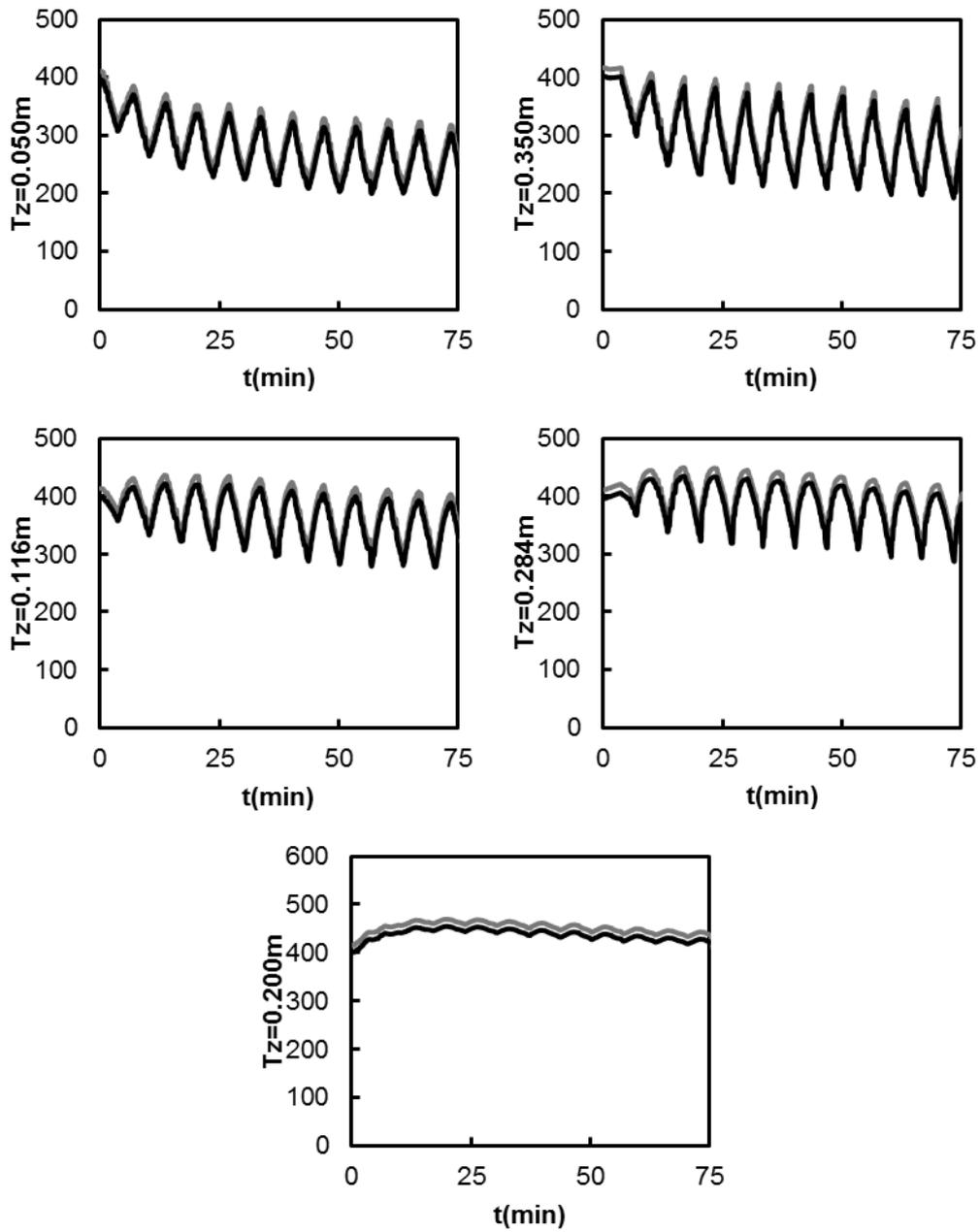


Figura A.38: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.

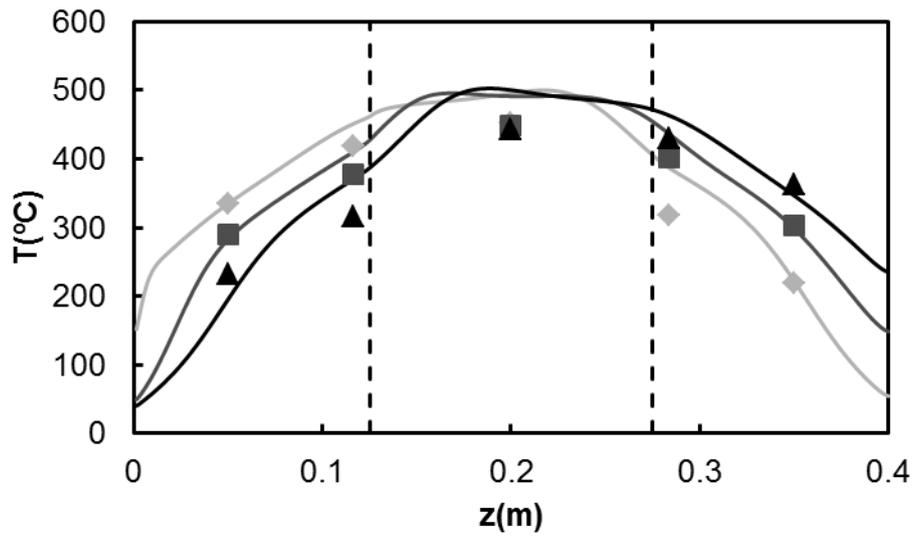


Figura A.39: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$.

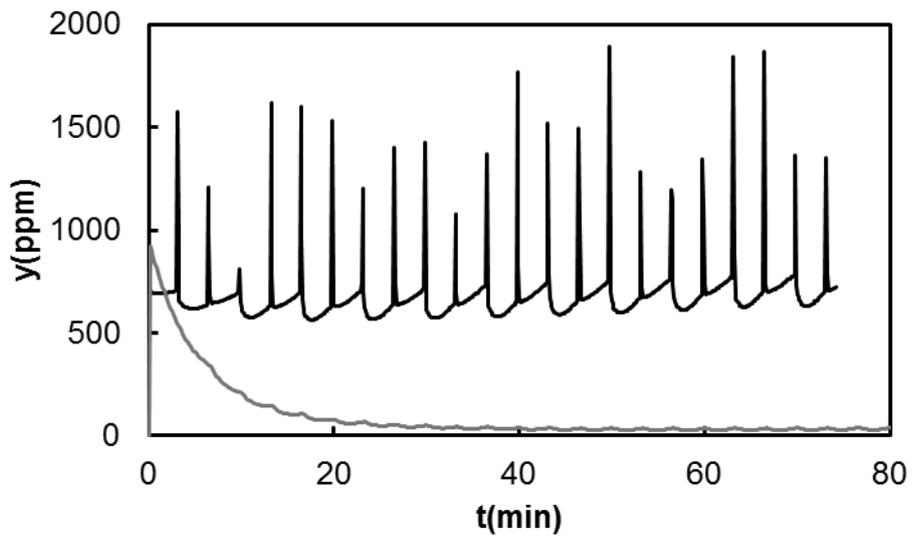


Figura A.40: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$.

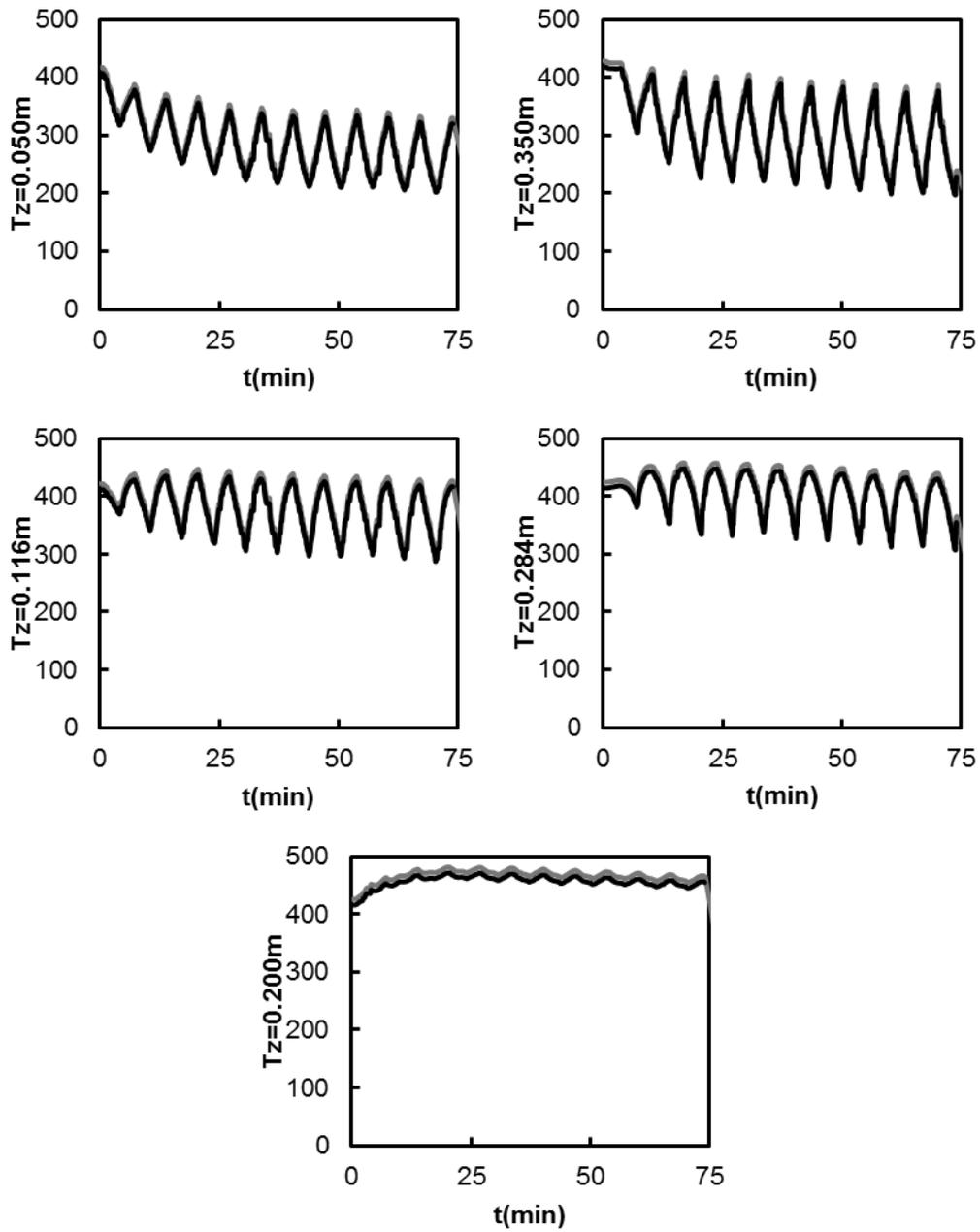


Figura A.41. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.

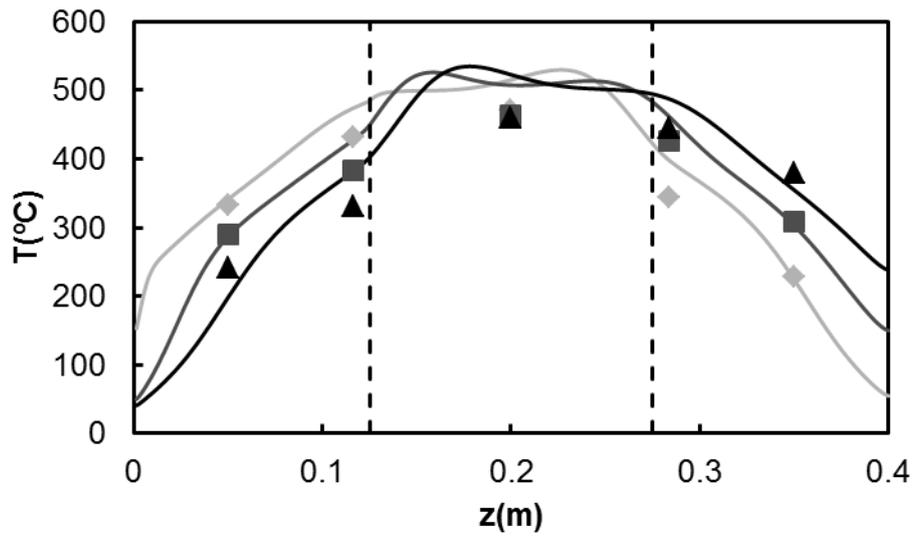


Figura A.42. Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacklozenge) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.

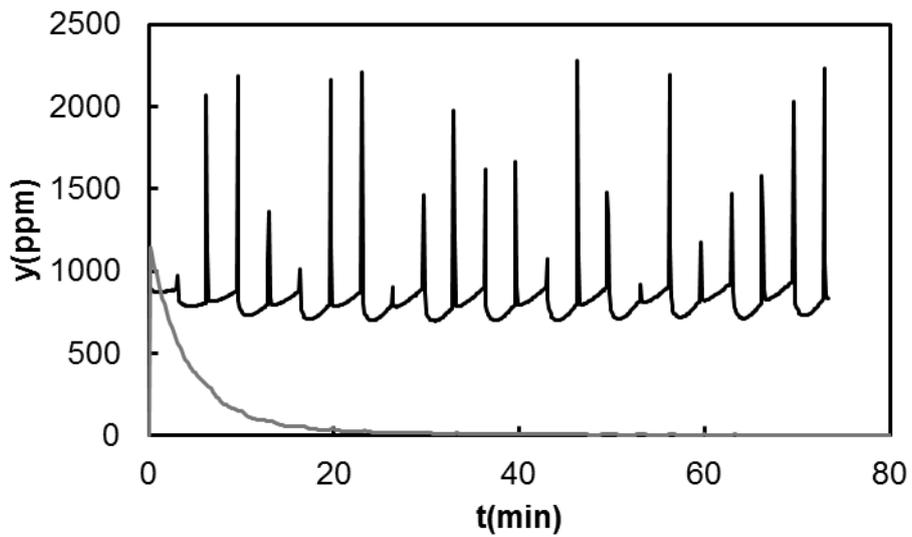


Figura A.43. Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s.

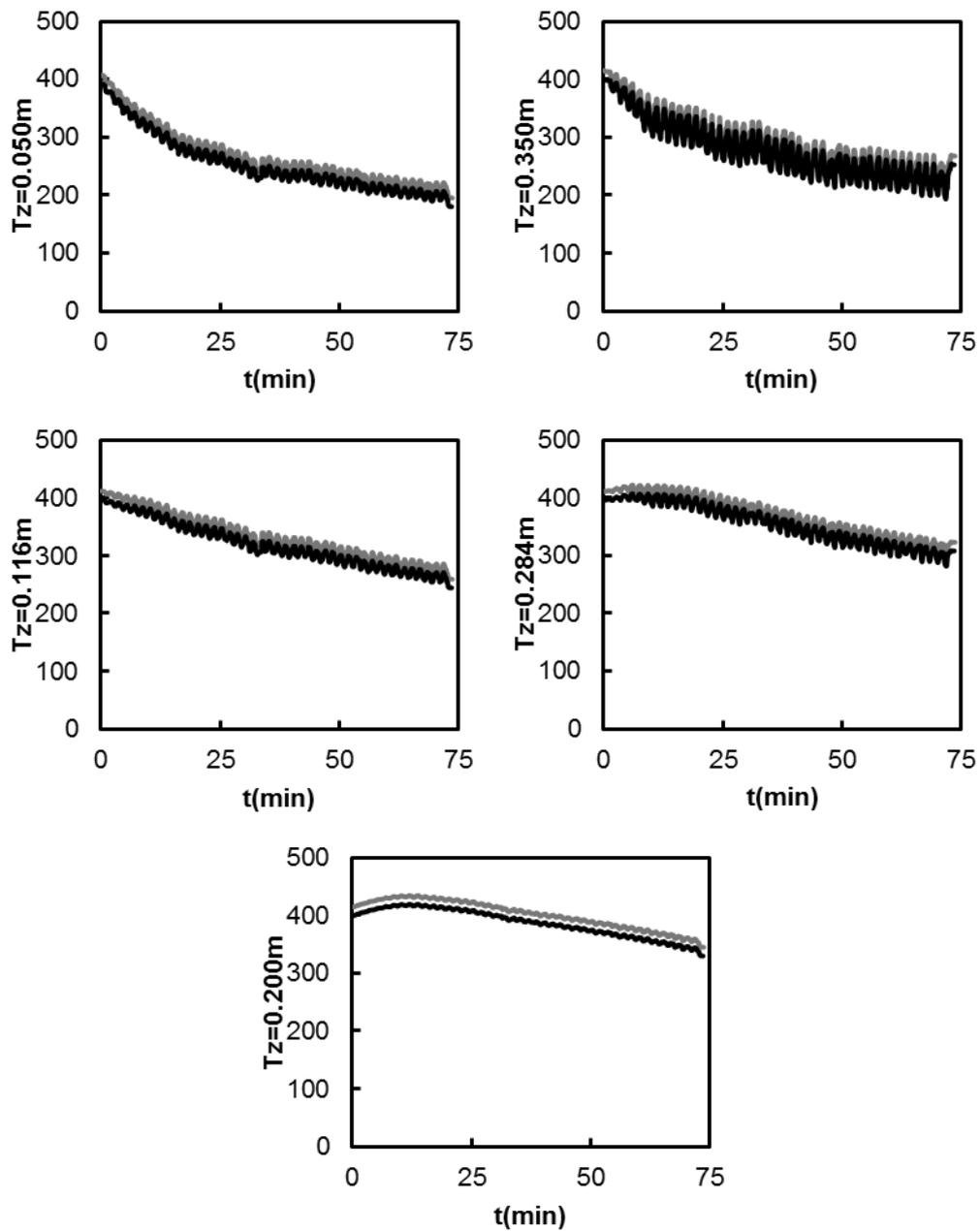


Figura A.44. Evolución de la temperatura. (---) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 1800$ ppm, $t_{sw} = 50$ s.

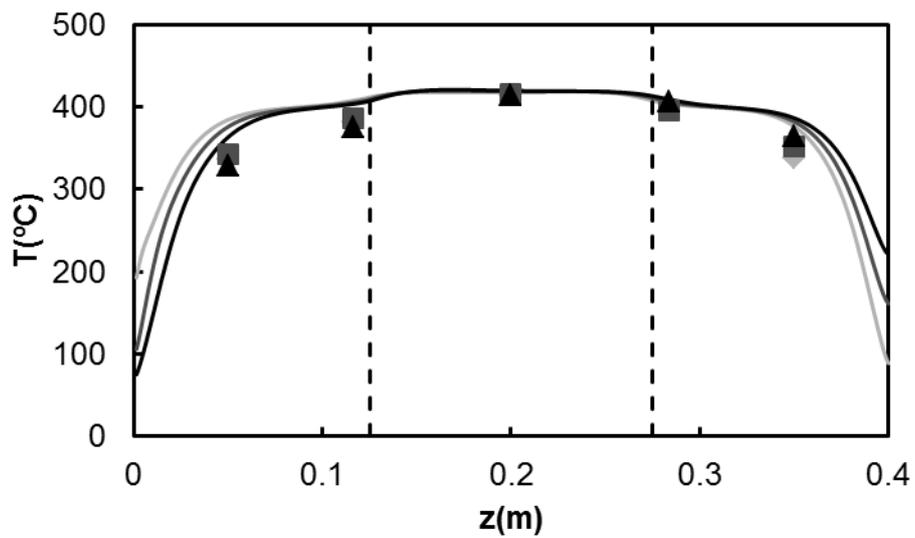


Figura A.45. Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 50 \text{ s}$.

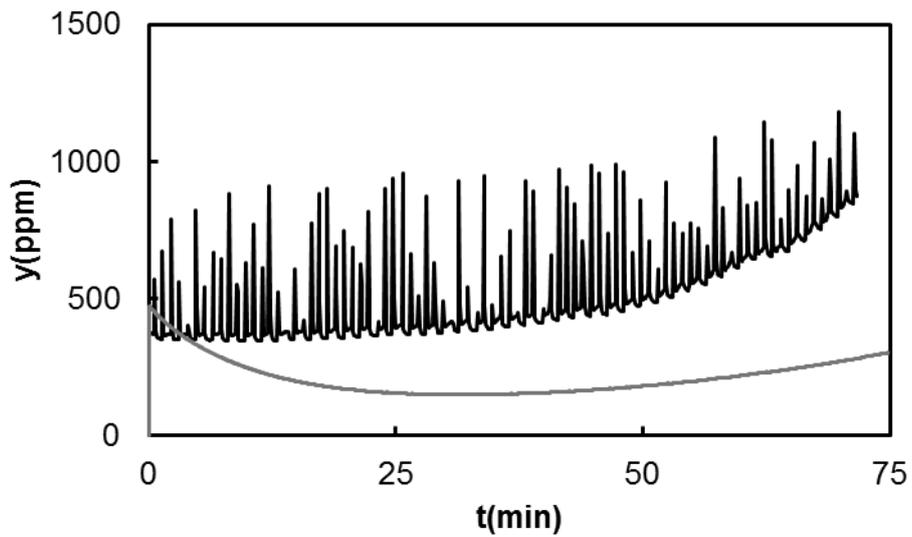


Figura A.46. Perfiles de concentración de metano a l salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 50 \text{ s}$.

A.3.2 Combustión catalítica de metano con humedad en el reactor de flujo inverso

Teniendo en cuenta la combustión de metano con humedad en el RCFI se recogen en la siguiente tabla los experimentos más importantes y las condiciones en las que fueron llevados a cabo, adicionando la columna de la humedad relativa a temperatura ambiente a diferencia del apartado anterior.

Tabla A.7. Resumen de los experimentos de combustión de metano con humedad.

ID	Q_{G0} (NL/min)	t_{sw} (s)	y_{G0} (ppm)	y_{H2O}	RH _{25°C} (%)	Figuras
1	15	300	3600	0.021	70	Figura A.47 a Figura A.49
2	15	600	5400	0.027	90	Figura A.50 a Figura A.52
3	15	300	4500	0.018	60	Figura A.53 a Figura A.55
4	15	600	4500	0.019	65	Figura A.56 a Figura A.58
5	15	100	3600	0.019	65	Figura A.59 a Figura A.61
6	15	100	4500	0.021	70	Figura A.62 a Figura A.64
7	30	100	5400	0.018	60	Figura A.65 a Figura A.67
8	30	300	3600	0.018	60	Figura A.68 a Figura A.70
9	15	300	4500	0.030	100	Figura A.71 a Figura A.73
10	15	100	3600	0.021	70	Figura A.74 a Figura A.76
11	15	100	4500	0.030	100	Figura A.77 a Figura A.79
12	15	600	5400	0.021	70	Figura A.80 a Figura A.81
13	15	200	3600	0.025	85	Figura A.83 a Figura A.85
14	15	200	4500	0.030	100	Figura A.86 a Figura A.88
15	15	200	5400	0.021	70	Figura A.89 a Figura A.91
16	15	450	6300	0.030	100	Figura A.92 a Figura A.94
17	15	100	5400	0.024	80	Figura A.95 a Figura A.97
18	15	600	7200	0.030	100	Figura A.98 a Figura A.100
19	15	450	5400	0.027	90	Figura A.101 a Figura A.103
20	15	300	5400	0.027	90	Figura A.104 a Figura A.106

Para las simulaciones en este caso se utilizan los mismos parámetros y propiedades físicas usadas en el caso anterior, con la excepción de la cinética que se ha introducido el modelo de Langmuir-Hinshelwood para la humedad, considerando los parámetros siguientes que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla A.8: Parámetros cinéticos para el modelo Langmuir-Hinshelwood

Parámetros cinéticos	
Factor pre-exponencial, k_m^0	2.44 mol/kg cat s Pa
Energía de activación, E_a	80 kJ/mol
Factor pre-exponencial Langmuir, K_{H2O}^0	$8.07 \cdot 10^{-9}$ Pa ⁻¹
Energía de activación, ΔH_{inh}	67.6 kJ/mol

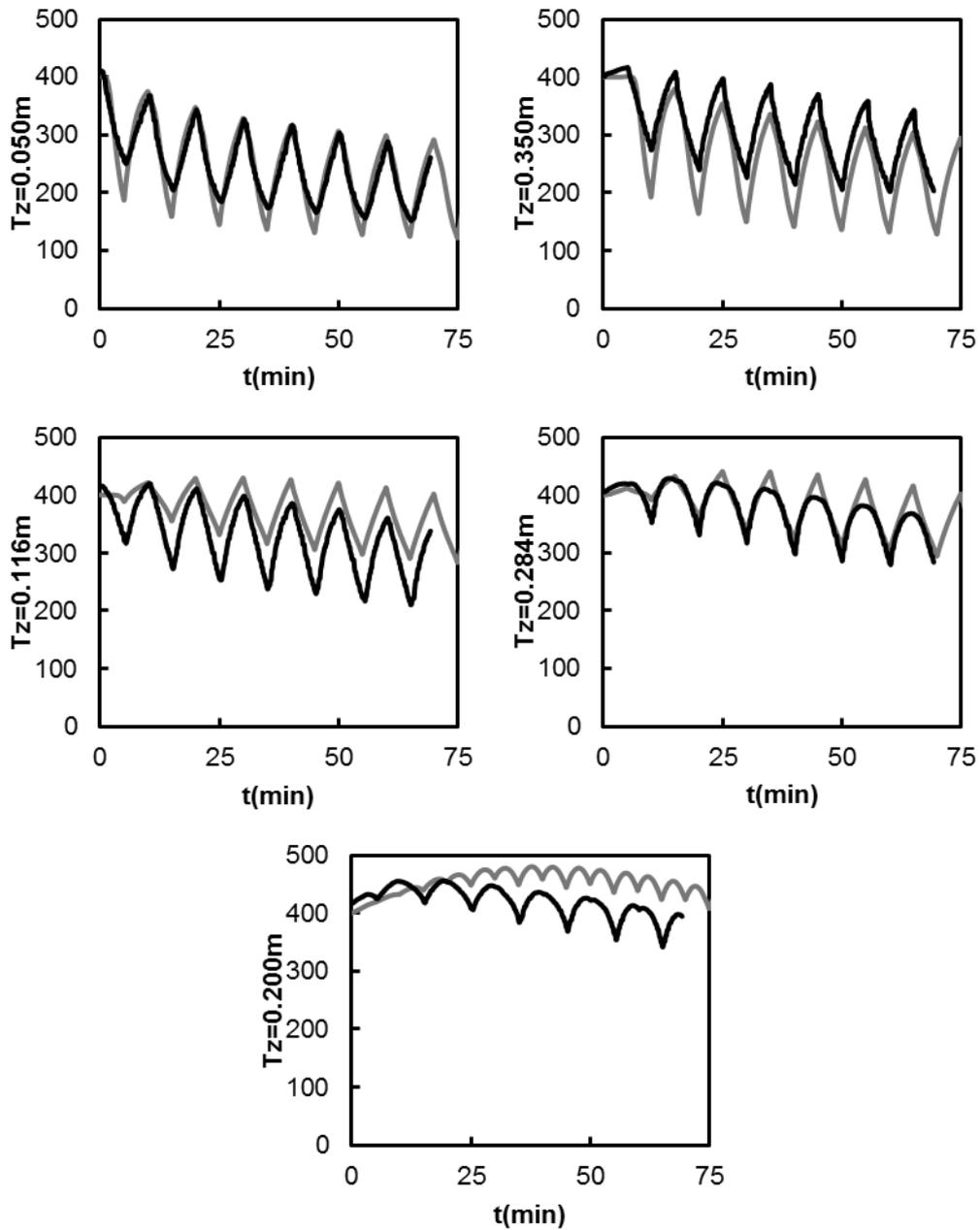


Figura A.47: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=70$.

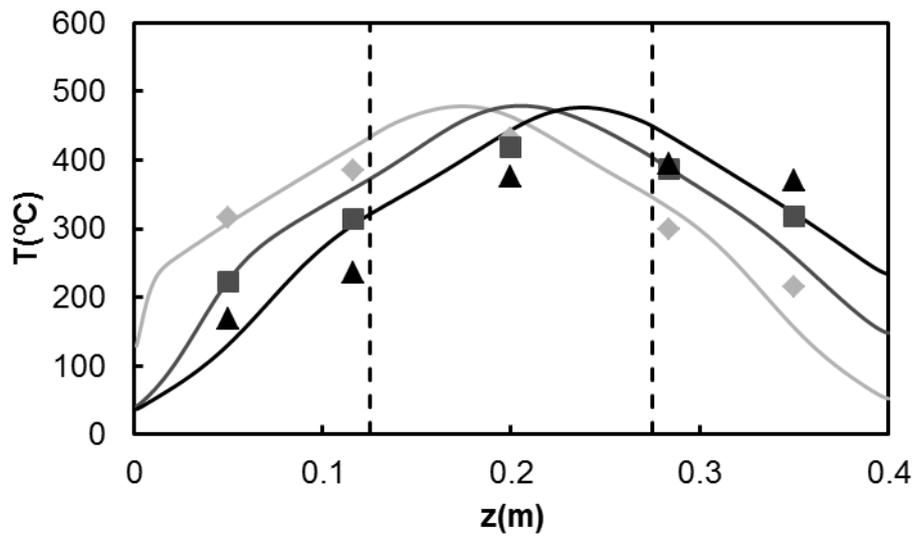


Figura A.48: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

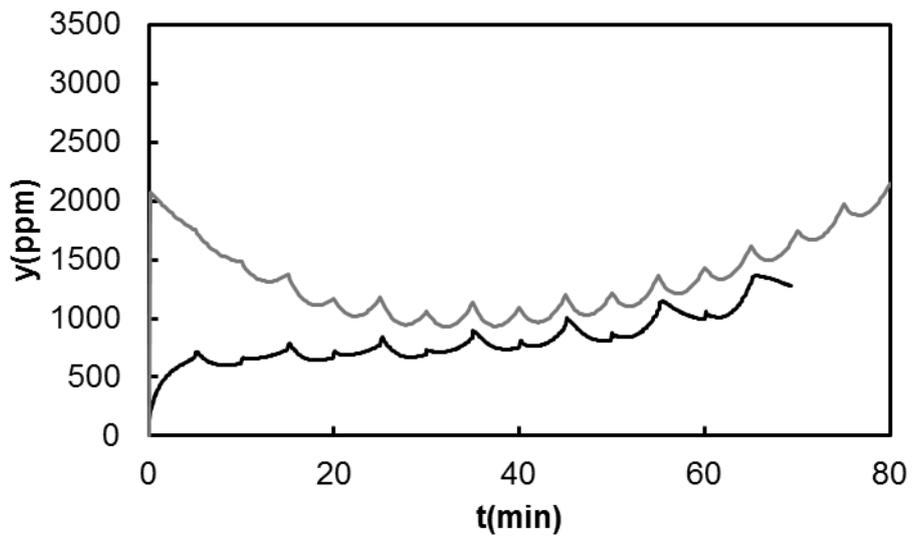


Figura A.49: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

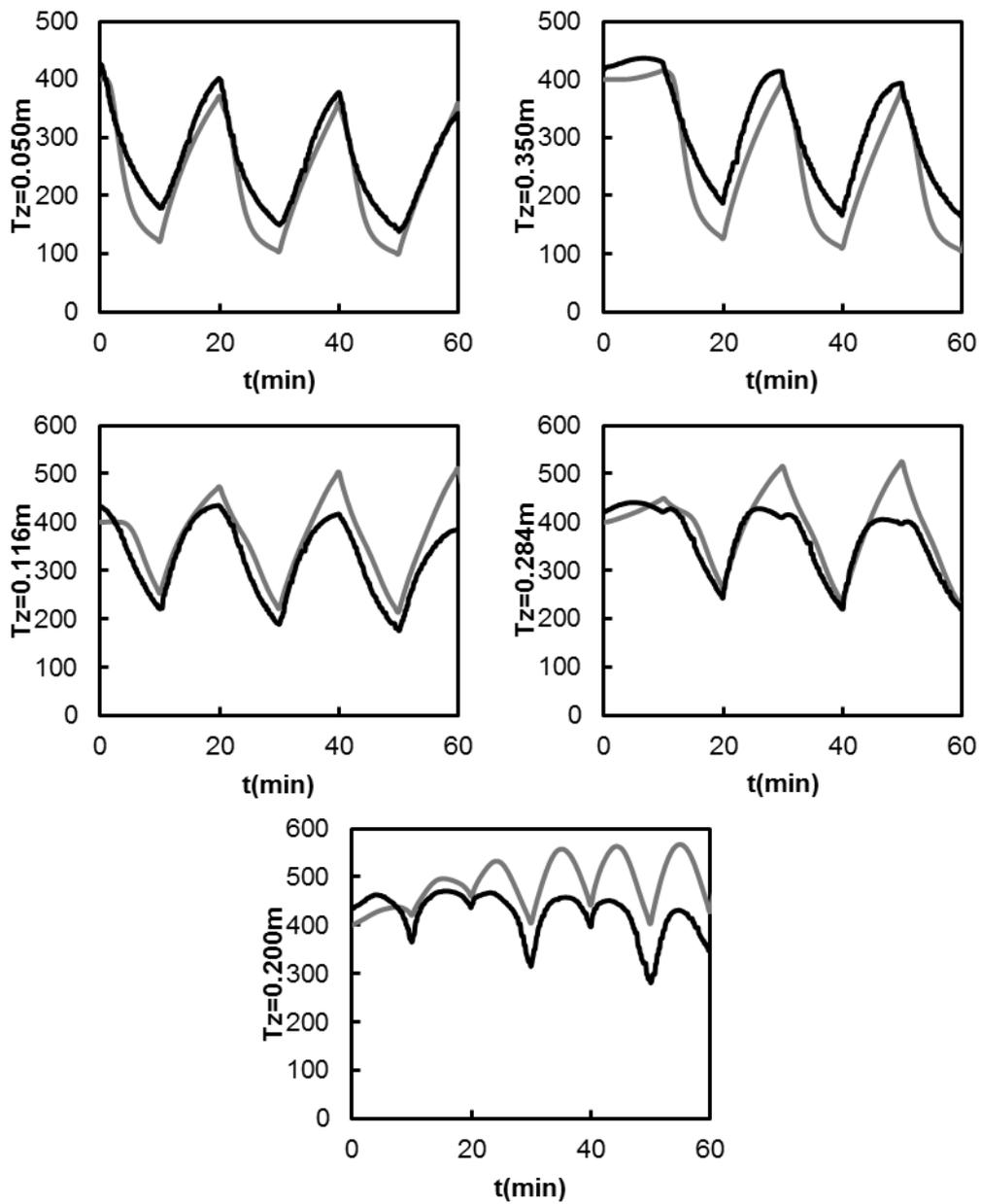


Figura A.50. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=90$.

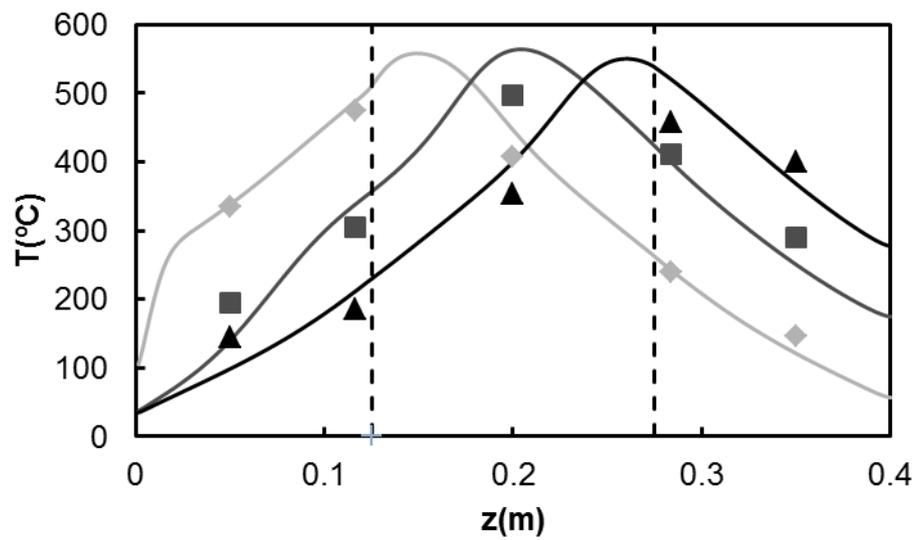


Figura A.51: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=90$.

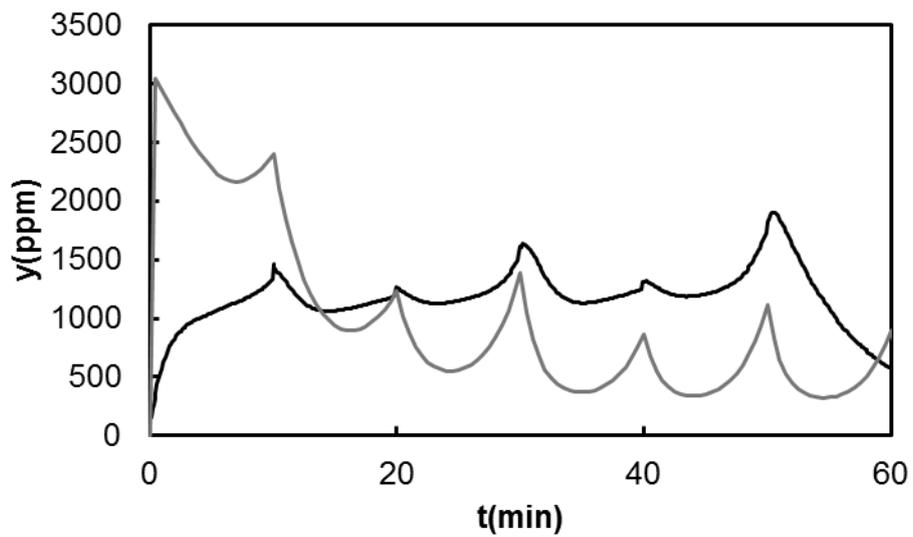


Figura A.52: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=90$.

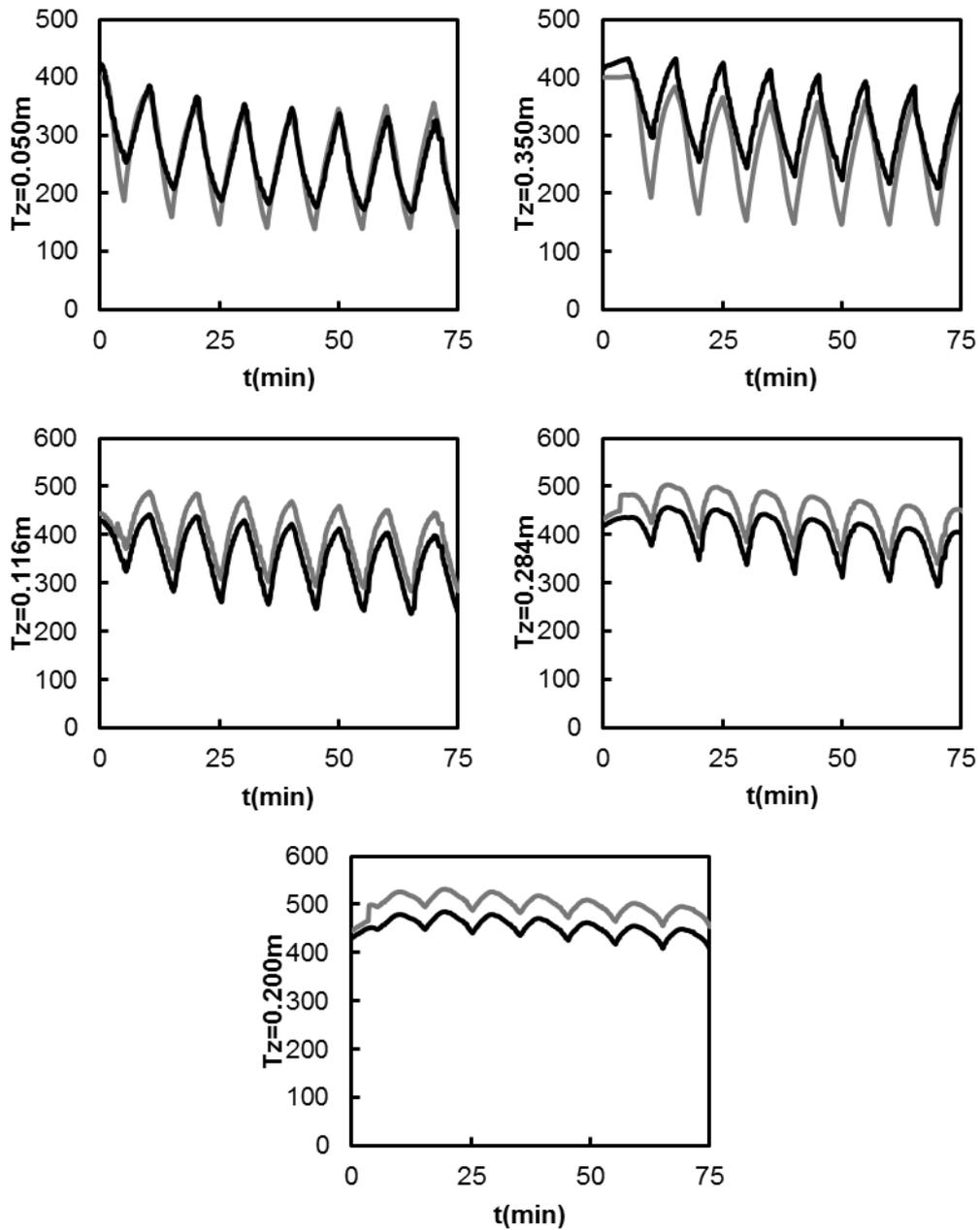


Figura A.53. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=60$.

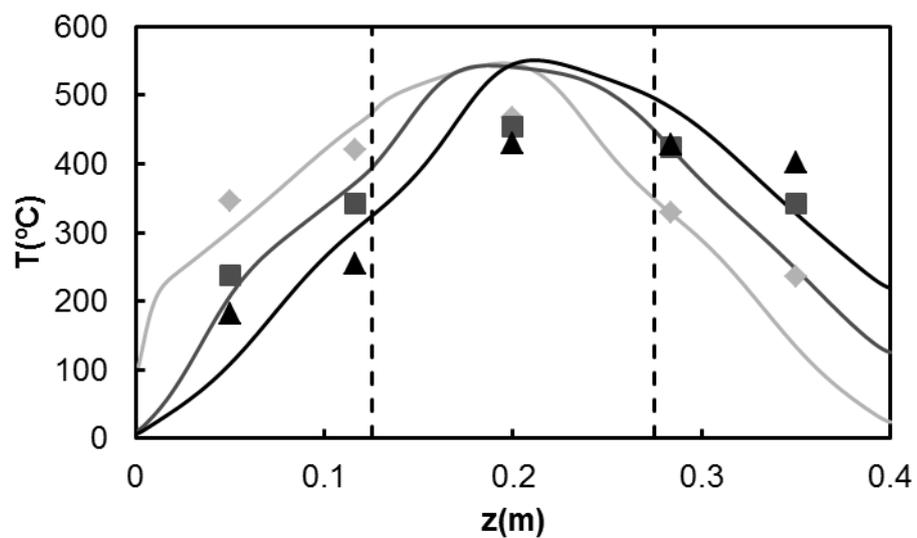


Figura A.54. Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=60$.

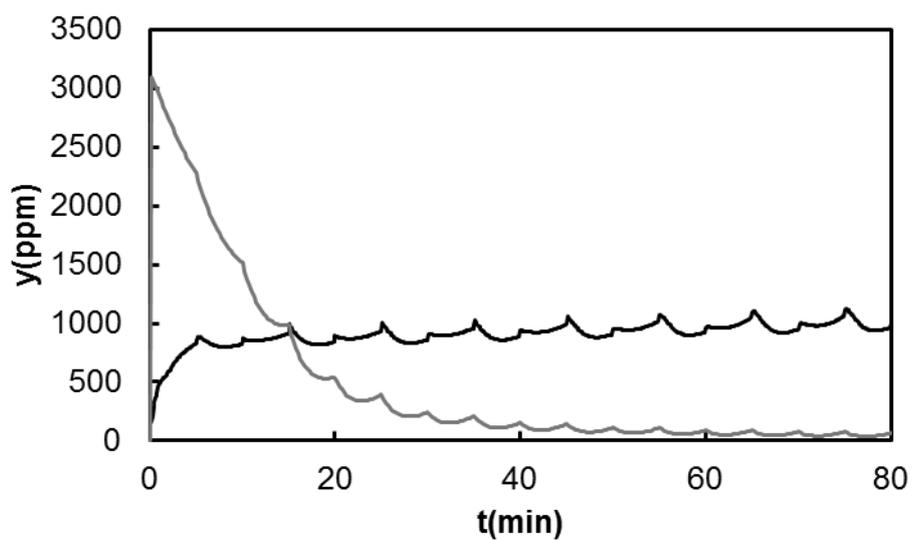


Figura A.55. Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=60$.

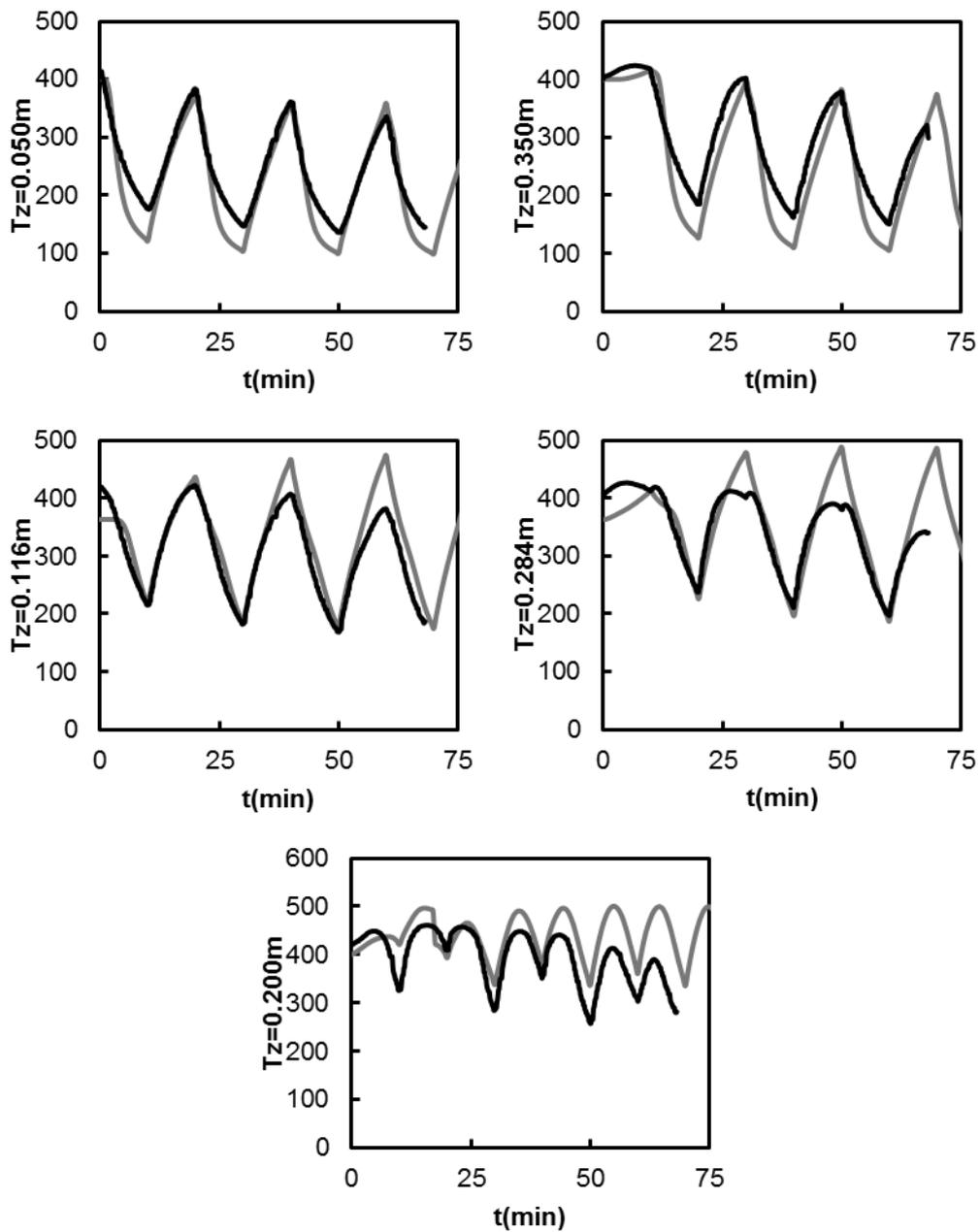


Figura A.56. Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=65$.

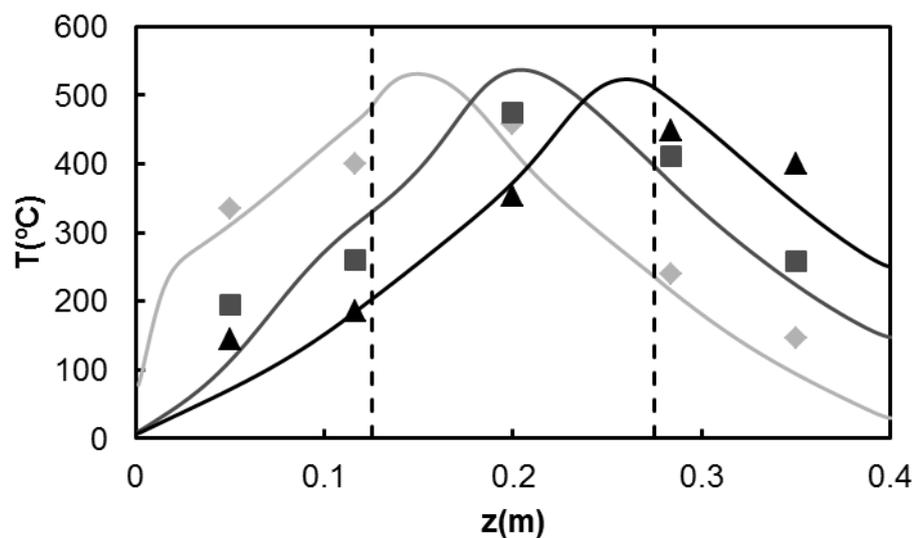


Figura A.57: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacklozenge) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%) = 65$.

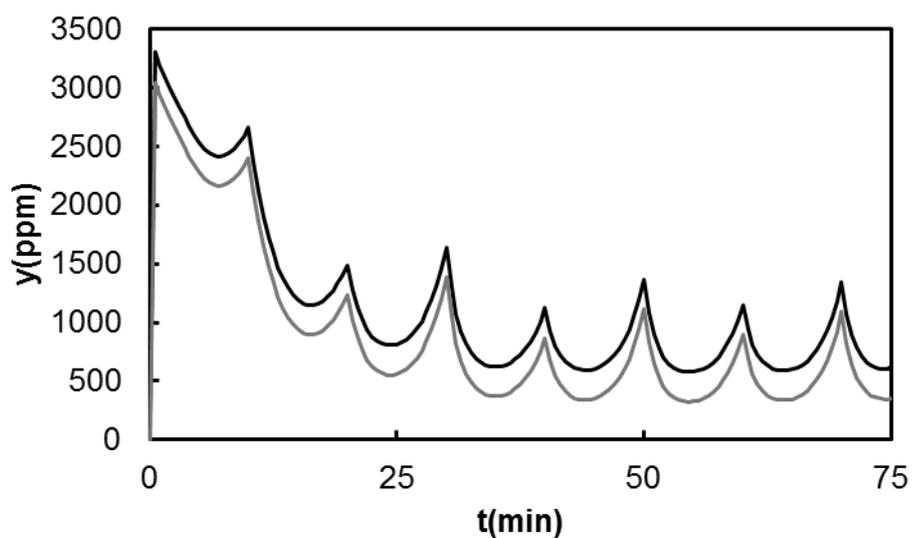


Figura A.58: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}\text{C}}(\%) = 65$.

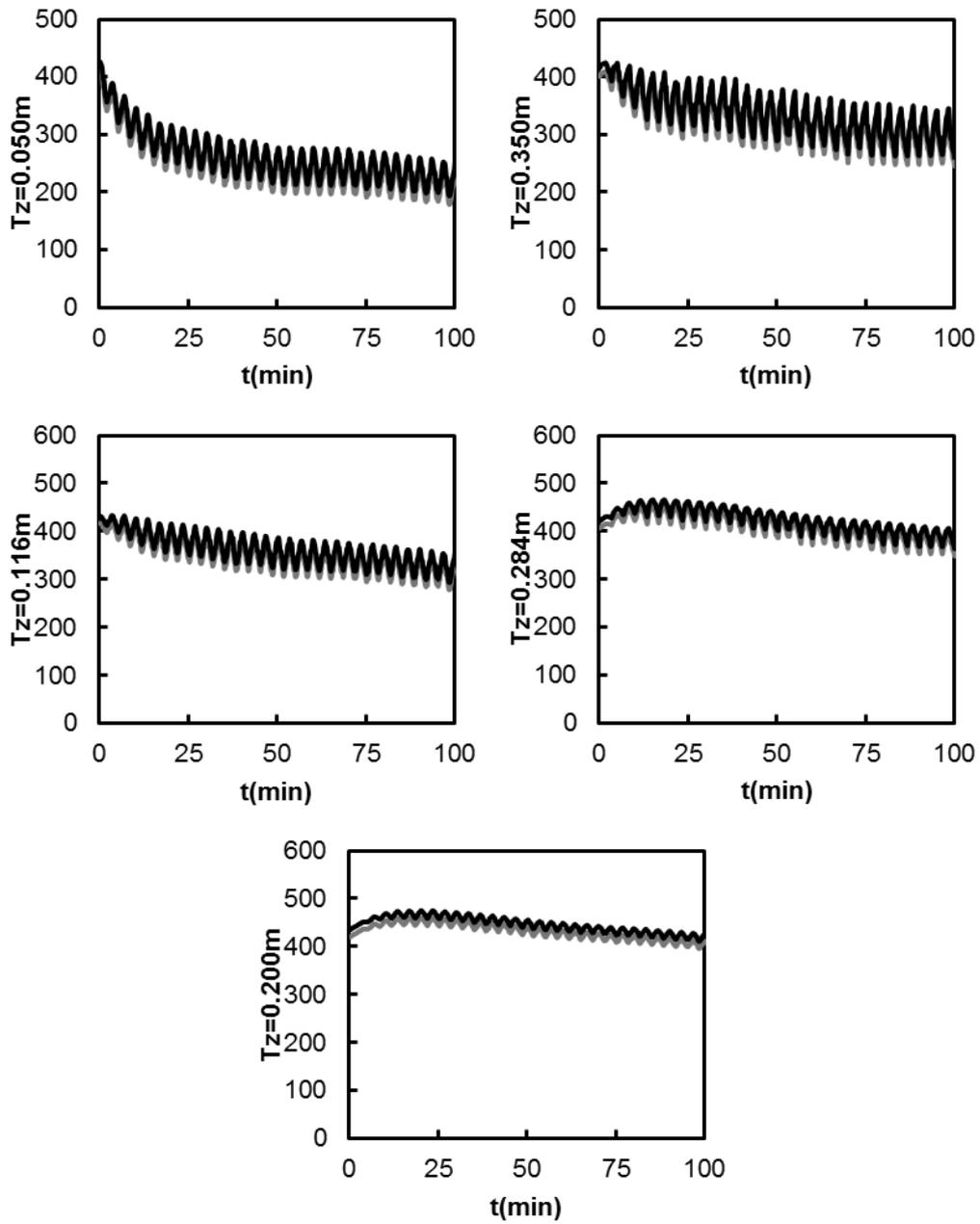


Figura A.59: Evolución de la temperatura. (---) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=65$.

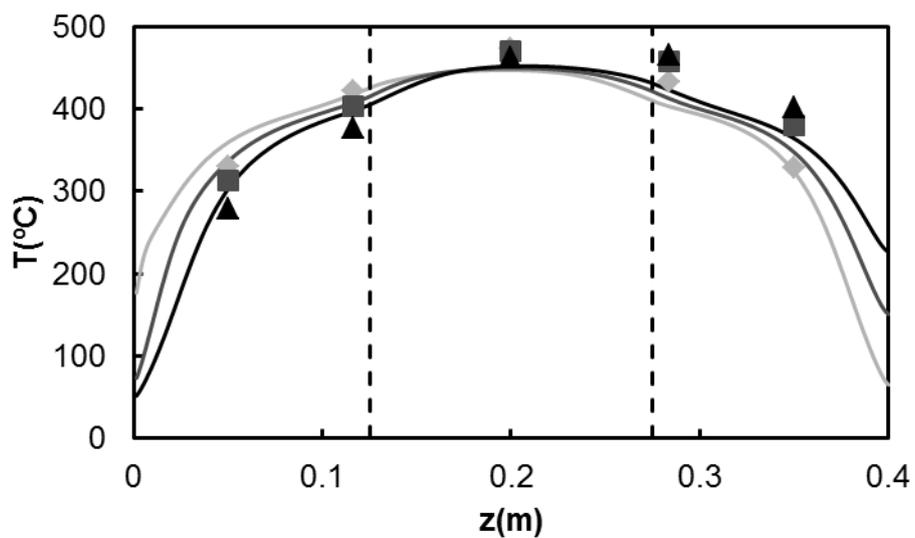


Figura A.60: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=65$.

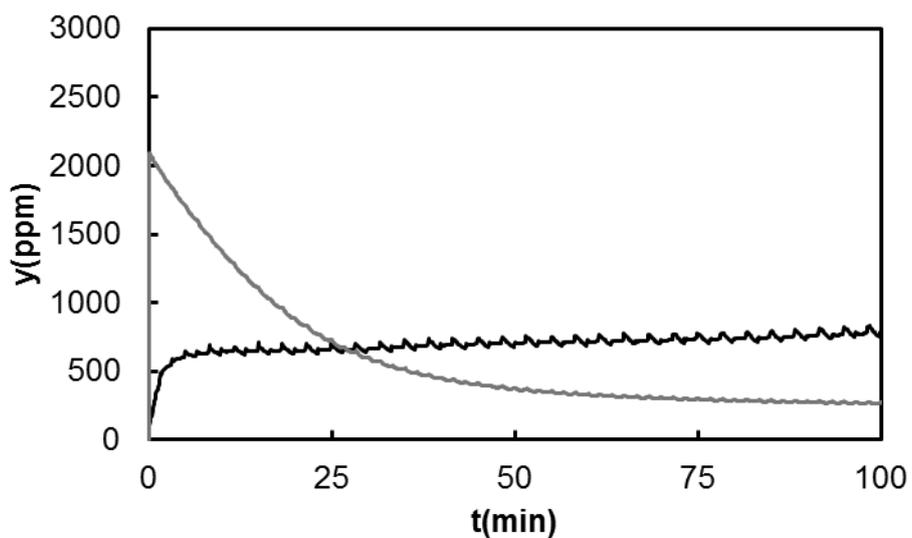


Figura A.61: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=65$.

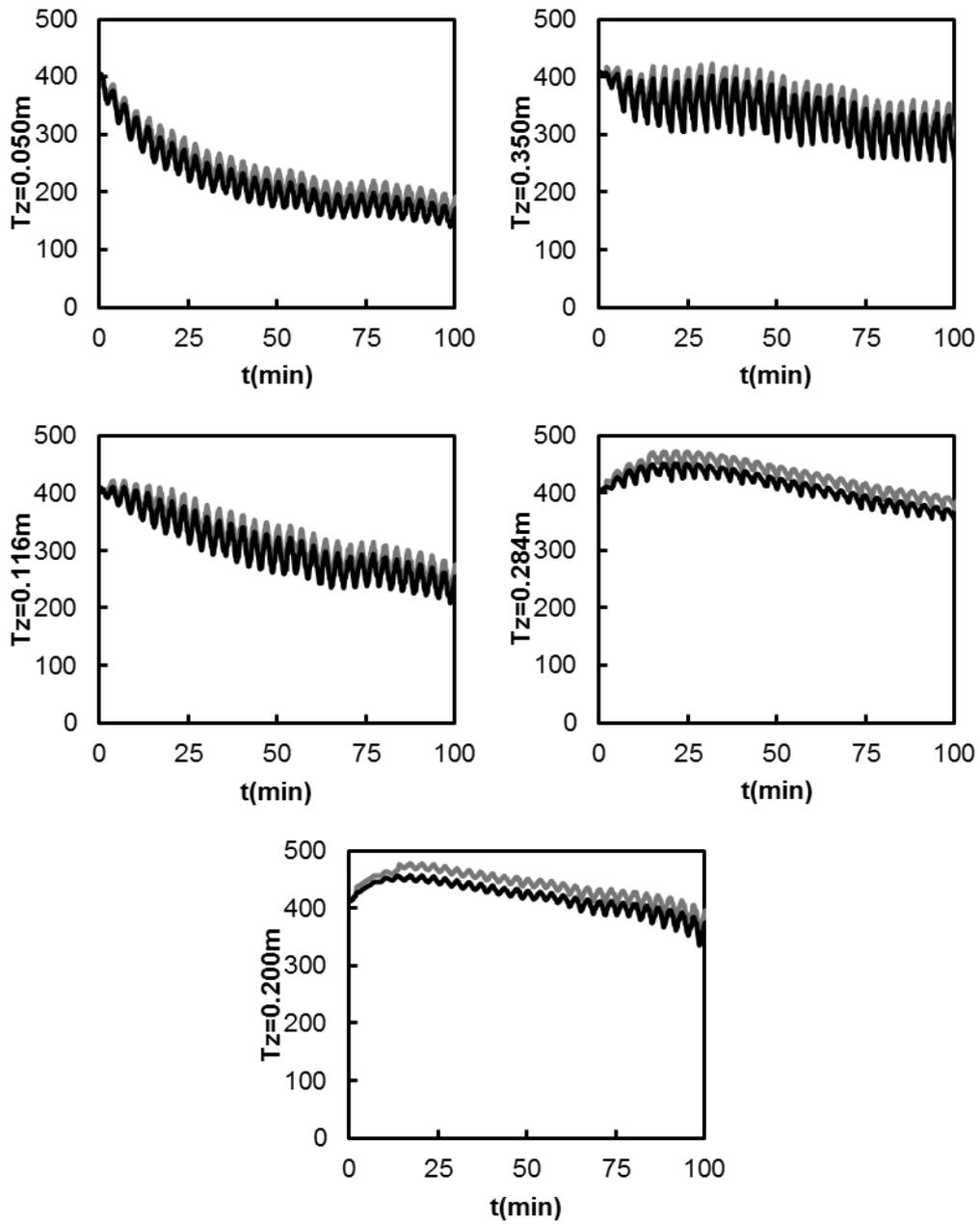


Figura A.62: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

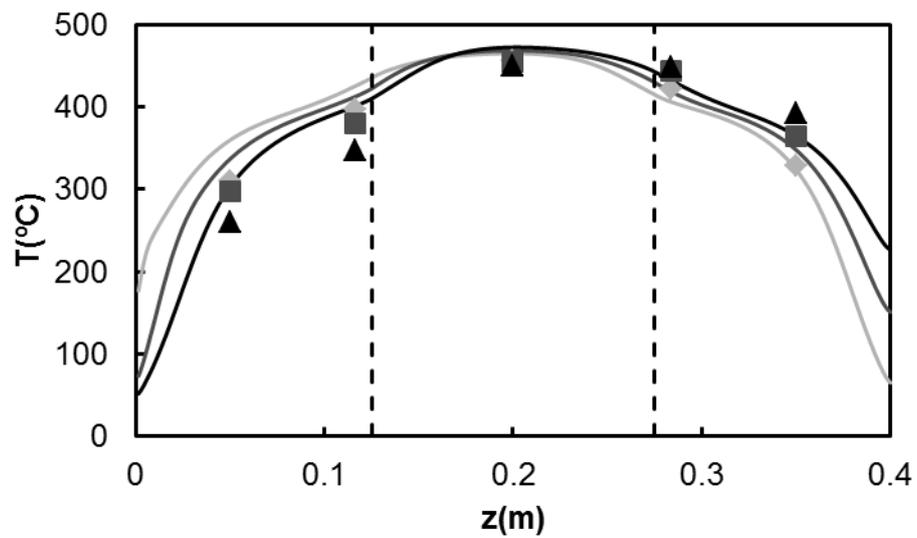


Figura A.63: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

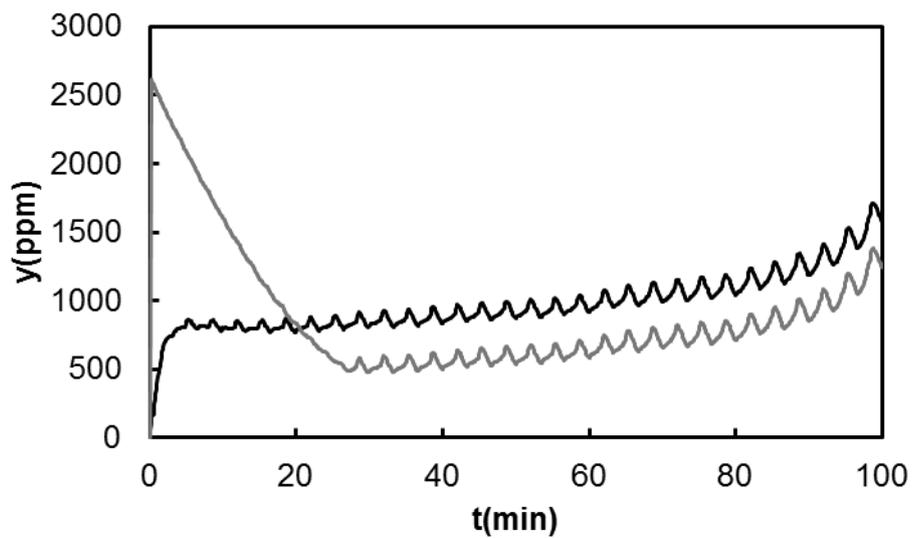


Figura A.64: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

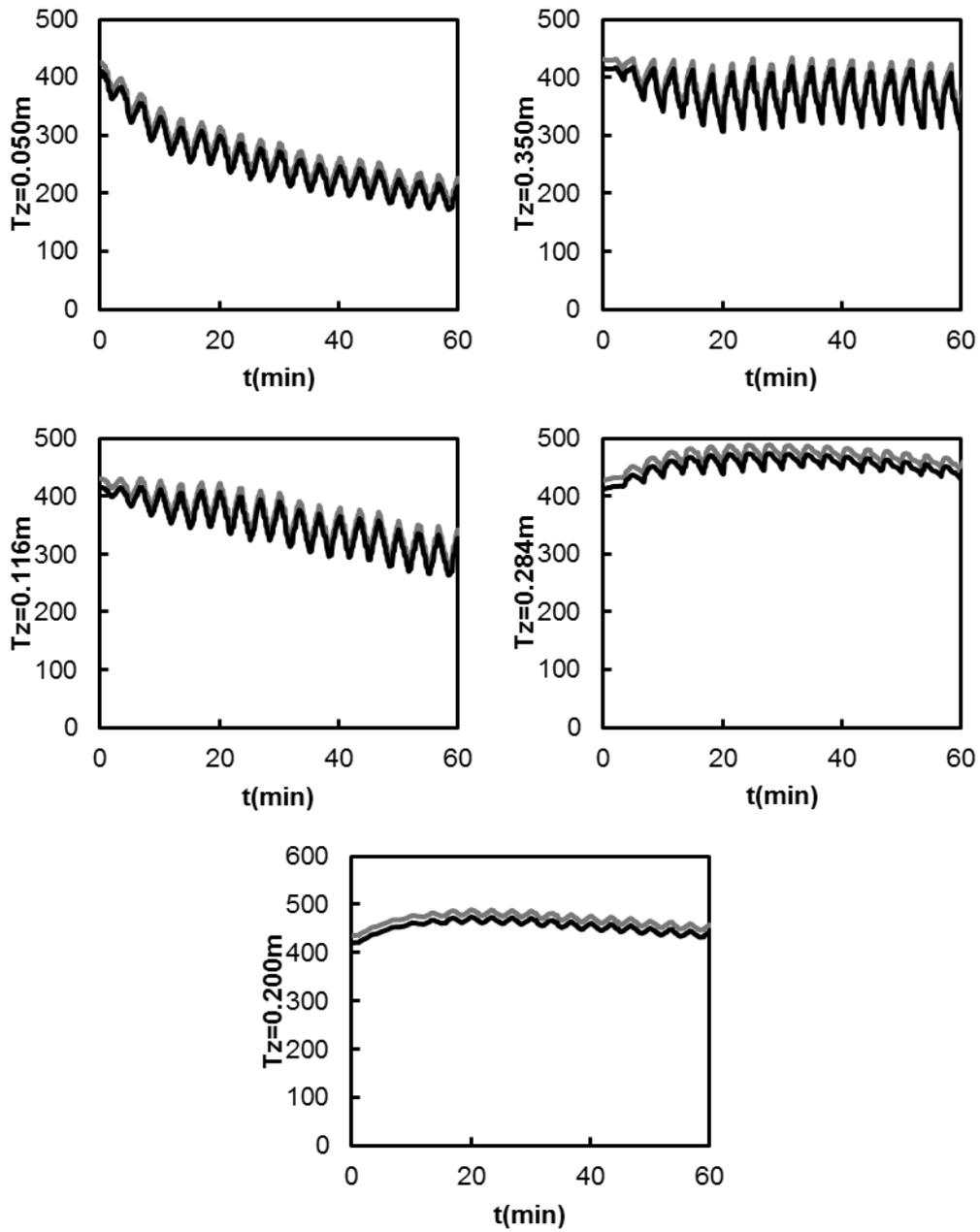


Figura A.65: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=60$.

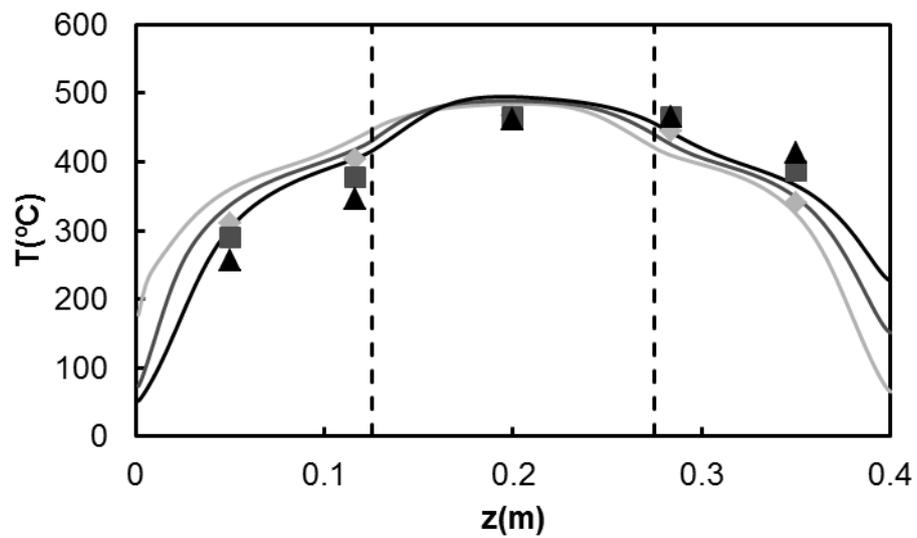


Figura A.66: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%) = 60$.

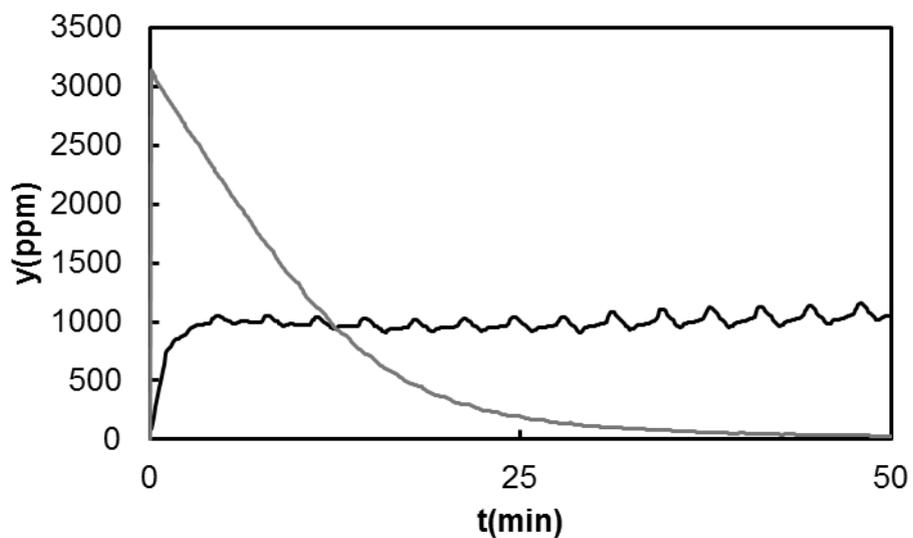


Figura A.67: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%) = 60$.

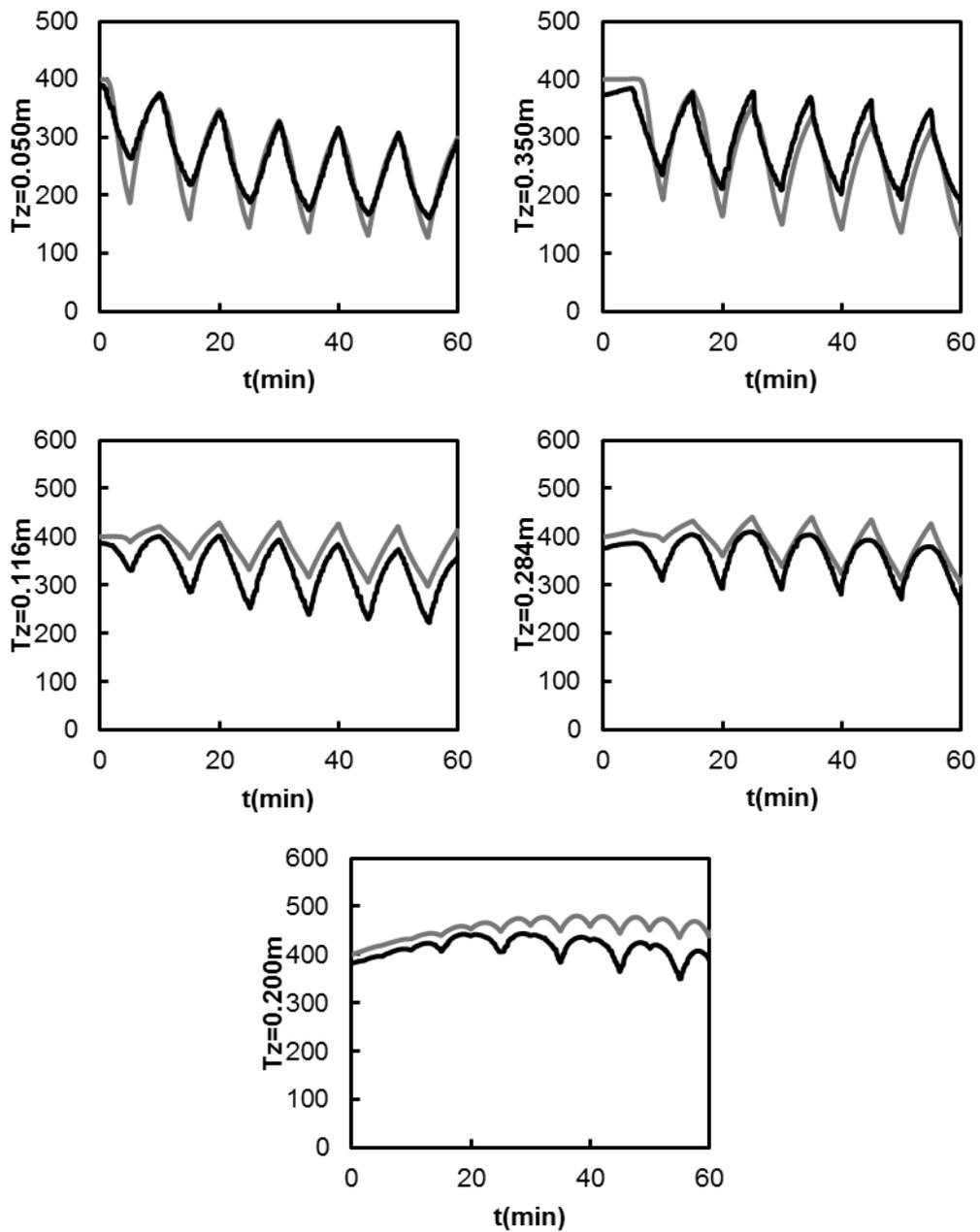


Figura A.68: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=60$.

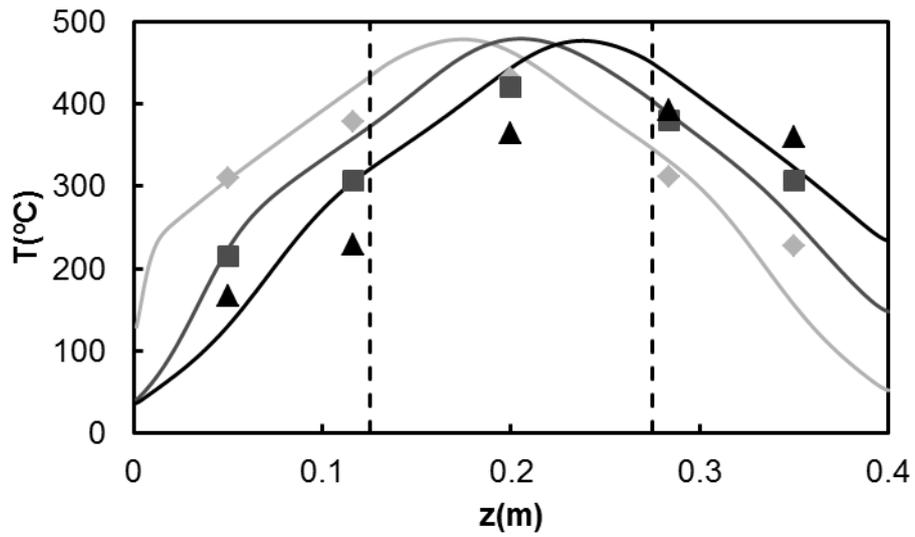


Figura A.69: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=60$.

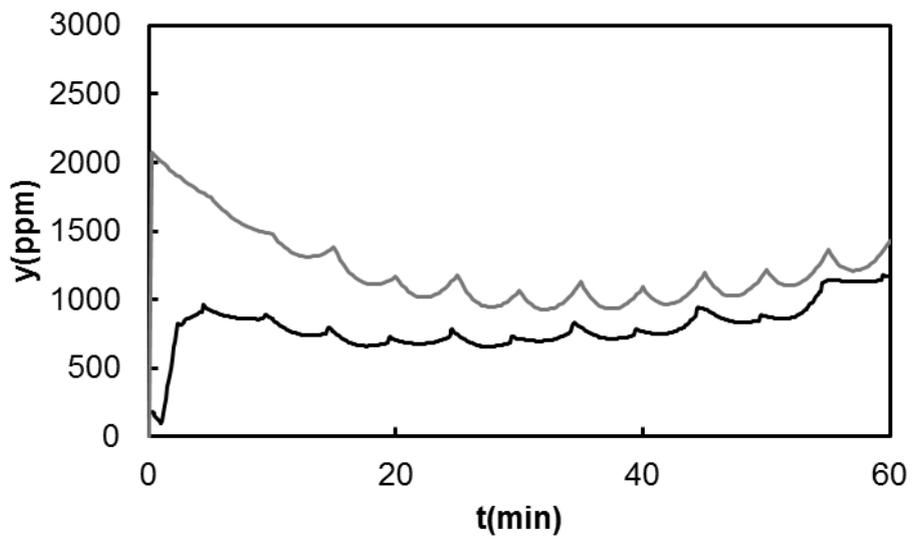


Figura A.70: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=60$.

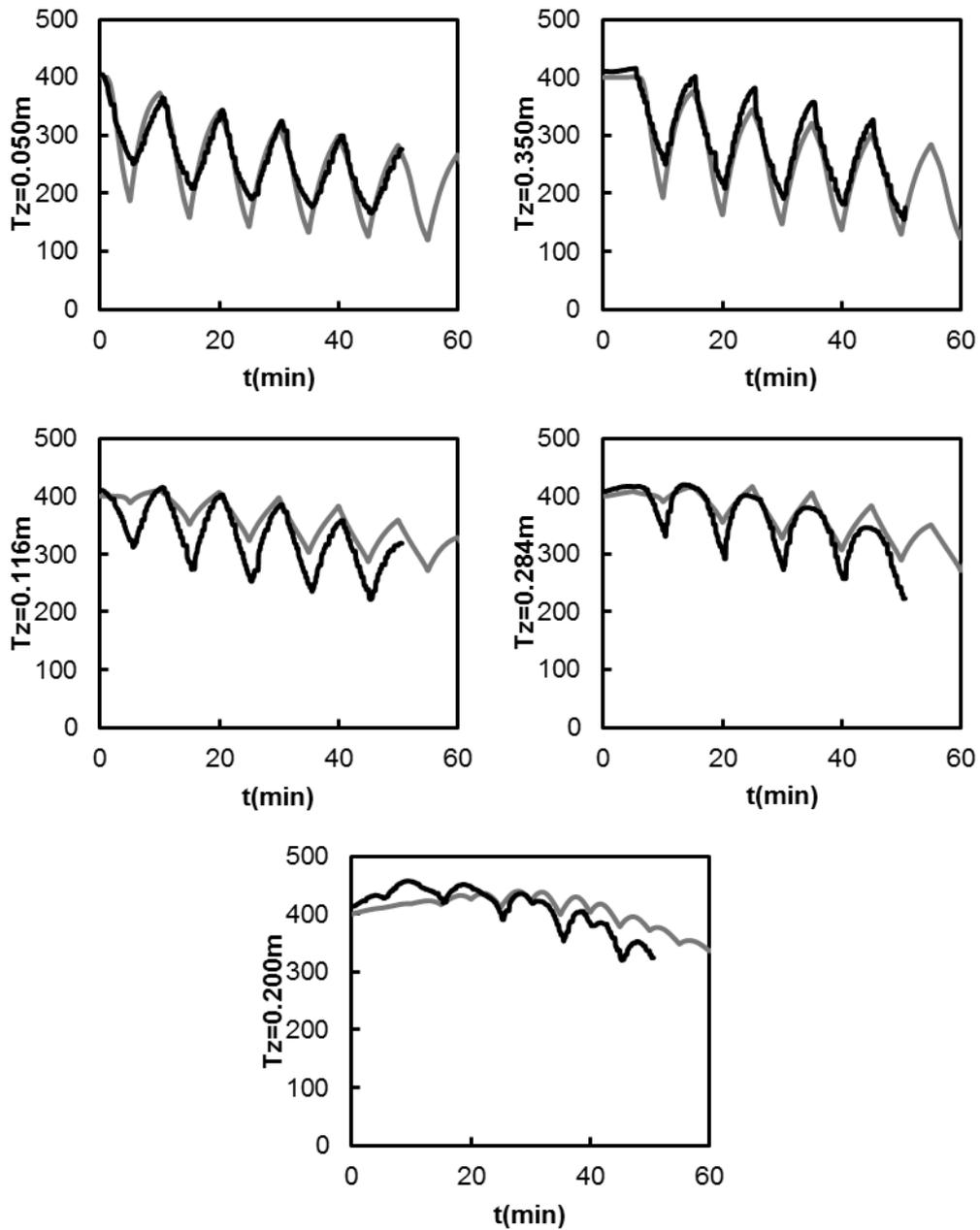


Figura A.71: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=60$.

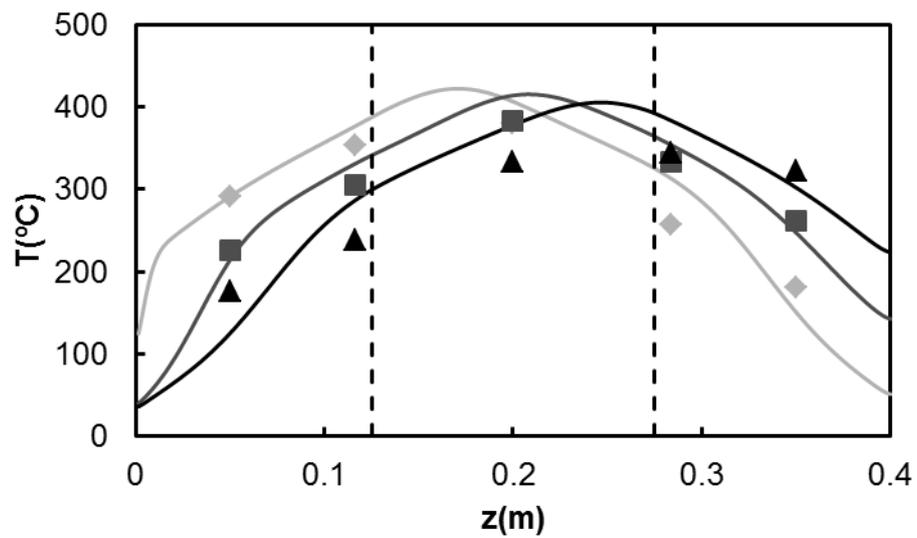


Figura A.72: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=60$.

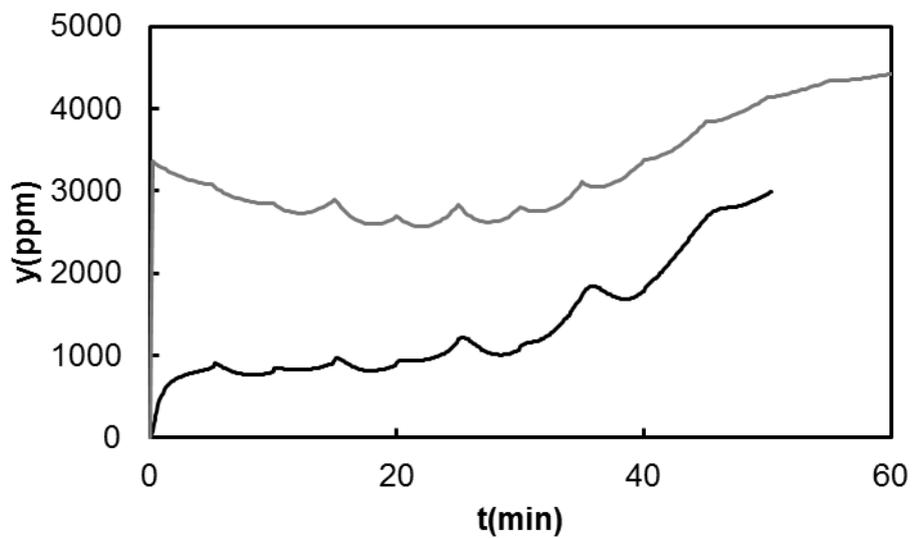


Figura A.73: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (---) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=60$.

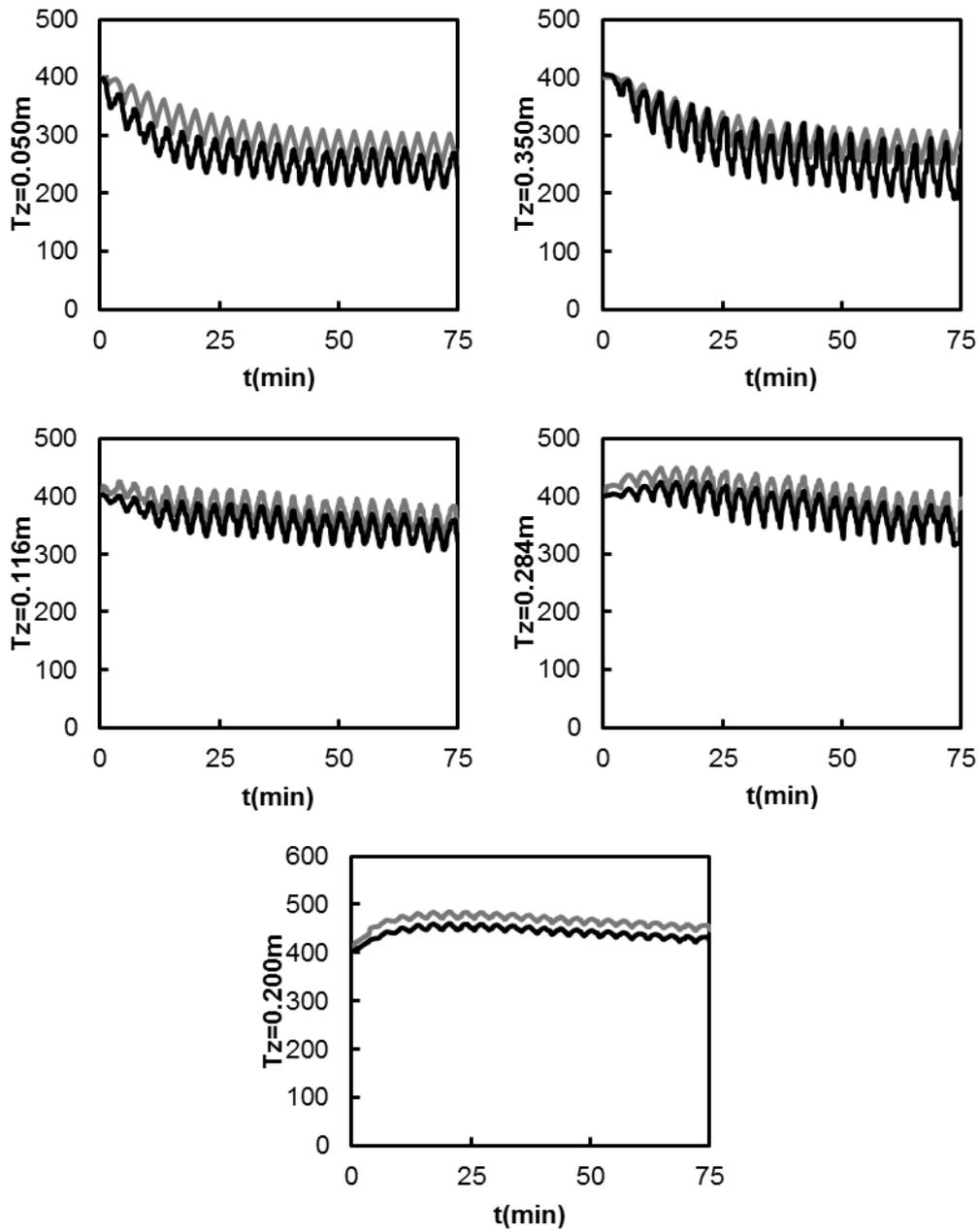


Figura A.74: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

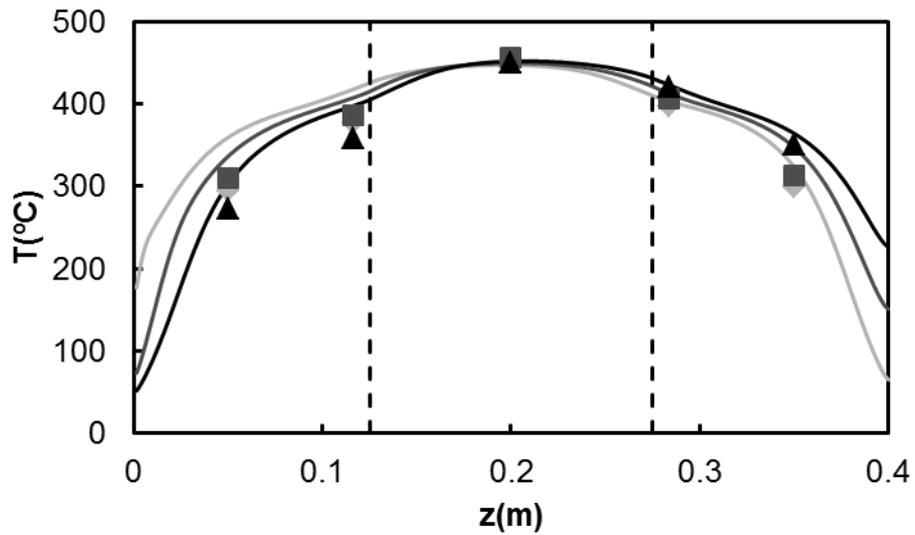


Figura A.75: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

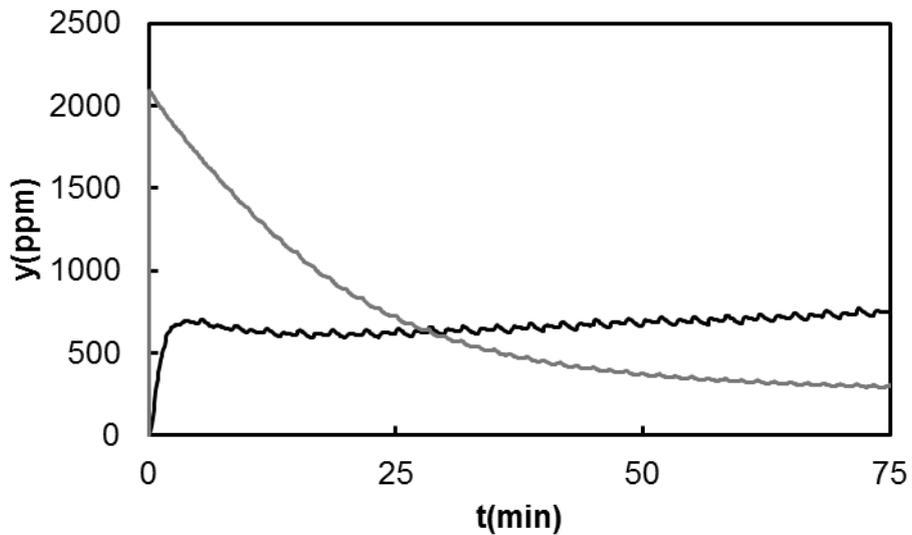


Figura A.76: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

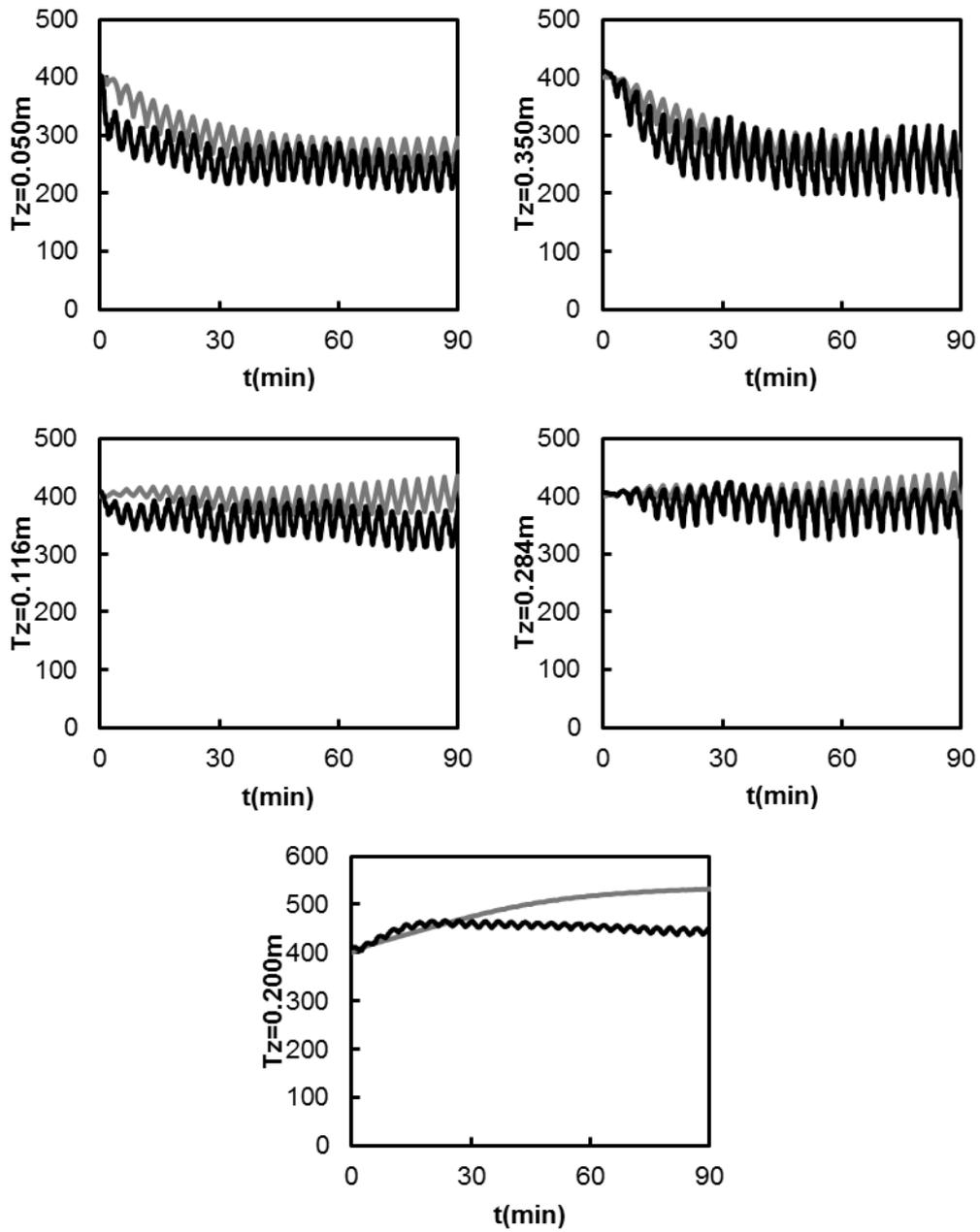


Figura A.77: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=100$.

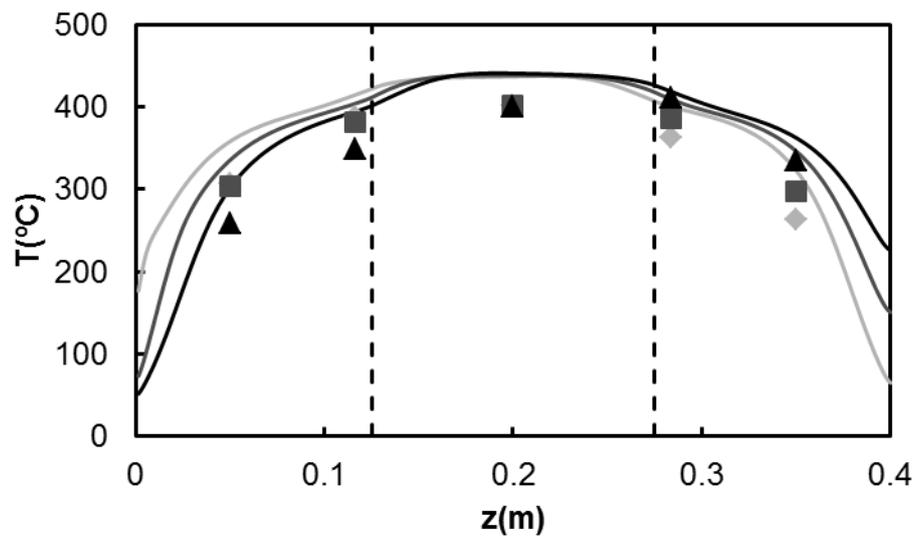


Figura A.78: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%) = 100$.

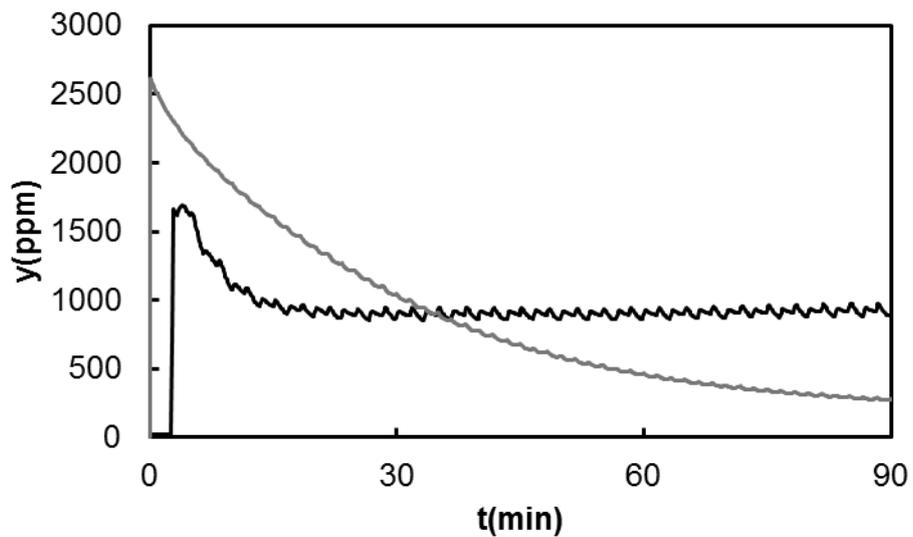


Figura A.79: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%) = 100$.

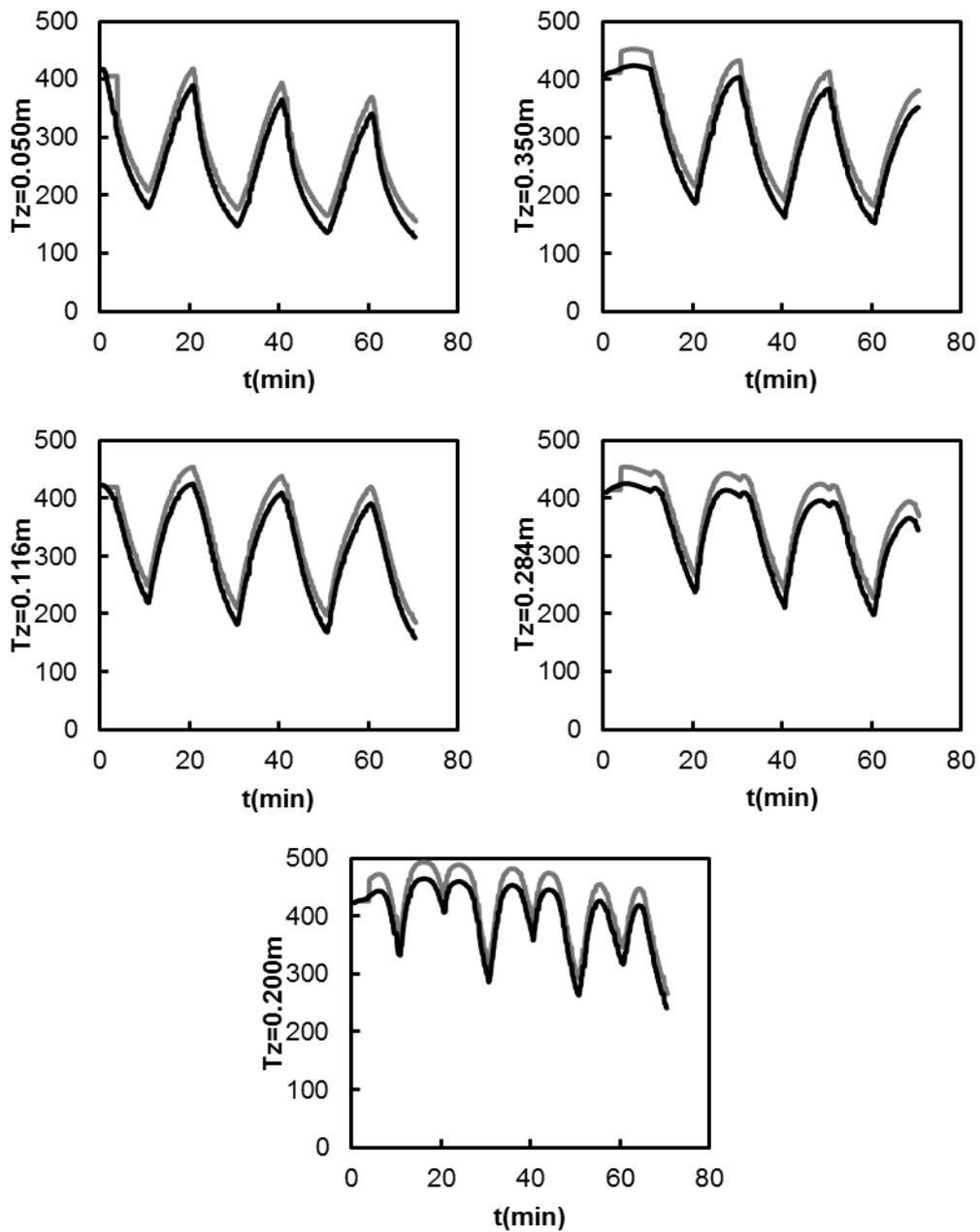


Figura A.80: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

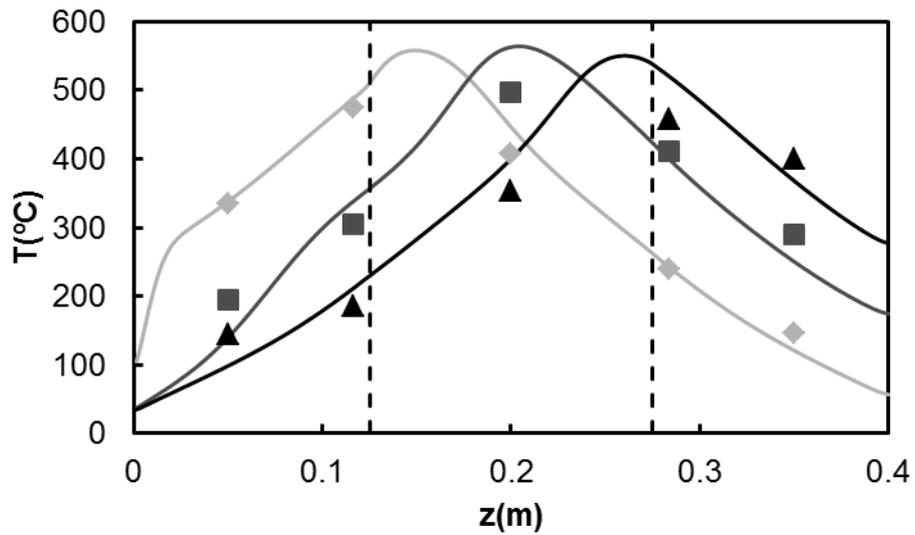


Figura A.81: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

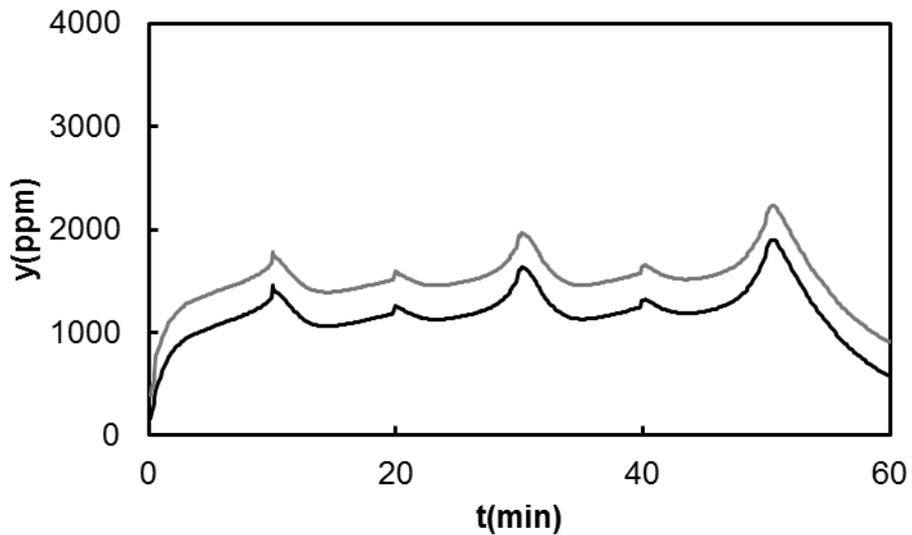


Figura A.82: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

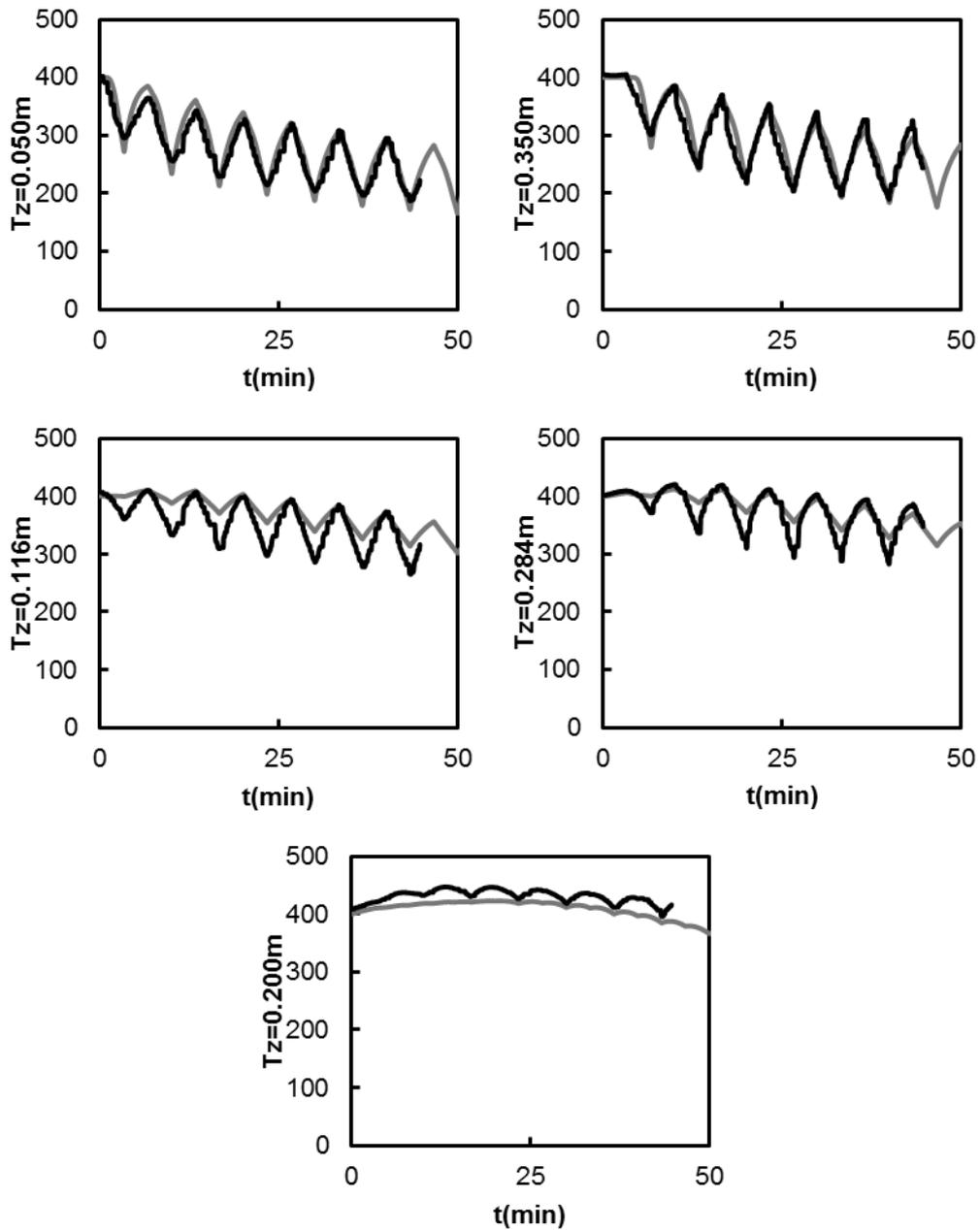


Figura A.83: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=85$.

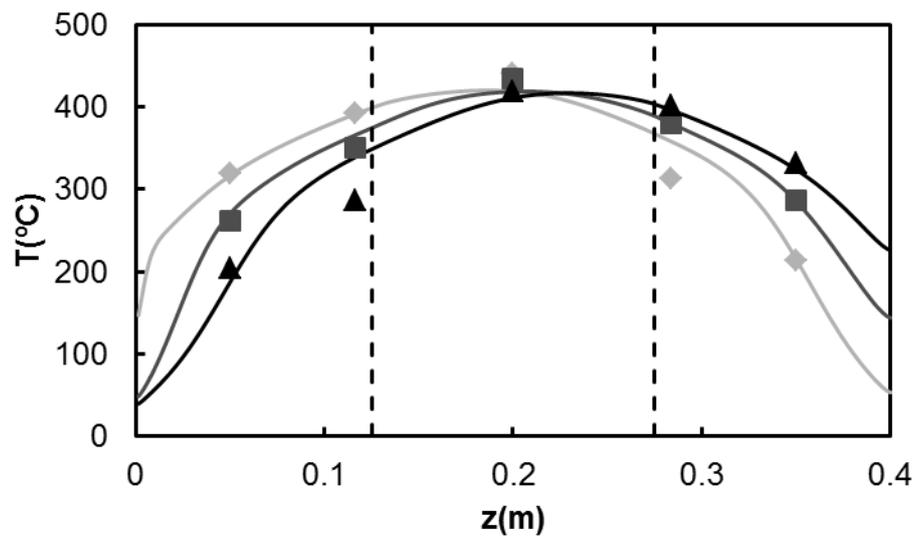


Figura A.84: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacklozenge) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=85$.

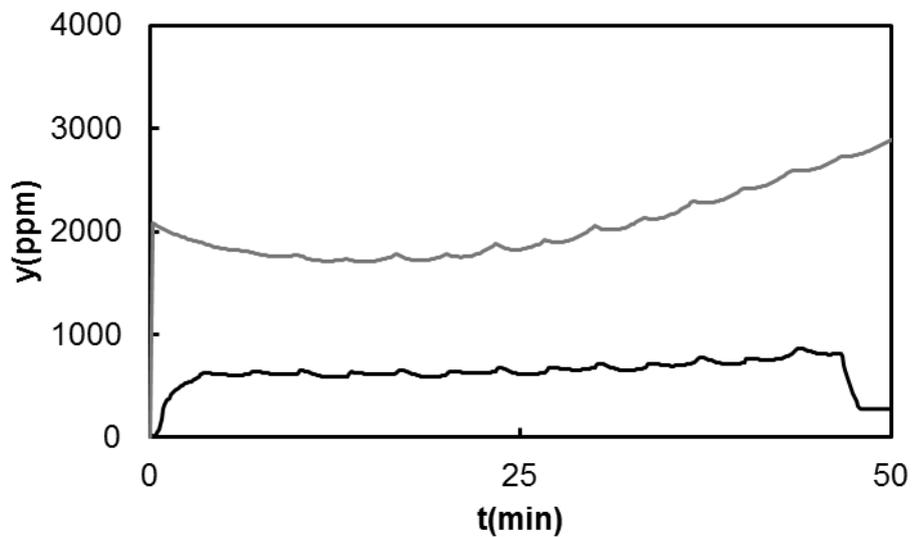


Figura A.85: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^{\circ}\text{C}}(\%)=85$.

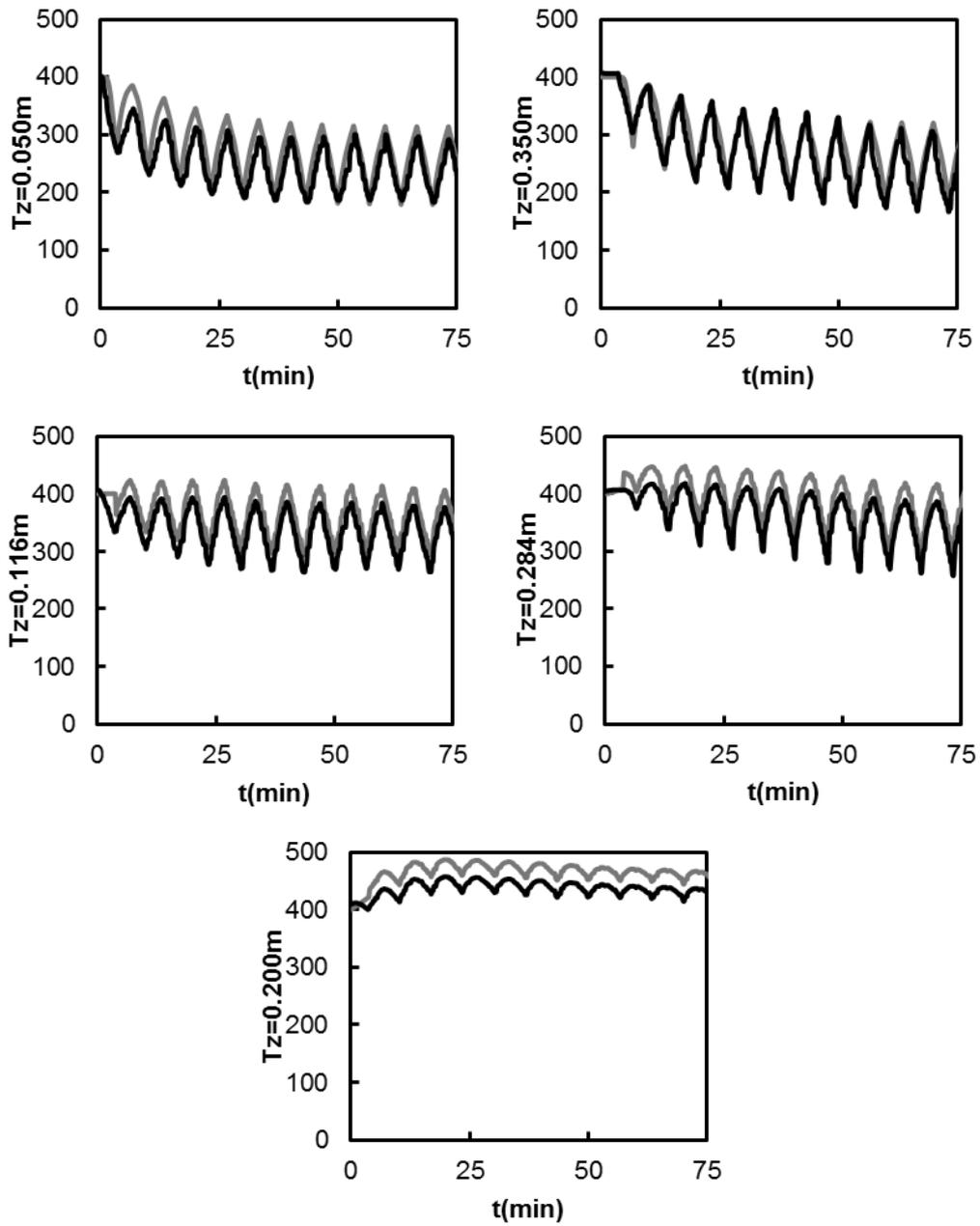


Figura A.86: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=100$.

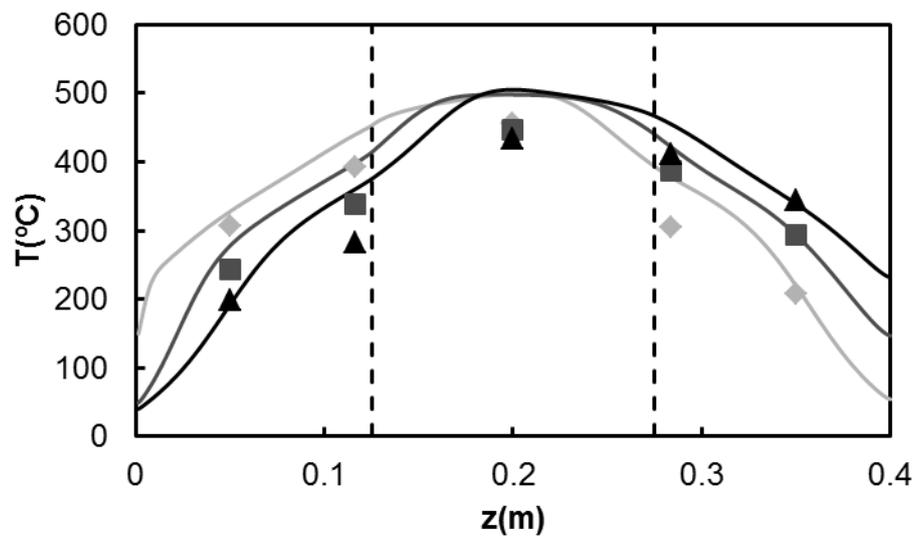


Figura A.87: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%) = 100$.

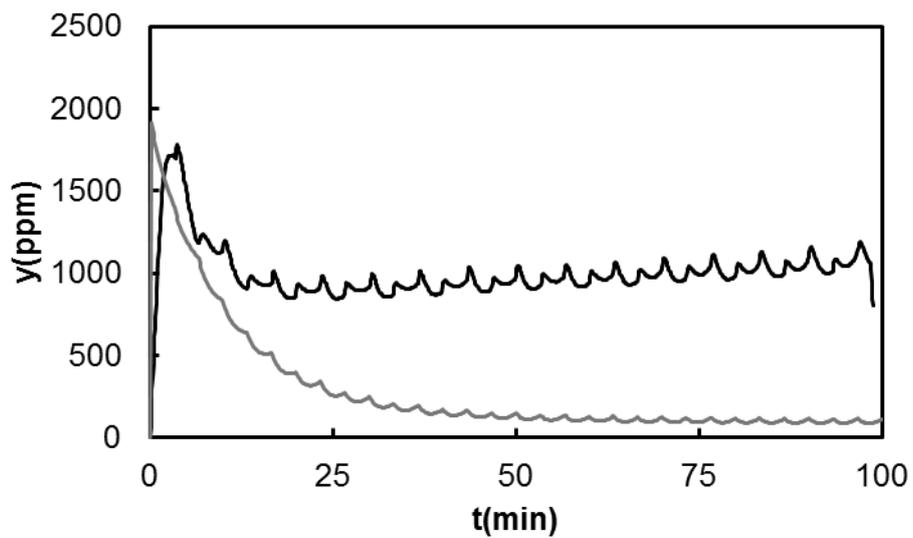


Figura A.88: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%) = 100$.

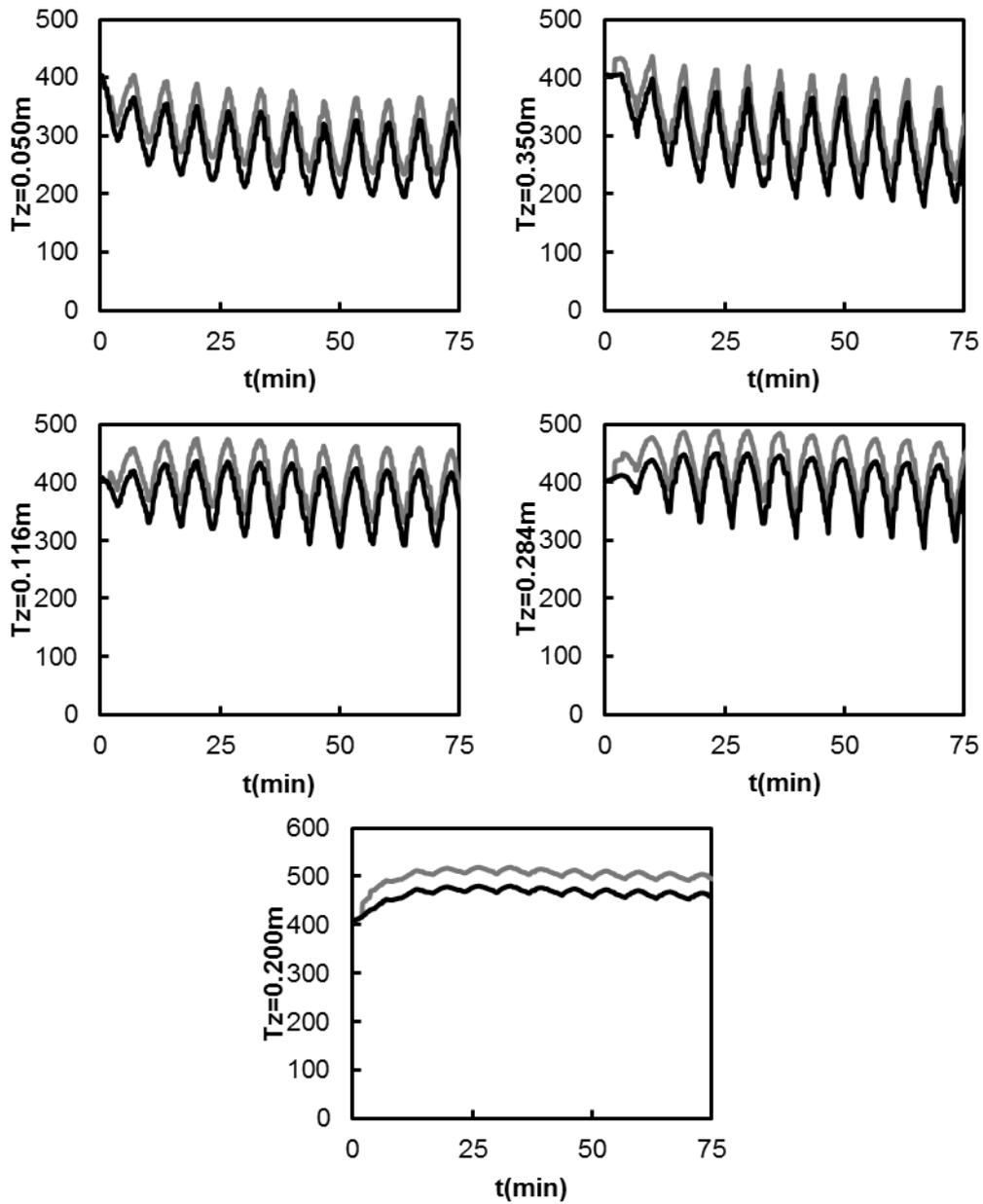


Figura A.89: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

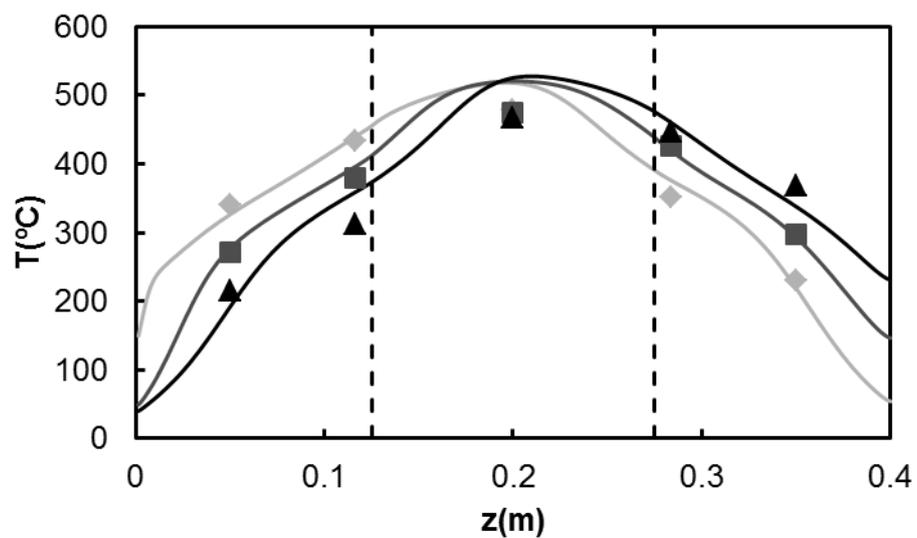


Figura A.90: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

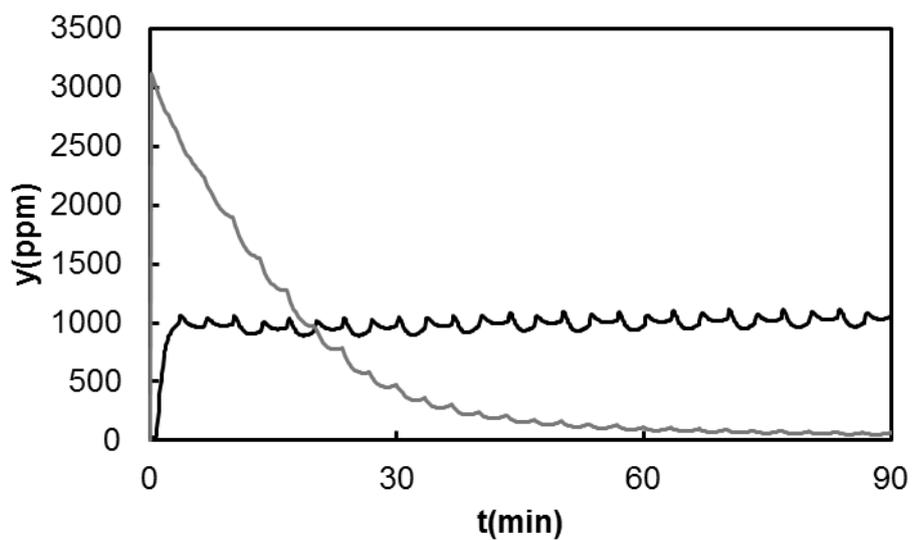


Figura A.91: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

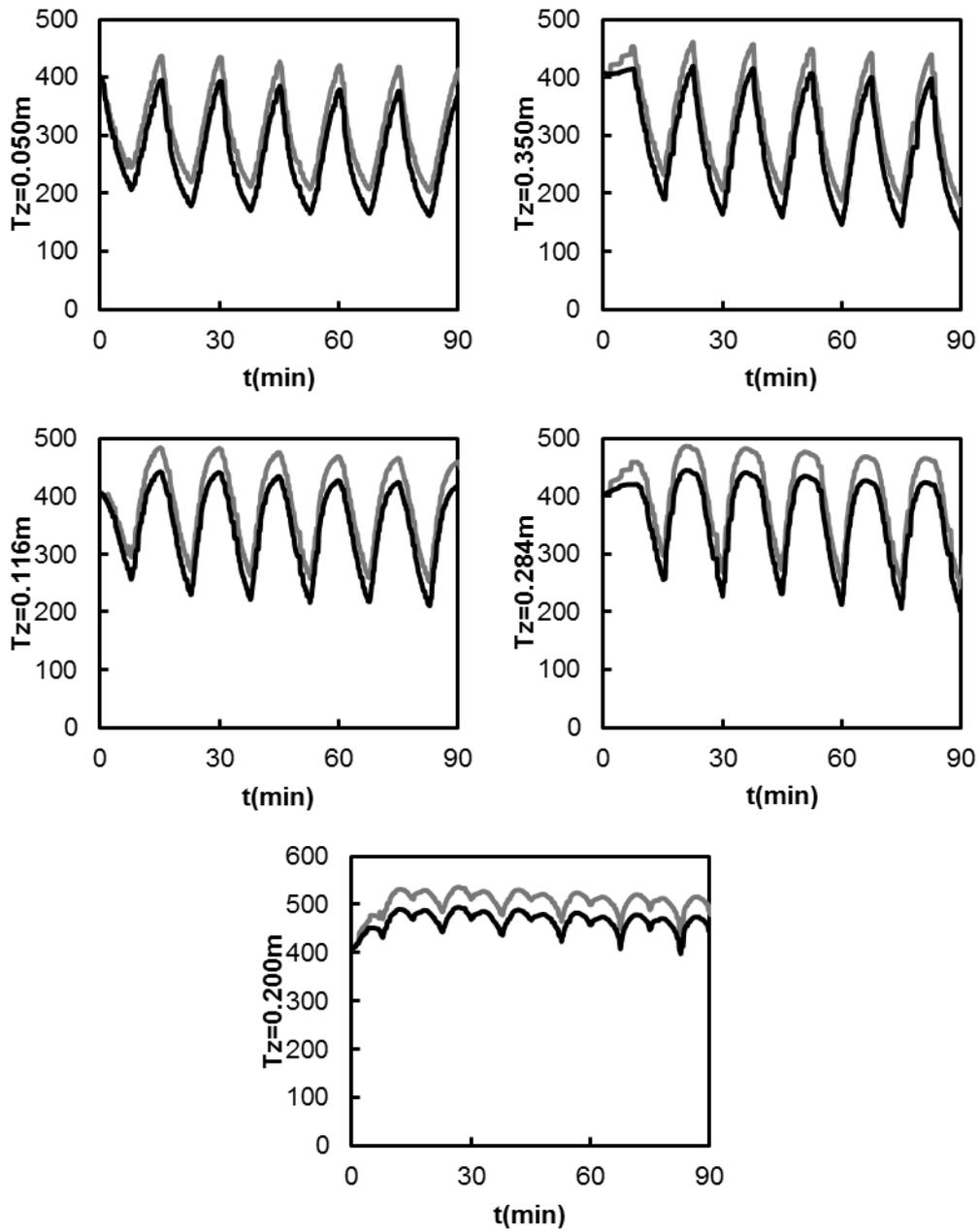


Figura A.92: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 6300 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^{\circ}\text{C}}(\%) = 100$.

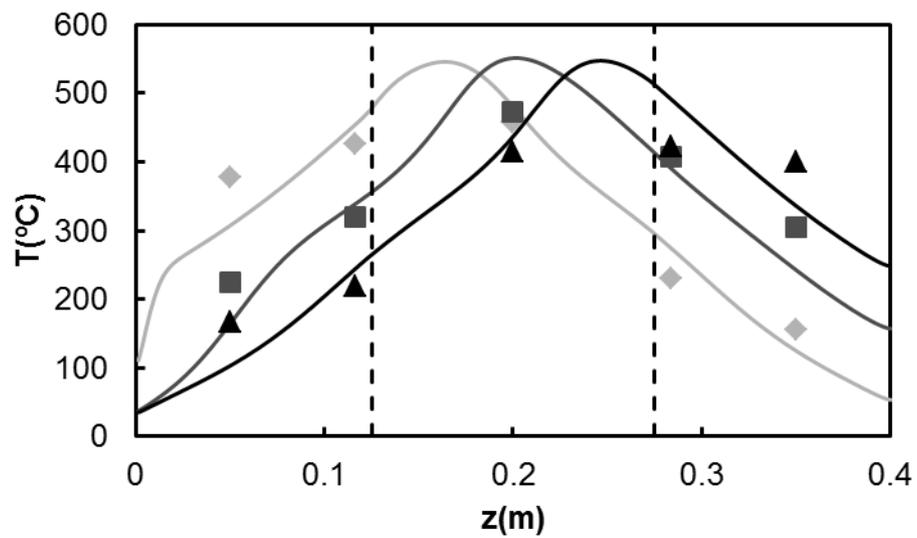


Figura A.93: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 6300 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%) = 100$.

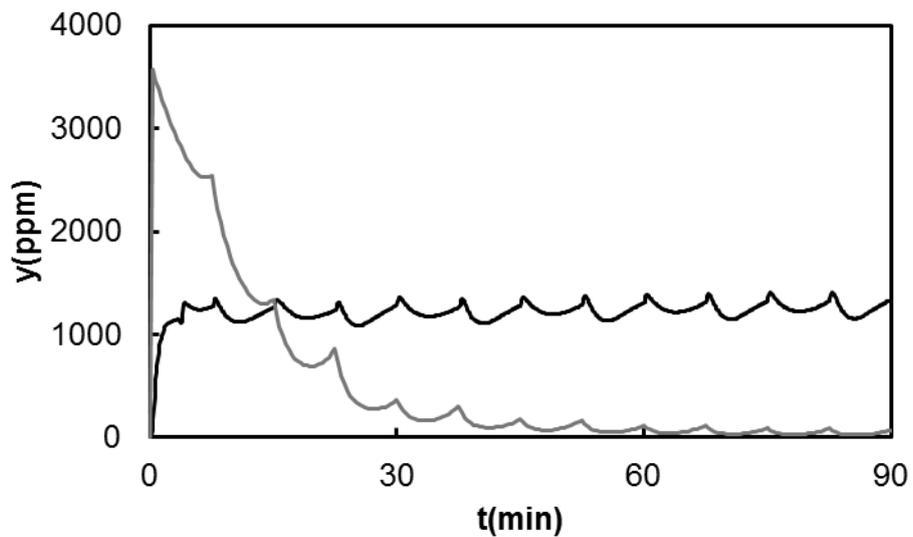


Figura A.94: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 6300 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%) = 100$.

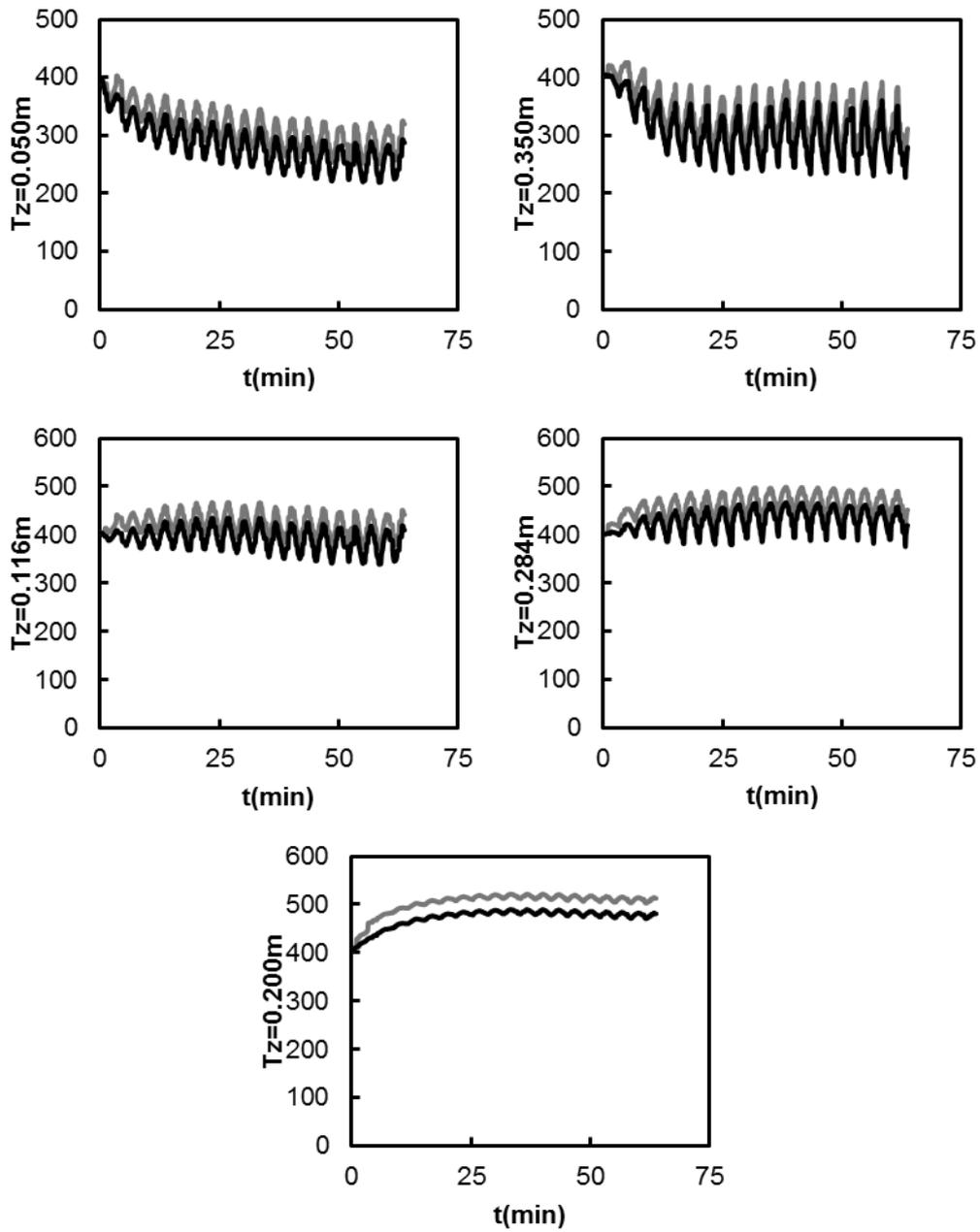


Figura A.95: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 100 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$.

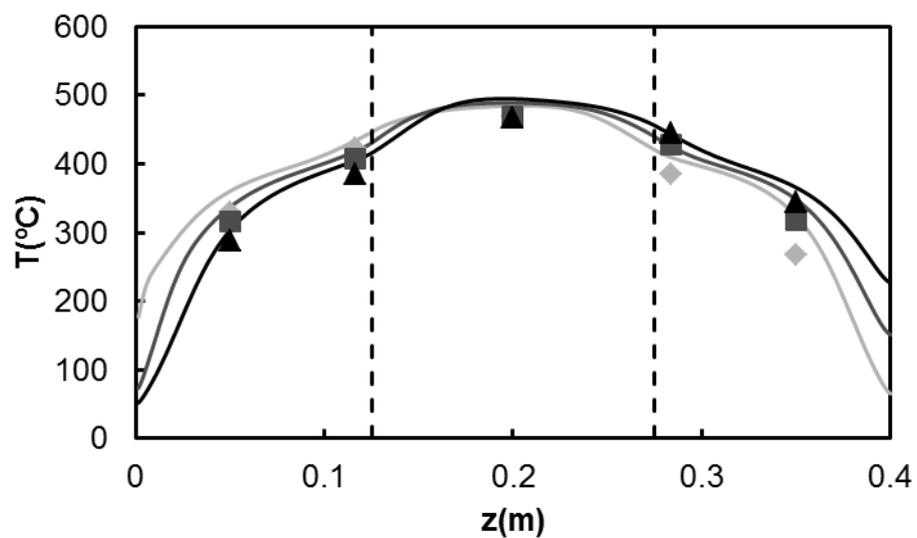


Figura A.96: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$.

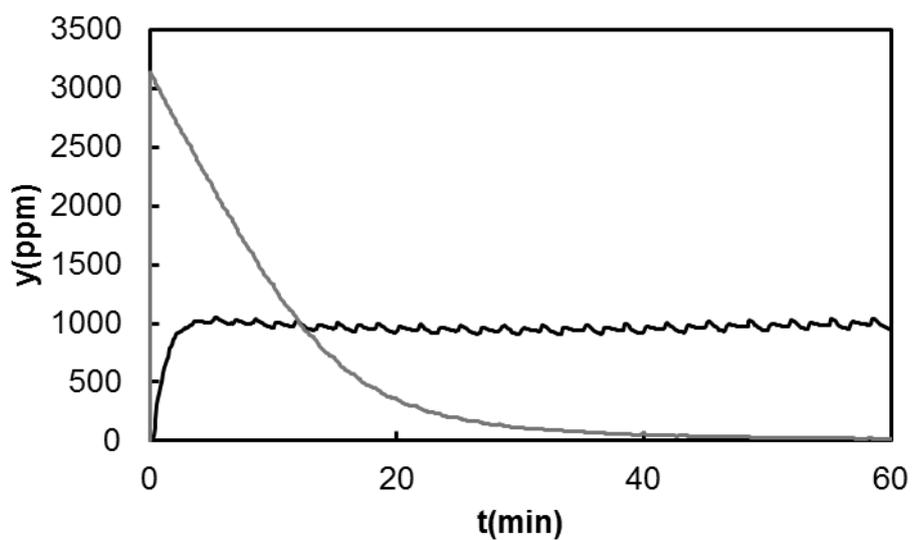


Figura A.97: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$.

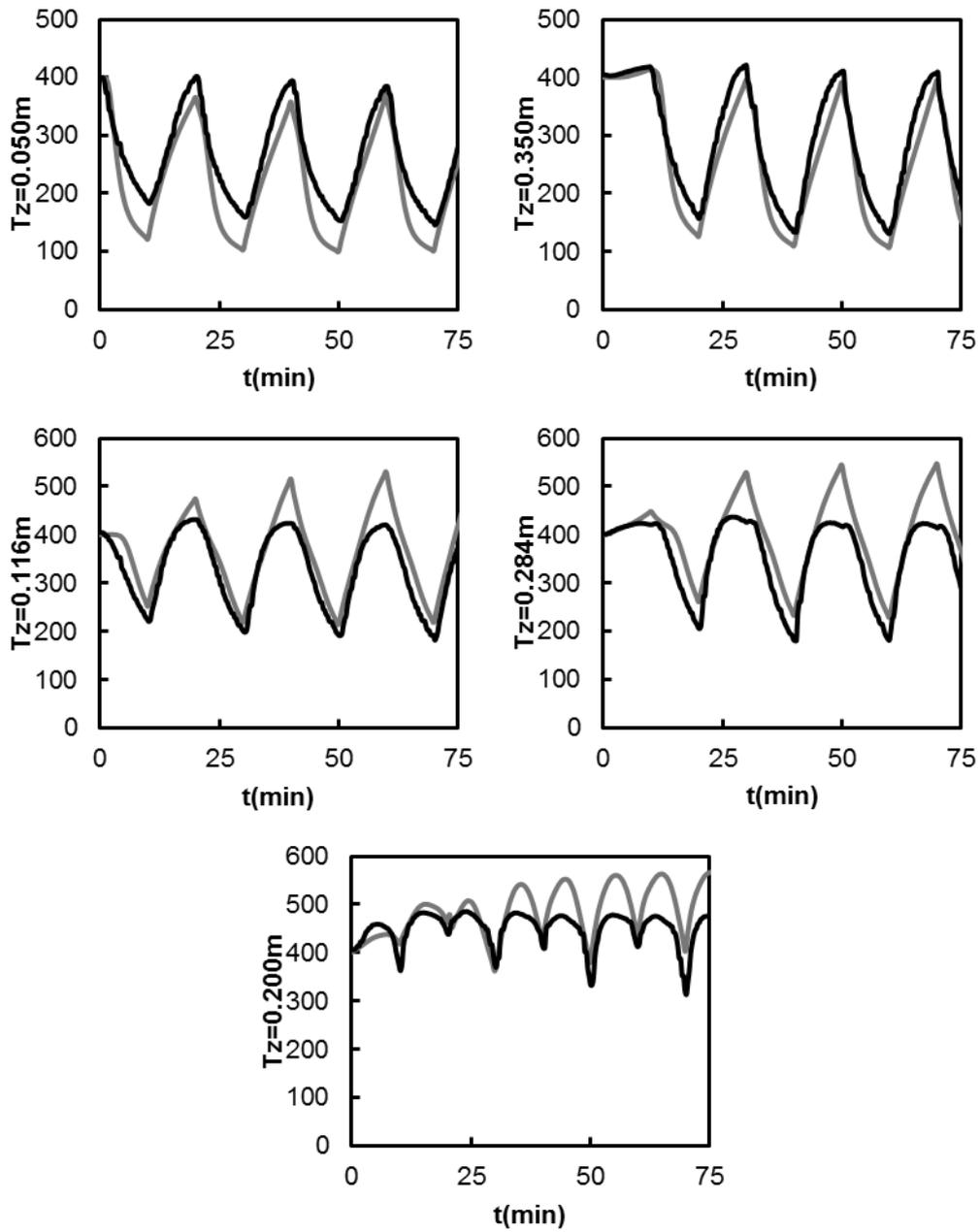


Figura A.98: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 7200 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ C}(\%)=100$.

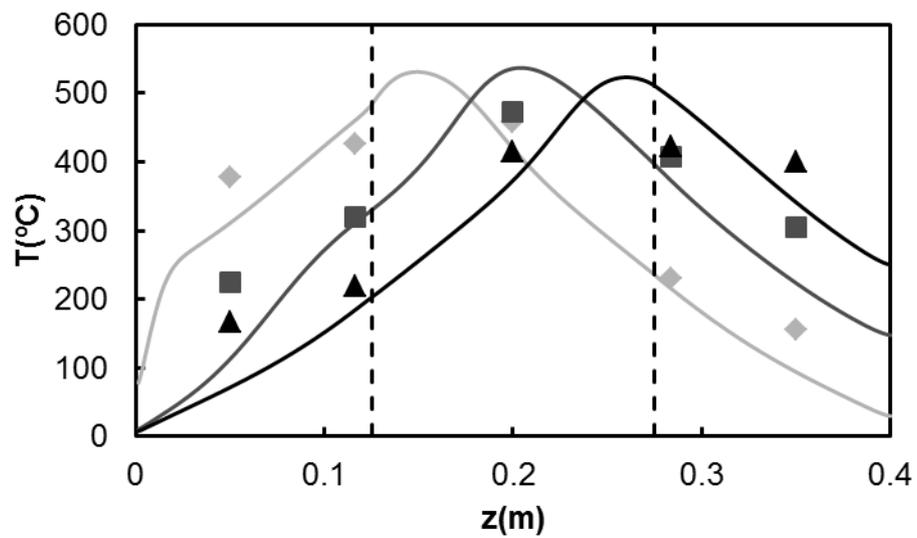


Figura A.99: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 7200$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%) = 100$.

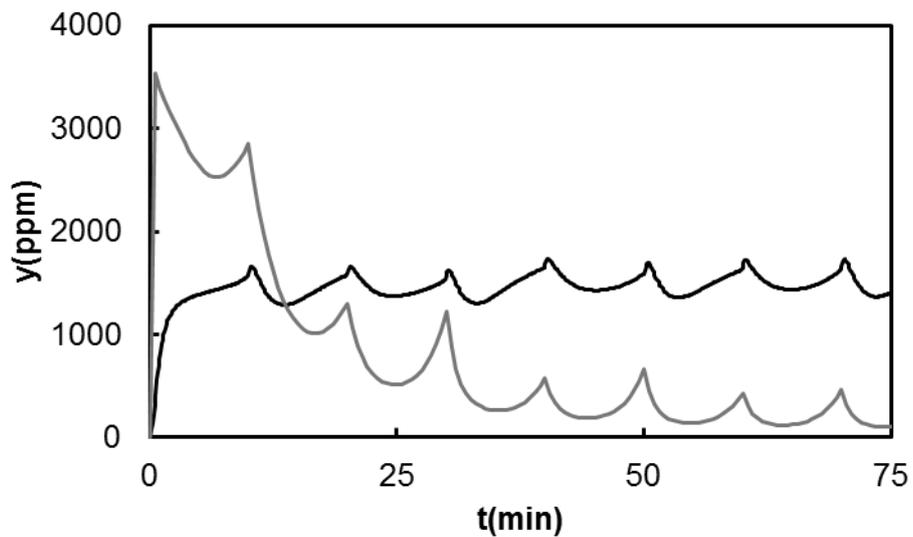


Figura A.100: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 7200$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%) = 100$.

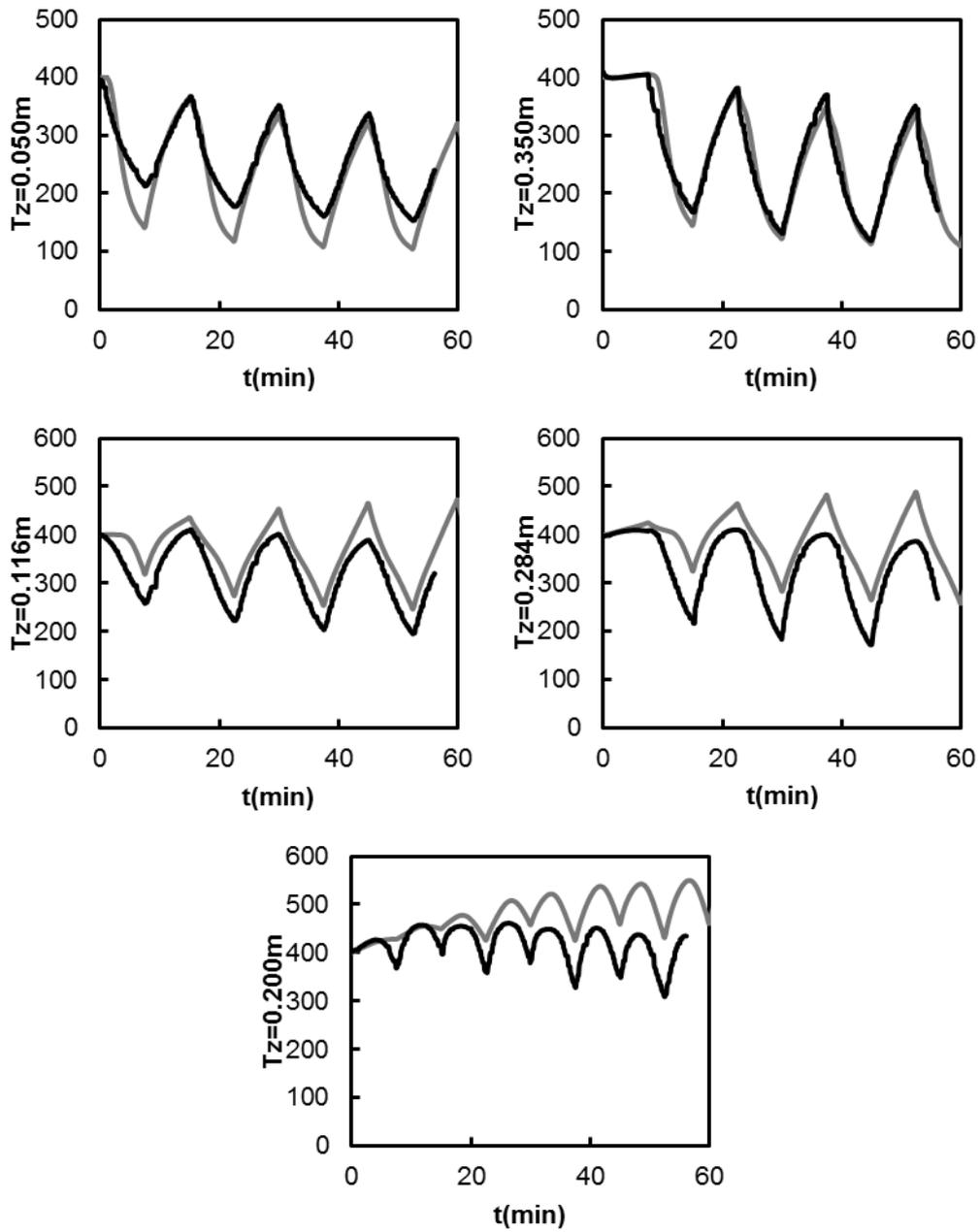


Figura A.101: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$.

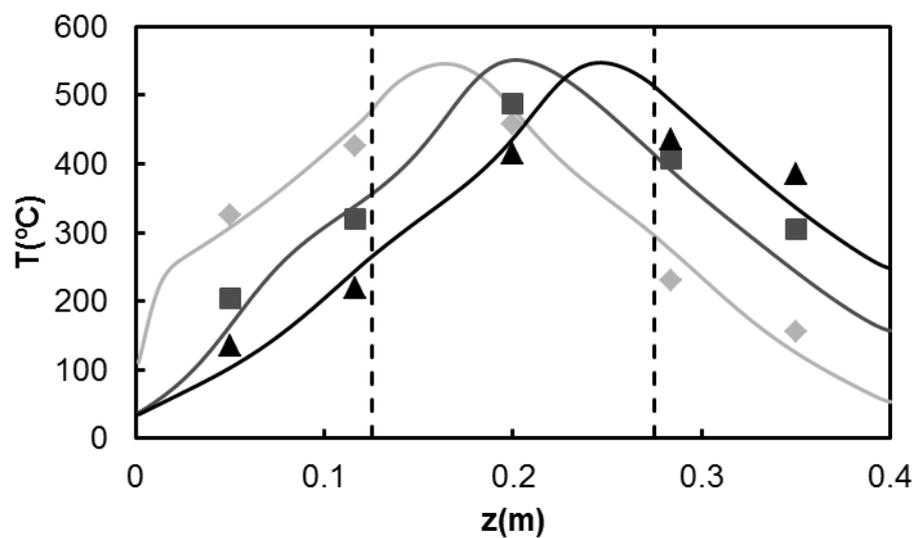


Figura A.102: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$.

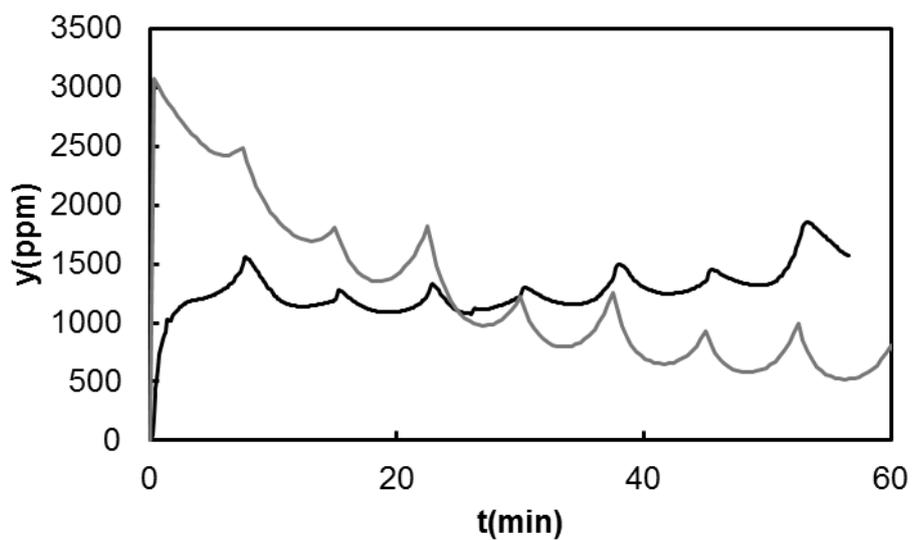


Figura A.103: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 450 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$.

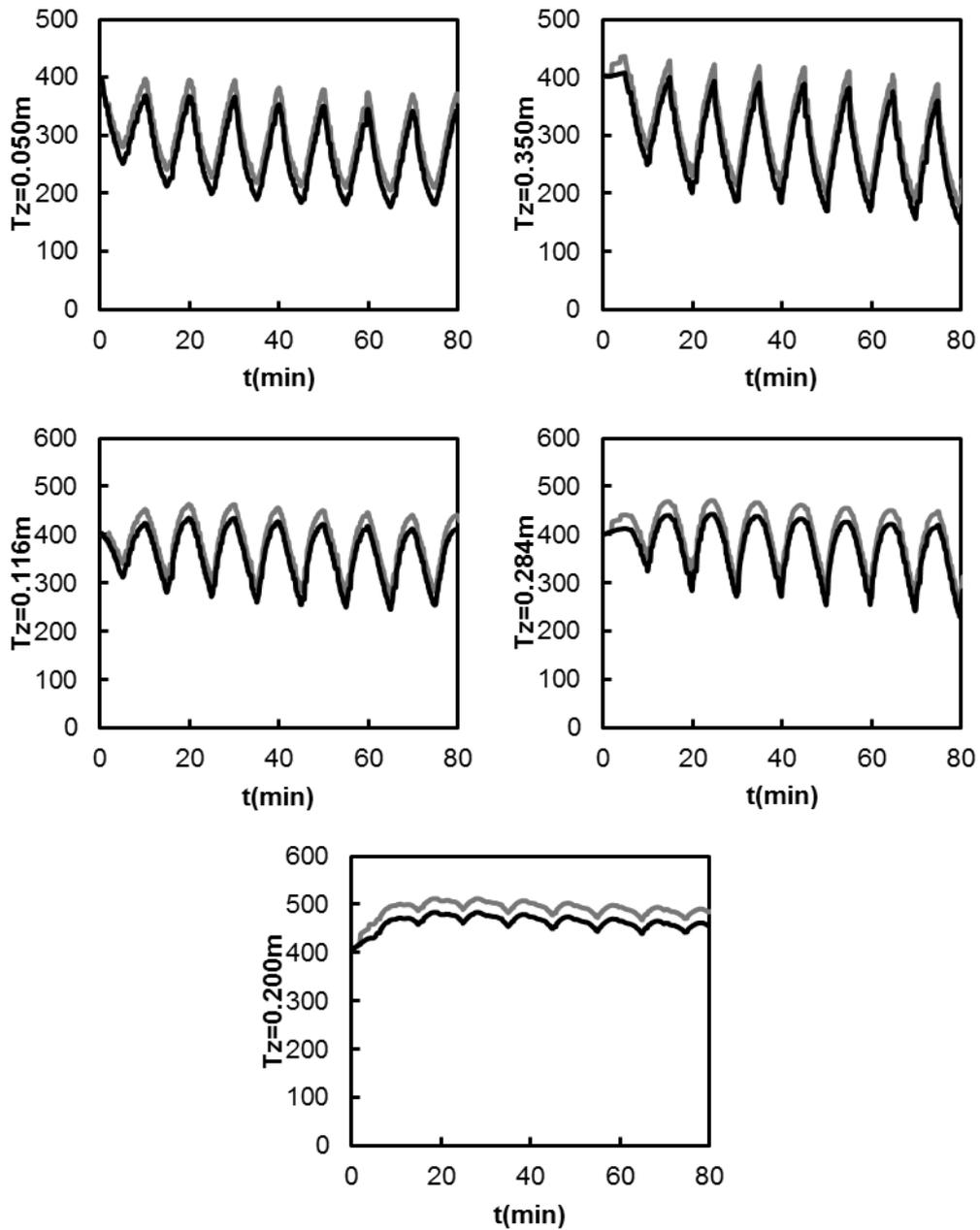


Figura A.104: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 5400$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=90$.

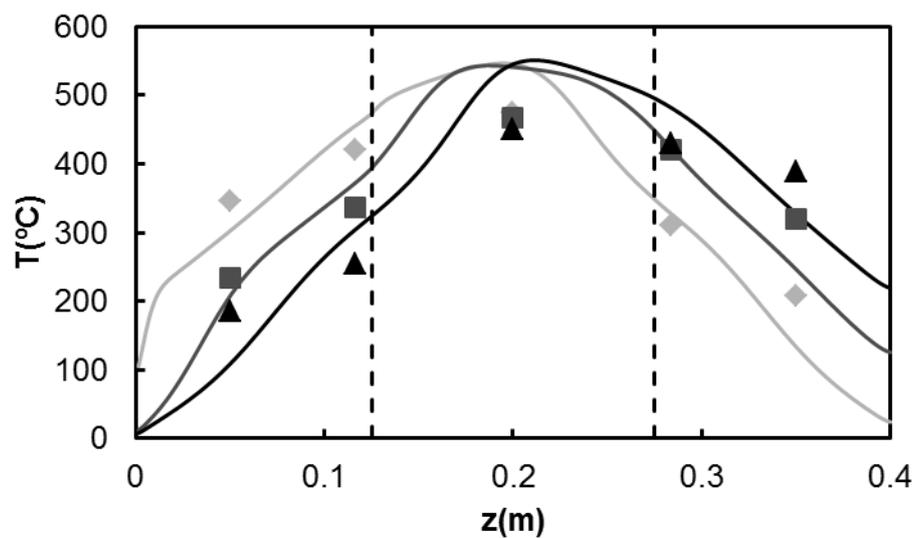


Figura A.105: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$.

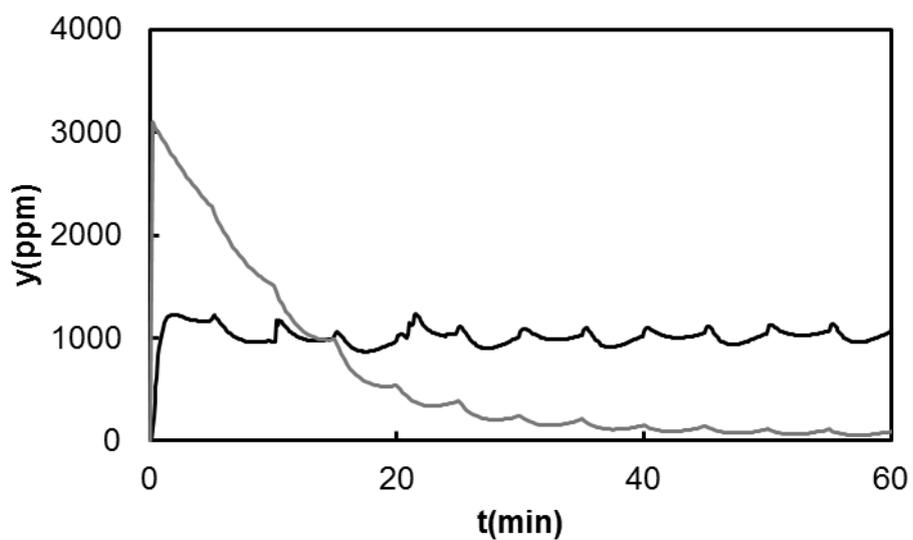


Figura A.106: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=90$.

A.3.3 Combustión catalítica de metano con humedad en el reactor de flujo inverso combinado con lechos adsorbentes

Teniendo en cuenta la combustión de metano con humedad en el RCFI sustituyendo los lechos inertes de los extremos en los anteriores experimentos por lechos adsorbentes de γ -alúmina, se recogen en la siguiente tabla los experimentos más importantes y las condiciones en las que fueron llevados a cabo.

Tabla A.9: Resumen de los experimentos de combustión de metano combinada con adsorción en presencia de humedad.

ID	Q_{G0} (NL/min)	t_{sw} (s)	y_{G0} (ppm)	y_{H20}	RH _{25°C} (%)	Figuras
1	15	300	3600	0.021	70	Figura A.107 a Figura A.109
2	15	600	5400	0.024	80	Figura A.110 a Figura A.112
3	15	300	4500	0.021	70	Figura A.113 a Figura A.115
4	15	600	4500	0.022	75	Figura A.116 a Figura A.118
5	15	100	3600	0.021	70	Figura A.119 a Figura A.121
6	15	100	2700	0.021	70	Figura A.122 a Figura A.124
7	30	300	2700	0.022	75	Figura A.125 a Figura A.127
8	30	600	3600	0.024	80	Figura A.128 a Figura A.130
9	15	300	1800	0.021	70	Figura A.131 a Figura A.133
10	15	200	3600	0.024	80	Figura A.134 a Figura A.136
11	15	200	4500	0.027	90	Figura A.137 a Figura A.139

Se deben tener en cuenta las propiedades del adsorbente (Tabla A.10) para los lechos de los extremos, dado que los lechos inertes han sido sustituidos por lechos de γ -Alúmina como adsorbente y a su vez, los parámetros del equilibrio de adsorción tipo Freundlich que se muestran en la Tabla A.11.

Tabla A.10: Propiedades del adsorbente.

Adsorbente	
Área superficial interna, A_{BET} (m ² /g)	241.9
Volumen de poros, V_{poro} (cm ³ /g)	0.546
Diámetro medio de poro, $\langle d_{poro} \rangle$ (nm)	7.14
Densidad, ρ_S (kg/m ³)	1060
Capacidad calorífica, C_{PS} (J/kg K)	900
Conductividad térmica, κ_S (W/m K)	0.8
Porosidad del lecho, ϵ	0.40
Diámetro equivalente de igual S/V, $d_{eq(\frac{S}{V})}$ (mm)	5.6

Tabla A.11: Parámetros de la isoterma de Freundlich para el adsorbente.

Parámetros Freundlich	
Exponente, m_i	0.5
Temperatura de referencia, T_{ref}	100°C
Constante de Freundlich de referencia, K_{iref}	2.466 m ³ kg ads ⁻¹ mol ^{1-mi}
Variación de entalpía para adsorción, ΔH_{ads}	-25.1 kJ/mol

Las resistencias que rodean el reactor de flujo inverso para conseguir el comportamiento adiabático se encontraban al máximo en los casos anteriores, sin embargo al sustituir el inerte por adsorbente fue necesario un ajuste de las mismas para mantener la semejanza entre termopares y conseguir el comportamiento adiabático debido a la conductividad térmica diferente del adsorbente. Las resistencias más externas (0.050m y 0.350m) están al 50%, las que rodean el termopar central (0.116m y 0.284m) al 70% y la central se mantiene al máximo.

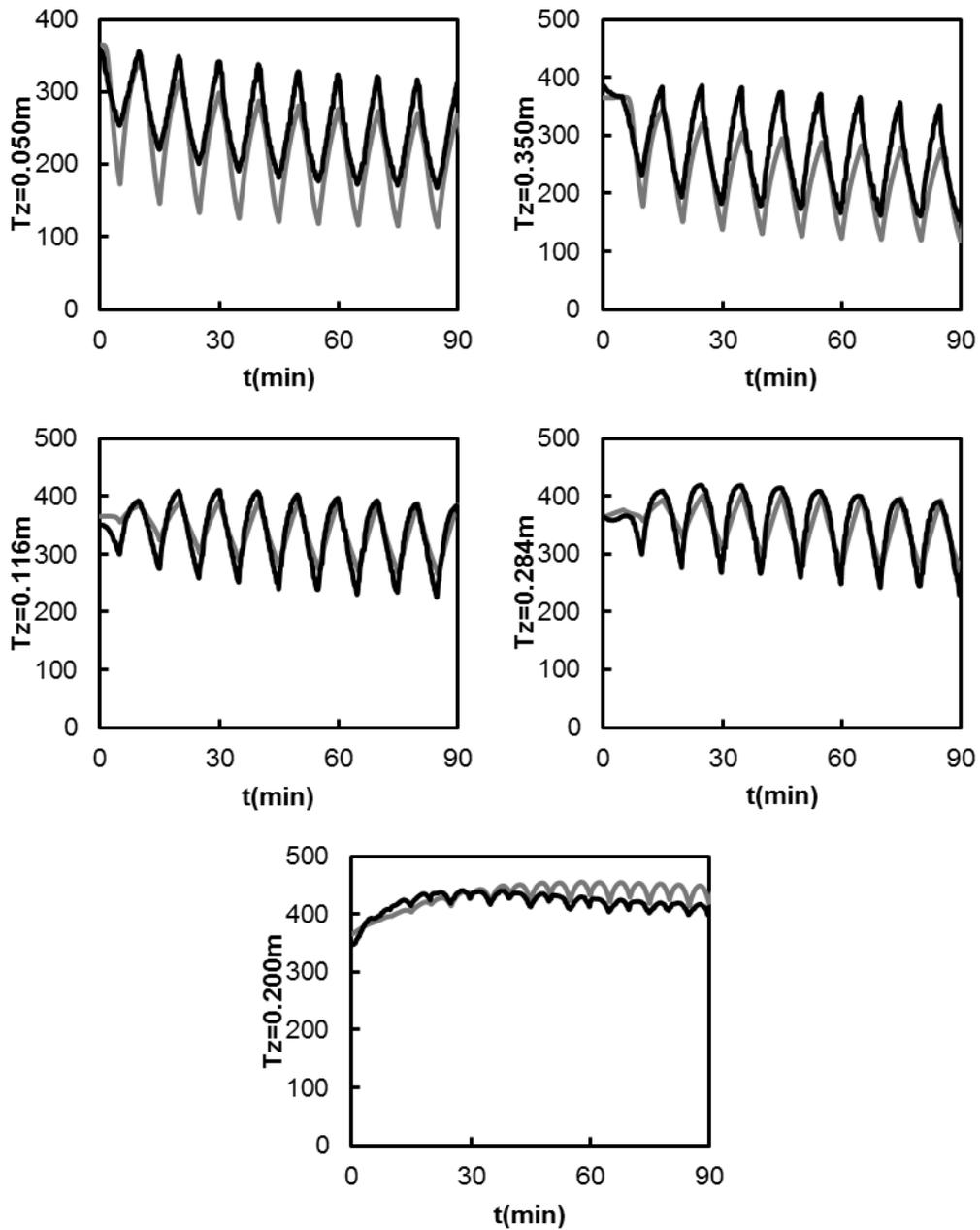


Figura A.107: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

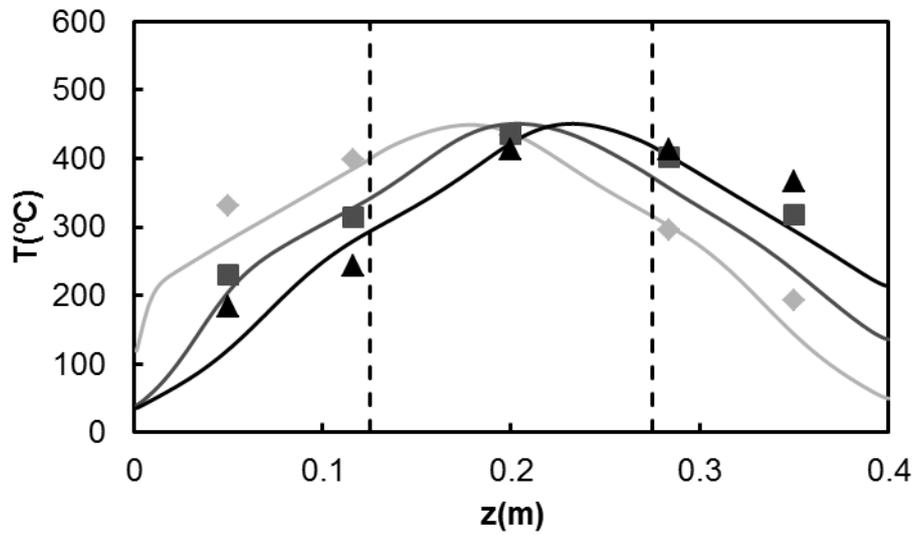


Figura A.108: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

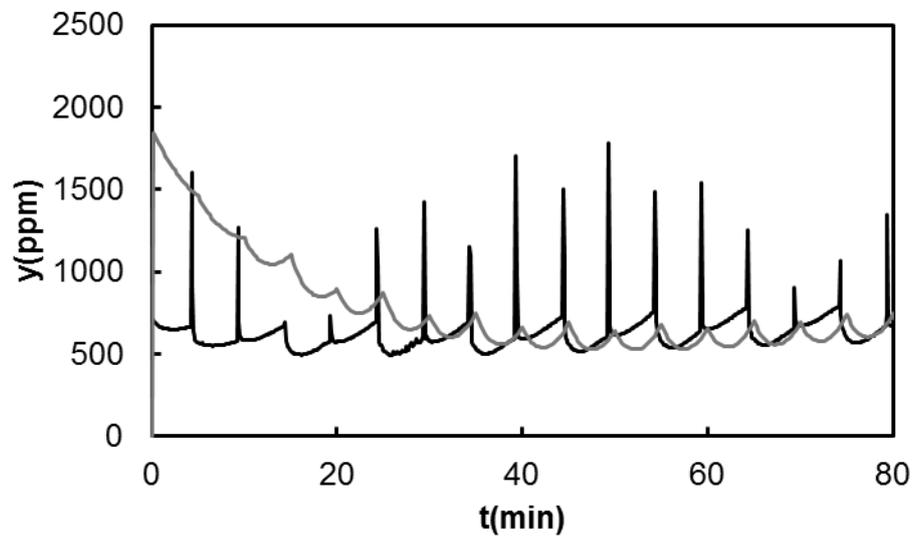


Figura A.109: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

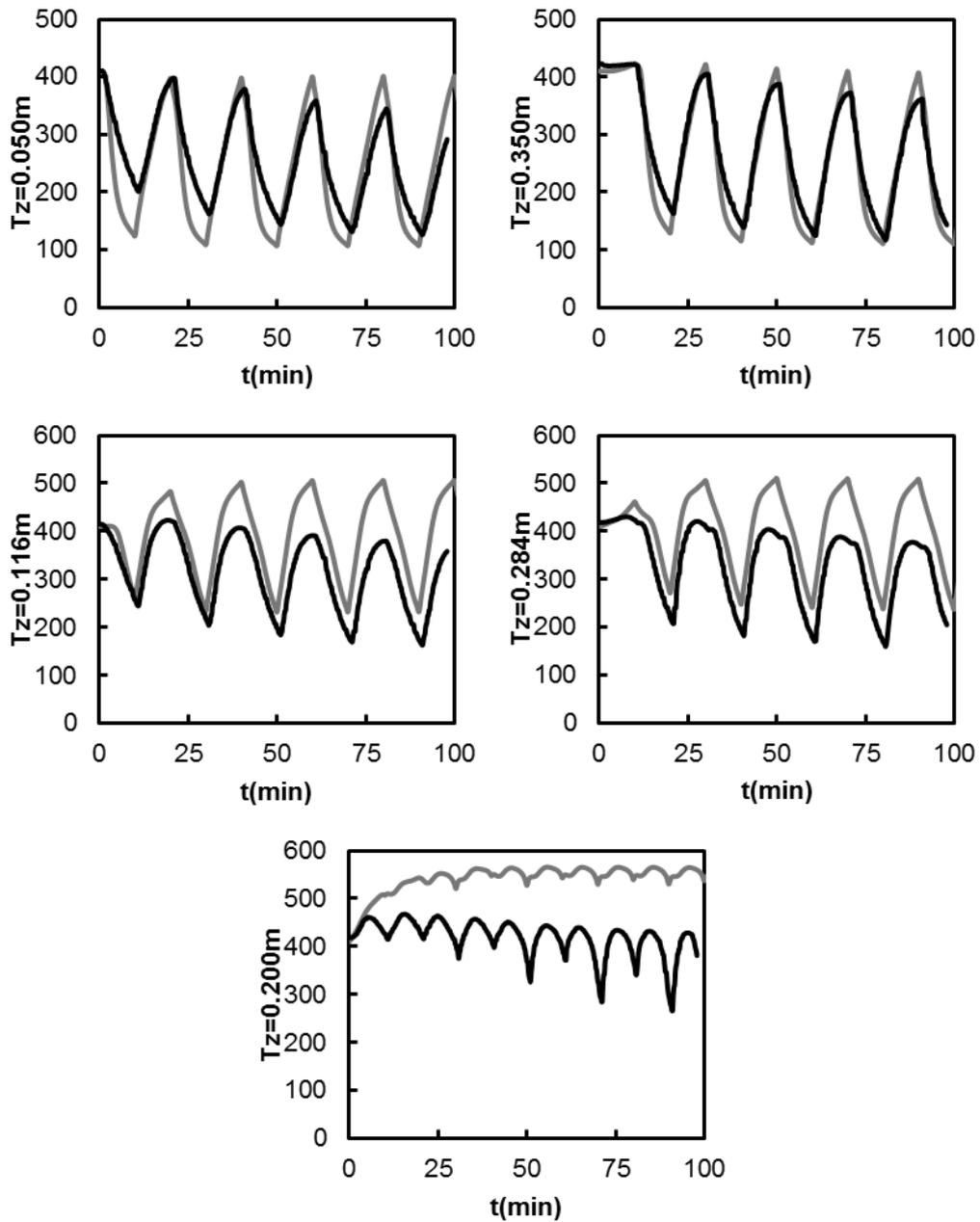


Figura A.110: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$.

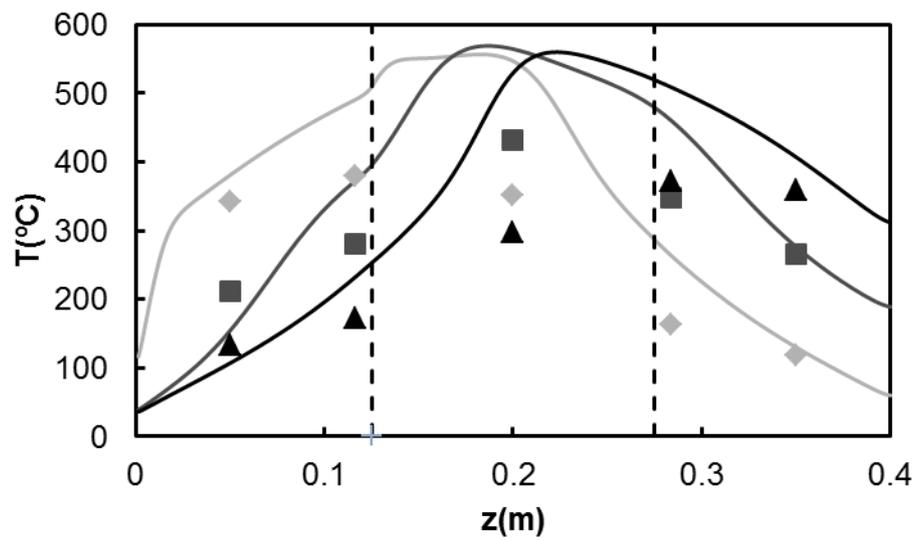


Figura A.111: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$.

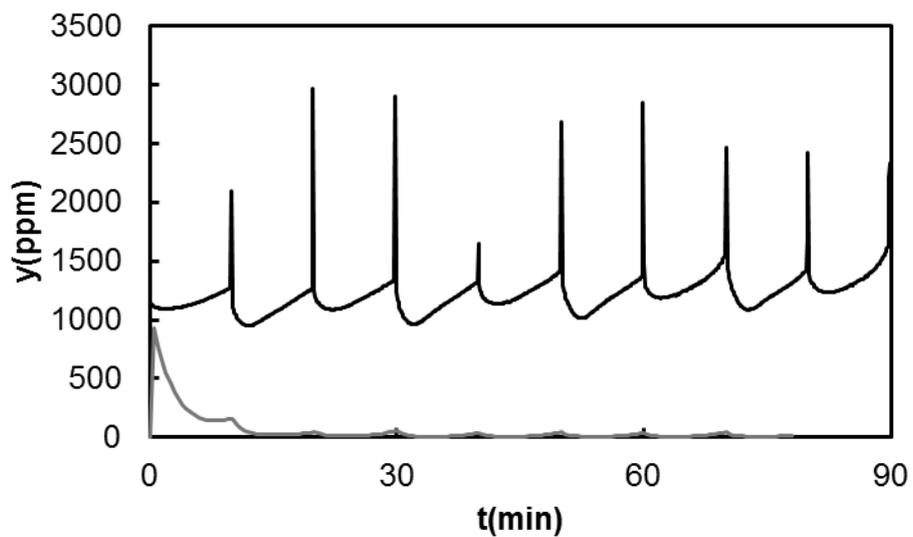


Figura A.112: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 5400 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=80$.

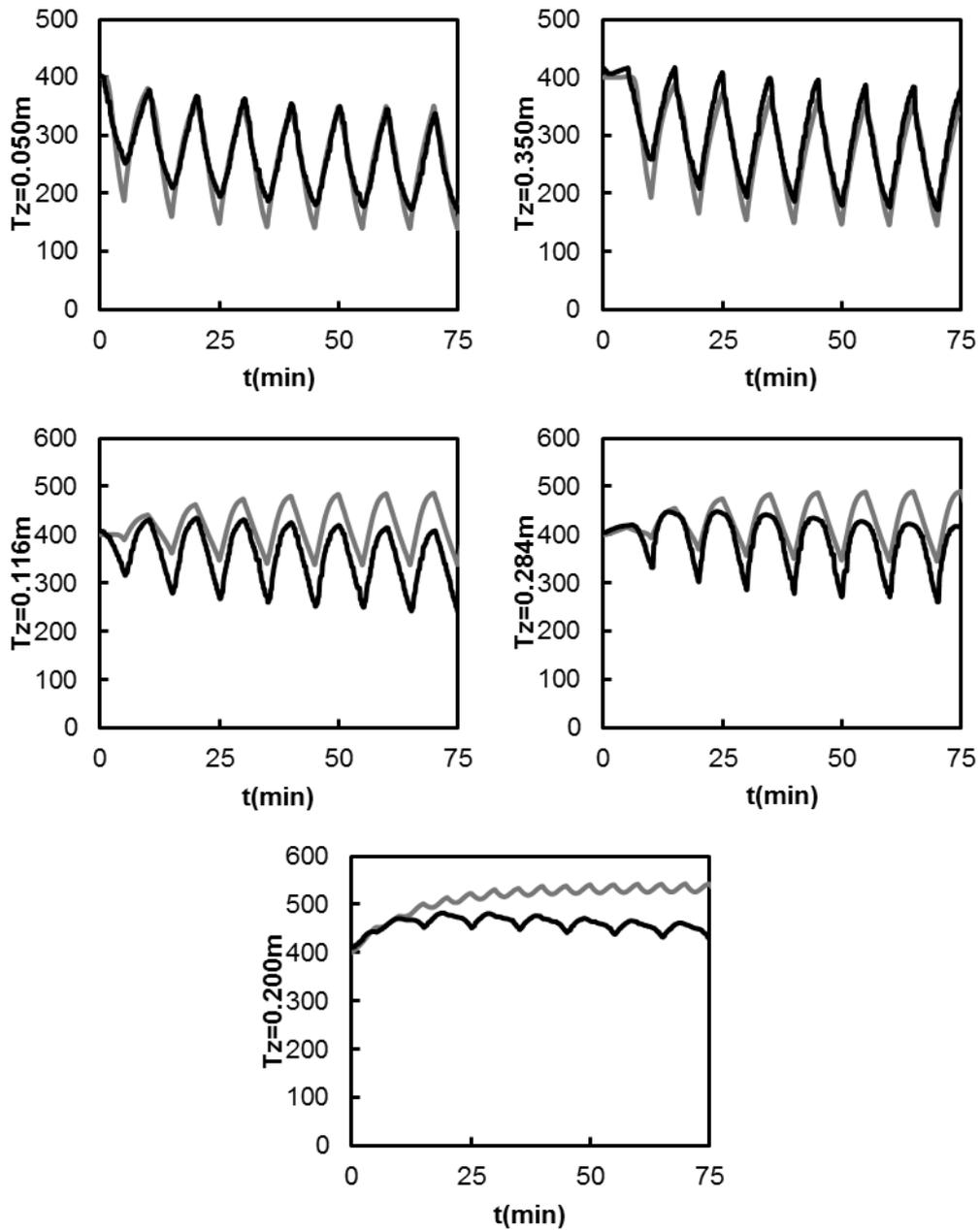


Figura A.113: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

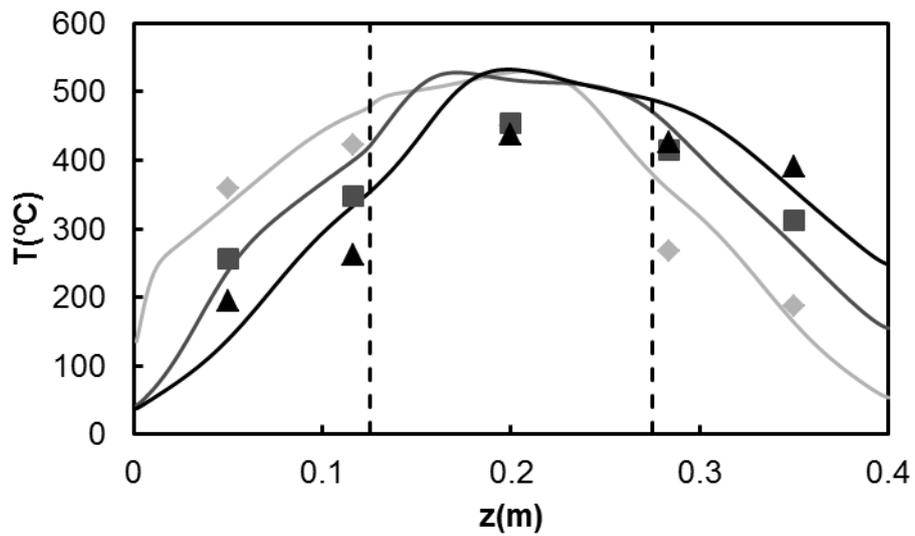


Figura A.114: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

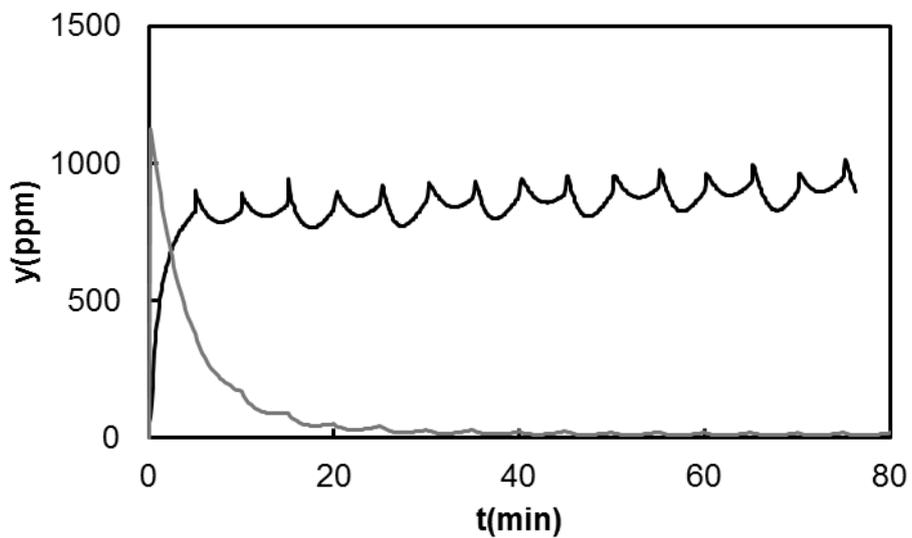


Figura A.115: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 300$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

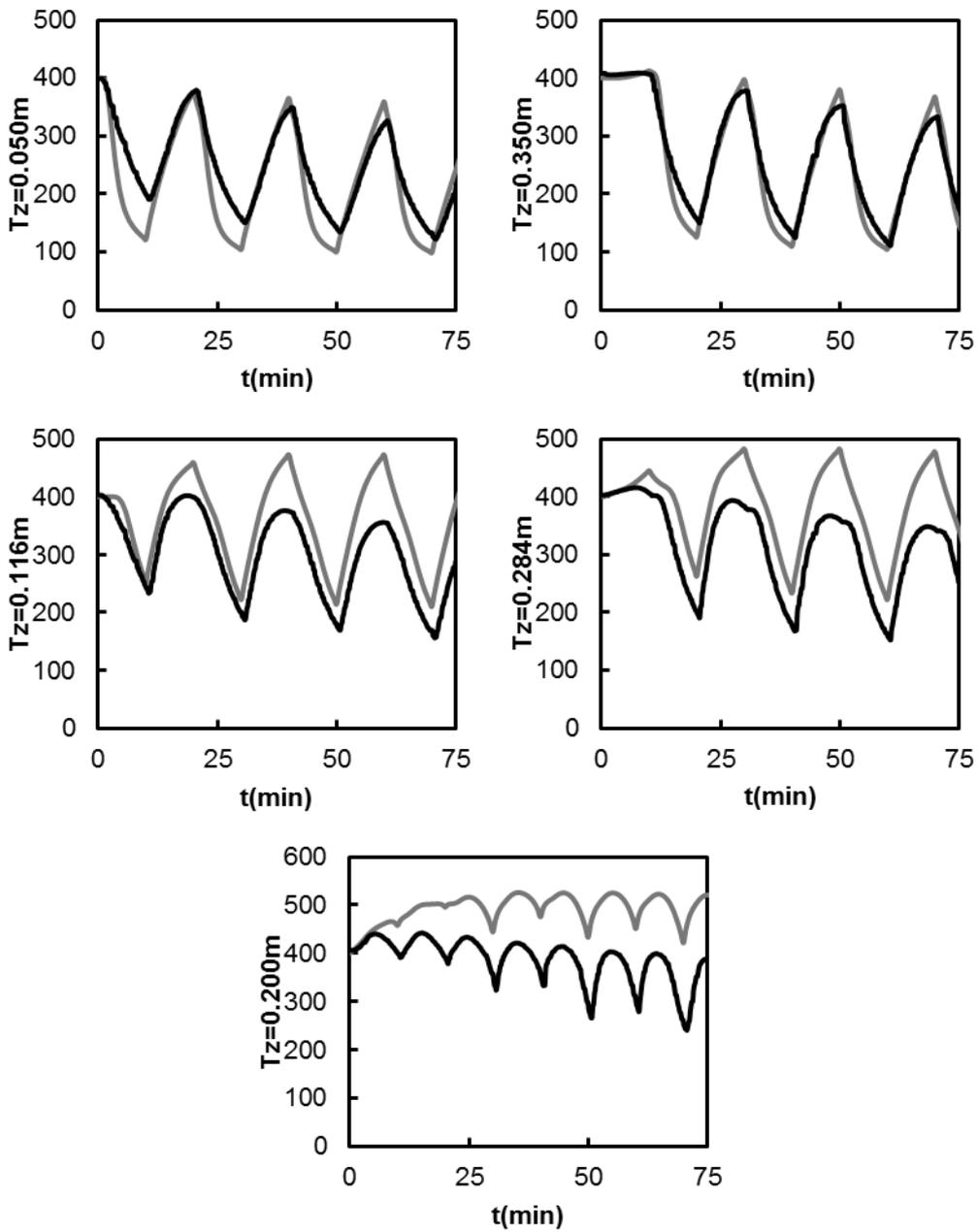


Figura A.116: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=75$.

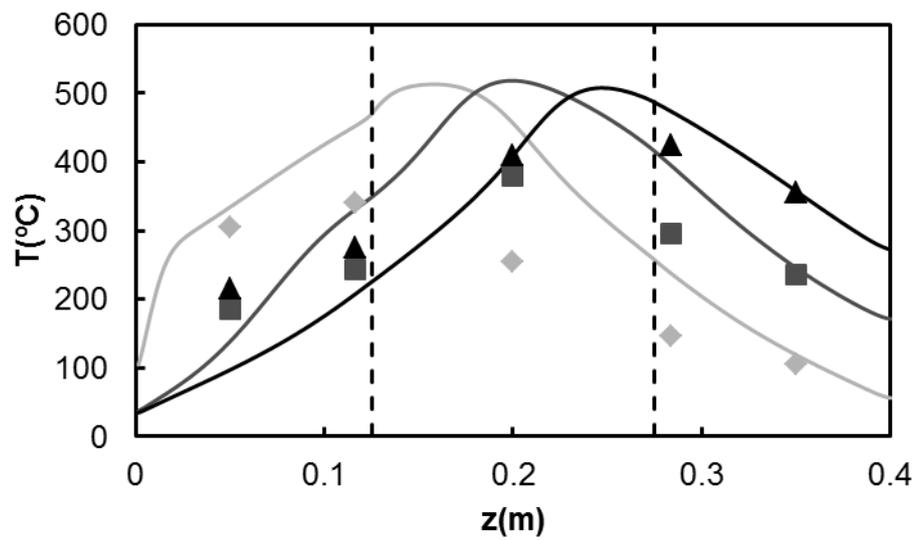


Figura A.117: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=75$.

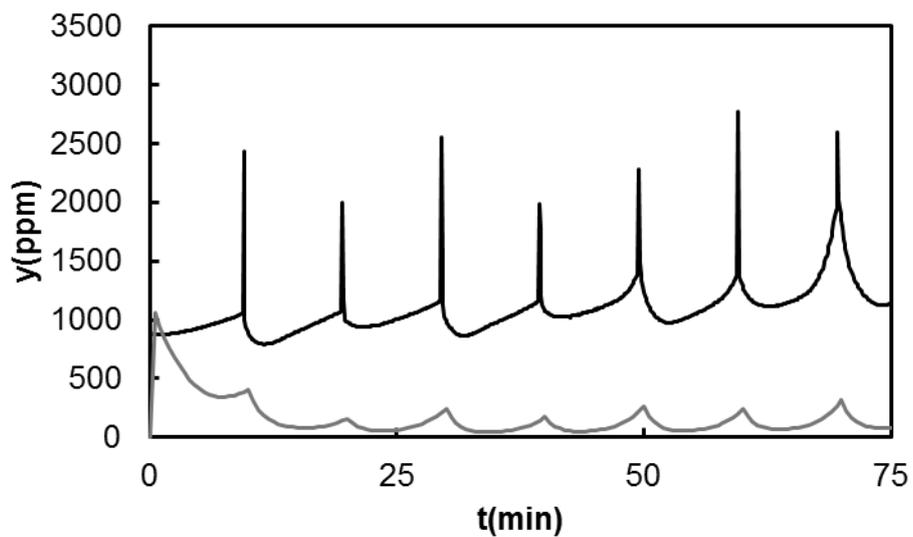


Figura A.118: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=75$.

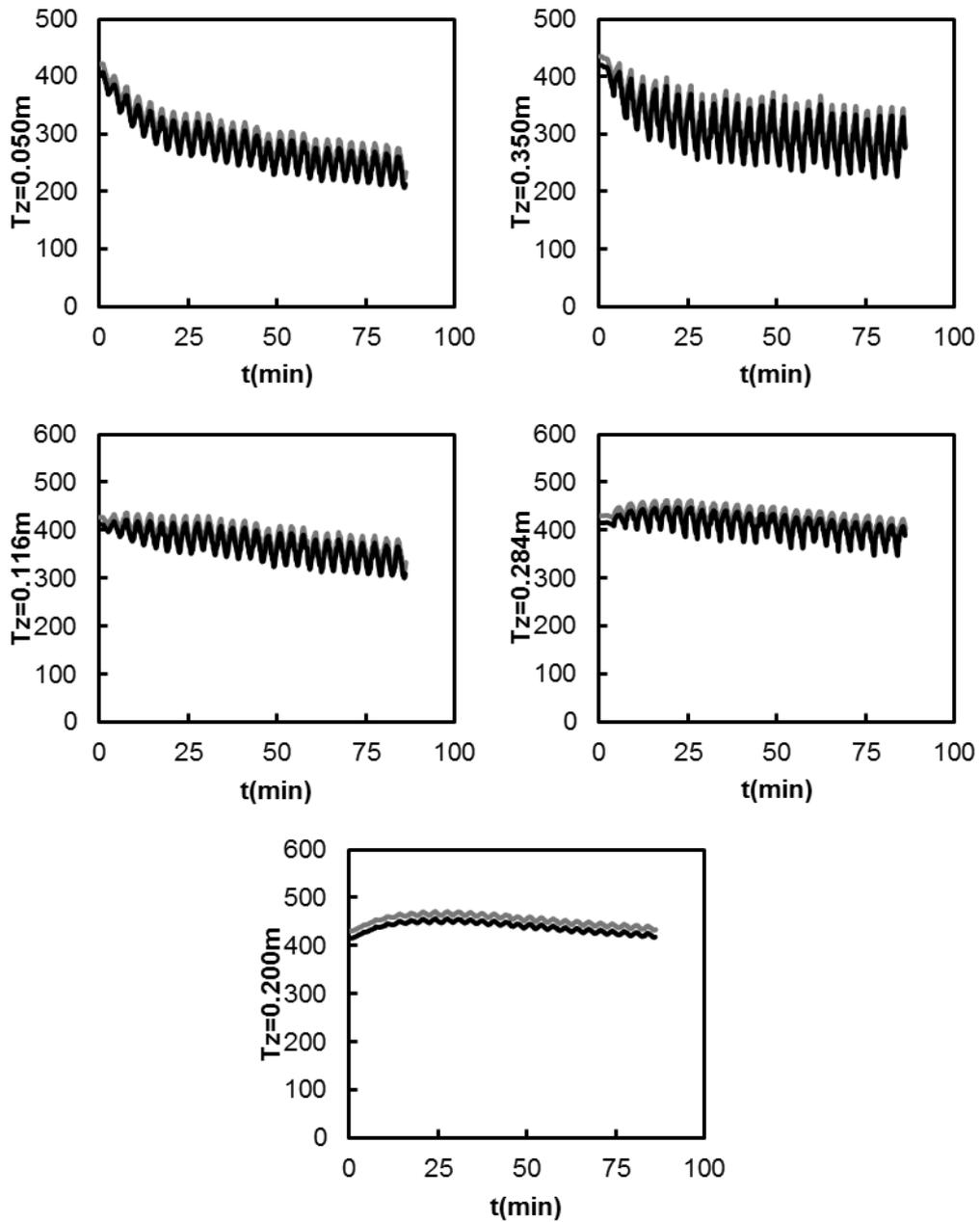


Figura A.119: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=70$.

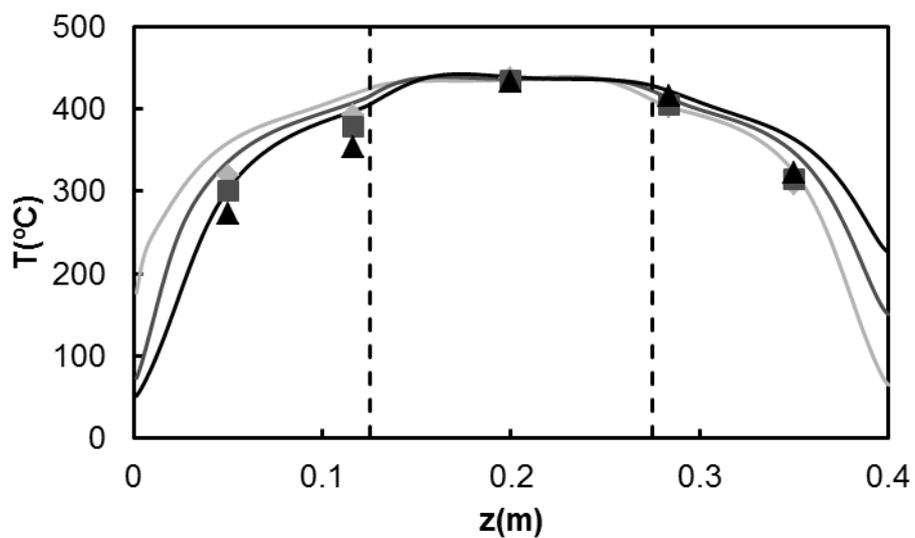


Figura A.120: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

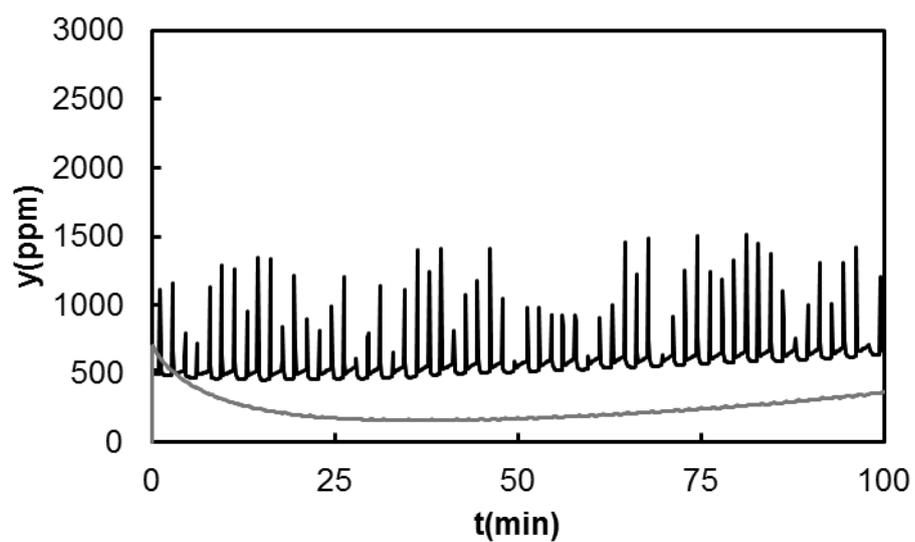


Figura A.121: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=70$.

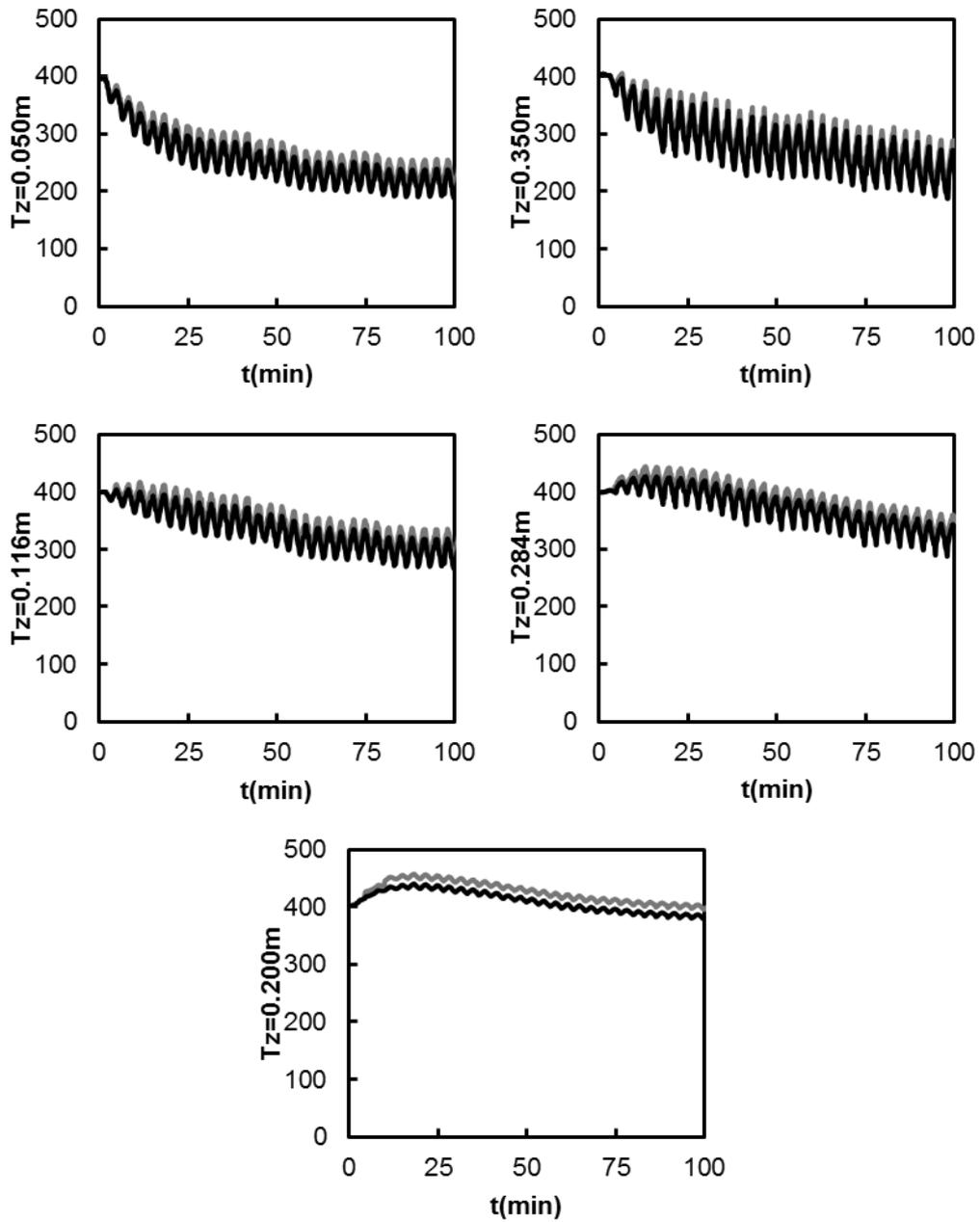


Figura A.122: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=70$.

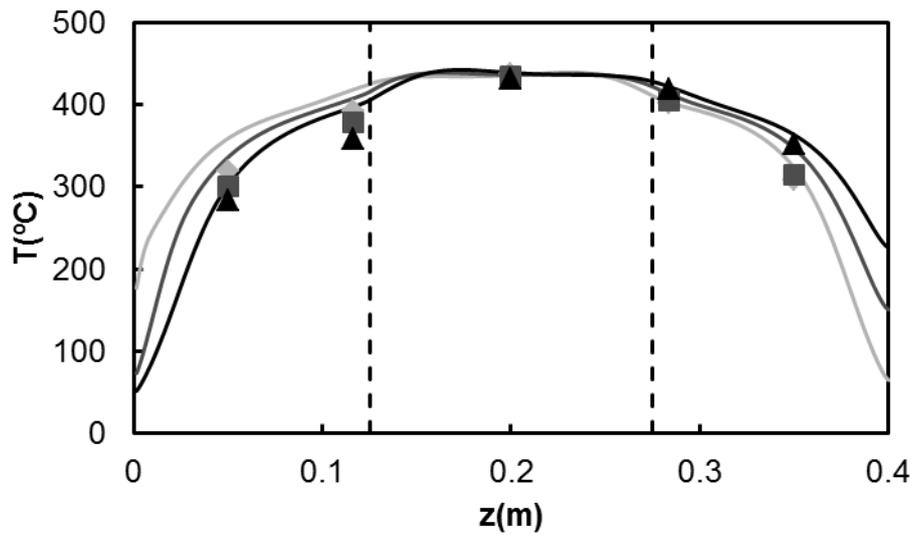


Figura A.123: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=70$.

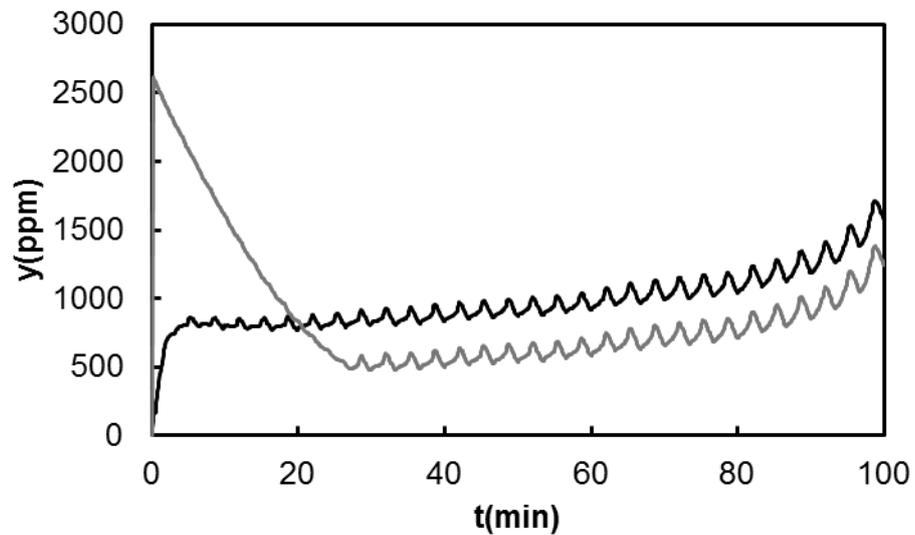


Figura A.124: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 2700$ ppm, $t_{sw} = 100$ s, $RH_{25^\circ C}(\%)=70$.

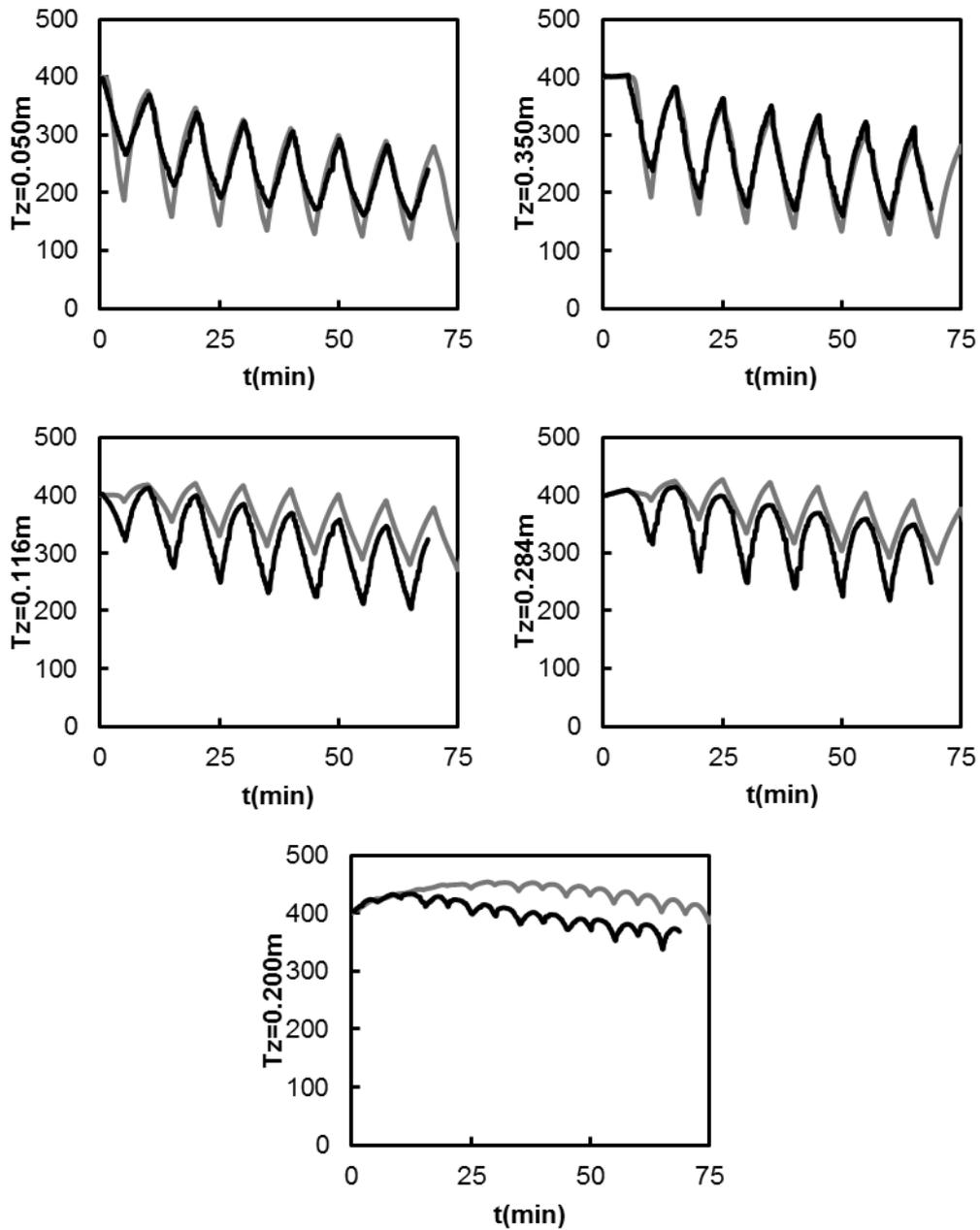


Figura A.125: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 2700 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=75$.

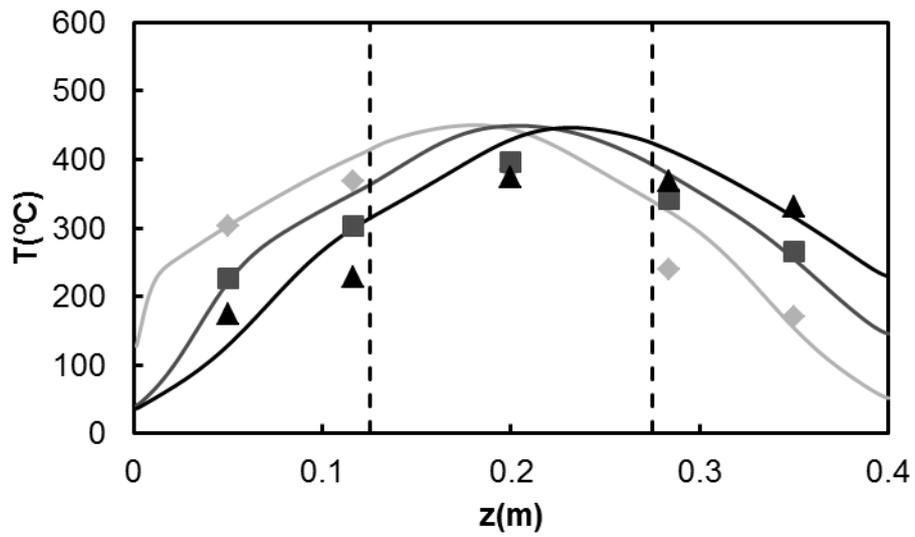


Figura A.126: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 2700 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=75$.

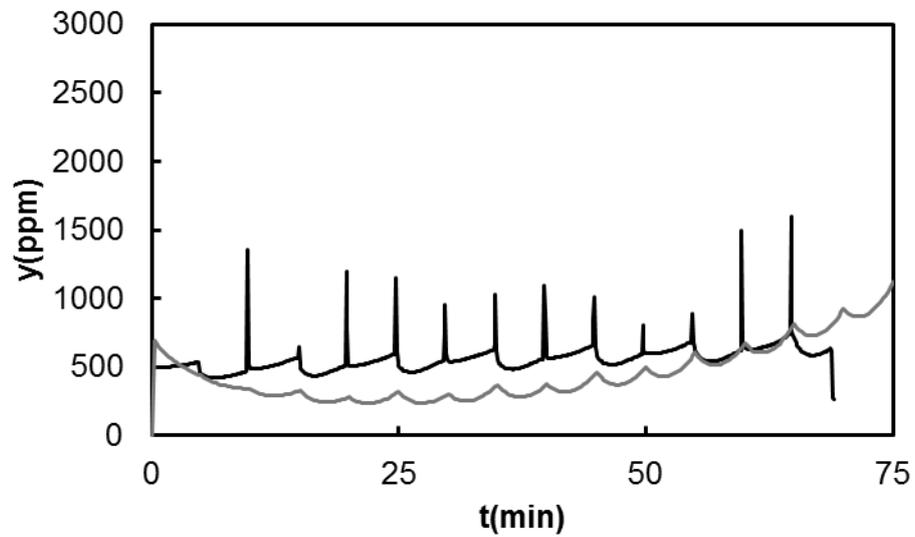


Figura A.127: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 2700 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=75$.

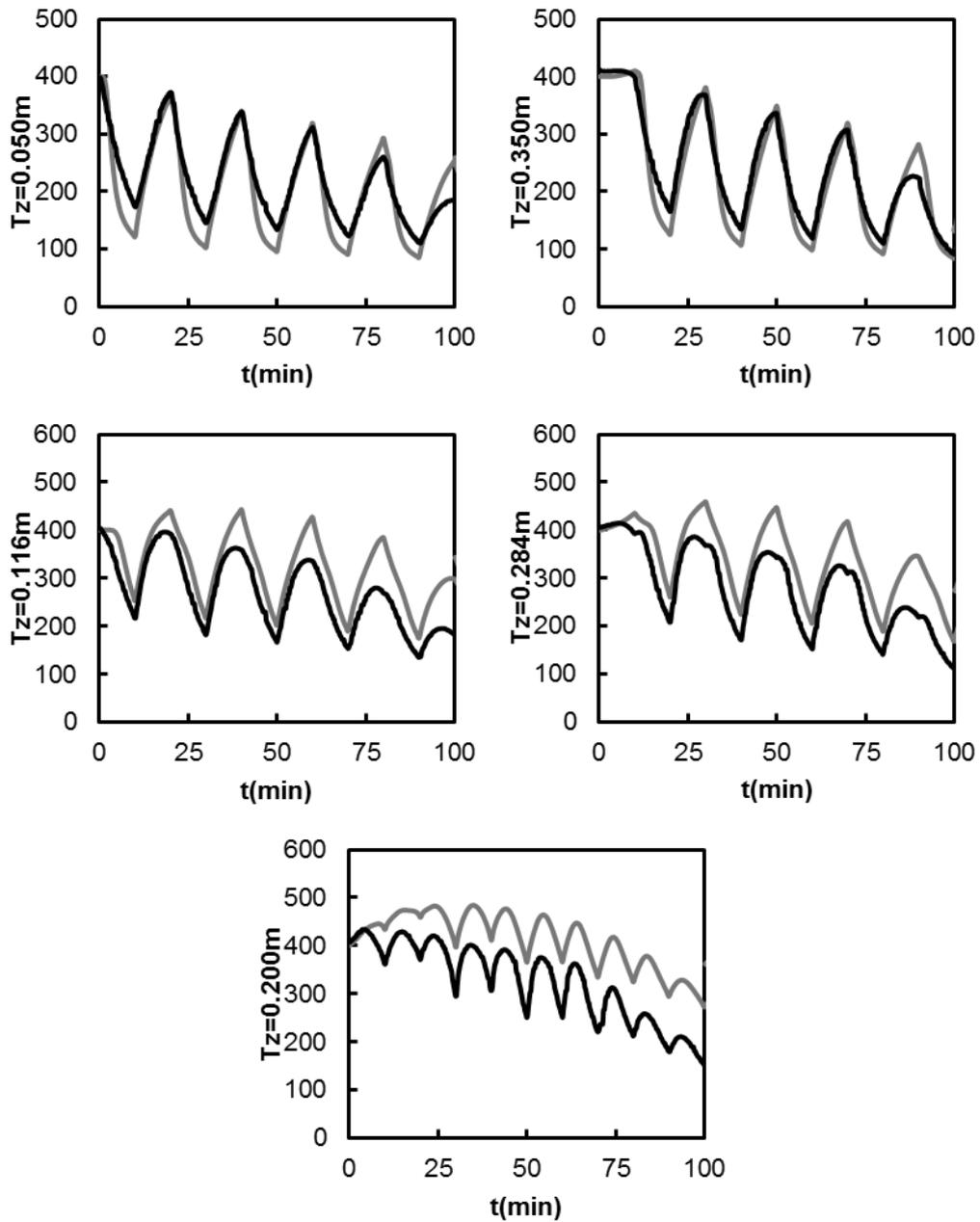


Figura A.128: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 600$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=80$.

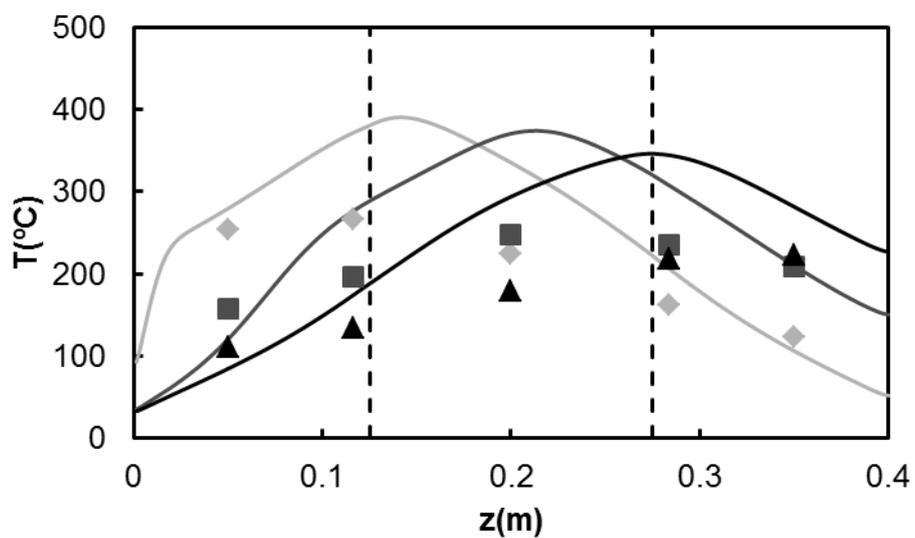


Figura A.129: Perfiles de temperatura en el reactor. (\blacktriangle) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^{\circ}\text{C}}(\%) = 80$.

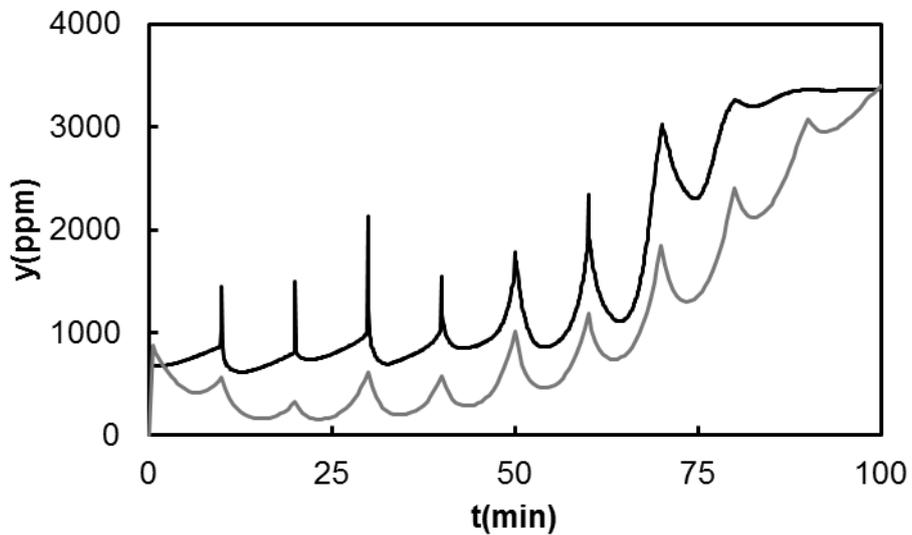


Figura A.130: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 600 \text{ s}$, $\text{RH}_{25^{\circ}\text{C}}(\%) = 80$.

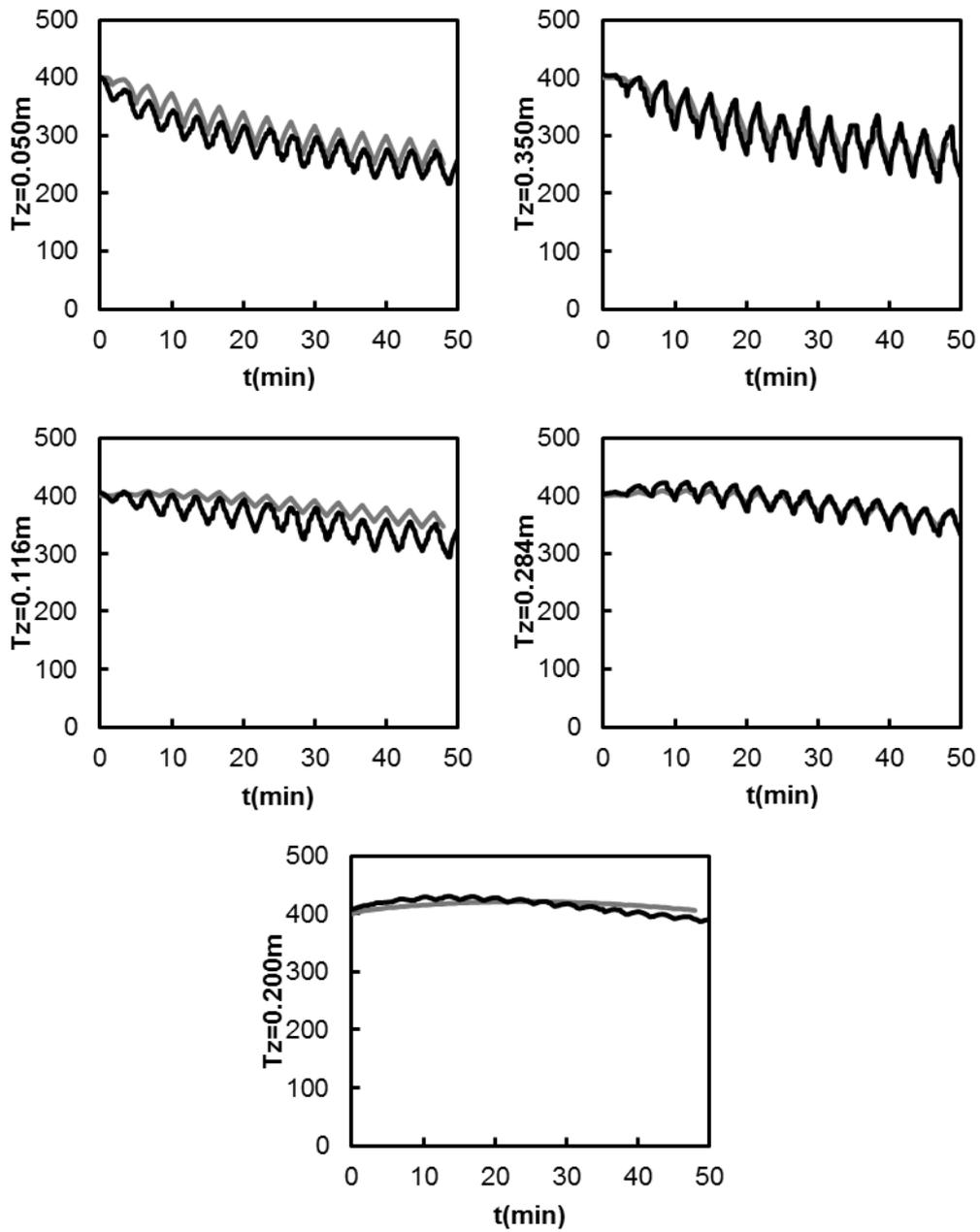


Figura A.131: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

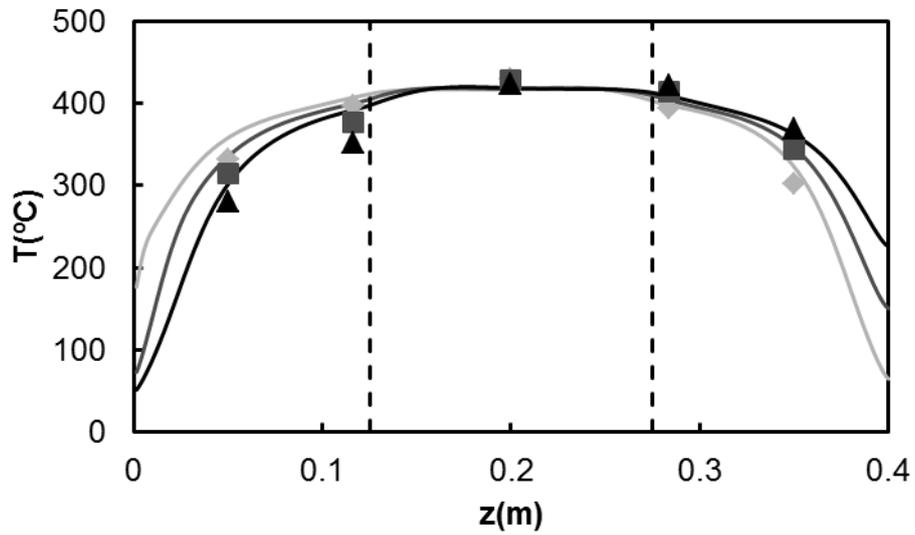


Figura A.132: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

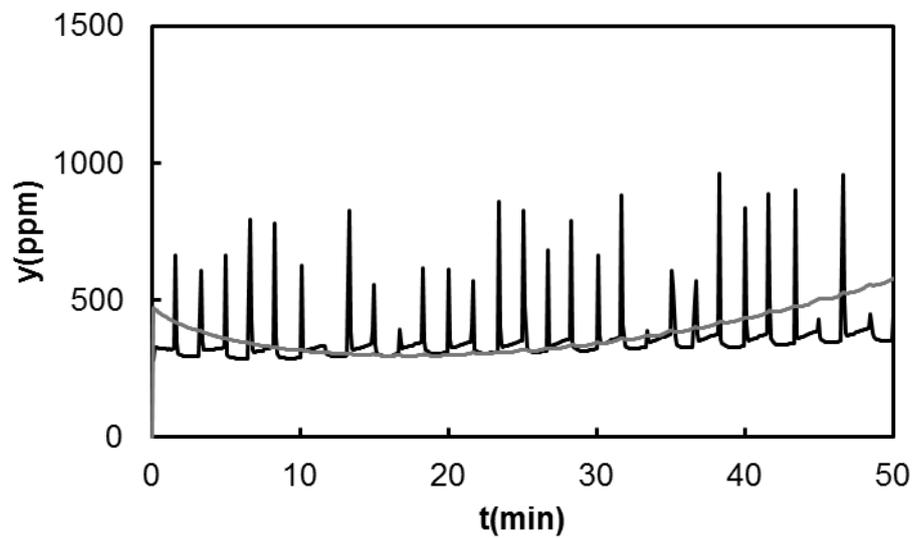


Figura A.133: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 1800 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 300 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%)=70$.

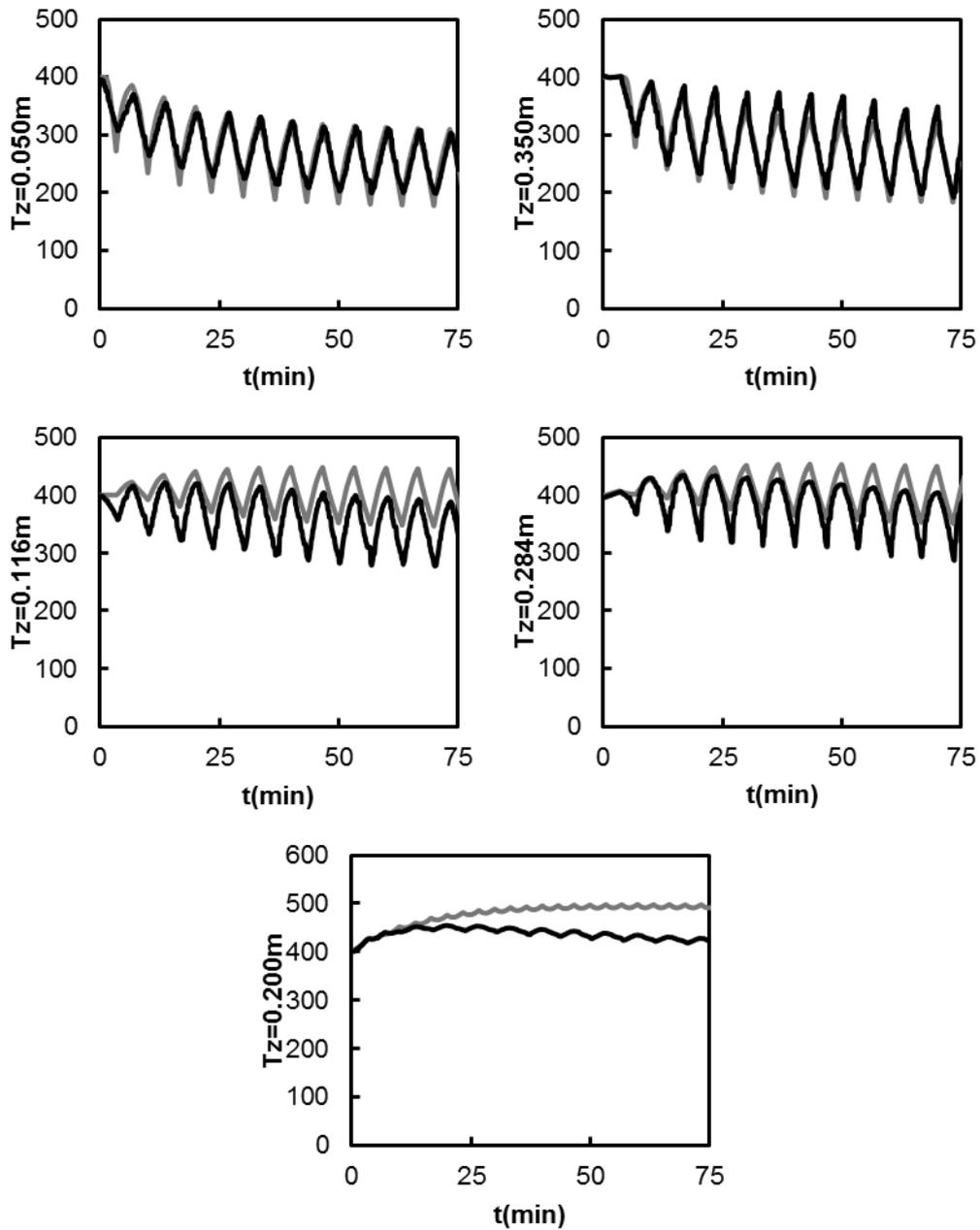


Figura A.134: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 3600 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%) = 80$.

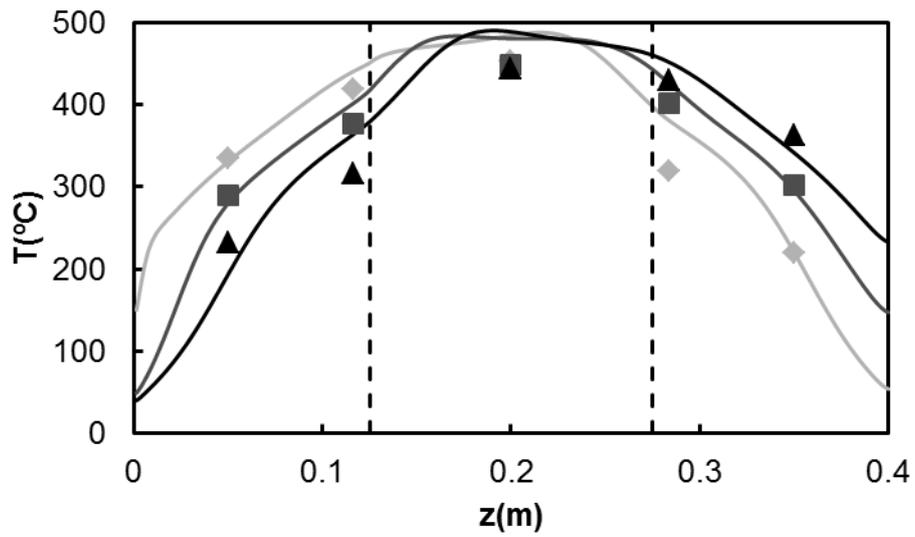


Figura A.135: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^\circ C}(\%) = 80$.

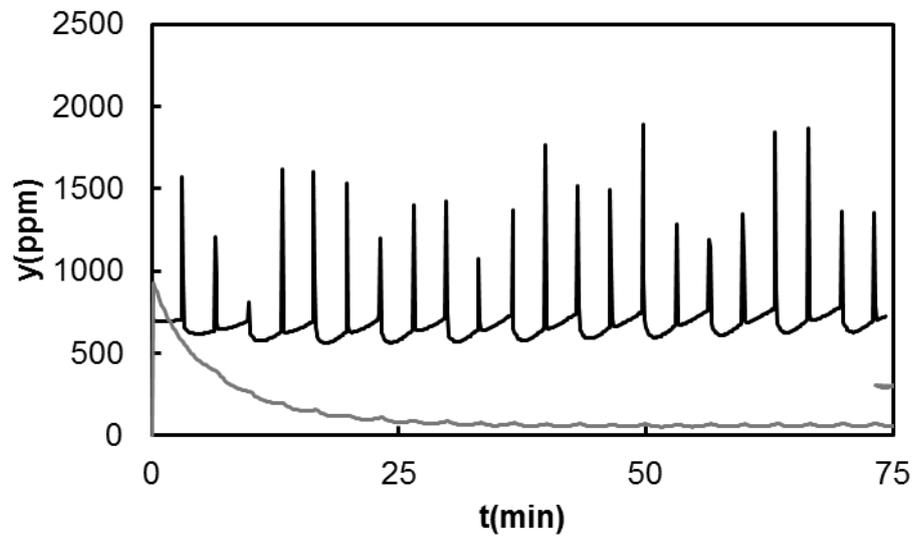


Figura A.136: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 3600$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^\circ C}(\%) = 80$.

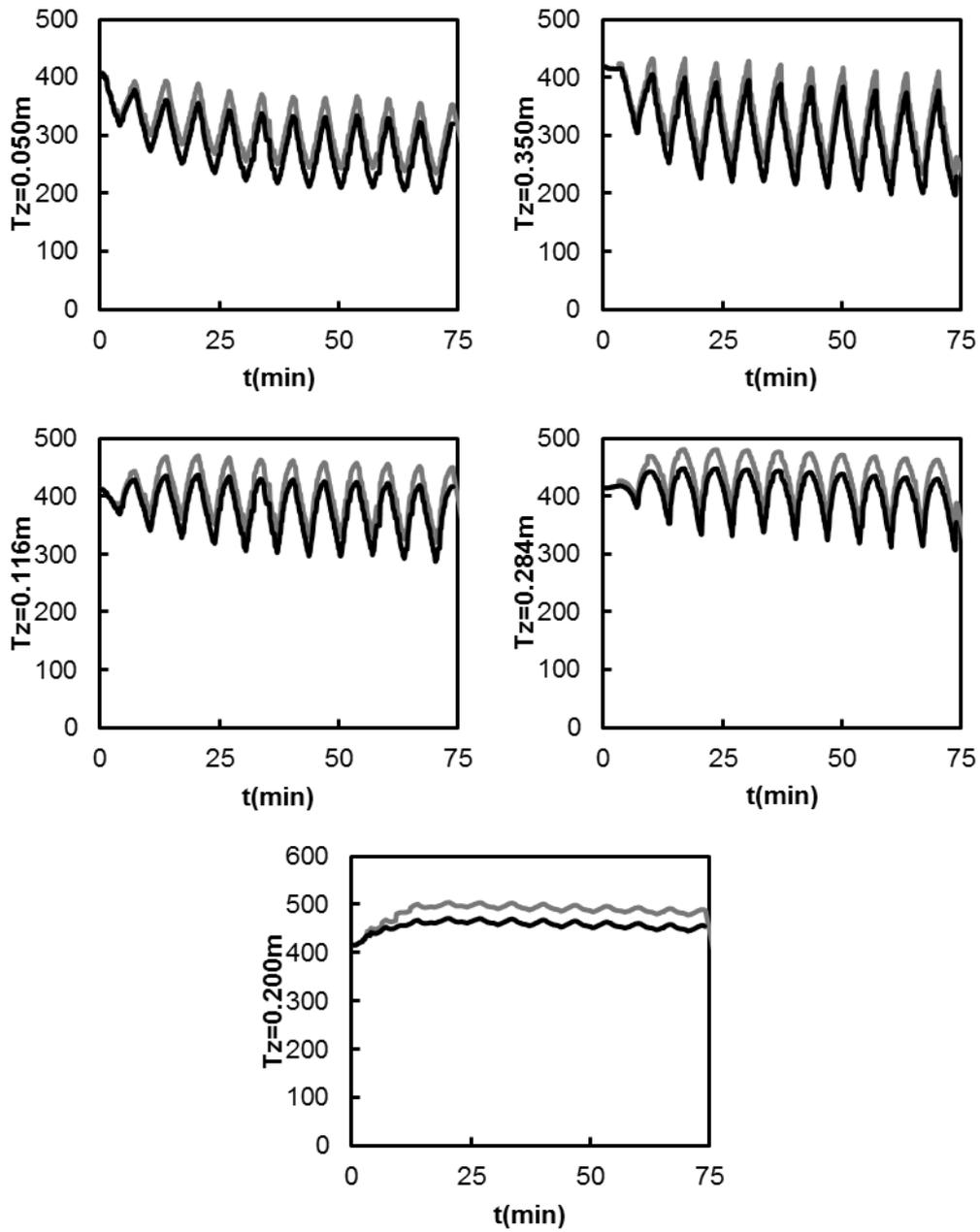


Figura A.137: Evolución de la temperatura. (—) Experimentos, (---) simulaciones.

$Q_{G0} = 15 \text{ NL/min}$, $y_{G0} = 4500 \text{ ppm}$, $t_{sw} = 200 \text{ s}$, $RH_{25^\circ\text{C}}(\%) = 90$.

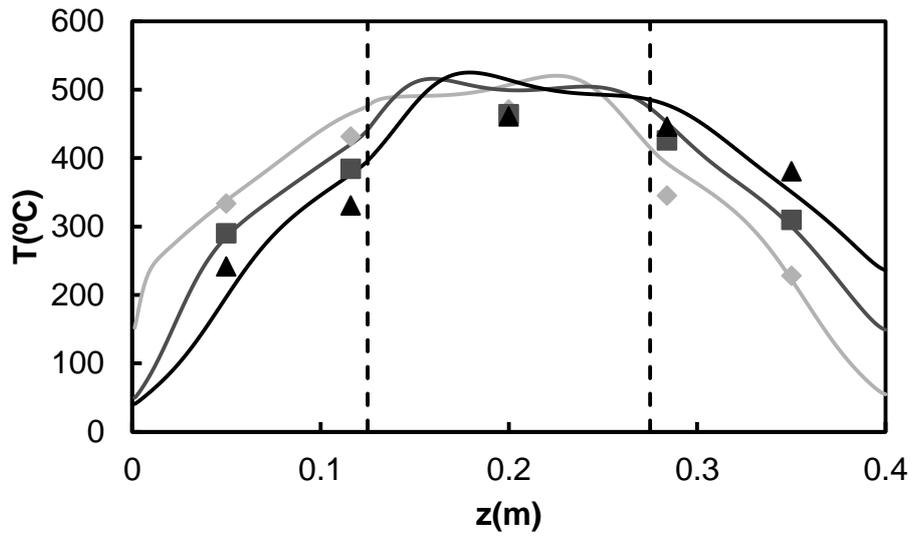


Figura A.138: Perfiles de temperatura en el reactor. (♦) Experimentos, (—) simulaciones.

$Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=90$.

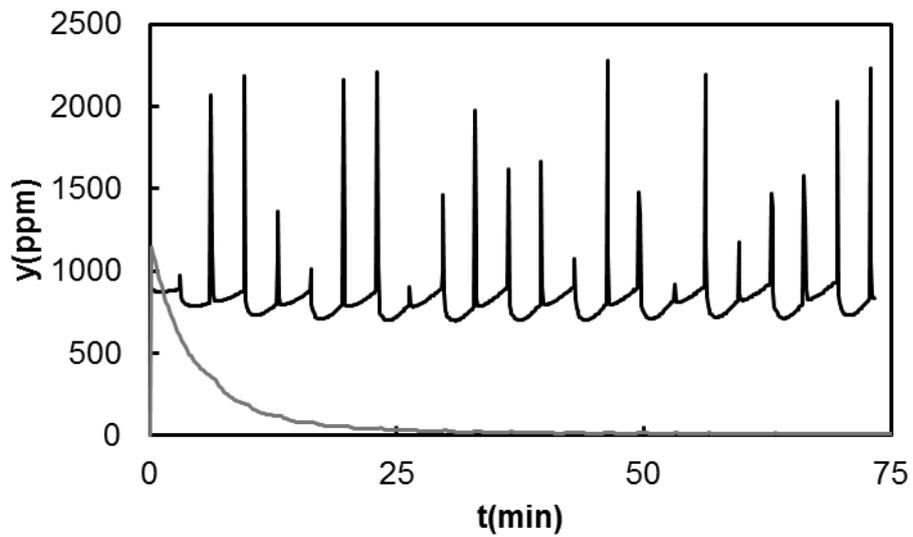


Figura A.139: Perfiles de concentración de metano a la salida. (—) Experimentos, (—) simulaciones. $Q_{G0} = 15$ NL/min, $y_{G0} = 4500$ ppm, $t_{sw} = 200$ s, $RH_{25^{\circ}C}(\%)=90$.

