



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**MODELO TEÓRICO, NUMÉRICO Y
EXPERIMENTAL DE UN PROTOTIPO DE
MICROREACTOR PARA LA METANACIÓN DE
CO₂ COMO ALTERNATIVA DE TECNOLOGÍA
POWER-TO-GAS**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MENCIÓN QUÍMICA

ISMAEL ALEXIS FUENTES PEREIRA

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

CHRISTIAN IHLE BASCUÑÁN

YARKO NIÑO CAMPOS

MARIO TOLEDO TORRES

SANTIAGO DE CHILE

2022

RESUMEN DE LA TESIS PARA
OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCION QUÍMICA
POR: ISMAEL ALEXIS FUENTES PEREIRA
FECHA: 2022
PROF. GUÍA: FRANCISCO GRACIA CAROCA

Modelo teórico, numérico y experimental de un prototipo de microreactor para la metanación de CO₂ como alternativa de tecnología Power-to-Gas

En este trabajo de tesis se demostraron las ventajas de los microreactores para la producción de metano a partir de la hidrogenación de CO₂, se presentaron modelos derivados de la resolución de los fenómenos de transporte para futuras optimizaciones, y un estudio cinético aplicable en la tecnología Power-to-Gas (PtG). La cinética fue modelada experimentalmente en un microreactor catalítico usando un catalizador 12%Ni/Al₂O₃, considerando el balance de cantidad de movimiento y continuidad de especies tridimensional. El microreactor constó de 80 microcanales de dimensiones 0,45x0,15x50 (mm³), y 0,04 (mm) de espesor de catalizador. Se realizaron 60 ensayos experimentales por triplicado en diversas condiciones de flujo volumétrico (110, 130 y 140 mL/min), temperatura (275, 300, 325 y 325°C) y presión parcial de reactivos. Los parámetros cinéticos se ajustaron numéricamente utilizando COMSOL Multiphysics 5.6 y Matlab 2021. Se determinó que un modelo cinético de potencia con un exponente cinético bajo (0,1-0,2) es adecuado para representar una amplia gama de datos experimentales de conversión de CO₂ (hasta 86%) y rendimiento de CH₄ (hasta 86%), y que podría ser útil en aplicaciones de PtG. Se calculó una energía de activación en el rango de 79-97 (kJ/mol).

Además, se propuso un modelo analítico riguroso de velocidad basado en la aplicación del método de la transformada finita de Fourier a la ecuación multidimensional de Navier-Stokes, que, no solo permite obtener perfiles de velocidad precisos tanto en la zona catalítica como hueca dentro de los canales de un microreactor utilizado para la metanación de CO₂, sino que también constituye una herramienta robusta para el futuro escalamiento y optimización de la eficiencia catalítica de este proceso.

Finalmente, los resultados numéricos mostraron una mayor conversión de CO₂ (y H₂) a CH₄ en condiciones donde prevalecían las fuerzas de difusión, mientras que un aumento en el flujo disminuyó la actividad catalítica cuando se consideraron solo las fuerzas de advección. En régimen laminar, las fuerzas difusivas en un microreactor son superiores a las de un reactor convencional debido a su configuración (alta relación superficie/volumen y número de microcanales), lo que representa una ventaja comparativa en la actividad catalítica. Así, esta investigación determinó que el uso de microreactores es una alternativa prometedora para aumentar la conversión de H₂ en CH₄, y así facilitar el almacenamiento de energía renovable e hidrógeno verde en la infraestructura de gas natural.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi profesor guía Dr. Francisco Gracia por su fundamental apoyo en el desarrollo de la presente tesis doctoral. Sus comentarios constructivos, su gran calidad humana y su real interés en mi investigación fueron detonantes para encantarme con el mundo de la investigación. Puedo decir que disfruté mi estadía en el doctorado.

Mi sincero agradecimiento a los profesores Dr. Robert Hayes y Dr. Joseph Mmbaga de la Universidad de Alberta, Canadá, que me recibieron y guiaron con una excelente disposición en la pasantía. El conocimiento y experiencia de ellos fue fundamental para finalizar apropiadamente mi tesis.

Agradezco a la Comisión Evaluadora formada por los profesores Dr. Rodrigo Espinoza, Dr. Christian Ihle, Dr. Yarko Niño y Dr. Mario Toledo, por sus valiosos aportes y comentarios. Agradezco también a los profesores del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Chile, por su nivel de exigencia y disposición en mi formación como profesional y graduado. En especial, agradezco al Dr. Luis Améstica, por haber sido el primero en confiar en mí para realizar clases auxiliares de reactores estando en el primer año de doctorado y siendo nuevo en la Universidad. También a muchas personas, que no alcanzaría a mencionar, que me ayudaron en el desarrollo de la tesis; entre ellas destaco a la Dra. Adriana Blanco y a la secretaria Celinda Inda.

Además, agradezco a mis padres, Marta y Luis, por su constante apoyo y cariño. A mis hermanos Jorge y José Luis, y a gente importante como Manuel. También, y no menos importante, agradezco a Dios.

Finalmente, agradezco el financiamiento a través de la Beca de Doctorado Nacional 2018-21180832 y al proyecto Fondecyt 1201468.

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción.....	1
1.1 Definición del problema.....	2
1.2 Hipótesis.....	5
1.3 Objetivos.....	6
1.4 Revisión de aspectos generales en microreactores.....	7
1.4.1 Introducción y motivación.....	7
1.4.2 Ventajas y características principales.....	8
1.4.3 Tipos de microreactores catalíticos.....	10
1.5 Revisión de recientes estudios en microreactores.....	16
1.6 Revisión de Power to gas.....	20
1.6.1 Introducción y descripción.....	20
1.6.2 Naturaleza dinámica de PtG y condiciones de operación.....	22
1.7 Revisión de metanación de CO₂ en microreactores.....	24
1.7.1 Introducción y motivación.....	24
1.7.2 Catálisis y cinética de la metanación de CO ₂	25
1.7.3 Características de la metanación de CO ₂	30
1.7.4 Aplicabilidad de metanación de CO ₂ en microreactores.....	32
1.8 Modelamiento para un microreactor de canales.....	34
1.8.1 Motivación y referencia en la literatura.....	34
1.8.2 Modelamiento general.....	35
2. Metodología.....	41
2.1 Modelamiento del microreactor.....	42
2.1.1 Modelamiento propuesto.....	42
2.1.2 Métodos de resolución.....	45
2.2 Estudio cinético de la metanación de CO₂.....	48
2.2.1 Propuesta de mecanismos.....	48
2.2.2 Método de estimación de parámetros.....	51
2.2.3 Referencias y recomendaciones para estimación de parámetros cinéticos.....	52

2.2.4 Criterio para la selección de modelos.....	53
2.3 Montaje del sistema experimental.....	54
2.3.1 Criterios para seleccionar un microreactor y su material.....	54
2.3.2 Ejemplos de montajes de microreactores.....	56
2.4 Diseño y matriz experimental.....	59
3. Modelo fluidodinámico.....	63
3.1 Introducción.....	64
3.2 Modelación de velocidad en zona uniforme.....	65
3.2.1 Balance de momentum en estado transiente.....	65
3.2.2 Balance de momentum en estado estacionario.....	73
3.3 Modelación de velocidad en zonas combinadas.....	80
3.3.1 Planteamiento.....	80
3.3.2 Evaluación de primer modelo de zonas combinadas.....	83
3.3.3 Caída de presión longitudinal.....	85
3.3.4 Evaluación del segundo modelo de zonas combinadas.....	87
3.3.5 Comparación de modelo analítico con modelación en COMSOL.....	90
3.3.6 Criterio de aplicación de modelo analítico riguroso.....	91
3.3.7 Comprobación de régimen laminar y flujo desarrollado.....	93
3.4 Conclusiones de modelo fluidodinámico.....	94
3.4.1 Situación zona uniforme.....	94
3.4.2 Situación zonas combinadas.....	95
4. Potencialidad de microreactores.....	97
4.1 Introducción.....	98
4.2 Difusión y advección másica.....	99
4.2.1 Comparación entre efectos difusivos y advectivos másicos en metanación de CO ₂	99
4.2.2 Ventajas de microreactores respecto a reactores convencionales en conversión.....	105
4.3 Difusión y advección de calor.....	108

4.3.1 Modelación analítica de la difusión de calor.....	108
4.3.2 Ventaja de la intensificación de procesos en la transferencia de calor.....	114
4.4 Conclusiones de potencialidad de microreactores.....	119
4.4.1 Difusión y advección másica.....	119
4.4.2 Difusión y advección de calor.....	120
5. Modelación cinética en microreactor.....	122
5.1 Introducción.....	123
5.2 Descripción experimental y computacional.....	124
5.3 Ajuste de parámetros cinéticos y evaluación de modelo cinético.....	126
5.4 Escalabilidad del proceso.....	132
5.5 Conclusiones de modelación cinética.....	134
6. Conclusiones generales y trabajo futuro.....	135
6.1 Conclusiones sobre objetivos.....	136
6.2 Conclusiones sobre hipótesis.....	138
6.3 Sugerencias de trabajo futuro.....	139
7. Bibliografía.....	140
Anexos.....	151
Anexo A Producciones generadas de esta investigación.....	152
Anexo B Modelo fluidodinámico.....	154
Anexo B.1 Modelación de velocidad en zona uniforme.....	154
Anexo B.2 Modelación de velocidad en zonas combinadas.....	170
Anexo C Potencialidad de microreactores.....	182
Anexo C.1 Difusión y advección másica.....	182
Anexo C.2 Difusión y advección de calor.....	187
Anexo D Modelación cinética en microreactor.....	195
Anexo D.1 Ejemplo de cálculo de ajuste.....	195
Anexo D.2 Ejemplo de cálculo de energía de activación.....	196
Anexo D.3 Implementación general de modelación en COMSOL.....	197

Índice de figuras y tablas

Índice de figuras

<i>Figura 1.1:</i> Ejemplo de microcanal.....	7
<i>Figura 1.2:</i> Inspiración en el uso de capilares en la naturaleza.....	8
<i>Figura 1.3:</i> Clasificación de microreactores catalíticos heterogéneos.....	11
<i>Figura 1.4:</i> Periodo de carga/descarga y capacidad de almacenamiento de sistemas de almacenamiento de electricidad.....	20
<i>Figura 1.5:</i> Ruta en Europa para lograr la disminución de CO_2	21
<i>Figura 1.6:</i> Concepto de PtG.....	22
<i>Figura 1.7:</i> Rutas propuestas más comunes en metanación de CO_2	27
<i>Figura 1.8:</i> Situación física a modelar. Microreactor con pared revestida.....	36
<i>Figura 2.1:</i> Mallado de sistema a modelar (zona catalítica y gaseosa).....	47
<i>Figura 2.2:</i> Ejemplo de microreactor de acero inoxidable desmontado.....	56
<i>Figura 2.3:</i> Ejemplo de diagrama de microreactor.....	57
<i>Figura 2.4:</i> Microreactor utilizado por Chiuta.....	58
<i>Figura 2.5:</i> Diagrama del interior del microreactor.....	59
<i>Figura 2.6:</i> Montaje experimental de ensayos cinéticos.....	60
<i>Figura 2.7:</i> Microreactor adquirido.....	60
<i>Figura 3.1:</i> Diagrama de microcanal a modelar.....	64
<i>Figura 3.2:</i> Perfil de velocidad a distintos tiempos para $\varepsilon = 0,5, K = 0,001 (mm^2)$. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$. Sumatorio doble.....	67
<i>Figura 3.3:</i> Perfil de velocidad a distintos tiempos para $\varepsilon = 0,5, K \rightarrow \infty (mm^2)$. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$. Sumatorio doble.....	68
<i>Figura 3.4:</i> Perfil de velocidad a distintos tiempos para $\varepsilon = 1,0, K \rightarrow \infty (mm^2)$. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$. Sumatorio doble.....	69
<i>Figura 3.5:</i> Velocidades máximas en el tiempo para casos en estudio, mediante método analítico y numérico. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$	72
<i>Figura 3.6:</i> Perfil de velocidad para casos en estudio. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$,	

$\Delta P = 1,0(kPa)$. Método analítico sumatorio simple.....	75
<i>Figura 3.7:</i> Caída de presión en función del flujo volumétrico del gas para casos en estudio. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$. 80 microcanales.....	77
<i>Figura 3.8:</i> Perfil de velocidad para casos en estudio. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $F = 50(mL/min)$. 80 microcanales.....	78
<i>Figura 3.9:</i> Perfil de velocidad para casos en estudio. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$. 0,04 (mm) espesor catalizador.....	84
<i>Figura 3.10:</i> Caída de presión en función del flujo volumétrico del gas. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$. 0,04 (mm) espesor cat. 80 microcanales.....	86
<i>Figura 3.11:</i> Perfil de velocidad para casos en estudio. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $F = 50(mL/min)$. 0,04 (mm) espesor cat. 80 microcanales.....	88
<i>Figura 3.12:</i> Comparación de modelo analítico con COMSOL.....	91
<i>Figura 3.13:</i> Comportamiento de porcentaje de flujo en zona hueca respecto a ϵ y K ...92	
<i>Figura 4.1:</i> Conversiones de CO_2 por fuerzas difusivas versus fuerzas advectivas.....	104
<i>Figura 4.2:</i> Razón ξ mínima respecto a dimensiones y número de microcanales.....	106
<i>Figura 4.3:</i> Temperaturas mínimas en el tiempo, mediante modelación bidimensional y tridimensional considerando dominio de difusión.....	110
<i>Figura 4.4:</i> Temperaturas mínimas en el tiempo, mediante método analítico y numérico (dominio difusión de calor).....	112
<i>Figura 4.5:</i> Perfil de temperaturas en el dominio, $H_2/CO_2 = 4$, considerando coef. de difusión variable y constante y el dominio de la difusión de calor....	112
<i>Figura 4.6:</i> Comparación de propiedades variables (COMSOL) y constantes (modelo) a diferentes temperaturas.....	113
<i>Figura 4.7:</i> Comparación de modelo analítico con COMSOL.....	114
<i>Figura 4.8:</i> Efecto del escalamiento en el tiempo en alcanzar el estado estacionario en presencia de fuerzas advectivas.....	116
<i>Figura 4.9:</i> Efecto del escalamiento en las temperaturas estacionarias en presencia de fuerzas advectivas.....	118
<i>Figura 5.1:</i> Relación entre energía de activación y exponente cinético.....	128

<i>Figura 5.2:</i> Relación entre constante preexponencial y exponente cinético.....	128
<i>Figura 5.3:</i> Comparación de conversión CO_2 experimental versus de modelo en función de la temperatura.....	129
<i>Figura 5.4:</i> Comparación de rendimiento de CH_4 experimental versus de modelo en función de la temperatura.....	129
<i>Figura 5.5:</i> Efecto de n en la estimación de la velocidad de reacción en la salida de la reacción a $130(mL/min)$	130
<i>Figura 5.6:</i> Parity plot de la conversión modelada respecto a la experimental a un flujo de $110(mL/min)$	131
<i>Figura 5.7:</i> Parity plot de la conversión modelada respecto a la experimental a un flujo de $140(mL/min)$	131
<i>Figura A.1:</i> Gráfico de Arrhenius a $n = 0,16$ en modelo cinético de potencia.....	197
<i>Figura A.2:</i> Implementación de la geometría del microreactor en COMSOL.....	197
<i>Figura A.3:</i> Implementación de parámetros constantes en COMSOL.....	198
<i>Figura A.4:</i> Implementación de parámetros variables en COMSOL.....	198
<i>Figura A.5:</i> Implementación de variables en COMSOL.....	199
<i>Figura A.6:</i> Implementación de módulo “Transport of Diluted Species” en COMSOL.....	200
<i>Figura A.7:</i> Implementación de módulo “Free and Porous Media Flow” en COMSOL.....	201
<i>Figura A.8:</i> Implementación de módulo “Chemistry” en COMSOL.....	202
<i>Figura A.9:</i> Implementación de módulo “Mesh” en COMSOL.....	202

Índice de tablas

<i>Tabla 1.1:</i> Mecanismo general de metanación de CO y de water gas shift inversa.....	27
<i>Tabla 1.2:</i> Mecanismo general de metanación de CO_2 con formación de CO	27
<i>Tabla 2.1:</i> Ecuaciones de balance de momentum en microreactor catalítico.....	42
<i>Tabla 2.2:</i> Ecuaciones de balance de calor en microreactor catalítico.....	42
<i>Tabla 2.3:</i> Ecuaciones de continuidad de especies en microreactor catalítico.....	43
<i>Tabla 2.4:</i> Condiciones iniciales en microreactor catalítico.....	43
<i>Tabla 2.5:</i> Propiedades termodinámicas y de transporte.....	44
<i>Tabla 2.6:</i> Números adimensionales relevantes en la modelación en estudio.....	45
<i>Tabla 2.7:</i> Mecanismo general de metanación de CO_2 con formación de CO	48
<i>Tabla 2.8:</i> Set de mecanismos para la metanación de CO_2	49
<i>Tabla 2.9:</i> Modelos cinéticos de metanación de CO_2	50
<i>Tabla 2.10:</i> Principales materiales de microreactores: Ventajas y desventajas.....	54
<i>Tabla 2.11:</i> Comparación de propiedades térmicas entre aleaciones metálicas.....	55
<i>Tabla 2.12:</i> Referencias de microreactores en literatura construidos por Fraunhofer ICT - IMM.....	57
<i>Tabla 2.13:</i> Matriz experimental de ensayos cinético.....	61
<i>Tabla 3.1:</i> Aproximación de velocidad máxima del gas a $t = 1,0(ms)$ en los 3 casos a evaluar, en función del número de sumandos del sumatorio doble.....	66
<i>Tabla 3.2:</i> Aproximación de velocidad estacionaria máxima del gas en los 3 casos a evaluar, en función del número de sumandos del sumatorio simple.....	75
<i>Tabla 4.1:</i> Valores de viscosidad, densidad, coeficiente de difusión y coeficiente de difusión efectiva de $H_2/CO_2 = 4$ respecto a la temperatura.....	101
<i>Tabla 4.2:</i> Relaciones entre conversión de CO_2 a CO y conversión de CO a CH_4 respecto a las fracciones molares en la corriente de salida y razón γ de entrada.....	102
<i>Tabla 4.3:</i> Composición de metano en la salida de acuerdo con la fuerza dominante:	

Difusiva o advectiva.....	104
<i>Tabla 5.1:</i> Evaluación de ajustes en el modelo.....	127
<i>Tabla 5.2:</i> Evaluación de bases de diseño preliminares para producir 1,0(m ³ /h) de metano.....	133
<i>Tabla A.1:</i> Número de Weisz-Prater con respecto a la temperatura cuando las fuerzas difusivas son dominantes.....	183
<i>Tabla A.2:</i> Set de datos experimentales a un flujo y temperatura fija.....	195
<i>Tabla A.3:</i> Comparación entre conversiones experimentales y del modelo cinético...	195
<i>Tabla A.4:</i> Constantes cinéticas del modelo de potencia a $n = 0,16$	196

Nomenclatura

a : Ancho de microcanal, mm.

a_c : Ancho crítico de microcanal, mm.

AIC_C : Criterio de Información de Akaike, adimensional.

b : Altura de microcanal, mm.

c : Espesor de zona catalítica, mm.

C_i : Concentración de componente gaseoso i ($i = \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$), mol/m³.

C_p : Capacidad calorífica a presión constante, J/kg/K.

d_H : Diámetro hidráulico, mm.

D_{ef} : Difusividad efectiva, m²/s.

E_a : Energía de activación, kJ/mol.

F : Flujo volumétrico total en entrada a microreactor, mL/min.

$GHSV$: Velocidad espacial del gas por hora, L/h/g_{cat}.

k : Conductividad térmica, W/m/K.

k : Constante de reacción, mol/m³s·Pa⁻⁵ⁿ.

K : Permeabilidad en zona catalítica, mm².

K_{eq} : Constante de equilibrio termodinámico, adimensional.

L : Largo de microcanal, mm.

m : Número de términos en el eje y de la solución analítica, adimensional.

M_{mix} : Masa molar promedio de la mezcla gaseosa, g/mol.

n : Exponente cinético en modelo de potencia, adimensional.

n : Número de términos en el eje x de la solución analítica, adimensional.

n_e : Número de experimentos, adimensional.

n_p : Número de parámetros, adimensional.

N : Número de microcanales, adimensional.

p : Número de términos en el eje z de la solución analítica, adimensional.

P_0 : Presión a la entrada del microreactor, Pa.

P_L : Presión a la salida del microreactor, Pa.

ΔP : Caída de presión en eje longitudinal (z), Pa.

Pe : Número de Péclet, adimensional.

Pe_m : Número de Péclet en un microreactor, adimensional.

Pe_r : Número de Péclet en un reactor convencional, adimensional.

R : Constante de gases ideales, J/mol/K.
 R_i : Velocidad de reacción de componente i ($i = \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$), mol/m³s.
 Re : Número de Reynolds, adimensional.
 RSS : Suma de cuadrados residuales, adimensional.
 S : Parámetro de flujo volumétrico en zona catalítica, m⁴/Pa·s.
 t : Tiempo, s.
 T : Temperatura, K.
 v_z : Velocidad de mezcla gaseosa, m/s.
 v_{z1} : Velocidad de mezcla gaseosa en zona catalítica, m/s.
 v_{z2} : Velocidad de mezcla gaseosa en zona hueca, m/s.
 x : Conversión de CO₂, adimensional.
 y_i : Fracción molar de componente i ($i = \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$), adimensional.

Símbolos griegos

γ : Razón molar H₂/CO₂ en la entrada, adimensional.
 ε : Porosidad en zona catalítica, adimensional.
 θ : Temperatura adimensional, adimensional.
 μ : Viscosidad dinámica del gas, Pa·s.
 ξ : Razón de números de Péclet, adimensional.
 ρ : Densidad del gas, kg/m³.
 ϕ : Fracción del gas que pasa a través de la zona hueca, adimensional.
 ψ : Parámetro en el modelo de presión, m⁴/Pa·s.
 ω_i : Fracción másica de componente i ($i = \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$), adimensional.

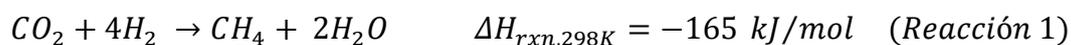
Capítulo I

Introducción

1. Introducción

1.1 Definición del problema

En la conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de 2015 (COP21) se acordó reducir las emisiones de gases de efecto invernadero para mantener el aumento de temperatura global inferior a 2 K ; para ello, las emisiones de CO_2 debido a actividad humana deben reducirse drásticamente [Lefebvre et al., 2020], o bien, convertir dicho CO_2 en productos químicos valorizables [Jalama, 2017], por ejemplo, a través de la reacción de metanación de CO_2 (Reacción 1) para la producción de gas natural sintético (SNG) [Kopyscinski et al., 2010].



Por otro lado, el crecimiento exponencial de energía renovable en los últimos años ha dado lugar a un problema de almacenamiento de energía, requerido por la naturaleza discontinua de las principales fuentes de energía renovables, como la eólica o solar. Una estrategia para almacenar energía renovable es el concepto de “Power-to-gas” PtG, que se refiere a que la electricidad excedente de dichas fuentes se puede transformar en energía química almacenable. Este proceso utiliza dicha energía eléctrica excedente para realizar la electrólisis de H_2O y producir así H_2 , el que reacciona con el CO_2 formando metano renovable (SNG), el que puede ser conectado a las redes de gas natural [Luo et al., 2018; Moiola et al., 2019; Lefebvre et al., 2020]. Este H_2O podría obtenerse del producto de la metanación de CO_2 , conformando así un sistema integrado. Mientras que los reactores de lecho fijo están diseñados para un funcionamiento continuo, PtG exige una operación dinámica intermitente (arranque-parada) por lo que los reactores necesitan tiempos de respuesta rápidos. En vista de esto, los reactores de lecho fijo no se ajustan a estos requisitos básicos ya que el tiempo de arranque en frío y la estabilización del sistema son del orden de horas. Además, la reacción de metanación altamente exotérmica requiere una eliminación de calor rápida y eficiente para evitar arranques de temperaturas, y así evitar la desactivación del catalizador debido al estrés térmico y para evitar limitaciones en el rendimiento de metano causado por el acercamiento al equilibrio termodinámico [Chiuta et al., 2017; Luo et al., 2018]. Si bien, existe una diversidad de formas de eliminar el calor, estas son difíciles de

implementar en la operación dinámica. Por otro lado, es necesario mantener/controlar que las temperaturas de reacción sean superiores a 200°C , para evitar la formación de carbonilo de Ni (altamente tóxico), y que sean temperaturas inferiores a 550°C , para evitar la desactivación del catalizador por sinterización o formación de carbono [Shaaf *et al.*, 2014]. Por lo tanto, es necesario seleccionar una tecnología de reactor adecuada para satisfacer los requisitos operativos de PtG.

Una alternativa son los microreactores, que presentan altas velocidades de transferencia de calor y masa debido a sus diminutos canales que dan lugar a cortos trayectos de difusión [Chiuta *et al.*, 2017]. Estos han recibido gran atención últimamente, debido a su potencial para la intensificación de los procesos químicos, y han sido estudiados en operaciones de transferencia de calor y masa; tales como destilación, absorción, extracción y reacción química. Su principal ventaja respecto a los reactores convencionales es su alta razón superficie/volumen, que permite una alta transferencia de calor y masa [Soares *et al.*, 2016]. Así, en el contexto de PtG, es más probable que los microreactores ofrezcan mayor rendimiento catalítico a través de una mayor capacidad de conversión de H_2 a CH_4 , tiempos de respuesta más cortos [Jovanovic *et al.*, 2021; Chiuta *et al.*, 2017] y condiciones de isothermicidad [Suerz *et al.*, 2021].

Por otro lado, la naturaleza intermitente de las fuentes de energía renovable produce fluctuaciones en el flujo de hidrógeno en la salida de un electrolizador. Si el electrolizador está directamente acoplado a un microreactor de metanación sin una reserva de almacenamiento de H_2 , dicho microreactor también operará de forma dinámica [Kreitz *et al.*, 2019]. Por lo tanto, son necesarios estudios dinámicos en microreactores de metanación. Además, la mayoría de los modelos cinéticos de literatura se desarrollan a bajas conversiones de CO_2 ($< 10\%$), por lo que no se puede derivar información valiosa de estos modelos para condiciones de interés industrial para aplicaciones PtG [Visconti *et al.*, 2018]. Por otro lado, se ha demostrado que los microreactores de pared recubierta son herramientas sólidas para el estudio cinético intrínseco, debido a que la delgada capa minimiza la resistencia a la transferencia de masa interna en los poros del catalizador [Suerz *et al.*, 2021]. Los microreactores son excelentes plataformas para monitorear el impacto de la dinámica de fluidos y la transferencia de masa en las velocidades cinéticas debido a la geometría de microescala simple, el régimen de flujo laminar y el control preciso sobre las condiciones del proceso [Maleki *et al.*, 2021].

Para el diseño y optimización de los procesos de metanación se recomienda un trabajo detallado de modelación y simulación experimental y numérica, que considere amplios rangos de temperatura. Sin embargo, una escasa cantidad de estudios cinéticos considera estos rangos que prevalecen en las aplicaciones modernas de metanación con operación dinámica [*Rönsch et al., 2016a*].

Así, se considera que no existe suficiente investigación sobre metanación de CO_2 en reactores de microcanales para extensión a aplicaciones PtG [*Chiuta et al., 2017*]. Hasta el momento (año 2022), no se han encontrado en la literatura estudios dinámicos ni que demuestren las potencialidades de los microreactores de pared recubierta en la metanación de CO_2 . Son necesarias investigaciones que demuestren las ventajas de estos microreactores, que presenten modelos derivados de la resolución de los fenómenos de transporte para futuras optimizaciones, estudios cinéticos con catalizadores más económicos y aplicables en el contexto de PtG, entre otros aspectos.

1.2 Hipótesis

El uso de microreactores catalíticos para la hidrogenación de dióxido de carbono permitirá mejorar la conversión a metano y disminuir sus tiempos de respuesta en el marco de la tecnología Power-to-Gas, respecto a los tradicionales reactores catalíticos empacados. La modelación física y numérica, en conjunto con la validación experimental de la conversión a metano y tiempos de respuestas de la metanación de CO_2 en microreactores catalíticos de *Ni*, permitirá validar las ventajas del uso de dichos sistemas en la tecnología Power-to-gas.

1.3 Objetivos

Objetivo general

- Montar, modelar físicamente y simular numéricamente un prototipo de microreactor catalítico, que contenga Níquel como componente activo, para la producción de metano a partir de la hidrogenación de CO_2 , y estudiar su aplicabilidad en la tecnología Power-to-gas.

Objetivos específicos

- Modelar físicamente y simular numéricamente los balances de momentum, calor y materia en las distintas zonas asociadas a un microreactor catalítico de metanación de CO_2 , considerando condiciones de estado transiente y estacionario.
- Montar un microreactor que contenga en sus paredes internas una capa de catalizador soportado de Níquel para lograr la metanación de CO_2 .
- Realizar estudios cinéticos experimentales y numéricos para determinar el efecto del flujo volumétrico, presión de reactivos y temperatura sobre el rendimiento catalítico del microreactor.
- Proponer parámetros cinéticos para la metanación de CO_2 a partir del ajuste numérico a datos experimentales.
- Analizar la aplicabilidad de microreactores catalíticos a la tecnología Power-to-gas.

1.4 Revisión de aspectos generales en microreactores

1.4.1 Introducción y motivación

En las últimas dos décadas, la tecnología de microreactores ha evolucionado para convertirse en un componente crucial en el desarrollo de la intensificación de procesos. Los microreactores han ayudado a minimizar el consumo de reactivos y el desperdicio de energía debido a sus pequeñas dimensiones, que en la mayoría de los casos no superan 1 mm en al menos una dimensión (Figura 1.1). El pequeño volumen de los microreactores permite un manejo seguro incluso de reacciones peligrosas o altamente exotérmicas, al mismo tiempo que facilita la detección rápida y fácil de parámetros. Como consecuencia del pequeño tamaño, la proporción de área superficial respecto al volumen es mucho más alta que en los reactores convencionales. Esto a su vez afecta otras propiedades como el régimen de flujo, y la transferencia de masa y calor. Debido a que la alta presión y temperatura pueden manejarse más fácilmente a una escala muy pequeña, los microreactores desbloquean nuevas ventanas de proceso. Si se deposita un catalizador dentro del microreactor en forma de un revestimiento delgado, estos dispositivos pueden tener grandes perspectivas en catálisis heterogénea pudiendo abarcar desde aplicaciones petroquímicas hasta farmacéuticas [Jaenicke et al., 2017].

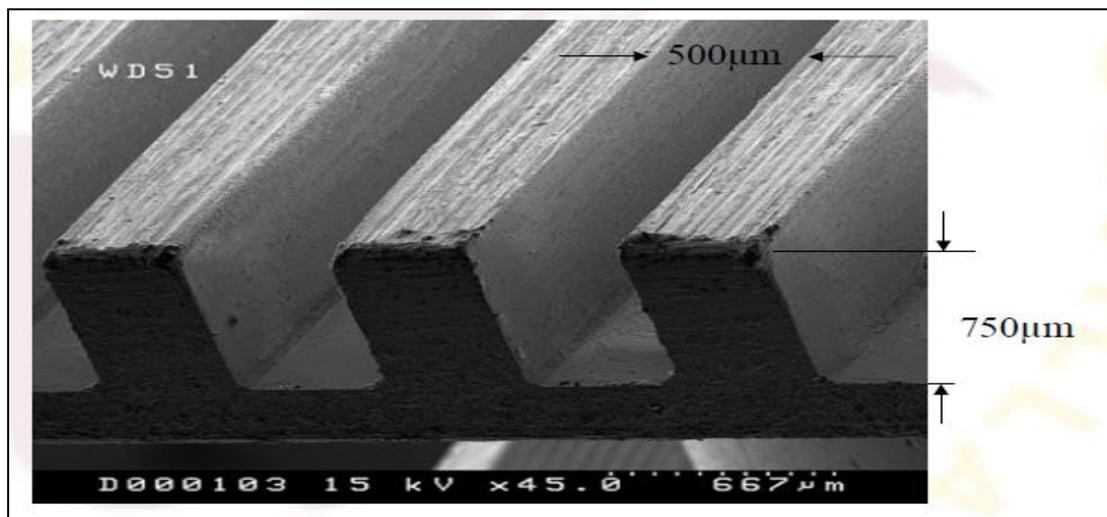


Figura 1.1: Ejemplo de microcanal [Odriozola, 2013].

La estrategia del uso de microcanales y capilares para potenciar la transferencia minimizando el gasto de energía en el bombeo ha sido utilizada por la naturaleza durante millones de años (Figura 1.2) [Odrizola, 2013].

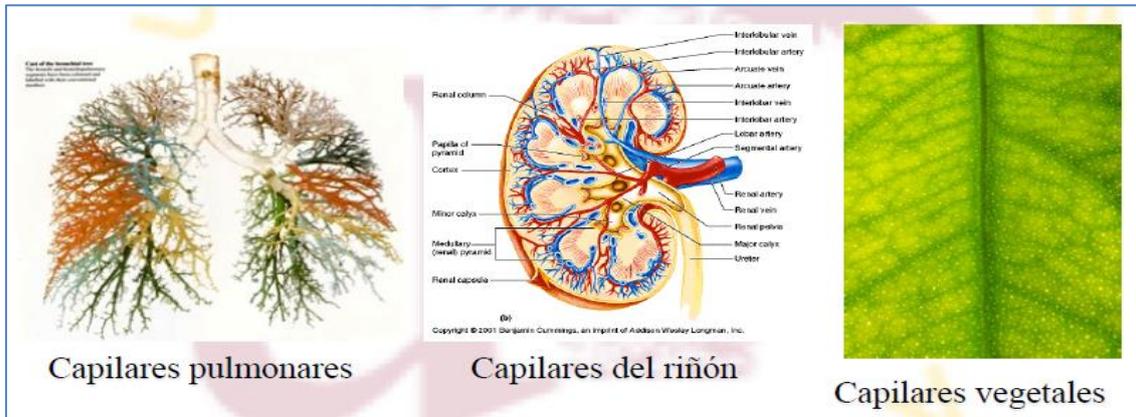


Figura 1.2: Inspiración en el uso de capilares en la naturaleza [Odrizola, 2013].

1.4.2 Ventajas y características principales

Existe una amplia gama de áreas de investigación en que se pueden utilizar microreactores de flujo continuo: Catálisis, síntesis de nanopartículas, sensores, electroquímica y polimerización [Jaenicke *et al.*, 2017]. Estos reactores, debido a sus pequeños diámetros hidráulicos ($\approx 1\text{ mm}$) ofrecen múltiples ventajas, tales como:

- Una muy alta proporción área/volumen, que permite una mayor transferencia de calor y masa respecto a los reactores convencionales [Odrizola, 2013; Jaenicke *et al.*, 2017].
- Una mayor conversión y selectividad, y supresión de la formación de subproductos debido al control preciso de temperatura [Jaenicke *et al.*, 2017].
- Alto rendimiento en la síntesis de productos químicos [Sonawane *et al.*, 2018a].
- Una mayor velocidad de reacción (catalizada o no catalizada) [Odrizola, 2013].
- Una mezcla eficiente y homogénea [Jaenicke *et al.*, 2017; Sonawane *et al.*, 2018a].
- Flexibilidad de la producción. Para conseguir un aumento en la capacidad, basta añadir un mayor número de canales operando en paralelo. Si se quiere disminuir la producción, basta con bloquear una fracción de los canales [Olivera, 2012].

- Son más seguros que los reactores convencionales. El volumen de los microcanales es muy inferior al de los tradicionales, por lo que el gas acumulado es menor. En caso de existir problemas de operación, se localiza el canal afectado, el que puede ser aislado sin afectar a los demás [Olivera, 2012]. Además, ofrecen una reducción de la carga ambiental gracias a la minimización de las cantidades de reactivo y disolvente [Jaenicke et al., 2017].
- La alta relación superficie/volumen reduce significativamente las limitaciones difusionales de masa y calor [Karakaya & Avci, 2011; Odriozola, 2013].
- Facilidad de movilidad o traslado [Odriozola, 2013].
- Plantas, equipos y procesos más económicos. Menor costo energético [Odriozola, 2013].

Las principales características de estos microdispositivos se listan a continuación.

Flujo laminar [Jaenicke et al., 2017]. Este patrón de flujo diferencia a los microreactores de los reactores convencionales continuos.

Los patrones de flujo se caracterizan mediante el número de Reynolds (Re) (ecuación 1.1), un número adimensional que es una función de la velocidad de fluido v , densidad de fluido ρ , diámetro hidráulico d_H ($4Area_{transv}/Perímetro_{mojado}$) y la viscosidad dinámica μ del fluido.

$$Re = \frac{v\rho d_H}{\mu} \quad (1.1)$$

Si dicho número es inferior a 2200 el régimen es laminar y si es superior a 4000 el régimen es turbulento. En el caso de los microcanales, el Re típicamente se encuentra en el rango de 10 – 500, lo que indica que la operación ocurre en el régimen de flujo laminar.

Control de temperatura [Jaenicke et al., 2017]: La dependencia de la temperatura con la cinética de una reacción química se puede describir, en general, mediante la relación de Arrhenius (ecuación 1.2).

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R}(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \quad (1.2)$$

En que k_1 y k_2 corresponden a las constantes cinéticas de velocidad de reacción a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente; E_a es la energía de activación (aparente) y R es la constante de los gases ideales. En un sistema de reacciones complejas, con reacciones paralelas y secuenciales, la distribución de las concentraciones de los productos está fuertemente influenciada por la temperatura del sistema, lo que se deduce a partir de la ecuación de Arrhenius. Por lo tanto, es necesario un control estricto de la temperatura para lograr una determinada selectividad.

En los microreactores se producen respuestas rápidas a los cambios de temperatura, debido a que las reacciones se pueden llevar a cabo casi de forma isotérmica (incluso reacciones altamente exotérmicas) debido a la alta eficiencia en la transferencia de calor, por lo que se puede lograr selectividades deseadas y suprimir subproductos no deseados. Esto no ocurre en los reactores convencionales a gran escala, ya que se producen gradientes de temperatura axiales y radiales significativos.

Alta relación área superficial/volumen [Jaenicke et al., 2017]: Gracias al pequeño volumen interno de los microreactores, la razón área superficial respecto al volumen interno (A/V) es alta, por lo que se produce una rápida disipación del calor generado durante las reacciones exotérmicas.

Control de presión [Jaenicke et al., 2017]: Cuando las dimensiones son pequeñas, incluso presiones muy altas resultan en fuerzas moderadas en las paredes del microreactor. Por lo tanto, se pueden llevar a cabo reacciones a alta presión de forma segura, incluso a presiones superiores a los 400 atm en microreactores capilares. Trabajar a tales presiones en reactores convencionales en que los volúmenes son litros o incluso metros cúbicos requiere autoclaves y técnicos calificados para operarlos. Los microreactores son, por lo tanto, ideales para estudiar las reacciones a altas presiones (y temperaturas).

1.4.3 Tipos de microreactores catalíticos

Los principales tipos de microreactores catalíticos corresponden a: Microreactores de pared revestida (el catalizador es incorporado al microreactor mediante el recubrimiento

de paredes catalíticas), microreactores de lecho empacado (como partículas de polvo) y microreactores monolito [Rossetti, 2018; Yue, 2018] (Figura 1.3).

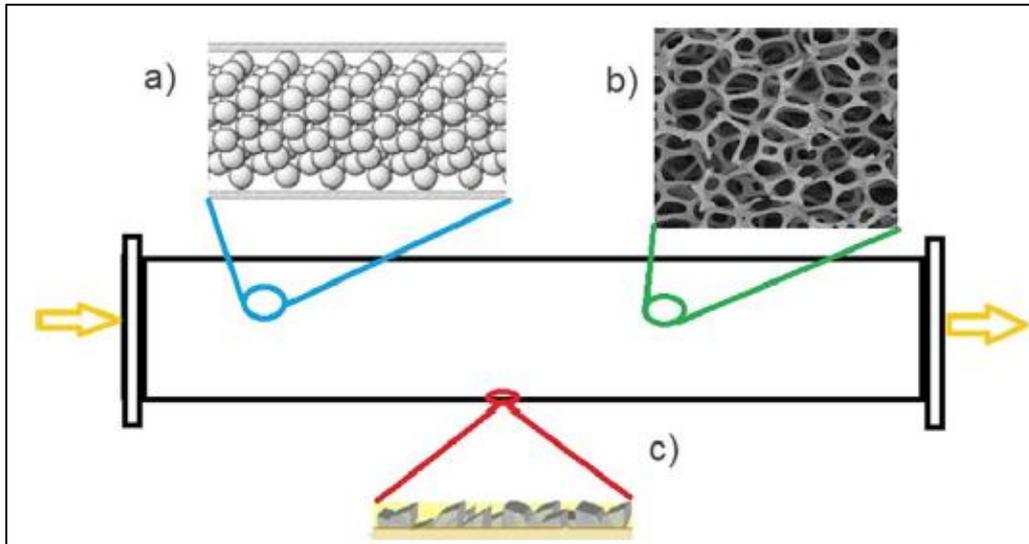


Figura 1.3: Clasificación de microreactores catalíticos heterogéneos: a) lecho fijo, b) micromonolito y c) de microcanales de pared revestida [Rossetti, 2018].

1.4.3.1 Microreactores de paredes revestidas o recubiertas

Una forma habitual de incorporar catalizadores sólidos en microreactores es mediante la aplicación de una capa muy delgada de recubrimiento catalítico en la pared interna del microreactor [Yue, 2018].

Los microreactores con revestimiento de pared se utilizan para evitar una caída excesiva de presión, y la configuración de tales sistemas es más compleja que el lecho empacado, ya que se debe lograr un recubrimiento delgado y uniforme en los microcanales. Normalmente se permite una menor carga de catalizador en esta configuración. Pueden estar constituidos por canales individuales o por sistemas multicanales con varias formas, como los monolitos en forma de panal [Rossetti, 2018].

Características generales del transporte [Karakaya & Avci, 2011; Verboom et al., 2015; Yue, 2018]: La incorporación de una delgada capa de recubrimiento de catalizador (con un grosor generalmente del orden de $1 - 10 \mu\text{m}$) en un microcanal, no solo garantiza una baja pérdida de presión y una alta transferencia de calor dentro de la capa de catalizador para evitar la formación de puntos calientes (en una reacción fuertemente

exotérmica), sino que también elimina en gran medida la resistencia interna a la difusión asociada con los reactivos líquidos que se transportan en la capa del catalizador, lo que permite una mejor aproximación de las mediciones de velocidad de reacción a las velocidades intrínsecas de reacción, comparadas con los reactores convencionales. Además, la alta relación superficie/volumen en los microcanales, contribuye a que las limitaciones difusionales de masa y calor se reduzcan considerablemente.

Por otro lado, en estos microreactores se observan geometrías de flujo bien definidas, que permiten predecir la dinámica del fluido y las propiedades de transferencia de calor y masa dentro del reactor.

Ejemplos de reacciones en estos reactores [Yue, 2018]: Estos microreactores se han explorado en síntesis químicas en presencia de fases inmiscibles, como la hidrogenación selectiva de gas y líquido, oxidación aeróbica de alcoholes, combinación directa de hidrógeno y oxígeno para la síntesis de peróxido de hidrógeno, epoxidación con soluciones acuosas de H_2O_2 . Para estas reacciones, la velocidad de reacción global en los reactores convencionales a menudo está limitada por la transferencia de masa entre fases, especialmente cuando la cinética de reacción es rápida. Sin embargo, realizando tales reacciones multifásicas sobre una capa de catalizador delgada recubierta en microreactores, esta velocidad de transferencia de masa se mejora significativamente.

Algunas características se presentan a continuación [Griffon, 2006; Olivera, 2012]:

- ✓ Las dimensiones típicas de ancho de canales varían típicamente entre 0,4 *mm* a 1,0 *mm*.
- ✓ La superficie del área activa (compuesta por catalizador) es fundamental en la velocidad cinética de la reacción; por lo que es posible recubrir la pared con una capa porosa antes de la deposición del catalizador para aumentar esta área superficial.
- ✓ Permiten una mayor transferencia de calor, debido a que la reacción se produce principalmente sobre las paredes (o capa de catalizador), por lo que la mayoría del calor se transmite por conducción a través de las paredes. Esto lo hace útil en reacciones muy endotérmicas o exotérmicas, en que se pretenden acoplar dichas reacciones (reacciones autotérmicas).
- ✓ Las pérdidas de presión son mínimas.

- ✓ Es relativamente complejo cambiar el catalizador una vez que se ha desactivado. Por ello, es fundamental que la fase activa depositada en los canales sea estable en el tiempo o fácilmente regenerable.

1.4.3.2 Microreactores de lecho fijo

Los catalizadores sólidos pueden depositarse directamente en forma de partículas de polvo en microreactores. Esta forma sencilla y conveniente de incorporación de catalizadores hace posible el uso directo de catalizadores a granel y, por lo tanto, expande en gran medida el campo de aplicación de los microreactores en reacciones multifásicas catalizadas por sólidos [Yue, 2018]. Dichos reactores son los más utilizados, debido a su fácil montaje, alta carga de catalizador; sin embargo, las limitaciones de transporte de calor y masa pueden ocurrir fácilmente y se puede producir una caída de presión significativa [Rossetti, 2018].

A escala industrial, los lechos empacados se utilizan comúnmente en reacciones catalíticas heterogéneas. Este concepto puede ser fácilmente adaptado a microreactores. Debido a que el diámetro equivalente de las partículas debe ser inferior a 1/20 del diámetro del lecho para evitar la mala distribución del flujo, las partículas de catalizador en los microreactores generalmente serán más pequeñas que 50 μm [Jaenicke et al., 2017].

Características generales del transporte [Yue, 2018]: El patrón de flujo de gas-líquido en microreactores de lecho empacado, aunque se asemeja en cierta medida a los reactores de lecho empacado convencionales con un tamaño de partículas del orden de milímetros, presenta características peculiares debido a la dominancia de las fuerzas superficiales sobre las fuerzas gravitacionales a escala micrométrica. Un estudio representativo ha demostrado recientemente que se pueden observar dos patrones principales de flujo de gas-líquido en los microreactores de lecho compacto: Flujo dominado por el líquido (líquido cubre los huecos intersticiales de las partículas y la mayoría del lecho del catalizador), el que ocurre a una baja velocidad del gas superficial y una alta velocidad del líquido superficial; y el flujo gaseoso continuo (presencia de una fase gaseosa continua), que se favorece a una alta velocidad de gas superficial y una baja velocidad de líquido superficial.

En comparación con los microreactores revestidos de pared, los microreactores de lecho empacado eliminan la necesidad de aplicar recubrimientos finos, permiten una mayor gama de catalizadores y reacciones; sin embargo, generalmente presentan una mayor pérdida de presión debido a la presencia de las partículas de catalizador, una dinámica de fluidos más compleja y un menor rendimiento de transferencia de calor dentro del catalizador.

Ejemplos de reacciones en estos reactores [Yue, 2018]: Hidrogenación selectiva, oxidación aeróbica selectiva, síntesis directa de peróxido de hidrógeno, síntesis de biodiésel.

Las características de estos reactores corresponden a [Griffon, 2006; Uriz, 2014; Alvez et al., 2015]:

- ✓ Están constituidos por un volumen de relleno de catalizador en forma de polvo, en ocasiones mezclados con aditivos inertes.
- ✓ Fáciles de fabricar, ya que no se necesita una etapa de deposición. Además, el catalizador simplemente se introduce al reactor previo a un ensayo catalítico.
- ✓ Se produce una mezcla deficiente de reactivos gaseosos dentro del reactor, por lo que la conversión experimental no coincide muchas veces con la teórica.
- ✓ Existen limitaciones difusionales de masa y calor que pueden dar lugar a puntos calientes en el reactor.
- ✓ Se producen pérdidas de presión considerables.

1.4.3.3 Microreactores monolíticos

Los monolitos son sólidos con una red porosa continua interconectada. Pueden formarse a partir de polímeros orgánicos e inorgánicos y han encontrado amplias aplicaciones en química analítica, particularmente en HPLC y CEC (electrocromatografía capilar). Los monolitos basados en polímeros son fáciles de preparar y manejar, mientras que las técnicas requeridas para la preparación de monolitos inorgánicos son más complejas [Jaenicke et al., 2017].

Se pueden generar dentro de tuberías, canales o columnas, por ejemplo, a través de polimerización de una red porosa, sobre la cual puede inmovilizarse la fase activa. Por un lado, este campo se encuentra en una expansión muy rápida, debido al gran interés en la síntesis de flujo orgánico, pero los modelos estudiados son muy poco comunes, lo

que se debe a la estructura muy irregular de la matriz, a la falta de datos cinéticos y a su enfoque descriptivo que a menudo es predominantemente fenomenológico [Rossetti, 2018].

1.4.3.4 Otros microreactores: Misceláneos [Yue, 2018]

Además de los microreactores recubiertos en paredes, de lecho empacado, y de monolito, se han explorado algunos otros tipos que se resumen brevemente a continuación:

Los *microreactores de película descendente* son otro tipo de reactor, en el que se utilizan las fuerzas gravitacionales para generar películas líquidas muy delgadas (por ejemplo, por debajo de $100\ \mu\text{m}$) dentro de una pluralidad de microcanales. Al recubrir catalizadores sólidos en la parte inferior de los microcanales, se puede realizar un eficiente contacto gas-líquido-sólido para intensificar reacciones como la hidrogenación y la oxidación biocatalítica catalizada por enzimas inmovilizadas.

En los *microreactores de membrana*, el gas y el líquido están separados por una membrana que proporciona un suministro controlado y selectivo de gases reactivos (por ejemplo, H_2 , O_2) al sustrato líquido, donde el catalizador puede estar en primer lugar incorporado como recubrimiento en la membrana. Los usos prometedores de tales microreactores de membrana se han demostrado particularmente en la hidrogenación selectiva de nitrobenzeno, oxidación selectiva de alcohol bencílico y HMF.

Para la modelación se considerará un microreactor con revestimiento de pared; ya que presentará un mejor rendimiento en la transferencia de calor, una dinámica de fluido menos compleja y bajas pérdidas de presión; en relación con los otros tipos de microreactores catalíticos. Su desventaja técnica más destacable es que se debe asegurar que el espesor catalítico sea delgado y uniforme dentro de los microcanales.

1.5 Revisión de recientes estudios en microreactores

En la presente investigación se simula numéricamente el efecto de las dimensiones de los canales del microreactor en la eficiencia en la conversión de CO_2 , en la condición de isotermicidad y en el tiempo en alcanzar el estado estacionario, debido a que se ha propuesto en la literatura que la configuración de los microreactores favorece estas variables. Además, se simula numérica y experimentalmente el efecto de la temperatura, flujo y composición de los reactantes en el comportamiento cinético. A continuación, se describen brevemente algunos estudios recientes sobre estas dependencias y otros estudios relacionados con los microreactores.

Geometrías/configuración de microreactores: Suerz [*Suerz et al., 2021*] demostró que las capas delgadas de catalizador comúnmente utilizadas en los canales de microreactores permiten el control cinético intrínseco, ya que se minimiza la resistencia de transferencia de masa interna en los poros del catalizador. Además, demostró que los microreactores tienen muy buenas propiedades de transferencia de calor que permiten condiciones de operación isotérmicas, lo que es importante para mediciones cinéticas muy precisas. Chen [*Chen et al., 2017*] estudió el efecto de las dimensiones del canal del microreactor sobre la conversión en la combustión de metano. Determinó que es posible optimizar esta conversión mediante dichas dimensiones y que es posible minimizar las limitaciones de transferencia. Rahmani [*Rahmani & Ebrahimi, 2017*], en cambio, estudió este efecto sobre la producción de gas de síntesis en la reacción de reformado. Señaló que al disminuir el ancho del canal (o superficie activa), disminuye la transferencia de masa y calor y, por lo tanto, se produce una disminución de la producción de dicho gas. Karimi [*Karimi et al., 2018a*] determinó que el grosor de las paredes es el parámetro más significativo sobre los perfiles de temperatura de la fase fluida y sólida en microreactores porosos. Devahastin [*Devahastin et al., 2017*] determinó que una mayor altura y ancho del canal en sus simulaciones provocó una mayor conversión de metano en la reacción de oxidación parcial catalítica de metano, y estableció relaciones de dimensiones del canal que maximizan la razón CO/CO_2 . Raimondi [*Raimondi et al., 2017*] estudió el efecto de la geometría del canal sobre el

coeficiente de dispersión axial en microreactores y determinó que los canales cuadrados generan menor dispersión que los canales rectangulares. Por otro lado, Ortiz [*Ortiz et al., 2018*] determinó que, en un conducto anular conformado por dos cilindros concéntricos, la profundidad del canal aumenta la fricción del fluido con la pared inferior, que la velocidad de flujo disminuye debido a la fricción con las paredes verticales y que la velocidad de flujo se puede maximizar según su configuración geométrica.

VARIABLES OPERACIONALES: Chiuta [*Chiuta et al., 2017*] estudió el efecto de variables tales como presión, temperatura y velocidades espaciales sobre la conversión en la metanación de CO_2 utilizando un catalizador comercial 8,5% $Ru - Cs/Al_2O_3$. Determinó que existe un punto de operación óptimo que maximiza dicha conversión. Salmi [*Salmi et al., 2018*] estudió el tiempo de residencia y la temperatura (100 – 250°C) en un microreactor que favorecerían la generación y selectividad del producto acetaldehído en la reacción de oxidación de etanol con un catalizador Au/Al_2O_3 .

ANÁLISIS DE TRANSPORTE EN FLUJOS MULTIFÁSICOS: Jensen [*Jensen et al., 2017*] modeló el flujo, transporte de masa y momentum, y reacciones en un microreactor multifásico. De esta investigación se logró estimar coeficientes de transferencia de masa y proporcionar información sobre cómo seleccionar condiciones de operación óptimas en estos reactores. Yue [*Yue, 2018*] resumió el progreso reciente en la utilización de microreactores recubiertos de pared y de lecho empacado para llevar a cabo reacciones heterogéneas catalizadas en fases gas-líquido y líquido-líquido, con un enfoque en los principios de operación de estos microreactores.

MODELOS ANALÍTICOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA EN MICROREACTORES: Karimi [*Karimi et al., 2017*] estudió el efecto de la exotermicidad (calor de reacción y generaciones de calor interno), que puede perturbar significativamente la condición de isotermicidad que se supone convencionalmente en los microreactores. Posteriormente, Karimi [*Karimi et al., 2018a*] presentó un estudio analítico de los fenómenos de transporte advectivos-difusivos en microreactores porosos, en que estableció la gran influencia del material y configuración de dichos microreactores sobre el rendimiento de ellos mismos. Además, formuló un modelo matemático y determinó una solución analítica bidimensional para los perfiles de temperatura y concentración; lo que es útil

para el diseño del microreactor, y en la optimización y control del proceso. Adicionalmente, Karimi [Karimi et al., 2018b] estudió el efecto de la radiación, y determinó que esta puede afectar la temperatura de la fase sólida del medio poroso y puede conducir a la alteración del número de Nusselt (razón entre transferencia de calor convectiva y conductiva).

Métodos numéricos para la caracterización de la dispersión axial: Raimondi [Raimondi et al., 2017] estudió el efecto de la geometría y velocidad de flujo sobre la dispersión axial en régimen laminar. Esta dispersión es un factor clave en la ingeniería de reactores, ya que puede afectar el rendimiento y la selectividad en las reacciones. Determinó que el coeficiente de dispersión aumenta con la velocidad, que varía ligeramente respecto al diámetro hidráulico del canal, y que aumenta con el radio de curvatura interno; y demostró que los canales cuadrados ondulados generan menor dispersión axial que los rectangulares ondulados.

Estudios comparativos teóricos y experimentales de microcanales: Ortiz [Ortiz et al., 2018] estudió teórica y experimentalmente el flujo laminar 3D de un electrolito en un canal anular abierto impulsado por una fuerza electromagnética. Los resultados teóricos se calcularon numéricamente con el método de Galérkin y se verificaron con datos experimentales modelados encontrados en la literatura y de mediciones experimentales obtenidas de la caja de herramientas de PIVLAB (velocimetría de imágenes de partículas, PIV, que se ejecuta en Matlab).

Estudios comparativos entre microreactores de pared revestida y de lecho fijo: Devahastin [Devahastin et al., 2018] realizó una evaluación comparativa entre microreactores de pared recubierta y de lecho fijo para el reformado autotérmico de biogás sobre un catalizador $Ni - Re/Al_2O_3$ mediante un estudio computacional (a través de COMSOL Multiphysics™ versión 5.2). Determinó que en el microreactor de pared revestida se observaron mayores conversiones de CH_4 y CO_2 , menor producción de H_2O y una menor formación de puntos calientes, respecto al del lecho fijo, por lo que su rendimiento fue superior. Moradi [Moradi & Rezaei, 2018], diseñó un reactor de microcanales, evaluó su desempeño catalítico en el reformado seco de metano y comparó los resultados experimentales con los observados en un reactor de lecho fijo convencional. Determinó, que el uso de microcanales aumenta el $GHSV$ (velocidad

espacial del gas) y lo convierten en una buena alternativa para la intensificación del proceso.

Configuraciones alternativas para microreactores: Wan [*Wan et al., 2021*] propuso un nuevo tipo de microreactor térmicamente autónomo que utiliza cerámica como soporte en forma de panal de abeja, y que es útil para mejorar la eficiencia de conversión de energía y producción catalítica. Helisaz [*Helisaz et al., 2018*] determinó la solución analítica de un sistema de reacción-difusión en estado transiente, considerando una reacción irreversible con cinética de segundo orden para un microreactor en forma de Y. Lai [*Lai & Ortega, 2018*] investigó el efecto del número de entradas de un micromezclador sobre la eficiencia de la mezcla entre dos fluidos a bajos números de Reynolds y altos números de Schmidt (razón entre difusividad viscosa y másica), a partir de un estudio numérico en 2D. Determinó que la eficiencia de reacción es aproximadamente 3 veces mayor al utilizar 7 entradas (configuración de triple cruz) en vez de 2. Sonawane [*Sonawane & Maralla, 2018b*] estudió el efecto del radio de curvatura y otros parámetros (concentración de catalizador, concentración de H_2O_2 , temperatura) en la formación de ácido per fórmico en un microreactor capilar espiral de politetrafluoroetileno, y determinó las condiciones que maximizaban la conversión de dicho ácido.

Uniformidad de flujo en canales paralelos: Kulkarni [*Kulkarni & Madane, 2018*] estudió la distribución de flujo en canales paralelos. La ventaja de los canales paralelos es lograr una mayor capacidad de procesamiento y a la vez conservar las ventajas de los microreactores; sin embargo, también pueden conducir a un flujo no uniforme en los canales, lo que provocaría distintos coeficientes de transferencia de masa y calor, y distintos tiempos de residencia en cada canal. Kulkarni propuso y probó ranuras de equalización de presión que redujeron la falta de uniformidad de los flujos.

1.6 Revisión de Power to Gas

1.6.1 Introducción y descripción

Actualmente se están realizando esfuerzos significativos para reemplazar las fuentes de energía convencionales (combustibles fósiles, nuclear) por fuentes de energía renovables (eólicas, solar, entre otras). Sin embargo, la mayoría de las fuentes de energía renovable no puede proporcionar energía eléctrica de carga base debido a su naturaleza intermitente. Para superar este problema los sistemas de almacenamiento deben integrarse a la red eléctrica [Schaaf et al., 2014].

En la Figura 1.4 se presenta una comparación de tecnologías de almacenamiento y sus tiempos de carga/descarga, en que CAES corresponde a almacenamiento de energía de aire comprimido, PHS a almacenamiento hidroeléctrico bombeado y SNG a sustituto de gas natural. Un requisito fundamental para las tecnologías de almacenamiento, en el contexto de energías renovables, es una elevada capacidad de almacenamiento combinada con altos periodos de carga/descarga. Los portadores químicos de energía como el hidrógeno y combustibles en base al carbono cumplen y se destacan en ambos requisitos [Schaaf et al., 2014].

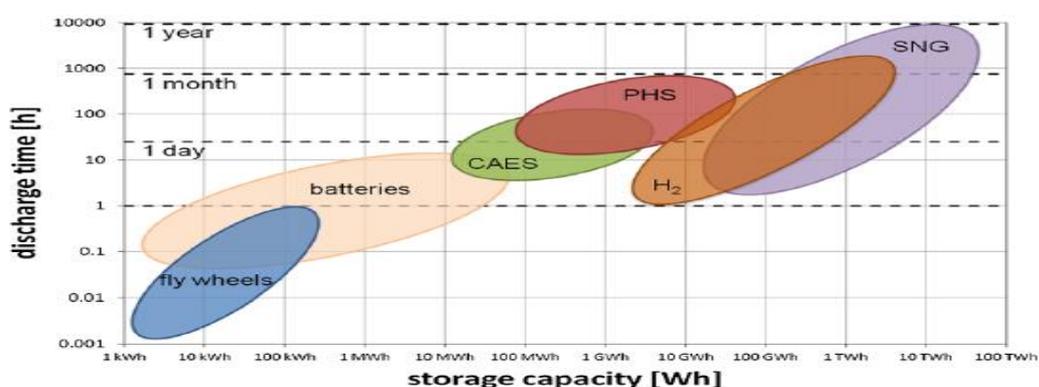


Figura 1.4: Periodo de carga/descarga y capacidad de almacenamiento de sistemas de almacenamiento de electricidad. Extraído de [Schaaf et al., 2014].

Por otro lado, la transformación de CO_2 en combustible está recibiendo una creciente atención por parte de ingenieros, científicos y políticos [Meylan et al., 2017], con el fin de disminuir su presencia como gas de efecto invernadero y mantener el aumento de temperatura global inferior a $2 K$ [Lefebvre et al., 2020]. Esta atención ha logrado

generar una ruta a mediano plazo para lograr dicho objetivo en Europa, como se presenta en la Figura 1.5.

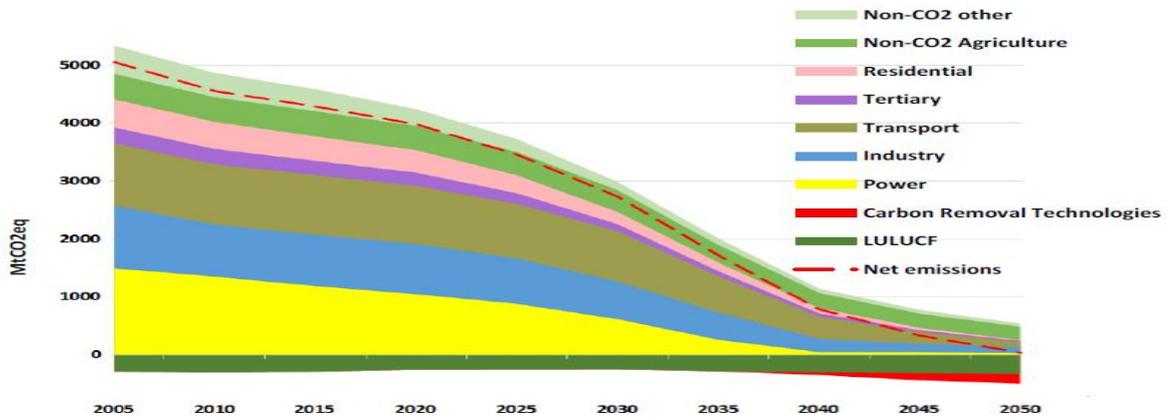


Figura 1.5: Ruta en Europa para lograr la disminución de CO_2 . Extraído de [Metzger, 2018].

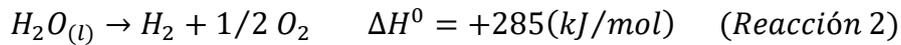
El CO_2 proveniente de fuentes tales como: plantas de gas natural, de carbón, cemento, biogás, directamente del aire, entre otras; se podría combinar con el H_2 proveniente de la electrólisis a partir de fuentes renovables tales como: viento, energía solar, fotovoltaicas, entre otras; para producir metano mediante el proceso Power to Gas (PtG) [Meylan et al., 2017].

El proceso PtG consiste en usar el exceso de energía eléctrica de fuentes predominantemente renovables para producir CH_4 sintético a partir del producto intermedio H_2 de la electrólisis de agua. Algunas aplicaciones de PtG se listan a continuación [Gorre et al., 2020].

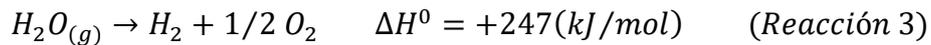
- Almacenamiento a gran escala y a largo plazo de energía renovable.
- Equilibrar las cargas en redes eléctricas.
- Una fuente considerable de combustible limpio para calefacción o transporte.
- Contribución a los objetivos de reducción de emisiones.

La Figura 1.6 presenta los componentes principales de una planta PtG. El primer paso de producción es la electrólisis de agua, que utiliza el exceso de energía eléctrica [Gorre et al., 2020]. Este paso involucra un electrolizador, que puede operar a baja temperatura ($T < 90^\circ C$) o a alta temperatura ($T \approx 700^\circ C - 1000^\circ C$). En el primer caso, generalmente corresponde a un electrolizador alcalino (AEL) o de membrana de

intercambio de protones (PEM), que separa electrolíticamente el agua mediante la reacción 2 [Gruber et al., 2018].



Esta tecnología es la más utilizada comercialmente. En el segundo caso, generalmente corresponde a celdas sólidas de óxido (SOEC), una tecnología reciente, y que separa electrolíticamente al agua según la reacción 3 [Gruber et al., 2018; Bensaid et al., 2019].



En el segundo paso, el reactor metanizador convierte el H_2 en CH_4 y H_2O mediante la metanación de CO_2 [Bensaid et al., 2019; Gorre et al., 2020], que será detallada en la sección 1.7.

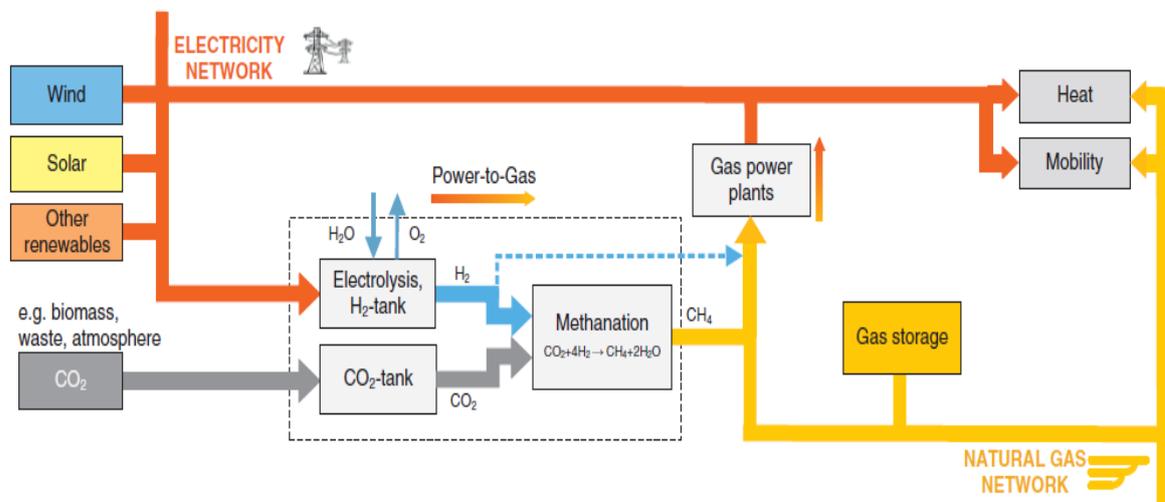


Figura 1.6: Concepto de PtG. Extraído de [Jentsch et al., 2014].

1.6.2 Naturaleza dinámica de PtG y condiciones de operación

Se ha reportado que el sistema de electrólisis reacciona a los cambios de entrada de energía eléctrica en segundos, mientras que el sistema de metanación tarda minutos. En particular, la electrólisis PEM requiere menos de 10 segundos desde el modo en espera hasta alcanzar la carga nominal, mientras que la electrólisis AEL requiere un tiempo de arranque entre 1 y 5 minutos [Gorre et al., 2020].

La metanación puede presentar cambios indeseables en la composición del gas producto cuando las condiciones del proceso son afectadas. Es necesario una adaptación controlada para mantener constante la calidad del gas. Se ha propuesto que una tasa de 3% de su carga por minuto es suficiente para mantener la calidad del gas [Gorre *et al.*, 2020]. PtG exige una operación dinámica intermitente (arranque-parada) por lo que los reactores necesitan tiempos de respuesta rápidos (orden de segundos/minutos y no de horas). Además, la reacción de metanación altamente exotérmica requiere una eliminación de calor rápida y eficiente para evitar arranques de temperaturas, y así evitar la desactivación del catalizador debido al estrés térmico y para evitar limitaciones en el rendimiento de metano causado por el acercamiento al equilibrio termodinámico [Chiuta *et al.*, 2017; Luo *et al.*, 2018; Gorre *et al.*, 2020].

Además, se debe considerar que al acoplarse a una fuente fotovoltaica debe ser capaz de compensar las fluctuaciones de día y noche, mientras que, al acoplarse a una fuente eólica, las fluctuaciones se distribuyen durante el día y la noche [Gorre *et al.*, 2020].

Por otro lado, en la referencia de Lisbona [Lisbona *et al.*, 2017] se presenta una revisión detallada acerca de los proyectos PtG en el mundo; en que se mencionan los nombres de proyectos, localización, tipo de reactor y electrolizador, eficiencia PtG, flujo de producto, contenido de metano, presión y temperatura. En particular, para reactores de lecho fijo se reportan presiones entre 1 y 15 *bar*, y temperaturas entre 150°C y 700°C.

Visconti [Visconti *et al.*, 2018] realizó un estudio cinético de la metanación de CO_2 en condiciones relevantes de PtG utilizando un catalizador 0,5% Ru/Al_2O_3 , en el rango de temperatura entre 250°C y 410°C, y de presión entre 1 y 7 *Atm*; sin embargo, la mayoría de sus experimentos los realizó a 1 *Atm*. Pfeifer [Pfeifer *et al.*, 2020], para esta misma reacción con aplicabilidad en PtG, y utilizando un catalizador Ni_3Fe/Al_2O_3 , utilizó un rango de temperatura entre 300°C y 450°C, y de presiones entre 2 y 18 *Atm*. Por otro lado, Catena [Catena *et al.*, 2020] determinó que una planta PtG que opera a 1 *Atm* es más eficiente (produce mayor cantidad de SNG) que una planta a 7 *Atm*, a las mismas temperaturas.

1.7 Revisión de metanación de CO₂ en microreactores

1.7.1 Introducción y motivación

La principal aplicación de la reacción de metanación de CO₂ (Reacción 1), también conocida como reacción de Sabatier, ha sido desde hace mucho tiempo la eliminación de los restos de óxidos de carbono de las corrientes de alimentación ricas en hidrógeno en las plantas de amoníaco [Jalama, 2017; Madeira et al., 2018]. También se ha propuesto producir gas natural sintético (SNG), particularmente en la década de los 60, debido a la mayor demanda de gas natural. Actualmente, la reacción de metanación de CO₂ ha ganado un interés renovado en el alcance de las aplicaciones de PtG, en que se produce metano renovable (SNG) y que es considerado una molécula de almacenamiento de energía [Kreitz et al., 2019]. Esta producción de metano provoca que el proceso sea flexible, ya que este puede almacenarse y transportarse más fácilmente que el hidrógeno [Madeira et al., 2018] en sistemas de almacenamiento ya existentes (redes de gas natural) [Kreitz et al., 2019]; además de permitir la captura y utilización sostenible del CO₂, el cual es un importante gas de efecto invernadero que causa calentamiento global [Chiuta et al., 2017]. Por otro lado, los nuevos desarrollos en metanación comprenden microreactores y reactores trifásicos, que apuntan a un control de temperatura avanzado y a una complejidad reducida de las futuras plantas de metanación [Rönsch et al., 2016b].



En esta reacción de Sabatier, el H₂ se combina con CO₂ sobre un catalizador adecuado para formar CH₄. De esta manera, el proceso PtG tiene la capacidad de utilizar CO₂ que de otro modo se habría enviado a la atmósfera [Chiuta et al., 2017].

Si bien, la mayor parte del metano utilizado industrialmente proviene de recursos de gas natural fósil, el debate sobre la finitud de recursos fósiles y el cambio climático ha provocado que los gastos en investigación relacionados con la producción catalítica y biológica de metano aumenten en los últimos años [Rönsch et al., 2016b].

Actualmente, los proyectos de metanación de CO_2 se realizan principalmente en Alemania, debido a la transformación del sistema energético alemán hacia un sistema 100% basado en energías renovables, asociado a una creciente demanda de almacenamiento químico de energía eléctrica y a la compensación del suministro fluctuante de energía eólica/solar [Rönsch et al., 2016b].

1.7.2 Catálisis y cinética de la metanación de CO_2

1.7.2.1 Catalizadores de metanación de CO_2 [Rönsch et al., 2016b]

Según la actividad específica (en base al área superficial metálica) y selectividad a metano, el grupo de catalizadores más importantes en la metanación de CO_2 se puede ordenar según:

Actividad: $Ru > Fe > Ni > Co$

Selectividad: $Ni > Co > Fe > Ru$

Rutenio (Ru): Corresponde al metal más activo de este grupo en esta reacción. Como este metal es aproximadamente 120 veces más caro que el Ni (en base másica), no se utiliza para la producción de SNG a escala industrial.

Níquel (Ni): Corresponde al catalizador más selectivo de este grupo. Debido a esto, y a que posee una alta actividad y un precio relativamente bajo, es el metal más comúnmente utilizado en aplicaciones comerciales de metanación.

Cobalto (Co): Presenta una actividad en metanación similar al Ni , pero es más costoso. No es muy utilizado en aplicaciones industriales.

Hierro (Fe): Posee alta actividad, pero una baja selectividad hacia metano. Se usa con mayor frecuencia en la síntesis de amoníaco y en el proceso de Fischer-Tropsch.

1.7.2.2 Soportes de metanación de CO_2

Los soportes son útiles para aumentar el área superficial de los catalizadores. Los soportes más comunes son los óxidos metálicos de gran superficie tales como Al_2O_3 (alúmina), SiO_2 (sílice), TiO_2 (titania) y CeO_2 (ceria) [Rönsch et al., 2016b]. De estos,

se destaca el Al_2O_3 (especialmente con modificación γ) por ser el más utilizado [Rönsch et al., 2016b]; y el CeO_2 por poseer una alta área superficial específica y estabilidad, y mejorar la adsorción de CO_2 y la quimisorción en la superficie del catalizador [Bakar et al., 2018].

En los últimos años se han publicado resultados con nuevos tipos de soportes; tales como zeolitas, espumas y biochar [Rönsch et al., 2016b].

1.7.2.3 Mecanismos de metanación de CO_2

La vía de reacción de metanación de CO_2 aún está en debate; y hay evidencia que la naturaleza del metal, tipo de soporte y condiciones del proceso, pueden afectar el mecanismo de reacción [Visconti et al., 2018; Kawi et al., 2020].

La mayoría de los estudios de metanación de CO_2 , utilizando catalizadores de Ni en microreactores, se ha enfocado principalmente en la actividad catalítica y en la selectividad de los productos, pero solo unos pocos han presentado análisis rigurosos sobre la cinética [Dennis et al., 2016].

De acuerdo con la literatura [Hinrichsen et al., 2016; Madeira et al., 2018; Kawi et al., 2020; Yang et al., 2020; Kopyscinski et al., 2020], en la Figura 1.7 se presenta un resumen simplificado de las rutas propuestas más comunes de metanación de CO_2 . En el mecanismo de formiato, esta especie ($HCOO^*$) es el principal intermediario y no se presenta formación de CO^* durante la reacción. En el mecanismo de formación de carbonilo (CO^*), el CO_2 se disocia a CO^* y este reacciona con H_2 para formar CH_4 . Este último mecanismo considera principalmente dos sub-mecanismos: el primero (análogo a una disociación directa), considera primero la ruptura del enlace $C - O$ y la posterior hidrogenación de carbono a metano; y el segundo (análogo a una disociación asistida), considera que el primer H^* reacciona con el CO^* antes de la ruptura del enlace $C - O$.

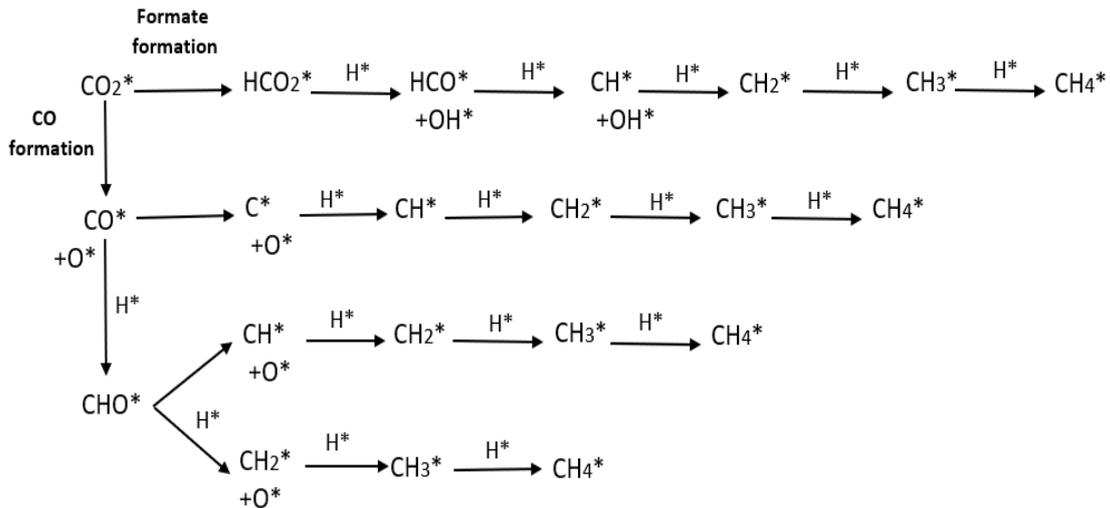


Figura 1.7: Rutas propuestas más comunes en metanación de CO_2 . Elaboración propia.

Si el mecanismo de metanación de CO_2 considera la ruta de formación de CO , entonces corresponde a la combinación lineal entre el mecanismo de metanación de CO y de la water gas shift inversa (WGSR) dados en la Tabla 1.1 [Schaaf et al., 2014; Bengaouer et al., 2019; Pfeifer et al., 2020].

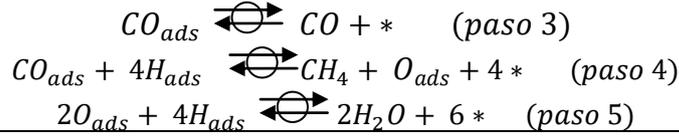
Tabla 1.1: Mecanismo general de metanación de CO y de water gas shift inversa.

Metanación de CO	Water gas shift inversa
$3H_2 + 6 * \rightleftharpoons 6H_{ads}$	$H_2 + 2 * \rightleftharpoons 2H_{ads}$
$CO + * \rightleftharpoons CO_{ads}$	$CO_2 + 2 * \rightleftharpoons CO_{ads} + O_{ads}$
$CO_{ads} + 4H_{ads} \rightleftharpoons CH_4 + O_{ads} + 4 *$	$CO_{ads} \rightleftharpoons CO + *$
$O_{ads} + 2H_{ads} \rightleftharpoons H_2O + 3 *$	$O_{ads} + 2H_{ads} \rightleftharpoons H_2O + 3 *$

Combinando ambos mecanismos se obtiene un mecanismo general para la metanación de CO_2 con formación de CO (Tabla 1.2) de acuerdo con lo propuesto por Bartholomew [Bartholomew & Weatherbee, 1982]. Los pasos de adsorción disociativa de H_2 y CO_2 se consideran en equilibrio, junto con la desorción parcial de CO adsorbido (paso 3); mientras que el detalle de los pasos 4 y 5 se encuentra en debate [Visconti et al., 2018].

Tabla 1.2: Mecanismo general de metanación de CO_2 con formación de CO .

Metanación de CO_2
$4H_2 + 8 * \rightleftharpoons 8H_{ads} \quad (\text{paso 1})$
$CO_2 + 2 * \rightleftharpoons CO_{ads} + O_{ads} \quad (\text{paso 2})$



1.7.2.4 Cinética de metanación de CO_2

En la literatura, la mayoría de los modelos se desarrollan a presión atmosférica, bajas conversiones de CO_2 (< 10%) o con corriente muy diluida. Por ello, no se puede derivar información valiosa de estos modelos para condiciones de interés industrial para aplicaciones PtG. Una excepción es el modelo de potencia de Lunde-Kester, el cual puede predecir la actividad de catalizadores desde conversiones diferenciales hasta las limitadas termodinámicamente [Visconti et al., 2018].

$$r_{CO_2} = k \left(P_{CO_2}^n P_{H_2}^{4n} - \frac{P_{CH_4}^n P_{H_2O}^{2n}}{(K_{eq}(T))^2} \right) \quad (1.3)$$

En que,

$$K_{eq}(T) = \exp \left(\frac{1}{1,987} \left(\frac{5600}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 \ln(T) + 0,00557T + 33,17 \right) \right) \quad (1.4)$$

Y $n = 0,14$ a $P = 1 (Atm)$; y $n = 0,076$ a $P = 1 - 7 (Atm)$. Sin embargo, este autor usó un catalizador $0,5\% Ru/\gamma - Al_2O_3$.

Por otro lado, se han propuesto en los últimos años otras ecuaciones cinéticas para la metanación de CO_2 en microreactores para catalizadores de Ni , que consideran tanto la reacción directa como inversa.

- Caso 1 [Bengaouer et al., 2019]

Catalizador: Ni/Al_2O_3

Condiciones: $T = 350 - 450$ ($^{\circ}C$), $P = 1$ (bar), $H_2/CO_2 = 4$, $X_{CO_2} = 5 - 75\%$.

$$r = k P_{H_2} P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4 P_{CO_2} K_{eq}} \right) / DEN^2 \quad (1.5)$$

$$DEN = 1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} \quad (1.6)$$

Método: La estimación de parámetros se realizó mediante la minimización de los errores entre el modelo y los valores experimentales de la conversión de CO_2 y de las

selectividades de CH_4 y CO . No se menciona explícitamente el método. Sí consideró la reacción Water-Gas Shift.

- **Caso 2 [Hinrichsen et al., 2016]**

Catalizador: Ni/AlO_x

Condiciones: $T = 180 - 340$ ($^{\circ}C$), $P = 1 - 15$ (bar),

$H_2/CO_2 = 0,25 - 8$, $H_2/CO_2 = 4$, $X_{CO_2} < 83,5\%$.

$$r = kP_{H_2}^{n_{H_2}}P_{CO_2}^{n_{CO_2}} \left(1 - \frac{P_{CH_4}P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4P_{CO_2}K_{eq}} \right) \quad (1.7)$$

En que $n_{H_2} = 0,31$ y $n_{CO_2} = 0,16$.

Además,

$$r = kP_{H_2}^{0,5}P_{CO_2}^{0,5} \left(1 - \frac{P_{CH_4}P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4P_{CO_2}K_{eq}} \right) / DEN^2 \quad (1.8)$$

$$DEN = 1 + K_{OH} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0,5}} + K_{H_2}P_{H_2}^{0,5} + K_{Mix}P_{CO_2}^{0,5} \quad (1.9)$$

Método: La estimación de parámetros se realizó mediante la minimización de la suma de los cuadrados residuales de la velocidad de formación de metano. Se consideró una cinética de ley de potencia, y una cinética de Langmuir y Hinshelwood sistematizadas por Hougen y Watson (LHHW), para la primera y segunda ecuación cinética, respectivamente.

- **Caso 3 [Schlereth & Hinrichsen, 2014]**

Catalizador: $Ni/MgAl_2O_4$

Condiciones: $T = 300 - 400$ ($^{\circ}C$), $P = 3 - 10$ (bar), $H_2/CO_2 = 4$

$$r = \left(\frac{P_{H_2}^4P_{CO_2}}{K_3} - \frac{k_3P_{CH_4}P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^{3,5}} \right) / DEN^2 \quad (1.10)$$

$$DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2} \quad (1.11)$$

Método: No se realizó estimación de parámetros, los datos cinéticos se obtuvieron de otras referencias. Sí consideró la reacción Water-Gas Shift.

- Caso 4 [Kreitz et al., 2019]

Catalizador: Ni/Al₂O₃

Condiciones:

T = 200 – 340 (°C), P = 5 – 10(bar), H₂/CO₂ = 0,25 – 8, X_{CO₂} < 97,8%

$$r = kP_{H_2}^{0,5}P_{CO_2}^{0,5} \left(1 - \frac{P_{CH_4}P_{H_2O}^2}{P_{CO_2}P_{H_2}^4K_{eq}} \right) / DEN^2 \quad (1.12)$$

$$DEN = 1 + K_{OH} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0,5}} + K_{H_2} P_{H_2}^{0,5} + K_{Mix} P_{CO_2}^{0,5} \quad (1.13)$$

Método: No realizó estimación de parámetros, los datos cinéticos los obtuvo de referencias. No consideró la reacción Water-Gas Shift.

- Caso 5 [Currie et al., 2019]

Catalizador: 12% Ni/Al₂O₃

Condiciones: T = 330 – 530 (°C), P = 5 – 10(bar), H₂/CO₂ = 4, X_{CO₂} < 97%.

$$r = \frac{k}{P_{H_2}^{3,5}} \left(\frac{P_{H_2}P_{CO_2}}{K_{eq}} - P_{CH_4}P_{H_2O}^2 \right) / DEN^2 \quad (1.14)$$

$$DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2} \quad (1.15)$$

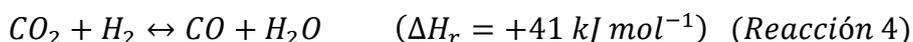
Método: Para la estimación de parámetros se realizó una regresión no lineal de mínimos cuadrados de las concentraciones por medio de un algoritmo reflexivo de la región de confianza estadística. Sí consideró la reacción Water-Gas Shift.

1.7.3 Características de la metanación de CO₂

Las principales características de esta reacción se listan a continuación.

- Se favorece termodinámicamente a bajas temperaturas y altas presiones, debido a su exotermicidad [Madeira et al., 2018].
- Es muy exotérmica, por lo que es un aspecto crítico a escala industrial [Madeira et al., 2018].
- Entre los metales de transición, el Ni es uno de los catalizadores más selectivos a metano en esta reacción [Jalama, 2017].

- Puede ocurrir simultáneamente con la reacción “Reverse Water-Gas Shift Reaction” (RWGS) (Reacción 2) [Chiuta et al., 2017], ya que la combinación de CO_2 e H_2 puede producir CO como un subproducto.



Sin embargo, la RWGS se vuelve significativa a altas temperaturas (sobre $400^\circ C$) y a bajas presiones [Vidal et al., 2018].

Jalama [Jalama, 2017] investigó extensivamente la cinética y el mecanismo de hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de Ni . Algunas conclusiones por destacar se listan a continuación.

- El metano es el principal producto sobre Ni .
- La mayoría de los estudios reportaron presencia de CO y especies formiatos sobre estos catalizadores. Las conversiones de estas especies dependen del tipo de catalizador y de las propiedades fisicoquímicas del soporte.
- Las propiedades fisicoquímicas del soporte del catalizador pueden influir en la formación de especies intermediarias en la superficie catalítica.
- Existe una significativa cantidad de información de hidrogenación de CO_2 en la literatura. Sin embargo, la diferencia entre las condiciones experimentales dificulta la comparación de dicha información.
- Los hidrocarburos de cadena larga prácticamente no se forman en este catalizador.

Se presenta a continuación el efecto general de la temperatura y velocidad espacial sobre la cinética en esta reacción y en este catalizador.

Efecto de la temperatura [Jalama, 2017]: El rendimiento y velocidad de formación de metano aumenta con la temperatura en catalizadores de Ni en determinados rangos de ésta. Algunos estudios reportan que existen temperaturas óptimas que maximizan la conversión de CO_2 y producción de metano en este catalizador. El aumento en la actividad catalítica con la temperatura se debe a que el sistema adquiere energía térmica (traslacional, vibracional y rotacional de cada molécula) para superar la energía de activación, la que se ve afectada significativamente por la composición del catalizador, método de preparación y condiciones experimentales. El decrecimiento en la actividad a

mayores temperaturas se puede atribuir a la desactivación del catalizador y/o limitaciones termodinámicas, ya que la hidrogenación de CO_2 es una reacción exotérmica en que la conversión de equilibrio disminuye con el aumento de la temperatura.

Efecto de la velocidad espacial [Jalama, 2017]: Se ha reportado que el aumento de la velocidad espacial disminuye el rendimiento y formación de metano, y en otros estudios que la conversión de CO_2 disminuye, mientras que la selectividad permanece constante al aumentar la velocidad espacial en catalizadores de Ni . Esta velocidad espacial es inversamente proporcional al tiempo de contacto disponible en la reacción.

1.7.4 Aplicabilidad de metanación de CO_2 en microreactores

En literatura se han encontrado algunas investigaciones de la metanación de CO_2 en microreactores. Chiuta [Chiuta et al., 2017] en su investigación utilizó diferentes presiones operacionales (atmosférica, 5 bar y 10 bar), temperaturas de reacción (250 – 400°C) y velocidades espaciales (32,6 a 97,8 $Lg_{cat}^{-1}h^{-1}$), y determinó que a 5 bar, 400°C y 97,8 $Lg_{cat}^{-1}h^{-1}$ se produjo una buena conversión de CO_2 (83,4%) y una alta formación de metano (16,9 $Lg_{cat}^{-1}h^{-1}$). Posteriormente, desarrolló un modelo en CFD Simulation Software para describir los fenómenos de transporte acoplados a la reacción dentro del microreactor, con el fin de proporcionar un diseño y una visión operacional para el desarrollo posterior de microreactores para la metanación de CO_2 en aplicaciones de PtG. En dicha investigación utilizó un catalizador comercial 8,5%Ru – Cs/ Al_2O_3 .

Por otro lado, Kreitz [Kreitz et al., 2019] realizó simulaciones dinámicas de la metanación de CO_2 en un reactor de lecho fijo microestructurado. En este trabajo, se presentó un modelo dinámico 1D heterogéneo bajo condiciones operativas industrialmente relevantes con oscilaciones periódicas de la composición de alimentación de entrada. La simulación mostró que la temperatura del punto caliente cambió significativamente durante la operación periódica, tanto en posición como en magnitud y que la concentración de metano de salida en la operación dinámica no alcanzó un valor estable. Para la resolución de las ecuaciones diferenciales parciales

(EDP) utilizó gPROMS ModelBuilder (Process Systems Enterprise), y como método de discretización axial aplicó el método de diferencias finitas de primer orden hacia atrás.

En investigaciones más antiguas acerca de la metanación de CO_2 en microdispositivos, Brooks [*Brooks et al., 2007*] demostró la reacción de Sabatier a presión atmosférica en un intercambiador de calor de placas de microcanales utilizando CO_2 puro como materia prima; y utilizó un modelo de flujo pistón reactivo unidimensional para interpretar sus datos experimentales. Chiuta, en otra investigación [*Chiuta et al., 2014*], demostró que la condición de flujo dentro de recubrimientos poroso y particularmente en la zona de entrada se desvió del flujo pistón. VanderWiel [*VanderWiel et al., 2000*] investigó la metanación de Sabatier en un microreactor de lecho compacto para convertir el CO_2 atmosférico en combustible útil en las misiones tripuladas a Marte. Existen otros estudios [*Görke et al., 2005; Men et al., 2007; Lee et al., 2014*] en que se investigó experimentalmente la metanación en reactores de microcanales para aplicaciones de pilas de combustible. **Claramente, no hay suficiente literatura sobre metanación de CO_2 en reactores de microcanales para extensión a aplicaciones PtG.**

1.8 Modelamiento para un microreactor de canales

1.8.1 Motivación y referencia en la literatura

La modelación de la metanación de CO_2 en microreactores de pared revestida solo se ha encontrado en la referencia de Chiuta [*Chiuta et al., 2017*] hasta el momento, la que es presentada en estado estacionario. En esta referencia se utiliza un modelo pseudo-homogéneo (no se consideran limitaciones difusionales) tanto en la fase gaseosa como en fase porosa. Se resolvió este modelo utilizando simulaciones CFD (Dinámica de Fluidos Computacional) y se complementó con datos experimentales.

En la presente investigación se pretende modelar en estado transiente (y estacionario), debido a que el proceso PtG es fluctuante; y utilizar un catalizador más económico en la modelación cinética.

Además, se consideraron otras referencias para la modelación en el microreactor, pero con otras reacciones catalíticas; tales como el reformado químico de bucle [*Rahmani & Ebrahimi, 2017*] y reformado de isooctano [*Karakaya & Avci, 2011*]. En la referencia de Rahmani [*Rahmani & Ebrahimi, 2017*] se modeló en estado transiente, pero no se consideró el balance de momentum; se resolvió mediante COMSOL y se llevaron a cabo experimentos. En la referencia de Karakaya [*Karakaya & Avci, 2011*] se modeló en estado estacionario y en la entrada del canal se consideró que el flujo era pistón, y solo se modeló utilizando COMSOL. Esta última referencia posee un set completo de ecuaciones de continuidad, momentum, masa y calor en las tres fases (gas, capa catalítica y pared de microreactor) en estado estacionario.

Por último, se consideró un estudio de la modelación en microreactores para la descomposición y oxidación de amonio en estado estacionario y transiente [*Schumacher et al., 2019*]; en que se resolvió mediante CFD y se realizaron experimentos; y otro estudio de modelación utilizando la reacción de reformado de metano [*Inbamrung et al., 2018*] en estado estacionario; y que se resolvió analíticamente y mediante CFD.

1.8.2 Modelamiento general

1.8.2.1 Fases, dimensiones y enfoque de modelación

Los reactores de metanación son heterogéneos; sin embargo, pueden simplificarse a modelos pseudo-homogéneos si las limitaciones difusionales internas y externas son insignificantes [Rönsch et al., 2016b]. En los modelos pseudo-homogéneos se supone que la superficie del catalizador está expuesta a las condiciones del fluido y no considera los conceptos de resistencias a la transferencia de masa y calor entre el fluido y las partículas del catalizador; en cambio, en los modelos heterogéneos sí se consideran estas resistencias [Han et al., 2013]. Si se utilizan partículas grandes de catalizador ($\gg 100 \mu\text{m}$, como en reactores de lecho fijo), se recomienda utilizar los modelos heterogéneos, ya que estas partículas son afectadas por las limitaciones difusionales [Han et al., 2013]. En el caso de los microreactores de pared revestida utilizados en reacciones catalíticas gas-sólido, el supuesto de pseudo-homogeneidad se justifica por las dimensiones típicas de las partículas de los catalizadores ($< 100 \mu\text{m}$) [Wilhite et al., 2019], y debido a que la alta relación superficie/volumen produce que las limitaciones de transferencia de calor y masa se reduzcan considerablemente [Karakaya & Avci, 2011]; además, se ha demostrado que dichas limitaciones son insignificantes en la reacción de metanación [Currie et al., 2019]; por lo que la fase pseudo-homogénea será la considerada en la presente investigación.

Respecto a los modelos, se plantea que un modelo unidimensional puede ser utilizado para evaluar las tendencias cualitativas y para detectar posibles condiciones de proceso. El modelo bidimensional brinda información más detallada para una evaluación cuantitativa y permite la comparación con datos experimentales. Los modelos tridimensionales son indispensables para la optimización y diseño detallado. El esfuerzo computacional aumenta con el aumento de la dimensión de modelamiento [Rönsch et al., 2016b].

Por otro lado, Ochoa [Ochoa et al., 2011a; Ochoa et al., 2011b; Ochoa et al., 2013] presenta dos tipos de enfoques para modelar sistemas de dos fases adyacentes: enfoque de un dominio (ODA) y enfoque de dos dominios (TDA). En el enfoque ODA, todo el sistema (fluido libre y sistema poroso/catalítico) se considera como solo un dominio, y los coeficientes del medio tales como porosidad y permeabilidad dependen de la posición. En el enfoque TDA, la zona porosa/catalítica y la zona gaseosa se consideran

como dos dominios homogéneos distintos, y las propiedades de cada medio se consideran constantes. La limitación del primer enfoque es el costo computacional debido a la complejidad de las ecuaciones [Ochoa et al., 2013], mientras que las limitaciones del segundo es que se requiere calcular coeficientes de salto para el transporte de momentum y que se derivan de las ecuaciones del enfoque ODA [Ochoa et al., 2011b].

En la presente investigación se considerará principalmente un enfoque de dos dominios; sin embargo, no se requiere determinar los coeficientes de salto como fue desarrollado por Ochoa [Ochoa et al., 2011b].

1.8.2.2 Situación física y supuestos generales

La situación física para modelar se presenta en la Figura 1.8. En esta se establecen dos zonas definidas: Zona catalítica (catalizador soportado) y zona gaseosa/hueca (gas reactivo).

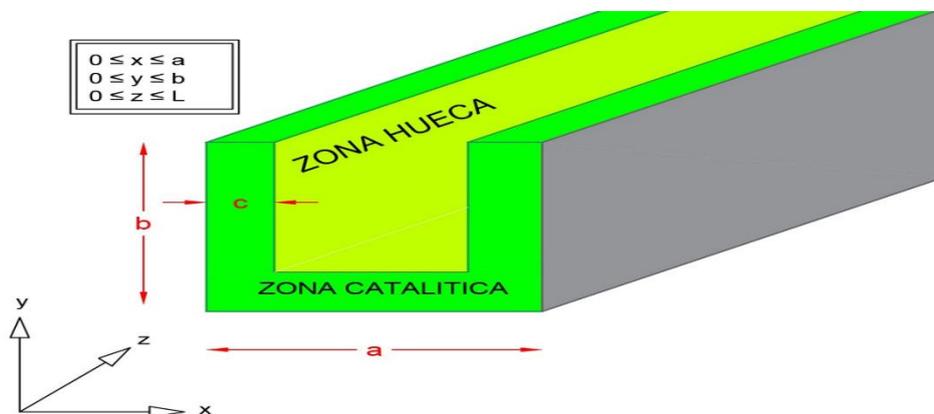


Figura 1.8: Situación física a modelar: Microreactor con pared revestida.

Se establecen los siguientes supuestos para el modelamiento de la fluidodinámica en el microreactor catalítico:

- Fluido newtoniano [Bird et al., 2002].
- Flujo laminar [Devahastin et al., 2017; Karimi et al., 2018a].
- Reactantes bien mezclados antes de entrar al microreactor [Devahastin et al., 2017].

- Gas se comporta según la ley de gases ideales [Chiuta et al., 2017].
- No existe flujo en los componentes axiales (eje x, eje y); es decir, se encuentra completamente desarrollado. Por lo tanto, $v_x = v_y = 0$ [Nguyen & Wereley, 2006; Karimi et al., 2017]. Esto se debe al bajo número de Reynolds, típico de estos reactores [Helisaz et al., 2018].
- No existen variaciones significativas de la velocidad longitudinal respecto al mismo eje; es decir, $\partial v_z / \partial z = 0$ [Nguyen & Wereley, 2006; Rahmani & Ebrahimi, 2017]. Luego, $v_z = v_z(x, y)$.
- El término de fuerza de gravedad es despreciable en el balance de momentum [Nguyen & Wereley, 2006; Karimi et al., 2018a].
- Debido a las pequeñas dimensiones de los microcanales y a la alta complejidad, no se considerará la transferencia de calor por radiación [Rahmani & Ebrahimi, 2017; Karimi et al., 2018a].
- El tamaño de partículas y porosidad del catalizador se consideran constantes [Rahmani & Ebrahimi, 2017].

1.8.2.3 Ecuación de cantidad de movimiento

El balance de cantidad de movimiento para un fluido newtoniano, considerando ρ (densidad) y μ (viscosidad dinámica) constantes, corresponde a la ecuación (1.16) [Bird et al., 2002]:

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \mu \nabla^2 v - \nabla P + \rho g \quad (1.16)$$

O bien,

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} \quad (1.17)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} + \rho g_y \quad (1.18)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (1.19)$$

En que P es la presión, v es la velocidad del gas y g es la aceleración de gravedad. Considerando los supuestos dados, el balance de momentum para la **fase gaseosa** se puede modelar según la ecuación (1.21) [Nguyen & Wereley, 2006; Karakaya & Avci, 2011; Helisaz et al., 2018]:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad (1.20)$$

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (1.21)$$

Esta ecuación es válida para la zona gaseosa (fuera de la capa de catalizador).

El balance de momentum dentro de la capa del catalizador considerará la ecuación de Brinkman, que es útil para modelar el flujo de un fluido a través de un medio poroso [Karakaya & Avci, 2011; Ambreen et al., 2020].

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\mu}{K} v_z \quad (1.22)$$

En que el término advectivo $\mu v_z/K$, coeficiente de Brinkman, representa la resistencia viscosa al movimiento que ejerce la estructura porosa sobre el fluido que lo atraviesa [Ambreen et al., 2020]; K corresponde a la permeabilidad y ε a la porosidad del catalizador.

1.8.2.4 Ecuación de transferencia de calor

El balance de calor para un fluido newtoniano, considerando ρ y μ constantes, corresponde a la ecuación (1.23) [Bird et al., 2002]:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = k \nabla^2 T + \mu \phi_v \quad (1.23)$$

En que C_p y k son la capacidad calorífica a presión constante y conductividad térmica del gas, respectivamente; y T es la temperatura. El término de disipación viscosa ϕ_v , que representa el calor generado por el roce interno del fluido, se considerará despreciable en la modelación, tal como se ha considerado en referencias en microreactores de flujo de gas [Karakaya & Avci, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017;

[Chiuta et al., 2017]. Este término es fundamental incluirlo en la modelación de microcanales de flujo de líquido y de nanofluidos, para así lograr una predicción precisa de los procesos térmicos [Karimi et al., 2018a].

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = k \nabla^2 T \quad (1.24)$$

O bien,

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (1.25)$$

Considerando los supuestos dados, el balance de calor para la **fase gaseosa** se puede modelar según (1.26) [Karakaya & Avci, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial T}{\partial z} \quad (1.26)$$

En el caso de la **capa de catalizador sólido (s)**, el balance de calor es similar al de la zona gaseosa; sin embargo, se debe considerar la transferencia de calor debido a la reacción. El balance para esta fase se establece como [Karakaya & Avci, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_s}{\rho_s C_{ps}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{C_{ps}} \Delta H \cdot r \quad (1.27)$$

En que $\Delta H (J/mol)$ y $r (mol/kg_{cat} \cdot s)$ corresponden al calor de reacción y velocidad de reacción de la metanación de CO_2 , respectivamente.

1.8.2.5 Ecuación de continuidad de especies

La ecuación de continuidad de especies, considerando ρ y D_{ij} (coeficiente de difusión binario) constantes, corresponde a la ecuación (1.28) [Bird et al., 2002]:

$$\frac{DC_i}{Dt} = D_{ij} \nabla^2 C_i \quad (1.28)$$

O bien,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_i}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \quad (1.29)$$

En que C_i es la concentración molar de un componente reactivo i y D_{ij} es su coeficiente de difusión binario en el solvente j . Considerando los supuestos dados, el balance de calor para la **fase gaseosa** se puede modelar según (1.30) [*Karakaya & Avci, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017; Helisaz et al., 2018*]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (1.30)$$

En el caso de la **capa de catalizador sólido (s)**, el balance de calor es similar al de la zona gaseosa; sin embargo, se debe considerar la velocidad de reacción que se lleva a cabo en esta fase. El balance para esta fase se establece como [*Karakaya & Avci, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017*]:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij\,ef} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \rho_s R_i \quad (1.31)$$

En que R_i ($mol/kg_{cat} \cdot s$) es la velocidad de reacción del componente i y $D_{ij\,ef}$ es su coeficiente de difusión binario efectivo en el solvente j .

La referencia de Rahmani [*Rahmani & Ebrahimi, 2017*] no consideró el balance de momentum en sus fases (ya que el flujo fue considerado pistón), y la referencia de Karakaya [*Karakaya & Avci, 2011*] modeló en estado estacionario.

Capítulo II

Metodología

2. Metodología

2.1 Modelamiento del microreactor

2.1.1 Modelamiento propuesto

Las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 presentan las ecuaciones de cantidad de movimiento, transferencia de calor y continuidad de especies, respectivamente, para las zonas del microreactor catalítico.

2.1.1.1 Ecuaciones de cantidad de movimiento

Tabla 2.1: Ecuaciones de balance de momentum en microreactor catalítico

<i>Zona gaseosa</i>	$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial z}$
<i>Zona catalítica</i>	$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\mu}{K} v_z$

En la referencia de Helisaz [*Helisaz et al., 2018*] se plantea que es posible considerar al balance de momentum en estado estacionario en los microreactores (paralelamente a los otros balances transientes), por lo que el término transiente se podría considerar nulo ($\partial v_z / \partial t = 0$). En la presente investigación, inicialmente se modeló en estado transiente y se demostró que el tiempo en alcanzar el estado estacionario era residual.

2.1.1.2 Ecuaciones de transferencia de calor

Tabla 2.2: Ecuaciones de balance de calor en microreactor catalítico

<i>Zona gaseosa</i>	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial T}{\partial z}$
<i>Zona catalítica</i>	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_s}{\rho_s C_{ps}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{C_{ps}} \Delta H \cdot r$

2.1.1.3 Ecuaciones de continuidad de especies

Tabla 2.3: Ecuaciones de continuidad de especies en microreactor catalítico

<i>Zona gaseosa</i>	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z}$
<i>Zona catalítica</i>	$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \rho_s R_i$

Las ecuaciones de balance de las Tablas 2.2 y 2.3 se irán simplificando posteriormente al demostrar que la magnitud de la velocidad en la fase catalítica es despreciable respecto al de la fase gaseosa, y que los términos transientes son despreciables.

2.1.1.4 Condiciones de contorno e iniciales

La Tabla 2.4 presenta un set de condiciones iniciales y; posteriormente, se presentan las condiciones de contorno en base a la literatura [Karakaya & Avcı, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017].

Condiciones iniciales

Tabla 2.4: Condiciones iniciales en microreactor catalítico

Instante	Velocidad	Concentración	Temperatura
$t = 0$	$v_{z,\alpha} inicial = 0$	$C_{\alpha} inicial = 0$	$T_{\alpha} inicial = T_{inicial}$

En que α indica zona/fase gaseosa o catalítica.

Condiciones de contorno

- En $z = 0$

$$P_{\alpha} = P_{entrada} \quad C_{\alpha} entrada = C_{entrada} \quad T_{\alpha} entrada = T_{entrada}$$

- En $z = L$

$$P_{\alpha} = P_{salida} \quad n \cdot -D_{ij\alpha} \nabla C_{i\alpha} = 0 \quad n \cdot -k_{i\alpha} \nabla T_{\alpha} = 0$$

- En interfase fluido gaseoso-catalizador

$$v_{z\ gas} = v_{z\ cat} \quad n \cdot (-D_{ij\ \alpha} \nabla C_{i\ \alpha} + v_{z\ \alpha} C_{i\ \alpha}) = 0 \quad n \cdot (-k_{i\ \alpha} \nabla T_{\alpha} + v_{z\ \alpha} T_{\alpha}) = 0$$

- En interfase catalizador-pared microreactor

$$v_{z\ cat} = 0 \quad n \cdot -D_{ij\ cat} \nabla C_i = 0 \quad n \cdot -k_{i\ cat} \nabla T_{cat} = 0$$

2.1.1.5 Propiedades termodinámicas y de transporte

La Tabla 2.5 presenta las principales propiedades termodinámicas y de transporte útiles en los balances, en base a la literatura [Rahmani & Ebrahimi, 2017; Devahastin et al., 2017; Chiuta et al., 2017].

Tabla 2.5: Propiedades termodinámicas y de transporte

Variable	Símbolo	Relación
Densidad gas	ρ	$\rho = \frac{PM_g}{TR_g}$
Peso mol. gas	M_g	$M_g = \sum y_i M_i$
Cap. calorífica gas	C_p	$C_p = \sum \omega_i C_{p_i}$
Cond. térmica gas	k	$k = \sum \omega_i k_i$
Viscosidad gas	μ	$\mu = \sum_i \omega_i \mu_i$
Coef. dif. de masa	D_{ij}	$D_{ij} = \frac{10^{-3} T^{1.75} (1/M_i + 1/M_j)^{0.5}}{P_{Atm} ((\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3})^2}$
Coef. dif. efect. de masa	$D_{ij\ ef}$	$D_{ij\ ef} = \varepsilon^{1.5} (T/T_0)^{1.5} D_{ij}$

En que y_i es la fracción molar de una especie i y ω_i es su fracción másica. T_0 es una temperatura de referencia (Temperatura ambiente, por lo general).

2.1.1.6 Número adimensionales

La Tabla 2.6 presenta los números adimensionales relevantes [Bird et al., 2002; Rossetti, 2018] en la modelación.

Tabla 2.6: Números adimensionales relevantes en la modelación en estudio

Número	Ecuación	Significado
<i>Reynolds (Re)</i>	$Re = \frac{\rho d_H v_{z \text{ media}}}{\mu}$	Razón entre fuerzas advectivas y fuerzas viscosas
<i>Prandtl (Pr)</i>	$Pr = \frac{C_p \mu}{k}$	Razón entre velocidad de difusión viscosa y velocidad de difusión térmica
<i>Péclet (Pe_c)</i> (calor)	$Pe_c = \frac{\rho d_H v_{z \text{ media}} C_p}{k} = Re \cdot Pr$	Razón entre velocidad de advección y velocidad de difusión térmica
<i>Nusselt (Nu)</i>	$Nu = \frac{h d_H}{k}$	Razón entre transferencia de calor convectiva y transferencia de calor conductiva
<i>Schmidt (Sc)</i>	$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$	Razón entre velocidad de difusividad viscosa y velocidad de difusividad másica
<i>Péclet (Pe_m)</i> (masa)	$Pe_m = \frac{d_H v_{z \text{ media}}}{D_{AB}} = Re \cdot Sc$	Razón entre velocidad de advección y velocidad de difusión másica

En que d_H es el diámetro hidráulico.

2.1.2 Métodos de resolución

En la resolución de las ecuaciones diferenciales parciales de los balances de momentum, calor y continuidad de especies; se utilizaron métodos analíticos, numéricos y herramientas computacionales comerciales.

2.1.2.1 Métodos analíticos de resolución de EDPs [Varma & Morbidelli, 1997]

Un método para resolver ecuaciones diferenciales parciales lineales (EDPs) corresponde al método de la transformada finita de Fourier (FFTs), que es útil para problemas que involucran una o más variables independientes; y dominios finitos, semifinitos e

infinitos. Es un método que puede ser abordado para EDPs de segundo orden (hiperbólicas, parabólicas y elípticas). Este método se aplicó en la resolución del balance de momentum (transiente y estacionario) para obtener una ecuación para la velocidad de la mezcla gaseosa reactiva como herramienta para futuras optimizaciones en la producción de metano; y se aplicó en la resolución del balance de energía (transiente) para determinar el tiempo en que el microreactor alcanza la temperatura estacionaria y así demostrar la validez del supuesto de temperatura estacionaria en los ensayos cinéticos.

2.1.2.2 Métodos numéricos de aproximación de EDPs [Juárez, 2012]

Las ecuaciones diferenciales parciales se pueden discretizar, transformándose a un subespacio de dimensión finita. En general, el procedimiento reduce el problema a un sistema finito de ecuaciones algebraicas. Algunas técnicas de discretización corresponden a: Diferencias finitas, volúmenes finitos, elementos finitos, elementos sin malla, elementos de frontera, métodos espectrales, métodos de partículas, Monte Carlo, entre otras. Las técnicas más utilizadas se caracterizan según:

- Diferencias finitas: Aproximación de valores nodales; fácil, efectivo y simple; y limitado a mallas estructuradas.
- Volúmenes finitos: Aproximación de integrales de volumen por integrales de superficie; conservativos por construcción; adecuado para mallas generales; y bajo orden de convergencia.
- Elementos finitos: Aproximación de formulación variacional; flexibilidad y generalidad; adecuado para mallas generales; complejo de programar.

En la resolución numérica de los balances de momentum y calor se utilizó el método de diferencias finitas. En particular, en estado transiente se utilizó el método ADI (Alternating Direction Implicit).

Por otro lado, la resolución del balance de continuidad de especies en 1D se realizó con el comando *ode45* de Matlab 2021b. Posteriormente, los balances de momentum y continuidad de especies en 3D se resolvieron simultáneamente utilizando el programa COMSOL Multiphysics 5.6 y la estimación de parámetros cinéticos fue realizada en Matlab 2021R acoplado con COMSOL mediante la función *fmincon*. La malla se

construyó estableciendo que depende de la física del sistema y el tamaño de sus elementos utilizados fue “*normal*”, según la clasificación de COMSOL (Figura 2.1), ya que se comprobó que no hubo diferencia significativa en los cálculos de conversión respecto a una malla más fina (inferior a 1%).

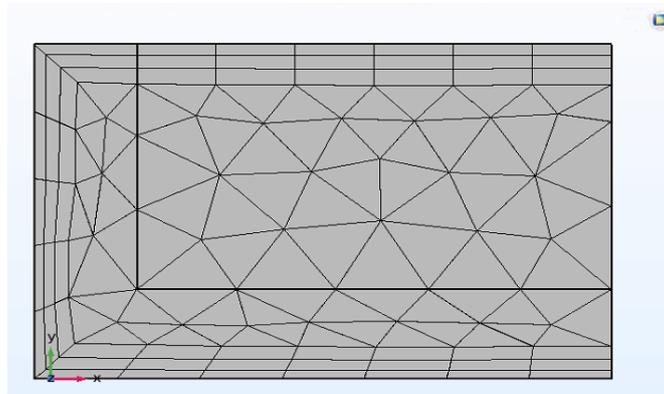


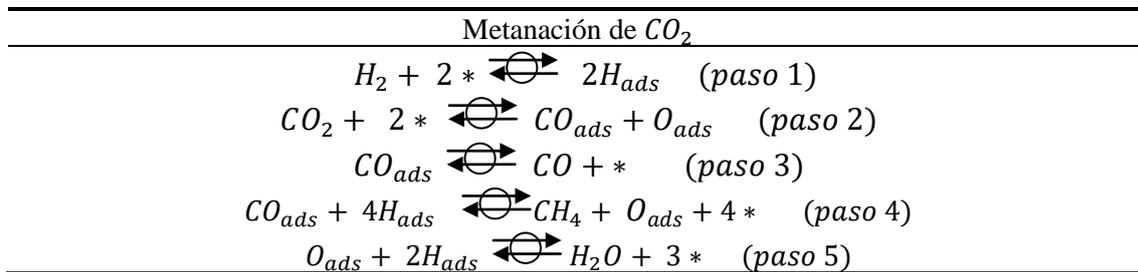
Figura 2.1: Mallado de sistema a modelar (zona catalítica y gaseosa). Dimensiones totales de microcanal: $0,45 \times 0,15$ (mm²) y 0,04 (mm) de espesor de catalizador.

2.2 Estudio cinético de la metanación de CO₂

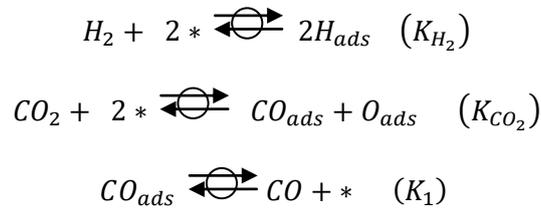
2.2.1 Propuesta de mecanismos

El mecanismo general para la metanación de CO₂ con formación de CO (Tabla 2.7) se discute en la sección 1.7.2.3. Los pasos de adsorción disociativa de H₂ y CO₂ se consideran en equilibrio, junto con la desorción parcial de CO adsorbido (paso 3); mientras que el detalle de los pasos 4 y 5 se encuentra en debate [Visconti et al., 2018].

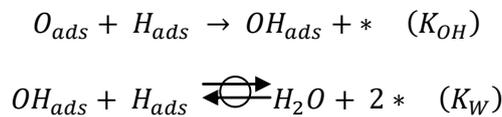
Tabla 2.7: Mecanismo general de metanación de CO₂ con formación de CO.



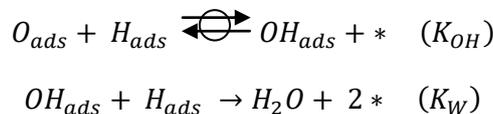
En todos los mecanismos se considera que las adsorciones disociativas de H₂ y de CO₂ se producen reversiblemente en la superficie catalítica, además de la desorción parcial del CO adsorbido.



Además, en los mecanismos impares (1,3, ...,11) se considera que la formación de hidroxilo adsorbido es irreversible; es decir,



En los mecanismos pares (2,4, ...,12) se considera que la reacción/desorción de hidroxilo adsorbido a agua es irreversible; es decir,



En la Tabla 2.8 se presenta un set de mecanismos para la metanación de CO_2 considerando lo expuesto anteriormente.

Tabla 2.8: Set de mecanismos para la metanación de CO_2

Mecanismo/Tipo	Pasos
I y II/ Directa	$CO_{ads} + * \rightarrow C_{ads} + O_{ads} \quad (K_2)$
	$C_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons CH_{ads} + * \quad (K_3)$
	$CH_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons CH_2_{ads} + * \quad (K_4)$
	$CH_2_{ads} + 2H_{ads} \rightleftharpoons CH_4_{ads} + 3* \quad (K_5)$
III y IV/ Directa	$CO_{ads} + * \rightleftharpoons C_{ads} + O_{ads} \quad (K_2)$
	$C_{ads} + H_{ads} \rightarrow CH_{ads} + * \quad (K_3)$
	$CH_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons CH_2_{ads} + * \quad (K_4)$
	$CH_2_{ads} + 2H_{ads} \rightleftharpoons CH_4_{ads} + 3* \quad (K_5)$
V y VI/ Directa	$CO_{ads} + * \rightleftharpoons C_{ads} + O_{ads} \quad (K_2)$
	$C_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons CH_{ads} + * \quad (K_3)$
	$CH_{ads} + H_{ads} \rightarrow CH_2_{ads} + * \quad (K_4)$
	$CH_2_{ads} + 2H_{ads} \rightleftharpoons CH_4_{ads} + 3* \quad (K_5)$
VII y VIII/ Asistida	$CO_{ads} + H_{ads} \rightarrow CHO_{ads} + * \quad (K_2)$
	$CHO_{ads} + * \rightleftharpoons CH_{ads} + O_{ads} \quad (K_3)$
	ó $CHO_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons CH_2_{ads} + O_{ads} \quad (K_3)$
	$CH_{ads} + 3H_{ads} \rightleftharpoons CH_4_{ads} + 4* \quad (K_4)$
IX y X/ Asistida	ó $CH_2_{ads} + 2H_{ads} \rightleftharpoons CH_4_{ads} + 3* \quad (K_4)$
	$CO_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons CHO_{ads} + * \quad (K_2)$
	$CHO_{ads} + * \rightarrow CH_{ads} + O_{ads} \quad (K_3)$
	$CH_{ads} + 3H_{ads} \rightleftharpoons CH_4_{ads} + 4* \quad (K_4)$
XI y XII/ Asistida	$CO_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons CHO_{ads} + * \quad (K_2)$
	$CHO_{ads} + H_{ads} \rightarrow CH_2_{ads} + O_{ads} \quad (K_3)$
	$CH_2_{ads} + 2H_{ads} \rightleftharpoons CH_4_{ads} + 3* \quad (K_4)$

Las ecuaciones cinéticas presentadas en la Tabla 2.9 se basan en la metodología de Langmuir y Hinshelwood sistematizadas por Hougen y Watson (LHHW), y se derivan de los mecanismos de reacción anteriormente descritos. Se dedujeron 12 modelos, considerando los pasos determinantes de velocidad de reacción expuestos en la Tabla 2.8. Las suposiciones realizadas corresponden a [*Beenackers & Van der Laan, 2000*]:

- Concentraciones en estado pseudoestacionario de los intermediarios (excepto de los más abundantes o principales).
- Sitios son activos para la formación de hidrocarburos y se distribuyen de forma homogénea en la superficie catalítica.

- La adsorción inicial disociativa de H_2 y CO_2 está en cuasi-equilibrio con su concentración en fase gaseosa, además de la desorción parcial de CO adsorbido.
- En la formación de agua hay un sub-paso irreversible posterior a la disociación de CO .

Tabla 2.9: Modelos cinéticos de metanación de CO_2

Modelo/ Mecanismo	Ecuación cinética
1 /I	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/4} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_1^2}$
2 /II	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_2^2}$
3 /III	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{1/2} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_3^2}$
4 /IV	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{5/6} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_4^2}$
5 /V	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_5^2}$
6 /VI	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_6^2}$
7 /VII	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_7^2}$
8 /VIII	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/4} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_8^2}$
9 /IX	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_9^2}$
10 /X	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/4} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_{10}^2}$
11 /XI	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/4} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_{11}^2}$
12 /XII	$R_{CH_4} = \frac{k_a P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2} (1 - Q_r/K_{eq})}{DEN_{12}^2}$

En que Q_r corresponde al cociente de reacción (ecuación 2.1):

$$Q_r = \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4 P_{CO_2}} \quad (2.1)$$

Y $K_{Eq}(T)$ a la constante de equilibrio termodinámico y está dada por la ecuación (2.2):

$$K_{Eq} = \exp \left[\frac{1}{1,987} \left(\frac{5600}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 \ln T + 0,00557T + 33,17 \right) \right] \quad (2.2)$$

Además, DEN_x corresponde al balance de sitios en la superficie catalítica, y depende de los intermediarios considerados (tales como CO^* , H^* , OH^* , etc.) y del paso cinéticamente relevante. Este podría tener una expresión similar a las presentadas en la sección 1.7.2.4.

Si las conversiones son bajas y/o el sistema se encuentra en condiciones alejadas del equilibrio termodinámico, entonces la reacción inversa es residual ($Q_r \cong 0$).

En la modelación tridimensional, que considera simultáneamente el balance de momentum, de especies y calor; el modelo cinético de potencia (ecuación 2.3) es usualmente utilizado para representar el comportamiento cinético de reacciones catalíticas gaseosas. Se considera el modelo propuesto por Visconti [Visconti et al., 2018]:

$$R_1 = k \left(P_{CO_2}^n \cdot P_{H_2}^{4n} - \frac{P_{CH_4}^n \cdot P_{H_2O}^{2n}}{(K_{Eq}(T))^n} \right) \quad (2.3)$$

2.2.2 Método de estimación de parámetros

Los modelos no lineales considerados contienen parámetros cinéticos, los que se pretenden ajustar a datos experimentales de concentración respecto a la temperatura. Se trata de aproximar una función $f(x, T_i)$ no lineal a unos datos; tales como y_i (valor). Se define $r_i(x)$, como el error en la predicción que hace el modelo respecto a la observación i ; es decir,

$$r_i(x) = y_i - f(x, T_i) \quad (2.4)$$

El objetivo es minimizar la suma de los cuadrados del error, asociado a n funciones. Matemáticamente:

$$\text{minimizar} \sum_{i=1}^n (y_i - f(x, T_i))^2 \quad (2.5)$$

Existen métodos para llevar a cabo dicha minimización; tales como el método de Gauss-Newton, el método de Levenberg-Marquardt (LDM) y de Newton [O'Connor, 1997].

2.2.3 Referencias y recomendaciones para estimación de parámetros cinéticos

En la publicación de Vidal [*Vidal et al., 2018*], en que se modeló la metanación de CO_2 en un reactor unidimensional, se utilizó el método de LDM acoplado con el método Simplex. Pfeifer [*Pfeifer et al., 2020*] estimó los parámetros cinéticos de la metanación de CO_2 mediante LDM, abarcando un amplio rango de conversiones ($\approx 20 - 80\%$).

En la referencia de Bengaouer [*Bengaouer et al., 2019*] se determinaron los parámetros cinéticos desde conversiones diferenciales hasta las limitadas por el equilibrio termodinámico; mediante la minimización de los errores entre las conversiones de CO_2 , y las selectividades de CH_4 y CO , estimadas por el modelo y las medidas experimentalmente. Propuso experimentalmente los siguientes pasos:

- Inicialmente, realizar experimentos a baja conversión (inferior a 20%). En estos se supone que la presión parcial de los reactivos en el lecho es constante e igual a los valores de entrada al reactor. En esta etapa no se considera la reacción inversa, ya que las condiciones están lejos del equilibrio termodinámico y se espera que los efectos de los productos formados en las reacciones (CO, H_2O, CH_4) sean insignificantes. En este punto se estima una primera aproximación de los parámetros cinéticos de la reacción directa y se logra identificar la cinética.
- Posteriormente, se realizan experimentos a alta conversión (hasta 75%), variando la masa del catalizador y velocidad de flujo reactivo, y se estiman los parámetros cinéticos. El flujo pistón isotérmico es modelado como 100 reactores agitados (CSRT) en serie. La constante de equilibrio termodinámico se calcula de acuerdo con la ecuación de Gibbs. En este punto se determinan las limitaciones termodinámicas y se ajustan los parámetros cinéticos a altas conversiones, y se logra determinar la velocidad de reacción global o de equilibrio.

$$r_{\text{global}} = r_{\text{directa}} - r_{\text{inversa}} = r_{\text{directa}} \left(1 - \frac{Q_r}{K_{Eq}(T)} \right) \quad (2.6)$$

En que Q_r es el cociente propio de presiones parciales y $K_{Eq}(T)$ es la constante de equilibrio termodinámico.

2.2.4 Criterio para la selección de modelos

Con el fin de determinar el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales se considera el Criterio de Información de Akaike, AICc, dado por la ecuación (2.7) [Dang et al., 2020]:

$$AIC_c = n_e \ln \left(\frac{RSS}{n_e} \right) + 2n_p + \frac{2n_p(n_p + 1)}{n_e - n_p - 1} \quad (2.7)$$

En que n_e es el número de experimentos, n_p el número de parámetros, y RSS es la suma residual de cuadrados entre las conversiones estimadas por el modelo y las medidas experimentalmente:

$$RSS = \sum_{i=1}^{i=n_e} (x_{CO_2 \text{ Experi.},i} - x_{CO_2 \text{ Modelo},i})^2 \quad (2.8)$$

El criterio de AICc establece que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el que presenta un menor AICc. A partir de esto, se define apropiadamente ΔAIC_c :

$$\Delta AIC_c = AIC_c - AIC_{c \text{ min}} \quad (2.9)$$

Si $\Delta AIC_{c_i} \leq 1 - 2$ el modelo sería apropiado [Omata et al., 2012].

2.3 Montaje del sistema experimental

2.3.1 Criterios para seleccionar un microreactor y su material

Los microreactores pueden fabricarse utilizando una amplia gama de materiales, tales como: cerámicas, vidrios, polímeros y metales. Las principales ventajas y desventajas de cada material se presentan en la Tabla 2.10 [Sonawane et al., 2018a].

Tabla 2.10: Principales materiales de microreactores: Ventajas y desventajas.

Material	Ventajas	Desventajas
Cerámica/ Silicio	<ul style="list-style-type: none">• Más barato• Material bien caracterizado• Fabricación de alta precisión	<ul style="list-style-type: none">• Fabricación costosa
Vidrio	<ul style="list-style-type: none">• Visualización de reacción y flujo• Soporta altas presiones	<ul style="list-style-type: none">• Dificultad en fabricar estructuras idénticas
Polímero	<ul style="list-style-type: none">• Bajo costo• Técnicas de fabricación diversas• Propiedades ajustables• Desechables	<ul style="list-style-type: none">• Compatibilidad química• Estabilidad térmica
Metal	<ul style="list-style-type: none">• Materiales durables• Técnicas de fabricación bien establecidas	<ul style="list-style-type: none">• Caída de presión variable

Griffon [Griffon, 2006] sugiere los siguientes criterios para la selección general de un microreactor:

- Ser fácilmente desmontable y permitir el recambio de catalizador.
- Favorecer un buen mezclado de flujo de gases.
- Sus dimensiones permitan insertar al microreactor en un horno.
- Permitir la medición de temperatura.
- Operar a altas temperaturas.
- Ofrecer condiciones similares a las de un reactor comercial.
- Favorecer el intercambio térmico entre reacciones, en el caso de acoplamientos.

En el caso de la selección del material sugiere que:

1. Presente una alta conductividad térmica, con el fin de favorecer la transferencia de calor entre las paredes del reactor (en caso de reacciones acopladas).
2. Presente un bajo coeficiente de dilatación térmico, para evitar el cizallamiento en la interfaz metal-catalizador.
3. Fácil fabricación.
4. Soporte altas temperaturas bajo ciertas atmósferas (oxidantes o reductoras).
5. Bajo costo.

De acuerdo con lo anterior, no se recomienda utilizar materiales cerámicos (1° y 3° sugerencia en material) ni polímeros (4° sugerencia en material). Por ello, se sugiere utilizar algún metal. En la Tabla 2.11 se presenta una comparación de conductividades térmicas (k), coeficientes de dilatación (α) y las máximas temperaturas para algunas aleaciones metálicas [Griffon, 2006]. Se observa que el acero inoxidable resiste a más alta temperatura, y posee conductividad térmica y coeficiente de dilatación aceptables, por lo que es el más recomendable. Además, es resistente a la corrosión y su precio es relativamente bajo. El *Cu*, en general, requiere trabajar a bajas temperaturas ($< 300 - 350^{\circ}\text{C}$).

Tabla 2.11: Comparación de propiedades térmicas entre aleaciones metálicas.

Tipo de aleación	Código	k ($W/m^{\circ}K$)	$\alpha \cdot 10^6$ ($^{\circ}K^{-1}$)	$T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}C$)
<i>Cobre poco aleado</i>	CC101	166	17	350
	CC102	166	17	350
	CC1-TF	312	17	350
<i>Cobre-Aluminio</i>	CA104	50	16	350
	AB2	42	16	400
	AB3	45	18	300
<i>Cu-Ni</i>	Hiduron 130	46,1	16,4	300
<i>Aluminio</i>	M	151	23	500
	2618A-T4	151	22	300
<i>Inconel/Nilo</i>	Nilo 48	16,7	8,5	400
	Nilo Alloy K	16,7	6	500
	Inconel 903	17	8	400
<i>Acero inoxidable</i>	316	16	17,2	870
	416	24,9	9,9	675
	201	16,2	15,7	815
	405	27	10,8	705

430	26,1	10,4	815
444	26,8	10	>800

Adicionalmente, para el material se sugiere que [Odrizola, 2013]:

- Sea resistente al medio de reacción.
- Posea propiedades mecánicas y térmicas.
- Se pueda fijar superficialmente el catalizador.
- Disponibilidad comercial.

2.3.2 Ejemplos de montajes de microreactores.

Giuseppe [Giuseppe, 2009] montó un microreactor que constaba de dos piezas mecanizadas de acero inoxidable unidas mediante tornillos, más la placa de acero que llevaba adherido el catalizador (Figura 2.2). Una vez unidas las dos piezas del microreactor con los tornillos, las juntas se cubrieron con una pasta de sellado resistente a alta temperatura, y se dejó secar por 24 h para evitar la fuga de gases. El microreactor posteriormente se introdujo a un horno.

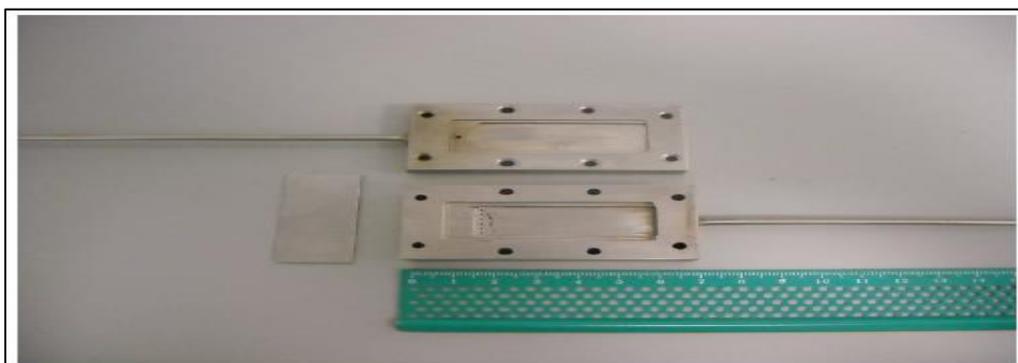


Figura 2.2: Ejemplo de microreactor de acero inoxidable desmontado.

La pieza que contiene 6 agujeros alberga la cámara donde los reactivos se calientan antes de salir de los agujeros y chocar con la capa catalítica (Figura 2.3).

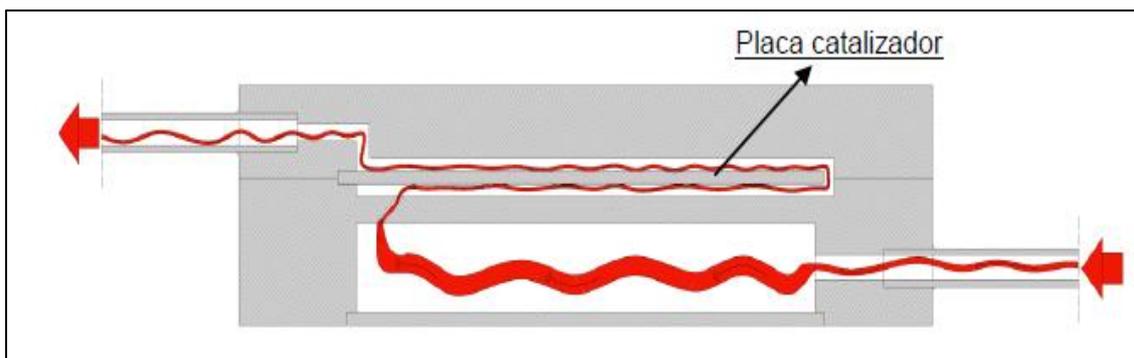


Figura 2.3: Ejemplo de diagrama de microreactor [Giuseppe, 2009].

Además, para el montaje experimental es necesario considerar los siguientes equipos auxiliares [Giuseppe, 2009], disponibles en el Laboratorio de Catálisis y Energía de la Universidad de Chile.

- Sistemas de medición y control de presión, temperatura y flujo.
- Pre calentador.
- Cromatógrafo de gases (GC) Perkin-Elmer modelo Clarus 500 equipado con un detector TCD y/o un espectrómetro de masas (MS) Pfeiffer Vacuum modelo QMG 220.
- Sistema de alimentación de gases (H_2 , CO_2/He , He , Ar).

El principal proveedor de microreactores encontrado en literatura corresponde a Fraunhofer ICT-IMM. Las referencias de microreactores para aplicaciones catalíticas se listan en la Tabla 2.12. Se observa que las dimensiones transversales, en general, no superan 1 mm.

Tabla 2.12: Referencias de microreactores en literatura construidos por Fraunhofer ICT-IMM.

Autor (Año)	Universidad	Dimensiones Microcanales	Observaciones
Salmi T. [Salmi et al., 2018]	Abo Akademi University Finlandia	Ancho = 0,46 mm Alto = 0,09 mm Largo = 9,5 mm Canales/plato = 9	Realizó modelación en coordenadas r, z .
Chiuta S. [Chiuta et al., 2017]	North-West University Sudáfrica	Ancho = 0,45 mm Alto = 0,15 mm Largo = 50 mm Canales/plato = 80	Investigó la metanación de CO_2 con catalizador Ru-Cs/ Al_2O_3 . Modeló en coordenadas x, y, z .
Kiwi L. [Kiwi et al.,	Ecole Polytechnique	Ancho = 1,2; 0,6; 0,3 mm Alto = 0,4; 0,2; 0,1 mm	Reactor fase líquido-gas. No modeló.

2016]	Lausanne Suiza	Largo = 78 mm	
Cristiano G. [Cristiano et al., 2011]	Universitat Politècnica de Catalunya España	Ancho = 20 mm (placa) Alto = No informado Largo = 50 mm Canales/plato = NO	No contempla microcanales típicos. No modeló.
Renken A. y Kiwi L. [Renken & Kiwi, 2005]	Ecole Polytechnique Lausanne Suiza	Ancho = 0,32 mm Alto = 0,10 mm Largo = 30 mm Canales/plato = 17	Se utilizó en reacciones acopladas. No modeló.
Gavriilidis A. [Gavriilidis et al., 2003]	University College London Inglaterra	Ancho = 0,30 mm Alto = 0,10 mm Largo = 78 mm Canales/plato = 64	Reactor fase líquido/gas. No modeló.

Se compró un microreactor similar al utilizado por Chiuta a Fraunhofer (Figura 2.4).

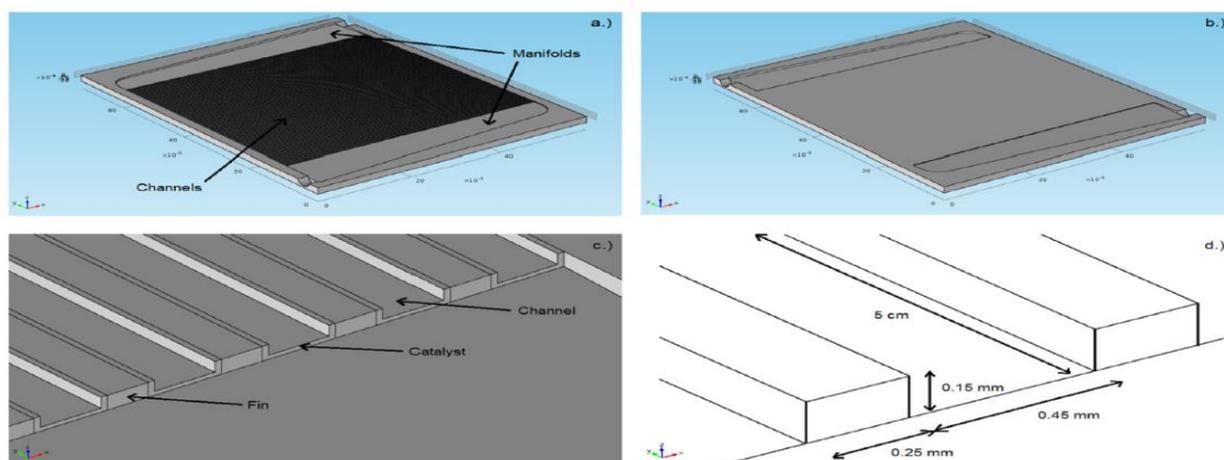


Figura 2.4: Microreactor utilizado por Chiuta [Chiuta et al., 2017].

2.4 Diseño y matriz experimental

En el diseño experimental se consideran principalmente las etapa preexperimental y experimental.

Etapa preexperimental

- Adquisición de microreactor y catalizador comercial: Se contactó al Departamento de Energía y Tecnología Química de Fraunhofer IMM (Mainz, Alemania). Se solicitó un microreactor similar al construido para Chiuta [*Chiuta et al., 2017*] (Figura 2.5); es decir, de 80 canales con dimensiones 0,45x0,15x50 (mm³) y 0,04 (mm) de espesor del catalizador 12%Ni/Al₂O₃ en cada uno. El catalizador comercial fue comprado a Riogen, Inc (Nueva Jersey, Estados Unidos). IMM realizó la fijación del catalizador a las paredes de los microcanales.



Figura 2.5: Diagrama del interior del microreactor.

- Montaje experimental: Se montó el sistema correspondiente al microreactor, espectrómetro de masa/cromatógrafo, líneas de gases, precalentador; y sistemas de medición/control de presión, temperatura y flujo (Figura 2.6). La concentración de los gases reactivos en los cilindros fue de 10% H₂ (resto He), 10% CO₂ (resto He), y los gases inertes correspondieron a 100% He y 100% Ar. El microreactor adquirido se presenta en la Figura 2.7.

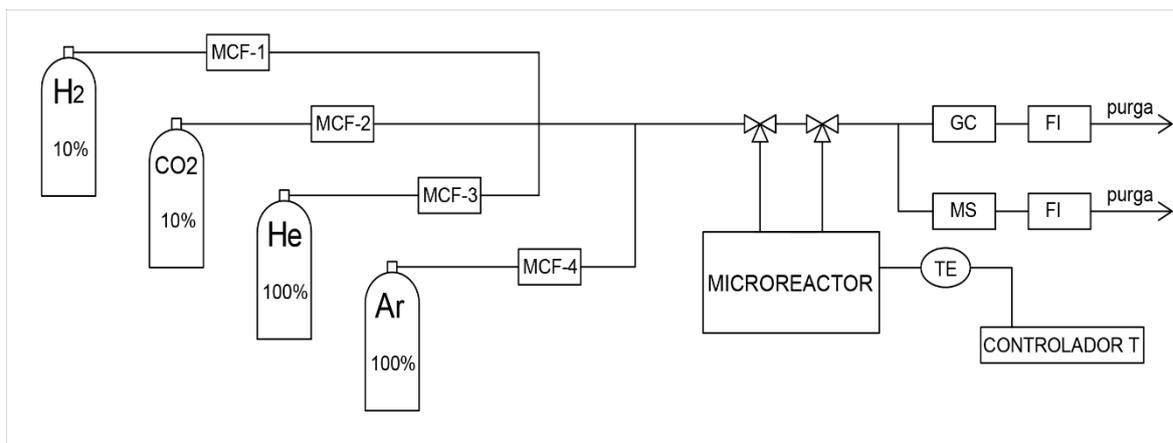


Figura 2.6: Montaje experimental de ensayos cinéticos.

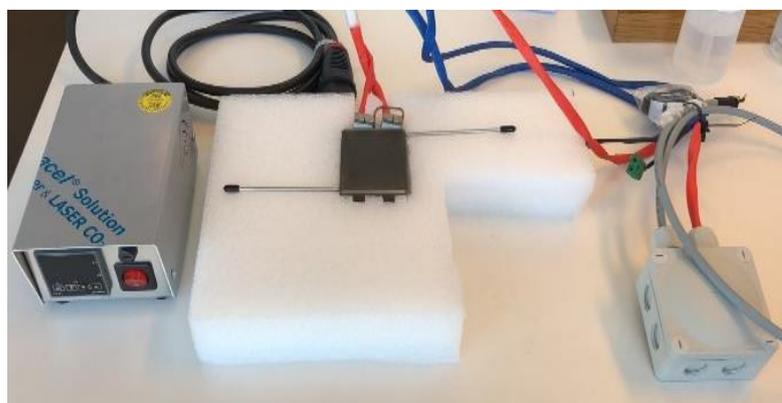


Figura 2.7: Microreactor adquirido.

Etapa experimental

- Ensayos cinéticos: Se fijó la presión en 1(Atm) y $H_2/CO_2 = 4 - 10$, tal como se ha propuesto en investigaciones de cinética de metanación de CO_2 [Hinrichsen et al., 2016; Visconti et al., 2018; Bengaouer et al., 2019] y debido a que se ha sugerido que a presión atmosférica se maximiza la producción de SNG en una planta PtG [Catena et al., 2020] (sección 1.6.2).
- Se utilizaron flujos volumétricos de 110, 130 y 140 mL/min.
- El rango de temperatura fue de 275°C-350°C, rango relevante en PtG según Visconti [Visconti et al., 2018].
- Se realizaron 60 ensayos de metanación de CO_2 en estado estacionario y cada uno se realizó por triplicado.

- La medición de concentración de compuestos se realizó en el cromatógrafo de gases (GC) Perkin-Elmer modelo Clarus 500 y el flujo volumétrico en controladores de flujo Kofloc 8500. Además, se monitoreó el perfil de corriente eléctrica representativa de la concentración en el espectrómetro de masas (MS) Pfeiffer Vacuum modelo QMG 220.
- Se fijó el flujo de Ar en 10 (mL/min), una composición determinada de H₂/CO₂ y el resto de He (en rango 83-87% volumétrico).

Luego, se estimaron los parámetros cinéticos de acuerdo con las secciones 2.2.2 y 2.2.4.

La matriz experimental de ensayos cinéticos se presenta en la Tabla 2.13.

Tabla 2.13: Matriz experimental de ensayos cinéticos.

Ensayo	Flujo (mL/min)	Temperatura (°C)	y_{H_2} (--)	y_{CO_2} (--)
1, 2, 3, 4	130	275, 300, 325, 350	0,0413	0,0118
5, 6, 7, 8	130	275, 300, 325, 350	0,0504	0,0116
9, 10, 11, 12	130	275, 300, 325, 350	0,0586	0,0119
13, 14, 15, 16	130	275, 300, 325, 350	0,0628	0,0117
17, 18, 19, 20	130	275, 300, 325, 350	0,0600	0,0085
21, 22, 23, 24	110	275, 300, 325, 350	0,0364	0,0091
25, 26, 27, 28	110	275, 300, 325, 350	0,0439	0,0093
29, 30, 31, 32	110	275, 300, 325, 350	0,0488	0,0093
33, 34, 35, 36	110	275, 300, 325, 350	0,0558	0,0094
37, 38, 39, 40	110	275, 300, 325, 350	0,0600	0,0092
41, 42, 43, 44	140	275, 300, 325, 350	0,0488	0,0073
45, 46, 47, 48	140	275, 300, 325, 350	0,0547	0,0074
49, 50, 51, 52	140	275, 300, 325, 350	0,0576	0,0071
53, 54, 55, 56	140	275, 300, 325, 350	0,0630	0,0071
57, 58, 59, 60	140	275, 300, 325, 350	0,0718	0,0072

El pretratamiento del catalizador Ni/Al_2O_3 previo a los ensayos cinéticos consistió en una limpieza bajo un flujo de 100 (mL/min) de He puro a $110^\circ C$ durante 0,5 h, y una posterior reducción bajo un flujo de 100 (mL/min) de una mezcla 10% H_2/He a $375^\circ C$ durante 2 h.

Capítulo III

Modelo Fluidodinámico

3. Modelo Fluidodinámico

3.1 Introducción

El objetivo de resolver analíticamente el balance de momentum en esta investigación corresponde a determinar una ecuación analítica que represente la velocidad del fluido reactivo en el interior de los microcanales, y que sea útil para facilitar la identificación de parámetros fluidodinámicos relevantes, y como herramienta para futuros escalamientos y optimizaciones de la producción de metano.

Con el fin de validar la resolución analítica del balance de momentum, se consideraron las mismas dimensiones de los microcanales y condiciones operacionales utilizadas por Chiuta [Chiuta et al., 2017], que presentó el perfil de velocidad en la metanación de CO_2 en microcanales recubiertos con un catalizador 8,5% $Ru - Cs/Al_2O_3$ (Figura 3.1), mediante COMSOL.

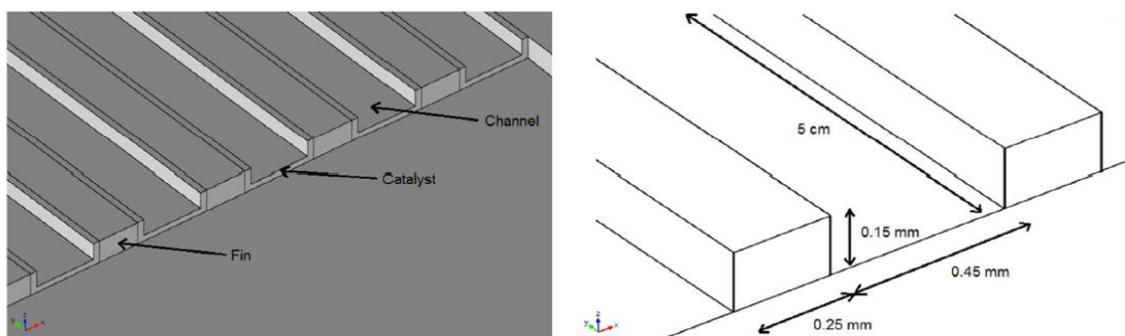


Figura 3.1: Diagrama de microcanal a modelar. Extraído de Chiuta [Chiuta et al., 2017].

En primer lugar, se considera una situación en que solo existe una zona uniforme (zona catalítica) en el interior del microcanal, con el fin de evaluar la consideración del régimen transiente, a través de la estimación del tiempo en alcanzar el estado estacionario, además, de comparar y comprobar las soluciones obtenidas mediante los métodos analíticos y numéricos. Finalmente, determinar el orden de las caídas de presión.

Posteriormente, se considera una situación en que están presentes las zonas combinadas (zona catalítica y hueca), y que corresponde a una configuración más adecuada de un microcanal real. Además, se determinan las ecuaciones analíticas para las velocidades del gas en ambas zonas y la ecuación para la caída de presión.

3.2 Modelación de velocidad en zona uniforme

3.2.1 Balance de momentum en estado transiente

Planteamiento

El balance de momentum transiente, que considera que los canales internos del microreactor corresponden a solo una zona porosa, está dado por la ecuación diferencial parcial (3.1) [Karakaya & Avci, 2011; Helisaz et al., 2018]. El término advectivo ($\mu v_z/K$), coeficiente de Brinkman, representa la resistencia viscosa experimentada por el flujo a través del medio poroso [Ambreen et al., 2020].

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) - \frac{dP}{dz} - \frac{\mu}{K} v_z = \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} \quad (3.1)$$

Con las siguientes condiciones de contorno,

$$v_z = 0 \quad x = 0 \quad \forall y, z, t \quad (a)$$

$$v_z = 0 \quad x = a \quad \forall y, z, t \quad (b)$$

$$v_z = 0 \quad y = 0 \quad \forall x, z, t \quad (c)$$

$$v_z = 0 \quad y = b \quad \forall x, z, t \quad (d)$$

$$P = P_0 \quad z = 0 \quad \forall x, y, t \quad (e)$$

$$P = P_L \quad z = L \quad \forall x, y, t \quad (f)$$

Además, con la siguiente condición inicial,

$$v_z = 0 \quad t = 0 \quad \forall x, y, z \quad (g)$$

En que a , b y L corresponden al ancho, alto y largo de cada microcanal, respectivamente.

Modelo inicial mediante método analítico

La solución analítica del balance momentum transiente en el sistema uniforme (ecuación (3.1)) corresponde a la ecuación (3.2), que modela la velocidad del gas en la zona porosa. Esta fue obtenida usando el método de Transformada finita de Fourier. En anexo B.1.1 se presentan los detalles de su desarrollo.

$$v_z = \frac{4\Delta P \varepsilon}{\pi^4 \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n) \cdot (1 - (-1)^m)}{nm \left(\left(\frac{n}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K\pi^2} \right)} \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \text{sen} \left(\frac{m\pi y}{b} \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{\mu\pi^2}{\rho\varepsilon} \left(\left(\frac{n}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K\pi^2} \right) t \right) \right) \quad (3.2)$$

Mediante el programa Matlab se efectuó la modelación de la velocidad transiente a partir de la ecuación (3.2), considerando las dimensiones de los microcanales y condiciones de reacción de Chiuta [Chiuta et al., 2017]: $a = 0,45(mm)$, $b = 0,15(mm)$, $L = 50(mm)$. Además, para la mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$ se calculó una viscosidad de $2,22 \cdot 10^{-5}(Pa \cdot s)$ y densidad de $0,2426(kg/m^3)$. Se consideró: $\Delta x = 0,005(mm)$, $\Delta y = 0,005 \cdot b/a(mm)$, $\Delta t = 10^{-6}(s)$. Se evaluó la ecuación analítica a $\Delta P = 1,0(kPa)$ en 3 casos de prueba (a distinta porosidad, ε , y permeabilidad, K):

- A $\varepsilon = 0,5; K = 0,001(mm^2)$.
- A $\varepsilon = 0,5; K \rightarrow \infty(mm^2)$.
- A $\varepsilon = 1,0; K \rightarrow \infty(mm^2)$.

El caso 3 corresponde a un medio completamente fluido [Ochoa et al., 2013]. En la Tabla 3.1 se evalúa la velocidad máxima a $t = 1,0(ms)$ en los 3 casos a distintos números de sumandos (n y m) de la ecuación analítica; además, se presenta el error de convergencia en cada aproximación i , definido por la ecuación (3.3).

$$Error_i = \frac{|v_i - v_{i-1}|}{v_i} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

El criterio para elegir el número de sumandos corresponde a que el error de convergencia promedio sea igual o menor a $0,1\%$; por lo tanto, se seleccionó $n = 17$ y $m = 17$. El número de términos, cuando los n y m pares anulan la velocidad, está dado por la ecuación (3.4). De la ecuación (3.4) se calcula que hay 81 términos en la aproximación seleccionada.

$$N_{términos} = \frac{(n + 1)(m + 1)}{4} \quad (3.4)$$

Tabla 3.1: Aproximación de velocidad máxima del gas (m/s) a $t = 1,0(ms)$ en los 3 casos a evaluar, en función del número de sumandos del sumatorio doble.

n=1	n=3	n=5	n=7	n=9	n=11	n=13	n=15	n=17
m=1	m=3	m=5	m=7	m=9	m=11	m=13	m=15	m=17

$\varepsilon = 0,5$	0,740	0,605	0,595	0,581	0,580	0,576	0,577	0,575	0,575
$K = 10^{-3}$	-	(22%)	(1,7%)	(2,5%)	(0,1%)	(0,6%)	(0,1%)	(0,3%)	(0,0%)
$\varepsilon = 0,5$	1,498	1,246	1,268	1,241	1,249	1,241	1,246	1,242	1,244
$K \rightarrow \infty$	-	(20%)	(1,8%)	(2,2%)	(0,7%)	(0,7%)	(0,3%)	(0,3%)	(0,2%)
$\varepsilon = 1,0$	2,962	2,463	2,503	2,448	2,465	2,449	2,457	2,450	2,455
$K \rightarrow \infty$	-	(20%)	(1,6%)	(2,2%)	(0,7%)	(0,6%)	(0,3%)	(0,3%)	(0,2%)

Luego, se graficó a 0,010(ms); 0,025(ms) y 0,10(ms) en los 3 casos propuestos, y se consideró $n = 17$ y $m = 17$ sumandos en la ecuación analítica de velocidad.

En la Figura 3.2 se presentan resultados derivados de la resolución analítica a $\varepsilon = 0,5$; $K = 0,001$ (mm^2) (mallas 92x92).

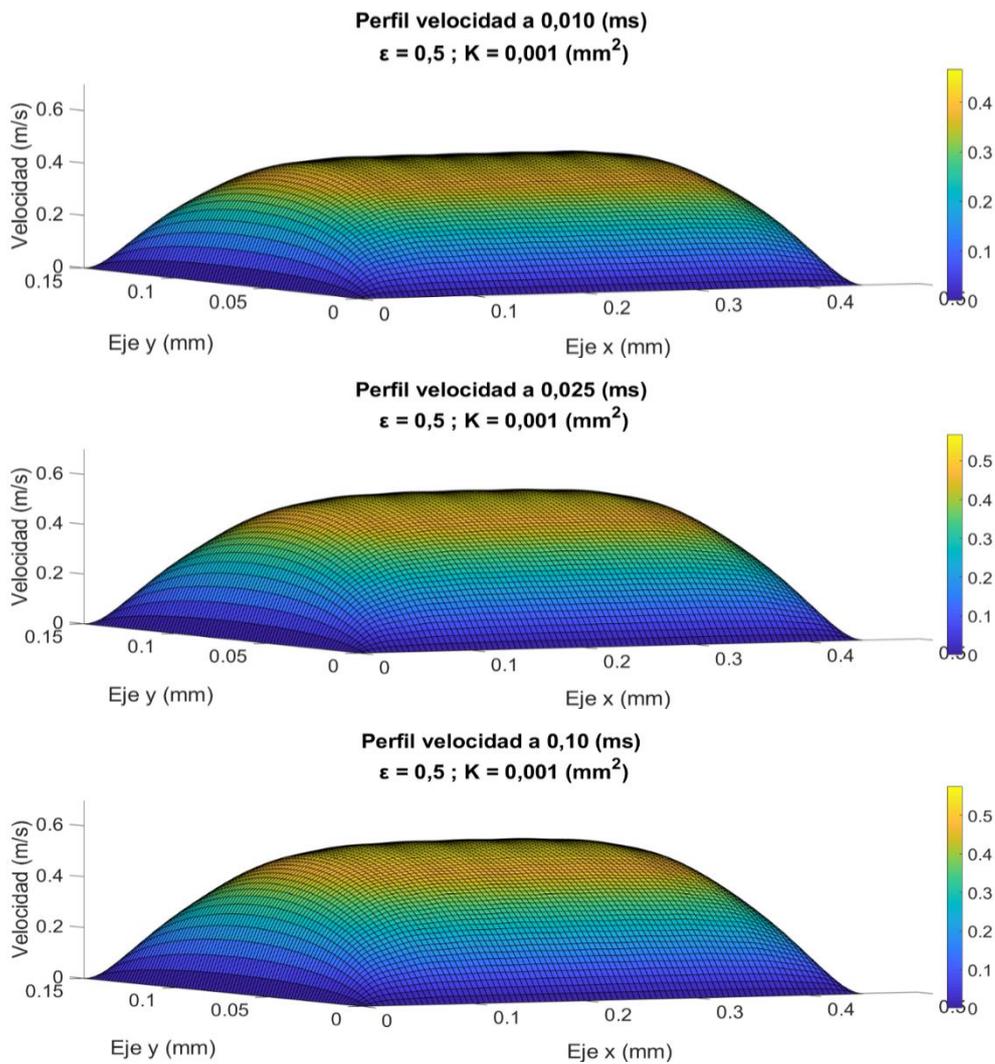


Figura 3.2: Perfil de velocidad a distintos tiempos para $\varepsilon = 0,5$, $K = 0,001$ (mm^2). Mezcla $H_2/CO_2 = 4$, $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$. Dimensiones microcanales: $0,45 \times 0,15 \times 50$ (mm^3). Método analítico sumatorio doble.

En la Figura 3.3 se presentan resultados derivados de la resolución analítica a $\varepsilon = 0,5; K \rightarrow \infty (mm^2)$ (mallas 92×92).

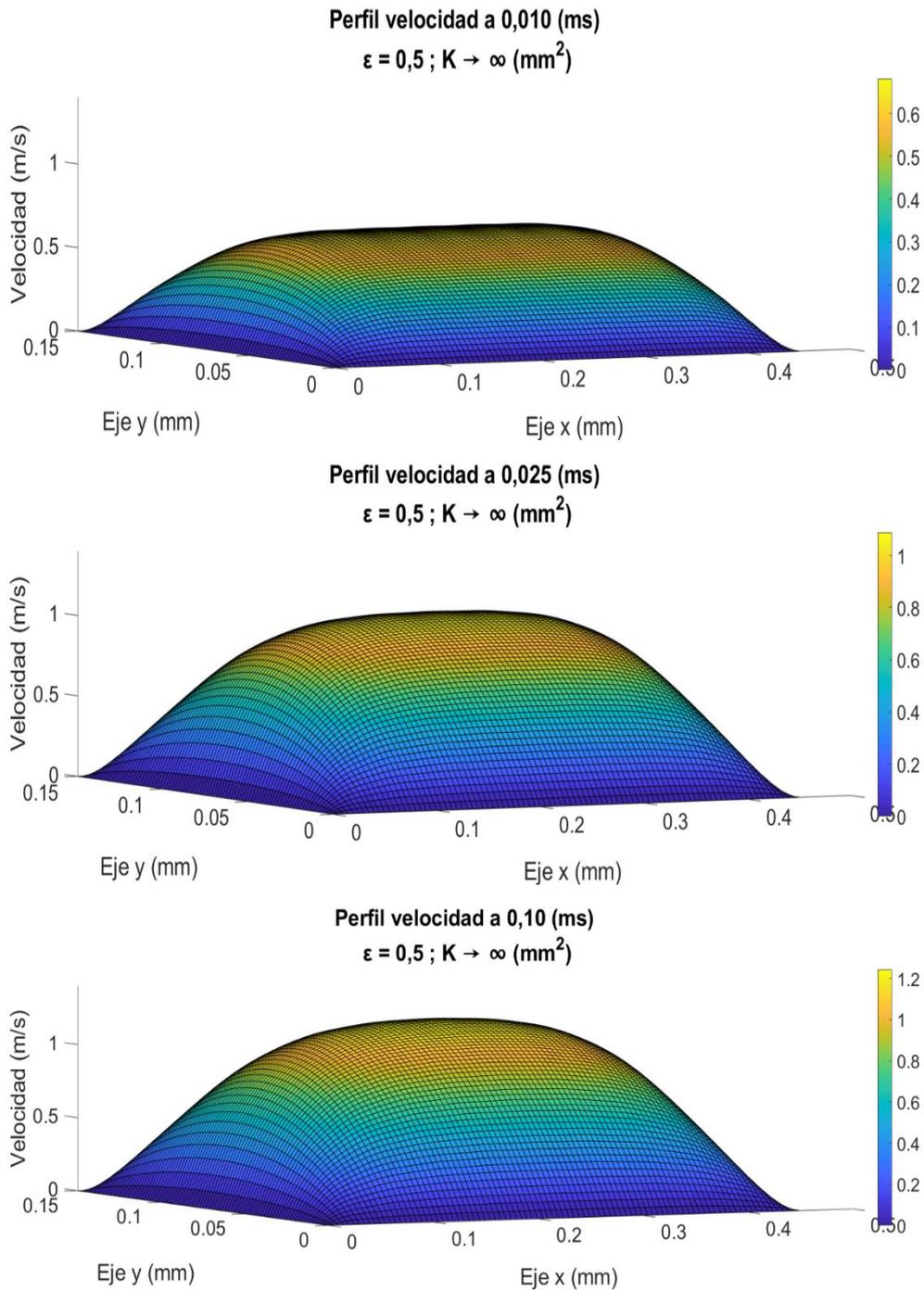


Figura 3.3: Perfil de velocidad a distintos tiempos para $\varepsilon = 0,5, K \rightarrow \infty (mm^2)$. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$, $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$. Dimensiones microcanales: $0,45 \times 0,15 \times 50 (mm^3)$. Método analítico sumatorio doble.

En la Figura 3.4 se presentan resultados derivados de la resolución analítica a $\varepsilon = 1,0; K \rightarrow \infty (mm^2)$ (mallas 92×92).

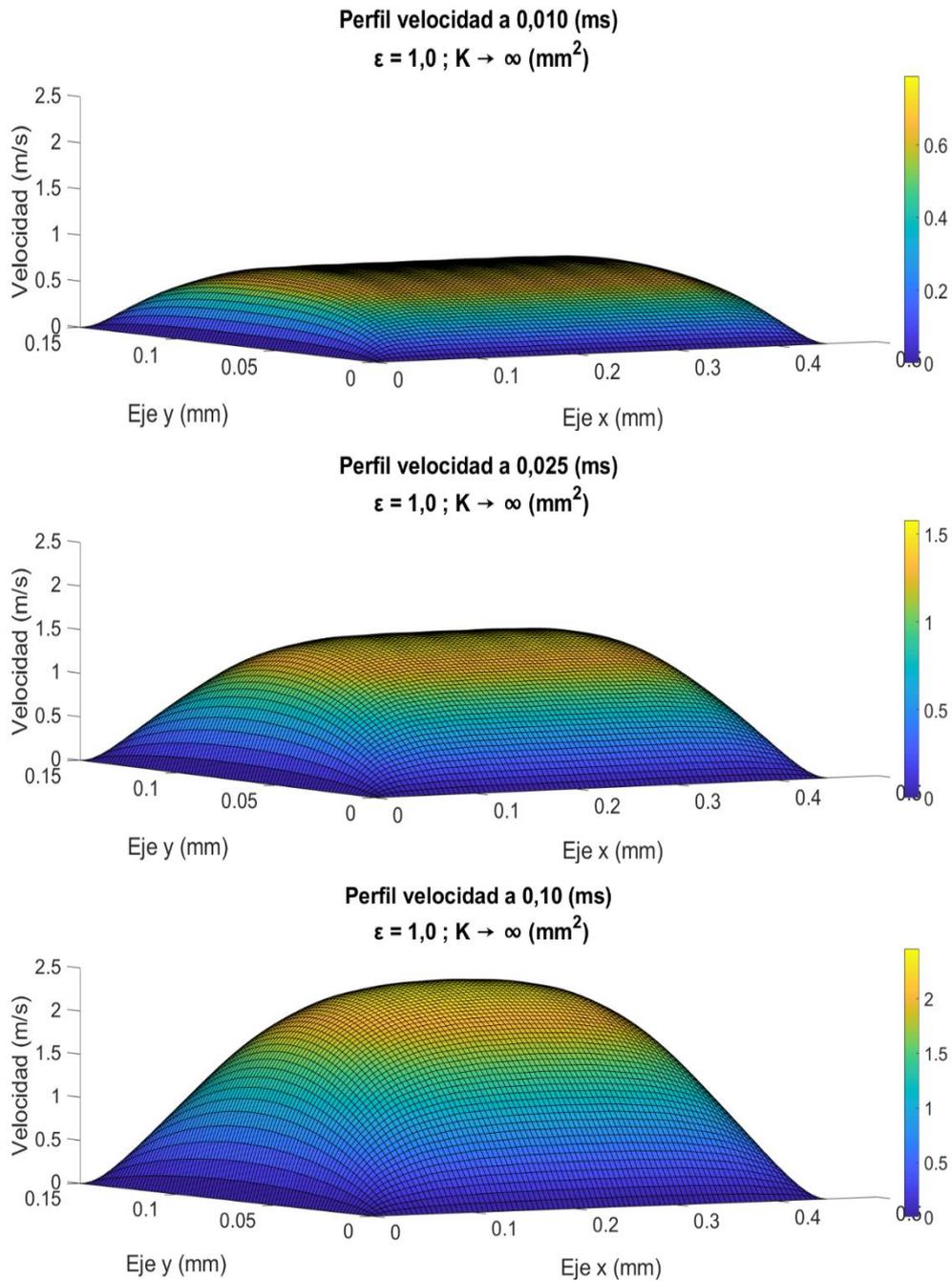


Figura 3.4: Perfil de velocidad a distintos tiempos para $\varepsilon = 1,0, K \rightarrow \infty (mm^2)$. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$, $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$. Dimensiones microcanales: $0,45 \times 0,15 \times 50 (mm^3)$. Método analítico sumatorio doble.

En las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se observa que a medida que aumenta el tiempo de simulación, la velocidad del fluido aumenta en todo el dominio; y la velocidad máxima

se produce en las coordenadas del centro. Por otro lado, un incremento en la porosidad y permeabilidad producen un aumento de velocidad en todo el dominio, debido a que el fluido recorre la longitud de la zona porosa en menor tiempo [Afrand et al., 2018]. Además, una disminución en la permeabilidad (a porosidad constante) produce un mayor aplanamiento en el perfil de velocidad.

Modelo inicial mediante método numérico

La solución numérica del balance transiente de momentum en el sistema uniforme (ecuación (3.1)), fue determinada mediante la discretización de esta ecuación utilizando el método ADI (Alternating Direction Implicit), que consiste en los dos siguientes pasos (detalles de su desarrollo se presentan en anexo B.1.1).

Paso 1:

$$\frac{v_{i-1,j}^{n+1/2} - 2v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i+1,j}^{n+1/2}}{(\Delta x)^2} + \frac{v_{i,j-1}^n - 2v_{i,j}^n + v_{i,j+1}^n}{(\Delta y)^2} = -\alpha + \frac{\varepsilon \cdot v_{i,j}^n}{K} + \frac{\rho\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{v_{i,j}^{n+1/2} - v_{i,j}^n}{\Delta t/2}$$

Paso 2:

$$\frac{v_{i-1,j}^{n+1/2} - 2v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i+1,j}^{n+1/2}}{(\Delta x)^2} + \frac{v_{i,j-1}^{n+1} - 2v_{i,j}^{n+1} + v_{i,j+1}^{n+1}}{(\Delta y)^2} = -\alpha + \frac{\varepsilon \cdot v_{i,j}^{n+1/2}}{K} + \frac{\rho\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{v_{i,j}^{n+1} - v_{i,j}^{n+1/2}}{\Delta t/2}$$

En que i denota un punto en el eje x , j denota un punto en el eje y , y n un punto de t . Se ha omitido el subíndice z para simplificar la nomenclatura. Además,

$$\alpha = \frac{\varepsilon\Delta P}{\mu L}$$

Si se definen los siguientes parámetros,

$$r_x = \frac{\mu\Delta t}{\rho\varepsilon(\Delta x)^2} \quad r_y = \frac{\mu\Delta t}{\rho\varepsilon(\Delta y)^2} \quad \beta = \frac{\alpha\mu\Delta t}{\rho\varepsilon} \quad \gamma = \frac{\mu\Delta t}{2K\rho}$$

Y, posteriormente,

$$\begin{aligned} p_x &= 2(1 + r_x) & p_y &= 2(1 + r_y) \\ q_x &= 2(1 - r_x - \gamma) & q_y &= 2(1 - r_y - \gamma) \end{aligned}$$

Reordenando nuevamente las ecuaciones de los pasos 1 y 2, se obtiene,

$$-r_x v_{i-1,j}^{n+1/2} + p_x v_{i,j}^{n+1/2} - r_x v_{i+1,j}^{n+1/2} = r_y v_{i,j-1}^n + q_y v_{i,j}^n + r_y v_{i,j+1}^n + \beta \quad (3.5)$$

$$-r_y v_{i,j-1}^{n+1} + p_y v_{i,j}^{n+1} - r_y v_{i,j+1}^{n+1} = r_x v_{i-1,j}^{n+1/2} + q_x v_{i,j}^{n+1/2} + r_x v_{i+1,j}^{n+1/2} + \beta \quad (3.6)$$

Paso 1: Se obtiene de forma matricial,

$$v_j^{n+1/2} = A_x^{-1}(r_y v_{j-1}^n + q_y v_j^n + r_y v_{j+1}^n + \beta I) \quad (3.7)$$

En que v_{j-1}^n , v_j^n y v_{j+1}^n corresponden a vectores velocidad en el tiempo n , A_x es una matriz cuadrada e I es un vector unitario.

Con lo anterior se calculan las velocidades $v_j^{n+1/2}$ en el medio intervalo siguiente de tiempo $(n + 1/2)$. Para determinar las velocidades v_j^{n+1} en el intervalo completo de tiempo $(n + 1)$ se prosigue con el paso 2.

Paso 2: Se obtiene de forma matricial,

$$v_i^{n+1} = A_y^{-1}(r_x v_{i-1}^{n+1/2} + q_x v_i^{n+1/2} + r_x v_{i+1}^{n+1/2} + \beta I) \quad (3.8)$$

A_y corresponde a una matriz cuadrada. Las matrices A_x y A_y poseen elementos que se repiten de forma periódica, por lo que es posible generalizar dicho método para matrices de orden superior.

Las ecuaciones matriciales (3.7) y (3.8) se resolvieron simultáneamente mediante Matlab; y, por lo tanto, se obtuvo la solución numérica del balance de momentum en la zona catalítica uniforme en estado transiente en los mismos casos resueltos con la ecuación analítica.

Dada la estrecha similitud en los perfiles de velocidad transiente del gas obtenidos entre el método analítico y numérico, solo se presenta un gráfico comparativo entre las velocidades máximas obtenidas por cada método y condición respecto al tiempo (Figura 3.5). Esta figura presenta las máximas velocidades en el tiempo obtenidas mediante el método analítico y numérico propuesto. Se observa una excelente correspondencia entre las velocidades obtenidas mediante ambos métodos, lo que indica una confiabilidad en

la resolución analítica del balance de momentum planteado. Por otro lado, tal como en las Figuras 3.2 a 3.4; se observa un aumento en la velocidad al aumentar la porosidad y permeabilidad. Además, la velocidad estacionaria en cada situación corresponde a $0,58(m/s)$, $1,25(m/s)$ y $2,49(m/s)$, respectivamente; y el tiempo para alcanzar el 99,99% de la velocidad estacionaria corresponde a $0,05(ms)$, $0,11(ms)$ y $0,21(ms)$, respectivamente.

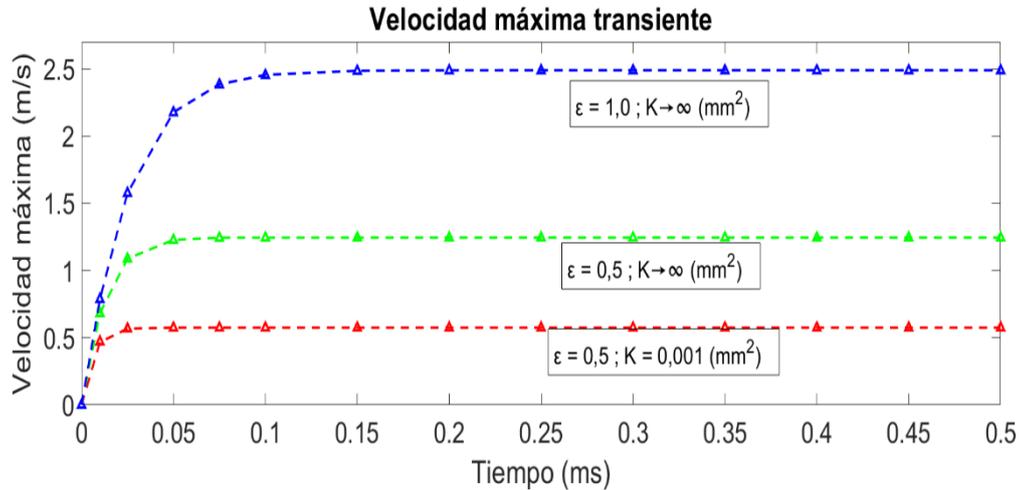


Figura 3.5: Velocidades máximas en el tiempo para casos en estudio, mediante método analítico (---) y numérico (Δ). Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$, dimensiones microcanales: $0,45 \times 0,15 \times 50(mm^3)$.

A partir del modelo de velocidad dado por la ecuación (3.2) se demuestra que el tiempo en alcanzar al estado estacionario depende mayormente de la viscosidad y densidad del fluido, porosidad y permeabilidad del medio, y de las dimensiones transversales del microcanal. Por lo tanto, el tiempo máximo que necesita la mezcla reactiva a $250^\circ C$ para alcanzar el estado estacionario, cuando pasa a través de un microreactor de canales de dimensiones transversales $0,45(mm) \times 0,15(mm)$ es de $0,2(ms)$, el que es independiente de la caída de presión y del largo longitudinal del microcanal.

Por otro lado, debido a que se alcanzó una velocidad máxima de $2,49(m/s)$ cuando $\Delta P = 1(kPa)$, se calcula que el gas avanzó como máximo $0,5(mm)$ en el eje longitudinal hasta que la velocidad transiente alcanzara el 99,99% de la velocidad estacionaria; lo que se considera despreciable respecto al largo total del microcanal ($50(mm)$). Por lo tanto, se demuestra que la velocidad prácticamente siempre se encuentra en estado estacionario en este dominio, lo que está de acuerdo con lo asumido

en la literatura [*Helisaz et al., 2018*]. Consecuentemente, de acuerdo con estos resultados y considerando la ecuación (3.2), el máximo desplazamiento del gas reactivo a 250°C en este microcanal hasta alcanzar el estado estacionario está dado por la ecuación (3.9).

$$L_{m\acute{a}x}(mm) = 0,50 \left(\frac{mm}{kPa} \right) \cdot \Delta P(kPa) \quad (3.9)$$

Si la mezcla gaseosa entra a 400°C y se produce la misma caída de presión, se alcanza una velocidad máxima de 2,04(m/s) y se requieren 0,17(ms) para alcanzar el 99,99% del estado estacionario. Así, al aumentar la temperatura el gas alcanza el estado estacionario más rápidamente. Por lo tanto, es apropiado modelar la fluidodinámica de la metanación de CO₂ bajo condiciones estacionarias.

En las secciones siguientes se demostrará que la caída de presión en las simulaciones en general es inferior a 1(kPa), por lo que se justifica que el balance de momentum y la ecuación de velocidad sean solo considerados en estado estacionario. Así, la ecuación (3.2) se puede simplificar a la ecuación (3.10). Sin embargo, dado el gran número de términos de la ecuación analítica (81 términos) asociados al sumatorio doble, es conveniente determinar una forma alternativa para la ecuación de velocidad, tal como un sumatorio simple.

$$v_z \cong \frac{4\Delta P \varepsilon}{\pi^4 \mu L} \sum_{n=1}^{15} \sum_{m=1}^{15} \frac{(1 - (-1)^n) \cdot (1 - (-1)^m)}{nm \left(\left(\frac{n}{a} \right)^2 + \left(\frac{m}{b} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K\pi^2} \right)} \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \text{sen} \left(\frac{m\pi y}{b} \right) \quad (3.10)$$

3.2.2 Balance de momentum en estado estacionario

Planteamiento

El balance de momentum estacionario, que considera que los canales internos del microreactor corresponden a solo una zona, está dado por la ecuación diferencial parcial (3.11) [*Karakaya & Avci, 2011; Helisaz et al., 2018*].

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) - \frac{dP}{dz} - \frac{\mu}{K} v_z = 0 \quad (3.11)$$

Con las siguientes condiciones de contorno,

$$v_z = 0 \quad x = 0 \quad \forall y, z \quad (a)$$

$$v_z = 0 \quad x = a \quad \forall y, z \quad (b)$$

$$v_z = 0 \quad y = 0 \quad \forall x, z \quad (c)$$

$$v_z = 0 \quad y = b \quad \forall x, z \quad (d)$$

$$P = P_0 \quad z = 0 \quad \forall x, y \quad (e)$$

$$P = P_L \quad z = L \quad \forall x, y \quad (f)$$

Modelo inicial mediante método analítico

La solución analítica del balance estacionario de momentum en el sistema uniforme (ecuación (3.11)) corresponde a la ecuación (3.12), que modela la velocidad del gas en la zona catalítica, y que fue obtenida a partir del método de Transformada finita de Fourier. En anexo B.1.2 se presentan los detalles de su desarrollo.

$$v_z = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K} \right)} \left(1 - \frac{\sinh \left(y \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right) + \sinh \left((b - y) \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right)}{\sinh \left(b \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (3.12)$$

Mediante el programa Matlab se efectuó la modelación de la velocidad estacionaria a partir de la ecuación (3.12), considerando nuevamente: $\Delta P = 1,0(kPa)$, $a = 0,45(mm)$, $b = 0,15(mm)$, $L = 50(mm)$, y una viscosidad de $2,22 \cdot 10^{-5}(Pa \cdot s)$ y densidad de $0,2426(kg/m^3)$ para la mezcla reactiva a $250^\circ C$. Además, se considera: $\Delta x = 0,005(mm)$, $\Delta y = 0,005 \cdot b/a(mm)$. Se evaluó la ecuación analítica en los mismos 3 casos: $\varepsilon = 0,5, K = 0,001 (mm^2)$; $\varepsilon = 0,5, K \rightarrow \infty (mm^2)$ y $\varepsilon = 1,0; K \rightarrow \infty (mm^2)$.

En la Tabla 3.2 se evalúa la velocidad máxima en los 3 casos a distintos números de sumandos (n) de la ecuación analítica; además, se presenta el error de convergencia en cada aproximación i , definido por la ecuación (3.13).

$$Error_i = \frac{|v_i - v_{i-1}|}{v_i} \cdot 100\% \quad (3.13)$$

El criterio para elegir el número de sumandos correspondió a que el error de convergencia promedio fuera igual o menor a 0,1%; por lo tanto, se seleccionó $n = 17$. El número de términos, cuando los n pares anulan la velocidad, está dado por la ecuación (3.14). De la ecuación (3.14) se obtiene que hay 9 términos en la aproximación seleccionada.

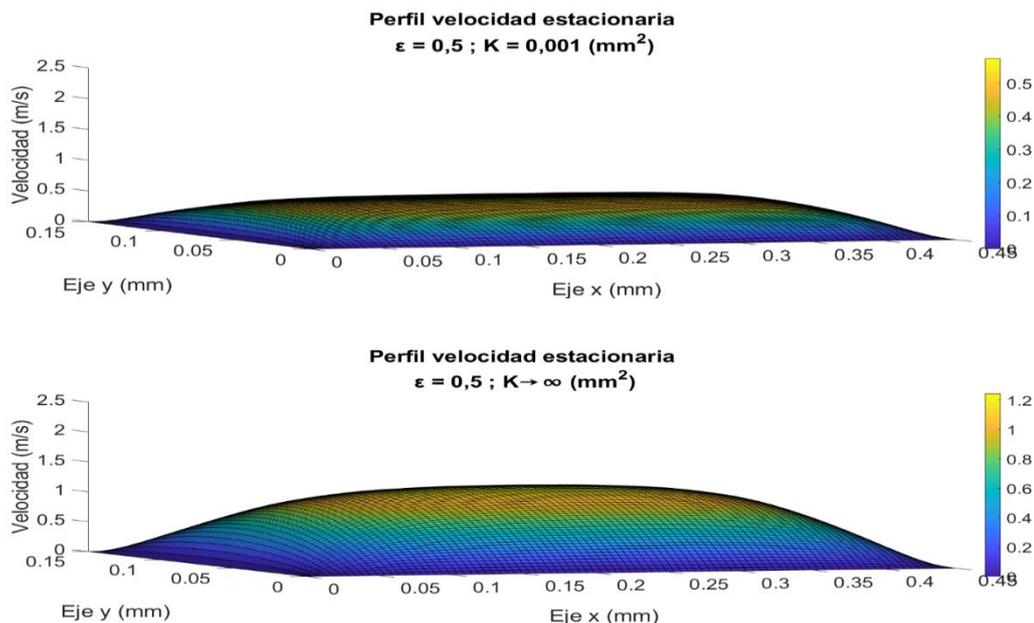
$$N_{\text{términos}} = \frac{(n + 1)}{2} \quad (3.14)$$

Por otro lado, la diferencia promedio de los valores de la velocidad máxima en estado estacionario mediante la ecuación de sumatorio doble (ecuación (3.10)) y la ecuación de sumatorio simple (ecuación (3.12)), considerando $n = 17$, es inferior a 0,1%.

Tabla 3.2: Aproximación de velocidad estacionaria máxima del gas (m/s) en los 3 casos a evaluar, en función del número de sumandos del sumatorio simple.

	n=1	n=3	n=5	n=7	n=9	n=11	n=13	n=15	n=17
	m=1	m=3	m=5	m=7	m=9	m=11	m=13	m=15	m=17
$\varepsilon = 0,5$	0,695	0,614	0,593	0,582	0,579	0,577	0,576	0,575	0,575
$K = 10^{-3}$	-	(13%)	(3,6%)	(1,8%)	(0,4%)	(0,5%)	(0,1%)	(0,2%)	(0,0%)
$\varepsilon = 0,5$	1,447	1,255	1,266	1,242	1,249	1,242	1,246	1,242	1,244
$K \rightarrow \infty$	-	(15%)	(0,9%)	(1,9%)	(0,6%)	(0,6%)	(0,3%)	(0,2%)	(0,2%)
$\varepsilon = 1,0$	2,895	2,510	2,531	2,484	2,498	2,484	2,491	2,485	2,489
$K \rightarrow \infty$	-	(15%)	(0,9%)	(1,9%)	(0,6%)	(0,6%)	(0,3%)	(0,2%)	(0,2%)

Luego, se graficó la velocidad en los 3 casos propuestos (Figura 3.6) y se consideró $n = 17$ en la ecuación analítica de velocidad. En esta figura se presentan los resultados derivados de la resolución analítica para los distintos casos en estudio (mallas 92x92). Al igual que con los perfiles de velocidad descritos por el sumatorio doble, se observa que la velocidad máxima se produce en las coordenadas del centro, y que un incremento en la porosidad y permeabilidad aumentan la velocidad en todo el dominio.



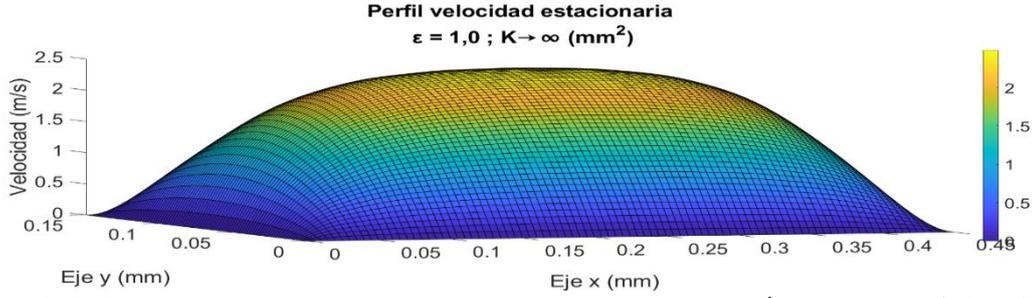


Figura 3.6: Perfil de velocidad para casos en estudio. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$, dimensiones microcanales: $0,45 \times 0,15 \times 50(mm^3)$. Método analítico sumatorio simple.

Se considerará la ecuación (3.15) como base para la modelación de la velocidad del gas, ya que representa el régimen estacionario predominante y una menor complejidad computacional (9 términos en lugar de 81 términos). Sin embargo, dado que las caídas de presión son muy bajas, lo que es una limitante experimental, se requiere determinar indirectamente esta caída de presión a partir de otras variables; y, por lo tanto, modificar la ecuación (3.15).

$$v_z \cong \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{17} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K} \right)} \left(1 - \frac{\sinh \left(y \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right) + \sinh \left((b-y) \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right)}{\sinh \left(b \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right)} \right) \sin \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (3.15)$$

Caída de presión longitudinal

El flujo volumétrico se relaciona con la velocidad según la ecuación (3.16).

$$F/N = \iint v_z dA \quad (3.16)$$

En que F corresponde al flujo volumétrico total de entrada al microreactor y N al número de microcanales.

Al reemplazar la ecuación (3.12) en la ecuación integral (3.16) y, luego, despejar la caída de presión, se obtiene la ecuación (3.17) que permite calcular dicha caída de presión en función del flujo volumétrico, número y dimensiones de microcanales (ancho, alto y largo), propiedades del fluido (viscosidad) y parámetros del medio (porosidad y permeabilidad). Detalles del desarrollo se presentan en anexo B.1.2.

$$\Delta P = \frac{\pi^2 \mu L F}{2 \varepsilon a b N \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n \alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b \alpha_n))}{b \alpha_n \sinh(b \alpha_n)} \right)} \quad (3.17)$$

En que α_n está dada por la ecuación (3.18).

$$\alpha_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (3.18)$$

En la Figura 3.7 se presentan los perfiles de caída de presión respecto al flujo volumétrico de una mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, 80 microcanales con un largo longitudinal de $50(mm)$ y dimensiones transversales de $0,45(mm) \times 0,15(mm)$ cada uno. Se verifica que una menor porosidad y permeabilidad del medio provocan una mayor caída de presión. Dado que experimentalmente se utilizarán flujos relativamente bajos (cercanos a $100(mL/min)$) y que el interior del microcanal estará compuesto principalmente por una zona hueca (gaseosa); se considerará preliminarmente que las caídas de presión no superarán $1(kPa)$; lo que será verificado en la sección 3.3.3.

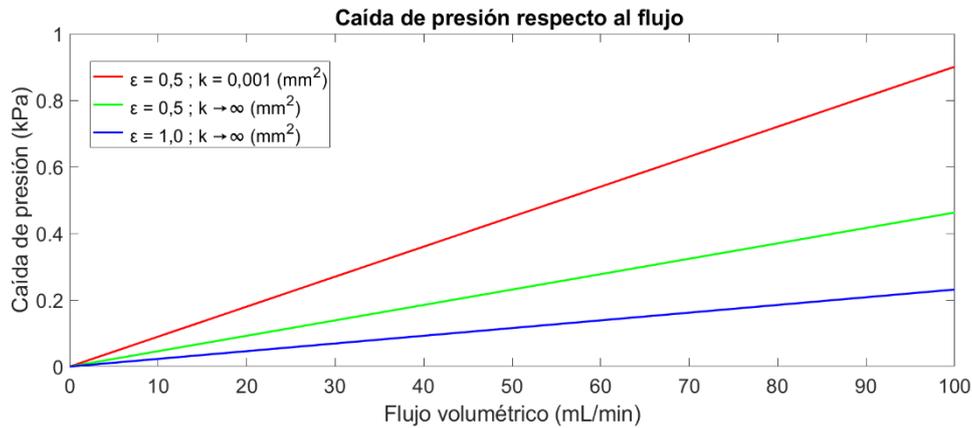


Figura 3.7: Caída de presión en función del flujo volumétrico de gas para casos en estudio. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, 80 microcanales con dimensión $0,45 \times 0,15 \times 50(mm^3)$.

Por otro lado, la ecuación (3.19), establece la caída de presión a un flujo dado si el largo del microcanal de este microreactor corresponde a un valor distinto.

$$\Delta P_z = \Delta P \cdot \frac{z(mm)}{50} \quad (3.19)$$

En que ΔP corresponde a la caída de presión obtenida de la Figura 3.7 (si $z = L = 50(mm)$) y z a otro largo del microcanal.

Modelo alternativo

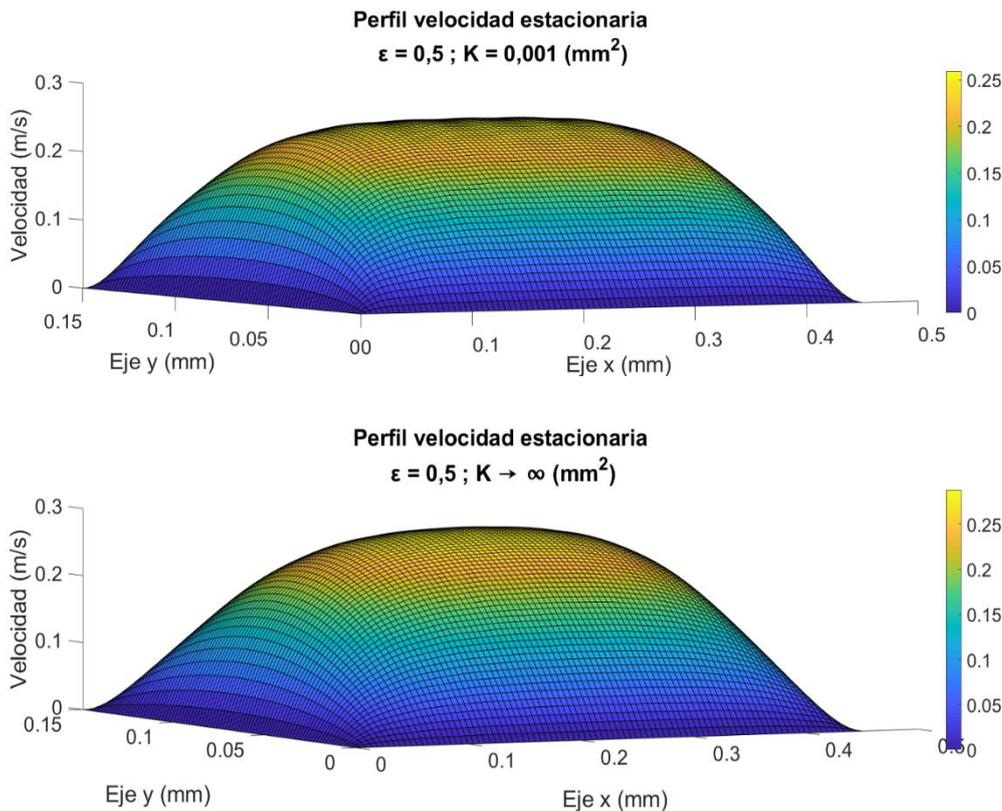
Por otro lado, reemplazando la ecuación (3.17) en (3.12), se obtiene la ecuación (3.20), que representa la velocidad del gas en un microcanal constituido por solo una zona porosa interior uniforme.

$$v_z = \frac{F}{N\psi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(y\alpha_n) + \sinh((b-y)\alpha_n)}{\sinh(b\alpha_n)} \right) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (3.20)$$

En que α_n está dado por la ecuación (3.18) y ψ es una constante para una determinada configuración (porosidad, permeabilidad y dimensiones transversales) dada por la ecuación (3.21).

$$\psi = \frac{ab}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b\alpha_n))}{b\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) \quad (3.21)$$

En la Figura 3.8 se presentan los perfiles de velocidad a un flujo de $50(mL/min)$ para la mezcla H_2/CO_2 a $250^\circ C$ y dimensiones de microcanal de $0,45 \times 0,15 \times 50(mm^3)$.



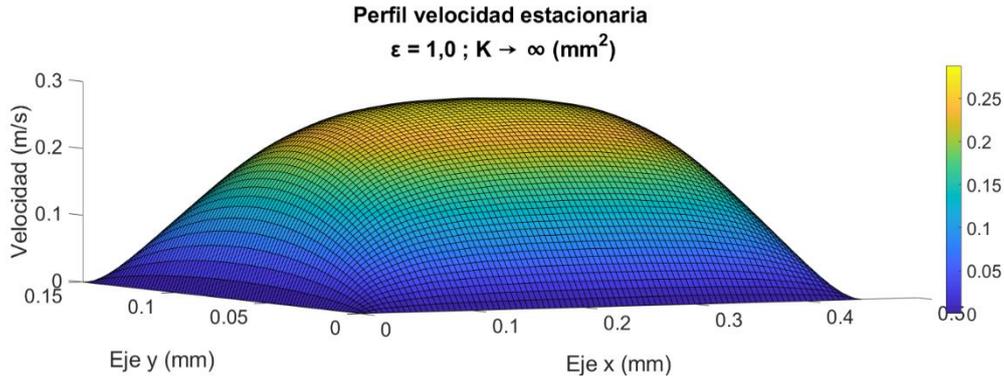


Figura 3.8: Perfil de velocidad para casos en estudio. Mezcla H_2/CO_2 a $250^\circ C$, $F = 50 \text{ (mL/min)}$. 80 microcanales con dimensión $0,45 \times 0,15 \times 50 \text{ (mm}^3\text{)}$. Método analítico sumatorio simple.

La velocidad máxima se produce en las coordenadas medias del microcanal $(x, y) = (a/2, b/2)$ y se puede calcular mediante la ecuación (3.22), que depende no solo del flujo volumétrico y de las dimensiones transversales; sino también de la porosidad y permeabilidad del medio. En particular, se alcanzó una velocidad máxima de $0,26 \text{ (m/s)}$, $0,29 \text{ (m/s)}$ y $0,29 \text{ (m/s)}$ en los casos 1, 2 y 3, respectivamente.

$$v_{z \text{ máx}} = \frac{F}{N\psi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{2 \operatorname{senh}(b\alpha_n/2)}{\operatorname{senh}(b\alpha_n)} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{2} \right) \quad (3.22)$$

La velocidad media del fluido en el microcanal está dada por la ecuación (3.23), y solo depende del flujo volumétrico, del número microcanales y de las dimensiones transversales de cada uno. Por lo tanto, en todos los casos presenta un valor constante de $0,15 \text{ (m/s)}$.

$$v_{z \text{ media}} = \frac{\int_0^a \int_0^b v_z dy dx}{\int_0^a \int_0^b dy dx} = \frac{F}{Nab} \quad (3.23)$$

Si se considera que el medio poroso se encuentra vacío (o es gaseoso) (caso 3), el término α_n dado por ecuación (3.18) se reduce a la ecuación (3.24).

$$\alpha'_n = \lim_{K \rightarrow \infty} \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} = \frac{n\pi}{a} \quad (3.24)$$

En la próxima sección se considerará la situación en que está presente tanto la zona catalítica como hueca, y que corresponde a una configuración más adecuada de un microcanal.

3.3 Modelación de velocidad en zonas combinadas

3.3.1 Planteamiento

Balance de momentum en zona catalítica

El balance de momentum en la zona catalítica en una configuración combinada está dado por la ecuación diferencial parcial (3.25) [Karakaya & Avci, 2011; Helisaz et al., 2018].

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_{z1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z1}}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu}{K} v_{z1} \quad (3.25)$$

Con las siguientes condiciones de borde,

$$x = 0 \quad \forall y, z \quad v_{z1} = 0 \quad (a)$$

$$x = a \quad \forall y, z \quad v_{z1} = 0 \quad (b)$$

$$y = 0 \quad \forall x, z \quad v_{z1} = 0 \quad (c)$$

$$y = b \quad \forall x, z \quad v_{z1} = 0 \quad (d)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad P = P_0 \quad (e)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad P = P_L \quad (f)$$

En que a y b corresponden al ancho y alto total del microcanal, respectivamente.

La solución de la ecuación (3.25) y que representa el modelo de velocidad en la zona catalítica está dada por la ecuación (3.26), tal como se presenta y detalla en anexo B.2.1.

$$v_{z1} = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n (b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n \pi x}{a} \right) \quad (3.26)$$

En que α_n está dado por la ecuación (3.27).

$$\alpha_n = \sqrt{\left(\frac{n \pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (3.27)$$

La ecuación (3.26) es solo válida para la zona catalítica; es decir, para el siguiente dominio,

$$\begin{aligned} x &\in [0, c] \cup [a - c, a] \quad \forall y, z \\ y &\in [0, c] \quad \forall x, z \end{aligned}$$

En que c corresponde al espesor de la zona catalítica.

Balance de momentum en zona hueca

La velocidad v_{z2} en la zona hueca está dada a partir de la ecuación (3.28).

$$v_{z2} = v_{z2a} + v_{z2b} \quad (3.28)$$

En que v_{z2a} satisface el balance de momentum del gas en la zona hueca.

$$\mu \left(\frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} \quad (3.29)$$

Con las siguientes condiciones de borde,

$$x = c \quad \forall y, z \quad v_{z2a} = 0 \quad (a)$$

$$x = a - c \quad \forall y, z \quad v_{z2a} = 0 \quad (b)$$

$$y = c \quad \forall x, z \quad v_{z2a} = 0 \quad (c)$$

$$y = b \quad \forall x, z \quad v_{z2a} = 0 \quad (d)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad P = P_0 \quad (e)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad P = P_L \quad (f)$$

La solución de la ecuación (3.29) está dada por la ecuación (3.30), tal como se presenta y detalla en anexo B.2.2.

$$v_{z2a} = \frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\beta_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\beta_n(y-c)) + \sinh(\beta_n(b-y))}{\sinh(\beta_n(b-c))} \right) \sin(\beta_n(x-c)) \quad (3.30)$$

En que β_n está dado por la ecuación (3.31).

$$\beta_n = \frac{n\pi}{a-2c} \quad (3.31)$$

Por otro lado, v_{z2b} corresponde al aumento de velocidad debido a la presencia lateral del gas en la zona catalítica; y se puede descomponer según,

$$v_{z2b} = v_{z2bI} - v_{z2bII} \quad (3.32)$$

En que v_{z2bI} satisface el balance de momentum del gas en la zona porosa, considerando hipotéticamente que todo el interior (zona hueca + catalítica) está lleno de catalizador.

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_{z2bI}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z2bI}}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu}{K} v_{z2bI} \quad (3.33)$$

Con las siguientes condiciones de borde,

$$x = 0 \quad \forall y, z \quad v_{z2bI} = 0 \quad (a)$$

$$x = a \quad \forall y, z \quad v_{z2bl} = 0 \quad (b)$$

$$y = 0 \quad \forall x, z \quad v_{z2bl} = 0 \quad (c)$$

$$y = b \quad \forall x, z \quad v_{z2bl} = 0 \quad (d)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad P = P_0 \quad (e)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad P = P_L \quad (f)$$

La solución de la ecuación (3.33) está dada por la ecuación (3.34), tal como se presenta en anexo B.2.2.

$$v_{z2bl} = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n (b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n \pi x}{a} \right) \quad (3.34)$$

En que α_n está dado por la ecuación (3.27).

Por otro lado, v_{z2bII} satisface el balance de momentum del gas en la zona porosa, considerando que hipotéticamente la zona hueca está llena de catalizador.

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_{z2bII}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z2bII}}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu}{K} v_{z2bII} \quad (3.35)$$

Con las siguientes condiciones de borde,

$$x = c \quad \forall y, z \quad v_{z2bII} = 0 \quad (a)$$

$$x = a - c \quad \forall y, z \quad v_{z2bII} = 0 \quad (b)$$

$$y = c \quad \forall x, z \quad v_{z2bII} = 0 \quad (c)$$

$$y = b \quad \forall x, z \quad v_{z2bII} = 0 \quad (d)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad P = P_0 \quad (e)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad P = P_L \quad (f)$$

La solución de la ecuación (3.35) está dada por la ecuación (3.36), tal como se presenta en anexo B.2.2.

$$v_{z2bII} = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \gamma_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\gamma_n (y - c)) + \sinh(\gamma_n (b - y))}{\sinh(\gamma_n (b - c))} \right) \text{sen}(\beta_n (x - c)) \quad (3.36)$$

En que γ_n está dado por la ecuación (3.37).

$$\gamma_n = \sqrt{\left(\frac{n \pi}{a - 2c} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (3.37)$$

Por lo tanto, el modelo de velocidad para el gas en la zona hueca está dada por la ecuación (3.38).

$$\begin{aligned}
v_{z2} = & \frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\beta_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\beta_n(y-c)) + \sinh(\beta_n(b-y))}{\sinh(\beta_n(b-c))} \right) \text{sen}(\beta_n(x-c)) \\
& + \frac{2\Delta P\varepsilon}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n(b-y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\
& - \frac{2\Delta P\varepsilon}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\gamma_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\gamma_n(y-c)) + \sinh(\gamma_n(b-y))}{\sinh(\gamma_n(b-c))} \right) \text{sen}(\beta_n(x-c)) \quad (3.38)
\end{aligned}$$

La ecuación (3.38) es solo válida para la zona hueca; es decir, para el siguiente dominio:

$$x \in [c, a - c] \quad e \quad y \in [c, b] \quad \forall z$$

De la ecuación (3.38) se pueden distinguir principalmente dos casos límites:

Caso límite 1: La zona catalítica es un sólido compacto ($\varepsilon = 0$) o impermeable ($K \rightarrow 0$). La ecuación (3.38) se reduce a la ecuación (3.39)

$$v_{z2} = \frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\frac{n\pi}{a-2c}\right)^2} \left(1 - \frac{\sinh\left(\frac{n\pi(y-c)}{a-2c}\right) + \sinh\left(\frac{n\pi(b-y)}{a-2c}\right)}{\sinh\left(\frac{n\pi(b-c)}{a-2c}\right)} \right) \text{sen}\left(\frac{n\pi(x-c)}{a-2c}\right) \quad (3.39)$$

Caso límite 2: La zona catalítica está llena de gas y no hay catalizador ($\varepsilon = 1$) y ($K \rightarrow \infty$).

La ecuación (3.38) se reduce a la ecuación (3.40).

$$v_{z2} = \frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2} \left(1 - \frac{\sinh\left(\frac{n\pi y}{a}\right) + \sinh\left(\frac{n\pi(b-y)}{a}\right)}{\sinh\left(\frac{n\pi b}{a}\right)} \right) \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (3.40)$$

3.3.2 Evaluación del primer modelo de zonas combinadas

Mediante Matlab se efectuó la modelación de los perfiles de velocidad a partir de las ecuaciones (3.26) y (3.38), considerando el dominio de cada una. Se consideró: $\Delta P = 1(kPa)$, $a = 0,45(mm)$, $b = 0,15(mm)$, $c = 0,04(mm)$, $L = 50(mm)$, y una viscosidad de $2,22 \cdot 10^{-5}(Pa \cdot s)$ y densidad de $0,2426(kg/m^3)$ para la mezcla reactiva $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$. Además, se consideró $\Delta x = 0,005(mm)$, $\Delta y = 0,005 \cdot b/a(mm)$ y las ecuaciones se aproximaron hasta $n = 17$ (9 términos). Se evaluó el modelo en los 3 casos ya mencionados.

- A $\varepsilon = 0,5; K = 0,001 (mm^2)$.

- A $\varepsilon = 0,5; K \rightarrow \infty$ (mm^2).
- A $\varepsilon = 1,0; K \rightarrow \infty$ (mm^2).

En la Figura 3.9 se presentan resultados derivados de la resolución analítica para los distintos casos en estudio. Al igual que con los perfiles de velocidad descritos en la sección 3.2.1, un incremento en la porosidad y permeabilidad confirman el aumento de velocidad en todo el dominio (a una caída de presión constante). Por otro lado, el fluido en la zona hueca tenderá a avanzar más rápido, mientras que en la parte porosa se ralentizará [Afrand *et al.*, 2018]. Además, la disminución de permeabilidad (a porosidad constante) produce un mayor aplanamiento del perfil de velocidad en la zona catalítica.

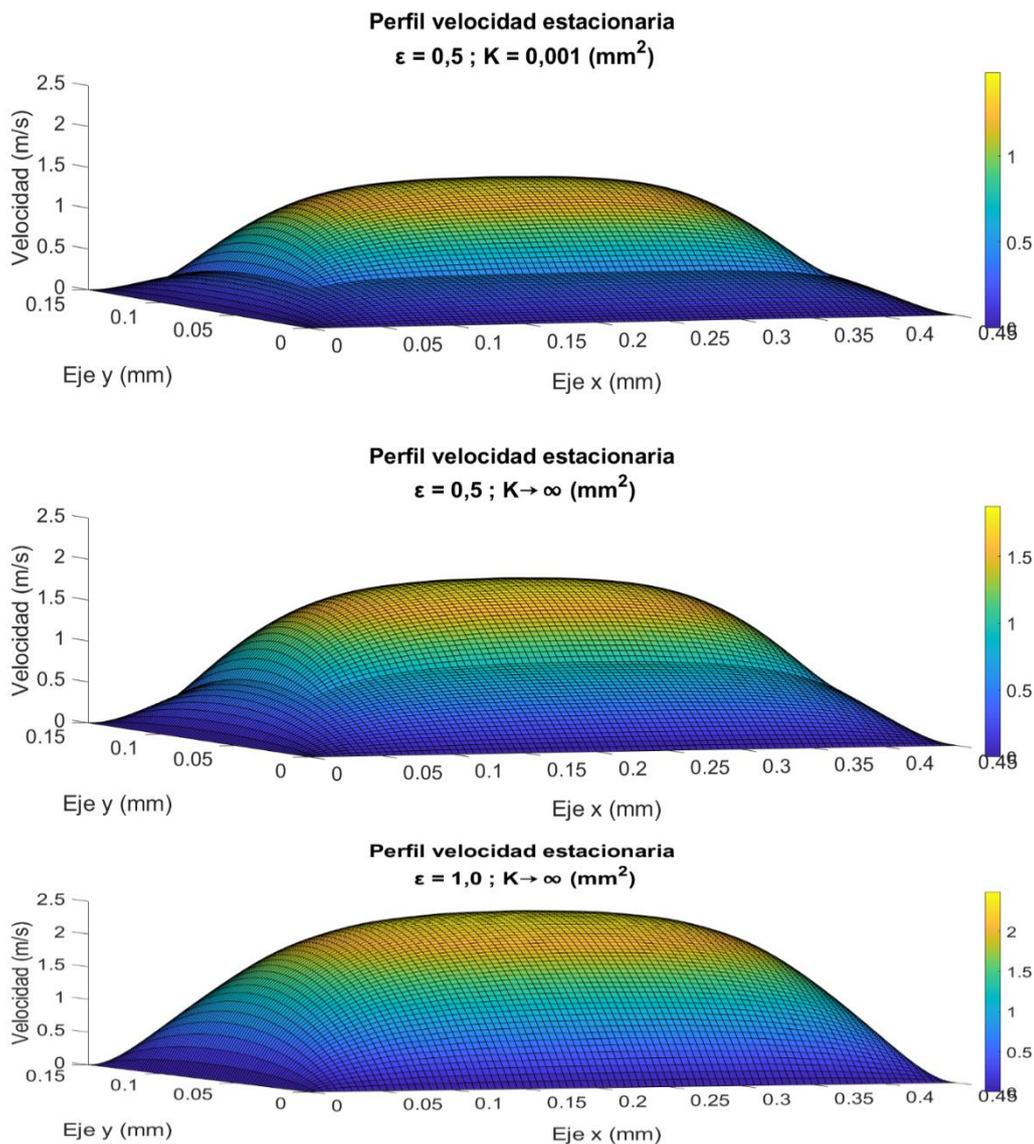


Figura 3.9: Perfil de velocidad para casos en estudio. Mezcla reactiva $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $\Delta P = 1,0(kPa)$, dimensiones de microcanales: $0,45 \times 0,15 \times 50$ (mm^3) y $0,04$ (mm) de espesor de catalizador. Método analítico sumatorio simple.

3.3.3 Caída de presión longitudinal

El flujo volumétrico se relaciona con la velocidad según la ecuación (3.41).

$$F/N = \iint v_z dA = 2 \int_0^c \int_0^b v_{z1} dy dx + \int_0^a \int_0^c v_{z1} dy dx - 2 \int_0^c \int_0^c v_{z1} dy dx + \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2} dy dx \quad (3.41)$$

$$F/N = \int_0^a \int_0^b v_{z1} dy dx + \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2a} dy dx - \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2bII} dy dx \quad (3.42)$$

Al reemplazar las expresiones de velocidad dadas por las ecuaciones (3.26) y (3.38) en la ecuación integral (3.42); y luego, despejar la caída de presión, se obtiene la ecuación (3.43) que permite determinar dicha caída de presión en función del flujo volumétrico, configuración del microreactor (dimensiones y número de microcanales), propiedades del fluido (viscosidad) y parámetros del catalizador (porosidad, permeabilidad y espesor). Detalles del desarrollo se presentan en anexo B.2.3.

$$\Delta P = \frac{\pi \mu L F}{2 \psi N} \quad (3.43)$$

En que ψ está dada por la ecuación (3.44).

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} (\psi_{n1} + \psi_{n2} + \psi_{n3}) \quad (3.44)$$

ψ_{n1} , ψ_{n2} y ψ_{n3} están dados por las ecuaciones (3.45), (3.46) y (3.47), respectivamente.

$$\psi_{n1} = \frac{ab\varepsilon}{\pi} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b\alpha_n))}{b\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) \quad (3.45)$$

$$\psi_{n2} = \frac{(a-2c)(b-c)}{\pi} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\beta_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh((b-c)\beta_n))}{(b-c)\beta_n \sinh((b-c)\beta_n)} \right) \quad (3.46)$$

$$\psi_{n3} = -\frac{(a-2c)(b-c)\varepsilon}{\pi} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\gamma_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh((b-c)\gamma_n))}{(b-c)\gamma_n \sinh((b-c)\gamma_n)} \right) \quad (3.47)$$

α_n , β_n y γ_n están dados por las ecuaciones (3.48), (3.49) y (3.50), respectivamente.

$$\alpha_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (3.48)$$

$$\beta_n = \frac{n\pi}{a-2c} \quad (3.49)$$

$$\gamma_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a-2c}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (3.50)$$

En la Figura 3.10 se presentan los perfiles de caída de presión respecto al flujo volumétrico de una mezcla reactiva H_2/CO_2 a $250^\circ C$ en el microreactor en estudio considerando ambas zonas (hueca y catalítica), a partir de la ecuación (3.43). Una relación lineal se observa entre la caída de presión y el flujo volumétrico, que se debe al término lineal de velocidad en el balance de momentum. Esta relación es válida para bajas velocidades [Afrand et al., 2018]. Se verifica que una menor porosidad y permeabilidad de la zona catalítica provocan una mayor caída de presión. Se verifican las bajas caídas de presión en todos los casos; y, considerando que se utilizarán flujos relativamente bajos (cercanos a $100(mL/min)$) se estima que las pérdidas de presión no superarán $1,0(kPa)$; por lo que, de acuerdo con la sección 3.2.1, el gas alcanza el estado estacionario casi instantáneamente.

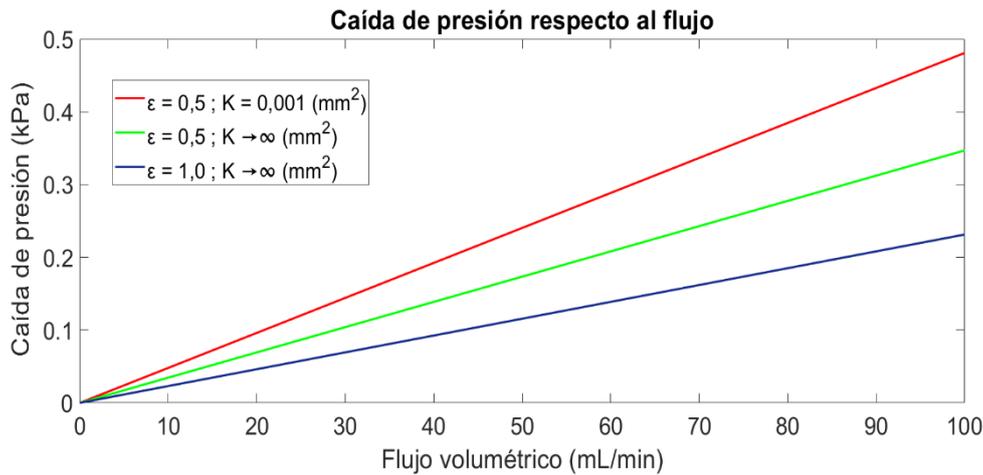


Figura 3.10: Caída de presión en función del flujo volumétrico de gas para casos en estudio. Mezcla reactiva $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, 80 microcanales con dimensiones $0,45 \times 0,15 \times 50 (mm^3)$ y $0,04 (mm)$ de espesor de catalizador.

Por otro lado, la ecuación (3.51) presenta un método para calcular la caída de presión a un flujo dado si el largo del microcanal corresponde a un valor distinto.

$$\Delta P_z = \Delta P \cdot \frac{z(mm)}{50} \quad (3.51)$$

En que ΔP corresponde a la caída de presión obtenida de la figura 3.10 (si $z = L = 50 (mm)$) y z a otro largo del microcanal.

3.3.4 Evaluación del segundo modelo de zonas combinadas

Reemplazando la ecuación (3.43) en la ecuación (3.26) se obtiene la ecuación (3.52), que modela la velocidad del gas en la zona catalítica en función del flujo volumétrico.

$$v_{z1} = \frac{F\varepsilon}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n(b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (3.52)$$

La ecuación (3.52) es solo válida para la zona catalítica; es decir, para el siguiente dominio,

$$\begin{aligned} x &\in [0, c] \cup [a - c, a] \quad \forall y, z \\ y &\in [0, c] \quad \forall x, z \end{aligned}$$

Reemplazando la ecuación (3.43) en la ecuación (3.38) se obtiene la ecuación (3.53), que modela la velocidad del gas en la zona hueca en función del flujo volumétrico.

$$\begin{aligned} v_{z2} = & \frac{F}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\beta_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\beta_n(y - c)) + \sinh(\beta_n(b - y))}{\sinh(\beta_n(b - c))} \right) \text{sen}(\beta_n(x - c)) \\ & + \frac{F\varepsilon}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n(b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \\ & - \frac{F\varepsilon}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\gamma_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\gamma_n(y - c)) + \sinh(\gamma_n(b - y))}{\sinh(\gamma_n(b - c))} \right) \text{sen}(\beta_n(x - c)) \quad (3.53) \end{aligned}$$

La ecuación (3.53) es solo válida para la zona hueca; es decir, para el siguiente dominio,

$$x \in [c, a - c] \quad e \quad y \in [c, b] \quad \forall z$$

En que α_n , β_n y γ_n , están dados por las ecuaciones (3.48), (3.49) y (3.50), respectivamente; y ψ , por la ecuación (3.44).

La Figura 3.11 presenta los perfiles de velocidad a un flujo de 50(mL/min) para la mezcla reactiva $H_2/CO_2 = 4$ a 250°C, usando 80 microcanales de dimensiones 0,45x0,15x50(mm³), considerando la zona catalítica (ecuación 3.52) y la zona hueca (ecuación 3.53). Se alcanzó una caída de presión de 0,36(kPa), 0,17(kPa), y 0,12(kPa) en los casos 1, 2 y 3, respectivamente; lo que confirma que una menor porosidad y permeabilidad en la zona catalítica provocan mayores caídas de presión. Además, se observa que el modelo de dos zonas puede reducirse a un modelo de una

zona si la porosidad y permeabilidad alcanzan su mayor valor ($\varepsilon = 1,0; K \rightarrow \infty (mm^2)$).

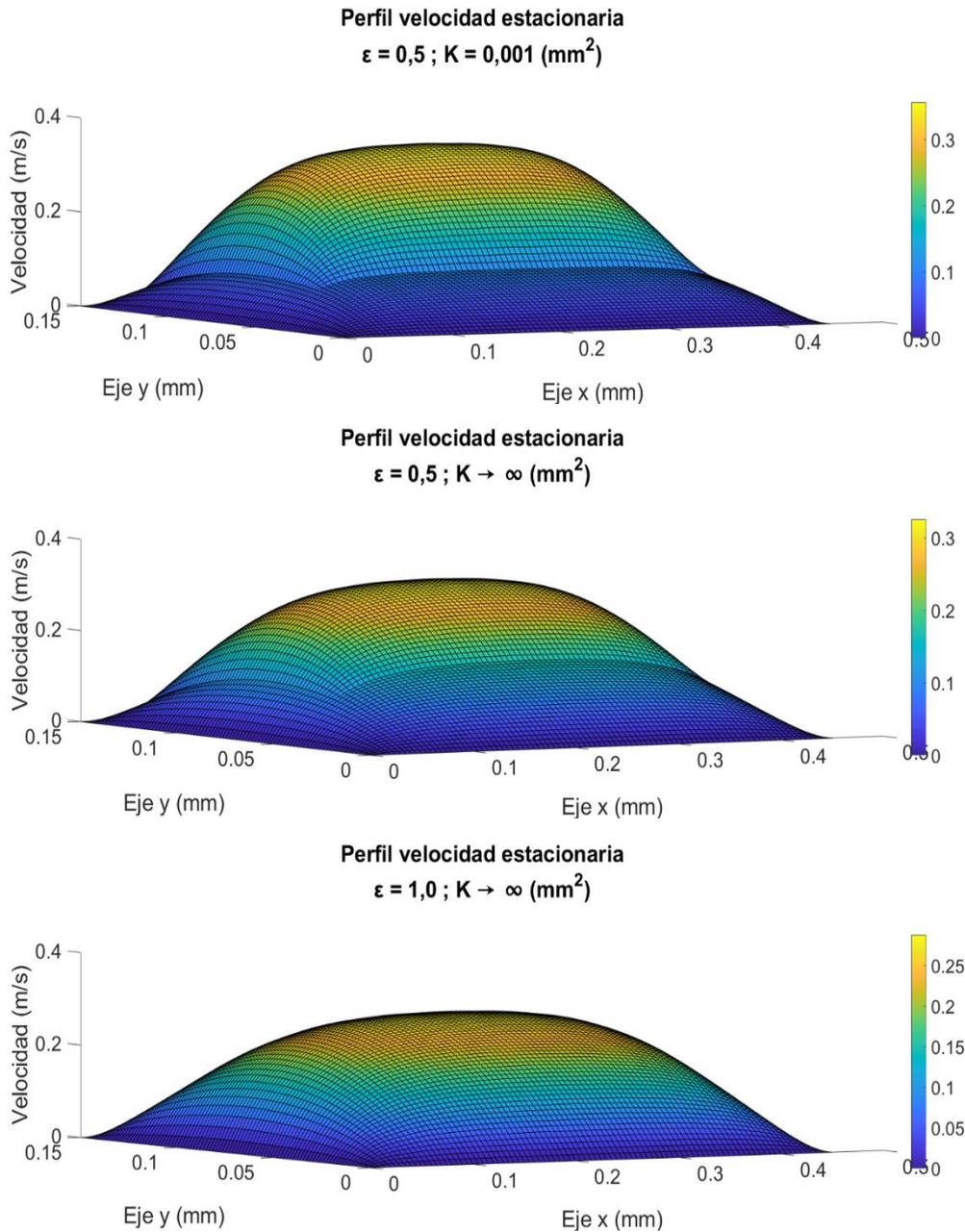


Figura 3.11: Perfil de velocidad para casos en estudio. Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ a $250^\circ C$, $F = 50 (mL/min)$, 80 microcanales con dimensiones $0,45 \times 0,15 \times 50 (mm^3)$ y $0,04 (mm)$ de espesor de catalizador. Método analítico sumatorio simple.

Por otro lado, la velocidad máxima del gas ocurre en $(x, y) = (a/2, \delta)$, en que δ es una coordenada que depende de a, b, c, ε, K . Si la zona catalítica está vacía ($\varepsilon = 1, K \rightarrow \infty$) las coordenadas medias corresponden a $(x, y) = (a/2, b/2)$, en cambio si la zona

catalítica es un sólido rígido o impermeable ($\varepsilon = 0, K \rightarrow 0$), las coordenadas medias corresponden a $(x, y) = (a/2, (b + c)/2)$. Se alcanzó una velocidad máxima de $0,36(m/s)$, $0,33(m/s)$ y $0,29(m/s)$ en los casos 1, 2 y 3, respectivamente; es decir, al disminuir la porosidad y permeabilidad de la zona catalítica, el fluido tendrá una mayor tendencia a ocupar la zona hueca y, por lo tanto, alcanzará una mayor velocidad máxima.

La velocidad media del fluido en el microcanal está dada por la ecuación (3.54), y muestra que solo depende del flujo volumétrico, de las dimensiones transversales y del número de microcanales. Por lo tanto, en todos los casos presenta un valor constante de $0,15(m/s)$.

$$v_{z\ media} = \frac{\int_0^a \int_0^b v_z dy dx}{\int_0^a \int_0^b dy dx} = \frac{F}{abN} \quad (3.54)$$

Además, de acuerdo con las Figuras 3.9 y 3.11 se satisface la igualdad de la velocidad en las interfases, como ha sido estudiado por Ochoa [Ochoa *et al.*, 2013].

La velocidad en las interfases en el eje x y en el eje y está dada por las ecuaciones (3.55) y (3.56), respectivamente.

$$v_{z\ interf\ (x=c)} = \frac{F\varepsilon}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n(b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi c}{a} \right) \quad (3.55)$$

$$v_{z\ interf\ (y=c)} = \frac{F\varepsilon}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n c) + \sinh(\alpha_n(b - c))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (3.56)$$

Los modelos presentados en las secciones anteriores se probaron a distintos valores de ancho y alto de microcanales, y espesor de catalizador; y todos los resultados fueron consistentes entre sí.

3.3.5 Comparación de modelo analítico con modelación en COMSOL

El modelo fluidodinámico analítico fue comparado con la modelación del balance de momentum en COMSOL 5.6, con el fin de evaluar la confiabilidad de la resolución

analítica. Los siguientes supuestos de Chiuta [*Chiuta et al., 2016; Chiuta et al., 2017*] se consideraron en este estudio:

- Fluido débilmente compresible, laminar y estable. Comportamiento de gas ideal.
- Porosidad de 0,4 y permeabilidad de $1 \cdot 10^{-6}(\text{mm}^2)$.
- 80 microcanales con dimensión $0,45 \times 0,15 \times 50(\text{mm}^3)$.
- Flujo total de 50 (mL/min) y masa total de catalizador de 92(mg) ($GHSV = 32,6(\text{L}/\text{g}/\text{h})$).
- Mezcla $H_2/CO_2 = 4$ (molar) a 250°C .
- Las propiedades termofísicas de la mezcla reactiva se calcularon a partir de la ponderación másica de las propiedades de cada compuesto, obtenidas del Banco de Datos de Propiedades Termofísicas de Corea [*Cheric, 2020*].

Las propiedades termofísicas fueron evaluadas en las condiciones de entrada y se consideró que permanecieron aproximadamente constantes a lo largo del microcanal [*Karakaya & Avci, 2011*].

La Figura 3.12 compara los resultados obtenidos del modelo analítico ejecutado en MATLAB con los resultados obtenidos en COMSOL. Se determinó que el modelo analítico propuesto reporta una velocidad máxima de 0,468 (m/s) y una caída de presión de 0,347 kPa, mientras que en COMSOL (con los mismos datos y ecuaciones) se obtiene una velocidad máxima de 0,478 (m/s) y una caída de presión de 0,348 kPa; así, solo hay una diferencia del 2% en la velocidad y un 0,3% en la caída de presión. Por lo tanto, se puede considerar que el modelo es confiable analíticamente.

Se observa que prácticamente todo el flujo pasa por la zona hueca del microcanal, lo que se cuantificará en la sección 3.3.6.

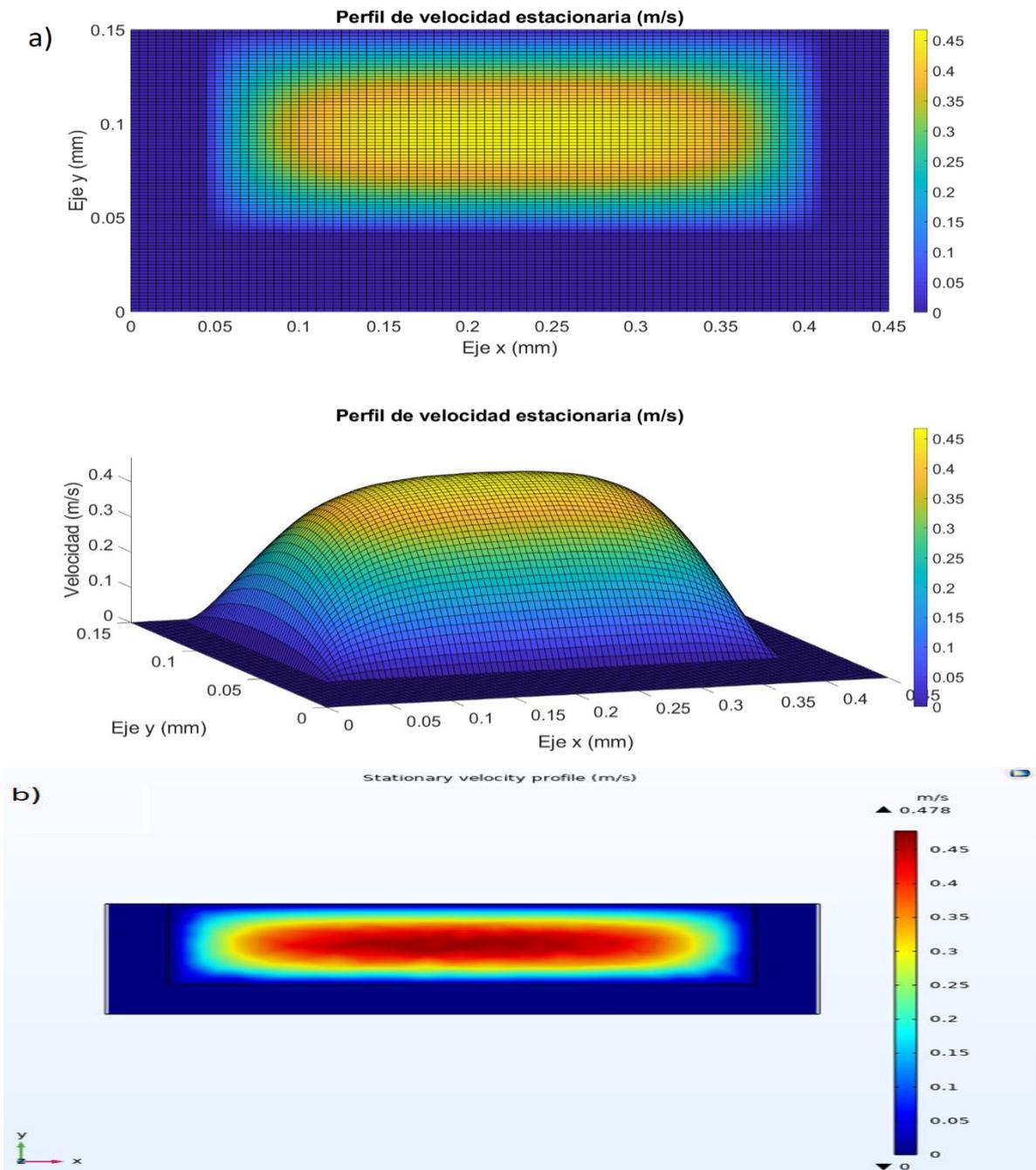


Figura 3.12: Comparación de modelo analítico con COMSOL: a) Perfil analítico en Matlab, b) Perfil numérico en COMSOL.

3.3.6 Criterio de aplicación de modelo analítico riguroso

El porcentaje de flujo volumétrico presente en la zona hueca respecto a la zona total (hueca y catalítica) está dado por la ecuación (3.57) (detalles en anexo B.2.4).

$$\phi = (1 - S/\psi) \cdot 100\% \quad (3.57)$$

En que ψ está dado por la ecuación (3.44) y S por la ecuación (3.58).

$$S = \frac{ab\varepsilon}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b\alpha_n))}{b\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) + \dots$$

$$- \frac{a(b-c)\varepsilon}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n^2\alpha_n^2} \left(\cos\left(\frac{n\pi c}{a}\right) - \cos\left(\frac{n\pi(a-c)}{a}\right) \right) \left(1 + \frac{(1 + \cosh(c\alpha_n) - \cosh(b\alpha_n) - \cosh((b-c)\alpha_n))}{(b-c)\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) \quad (3.58)$$

De acuerdo con la ecuación (3.57), el porcentaje de flujo en zona hueca depende principalmente de las dimensiones transversales del microcanal; y de la permeabilidad, porosidad y espesor de la zona catalítica. La Figura 3.13 ilustra el comportamiento del porcentaje respecto a la permeabilidad y porosidad del catalizador para el microcanal en estudio. Una disminución de la porosidad y permeabilidad produce que el fluido tienda a ocupar la zona hueca.

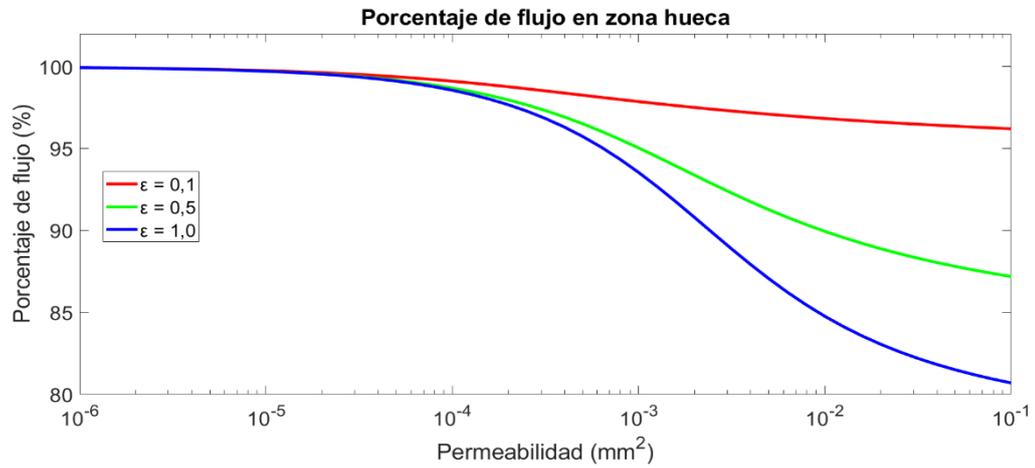


Figura 3.13: Comportamiento de porcentaje de flujo en zona hueca respecto a ε y K . Dimensiones de microcanal: $0,45 \times 0,15 \times 50 (mm^3)$.

Además, se observa que a permeabilidades inferiores a $5 \cdot 10^{-5} (mm^2)$, sobre el 99% del fluido pasará por la zona hueca; por lo tanto, el modelo de velocidad en la zona catalítica y zona hueca se pueden simplificar a las ecuaciones (3.59) y (3.60), respectivamente.

$$v_{z1} \cong 0 \quad (3.59)$$

$$v_{z2} \cong \frac{F}{\psi_s N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\beta_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\beta_n(y-c)) + \sinh(\beta_n(b-y))}{\sinh(\beta_n(b-c))} \right) \sin(\beta_n(x-c)) \quad (3.60)$$

Donde ψ_s está dado por la ecuación (3.61).

$$\psi_s = \frac{(a-2c)(b-c)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\beta_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh((b-c)\beta_n))}{(b-c)\beta_n \sinh((b-c)\beta_n)} \right) \quad (3.61)$$

Las ecuaciones (3.59) y (3.60) describen algunos perfiles propuestos en literatura [Rossetti, 2018] para microreactores con recubrimiento catalítico, los que no dependen de la porosidad ni permeabilidad. Sin embargo, para mayores permeabilidades se sugiere considerar el modelo riguroso propuesto en esta investigación (ecuaciones (3.52) y (3.53)) si se desean perfiles de velocidad más precisos.

En las condiciones de comparación con COMSOL ($\varepsilon = 0,4$; $K = 1,0 \cdot 10^{-6}(mm^2)$) se calcula que el 99,9% del fluido pasa a través de la zona hueca; por lo tanto, este modelo simplificado también representa rigurosamente estas condiciones.

3.3.7 Comprobación de régimen laminar y flujo desarrollado

Se calculó el número de Reynolds (Re) en la zona hueca a partir de la ecuación (3.62), considerando que el diámetro hidráulico, d_H , corresponde al ancho mojado de la zona hueca (detalles en anexo B.2.5).

$$Re = \frac{\rho d_H V_{z\ media}}{\mu} = \frac{2\rho F\phi}{(a + b - 3c)N\mu} \quad (3.62)$$

A un flujo de 50 mL/min a 250°C, el número Re corresponde a 0,47, considerando una porosidad de 0,4 y una permeabilidad de $1,0 \cdot 10^{-6}(mm^2)$ ($\phi = 0,999$). Por lo tanto, se verifica que el régimen es laminar y que el flujo se encuentra completamente desarrollado [Nguyen & Wereley, 2006; Karimi et al., 2017]. Además, a mayor temperatura de metanación el número de Re es menor.

3.4 Conclusiones de modelo fluidodinámico

3.4.1 Situación zona uniforme

- El modelo obtenido por el método analítico propuesto para la velocidad del gas es consistente con los resultados obtenidos por el método numérico en estado transiente. Además, si el modelo analítico transiente (sumatorio doble) se reduce al estado estacionario, su comportamiento es congruente con un modelo analítico de menor complejidad (sumatorio simple). Así, se logra derivar una ecuación tridimensional para modelar la velocidad del gas dentro de un microcanal en una zona uniforme.
- Un incremento en la porosidad y permeabilidad del medio aumentan la velocidad del gas en todo el dominio.
- Si se considera que el fluido de entrada es H_2/CO_2 a razón estequiométrica de 4 a $250^\circ C$ y que las dimensiones de cada microcanal corresponden a $0,45 \times 0,5 \times 50 (mm^3)$, entonces el gas alcanza una velocidad máxima de $2,5 (m/s)$ por cada $1,0 (kPa)$ de caída de presión.
- El gas alcanza el 99,99% del estado estacionario a lo más en $t \approx 0,2 (ms)$ por cada $1,0 (kPa)$ de caída de presión. Como se estima que $\Delta P < 1,0 (kPa)$ en los ensayos, entonces la velocidad alcanzará el estado estacionario casi instantáneamente.
- A $400^\circ C$ el gas alcanza más rápidamente el estado estacionario, por lo que el término transiente del balance de momentum se considera despreciable y se justifica modelar la fluidodinámica en estado estacionario bajo las condiciones relevantes de metanación de CO_2 en un microreactor catalítico.
- A un flujo de $50 (mL/min)$ y 80 microcanales se alcanza una velocidad máxima de $0,26 (m/s)$, $0,29 (m/s)$ y $0,29 (m/s)$ en cada microcanal, si se consideran los casos: $\varepsilon = 0,5, K = 10^{-3} (mm^2)$; $\varepsilon = 0,5, K \rightarrow \infty (mm^2)$ y $\varepsilon = 1,0, K \rightarrow \infty (mm^2)$, respectivamente. Así, las velocidades máximas no solo dependen del flujo volumétrico y de las dimensiones transversales de los microcanales, sino

que también de la porosidad y permeabilidad del medio interno. En cambio, la velocidad media solo depende del flujo volumétrico, y de las dimensiones transversales y número de microcanales, y corresponde a $0,15(m/s)$ en todos los casos.

3.4.2 Situación zonas combinadas

- El modelo analítico para la situación de zonas combinadas es congruente con el modelo analítico para la situación de zona uniforme, tanto en función de la caída de presión como del flujo volumétrico. Así, se logra derivar una ecuación tridimensional para modelar la velocidad del gas dentro de un microcanal para dos zonas combinadas (catalítica y hueca).
- Si se considera que el fluido de entrada es H_2/CO_2 a razón estequiométrica de 4 a $250^\circ C$, que el reactor cuenta con 80 microcanales con dimensiones $0,45 \times 0,5 \times 50(mm^3)$ cada uno y un espesor de catalizador de $0,04(mm)$; entonces se alcanza una velocidad máxima de $0,36(m/s)$, $0,33(m/s)$ y $0,29(m/s)$, si se consideran los casos $\varepsilon = 0,5, K = 10^{-3}(mm^2)$, $\varepsilon = 0,5, K \rightarrow \infty(mm^2)$ y $\varepsilon = 1,0, K \rightarrow \infty(mm^2)$, respectivamente para un flujo de $50(mL/min)$. Así, al disminuir la porosidad y permeabilidad del catalizador, el fluido tenderá a ocupar más la zona hueca, por lo que alcanzará mayores velocidades máximas. La velocidad media corresponde a $0,15(m/s)$ en todos los casos.
- A un flujo de $50(mL/min)$, las pérdidas de presión en cada caso correspondieron a $0,36(kPa)$, $0,17(kPa)$ y $0,12(kPa)$, respectivamente; lo que confirma que una menor porosidad y permeabilidad del catalizador provocan mayores caídas de presión.
- A $\varepsilon = 0,4$ y $K = 1,0 \cdot 10^{-6}(mm^2)$ el modelo analítico propuesto reportó una velocidad máxima de $0,468(m/s)$ y una caída de presión de $0,347(kPa)$, mientras que en COMSOL (con los mismos datos y ecuaciones) se obtuvo una velocidad máxima de $0,478(m/s)$ y una caída de presión de $0,348(kPa)$; por lo tanto, solo hubo una diferencia del 2% en la velocidad y un 0,3% en la caída de presión en

esta condición. Por tanto, se considera que la resolución analítica del balance del momentum es confiable.

- En estos microcanales, el 99% del fluido pasará por la zona hueca cuando las permeabilidades sean inferiores a $5 \cdot 10^{-5}(\text{mm}^2)$, por lo que el modelo de velocidad en la zona catalítica y en zona hueca se puede simplificar considerablemente. Sin embargo, para permeabilidades superiores se sugiere considerar el modelo de velocidad más complejo propuesto en esta investigación si se desean perfiles de velocidad más precisos.
- En las condiciones de comparación con COMSOL ($\varepsilon = 0,4; K = 1,0 \cdot 10^{-6}(\text{mm}^2)$) se calcula que el 99,9% del fluido pasa por la zona hueca y el resto por la zona catalítica.
- Si se considera que los flujos experimentales del gas reactivo a 250°C serán cercanos a $100(\text{mL}/\text{min})$, entonces se estima que los números de Reynolds no superarán el valor de 1 en un microreactor de 80 microcanales de dimensiones transversales $0,45 \times 0,15(\text{mm}^2)$ y $0,04(\text{mm})$ de espesor de catalizador, por lo que las fuerzas viscosas serán mayores a las fuerzas convectivas. Además, el régimen será laminar y el flujo estará completamente desarrollado. A mayores temperaturas los números de Re serán menores.
- Se determinó un modelo analítico riguroso y práctico de la velocidad de la mezcla gaseosa H_2/CO_2 dentro de un microreactor de configuración real aplicado en la metanación de CO_2 , basado en la resolución de la ecuación multidimensional de Navier-Stokes. Este modelo no solo facilita la identificación y evaluación de parámetros fluidodinámicos relevantes, sino que constituye una herramienta robusta para futuros estudios de escalamiento y optimización del rendimiento de metano.

Capítulo IV

Potencialidad de microreactores

4. Potencialidad de microreactores

4.1 Introducción

En primer lugar, se estudia la difusión y advección másica con el objetivo de evaluar la potencialidad de los microreactores en la eficiencia catalítica. Se comparan las conversiones de CO_2 a CH_4 cuando dominan las fuerzas difusivas en un reactor general tipo pistón respecto a las conversiones cuando dominan las fuerzas advectivas en otro reactor pistón, mediante la resolución del balance de especies unidimensional a través del comando *ode45* de Matlab, para establecer la relación entre tipo de fuerza y conversión. Luego, se comparan los números de Péclet de un microreactor con una configuración definida respecto al de un reactor convencional de área transversal total equivalente (y mismo GHSV), ambos reactores tipo pistón, con el fin de determinar el tipo de fuerza dominante en cada uno y así predecir comparativamente el grado de conversión, y, por lo tanto, el tipo de reactor más eficiente. En esta etapa no se resolvió el balance de especies en el microreactor definido. En esta sección se consideran las mismas dimensiones de microcanales (Figura 3.1), mismo catalizador 8,5% $\text{Ru} - \text{Cs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la misma cinética propuesta por Chiuta [*Chiuta et al., 2017*]. Estos resultados permiten establecer ventajas de la intensificación de procesos en la conversión de CO_2 a metano.

Posteriormente, se estudia la difusión y advección en la transferencia de calor dentro del microreactor, con el objetivo de evaluar la potencialidad de los microreactores en la eficiencia de calor. Se obtienen modelos analíticos a partir de la resolución del balance transiente de calor difusivo en 2 y 3 dimensiones, para calcular el tiempo en alcanzar el estado estacionario, con el fin de establecer las condiciones que favorecen las respuestas más rápidas. Luego, se considera el efecto de las fuerzas advectivas (velocidad de gas) y dimensiones del reactor sobre este tiempo, y se establecen las condiciones para lograr la isothermicidad en todo el dominio dentro de los microcanales. Estos resultados permiten establecer ventajas de la intensificación de procesos en los tiempos de respuesta e isothermicidad en la metanación de CO_2 .

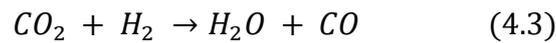
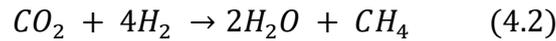
4.2 Difusión y advección másica

4.2.1 Comparación entre efectos difusivos y advectivos másicos en metanación de CO₂

La ecuación unidimensional de continuidad para las especies que participan en la metanación de CO₂, dada por la ecuación diferencial (4.1) [Karakaya & Avci, 2011], fue evaluada con el objetivo de comparar la conversión de CO₂ a CH₄ utilizando dos reactores tipo pistón (inicialmente no definidos): Uno en que las fuerzas difusivas son predominantes y otro en que las fuerzas advectivas son predominantes. El enfoque unidimensional es útil para evaluar tendencias y detectar condiciones de proceso [Rönsch et al., 2016b]; por lo tanto, esta evaluación permitió establecer ventajas comparativas entre las fuerzas difusivas y las advectivas en la metanación de CO₂.

$$0 = D_{ij\ ef} \frac{d^2 C_i}{dz^2} - v_z \frac{dC_i}{dz} + R_i \quad (4.1)$$

En que $D_{ij\ ef}$ corresponde al coeficiente de difusión efectivo, R_i a la ecuación cinética del componente i (mol/m^3s) y v_z a la velocidad media en el eje longitudinal. Se considera que la reacción de metanación de CO₂ (ecuación (4.2)) ocurre simultáneamente con la reacción water gas shift inversa RWGS (ecuación (4.3)) [Chiuta et al., 2017]:



Las ecuaciones cinéticas de cada reacción propuestas por Chiuta [Chiuta et al., 2017], en que utilizó un catalizador $Ru-Cs/Al_2O_3$, están dadas por (4.4) y (4.5), respectivamente.

$$R_1 = \frac{A_1}{RT} \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) \left[(P_{CO_2})^n (P_{H_2})^{4n} - \frac{(P_{CH_4})^n (P_{H_2O})^{2n}}{(K(T))^n} \right] \quad (4.4)$$

$$R_2 = \frac{A_2}{RT} \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) P_{CO} \quad (4.5)$$

En que $A_1 = 6,17 \cdot 10^7 (\text{bar}^{-2,5} \text{s}^{-1})$, $E_{a1} = 77,96 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, $n = 0,85$ para metanación de CO_2 ; y $A_2 = 2,94 \cdot 10^7 (\text{s}^{-1})$, $E_{a2} = 89,83 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ para RWGS. R es la constante de gas ideal y T es la temperatura de reacción.

Las ecuaciones cinéticas de cada componente i corresponden a,

$$R_{\text{CO}_2} = -R_1 - R_2 \quad (4.6)$$

$$R_{\text{H}_2} = -4R_1 - R_2 \quad (4.7)$$

$$R_{\text{CH}_4} = R_1 \quad (4.8)$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = 2R_1 + R_2 \quad (4.9)$$

$$R_{\text{CO}} = R_2 \quad (4.10)$$

El número de Péclet másico está dado por la ecuación (4.11) [Bird et al., 2020].

$$Pe = \frac{v_z \text{ media } d_H}{D_{ij \text{ ef}}} \quad (4.11)$$

En que d_H corresponde al diámetro hidráulico.

Al considerar la ecuación de continuidad de especies en términos de fracción molar, y_i , se obtiene la ecuación (4.12). Detalles se presentan en anexo C.1.1.

$$0 = D_{ij \text{ ef}} \rho \frac{d^2 y_i}{dz^2} - v_z \rho \frac{dy_i}{dz} + M_{\text{mix}} R_i \quad (4.12)$$

En que M_{mix} es el peso molecular promedio de la mezcla gaseosa, dado por la ecuación (4.13).

$$M_{\text{mix}} = \sum y_i M_i \quad (4.13)$$

ρ es la densidad del gas dada por la ecuación (4.14), en que se considera un comportamiento de gas ideal, y R_g es la constante de gases ideales.

$$\rho = \frac{PM_{\text{mix}}}{R_g T} \quad (4.14)$$

$D_{ij \text{ ef}}$ está dado por la ecuación (4.15), en que D_{ij} corresponde al coeficiente de difusión binario y T_0 a una temperatura de referencia.

$$D_{ij\text{ef}} = D_{ij} \left(\frac{T}{T_0} \right) \varepsilon^{0,5} \quad (4.15)$$

En la Tabla 4.1 se presentan las viscosidades, densidades y coeficientes de difusión de la mezcla gaseosa $H_2/CO_2 = 4$ entre $25^\circ C$ y $450^\circ C$ [Cheric, 2020].

Tabla 4.1: Valores de viscosidad, densidad, coeficiente de difusión y coeficiente de difusión efectiva de $H_2/CO_2 = 4$ respecto a la temperatura.

Temperatura ($^\circ C$)	Viscosidad ($Pa \cdot s$)	Densidad (kg/m^3)	Coef. Dif. (cm^2/s)	Coef. Dif. Efec. (m^2/s)
25	$1,43 \cdot 10^{-5}$	0,426	0,664	$2,35 \cdot 10^{-5}$
50	$1,52 \cdot 10^{-5}$	0,393	0,764	$2,93 \cdot 10^{-5}$
100	$1,70 \cdot 10^{-5}$	0,340	0,983	$4,35 \cdot 10^{-5}$
150	$1,88 \cdot 10^{-5}$	0,300	1,23	$6,15 \cdot 10^{-5}$
200	$2,05 \cdot 10^{-5}$	0,268	1,49	$8,36 \cdot 10^{-5}$
250	$2,22 \cdot 10^{-5}$	0,243	1,78	$1,10 \cdot 10^{-4}$
300	$2,39 \cdot 10^{-5}$	0,221	2,08	$1,42 \cdot 10^{-4}$
350	$2,55 \cdot 10^{-5}$	0,204	2,41	$1,78 \cdot 10^{-4}$
400	$2,71 \cdot 10^{-5}$	0,189	2,76	$2,20 \cdot 10^{-4}$
450	$2,87 \cdot 10^{-5}$	0,176	3,13	$2,68 \cdot 10^{-4}$

Si se considera la prevalencia de las fuerzas difusivas en un reactor ($Pe \ll 1$), la ecuación (4.12) se reduce a la ecuación (4.16).

$$0 \cong D_{ij\text{ef}} \rho \frac{d^2 y_i}{dz^2} + M_{mix} R_i \quad (4.16)$$

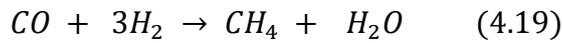
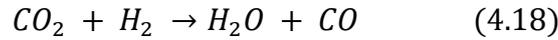
En cambio, si se considera la prevalencia de las fuerzas advectivas en otro reactor ($Pe \gg 1$), la ecuación (4.12) se reduce a la ecuación (4.17).

$$0 \cong -v_z \rho \frac{dy_i}{dz} + M_{mix} R_i \quad (4.17)$$

En primer lugar, se utilizó el criterio de Weisz-Prater [Fogler, 2006] con el fin de evaluar la presencia de limitaciones de difusión interna del catalizador (entre la superficie catalítica externa y la superficie de los poros dentro del catalizador), y se

confirmó la ausencia de estas limitaciones; por lo tanto, la fase catalítica se puede considerar pseudo-homogénea [Wilhite et al., 2019]. En el rango de temperatura considerado (200 – 440°C) el número de Weisz-Prater alcanza un valor despreciable en la condición más desfavorable ($0,0001 \ll 1$). Para más detalles de este criterio y de la evaluación de este número se recomienda ver anexo C.1.2.

En esta investigación se considera que la metanación de CO_2 es la combinación lineal entre la RWGS (ecuación (4.18)) y la metanación de CO (ecuación (4.19)) [Schaaf et al., 2014; Bengaouer et al., 2019; Pfeifer et al., 2020; Fuentes & Gracia, 2021].



Si se considera que x_1 es la conversión de CO_2 en CO (o conversión de RWGS) y x_2 es la conversión de CO en CH_4 (o conversión de metanación de CO), estas se pueden calcular a partir de las ecuaciones dadas en la Tabla 4.2. Estas ecuaciones son útiles para determinar las conversiones de cada reacción a partir de datos experimentales de fracción molar en la corriente de salida, y consideran la expansión o contracción del volumen del gas reactivo debido a estas reacciones y son útiles para todo rango de conversión, lo que es aplicable para las condiciones operacionales de Power-to-gas [Visconti et al., 2018]. Además, estas relaciones podrían ser una base para optimizar la conversión a metano en función de la razón H_2/CO_2 en futuros estudios. Detalles se presentan en anexo C.1.3.

Tabla 4.2: Relaciones entre conversión de CO_2 a CO (ecuación (3.80)) y conversión de CO a CH_4 (ecuación (3.81)), respecto a las fracciones molares en la corriente de salida y la razón molar $H_2/CO_2 = \gamma$ en la corriente de entrada.

Datos	Conversión RWGS	Conversión metanación CO
y_{H_2}, y_{CO_2}	$x_1 = \frac{3 - 2y_{H_2} - (3 + \gamma)y_{CO_2}}{3 - 2y_{H_2} + 2y_{CO_2}}$	$x_2 = \frac{\gamma - 1 - (1 + \gamma)(y_{H_2} - y_{CO_2})}{3 - 2y_{H_2} - (3 + \gamma)y_{CO_2}}$
y_{H_2}, y_{CH_4}	$x_1 = \frac{\gamma - (1 + \gamma)y_{H_2} - (3 + \gamma)y_{CH_4}}{1 + 2y_{CH_4}}$	$x_2 = \frac{(1 + \gamma)y_{CH_4}}{\gamma - (1 + \gamma)y_{H_2} - (3 + \gamma)y_{CH_4}}$
y_{CO_2}, y_{CH_4}	$x_1 = \frac{1 - (1 + \gamma)y_{CO_2} + 2y_{CH_4}}{1 + 2y_{CH_4}}$	$x_2 = \frac{(1 + \gamma)y_{CH_4}}{1 - (1 + \gamma)y_{CO_2} + 2y_{CH_4}}$

En esta sección, la razón molar de entrada es $H_2/CO_2 = \gamma = 4$; por lo tanto, se calcula una conversión de 7,8%, 48,3% y 73,8% de CO_2 a CO a $200^\circ C$, $300^\circ C$ y $400^\circ C$, respectivamente, al dominar las fuerzas difusivas; mientras que una conversión de 1,5%, 28,1% y 65,7% respectivamente se calcula cuando dominan las fuerzas advectivas a un flujo de $100(mL/min)$, según la cinética propuesta por Chiuta [*Chiuta et al., 2017*]. La conversión de CO a CH_4 es completa, y se corrobora con la nula concentración de CO en la salida. Debido a que no se observa formación de CO con este modelo, entonces la RWGS no es significativa, tal como se ha propuesto hasta $400^\circ C$ en otros estudios [*Vidal et al., 2018*]. Además, todas las ecuaciones entregaron valores consistentes entre sí.

Por otro lado, la conversión directa de CO_2 a CH_4 (o conversión de metanación de CO_2), x_3 , está dada por la ecuación (4.20).

$$x_3 = x_1 \cdot x_2 \quad (4.20)$$

La Figura 4.1 presenta las conversiones de CO_2 a CH_4 considerando solo la difusión de masa y solo la advección de masa en cada reactor, con una cantidad fija de catalizador y un área transversal total equivalente. Se observan conversiones más altas al considerar solo la difusión en comparación con considerar solo la advección en las condiciones de simulación. Además, un aumento en el flujo volumétrico produce una disminución en la conversión al considerar solo las fuerzas advectivas, lo que es una desventaja desde una perspectiva industrial. Esto se debe a que el flujo total es inversamente proporcional al tiempo de residencia a una masa fija de catalizador [*Jalama, 2017*], y este comportamiento ya ha sido reportado por otros autores en la metanación de CO_2 [*Visconti et al., 2018; Loder et al., 2020*]. Por otro lado, a altas temperaturas ($\sim 440^\circ C$), la conversión comienza a ser controlada por el equilibrio termodinámico.

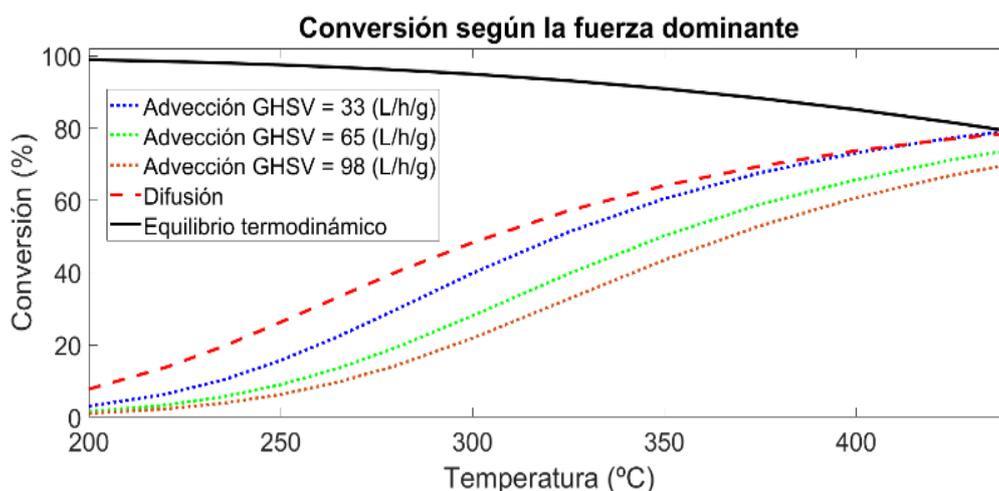


Figura 4.1: Conversiones de CO₂ por fuerzas difusivas versus fuerzas advectivas.

La Tabla 4.3 muestra las composiciones de metano calculadas en el flujo de salida cuando se consideran solo los efectos difusivos o solo los efectos advectivos a un flujo total de entrada de 100 mL/min (GHS = 65,2 L/h/g_{cat.}) y una relación H₂/CO₂ de 4. Se observa que el dominio de las fuerzas de difusión favorece la composición del metano. Además, cuando la conversión comienza a ser controlada por el equilibrio termodinámico, la diferencia entre los efectos difusivos y advectivos sobre la composición del metano comienza a ser residual. Por otro lado, debido a que al aumentar el flujo disminuye la conversión de CO₂ (Figura 4.1), entonces también disminuye la composición de metano en la salida. Por lo tanto, es necesario considerar un reactor que potencie el dominio de las fuerzas de difusión, que podrían ser los microreactores.

Tabla 4.3. Composición de metano en la salida de acuerdo con la fuerza dominante: Difusiva o advectiva (GHS = 65,2 L/h/g_{cat.}).

Temperatura (°C)	Fracción molar CH ₄ (%) (Fuerzas difusivas)	Fracción molar CH ₄ (%) (Fuerzas advectivas)
200	1,6	0,3
250	5,9	1,9
300	12,0	6,3
350	17,2	12,6
400	20,9	17,8
440	22,9	21,0

4.2.2 Ventajas de microreactores respecto a reactores convencionales en conversión

Para lograr que dominen las fuerzas difusivas por sobre las advectivas se requiere un bajo número de Péclet. Para comparar el número de Péclet de un microreactor real, Pe_m , respecto al de un reactor de área transversal total equivalente y la misma masa de catalizador (es decir, el mismo GHSV fijo), Pe_r , se define la relación ξ , que representa la razón difusión/advección del microreactor con respecto al reactor convencional (4.21). Detalles se presentan en anexo C.1.4.

$$\xi = \frac{Pe_r}{Pe_m} = \frac{\sqrt{ab}(a+b-3c)\sqrt{N}}{2(a-2c)(b-c)} \quad (4.21)$$

Consecuentemente, dado un microreactor con N microcanales y un reactor con un área de sección transversal total equivalente (a un GHSV fijo), se desea maximizar la razón ξ para obtener combinaciones adecuadas del número y dimensiones transversales de los microcanales que proporcionen ventajas comparativas para los microreactores (fuerzas difusivas) con respecto a los reactores convencionales.

La ecuación (4.22) representa el ancho crítico del microcanal, a_c , que optimiza a ξ . Luego, cuando se reemplaza en la ecuación (4.21) se define la mínima razón posible ξ_{min} . Así, cualquier combinación de dimensiones transversales superará o igualará a ξ_{min} .

$$a_c = \frac{b + 3c + \sqrt{(b-c)(b+15c)}}{2} \quad (4.22)$$

La Figura 4.2 muestra la relación mínima, ξ_{min} , con respecto a la menor dimensión transversal (altura) y según el número de microcanales en el microreactor. Se observa que para optimizar la relación ξ (y difusión en el microreactor), se recomiendan las menores dimensiones transversales posibles para los microcanales (y el menor diámetro hidráulico) y un número elevado de microcanales (para mantener el área total equivalente) (siempre que $b \geq c$). Rahmani [Rahmani & Ebrahimi, 2017] demostró la relación inversa entre las dimensiones de los microcanales y la eficiencia de formación del producto. Además, ξ no depende del flujo volumétrico ni de la temperatura.

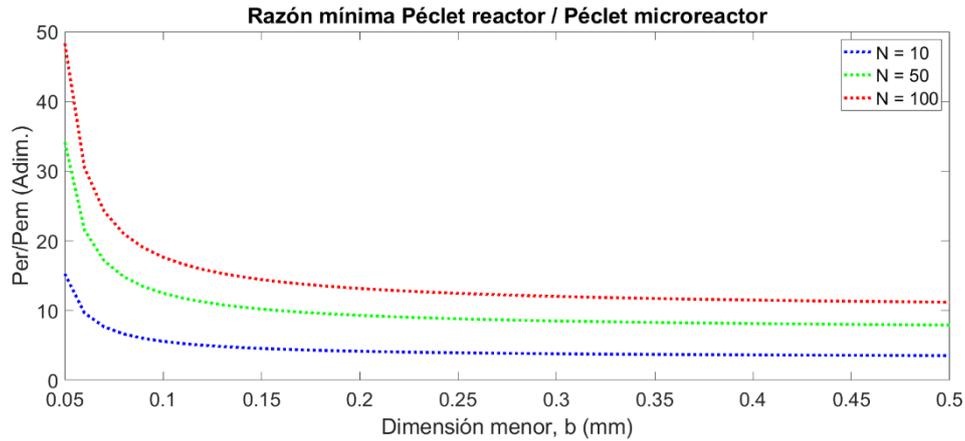


Figura 4.2: Razón mínima ξ respecto a dimensiones y número de microcanales.

En particular, si se consideran 80 microcanales y dimensiones de la sección transversal de $0,45 \times 0,15 \text{ (mm}^2\text{)}$ se calcula un $\xi_{\min} = 14$, que se atribuye al menor diámetro hidráulico en el microreactor (y al menor número de Reynolds); en que $Pe_m = 0,22 - 0,67 < 1$ en el microreactor. Por lo tanto, las fuerzas de difusión tienen mayor ponderación. En cambio, se calcula $Pe_r = 3,1 - 9,2 > 1$ en el reactor de área transversal equivalente, en el que las fuerzas advectivas tienen mayor ponderación, en el rango de $50 - 150 \text{ (mL/min)}$ (GHSV de 33 a 98) a 250°C . En otras palabras, las fuerzas de difusión en un microreactor serán al menos 14 veces mayores que las de un reactor convencional en estas condiciones a lo largo del eje longitudinal, lo que representa una ventaja comparativa en la conversión según lo discutido en la sección 4.2.1, y tal como lo reporta la investigación de Devahastin [Devahastin et al., 2018]. En dicha investigación, se lograron conversiones más altas en el reformado autotérmico de biogás utilizando un microreactor de capa catalítica, en comparación con las logradas en un reactor de lecho fijo. Adicionalmente, se debe considerar que a lo largo de los ejes transversales en ambos tipos de reactores, la transferencia de masa está dominada por la difusión debido a que la componente de velocidad normal a la superficie es despreciable. Los microreactores tienen longitudes características mucho más pequeñas y relaciones superficie/volumen más altas que los reactores convencionales, lo que los hace más eficientes en la difusión de masa [Karimi et al., 2018a; Moradi & Rezaei, 2018]. Además, con el modelo fluidodinámico analítico de esta investigación se logró verificar que la velocidad en la zona catalítica es prácticamente nula; en otras palabras, las fuerzas de difusión dominan en el área catalítica de los microreactores. No ocurre lo

mismo en la zona catalítica de los reactores convencionales. Por lo tanto, se demuestra que la configuración de los microreactores favorece la conversión de CO_2 .

Por lo tanto, existen potenciales ventajas del uso de microreactores para optimizar la formación de metano. Así, al aumentar el contenido de CH_4 , el gas podría ser inyectado a las redes de gas natural existentes, accediendo a su gran capacidad de transporte y sitios de almacenamiento. Este gas es un portador de energía sostenible que puede utilizarse en calefacción o como combustible alternativo [Vásquez & Salinas, 2018].

4.3 Difusión y advección calor

4.3.1 Modelación analítica de la difusión de calor

En primer lugar, se resuelve el balance de calor transiente mediante el método de la transformada finita de Fourier cuando dominan las fuerzas difusivas tanto en 2 como en 3 dimensiones, y se compara con el método numérico ADI. Posteriormente, se comparan las temperaturas obtenidas mediante el modelo analítico con las temperaturas obtenidas mediante la modelación del balance de calor en COMSOL, con el fin de evaluar la confiabilidad de la resolución analítica.

i) Modelo analítico de temperatura

El balance de calor en la zona gaseosa en régimen transiente está dado por la ecuación (4.23) [Nguyen & Wereley, 2006; Karakaya & Avci, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4.23)$$

En que k , ρ y C_p corresponden a la conductividad térmica, densidad y capacidad calorífica a presión constante del gas, respectivamente. T es la temperatura en el dominio, t es el tiempo y v_z es la velocidad del gas. Si se considera que las fuerzas difusivas son dominantes ($Pe \ll 1$), entonces la ecuación (4.23) se simplifica a la ecuación (4.24):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4.24)$$

Con las siguientes condiciones de borde:

$$x = 0 \quad \& \quad x = a \quad \forall y, z \quad T = T_0 \quad (4.25a)$$

$$y = 0 \quad \& \quad y = b \quad \forall x, z \quad T = T_0 \quad (4.25b)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad T = T_0 \quad (4.25c)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad \partial T / \partial z|_{z=L} = 0 \quad (4.25d)$$

Además, con la siguiente condición inicial:

$$t = 0 \quad \forall x, y, z \quad T = T_i \quad (4.25e)$$

La solución analítica del balance de calor transiente (ecuación (4.24)) está dada por la ecuación (4.26), que modela la temperatura en la zona gaseosa si las propiedades físico-termodinámicas del gas se consideran constantes. Detalles de esta resolución se presentan en anexo C.2.1.

$$T = T_0 + (T_i - T_0) \frac{8}{\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n) \cdot (1 - (-1)^m) (1 - (-1)^p)}{nmp} \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \text{sen} \left(\frac{m\pi y}{b} \right) \text{sen} \left(\frac{p\pi z}{2L} \right) \exp \left(-\frac{k\pi^2}{\rho C_p} \left(\left(\frac{n}{a} \right)^2 + \left(\frac{m}{b} \right)^2 + \left(\frac{p}{2L} \right)^2 \right) t \right) \quad (4.26)$$

Si preliminarmente se considera que la difusión de calor en el eje z es despreciable respecto a la difusión en los ejes transversales, entonces el balance de calor (ecuación (4.24)) se simplifica a la ecuación (4.27).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (4.27)$$

Con las siguientes condiciones de borde e iniciales:

$$x = 0 \quad \& \quad x = a \quad \forall y \quad T = T_0 \quad (4.28a)$$

$$y = 0 \quad \& \quad y = b \quad \forall x \quad T = T_0 \quad (4.28b)$$

$$t = 0 \quad \forall x, y \quad T = T_i \quad (4.28c)$$

La solución analítica, de manera análoga al caso anterior, está dada por la ecuación (4.29):

$$T = T_0 + (T_i - T_0) \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n) \cdot (1 - (-1)^m)}{nm} \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \text{sen} \left(\frac{m\pi y}{b} \right) \exp \left(-\frac{k\pi^2}{\rho C_p} \left(\left(\frac{n}{a} \right)^2 + \left(\frac{m}{b} \right)^2 \right) t \right) \quad (4.29)$$

El criterio para elegir el número de sumandos fue el mismo que el presentado en la sección 3.2.1 (error de convergencia inferior al 0,1%). Así, se seleccionó $n = 9$, $m = 9$ y $p = 9$ en la modelación tridimensional; y $n = 17$ y $m = 17$ en la modelación bidimensional. El número de términos en los modelos analíticos (4.26) y (4.29) se puede calcular a partir de las ecuaciones (4.30) y (4.31), respectivamente.

$$N_{\text{términos EQ(4.26)}} = \frac{(n+1)(m+1)(p+1)}{8} \quad (4.30)$$

$$N_{\text{términos EQ(4.29)}} = \frac{(n+1)(m+1)}{4} \quad (4.31)$$

Por lo tanto, de acuerdo con el criterio de convergencia, en la modelación tridimensional se consideraron 125 términos y en la bidimensional 81 términos.

La Figura 4.3 presenta las temperaturas mínimas en el tiempo (en el eje central del dominio transversal), obtenida a partir de los modelos de temperatura tridimensional (ecuación 4.26) y bidimensional (ecuación 4.29) considerando distintas razones molares de H_2/CO_2 en la entrada al microreactor y una zona gaseosa sin catalizador. No se consideró la capa catalítica, con el fin de presentar un modelo relativamente simple y debido a que el coeficiente de difusividad térmico ($k/\rho C_p$) del catalizador considerado (Ni soportado en Al_2O_3) es del mismo orden respecto a las condiciones promedio del gas ($\approx 5 \cdot 10^{-5}(m^2/s)$). Se observa que las temperaturas entre ambos enfoques son similares; por lo tanto, es posible considerar que la difusión de calor en el eje z es despreciable respecto a la difusión en los ejes transversales, debido a la diferencia significativa entre las longitudes características ($L \gg a \& b$). Así, el modelo de 2 dimensiones es suficiente para representar el perfil de temperaturas. Por otro lado, un aumento en la razón H_2/CO_2 produce que se alcance el estado estacionario más rápidamente, debido a que aumenta el coeficiente de difusividad térmica con el aumento de la proporción de H_2 . Se consideró que las propiedades físico-termodinámicas del gas son constantes y fueron evaluadas a la mayor temperatura ($350^\circ C$).

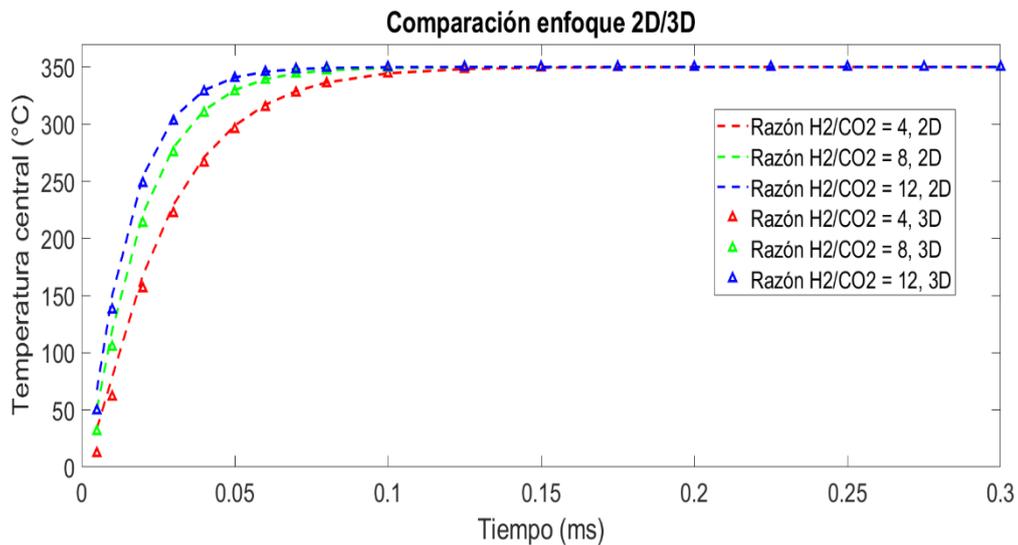


Figura 4.3: Temperaturas mínimas en el tiempo, mediante modelación bidimensional y tridimensional, y considerando dominio de difusión de calor. Propiedades físico-termodinámicas del gas constantes, dimensiones de microcanal: $0,45 \times 0,15 \times 50 \text{ mm}^3$.

Por otro lado, la solución numérica del balance de calor (ecuación (4.27)) se encontró discretizando esta ecuación a partir del método implícito de dirección alterna (ADI), que consta de los siguientes dos pasos:

$$\frac{\theta_{i-1,j}^{n+1/2} - 2\theta_{i,j}^{n+1/2} + \theta_{i+1,j}^{n+1/2}}{(\Delta x)^2} + \frac{\theta_{i,j-1}^n - 2\theta_{i,j}^n + \theta_{i,j+1}^n}{(\Delta y)^2} = \frac{\rho C_p}{k} \cdot \frac{\theta_{i,j}^{n+1/2} - \theta_{i,j}^n}{\Delta t/2} \quad (4.32) \quad \text{Paso 1}$$

$$\frac{\theta_{i-1,j}^{n+1/2} - 2\theta_{i,j}^{n+1/2} + \theta_{i+1,j}^{n+1/2}}{(\Delta x)^2} + \frac{\theta_{i,j-1}^{n+1} - 2\theta_{i,j}^{n+1} + \theta_{i,j+1}^{n+1}}{(\Delta y)^2} = \frac{\rho C_p}{k} \cdot \frac{\theta_{i,j}^{n+1} - \theta_{i,j}^{n+1/2}}{\Delta t/2} \quad (4.33) \quad \text{Paso 2}$$

Donde, $\theta = \frac{T-T_0}{T_i-T_0}$

Además, i y j denotan las coordenadas de un punto en los ejes x e y , respectivamente, y n es un punto en el tiempo t . Al reorganizar las ecuaciones de los pasos 1 y 2 en forma de matriz se obtiene lo siguiente:

$$\theta_j^{n+1/2} = A_x^{-1}(r_y \theta_{j-1}^n + q_y \theta_j^n + r_y \theta_{j+1}^n) \quad (4.34) \quad \text{Paso 1}$$

$$\theta_i^{n+1} = A_y^{-1}(r_x \theta_{i-1}^{n+1/2} + q_x \theta_i^{n+1/2} + r_x \theta_{i+1}^{n+1/2}) \quad (4.35) \quad \text{Paso 2}$$

Donde A_x y A_y corresponden a matrices cuadradas.

La Figura 4.4 presenta las temperaturas transientes mínimas en el tiempo, obtenidas mediante el método analítico (transformada finita de Fourier) y método numérico (ADI) a una razón molar fija $H_2/CO_2=4$, considerando una mezcla no diluida y otras diluidas con inertes (80% molar de He y otra 80% molar de N_2). Se observa una excelente correspondencia en las temperaturas mediante ambos métodos, por lo que el modelo analítico en 2D es considerado preliminarmente confiable. Por otro lado, al diluir la corriente de H_2/CO_2 con 80% N_2 produce que el tiempo en alcanzar el 99,99% del estado estacionario se desplace desde 0,19(ms) a 0,22(ms) debido a la leve disminución del coeficiente de difusión debido al contenido de N_2 . Sin embargo, no se observa diferencia significativa al diluir con 80% He en la temperatura transiente.

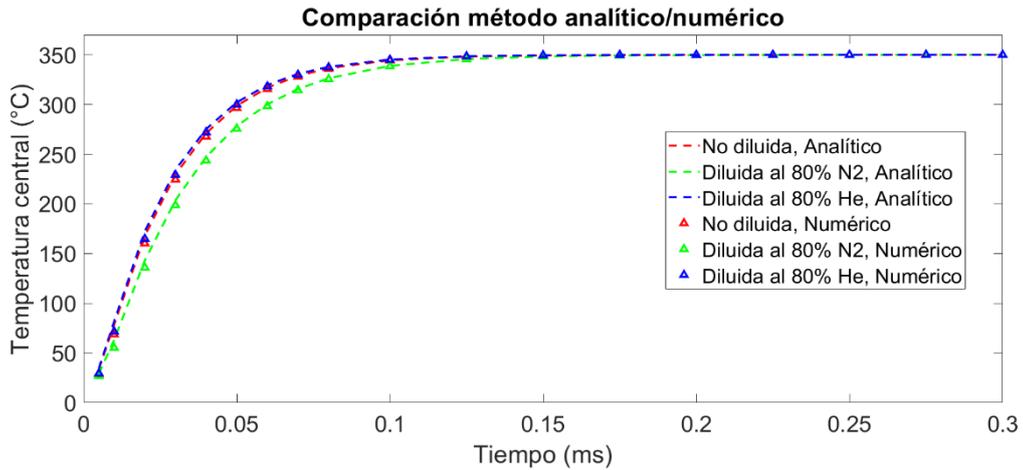


Figura 4.4: Temperaturas mínimas en el tiempo, mediante método analítico y numérico (dominio de difusión de calor). Propiedades físico-termodinámicas del gas constantes, dimensiones de microcanal: $0,45 \times 0,15 \times 50 \text{ mm}^3$.

La Figura 4.5 presenta el perfil de temperaturas en el dominio a $t = 0,01 \text{ (ms)}$ y a $t = 0,05 \text{ (ms)}$. Se verifica el perfil parabólico debido al término de difusión bidimensional en el balance de calor.

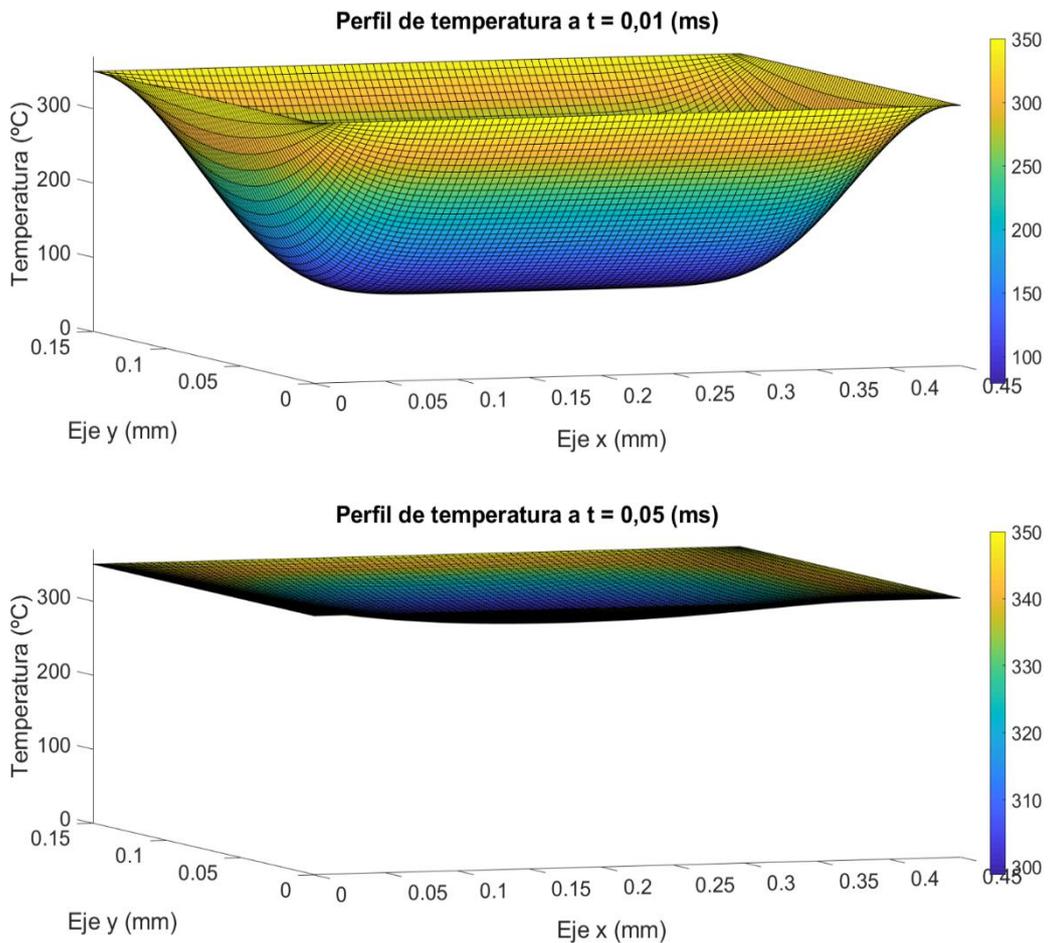


Figura 4.5: Perfil de temperaturas en el dominio. $H_2/CO_2=4$, considerando coeficiente de difusión constante y el dominio de difusión de calor. Método analítico. Dimensiones de microcanal: $0,45 \times 0,15 \times 50 \text{ mm}^3$.

iii) Comparación de modelo analítico con modelación en COMSOL

El modelo de temperatura analítico bidimensional obtenido del balance transiente de calor que considera propiedades físico-termodinámicas constantes del gas (ecuación (4.29)) fue evaluado a la mayor (350°C), promedio (188°C) y menor temperatura (25°C) del sistema, con el fin de comparar con los resultados de modelación de temperatura en COMSOL, que consideran propiedades físico-termodinámicas dependientes de la temperatura (Figura 4.6). Se observa que el considerar que las propiedades son constantes a la mayor temperatura constituye una buena aproximación respecto a considerar la situación más rigurosa que considera que las propiedades son variables y dependientes de la temperatura (diferencia promedio inferior al 10% hasta alcanzar el 99,99% del estado estacionario).

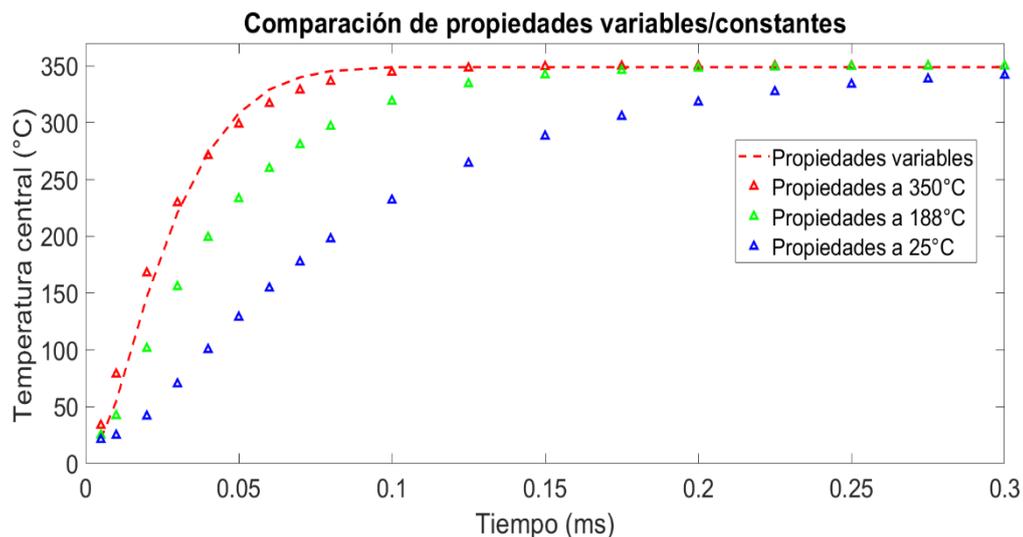


Figura 4.6: Comparación de propiedades variables (COMSOL) y constantes (modelo) a diferentes temperaturas.

La Figura 4.7a presenta la comparación entre temperaturas transientes hasta alcanzar el 99,99% del estado estacionario, tanto por el modelo propuesto como por COMSOL. El parity plot (Figura 4.7b) de esta comparación presenta un ajuste de $R^2 = 0,9980$, por lo que se considera que la resolución analítica es confiable y se confirma que el considerar la evaluación de las propiedades físico-termodinámicas a la mayor temperatura

constituye un enfoque válido. Este modelo analítico es útil para demostrar los cortos tiempos en régimen transiente en los microreactores cuando domina la difusión, y para evaluar el efecto de las dimensiones del microcanal y propiedades del gas sobre este perfil de temperatura.

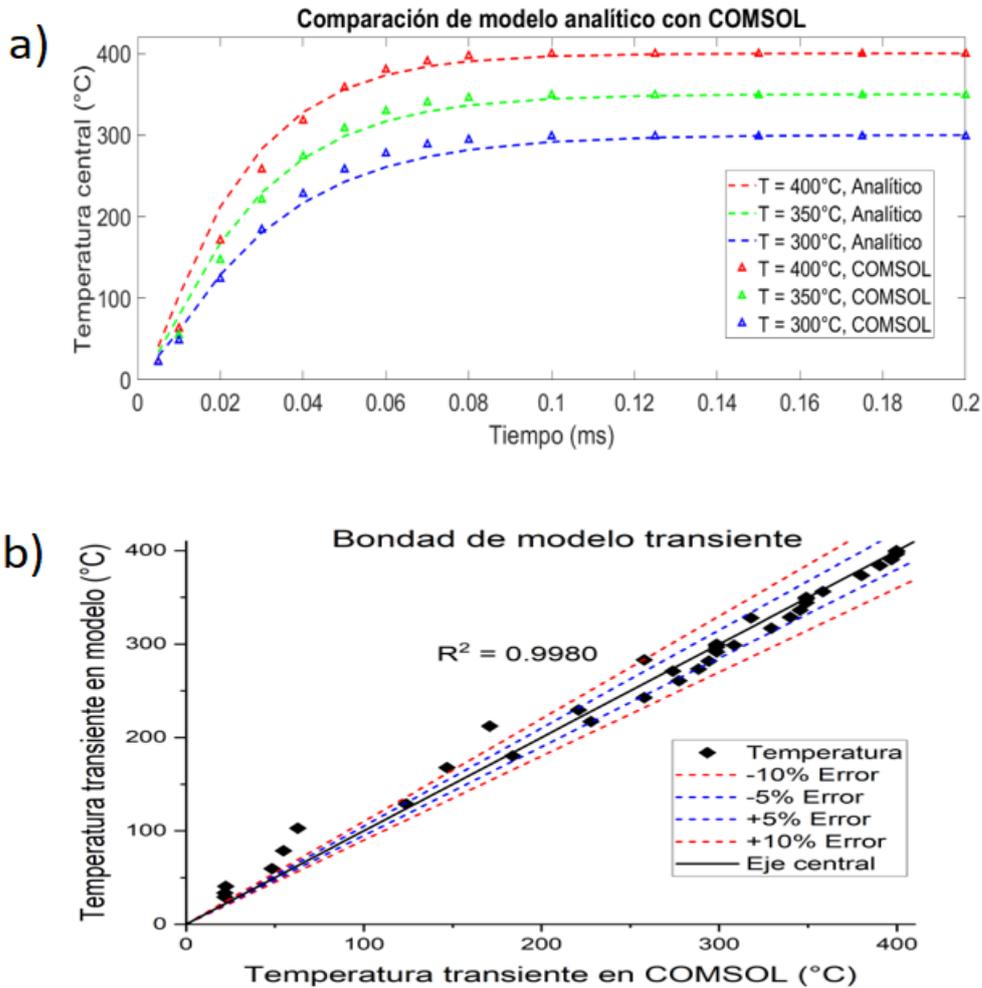


Figura 4.7: Comparación de modelo analítico con COMSOL: a) Comparación de temperaturas transientes, b) parity plot.

4.3.2 Ventaja de la intensificación de procesos en la transferencia de calor

En primer lugar, se estudió el efecto de las dimensiones de los canales sobre el tiempo en alcanzar la temperatura estacionaria cuando hay presencia de fuerzas advectivas,

utilizando COMSOL. Posteriormente, se evaluó el efecto de estas dimensiones sobre el perfil de temperatura estacionaria.

En esta sección se determinan las condiciones que aseguran la isothermicidad dentro de los canales y su efecto en los tiempos de respuesta en la temperatura en presencia de fuerzas advectivas.

i) Efecto de las dimensiones de canales sobre el tiempo en régimen transiente

Se consideran simultáneamente los balances de momentum y calor transientes dentro del canal, debido a que el tiempo en que la velocidad alcanza el estado estacionario es también del orden de décimas de milisegundos (ver sección 3.2.1).

El balance de momentum en estado transiente en la zona gaseosa dentro del canal está dado por la ecuación diferencial parcial (4.36) [Nguyen & Wereley, 2006; Karakaya & Avci, 2011; Helisaz et al., 2018].

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = \nabla \cdot [-P \cdot \mathbf{I} + \mathbf{k}] \quad (4.36)$$

En que \mathbf{k} , el término viscoso, corresponde a:

$$\mathbf{k} = \mu(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \mathbf{v})\mathbf{I} \quad (4.37)$$

Este modelo es más general que el desarrollado en el capítulo III, debido a que considera adicionalmente la presencia significativa de fuerzas inerciales o convectivas.

En la entrada al canal ($z = 0$) se fija el flujo volumétrico, en la salida ($z = L$) se establece que $P = 1(\text{Atm})$, y en las paredes se aplica la condición de no deslizamiento de la velocidad.

El balance de calor en estado transiente en la zona gaseosa dentro del canal está dado por la ecuación diferencial parcial (4.38a) [Nguyen & Wereley, 2006; Karakaya & Avci, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017], que es similar al presentado en la sección 4.3.1. Las condiciones de contorno e inicial son similares.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{v}(\nabla T) + \nabla \cdot (-k\nabla T) = 0 \quad (4.38a)$$

La Figura 4.8 presenta el efecto del escalamiento en las dimensiones sobre el tiempo en alcanzar el 99,99% de la temperatura estacionaria a distintas velocidades en la entrada y a distintas temperaturas fijas en la pared.

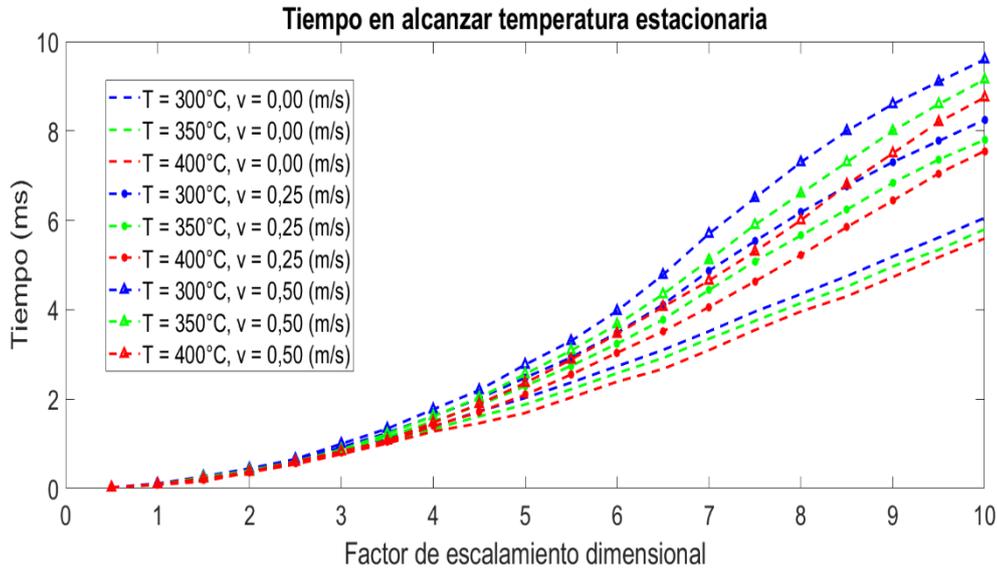


Figura 4.8: Efecto del escalamiento en el tiempo en alcanzar el estado estacionario en presencia de fuerzas advectivas.

Las dimensiones transversales base corresponden a: $a_{base} = 0,45(mm)$ y $b_{base} = 0,15(mm)$; por lo que un factor de escalamiento de 10 representa que ambas dimensiones se escalan a 10 veces su dimensión original; es decir a $a = 4,5(mm)$ y $b = 1,5(mm)$). Se observa que las menores dimensiones del canal producen que todo el dominio de temperatura dentro de este canal alcance el estado estacionario más rápidamente. Cuando la velocidad del gas es $0,00(m/s)$ solo hay presencia de fuerzas difusivas, por lo que el perfil de temperatura transiente puede ser representado por la ecuación analítica (4.29). En esta ecuación se puede verificar que el aumento en las dimensiones ralentiza el tiempo en alcanzar el estado estacionario. Por otro lado, reordenando la ecuación (4.38a):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho C_p} \nabla \cdot (k \nabla T) - \mathbf{v} \cdot (\nabla T) \quad (4.38b)$$

Como la temperatura interior de los canales aumenta a lo largo del eje z , entonces $\nabla T > 0_{R^3}$; por lo tanto, el término inercial disminuye la pendiente del perfil de temperatura respecto al tiempo; en otras palabras, el aumento de velocidad del gas produce que la

temperatura alcance su máximo valor en mayor tiempo, tal como se observa en la Figura 4.8.

El aumento de la temperatura fija en las paredes de canal provoca que se alcance en menor tiempo la temperatura estacionaria en todo el dominio interno del canal, lo que se atribuye principalmente al aumento en el coeficiente de difusión térmico; y, por lo tanto, a un aumento en la pendiente del perfil de temperatura transiente (ver ecuación 4.38b).

ii) Efecto de las dimensiones de canales sobre el perfil de temperatura estacionaria en su dominio interno

En esta sección se presentan las condiciones que aseguran un comportamiento isotérmico dentro de los canales en estado estacionario. La condición de isothermicidad en estado estacionario es de utilidad para simplificar la modelación de los fenómenos de transporte dentro de los reactores químicos y es fundamental para mediciones cinéticas muy precisas [*Chen et al., 2017*].

La Figura 4.9 presenta el efecto del escalamiento en las temperaturas estacionarias en el eje central del dominio transversal. Se observa que cuando dominan las fuerzas difusivas ($Pe \ll 1$), se puede asegurar la condición de isothermicidad en el rango del escalamiento dimensional presentado. Sin embargo, las fuerzas advectivas provocan la no isothermicidad dentro de los canales a mayor escalamiento, y que adquiere más importancia a mayores velocidades del gas. Este comportamiento se explica a partir del balance de calor en estado estacionario (ecuación (4.39)):

$$\frac{1}{\rho C_p} \nabla \cdot (k \nabla T) = \mathbf{v} \cdot (\nabla T) \geq 0 \quad (4.39)$$

A medida que la velocidad aumenta, el laplaciano de la temperatura en todo el dominio transversal también aumenta, por lo que existe un menor aplanamiento en el perfil de la temperatura estacionaria (menor grado de isothermicidad). Por otro lado, las bajas dimensiones permiten asegurar un comportamiento isotérmico dentro de todo el dominio del canal en el rango de velocidades considerado, tal como fue demostrado en la investigación de Vidal [*Vidal et al., 2018*], que encontró diferencias máximas de

temperaturas inferiores a 1°C dentro de microcanales aplicados en la metanación de CO_2 .

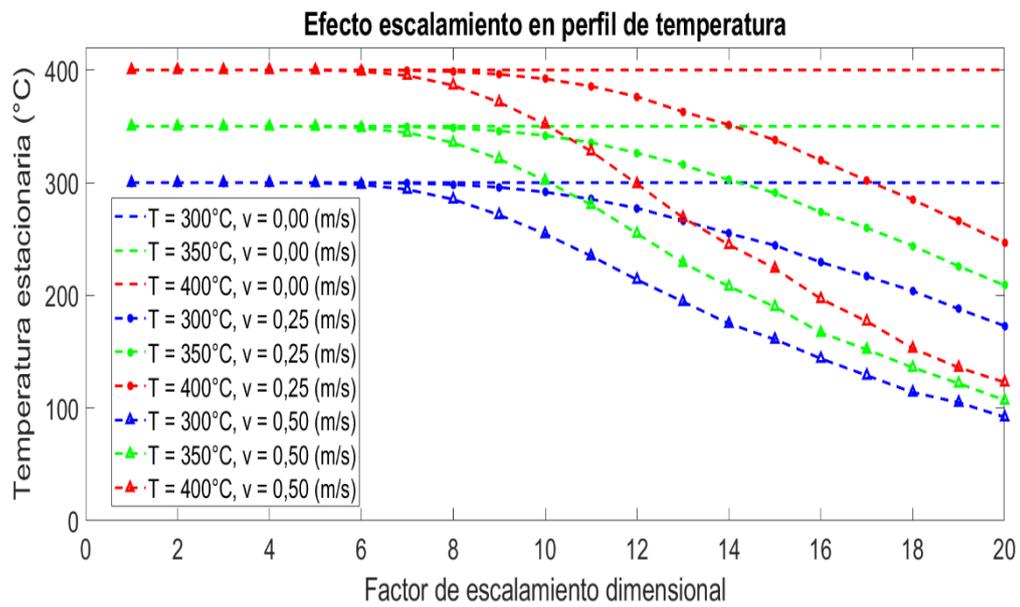


Figura 4.9: Efecto del escalamiento en las temperaturas estacionarias en presencia de fuerzas advectivas.

4.4 Conclusiones de potencialidad de microreactores

4.4.1 Difusión y advección másica

- Se determinaron ecuaciones útiles para calcular la conversión de metanación de CO y de water gas shift inversa (y, por lo tanto, metanación de CO_2) en función de la fracción molar de los compuestos en la salida de un reactor, y que consideran la expansión o contracción del volumen del gas reactivo debido a estas reacciones. Estas ecuaciones son útiles para todo rango de conversión, lo que es aplicable en las condiciones operacionales de Power-to-gas.
- Mayores conversiones de CO_2 a CH_4 fueron simuladas usando la ecuación de continuidad de especies al considerar el predominio de fuerzas difusivas respecto a las fuerzas advectivas ($Pe \ll 1$); por lo tanto, se necesita considerar reactores que favorezcan el predominio de dichas fuerzas, y que podrían ser los microreactores.
- Un aumento en el flujo volumétrico produce una disminución en la conversión cuando dominan las fuerzas advectivas, debido a la disminución del tiempo de residencia, lo que es una desventaja desde una perspectiva industrial.
- A altas temperaturas ($\sim 440^\circ C$) la diferencia entre los efectos difusivos y advectivos sobre la composición de metano comienza a ser residual, y la conversión comienza a ser controlada por el equilibrio termodinámico.
- Si se considera un microreactor con 80 microcanales y dimensiones transversales $0,45 \times 0,15$ (mm^2) cada uno, se calcula un $Pe_m = 0,22 - 0,67 < 1$, por lo que las fuerzas difusivas poseen mayor ponderación. En cambio, si se considera un reactor convencional de área total equivalente (y mismo GHSV), se calcula un $Pe_r = 3,11 - 9,2 > 1$, por lo que las fuerzas advectivas poseen mayor ponderación en el rango de flujo $50 - 150$ (mL/min) a $250^\circ C$. En otras palabras, las fuerzas difusivas en un microreactor son al menos 14 veces

mayores a las de un reactor convencional a estas condiciones, lo que representa una ventaja comparativa en la conversión.

- Se recomienda diseñar las menores dimensiones transversales posible de microcanales (y el menor diámetro hidráulico) y un alto número de microcanales para maximizar las ventajas comparativas de microreactores respecto a reactores convencionales (a un GHSV fijo).
- Los microreactores constituyen una alternativa promisorio para la tecnología PtG, debido a su mayor capacidad de conversión de H_2 en metano, lo que facilita el almacenamiento de la electricidad renovable e hidrógeno verde en la infraestructura del gas natural.

4.4.2 Difusión y advección de calor

- La difusión de calor en el eje longitudinal es despreciable respecto a la difusión en los ejes transversales en el microreactor, debido a la diferencia significativa entre las longitudes características de estos ejes. Así, el balance y modelo tridimensional de transferencia de calor transiente cuando domina la difusión se puede simplificar a un enfoque bidimensional.
- El coeficiente de difusión térmico constante del gas y evaluado a las condiciones de mayor temperatura constituye una buena aproximación respecto a la situación más rigurosa que considera que las propiedades físico-termodinámicas del gas son variables y dependientes de la temperatura.
- La solución analítica bidimensional del balance transiente de calor que considera propiedades constantes del gas fue congruente con los resultados de modelación en COMSOL, por lo que la resolución analítica se considera confiable.
- El modelo analítico propuesto es útil para demostrar los cortos tiempos de respuesta en los microreactores cuando domina la difusión, y para evaluar el

efecto de las dimensiones del microcanal y propiedades del gas en el perfil de temperatura transiente.

- Menores dimensiones de canales provocan que el tiempo en alcanzar la temperatura estacionaria en todo su dominio interno sea menor. El aumento en la velocidad del gas aumenta este tiempo, mientras que el aumento en la temperatura de la pared lo disminuye.
- Cuando dominan las fuerzas difusivas en el balance de calor se cumple la condición de isothermicidad en todo el dominio interno de canal; sin embargo, en presencia significativa de fuerzas advectivas, no se cumple la isothermicidad a un mayor escalamiento en las dimensiones de los canales.
- Las menores dimensiones de los canales de los reactores son útiles para asegurar un comportamiento isotérmico dentro de estos y para alcanzar respuestas más rápidas hasta la temperatura estacionaria.

Capítulo V

Modelación cinética en microreactor

5. Modelación cinética en microreactor

5.1 Introducción

Para el diseño y optimización de los procesos de metanación se recomienda un trabajo detallado de modelación y simulación, que considere amplios rangos de temperatura. Sin embargo, una escasa cantidad de estudios cinéticos considera estos rangos que prevalecen en las aplicaciones modernas de metanación [Rönsch et al., 2016a]. Además, se ha propuesto que no existe suficiente investigación sobre la metanación de CO₂ en reactores de microcanales para extensiones a aplicaciones PtG [Chiuta et al., 2017]. En particular, la mayoría de los modelos cinéticos de literatura se desarrollan a bajas conversiones de CO₂ (< 10%), por lo que no se puede derivar información valiosa de estos modelos para condiciones de interés industrial para estas aplicaciones [Visconti et al., 2018].

El objetivo de esta sección es presentar y discutir un modelo cinético riguroso que considera los balances de momentum y continuidad de especies en 3 dimensiones en un microreactor real con paredes recubiertas con un catalizador 12% Ni/Al₂O₃; que se ajusta a datos experimentales cinéticos a un amplio rango de conversiones de CO₂ (hasta 86%), típicas de procesos de PtG. Este modelo puede ser considerado para futuros estudios de optimización del rendimiento de metano a condiciones industriales.

Finalmente, se evalúan las bases de diseño de una unidad de reacción de microreactores para producir metano a mayor escala. Se estima el número de microcanales, masa de catalizador y flujo de entrada para una determinada producción, y se proyectan las potenciales ventajas de los microreactores en el contexto PtG.

5.2 Descripción experimental y computacional

Se realizaron 60 ensayos de metanación de CO₂ en estado estacionario y cada uno se realizó por triplicado. La mezcla reactiva consistió en razones molares de H₂/CO₂ entre 4-10 a flujos de 110, 130 y 140 (mL/min) en un rango de temperatura 275°C – 350°C. Se utilizó un microreactor de 80 canales (Figura 2.5) con dimensiones 0,45x0,15x50 (mm³) y 0,04(mm) de espesor de catalizador 12% Ni/Al₂O₃. La medición de concentración de compuestos se realizó en un cromatógrafo de gases (GC) Perkin-Elmer modelo Clarus 500 y el flujo volumétrico en controladores Kofloc 8500.

Los balances de momentum y continuidad de especies en 3D en estado estacionario se resolvieron simultáneamente utilizando el programa COMSOL Multiphysics 5.6 y la estimación de parámetros en Matlab 2021R acoplado con COMSOL mediante la función *fmincon*. El tamaño de los elementos de la malla fue “normal”, según la clasificación de COMSOL (Figura 2.1), ya que se comprobó que no hubo diferencia significativa en los cálculos de conversión respecto a una malla más fina (inferior a 1%); y la malla se construyó estableciendo que depende de la física del sistema. Se modeló en estado estacionario, debido a que la velocidad alcanza el estado estacionario casi instantáneamente (ver sección 3.2.1) y ya que se observó experimentalmente un retardo en la señal de las concentraciones en el espectrómetro de masa.

El balance de momentum en estado estacionario en la zona hueca (gaseosa) dentro del microcanal está dado por la ecuación diferencial parcial (5.1) [Nguyen & Wereley, 2006; Karakaya & Avci, 2011; Devahastin et al., 2018], en que \mathbf{k} está dado por la ecuación (4.37).

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-P \cdot \mathbf{I} + \mathbf{k}] \quad (5.1)$$

Y el balance en la zona catalítica corresponde a:

$$\frac{\rho}{\varepsilon}(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-P \cdot \mathbf{I} + \mathbf{k}] - \left(\frac{\mathbf{u}}{K} + \beta\rho|\mathbf{u}| + \frac{\nabla \cdot (\rho\mathbf{u})}{\varepsilon^2} \right) \mathbf{u} \quad (5.2)$$

\mathbf{k} en la zona catalítica está dado por la ecuación (5.3). El último término de la ecuación (5.2) $(\nabla \cdot (\rho\mathbf{u})/\varepsilon^2)$ representa la deposición de masa dentro del dominio poroso.

$$\mathbf{k} = \frac{\mu}{\varepsilon}(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon}(\nabla\mathbf{u})\mathbf{I} \quad (5.3)$$

En que \mathbf{I} es un vector unitario. En la entrada del microreactor ($z = 0$) se fija el flujo volumétrico, en la salida ($z = L$) se establece que $P = 1(\text{Atm})$, y en las paredes se aplica la condición de no deslizamiento de la velocidad.

La ecuación de transporte de especies en la fase gaseosa está dada por la ecuación (5.4) [Karakaya & Avci, 2011; Rahmani & Ebrahimi, 2017]:

$$\nabla \cdot (-D_{ij} \nabla C_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla C_i = 0 \quad (5.4)$$

Y en la zona catalítica por:

$$\nabla \cdot (-D_{ij \text{ ef}} \nabla C_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla C_i = \rho_{\text{cat}} R_i \quad (5.5)$$

En la entrada se fija la composición de los reactantes y en la salida se establece que $dC_i/dz = 0$. Además, en las paredes el componente convectivo es nulo.

Las propiedades de transporte del gas se consideran dependientes de la temperatura. Considerando a $R_1(\text{mol}/\text{kg}_{\text{cat}}\text{s})$ como la velocidad de reacción de metanación de CO_2 y $R_2(\text{mol}/\text{kg}_{\text{cat}}\text{s})$ como la velocidad de reacción de la water gas shift inversa, entonces, las velocidades de reacción de cada compuesto químico gaseoso están dadas por las ecuaciones (4.6) a (4.10).

La conversión de CO_2 y rendimiento de CH_4 se calcularon a partir de las ecuaciones (5.6) y (5.7), respectivamente [Chiuta et al., 2017]:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2 \text{ in}} - F_{\text{CO}_2 \text{ out}}}{F_{\text{CO}_2 \text{ in}}} \quad (5.6)$$

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4 \text{ out}}}{F_{\text{CH}_4 \text{ out}} + F_{\text{CO}_2 \text{ out}} + F_{\text{CO out}}} \quad (5.7)$$

En que F es el flujo volumétrico. No se resolvió el balance de calor, debido a que se ha propuesto que la reacción de metanación en microreactores es aproximadamente isotérmica en estado estacionario [Vidal et al., 2018] y como fue demostrado en la sección 4.3.2.

Por último, se consideró que la presión total corresponde a 1 (Atm) debido a que se ha sugerido que a presión atmosférica se maximiza la producción de SNG en una planta PtG [Catena et al., 2020], y el rango de temperatura considerado se encuentra dentro del rango de temperatura relevante en PtG según Visconti [Visconti et al., 2018].

5.3 Ajuste de parámetros cinéticos y evaluación de modelo cinético

El modelo de potencia (ecuación (5.8)) es usualmente utilizado para representar el comportamiento cinético en reacciones catalíticas gaseosas. Se considera el modelo propuesto por Visconti [Visconti et al., 2018]:

$$R_1 = k \left(P_{CO_2}^n \cdot P_{H_2}^{4n} - \frac{P_{CH_4}^n \cdot P_{H_2O}^{2n}}{(K_{Eq}(T))^n} \right) \quad (5.8)$$

La constante de equilibrio termodinámico K_{Eq} está dada por la ecuación (5.9) [Visconti et al., 2018]:

$$K_{Eq} = \exp \left[\frac{1}{1,987} \left(\frac{5600}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 \ln T + 0,00557T \right) + 33,17 \right] \quad (5.9)$$

Experimentalmente no se registró formación de CO ; por lo tanto, no se consideró R_2 en la implementación de la modelación en COMSOL.

Los parámetros por ajustar correspondieron a la constante cinética de la reacción directa, k , y el exponente cinético, n . Con el fin de determinar el modelo cinético que mejor se ajuste a los datos experimentales se consideró el criterio AIC_C , dado por la ecuación (5.10) [Dang et al., 2020]:

$$AIC_C = n_e \ln \left(\frac{RSS}{n_e} \right) + 2n_p + \frac{2n_p(n_p + 1)}{n_e - n_p - 1} \quad (5.10)$$

En que n_e es el número de experimentos, n_p el número de parámetros, y RSS es la suma residual de cuadrados entre las conversiones de CO_2 estimadas por el modelo y las medidas experimentalmente:

$$RSS = \sum_{i=1}^{i=n_e} (x_{CO_2 \text{ Experi},i} - x_{CO_2 \text{ Modelo},i})^2 \quad (5.11)$$

El criterio de AIC_C establece que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el que presenta un menor AIC_C . A partir de esto, se define apropiadamente ΔAIC_C :

$$\Delta AIC_c = AIC_c - AIC_{c \min} \quad (5.12)$$

Si $\Delta AIC_c \leq 1 - 2$ el modelo sería apropiado [Omata et al., 2012].

Se realizaron ajustes de k a cada temperatura en los experimentos a 130 (mL/min) (Tabla 2.13) a distintos valores de n . El valor de RSS y de AIC_c de cada uno se presenta en la Tabla 5.1. Se determinó que el modelo puede representarse adecuadamente en un rango de n . Un ejemplo de cálculo de ajuste se presenta en anexo D.1.

Tabla 5.1. Evaluación de ajustes en modelo

n	R^2	AIC_c	ΔAIC_c	¿Mejor ajuste?
0,08	0,9990	-168,15	4,73	No
0,12	0,9991	-171,77	1,12	Sí
0,16	0,9992	-172,88	0,00	Sí
0,20	0,9991	-170,84	2,05	Sí
0,24	0,9988	-166,23	6,65	No

La Figura 5.1 presenta una relación lineal entre las energías de activación, calculadas a partir de la ecuación de Arrhenius, y el exponente cinético n . Se observa que en el rango de 0,10 – 0,20 del exponente, la energía de activación varía entre 79 – 97 (kJ/mol) lo que corresponde a valores típicos para catalizadores de Ni reportados en literatura [Raghu & Kaisare, 2019]. Por lo tanto, los mejores ajustes fueron adecuados para representar energías de activación reportadas en este tipo de catalizador. Además, el rango de n contiene a un valor reportado en literatura (0,14) en la metanación de CO₂ en otro catalizador [Visconti et al., 2018]. En el modelo de potencia no solo se debe considerar un buen ajuste, sino que también se debe corroborar que la energía de activación sea razonable. Un ejemplo de cálculo de energía de activación se presenta en anexo D.2.

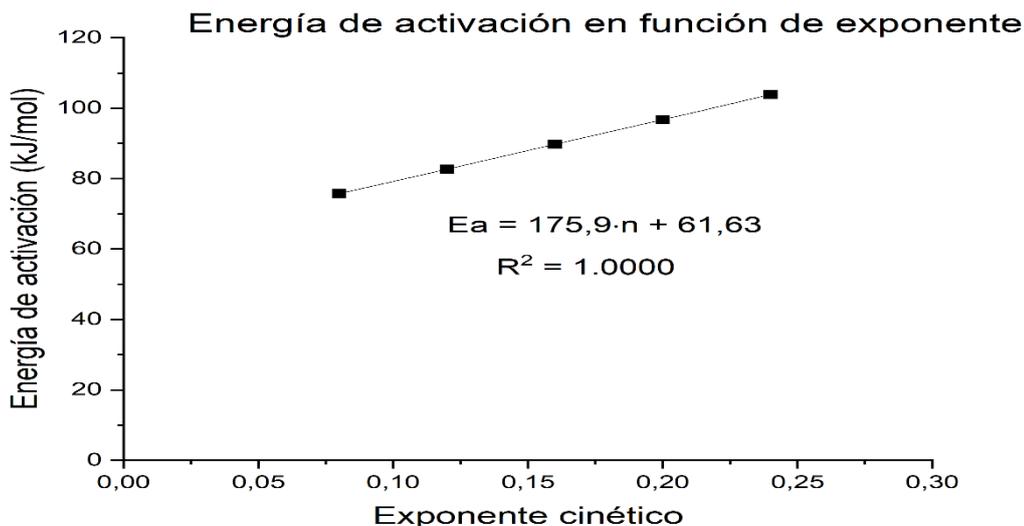


Figura 5.1. Relación entre energía de activación y exponente cinético.

En la Figura 5.2 se presenta una correlación lineal entre el logaritmo de la constante preexponencial y el exponente cinético. Por lo tanto, de las correlaciones de las Figuras 5.1 y 5.2 se puede establecer la ecuación (5.13) que relaciona la constante de reacción con el exponente cinético y la temperatura. Esta correlación presenta un parity plot de $R^2 = 0,9998$.

$$k = 1,546 \cdot \exp \left[-2,579n - \frac{1000}{T(K)} (21,15n + 7,413) \right] \quad (\text{mol/kg}_{cat}\text{s}) \cdot (\text{Pa})^{-5n} \quad (5.13)$$

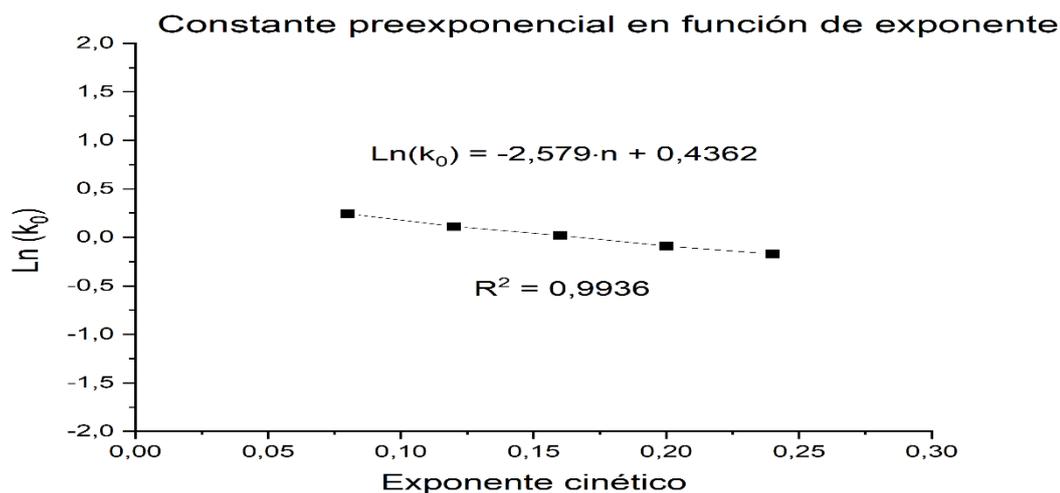


Figura 5.2. Relación entre constante preexponencial y exponente cinético.

La Figura 5.3 presenta la comparación entre las conversiones experimentales a un flujo de $130(\text{mL}/\text{min})$ y las estimadas con el modelo cinético considerando un $n = 0,16$ (y una energía de activación asociada de $89,8(\text{kJ}/\text{mol})$), y se observa un excelente ajuste

($R^2 = 0,9992$). Por lo tanto, el modelo es útil para representar adecuadamente un amplio rango de conversiones (hasta 86%), típicas en los procesos de PtG. Además, la temperatura favorece la conversión en el rango considerado, debido a la lejanía respecto al equilibrio termodinámico [Fuentes & Gracia, 2022]. El aumento en la relación H_2/CO_2 en la entrada al microreactor favorece también a la conversión de CO_2 , como se ha reportado en literatura [Visconti et al., 2018].

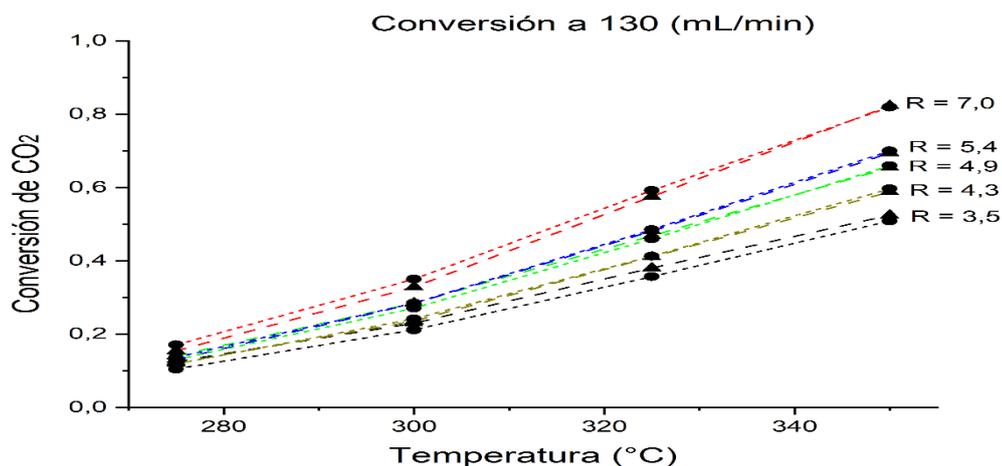


Figura 5.3. Comparación de conversión de CO_2 experimental (---▲---) versus de modelo (---●---) en función de la temperatura (a 130 mL/min).

En la Figura 5.4 se comparan los rendimientos de metano y también se observa un excelente ajuste ($R^2 = 0,9995$), y el favorecimiento de este rendimiento con la temperatura de reacción.

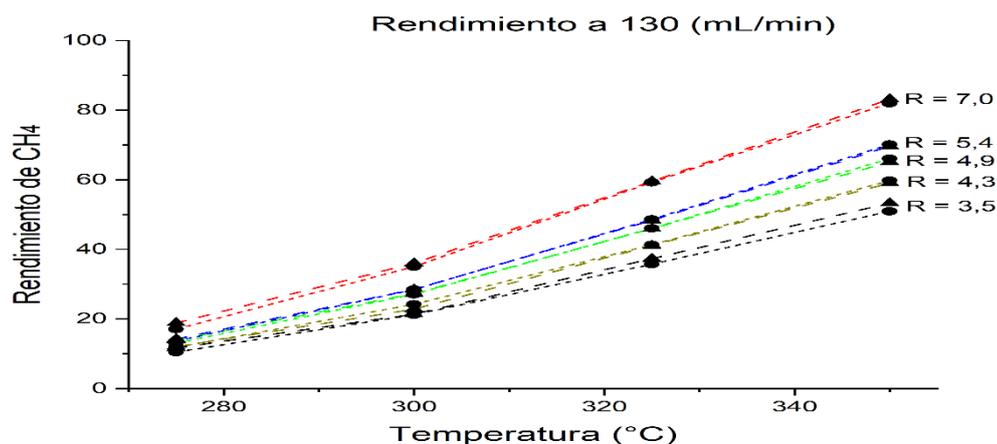


Figura 5.4. Comparación de rendimiento de CH_4 experimental (---▲---) versus de modelo (---●---) en función de la temperatura (a 130 mL/min).

La Figura 5.5 presenta la comparación entre la velocidad de reacción en la salida del microreactor al considerar el valor de referencia ($n = 0,16$) respecto a las velocidades de reacción evaluadas en los valores límites del rango de n propuesto en el ajuste ($n = 0,10$ y $n = 0,20$). Se observa que la velocidad de reacción no cambia significativamente en el rango de n considerado. Por lo tanto, el modelo ajustado en el rango $0,10 \leq n \leq 0,20$ representa adecuadamente los valores de conversión y rendimiento experimental al flujo volumétrico de $130(mL/min)$.

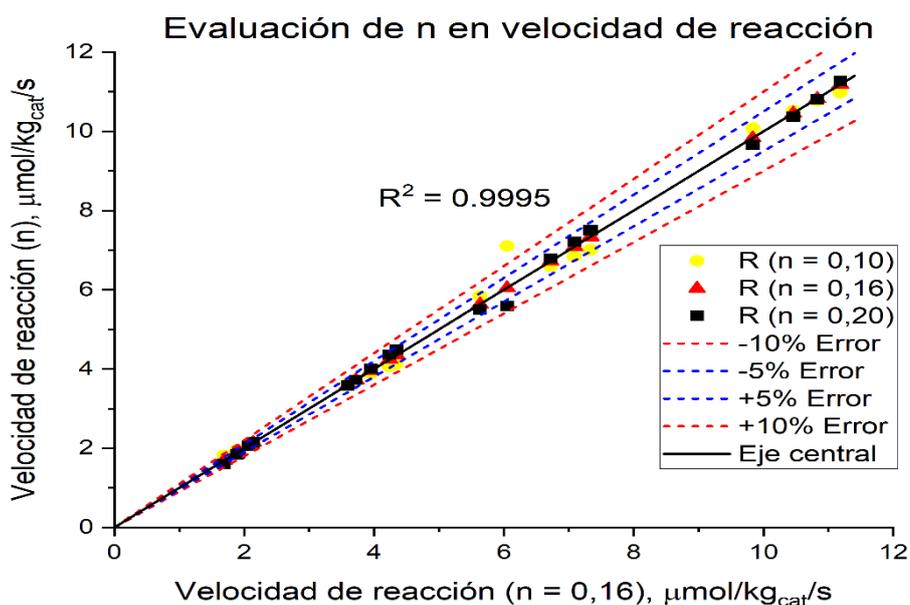


Figura 5.5. Efecto de n en la estimación de la velocidad de reacción en la salida de reacción a $130 mL/min$.

Las Figuras 5.6 y 5.7 presentan el parity plot para la conversión a flujos de $110(mL/min)$ y $140(mL/min)$ considerando el valor de referencia $n = 0,16$ y su respectivo valor de energía de activación. Se observa que $R^2 > 0,995$, por lo que se considera que la ecuación cinética ajustada es también capaz de representar adecuadamente la conversión de CO_2 a estos otros dos flujos.

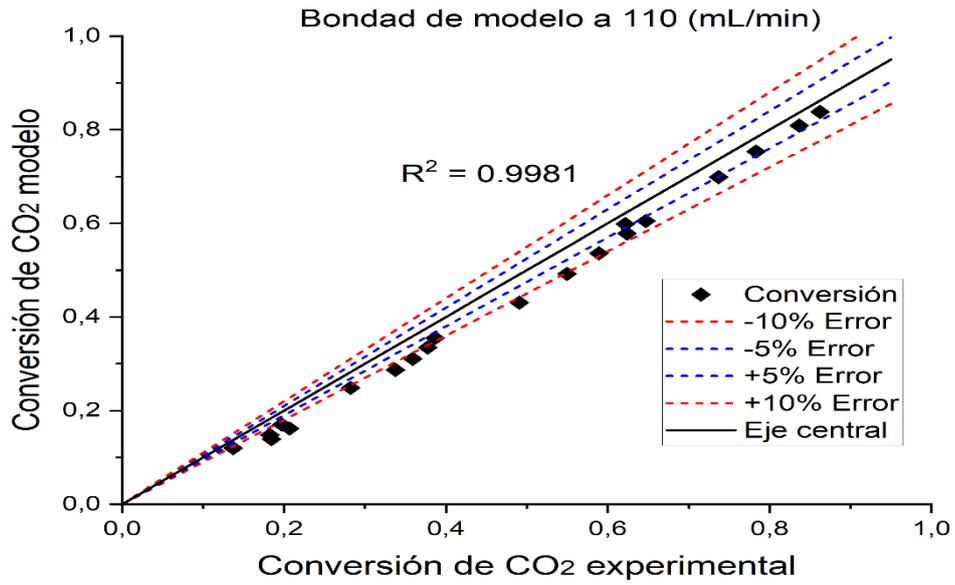


Figura 5.6. Parity plot de la conversión modelada respecto a la experimental a un flujo de 110 mL/min.

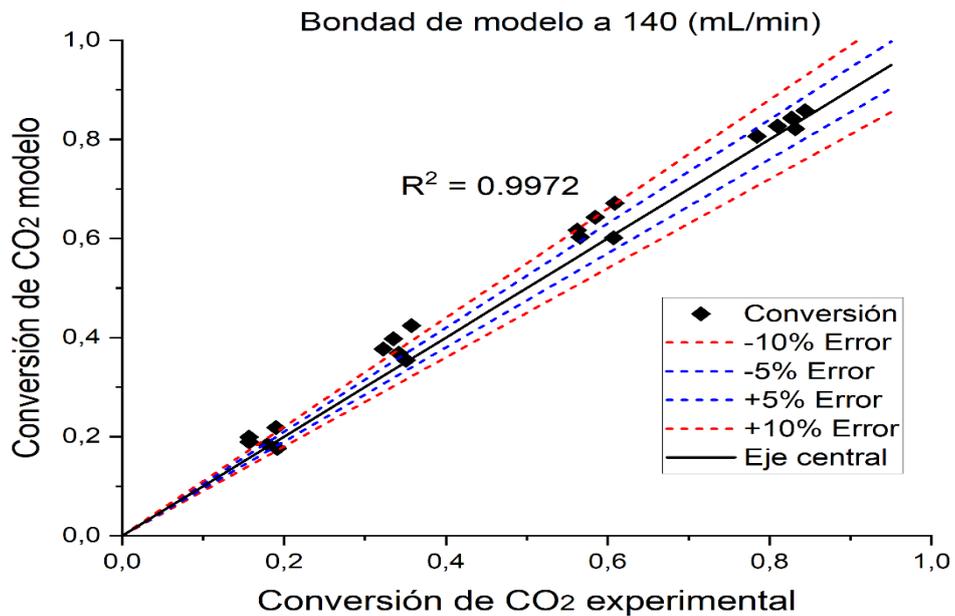


Figura 5.7. Parity plot de la conversión modelada respecto a la experimental a un flujo de 140 mL/min.

Por último, se realizó un parity plot para los rendimientos de metano a estos dos flujos y se obtuvo que también $R^2 > 0,995$, por lo que se considera que la ecuación cinética ajustada es también capaz de representar adecuadamente el rendimiento de CH_4 a estos otros dos flujos.

5.4 Escalabilidad del proceso

En esta sección se presenta el escalamiento de la metanación de CO₂ utilizando microreactores en el contexto de Power-to-Gas, con el fin de evaluar bases de diseño preliminares que sean útiles para su implementación a escala piloto o industrial. Se consideran los balances de momentum y de continuidad de especies presentados en la sección 5.2, y el modelo cinético de potencia propuesto en la sección 5.3 considerando un $n = 0,16$.

Si se considera que solo ocurre la metanación de CO₂, debido a que no se observó experimentalmente la formación de CO, entonces el flujo de CH₄ en la salida de los microreactores se puede calcular según la ecuación (5.13), que se obtiene de un balance estequiométrico similar al presentado en anexo C.1.3.

$$F_{CH_4 out} = F_{Total in} \cdot \frac{x}{1 + \gamma - 2x} \quad (5.13)$$

En que γ corresponde a la razón molar entre los moles de H₂ y de CO₂ en la entrada al microreactor, x a la conversión de CO₂ y $F_{Total in}$ al flujo total de entrada a la unidad ampliada de reacción.

Según la sección 5.3, en el rango de temperatura de modelación, la conversión aumenta con la temperatura. Si se deriva parcialmente la ecuación (5.13) respecto a la temperatura, es decir, considerando γ y $F_{Total in}$ fijos, entonces se obtiene la ecuación (5.14) que establece que la producción de metano siempre aumentará con el aumento de temperatura en este rango.

$$\left. \frac{\partial F_{CH_4 out}}{\partial T} \right|_{\gamma, F_{Total in}} = F_{Total in} \cdot \frac{(1 + \gamma)}{(1 + \gamma - 2x)^2} \cdot \left. \frac{\partial x}{\partial T} \right|_{\gamma, F_{Total in}} > 0 \quad (5.13)$$

De manera análoga, se obtiene que el flujo de metano siempre aumentará con el aumento del flujo de entrada (ecuación 5.14) y disminuirá con el aumento de la razón H₂/CO₂ (ecuación 5.15).

$$\left. \frac{\partial F_{CH_4 out}}{\partial F_{Total in}} \right|_{\gamma, T} = \frac{x}{1 + \gamma - 2x} > 0 \quad (5.14)$$

$$\left. \frac{\partial F_{CH_4 out}}{\partial \gamma} \right|_{T, F_{Total in}} = F_{Total in} \cdot \frac{-x}{(1 + \gamma - 2x)^2} < 0 \quad (5.15)$$

La Tabla 5.2 presenta el número de microcanales en paralelo, masa de catalizador y flujo total de entrada a la unidad de reacción para producir $1,0(m^3/h)$ de metano simulados en COMSOL. Se consideran las mismas dimensiones de los microcanales ($0,45 \times 0,15 \times 50 \text{ mm}^3$), el rango de flujo ($110 - 140 \text{ mL/min}$) y masa de catalizador (92 mg) distribuidos en los 80 microcanales originales, y la temperatura más alta (350°C) ya simuladas a escala laboratorio. Se observa que para requerir el menor número de microcanales y masa de catalizador se recomienda operar a una baja razón H_2/CO_2 y al flujo de entrada más alto.

Tabla 5.2. Evaluación de bases de diseño preliminares para producir $1,0(m^3/h)$ de metano

Razón H_2/CO_2	$F_{\text{microcanal}}$ (mL/min)	$N_{\text{microcanales}}$ $\times 10^3$	$m_{\text{catalizador}}$ (kg)	F_{entrada} (m^3/h)
4	110/80	76,7	0,088	6,33
	120/80	70,1	0,081	6,37
	130/80	65,6	0,075	6,40
	140/80	61,3	0,070	6,43
6	110/80	81,6	0,094	6,73
	120/80	75,2	0,087	6,77
	130/80	69,9	0,080	6,81
	140/80	65,2	0,075	6,85
8	110/80	107,9	0,124	8,90
	120/80	99,3	0,114	8,94
	130/80	92,1	0,106	8,98
	140/80	85,9	0,099	9,02

Los microreactores solo utilizan una delgada capa de catalizador en sus paredes, por lo que normalmente utilizan una menor cantidad de catalizador que los reactores convencionales [Rossetti, 2018]. Además, en la sección 4.2 se demostró que presentan mayores fuerzas de difusión, por lo que alcanzan mayores conversiones; por lo tanto, la intensificación de los procesos permite una mayor eficiencia en el uso de materia prima. Debido a estas potenciales ventajas, se sugiere que en futuros estudios se valide el modelo cinético a mayores flujos volumétricos a escala de laboratorio con el fin simular el diseño a estos flujos, y así disminuir el número de microcanales requeridos a mayor escala.

5.5 Conclusiones de modelación cinética

- Un modelo de potencia con un exponente cinético bajo, $0,10 \leq n \leq 0,20$, fue adecuado para representar la cinética en un microreactor con un catalizador 12%Ni/Al₂O₃. Este modelo considera la contribución del balance de momentum y la ecuación de continuidad de especies en el dominio multidimensional.
- La temperatura de reacción favorece la conversión de CO₂ y rendimiento de metano en el rango considerado (275°C-350°C) debido a la lejanía respecto al equilibrio termodinámico. La razón H₂/CO₂ también favorece estos rendimientos, mientras que el flujo volumétrico los desfavorece.
- Se reportó una energía de activación en el rango 79-97 (kJ/mol) para el mejor ajuste, consistente con datos bibliográficos.
- Se demostró una correlación entre la constante de reacción y el exponente cinético y temperatura en el modelo de potencia.
- El modelo cinético estima adecuadamente un amplio rango de conversiones de CO₂ y rendimiento de CH₄ experimentales (hasta 86%) y podría ser considerado en la optimización de la producción química en Power-to-Gas.
- La intensificación de la metanación de CO₂ permite una mayor eficiencia en el uso de materia prima

Capítulo VI

Conclusiones generales y trabajo futuro

6. Conclusiones generales y trabajo futuro

6.1 Conclusiones sobre objetivos

Objetivo general

- Se logró modelar y simular los fenómenos de transporte dentro del microreactor a partir de herramientas analíticas y numéricas. Se logró establecer un modelo fluidodinámico riguroso que constituye una herramienta para futuros estudios de optimización de la producción de metano; demostrar la potencialidad de los microreactores, debido a que estos favorecen las fuerzas difusivas y, por lo tanto, la conversión al producto, y su capacidad para mantener un dominio interno isotérmico; y ajustar un modelo cinético a partir de datos experimentales con el fin de simular la producción de metano a una mayor escala. Por otro lado, se logró montar y operar el prototipo de microreactor que contenía Níquel como componente activo para la producción de metano y se demostró su aplicabilidad en la tecnología Power-to-Gas.

Objetivos específicos

- Se resolvió el balance de momentum considerando la configuración mixta: gas-catalizador, y se obtuvo un modelo analítico fluidodinámico útil para simular el efecto de la permeabilidad y porosidad sobre la velocidad y caída de presión. Se resolvió el balance de masa en un reactor pistón considerando el caso en que dominan las fuerzas difusivas y otro en que dominan las fuerzas advectivas, para simular las condiciones que favorecen la conversión de CO₂; y el balance de calor en el microreactor para simular las condiciones que favorecen la isothermicidad y las respuestas más rápidas para alcanzar la temperatura estacionaria.

- Se logró montar experimentalmente un microreactor que contenía en sus paredes internas una capa de catalizador soportado de Níquel. Este sistema logró conversiones de CO₂ de hasta 86% para la formación de metano.
- Se realizó un estudio cinético en el microreactor; considerando el efecto del flujo volumétrico, composición de mezcla reactiva y temperatura sobre el rendimiento catalítico. Se determinó que el aumento del flujo volumétrico disminuye tanto la conversión de CO₂ como el rendimiento de metano; mientras que tanto la razón H₂/CO₂ como la temperatura favorecen estos rendimientos.
- Se propuso parámetros cinéticos para el modelo cinético de potencia a partir de un ajuste a conversiones experimentales. Se determinó que un modelo de potencia con un exponente cinético bajo, $0,10 \leq n \leq 0,20$, es adecuado para representar la cinética en un microreactor con un catalizador 12%Ni/Al₂O₃. Además, se propuso una correlación para la constante de reacción.
- Se determinó que los microreactores son aplicables en la tecnología PtG, debido a que logran mayores conversiones, aseguran la isothermicidad, presentan tiempos de respuesta más cortos y requieren una baja carga de catalizador. Además, se logró simular la producción en una unidad de microcanales a mayor escala para evaluar bases de diseños preliminares, considerando el modelo cinético ajustado y los fenómenos de transporte asociados.

6.2 Conclusiones sobre hipótesis

- El uso de microreactores catalíticos para la hidrogenación de CO₂ permite lograr mayores conversiones de CO₂ respecto a reactores convencionales debido a la mayor presencia de fuerzas difusivas. Además, las menores dimensiones permiten que la temperatura alcance el estado estacionario más rápidamente y aseguran la condición de isothermicidad.
- La modelación y simulación numérica, en conjunto con la validación experimental permitió establecer un modelo cinético que considera los fenómenos de transporte asociados, y que permitió evaluar las ventajas de los microreactores en la producción de metano en el contexto de Power-to-Gas.

6.3 Sugerencias de trabajo futuro

- Estudiar la optimización de la producción de metano y/o la rentabilidad económica del proceso de metanación en microreactores. Se podría considerar el modelo analítico fluidodinámico y el modelo cinético de potencia.
- Modelar los fenómenos de transporte en un reactor de lecho fijo a las mismas condiciones operacionales consideradas en el microreactor, con el objetivo de comparar cuantitativamente la conversión y los tiempos de respuesta en régimen transiente.
- Evaluar modelos cinéticos derivados de la metodología de Langmuir-Hinshelwood en la modelación que permitan proponer mecanismos de reacción de metanación de CO₂ en el microreactor.
- Modelar y simular el efecto del flujo volumétrico, composición de reactantes, temperatura y presión sobre el rendimiento catalítico a escala industrial.

Capítulo VII

Bibliografía

5. Bibliografía

Afrand, M.; Nojoomizadeh, M.; Karimipour, A.; Firouzi, M. 2018. Investigation of permeability and porosity effects on the slip velocity and convection heat transfer rate of Fe₃O₄/water nanofluid flow in a microchannel while its lower half filled by a porous médium. Int. J. Heat Mass Transf. 119: 891-906. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.11.125>

Alvez, J., García, C., Martínez, O., Barreto, G. 2015. Desarrollo de un micro-reactor de lechos múltiples para el estudio de la hidrogenación selectiva de 1-butino. En: VIII congreso Argentino de Ingeniería Química y 3 JASP: 2 a 5 de agosto de 2015. Buenos Aires, Argentina. Departamento de Ing. Química, Universidad Nacional de la Plata.

Ambreen, T.; Saleem, A.; Park, C. 2020. Analysis of hydro-thermal and entropy generation characteristics of nanofluid in an aluminium foam heat sink by employing Darcy-Forchheimer-Brinkman model coupled with multiphase Eulerian model. Appl. Therm. Eng. 173: 115231. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115231>

Bakar, W.; Rosid, S.; Ali, R. 2018. Characterization and modelling optimization on methanation activity using Box-Behnken design through cerium doped catalysts. J. Clean. Prod. 170: 278-287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.073>

Bartholomew, C.; Weatherbee, G. 1982. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on Nickel. J. Catal. 77: 460-472. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90186-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90186-5)

Beenackers, A.; Van der Laan, G. 2000. Intrinsic kinetics of the gas–solid Fischer–Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst. Appl Catal A Gen. 193: 39-53. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00412-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00412-3)

Bengaouer, A.; Champon, I.; Chaise, A.; Thomas, S.; Roger, A. 2019. Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst. J. CO₂ Util. 34: 256-265. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030>

Bensaid, S.; Salomone, F.; Giglio, E.; Ferrero, D.; Santarelli, M.; Pirone, R. 2019. Techno-economic modelling of a Power-to-Gas system based on SOEC electrolysis and CO₂ methanation in a RES-based electric grid. Chem Eng. J. 377: 120233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.170>

Bird, B., Stewart, W y Lightfoot, E. 2002. Transport Phenomena. Second edition. Madison, Jhon Wiley & Sons, Inc. 914p.

Brooks, K.P.; Hu, J.; Zhu, H.; Kee, R.J. 2007. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors, Chem. Eng. Sci. 62: 1161–1170. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.020>

- Catena, F.; Ancona, M.; Bianchi, M.; Branchini, L.; De Pascale, A.; Melino, F.; Peretto, A. 2020. Numerical prediction of off-design performance for a Power-to-Gas system coupled with renewables. Energy Convers Manage. 210: 112702. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112702>
- Chen, J.; Yan, L.; Song, W.; Xu, D. 2017. Methane steam reforming thermally coupled with catalytic combustion in catalytic microreactors for hydrogen production. Int. J. Hydrog. Energy. 42: 664-680. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.114>
- CHERIC, Chemical Engineering and Materials Research Information Center, 2020. <<http://www.cheric.org/research/kdb>> (accessed Aug 2, 2020).
- Chiuta, S.; Bessarabov, G.; Everson, R.; Neomagus, H.; Le Grange, L. 2014. A modelling evaluation of an ammonia-fuelled microchannel reformer for hydrogen generation. Int. J. Hydrog. Energy. 39: 11390-11402. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.146>
- Chiuta, S.; Everson, R.; Neomagus, H.; Bessarabov, D. 2016. Hydrogen production from ammonia decomposition over a commercial Ru/Al₂O₃ catalyst in a microchannel reactor: Experimental validation and CFD simulation. Int. J. Hydrog. Energy. 41: 3774-3785. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.130>
- Chiuta, S.; Bessarabov, D.; Engelbrecht, N.; Everson, R.; Neomagus, H. 2017. Experimentation and CFD modelling of a microchannel reactor for carbon dioxide methanation. Chem. Eng. J. 313: 847-857. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.131>
- Cristiano, G.; Llorca, J.; Domínguez, M.; López, E. 2011. Ethanol steam reforming over cobalt talc in a plate microreactor. Chem Eng J 176-177: 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.087>
- Currie, R.; Fowler, M.; Simakov, D. 2019. Catalytic membrane reactor for CO₂ hydrogenation using renewable streams: Model-based feasibility analysis. Chem. Eng. J. 372: 1240-1252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.214>
- Dang, W.; Zhang, J.; Nie, H.; Wang, F.; Tang, X.; Wu, N.; Chen, Q.; Wei, X.; Wang, R. 2020. Isotherms, thermodynamics and kinetics of methane-shale adsorption pair under supercritical condition: Implications for understanding the nature of shale gas adsorption process. Chem. Eng. J. 383: 123191. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123191>
- Dennis, J.; Lim, J.; McGregor, J.; Sederman, A. 2016. Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst using a batch reactor. Chem Eng Sci. 141: 28-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.10.026>
- Devahastin, S.; Bawornruttanaboonya, K.; Mujumdar, A.; Laosiripojana, N. 2017. A computational fluid dynamic evaluation of a new microreactor design for catalytic

partial oxidation of methane. Int. J. Heat Mass. Tran. 115: 174-185.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.027>

Devahastin, S.; Bawornruttanaboonya, K.; Mujumdar, A.; Laosiripojana, N. 2018. Comparative evaluation of autothermal reforming of biogas into synthesis gas over bimetallic Ni-Re/Al₂O₃ catalyst in fixed-bed and coated-wall microreactors: A computational study. Int. J. Hydrog. Energy. 43: 13237-13255.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.086>

Fuentes, I.; Bernales, N.; Ulloa, C.; García, X. 2021. Kinetics of CO₂ methanation using a Fe-bearing blast furnace sludge as catalytic precursor. Catal Today. In press.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.019>

Fuentes, I.; Gracia, F. 2022. Fluid dynamic analytical model of CO₂ methanation in a microreactor with potential application in Power-to-Gas technology. Chem. Eng. Sci. 251: 117465. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117465>

Fogler, H. 2006. Element of Chemical Reaction Engineering. Prentice Hall.

Gavriilidis, A.; Yeong, K.; Zapf, R.; Hessel, V. 2003. Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor. Catal Today. 81: 641-651. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00162-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00162-7)

Giuseppe, C. 2009. Producción de hidrógeno en microcanales mediante reformado con vapor de bioetanol. Trabajo final de carrera. Barcelona, España: Departamento de Ingeniería Química, Escuela técnica superior de Ingeniería Industrial de Barcelona.

Görke, O.; Pfeifer, P.; Schubert, K. 2005. Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor, Catal. Today 110: 132–139.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.009>

Gorre, J; Ruoss, F.; Karjunen, H.; Schaffert, J.; Tynjälä, T. 2020. Cost benefits of optimizing hydrogen storage and methanation capacities for Power-to-Gas plants in dynamic operation. Appl. Energy. 257: 113967.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113967>

Griffon, F. 2006. Diseño de un reactor para la producción de hidrógeno a partir de alcoholes. Trabajo final de carrera. Barcelona, España: Departamento de Ingeniería de Materiales, Escuela técnica superior de Ingeniería Industrial de Barcelona.

Gruber, M.; Weinbrecht, P.; Biffar, L.; Harth, S.; Trimis, D.; Brabandt, J.; Posdziech, O; Blumentritt, R. 2018. Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation. Fuel Process. Technol. 181: 61-74.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.003>

- Han, L.; Zhou, Z.; Bollas, G. 2013. Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion. Part 1: Reactor model. Chem. Eng. Sci. 104: 233-249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.09.021>
- Helisaz, H.; Babaei, M.; Sadeghi, A. 2018. Theoretical modeling of transient reaction-diffusion dynamics in electrokinetic Y-shaped microreactors. Chem. Eng. Sci. 191: 358-368. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.06.077>
- Hinrichsen, O.; Koschany, F.; Schlereth, D. 2016. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x. Appl Catal B-Environ. 181: 504-516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.026>
- Inbamrung, P.; Sornchamni, T.; Prapainainar, C.; Tungkamani, S.; Narataruksa, P., Jovanovic, G. 2018. Modeling of a square channel monolith reactor for methane steam Reforming. Energy. 152: 383-400. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.03.139>
- Jaenicke, S.; Alhooshani, K.; Tanimu, A. 2017. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications. Chem. Eng. J. 327: 792-821. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.161>
- Jalama, K. 2017. Carbon dioxide hydrogenation over nickel-ruthenium, and copper-based catalysts: Review of kinetics and mechanism. Catal. Rev. 59: 1-70. <http://dx.doi.org/10.1080/01614940.2017.1316172>
- Jensen, K.; Nieves-Remacha, M.J.; Yang, L. 2017. Simulations and analysis of multiphase transport and reaction in segmented flow microreactors. Chem. Eng. Sci. 169: 106-116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.003>
- Jentsch, M.; Trost, T.; Sterner, M. 2014. Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario. Energy Procedia. 46: 254-261. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.180>
- Jovanovic, G.; Coblyn, M.; Plazl, I. 2021. Time scale analysis & characteristic times in microscale-based chemical and biochemical processes: Part I – Concepts and origins. Chem. Eng. Sci. 238: 116502. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116502>
- Juárez, H. 2012. Métodos numéricos para fluidos. En: XLV Congreso Nacional de SMM: 28 octubre a 2 de noviembre de 2012. Santiago de Querétaro, México. Departamento de Matemáticas, Universidad Autónoma Metropolitana.
- Karakaya, M.; Avci, A. 2011. Microchannel reactor modeling for combustion driven reforming of iso-octane. Int. J. Hydrogen. Energ. 36: 6569:6577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.084>
- Karimi, N.; Torabi, M; Hunt, G. 2017. Analytical investigation of heat transfer and classical entropy generation in microreactors – The influences of exothermicity and

asymmetry. Appl. Therm. Eng. 119: 403-424.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.03.057>

Karimi, N.; Hunt, G.; Torabi, M. 2018a. Two-dimensional analytical investigation of coupled heat and mass transfer and entropy generation in a porous, catalytic microreactor. Int. J. Heat Mass. Tran. 119: 372-391.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.11.118>

Karimi, N.; Torabi, M.; Hunt, G.; Govone, L.; Mehdizadeh, A. 2018b. Two-dimensional heat and mass transfer and thermodynamic analyses of porous microreactors with Soret and thermal radiation effects—An analytical approach. Chem. Eng. Process. 126: 190-205. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.025>

Kawi, S.; Jangam, A.; Das, S.; Dewangan, N.; Hongmanorom, P.; Hui, W. 2020. Conversion of CO₂ to C₁ chemicals: Catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions. Catal. Today. Article in press.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.049>

Kiwi-Minsker, L.; Rehm, T.; Berguerand, C.; Ek, S.; Zapf, R.; Löb, P.; Nikoshvili, L. 2016. Continuously operated falling film microreactor for selective hydrogenation of carbon-carbon triple bonds. Chem Eng J. 293: 345-354.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.081>

Kopyscinski, J.; Schildhauer, T.; Biollaz, S. 2010. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass, Fuel. 89: 1763-1783.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.027>

Kopyscinski, J.; Hernandez, J.; Roongruangsree, P.; Ilsemann, J.; Bäumer, M. 2020. CO₂ methanation and reverse water gas shift reaction. Kinetic study based on in situ spatially-resolved measurements. Int. J. Chem. Eng. 390: 124629.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124629>

Kreitz, B.; Wehinger, G.; Turek, T. 2019. Dynamic simulation of the CO₂ methanation in a micro-structured fixed-bed reactor. Chem. Eng. Sci. 195: 541-552.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.053>

Kulkarni, A.; Madane, K. 2018. Pressure equalization approach for flow uniformity in microreactor with parallel channels. Chem. Eng. Sci. 176: 96-106.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.10.021>

Lai, C.; Ortega, J. 2018. CFD study about the effect of using multiple inlets on the efficiency of a micromixer. Assessment of the optimal inlet configuration working as a microreactor. Chem. Eng. Process. 125: 163-172.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.01.017>

Lee, C.B.; Cho, S.H.; Lee, D.W.; Hwang, K.R.; Park, J.S.; Kim, S.H. 2014. Combination of preferential CO oxidation and methanation in hybrid MCR (micro-

- channel reactor) for CO clean-up, *Energy* 78: 421–425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.029>
- Lefebvre, J.; Bajohr, S.; Kolb, T. 2020. Modeling of the transient behavior of a slurry bubble column reactor for CO₂ methanation, and comparison with a tube bundle reactor. *Renew Energy*. In press, Corrected Proof. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.008>
- Lisbona, P.; Bailera, M.; Romeo, L.; Espatolero, S. 2017. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *Renew Sust Energ Rev*. 69: 292-312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.130>
- Loder, A.; Siebenhofer, M.; Lux, S. 2020. The reaction kinetics of CO₂ methanation on a bifunctional Ni/MgO catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.* 85:196-207. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.001>
- Luo, K.; Sun, L.; Fan, J. 2018. Numerical investigation on methanation kinetic and flow behavior in full-loop fluidized bed reactor. *Fuel*. 231: 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.042>
- Madeira, L.M.; Miguel, C.V.; Mendes, A. 2018. Intrinsic kinetics of CO₂ methanation over an industrial nickel-based catalyst. *J. CO₂ Util.* 25: 128-136. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.03.011>
- Maleki, H.; Fulton, M.; Bertola, V. 2021. Kinetic assessment of H₂ production from NH₃ decomposition over CoCeAlO catalyst in a microreactor: Experiments and CFD modelling. *Chem. Eng. J.* 411: 128595. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128595>
- Men, Y.; Kolb, G.; Zapf, R.; Hessel, V.; Löwe, H. 2007. Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor-Primary screening and impact of gas additives, *Catal. Today*. 125: 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.017>
- Metzger, A. 2018. A European strategic long term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy. Metzger, European Commission.
- Meylan, F.; Piguet, F.; Erkman, S. 2017. Power-to-gas through CO₂ methanation: Assessment of the carbon balance regarding EU directives. *J. Energy Storage*. 11: 16-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2016.12.005>
- Moioli, E.; Gallandat, N.; Züttel, A. 2019. Model based determination of the optimal reactor concept for Sabatier reaction in small-scale applications over Ru/Al₂O₃. *Chem. Eng. J.* 375: 121954. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121954>
- Moradi, G.; Rezaei, R. 2018. Study of the performance of dry methane reforming in a microchannel reactor using sputtered Ni/Al₂O₃ coating on stainless steel. *Int. J. Hydrog. Energy*. 43: 21374-21385. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.200>

Nguyen, N. y Wereley, S. 2006. Fundamentals and applications of microfluidics. 2^o edition. Artech House Inc. 512p.

Ochoa, A.; Aguilar, C.; Váldez, F.; Goyeau, B. 2011a. Convective heat transfer in a channel partially filled with a porous medium. *Int. J. Therm. Sci.* 50: 1355-1368. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2011.03.005>

Ochoa, A.; Aguilar, C.; Váldez, F.; Goyeau, B. 2011b. One-domain approach for heat transfer between a porous medium and a fluid. *Int. J. Heat Mass Transf.* 54: 2089-2099. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.12.020>

Ochoa, A.; Aguilar, C.; Váldez, F.; Goyeau, B. 2013. Velocity and stress jump conditions between a porous medium and a fluid. *Adv. Water Resour.* 62: 327-339. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2013.08.008>

O'Connor, J. 1997. Técnicas de cálculo para sistemas de ecuaciones, programación lineal y programación entera. Segunda edición. Editorial Reverté S.A. 964 p.

Odriozola, J. 2013. Selección de aceros inoxidables para su uso en microreactores catalíticos con aplicaciones energéticas. Sevilla, España: Departamento de Química Orgánica e Instituto de Ciencia de los Materiales, Universidad de Sevilla.

Olivera, R. 2012. Actividad y estabilidad de catalizadores para obtención de hidrógeno por oxigenación parcial y reformado de etanol. Tesis Doctoral. Madrid, España: Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid.

Omata, K.; Kobayashi, S.; Horiguchi, J.; Kobayashi, Y.; Yamazaki, Y.; Yamada, M. 2012. Kinetic model of K-Ni/ α -Al₂O₃ catalyst for oxidative reforming of methane determined by genetic algorithm. *Appl Catal A Gen.* 425-426: 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.014>

Ortiz, A.; Valenzuela, M.; Flores, W.; Bravo, M.; Acuña, A.; Ocampo, J.; Hernández, D.; Rivas, M.; Sergiyenko, O. 2018. Theoretical and experimental study of low conducting fluid MHD flow in an open annular channel. *Int. J. Heat Mass. Tran.* 127: 322-331. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.047>

Pfeifer, P.; Farsi, S.; Olbrich, W.; Dittmeyer, R. 2020. A consecutive methanation scheme for conversion of CO₂ – A study on Ni₃Fe catalyst in a short-contact time micro packed bed reactor. *Chem Eng. J.* 388: 124233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124233>

Rahmani, M.; Ebrahimi, H. 2017. A novel intensified microreactor for syngas production by coupling reduction-oxidation reactions in chemical looping reforming process. *J. Clean. Pro.* 167: 376-394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.143>

- Raghu, A.; Kaisare, N. 2019. Analysis of the autothermal operability of the Sabatier reaction in a heat-recirculating microreactor using CFD. React. Chem. Eng. 4: 1823. <https://doi.org/10.1039/C9RE00183B>
- Raimondi, N.; Moreau, M.; Le Sauze, N.; Gourdon, C.; Cabassud, M. 2017. A new numerical method for axial dispersion characterization in microreactors. Chem. Eng. Sci. 168: 178-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.040>
- Renken, A.; Kiwi-Minsker, L. 2005. Microstructured reactors for catalytic reactions. Catal. Today. 110:2-14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.011>
- Rönsch, S.; Köchermann, J.; Schneider, J.; Matthischke, S. 2016a. Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling. Chem Eng Technol. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500327>
- Rönsch, S.; Schneider, J.; Matthischke, S.; Schlüter, M.; Götz, M.; Lefebvre, J.; Prabhakaran, P.; Bajohr, S. 2016b. Review on methanation – From fundamentals to current projects. Fuel. 166:276-296. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- Rossetti, I. 2018. Continuous flow (micro-)reactors for heterogeneously catalyzed reactions: Main design and modelling issues. Catal. Today. 308: 20-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.040>
- Salmi, T.; Behraves, E.; Kilpiö, T.; Russo, V.; Eränen, K. 2018. Experimental and modelling study of partial oxidation of ethanol in a micro-reactor using gold nanoparticles as the catalyst. Chem. Eng. Sci. 176: 421-428. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.011>
- Schaaf, T.; Grünig, J.; Schuster, M.; Rothenfluh, T.; Orth, A. 2014. Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. Energy, Sustainability and Society. DOI: 10.1186/s13705-014-0029-1
- Schlereth, D.; Hinrichsen, O. 2014. A fixed-bed reactor modeling study on themethanation of CO₂. Chem. Eng. Res. Des. 92: 702-712. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.014>
- Schumacher, K.; Engelbrecht, N.; Everson, R.; Friedl, M.; Bessarabov, D. 2019. Steady-state and transient modelling of a microchannel reactor for coupled ammonia decomposition and oxidation. Int. J. Hydrogen. Energ. 44: 6415-6426. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.132>
- Soares, C.; Peralta, R.; Andrade, L.; Angelo, L.; Mendes, A.; Padoin, N. 2016. Intensification of photocatalytic Pollutant Abatement in microchannel reactor using TiO₂ and TiO₂-graphene. AIChE Journal. 62: 2794-2802. <https://doi.org/10.1002/aic.15262>

- Sonawane, S.; Suryawanshi, P.; Gumfekar, S.; Bhanvase, B.; Pimplapure, M. 2018a. A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications. *Chem. Eng. Sci.* 189: 431-448. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.026>
- Sonawane, S.; Maralla, Y. 2018b. Process intensification using a spiral capillary microreactor for continuous flow synthesis of performic acid and its kinetic study. *Chem. Eng. Process.* 125: 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.01.009>
- Suerz, R.; Eränen, K.; Kumar, N.; Wärnå, J.; Russo, V.; Peurla, M.; Aho, A.; Murzin D.; Salmi, T. 2021. Application of microreactor technology to dehydration of bio-ethanol. *Chem. Eng. Process.* 229: 116030. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116030>
- Uriz, I. 2014. Procesado de combustibles en microreactores para la producción de H₂: Estudio mediante dinámica de fluidos computacional (CFD). Tesis Doctoral. Navarra, España: Departamento de Química Aplicada, Universidad pública de Navarra.
- Vanderwiel, D.P.; Wang, Y.; Tonkovich, A.Y.; Wegeng, R.S. Carbon dioxide conversions in microreactors, in: IMRET 4 Proc. 4th Int. Conf. Microreact. Technol. Top. Conf. Proceedings, AIChE Spring Natl. Meet. March 5–9, 2000 Atlanta, GA. (n.d.) 187–193.
- Varma, A.; Morbidelli, M. 1997. Mathematical methods in chemical engineering. Oxford University Press. 563p.
- Vásquez, R.; Salinas, F. 2018. Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile. Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Alemania.
- Verboom, W.; Huskens, J.; Munirathinam, R. 2015. Supported catalysis in continuous-flow microreactors. *Adv. Synth. Catal.*, 357: 1093-1123. <https://doi.org/10.1002/adsc.201401081>
- Vidal, F.; Kihlman, J.; Mylvaganam, A.; Simell, P.; Koskinen-Soivi, M.; Alopaeus, V. 2018. Modeling of nickel-based hydrotalcite catalyst coated on heat exchanger reactors for CO₂ methanation. *Chem. Eng. J.* 349: 694-707. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.119>
- Visconti, C.; Falbo, L.; Martinelli, M.; Lietti, L.; Bassano, C.; Deiana, P. 2018. Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Appl Catal B-Environ.* 225: 354-363. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.066>
- Wan, Y.; Liu, H.; Mei, D.; Wu, Q.; Zhou, H. 2021. A novel thermally autonomous methanol steam reforming microreactor using SiC honeycomb ceramic as catalyst support for hydrogen production. *Int. J Hydrog. Energy.* 46:25878-25892. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.103>

Wilhite, B.; Venkateswaran, S.; Kravaris, C. 2019. Analysis of solid-phase axial heat conduction upon hot-spot formation in a one-dimensional microreactor. Chem. Eng. J. 377:120501. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.199>

Yang, Y.; Lee, W.; Li, C.; Prajitno, H.; Yoo, J.; Patel, J.; Lim, S. 2020. Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. Catal Today. Article in press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>

Yue, J. 2018. Multiphase flow processing in microreactors combined with heterogeneous catalysis for efficient and sustainable chemical synthesis. Catal. Today, 308: 3-19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.041>

Anexos

Anexo A: Producciones generadas de esta investigación

Artículos en Revistas

- **Fuentes, I.**; Gracia, F.; Hayes, R.; Mmbaga. *Kinetics of CO₂ methanation in a microreactor with potential advantage in Power-to-Gas technology*. En preparación.
- **Fuentes, I.**; Gracia, F.; Hayes, R.; Mmbaga. *Potencial of microreactors in the efficiency of heat transfer in CO₂ methanation*. En preparación.
- **Fuentes, I.**; Gracia, F. *Fluid dynamic analytical model of CO₂ methanation in a microreactor with potential advantage in Power-to-Gas technology*. Chemical Engineering Science (2022) 251:117465. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117465>

Presentaciones en Congresos

- **Fuentes, I.**; Gracia, F.; Hayes, R.; Mmbaga, J. *Modelo cinético de metanación de CO₂ en un microreactor a condiciones de Power-to-Gas*. XXVIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Brazil, Septiembre, 2022. Enviado para evaluación.
- **Fuentes, I.**; Gracia, F. *Potencialidad de microreactores en la eficiencia catalítica y de calor en la metanación de CO₂*. XXVIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Brazil, Septiembre, 2022. Enviado para evaluación.
- **Fuentes, I.**; Gracia, F. *Microreactores como una potencial alternativa en Power-to-Gas*. XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, Chile. Noviembre, 2021. OC13.
- **Fuentes, I.**; Gracia, F. *Fluid dynamic analytical model of CO₂ methanation in a microreactor with potential application in Power-to-Gas technology*. 13th European Congress of Chemical Engineering and 6th European Congress of Applied Biotechnology, Alemania. Septiembre, 2021. P-1-1-20.
- **Fuentes, I.**; Gracia, F. *Modelo teórico y numérico de un prototipo de microreactor para la metanación de CO₂ como alternativa de tecnología Power-to-gas*. XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis, México. Octubre, 2020. P-S2-30.

Pasantías

- **Pasantía doctoral en Universidad de Alberta, Canadá. Noviembre 2021 – Abril 2022.** Bajo la supervisión de los profesores Robert Hayes (Phd) y Joe Mmbaga (Phd).

Anexo B: Modelo fluidodinámico

Anexo B.1: Modelación de velocidad en zona uniforme

Anexo B.1.1 Balance de momentum en estado transiente

Tratamiento inicial

El balance de momentum transiente que considera que los canales internos del microreactor corresponden a sólo una zona, está dado por la ecuación diferencial (1) [Karakaya & Avci, 2011; Helisaz et al., 2018].

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) - \frac{dP}{dz} - \frac{\mu}{K} v_z = \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} \quad (1)$$

Con las siguientes condiciones de contorno,

$$v_z = 0 \quad x = 0 \quad \forall y, z, t \quad (a)$$

$$v_z = 0 \quad x = a \quad \forall y, z, t \quad (b)$$

$$v_z = 0 \quad y = 0 \quad \forall x, z, t \quad (c)$$

$$v_z = 0 \quad y = b \quad \forall x, z, t \quad (d)$$

$$P = P_0 \quad z = 0 \quad \forall x, y, t \quad (e)$$

$$P = P_L \quad z = L \quad \forall x, y, t \quad (f)$$

Además, la condición inicial corresponde a,

$$v_z = 0 \quad t = 0 \quad \forall x, y, z \quad (g)$$

Reordenando la ecuación (1),

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} = \frac{\varepsilon}{\mu} \frac{dP}{dz} + \frac{\varepsilon}{K} v_z + \frac{\rho \varepsilon}{\mu} \frac{\partial v_z}{\partial t} \quad (2)$$

La derivada de la presión respecto a la coordenada axial es considerada constante [Bird et al., 2002]; por lo tanto, resolviendo el término de presión,

$$\frac{dP}{dz} = \varphi \quad \rightarrow \quad P = \varphi \cdot z + C \quad (3)$$

Reemplazando las condiciones de contorno de presión (e), (f),

$$P_0 = \varphi \cdot 0 + C \quad \rightarrow \quad C = P_0 \quad (4)$$

$$P_L = \varphi \cdot L + P_0 \quad \rightarrow \quad \varphi = \frac{P_L - P_0}{L} = -\frac{\Delta P}{L} \quad (5)$$

Al reemplazar la ecuación (5) en (2) se obtiene el balance dado por la ecuación (6)

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} = -\frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} + \frac{\varepsilon}{K} v_z + \frac{\rho \varepsilon}{\mu} \frac{\partial v_z}{\partial t} \quad (6)$$

La ecuación (6) se resolverá tanto mediante método analítico como numérico.

Resolución mediante método analítico

En primer lugar, se considera el operador diferencial asociado a la transformación de Fourier,

$$\frac{d^2 \phi_n}{dx^2} = -\lambda_n \phi_n \quad (7)$$

En que ϕ_n corresponde a la autofunción ortogonal de Fourier (asociada a v_z) y λ_n es una constante.

Las condiciones de contorno corresponden a,

$$x = 0 \quad \phi_n = 0$$

$$x = a \quad \phi_n = 0$$

Reordenando la ecuación diferencial (7),

$$\frac{d^2 \phi_n}{dx^2} + \lambda_n \phi_n = 0$$

Cuya ecuación característica corresponde a,

$$m^2 + \lambda_n = 0 \quad \rightarrow \quad m = \pm i\sqrt{\lambda_n}$$

Cuya solución general corresponde a,

$$\phi_n = C_1 \cos(x\sqrt{\lambda_n}) + C_2 \sen(x\sqrt{\lambda_n}) \quad (8)$$

Reemplazando las condiciones de contorno respectivas,

$$0 = C_1 \cos(0) + C_2 \operatorname{sen}(0) \quad \rightarrow \quad C_1 = 0$$

$$0 = C_1 \cos(a\sqrt{\lambda_n}) + C_2 \operatorname{sen}(a\sqrt{\lambda_n}) \quad \rightarrow \quad \operatorname{sen}(a\sqrt{\lambda_n}) = 0 = \operatorname{sen}(n\pi)$$

Se obtiene,

$$\lambda_n = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \quad (9)$$

Reemplazando la ecuación (9) en (8) y considerando $C_1 = 0$.

$$\phi_n = C_2 \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

En que C_2 se puede calcular para una función ortogonal según,

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt{\int_0^a \left(\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right)^2 dx}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{a}{2}}} = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Por lo tanto,

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (10)$$

Multiplicando el balance de momentum dado por la ecuación (6) por ϕ_n e integrando en el dominio de x ,

$$\int_0^a \phi_n \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} dx + \int_0^a \phi_n \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} dx = - \int_0^a \phi_n \frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} dx + \int_0^a \phi_n \frac{\varepsilon}{K} v_z dx + \int_0^a \phi_n \frac{\rho \varepsilon}{\mu} \frac{\partial v_z}{\partial t} dx \quad (11)$$

Se tratará cada término de la ecuación (11) por separado.

El primer término corresponde a,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 v_z(x, y, t)}{\partial x^2} dx = \int_0^a v_z(x, y, t) \frac{\partial^2 \phi_n(x)}{\partial x^2} dx = \int_0^a v_z(x, y, t) \cdot -\lambda_n \phi_n(x) dx$$

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 v_z(x, y, t)}{\partial x^2} dx = -\lambda_n \int_0^a v_z(x, y, t) \phi_n(x) dx = -\lambda_n \cdot v_n(y, t) \quad (12)$$

El segundo término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 v_z(x, y, t)}{\partial y^2} dx = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \int_0^a \phi_n(x) v_z(x, y, t) dx = \frac{\partial^2 v_n(y, t)}{\partial y^2} \quad (13)$$

El tercer término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} dx = \frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} \int_0^a \phi_n(x) dx = \frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = -\frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{a}{n\pi} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \Big|_0^a$$

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} dx = -\frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{a}{n\pi} (\cos(n\pi) - 1) = \frac{\varepsilon \Delta P \sqrt{2a}}{\mu L n\pi} (1 - (-1)^n) = a_n \quad (14)$$

El cuarto término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\varepsilon}{K} v_z(x, y, t) dx = \frac{\varepsilon}{K} \int_0^a \phi_n(x) v_z(x, y, t) dx = \frac{\varepsilon}{K} v_n(y, t) \quad (15)$$

El quinto término,

$$\frac{\rho \varepsilon}{\mu} \int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial v_z(x, y, t)}{\partial t} dx = \frac{\rho \varepsilon}{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^a \phi_n(x) v_z(x, y, t) dx = \frac{\rho \varepsilon}{\mu} \frac{\partial v_n(y, t)}{\partial t} \quad (16)$$

Reemplazando las ecuaciones (12), (13), (14), (15) y (16) en (11), y reordenando,

$$\frac{\partial^2 v_n(y, t)}{\partial y^2} = \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) v_n(y, t) - a_n + \frac{\rho \varepsilon}{\mu} \frac{\partial v_n(y, t)}{\partial t} \quad (17)$$

Luego, se define,

$$\frac{d^2 \psi_m}{dy^2} = -\sigma_m \psi_m \quad (18)$$

En que $\psi_m(y)$ corresponde a una autofunción ortogonal de Fourier (asociada a v_z) y σ_m es una constante.

Las condiciones de contorno corresponden a,

$$y = 0 \quad \psi_m = 0$$

$$y = b \quad \psi_m = 0$$

La solución de la ecuación (18), de forma análoga a las ecuaciones (9) y (10), corresponde a,

$$\psi_m = \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \quad (19)$$

$$\sigma_m = \frac{m^2 \pi^2}{b^2} \quad (20)$$

Multiplicando (17) por ψ_m e integrando en el dominio de y ,

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial^2 v_n(y, t)}{\partial y^2} dy = \int_0^b \psi_m(y) \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) v_n(y, t) dy - \int_0^b \psi_m(y) a_n dy + \int_0^b \psi_m(y) \frac{\rho \varepsilon}{\mu} \frac{\partial v_n(y, t)}{\partial t} dy \quad (21)$$

Se tratará cada término de la ecuación (21) por separado.

El primer término corresponde a,

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial^2 v_n(y, t)}{\partial y^2} dy = \int_0^b v_n(y, t) \frac{\partial^2 \psi_m(y)}{\partial y^2} dy = \int_0^b v_n(y, t) \cdot -\sigma_m \psi_m(y) dy$$

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial^2 v_n(y, t)}{\partial y^2} dy = -\sigma_m \int_0^b v_n(y, t) \psi_m(y) dy = -\sigma_m v_{nm}(t) \quad (22)$$

El segundo término,

$$\int_0^b \psi_m(y) \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) v_n(y, t) dy = \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) \int_0^b \psi_m(y) v_n(y, t) dy$$

$$\int_0^b \psi_m(y) \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) v_n(y, t) dy = \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) v_{nm}(t) \quad (23)$$

El tercer término,

$$\int_0^b \psi_m(y) a_n dy = a_n \int_0^b \psi_m(y) dy = a_n \int_0^b \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{b}\right) dy = -a_n \sqrt{\frac{2}{b}} \cdot \frac{b}{m\pi} \cos\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \Big|_0^b$$

$$\int_0^b \psi_m(y) a_n dy = -a_n \sqrt{\frac{2}{b}} \cdot \frac{b}{m\pi} (\cos(m\pi) - 1) = a_n \frac{\sqrt{2b}}{m\pi} (1 - (-1)^m)$$

$$\int_0^b \psi_m(y) a_n dy = \frac{\varepsilon \Delta P \sqrt{2a} \sqrt{2b}}{\mu L n\pi m\pi} (1 - (-1)^n)(1 - (-1)^m) = a_{nm} \quad (24)$$

El cuarto término,

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\rho\varepsilon \partial v_n(y,t)}{\mu \partial t} dy = \frac{\rho\varepsilon \partial}{\mu \partial t} \int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial v_n(y,t)}{\partial t} dy = \frac{\rho\varepsilon \partial v_{nm}(t)}{\mu \partial t} \quad (25)$$

Reemplazando las ecuaciones (22), (23), (24) y (25) en (21),

$$-\sigma_m v_{nm}(t) = \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K} \right) v_{nm} - a_{nm} + \frac{\rho\varepsilon \partial v_{nm}(t)}{\mu \partial t}$$

$$\frac{\partial v_{nm}(t)}{\partial t} + \frac{\mu}{\rho\varepsilon} \left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K} \right) v_{nm}(t) = \frac{\mu}{\rho\varepsilon} a_{nm} \quad (26)$$

La ecuación (26) corresponde a una ecuación diferencial ordinaria de primer orden lineal, cuyo factor integrante corresponde a,

$$FI = \exp\left(\int \frac{\mu}{\rho\varepsilon} \left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K} \right) dt\right) = \exp\left(\frac{\mu}{\rho\varepsilon} \left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K} \right) t\right)$$

Por lo tanto,

$$v_{nm}(t) \exp\left(\frac{\mu}{\rho\varepsilon} \left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K} \right) t\right) = \int \frac{\mu}{\rho\varepsilon} a_{nm} \exp\left(\frac{\mu}{\rho\varepsilon} \left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K} \right) t\right) dt + C$$

$$v_{nm}(t) \exp\left(\frac{\mu}{\rho\varepsilon} \left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K} \right) t\right) = \frac{a_{nm} \exp\left(\frac{\mu}{\rho\varepsilon} \left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K} \right) t\right)}{\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}} + C$$

$$v_{nm}(t) = \frac{a_{nm}}{\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}} + C \exp\left(-\frac{\mu}{\rho\varepsilon} \left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K} \right) t\right)$$

En $t = 0$

$$v_{nm}(0) = \lim_{t \rightarrow 0} \int_0^b \int_0^a v(x, y, t) \phi_n(x) \psi_m(y) dx dy = 0$$

Reemplazando en ecuación (26),

$$0 = \frac{a_{nm}}{\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}} + C \exp\left(-\frac{\mu}{\rho\varepsilon}\left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}\right) \cdot 0\right) \rightarrow C = -\frac{a_{nm}}{\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}}$$

Por lo tanto,

$$v_{nm} = \frac{a_{nm} \left(1 - \exp\left(-\frac{\mu}{\rho\varepsilon}\left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}\right)t\right)\right)}{\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (27)$$

Finalmente,

$$v_z(x, y, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} v_{nm} \phi_n(x) \psi_m(y) \quad (28)$$

$$v_z(x, y, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{a_{nm} \left(1 - \exp\left(-\frac{\mu}{\rho\varepsilon}\left(\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}\right)t\right)\right)}{\lambda_n + \sigma_m + \frac{\varepsilon}{K}} \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \quad (29)$$

Reemplazando resultados anteriores en (29), se obtiene finalmente,

$$v_z = \frac{4\Delta P \varepsilon}{\pi^4 \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n) \cdot (1 - (-1)^m)}{nm \left(\left(\frac{n}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K\pi^2}\right)} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\mu\pi^2}{\rho\varepsilon} \left(\left(\frac{n}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K\pi^2}\right)t\right)\right) \quad (30)$$

Resolución mediante método numérico

Se discretizará la EDP (6), mediante el método ADI (Alternating Direction Implicit), el cual consiste en dos pasos:

Paso 1:

$$\frac{v_{i-1,j}^{n+1/2} - 2v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i+1,j}^{n+1/2}}{(\Delta x)^2} + \frac{v_{i,j-1}^n - 2v_{i,j}^n + v_{i,j+1}^n}{(\Delta y)^2} = -\alpha + \frac{\varepsilon \cdot v_{i,j}^n}{K} + \frac{\rho\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{v_{i,j}^{n+1/2} - v_{i,j}^n}{\Delta t/2}$$

Paso 2:

$$\frac{v_{i-1,j}^{n+1/2} - 2v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i+1,j}^{n+1/2}}{(\Delta x)^2} + \frac{v_{i,j-1}^{n+1} - 2v_{i,j}^{n+1} + v_{i,j+1}^{n+1}}{(\Delta y)^2} = -\alpha + \frac{\varepsilon \cdot v_{i,j}^{n+1/2}}{K} + \frac{\rho\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{v_{i,j}^{n+1} - v_{i,j}^{n+1/2}}{\Delta t/2}$$

En que i denota un punto en el eje x y j denota un punto en el eje y , y n un punto de t . Se ha omitido el subíndice z para simplificar la nomenclatura. Además,

$$\alpha = \frac{\varepsilon\Delta P}{\mu L}$$

Reordenando las dos ecuaciones anteriores,

$$\frac{\mu\Delta t}{2\rho\varepsilon(\Delta x)^2}(v_{i-1,j}^{n+1/2} - 2v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i+1,j}^{n+1/2}) + \frac{\mu\Delta t}{2\rho\varepsilon(\Delta y)^2}(v_{i,j-1}^n - 2v_{i,j}^n + v_{i,j+1}^n) = \frac{-\alpha\mu\Delta t}{2\rho\varepsilon} + \frac{\mu\Delta t \cdot v_{i,j}^n}{2K\rho} + v_{i,j}^{n+1/2} - v_{i,j}^n$$

$$\frac{\mu\Delta t}{2\rho\varepsilon(\Delta x)^2}(v_{i-1,j}^{n+1/2} - 2v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i+1,j}^{n+1/2}) + \frac{\mu\Delta t}{2\rho\varepsilon(\Delta y)^2}(v_{i,j-1}^{n+1} - 2v_{i,j}^{n+1} + v_{i,j+1}^{n+1}) = \frac{-\alpha\mu\Delta t}{2\rho\varepsilon} + \frac{\mu\Delta t \cdot v_{i,j}^{n+1/2}}{2K\rho} + v_{i,j}^{n+1} - v_{i,j}^{n+1/2}$$

Definiendo nuevos parámetros,

$$r_x = \frac{\mu\Delta t}{\rho\varepsilon(\Delta x)^2} \quad r_y = \frac{\mu\Delta t}{\rho\varepsilon(\Delta y)^2} \quad \beta = \frac{\alpha\mu\Delta t}{\rho\varepsilon} \quad \gamma = \frac{\mu\Delta t}{2K\rho}$$

$$\frac{r_x}{2}(v_{i-1,j}^{n+1/2} - 2v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i+1,j}^{n+1/2}) + \frac{r_y}{2}(v_{i,j-1}^n - 2v_{i,j}^n + v_{i,j+1}^n) = \frac{-\beta}{2} + \gamma v_{i,j}^n + v_{i,j}^{n+1/2} - v_{i,j}^n$$

$$\frac{r_x}{2}(v_{i-1,j}^{n+1/2} - 2v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i+1,j}^{n+1/2}) + \frac{r_y}{2}(v_{i,j-1}^{n+1} - 2v_{i,j}^{n+1} + v_{i,j+1}^{n+1}) = \frac{-\beta}{2} + \gamma v_{i,j}^{n+1/2} + v_{i,j}^{n+1} - v_{i,j}^{n+1/2}$$

Reordenando nuevamente estas dos ecuaciones,

$$-r_x v_{i-1,j}^{n+1/2} + 2(1+r_x)v_{i,j}^{n+1/2} - r_x v_{i+1,j}^{n+1/2} = r_y v_{i,j-1}^n + 2(1-r_y-\gamma)v_{i,j}^n + r_y v_{i,j+1}^n + \beta$$

$$-r_y v_{i,j-1}^{n+1} + 2(1+r_y)v_{i,j}^{n+1} - r_y v_{i,j+1}^{n+1} = r_x v_{i-1,j}^{n+1/2} + 2(1-r_x-\gamma)v_{i,j}^{n+1/2} + r_x v_{i+1,j}^{n+1/2} + \beta$$

Definiendo nuevos parámetros,

$$\begin{aligned} p_x &= 2(1+r_x) & p_y &= 2(1+r_y) \\ q_x &= 2(1-r_x-\gamma) & q_y &= 2(1-r_y-\gamma) \end{aligned}$$

$$-r_x v_{i-1,j}^{n+1/2} + p_x v_{i,j}^{n+1/2} - r_x v_{i+1,j}^{n+1/2} = r_y v_{i,j-1}^n + q_y v_{i,j}^n + r_y v_{i,j+1}^n + \beta \quad (31)$$

$$-r_y v_{i,j-1}^{n+1} + p_y v_{i,j}^{n+1} - r_y v_{i,j+1}^{n+1} = r_x v_{i-1,j}^{n+1/2} + q_x v_{i,j}^{n+1/2} + r_x v_{i+1,j}^{n+1/2} + \beta \quad (32)$$

Se considerará que el dominio de x es [0, 0.45] (mm), y el de y [0, 0.15] (mm),

Como ejemplo de cálculo, se analizarán 11 puntos de cada eje. Así,

$$\begin{aligned} i = 1 & \quad x_1 = 0,0 & j = 1 & \quad y_1 = 0,0 \\ i = 2 & \quad x_2 = 0,045 & j = 2 & \quad y_2 = 0,015 \end{aligned}$$

$i = 3$	$x_3 = 0,090$	$j = 3$	$y_3 = 0,030$
$i = 4$	$x_4 = 0,135$	$j = 4$	$y_4 = 0,045$
$i = 5$	$x_5 = 0,180$	$j = 5$	$y_5 = 0,060$
$i = 6$	$x_6 = 0,225$	$j = 6$	$y_6 = 0,075$
$i = 7$	$x_7 = 0,270$	$j = 7$	$y_7 = 0,090$
$i = 8$	$x_8 = 0,315$	$j = 8$	$y_8 = 0,105$
$i = 9$	$x_9 = 0,360$	$j = 9$	$y_9 = 0,120$
$i = 10$	$x_{10} = 0,405$	$j = 10$	$y_{10} = 0,135$
$i = 11$	$x_{11} = 0,450$	$j = 11$	$y_{11} = 0,150$

En $i = 1$ e $i = 11$ ($\forall j$), $y_j = 1$ $y_j = 11$ ($\forall i$) se cumple que $v = 0$; por lo que se omiten como incógnitas en los sistemas de ecuaciones.

- **Paso 1**

Para $j = 2$

$$\begin{aligned}
i = 2 & \quad 0 + p_x v_{2,2}^{n+1/2} - r_x v_{3,2}^{n+1/2} = r_y v_{2,1}^n + q_y v_{2,2}^n + r_y v_{2,3}^n + \beta \\
i = 3 & \quad -r_x v_{2,2}^{n+1/2} + p_x v_{3,2}^{n+1/2} - r_x v_{4,2}^{n+1/2} = r_y v_{3,1}^n + q_y v_{3,2}^n + r_y v_{3,3}^n + \beta \\
i = 4 & \quad -r_x v_{3,2}^{n+1/2} + p_x v_{4,2}^{n+1/2} - r_x v_{5,2}^{n+1/2} = r_y v_{4,1}^n + q_y v_{4,2}^n + r_y v_{4,3}^n + \beta \\
i = 5 & \quad -r_x v_{4,2}^{n+1/2} + p_x v_{5,2}^{n+1/2} - r_x v_{6,2}^{n+1/2} = r_y v_{5,1}^n + q_y v_{5,2}^n + r_y v_{5,3}^n + \beta \\
i = 6 & \quad -r_x v_{5,2}^{n+1/2} + p_x v_{6,2}^{n+1/2} - r_x v_{7,2}^{n+1/2} = r_y v_{6,1}^n + q_y v_{6,2}^n + r_y v_{6,3}^n + \beta \\
i = 7 & \quad -r_x v_{6,2}^{n+1/2} + p_x v_{7,2}^{n+1/2} - r_x v_{8,2}^{n+1/2} = r_y v_{7,1}^n + q_y v_{7,2}^n + r_y v_{7,3}^n + \beta \\
i = 8 & \quad -r_x v_{7,2}^{n+1/2} + p_x v_{8,2}^{n+1/2} - r_x v_{9,2}^{n+1/2} = r_y v_{8,1}^n + q_y v_{8,2}^n + r_y v_{8,3}^n + \beta \\
i = 9 & \quad -r_x v_{8,2}^{n+1/2} + p_x v_{9,2}^{n+1/2} - r_x v_{10,2}^{n+1/2} = r_y v_{9,1}^n + q_y v_{9,2}^n + r_y v_{9,3}^n + \beta \\
i = 10 & \quad -r_x v_{9,2}^{n+1/2} + p_x v_{10,2}^{n+1/2} - 0 = r_y v_{10,1}^n + q_y v_{10,2}^n + r_y v_{10,3}^n + \beta
\end{aligned}$$

Realizando el mismo procedimiento para $j = 3: 10$, se obtiene de forma matricial,

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_x \mathbf{v}_j^{n+1/2} &= r_y \mathbf{v}_{j-1}^n + q_y \mathbf{v}_j^n + r_y \mathbf{v}_{j+1}^n + \beta \mathbf{I} \\
\mathbf{v}_j^{n+1/2} &= \mathbf{A}_x^{-1} (r_y \mathbf{v}_{j-1}^n + q_y \mathbf{v}_j^n + r_y \mathbf{v}_{j+1}^n + \beta \mathbf{I}) \quad (33)
\end{aligned}$$

Si se considera que $\Delta x = 0,045(mm)$, $\Delta y = 0,015(mm)$, $\Delta t = 10^{-6}(s)$, $L = 50(mm)$, $\Delta P = 1(Pa)$, una viscosidad de $2,22 \cdot 10^{-5}(Pa \cdot s)$ y densidad de

0,2426(kg/m³) para la mezcla H₂/CO₂ = 4 a 250°C, una porosidad de 1,0 y una permeabilidad → ∞; entonces, **A_x**, una matriz 9x9, corresponde a,

A_x =

$$\begin{array}{cccccccccc}
 2.0904 & -0.0452 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -0.0452 & 2.0904 & -0.0452 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -0.0452 & 2.0904 & -0.0452 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -0.0452 & 2.0904 & -0.0452 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -0.0452 & 2.0904 & -0.0452 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0452 & 2.0904 & -0.0452 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0452 & 2.0904 & -0.0452 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0452 & 2.0904 & -0.0452 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0452 & 2.0904 & -0.0452 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0452 & 2.0904
 \end{array}$$

v_{j-1}, **v_j** y **v_{j+1}** corresponden a los vectores velocidad 9x1 e **I** es el vector unitario 9x1.

$$\mathbf{v}_{j-1} = \begin{pmatrix} v_{2,j-1} \\ v_{3,j-1} \\ v_{4,j-1} \\ v_{5,j-1} \\ v_{6,j-1} \\ v_{7,j-1} \\ v_{8,j-1} \\ v_{9,j-1} \\ v_{10,j-1} \end{pmatrix} \quad \mathbf{v}_j = \begin{pmatrix} v_{2,j} \\ v_{3,j} \\ v_{4,j} \\ v_{5,j} \\ v_{6,j} \\ v_{7,j} \\ v_{8,j} \\ v_{9,j} \\ v_{10,j} \end{pmatrix} \quad \mathbf{v}_{j+1} = \begin{pmatrix} v_{2,j+1} \\ v_{3,j+1} \\ v_{4,j+1} \\ v_{5,j+1} \\ v_{6,j+1} \\ v_{7,j+1} \\ v_{8,j+1} \\ v_{9,j+1} \\ v_{10,j+1} \end{pmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

La matriz **A_x** tiene elementos que se repiten de forma periódica, por lo que es posible generalizar dicho método para matrices de orden superior.

Con lo anterior, se calculan las velocidades en el medio intervalo siguiente de tiempo ($n + 1/2$). Para determinar las velocidades en el intervalo completo de tiempo ($n + 1$), se prosigue con el paso 2.

- **Paso 2**

Para $i = 2$

$$\begin{array}{l}
 j = 2 \quad 0 + p_y v_{2,2}^{n+1} - r_y v_{2,3}^{n+1} = r_x v_{1,2}^{n+1/2} + q_x v_{2,2}^{n+1/2} + r_x v_{3,2}^{n+1/2} + \beta \\
 j = 3 \quad -r_y v_{2,2}^{n+1} + p_y v_{2,3}^{n+1} - r_y v_{2,4}^{n+1} = r_x v_{1,3}^{n+1/2} + q_x v_{2,3}^{n+1/2} + r_x v_{3,3}^{n+1/2} + \beta \\
 j = 4 \quad -r_y v_{2,3}^{n+1} + p_y v_{2,4}^{n+1} - r_y v_{2,5}^{n+1} = r_x v_{1,4}^{n+1/2} + q_x v_{2,4}^{n+1/2} + r_x v_{3,4}^{n+1/2} + \beta \\
 j = 5 \quad -r_y v_{2,4}^{n+1} + p_y v_{2,5}^{n+1} - r_y v_{2,6}^{n+1} = r_x v_{1,5}^{n+1/2} + q_x v_{2,5}^{n+1/2} + r_x v_{3,5}^{n+1/2} + \beta \\
 j = 6 \quad -r_y v_{2,5}^{n+1} + p_y v_{2,6}^{n+1} - r_y v_{2,7}^{n+1} = r_x v_{1,6}^{n+1/2} + q_x v_{2,6}^{n+1/2} + r_x v_{3,6}^{n+1/2} + \beta \\
 j = 7 \quad -r_y v_{2,6}^{n+1} + p_y v_{2,7}^{n+1} - r_y v_{2,8}^{n+1} = r_x v_{1,7}^{n+1/2} + q_x v_{2,7}^{n+1/2} + r_x v_{3,7}^{n+1/2} + \beta
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
j = 8 & \quad -r_y v_{2,7}^{n+1} + p_y v_{2,8}^{n+1} - r_y v_{2,9}^{n+1} = r_x v_{1,8}^{n+1/2} + q_x v_{2,8}^{n+1/2} + r_x v_{3,8}^{n+1/2} + \beta \\
j = 9 & \quad -r_y v_{2,8}^{n+1} + p_y v_{2,9}^{n+1} - r_y v_{2,10}^{n+1} = r_x v_{1,9}^{n+1/2} + q_x v_{2,9}^{n+1/2} + r_x v_{3,9}^{n+1/2} + \beta \\
j = 10 & \quad -r_y v_{2,9}^{n+1} + p_y v_{2,10}^{n+1} - 0 = r_x v_{1,10}^{n+1/2} + q_x v_{2,10}^{n+1/2} + r_x v_{3,10}^{n+1/2} + \beta
\end{aligned}$$

Realizando el mismo procedimiento para $i = 3: 10$, se obtiene de forma matricial,

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_y \mathbf{v}_i^{n+1} &= r_x \mathbf{v}_{i-1}^{n+1/2} + q_x \mathbf{v}_i^{n+1/2} + r_x \mathbf{v}_{i+1}^{n+1/2} + \beta \mathbf{I} \\
\mathbf{v}_i^{n+1} &= \mathbf{A}_y^{-1} (r_x \mathbf{v}_{i-1}^{n+1/2} + q_x \mathbf{v}_i^{n+1/2} + r_x \mathbf{v}_{i+1}^{n+1/2} + \beta \mathbf{I}) \quad (34)
\end{aligned}$$

La matriz \mathbf{A}_y , de 9×9 , corresponde a:

$\mathbf{A}_y =$

$$\begin{array}{cccccccccc}
2.8134 & -0.4067 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-0.4067 & 2.8134 & -0.4067 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -0.4067 & 2.8134 & -0.4067 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -0.4067 & 2.8134 & -0.4067 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -0.4067 & 2.8134 & -0.4067 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -0.4067 & 2.8134 & -0.4067 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.4067 & 2.8134 & -0.4067 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.4067 & 2.8134 & -0.4067 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.4067 & 2.8134 & -0.4067 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.4067 & 2.8134
\end{array}$$

\mathbf{v}_{i-1} , \mathbf{v}_i y \mathbf{v}_{i+1} corresponden a los vectores velocidad 9×1 e \mathbf{I} es el vector unitario 9×1 .

$$\mathbf{v}_{i-1} = \begin{pmatrix} v_{i-1,2} \\ v_{i-1,3} \\ v_{i-1,4} \\ v_{i-1,5} \\ v_{i-1,6} \\ v_{i-1,7} \\ v_{i-1,8} \\ v_{i-1,9} \\ v_{i-1,10} \end{pmatrix} \quad \mathbf{v}_i = \begin{pmatrix} v_{i,2} \\ v_{i,3} \\ v_{i,4} \\ v_{i,5} \\ v_{i,6} \\ v_{i,7} \\ v_{i,8} \\ v_{i,9} \\ v_{i,10} \end{pmatrix} \quad \mathbf{v}_{i+1} = \begin{pmatrix} v_{i+1,2} \\ v_{i+1,3} \\ v_{i+1,4} \\ v_{i+1,5} \\ v_{i+1,6} \\ v_{i+1,7} \\ v_{i+1,8} \\ v_{i+1,9} \\ v_{i+1,10} \end{pmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

La matriz \mathbf{A}_y tiene elementos que se repiten de forma periódica, por lo que es posible generalizar dicho método para matrices de orden superior.

En particular, para $n = 1$ ($t = 0$ s) se cumple que $v_z = 0$. Para $n > 1$, v_z se determina a partir de los pasos 1 y 2.

La resolución se realiza utilizando el programa Matlab 2018.

Anexo B.1.2 Balance de momentum en estado estacionario

Tratamiento inicial

El balance de momentum estacionario que considera que los canales internos del microreactor corresponden a sólo una zona catalítica está dado por la ecuación diferencial parcial (35) [Karakaya & Avci, 2011].

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) - \frac{dP}{dz} - \frac{\mu}{K} v_z = 0 \quad (35)$$

Con las siguientes condiciones de contorno,

$$v_z = 0 \quad x = 0 \quad \forall y, z \quad (a)$$

$$v_z = 0 \quad x = a \quad \forall y, z \quad (b)$$

$$v_z = 0 \quad y = 0 \quad \forall x, z \quad (c)$$

$$v_z = 0 \quad y = b \quad \forall x, z \quad (d)$$

$$P = P_0 \quad z = 0 \quad \forall x, y \quad (e)$$

$$P = P_L \quad z = L \quad \forall x, y \quad (f)$$

Reordenando la ecuación (35),

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} = \frac{\varepsilon}{\mu} \frac{dP}{dz} + \frac{\varepsilon}{K} v_z \quad (36)$$

Considerando las condiciones de contorno de presión (e), (f),

$$\varphi = \frac{dP}{dz} = \frac{P_L - P_0}{L} = -\frac{\Delta P}{L} \quad (37)$$

Reemplazando la ecuación (37) en (36) se obtiene el balance dado por la ecuación (38).

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} = -\frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} + \frac{\varepsilon}{K} v_z \quad (38)$$

La ecuación (38) se resolverá mediante método analítico, de modo similar al Anexo B.1.1 Se obtendrá un modelo de velocidad expresado en sumatorio simple.

Resolución mediante método analítico

El operador diferencial asociado a la transformación de Fourier corresponde a,

$$\frac{d^2 \phi_n}{dx^2} = -\lambda_n \phi_n \quad (39)$$

Con las siguientes condiciones de contorno,

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad \phi_n = 0 \\ x = a & \quad \phi_n = 0 \end{aligned}$$

Se obtiene,

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (40) \quad y \quad \lambda_n = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \quad (41)$$

Multiplicando el balance de momentum dado por la ecuación (38) por ϕ_n e integrando en el dominio de x ,

$$\int_0^a \phi_n \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} dx + \int_0^a \phi_n \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} dx = - \int_0^a \phi_n \frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} dx + \int_0^a \phi_n \frac{\varepsilon}{K} v_z dx \quad (42)$$

Se tratará cada término de la ecuación (42) por separado.

El primer término corresponde a,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 v_z(x, y)}{\partial x^2} dx = \int_0^a v_z(x, y) \frac{\partial^2 \phi_n(x)}{\partial x^2} dx = -\lambda_n \cdot v_n(y) \quad (43)$$

El segundo término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 v_z(x, y)}{\partial y^2} dx = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \int_0^a \phi_n(x) v_z(x, y) dx = \frac{\partial^2 v_n(y)}{\partial y^2} \quad (44)$$

El tercer término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} dx = \frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} \int_0^a \phi_n(x) dx = \frac{\varepsilon \Delta P \sqrt{2a}}{\mu L n\pi} (1 - (-1)^n) = a_n \quad (45)$$

El cuarto término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\varepsilon}{K} v_z(x, y) dx = \frac{\varepsilon}{K} \int_0^a \phi_n(x) v_z(x, y) dx = \frac{\varepsilon}{K} v_n(y) \quad (46)$$

Reemplazando las ecuaciones (43), (44), (45) y (46) en (42), y reordenando.

$$\frac{\partial^2 v_n(y)}{\partial y^2} - \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) v_n(y) = -a_n \quad (47)$$

Resolviendo la ecuación característica homogénea,

$$m^2 - \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) = 0 \quad \rightarrow \quad m = \pm \sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}$$

Así, la solución homogénea general de (47) corresponde a,

$$v_{n,hom} = C_1 \exp\left(y \sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + C_2 \exp\left(-y \sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)$$

La solución particular es de la forma,

$$v_{n,part} = A$$

Reemplazando esta última ecuación en (47) se obtiene que,

$$0 - \left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right) A = -a_n \quad \rightarrow \quad A = \frac{a_n}{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}$$

Por lo tanto, la solución general de (47) corresponde a,

$$v_n = v_{n,hom} + v_{n,part} = C_1 \exp\left(y \sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + C_2 \exp\left(-y \sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + \frac{a_n}{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)} \quad (48)$$

En que las condiciones de contorno se calculan según,

$$v_n(0) = \lim_{y \rightarrow 0} \int_0^a v(x, y) \phi_n(x) dx = \int_0^a \lim_{y \rightarrow 0} v(x, y) \phi_n(x) dx = 0$$

$$v_n(b) = \lim_{y \rightarrow b} \int_0^a v(x, y) \phi_n(x) dx = \int_0^a \lim_{y \rightarrow b} v(x, y) \phi_n(x) dx = 0$$

Reemplazando estos dos resultados en la ecuación (48),

$$0 = C_1 \exp(0) + C_2 \exp(0) + \frac{a_n}{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}$$

$$0 = C_1 \exp\left(b \sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + C_2 \exp\left(-b \sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + \frac{a_n}{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}$$

Resolviendo simultáneamente ambas ecuaciones se obtiene,

$$C_1 = \frac{a_n \varepsilon}{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)} \left(\frac{\exp\left(-b\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) - 1}{\exp\left(b\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) - \exp\left(-b\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)} \right)$$

$$C_2 = \frac{a_n}{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)} \left(\frac{1 - \exp\left(b\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)}{\exp\left(b\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) - \exp\left(-b\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)} \right)$$

Reemplazando C_1 y C_2 en la ecuación (48) y reordenando, se obtiene,

$$v_n(y) = \frac{a_n}{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)} \left(1 - \frac{\sinh\left(y\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + \sinh\left((b-y)\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)}{\sinh\left(b\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)} \right) \quad (49)$$

Así,

$$v_z = \sum_{n=1}^{\infty} v_n(y) \phi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)} \left(1 - \frac{\sinh\left(y\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + \sinh\left((b-y)\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)}{\sinh\left(b\sqrt{\left(\lambda_n + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)} \right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (50)$$

Reemplazando las expresiones de λ_n (ecuación (41)) y a_n (ecuación (45)) en la ecuación (50) se obtiene finalmente la expresión analítica de la velocidad estacionaria del gas en la zona catalítica en el microcanal de sección transversal rectangular.

$$v_z = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}\right)} \left(1 - \frac{\sinh\left(y\sqrt{\left(\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + \sinh\left((b-y)\sqrt{\left(\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)}{\sinh\left(b\sqrt{\left(\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)} \right) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (51)$$

De manera análoga, se obtiene la ecuación (52)

$$v_z = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}\right)} \left(1 - \frac{\sinh\left(x\sqrt{\left(\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right) + \sinh\left((a-x)\sqrt{\left(\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)}{\sinh\left(a\sqrt{\left(\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}\right)}\right)} \right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \quad (52)$$

Determinación de caída de presión y modelo alternativo

El flujo volumétrico se relaciona con la velocidad según la ecuación (53).

$$\frac{F}{N} = \iint v_z dA = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \int_0^a \int_0^b \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(y \alpha_n) + \sinh((b-y) \alpha_n)}{\sinh(b \alpha_n)} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n \pi x}{a} \right) dy dx \quad (53)$$

En que α_n está dado por la ecuación (54).

$$\alpha_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (54)$$

$$\frac{F}{N} = -\frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(y - \frac{\cosh(y \alpha_n) - \cosh((b-y) \alpha_n)}{\alpha_n \sinh(b \alpha_n)} \right) \Bigg|_0^b \frac{a}{n \pi} \cos \left(\frac{n \pi x}{a} \right) \Bigg|_0^a$$

$$\frac{F}{N} = \frac{2\Delta P \varepsilon ab}{\pi^2 \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n \alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b \alpha_n))}{b \alpha_n \sinh(b \alpha_n)} \right) \quad (55)$$

Se define ψ según la ecuación (56), que corresponde a una constante para una determinada configuración (porosidad, permeabilidad, y ancho y alto de microcanal).

$$\psi = \frac{ab}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n \alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b \alpha_n))}{b \alpha_n \sinh(b \alpha_n)} \right) \quad (56)$$

Despejando ΔP .

$$\Delta P = \frac{\pi \mu L F}{2 \varepsilon \psi N} \quad (57)$$

Así, al reemplazar la ecuación (57) en la ecuación (52) se obtiene la ecuación (58),

$$v_z = \frac{F}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(y \alpha_n) + \sinh((b-y) \alpha_n)}{\sinh(b \alpha_n)} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n \pi x}{a} \right) \quad (58)$$

En que α_n está dado por la ecuación (54).

Anexo B.2 Modelación de velocidad en zonas combinadas

Anexo B.2.1 Planteamiento y resolución en zona catalítica

El balance de momentum en la zona catalítica está dado por la ecuación (59) [Karakaya & Avci, 2011].

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_{z1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z1}}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu}{K} v_{z1} \quad (59)$$

Con las siguientes condiciones de borde,

$$x = 0 \quad \forall y, z \quad v_{z1} = 0 \quad (a)$$

$$x = a \quad \forall y, z \quad v_{z1} = 0 \quad (b)$$

$$y = 0 \quad \forall x, z \quad v_{z1} = 0 \quad (c)$$

$$y = b \quad \forall x, z \quad v_{z1} = 0 \quad (d)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad P = P_0 \quad (e)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad P = P_L \quad (f)$$

En que a y b corresponden al ancho y alto total del microcanal.

El procedimiento de resolución de la ecuación (59) es idéntico al del anexo B.1.2, ya que corresponde al mismo balance y condiciones de contorno. La solución está dada por la ecuación (60).

$$v_{z1} = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K} \right)} \left(1 - \frac{\sinh \left(y \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right) + \sinh \left((b - y) \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right)}{\sinh \left(b \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (60)$$

Es posible definir un parámetro α_n dado por la ecuación (61).

$$\alpha_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (61)$$

Luego, la ecuación (60) se transforma en ecuación (62).

$$v_{z1} = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n (b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (62)$$

Anexo B.2.2 Planteamiento y resolución en zona hueca

General

La velocidad v_{z2} en la zona hueca está dada a partir de la ecuación (63).

$$v_{z2} = v_{z2a} + v_{z2b} \quad (63)$$

Determinación de v_{z2a}

v_{z2a} satisface el balance de momentum del gas en la zona hueca.

$$\mu \left(\frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} = \varphi = -\frac{\Delta P}{L} \quad (64)$$

Con las siguientes condiciones de borde,

$$x = c \quad \forall y, z \quad v_{z2a} = 0 \quad (a)$$

$$x = a - c \quad \forall y, z \quad v_{z2a} = 0 \quad (b)$$

$$y = c \quad \forall x, z \quad v_{z2a} = 0 \quad (c)$$

$$y = b \quad \forall x, z \quad v_{z2a} = 0 \quad (d)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad P = P_0 \quad (e)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad P = P_L \quad (f)$$

Reordenando la ecuación (64)

$$\frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial y^2} = -\frac{\Delta P}{\mu L} \quad (65)$$

Si se definen las variables auxiliares x' y y' , según las ecuaciones (66) y (67), respectivamente,

$$x' = x - c \quad (66)$$

$$y' = y - c \quad (67)$$

La ecuación (65) se transforma en (68),

$$\frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial y'^2} = -\frac{\Delta P}{\mu L} \quad (68)$$

El operador diferencial asociado a la transformación de Fourier corresponde a,

$$\frac{d^2 \phi_n}{dx'^2} = -\lambda_n \phi_n \quad (69)$$

Con las siguientes condiciones de contorno,

$$\begin{aligned}x' = 0 & \quad \phi_n = 0 \\x' = a - 2c & \quad \phi_n = 0\end{aligned}$$

Se obtiene,

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a-2c}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x'}{a-2c}\right) \quad (70) \quad y \quad \lambda_n = \frac{n^2\pi^2}{(a-2c)^2} \quad (71)$$

Multiplicando el balance de momentum dado por la ecuación (68) por ϕ_n e integrando en el dominio de x' ,

$$\int_0^{a-2c} \phi_n \frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial x'^2} dx' + \int_0^{a-2c} \phi_n \frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial y'^2} dx' = - \int_0^{a-2c} \phi_n \frac{\Delta P}{\mu L} dx' \quad (72)$$

Se tratará cada término de la ecuación (72) por separado.

El primer término corresponde a,

$$\int_0^{a-2c} \phi_n(x') \frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial x'^2} dx' = \int_0^{a-2c} v_{z2a} \frac{\partial^2 \phi_n(x')}{\partial x'^2} dx' = -\lambda_n \cdot v_n(y') \quad (73)$$

El segundo término,

$$\int_0^{a-2c} \phi_n(x') \frac{\partial^2 v_{z2a}}{\partial y'^2} dx' = \frac{\partial^2}{\partial y'^2} \int_0^{a-2c} \phi_n(x') dx' = \frac{\partial^2 v_n(y')}{\partial y'^2} \quad (74)$$

El tercer término,

$$\int_0^{a-2c} \phi_n(x') \frac{\Delta P}{\mu L} dx' = \frac{\Delta P}{\mu L} \int_0^{a-2c} \phi_n(x') dx' = \frac{\Delta P \sqrt{2(a-2c)}}{\mu L n\pi} (1 - (-1)^n) = a_n \quad (75)$$

Reemplazando las ecuaciones (73), (74) y (75) en (72), y reordenando.

$$\frac{\partial^2 v_n(y')}{\partial y'^2} - \lambda_n v_n(y') = -a_n \quad (76)$$

Resolviendo la ecuación característica homogénea.,

$$m^2 - \lambda_n = 0 \quad \rightarrow \quad m = \pm\sqrt{\lambda_n}$$

Por lo que la solución homogénea general de (76) corresponde a,

$$v_{n,hom} = C_1 \exp(y' \sqrt{\lambda_n}) + C_2 \exp(-y' \sqrt{\lambda_n})$$

La solución particular es de la forma,

$$v_{n,part} = A$$

Reemplazando ésta última ecuación en (76) se obtiene que,

$$0 - \lambda_n A = -a_n \quad \rightarrow \quad A = \frac{a_n}{\lambda_n}$$

Por lo tanto, la solución general de (76) corresponde a,

$$v_n = v_{n,hom} + v_{n,part} = C_1 \exp(y' \sqrt{\lambda_n}) + C_2 \exp(-y' \sqrt{\lambda_n}) + \frac{a_n}{\lambda_n} \quad (77)$$

En que las condiciones de contorno se calculan según,

$$v_n(y' = 0) = \lim_{y' \rightarrow 0} \int_0^{a-2c} v \phi_n(x') dx' = \int_0^{a-2c} \lim_{y' \rightarrow 0} v \phi_n(x') dx' = 0$$

$$v_n(y' = b - c) = \lim_{y' \rightarrow b-2c} \int_0^{a-2c} v \phi_n(x') dx' = \int_0^{a-2c} \lim_{y' \rightarrow b-2c} v \phi_n(x') dx' = 0$$

Reemplazando estos dos resultados en la ecuación (77),

$$0 = C_1 \exp(0) + C_2 \exp(0) + \frac{a_n}{\lambda_n}$$

$$0 = C_1 \exp((b - c) \sqrt{\lambda_n}) + C_2 \exp(-(b - c) \sqrt{\lambda_n}) + \frac{a_n}{\lambda_n}$$

Resolviendo simultáneamente ambas ecuaciones se obtiene,

$$C_1 = \frac{a_n}{\lambda_n} \left(\frac{\exp(-(b - c) \sqrt{\lambda_n}) - 1}{\exp((b - c) \sqrt{\lambda_n}) - \exp(-(b - c) \sqrt{\lambda_n})} \right)$$

$$C_2 = \frac{a_n}{\lambda_n} \left(\frac{1 - \exp((b - c) \sqrt{\lambda_n})}{\exp((b - c) \sqrt{\lambda_n}) - \exp(-(b - c) \sqrt{\lambda_n})} \right)$$

Reemplazando C_1 y C_2 en la ecuación (77) y reordenando, se obtiene,

$$v_n(y) = \frac{a_n}{\lambda_n} \left(1 - \frac{\sinh(y' \sqrt{\lambda_n}) + \sinh((b - c - y') \sqrt{\lambda_n})}{\sinh((b - c) \sqrt{\lambda_n})} \right)$$

Así,

$$v_{z2a} = \sum_{n=1}^{\infty} v_n(y') \phi_n(x') = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{\lambda_n} \left(1 - \frac{\sinh(y' \sqrt{\lambda_n}) + \sinh((b-c-y') \sqrt{\lambda_n})}{\sinh((b-c) \sqrt{\lambda_n})} \right) \sqrt{\frac{2}{a-2c}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x'}{a-2c} \right) \quad (78)$$

Reemplazando las expresiones de λ_n (ecuación (71)) y a_n (ecuación (75)) en la ecuación (78) se obtiene finalmente la expresión analítica de la velocidad estacionaria del gas en la zona catalítica en el microcanal de sección transversal rectangular.

$$v_{z2a} = \frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\frac{n^2\pi^2}{(a-2c)^2} \right)} \left(1 - \frac{\sinh \left(y' \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{(a-2c)^2}} \right) + \sinh \left((b-c-y') \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{(a-2c)^2}} \right)}{\sinh \left((b-c) \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{(a-2c)^2}} \right)} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x'}{a-2c} \right) \quad (79)$$

Luego, reemplazando las ecuaciones (66) y (67) en (79), se obtiene la ecuación (80).

$$v_{z2a} = \frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\frac{n^2\pi^2}{(a-2c)^2} \right)} \left(1 - \frac{\sinh \left(\frac{n\pi(y-c)}{a-2c} \right) + \sinh \left(\frac{n\pi(b-y)}{a-2c} \right)}{\sinh \left(\frac{n\pi(b-c)}{a-2c} \right)} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi(x-c)}{a-2c} \right) \quad (80)$$

Si se define el parámetro β_n según la ecuación (81), y se reemplaza en la ecuación (80), se obtiene finalmente la ecuación (82).

$$\beta_n = \frac{n\pi}{a-2c} \quad (81)$$

$$v_{z2a} = \frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\beta_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\beta_n(y-c)) + \sinh(\beta_n(b-y))}{\sinh(\beta_n(b-c))} \right) \operatorname{sen}(\beta_n(x-c)) \quad (82)$$

Determinación de v_{z2b}

v_{z2b} corresponde al aumento de velocidad debido a la presencia lateral de gas en la zona catalítica; y se puede descomponer según,

$$v_{z2b} = v_{z2bl} - v_{z2bII} \quad (83)$$

En que v_{z2bl} satisface el balance de momentum del gas en la zona catalítica, considerando hipotéticamente que todo el interior del microcanal está lleno de catalizador.

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_{z2bl}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z2bl}}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu}{K} v_{z2bl} \quad (84)$$

Con condiciones de borde:

$$x = 0 \quad \forall y, z \quad v_{z2bl} = 0 \quad (a)$$

$$x = a \quad \forall y, z \quad v_{z2bl} = 0 \quad (b)$$

$$y = 0 \quad \forall x, z \quad v_{z2bl} = 0 \quad (c)$$

$$y = b \quad \forall x, z \quad v_{z2bl} = 0 \quad (d)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad P = P_0 \quad (e)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad P = P_L \quad (f)$$

El procedimiento de resolución de la ecuación (84) es idéntico al del anexo B.1.2, ya que corresponde al mismo balance y condiciones de contorno. La solución está dada por la ecuación (85).

$$v_{z2bl} = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \left(\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K} \right)} \left(1 - \frac{\sinh \left(y \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right) + \sinh \left((b-y) \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right)}{\sinh \left(b \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \right)} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (85)$$

Es posible definir un parámetro α_n dado por la ecuación (86).

$$\alpha_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (86)$$

Luego, la ecuación (85) se transforma en ecuación (87).

$$v_{z2bl} = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n (b-y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (87)$$

Por otro lado, v_{z2bII} satisface el balance de momentum del gas en la zona catalítica, considerando que hipotéticamente la zona hueca está llena de catalizador.

$$\frac{\mu}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v_{z2bII}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z2bII}}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu}{K} v_{z2bII} \quad (88)$$

Con condiciones de borde:

$$x = c \quad \forall y, z \quad v_{z2bII} = 0 \quad (a)$$

$$x = a - c \quad \forall y, z \quad v_{z2bII} = 0 \quad (b)$$

$$y = c \quad \forall x, z \quad v_{z2bII} = 0 \quad (c)$$

$$y = b \quad \forall x, z \quad v_{z2bII} = 0 \quad (d)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad P = P_0 \quad (e)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad P = P_L \quad (f)$$

Reordenando la ecuación (88)

$$\frac{\partial^2 v_{z2bII}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{z2bII}}{\partial y^2} = -\frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} + \frac{\varepsilon}{K} v_{z2bII} \quad (89)$$

Si se definen las variables auxiliares x' y y' , según las ecuaciones (66) y (67), respectivamente, la ecuación (89) se transforma en (90).

$$\frac{\partial^2 v_{z2bII}}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 v_{z2bII}}{\partial y'^2} = -\frac{\varepsilon \Delta P}{\mu L} + \frac{\varepsilon}{K} v_{z2bII} \quad (90)$$

De manera análoga a la sección 8.1.1.2 y considerando el tratamiento con las variables auxiliares como se presenta al inicio de la sección B.2.2, la solución del balance de la ecuación (90) corresponde a la ecuación (91).

$$v_{z2bII} = \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \gamma_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\gamma_n(y-c)) + \sinh(\gamma_n(b-y))}{\sinh(\gamma_n(b-c))} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi(y-c)}{a-2c} \right) \quad (91)$$

En que γ_n está dado por la ecuación (92).

$$\gamma_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a-2c} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (92)$$

Modelo inicial propuesto en zona hueca

Si se reemplazan las ecuaciones (82), (83), (87) y (91) en la ecuación (63), se obtiene la ecuación (93) que modela la velocidad para el gas en la zona hueca.

$$\begin{aligned} v_{z2} = & \frac{2\Delta P}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \beta_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\beta_n(y-c)) + \sinh(\beta_n(b-y))}{\sinh(\beta_n(b-c))} \right) \text{sen}(\beta_n(x-c)) \\ & + \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n(b-y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \\ & - \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \gamma_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\gamma_n(y-c)) + \sinh(\gamma_n(b-y))}{\sinh(\gamma_n(b-c))} \right) \text{sen}(\beta_n(x-c)) \quad (93) \end{aligned}$$

Anexo B.2.3 Determinación de caída de presión y segundo modelo

El flujo volumétrico se relaciona con la velocidad según la ecuación (94).

$$\frac{F}{N} = \iint v_z dA = 2 \int_0^c \int_0^b v_{z1} dy dx + \int_0^a \int_0^c v_{z1} dy dx - 2 \int_0^c \int_0^c v_{z1} dy dx + \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2} dy dx \quad (94)$$

$$\frac{F}{N} = 2 \int_0^c \int_0^b v_{z1} dy dx + \int_0^a \int_0^c v_{z1} dy dx - 2 \int_0^c \int_0^c v_{z1} dy dx + \int_c^{a-c} \int_c^b (v_{z2a} + v_{z2bl} - v_{z2bll}) dy dx$$

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} = & \left(2 \int_0^c \int_0^b v_{z1} dy dx + \int_0^a \int_0^c v_{z1} dy dx - 2 \int_0^c \int_0^c v_{z1} dy dx + \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2bl} dy dx \right) \\ & + \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2a} dy dx - \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2bll} dy dx \end{aligned}$$

$$\frac{F}{N} = \int_0^a \int_0^b v_{z1} dy dx + \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2a} dy dx - \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2bll} dy dx \quad (95)$$

La primera integral de (95) se calcula a partir de la ecuación (96).

$$\frac{F_1}{N} = \int_0^a \int_0^b v_{z1} dy dx = \int_0^a \int_0^b \frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n (b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dy dx \quad (96)$$

$$\begin{aligned} \frac{F_1}{N} = & -\frac{2\Delta P \varepsilon}{\pi \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n \alpha_n^2} \left(y - \frac{\cosh(y \alpha_n) - \cosh((b - y) \alpha_n)}{\alpha_n \sinh(b \alpha_n)} \right) \Bigg|_0^b \frac{a}{n\pi} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \Bigg|_0^a \\ \frac{F_1}{N} = & \frac{2\Delta P \varepsilon ab}{\pi^2 \mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n \alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b \alpha_n))}{b \alpha_n \sinh(b \alpha_n)} \right) \quad (97) \end{aligned}$$

La segunda integral se calcula a partir de la ecuación (98).

$$\frac{F_2}{N} = \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z2a} dy dx \quad (98)$$

$$\begin{aligned} \frac{F_2}{N} &= \int_c^{a-c} \int_c^b \frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-(-1)^n)}{n\beta_n^2} \left(1 - \frac{\sinh((y-c)\beta_n) + \sinh((b-y)\beta_n)}{\sinh(\beta_n(b-c))} \right) \operatorname{sen}(\beta_n(x-c)) dy dx \\ \frac{F_2}{N} &= -\frac{2\Delta P}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-(-1)^n)}{n\beta_n^2} \left(y - \frac{\cosh((y-c)\beta_n) - \cosh((b-y)\beta_n)}{\beta_n \sinh((b-c)\beta_n)} \right) \Big|_c^b \frac{(a-2c)}{n\pi} \cos\left(\frac{n\pi(y-c)}{a-2c}\right) \Big|_c^{a-c} \\ \frac{F_2}{N} &= \frac{2\Delta P(a-2c)(b-c)}{\pi^2\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1-(-1)^n}{n\beta_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1-\cosh((b-c)\beta_n))}{(b-c)\beta_n \sinh((b-c)\beta_n)} \right) \quad (99) \end{aligned}$$

La tercera integral se calcula a partir de la ecuación (100).

$$\begin{aligned} \frac{F_3}{N} &= -\int_c^{a-c} \int_c^b \frac{2\Delta P\varepsilon}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-(-1)^n)}{n\gamma_n^2} \left(1 - \frac{\sinh((y-c)\gamma_n) + \sinh((b-y)\gamma_n)}{\sinh((b-c)\gamma_n)} \right) \operatorname{sen}((x-c)\beta_n) dy dx \quad (100) \\ \frac{F_3}{N} &= \frac{2\Delta P\varepsilon}{\pi\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-(-1)^n)}{n\gamma_n^2} \left(y - \frac{\cosh((y-c)\gamma_n) - \cosh((b-y)\gamma_n)}{\gamma_n \sinh((b-c)\gamma_n)} \right) \Big|_c^b \frac{(a-2c)}{n\pi} \cos\left(\frac{n\pi(x-c)}{a-2c}\right) \Big|_c^{a-c} \\ \frac{F_3}{N} &= -\frac{2\Delta P\varepsilon(a-2c)(b-c)}{\pi^2\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1-(-1)^n}{n\gamma_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1-\cosh((b-c)\gamma_n))}{(b-c)\gamma_n \sinh((b-c)\gamma_n)} \right) \quad (101) \end{aligned}$$

Así, reemplazando las ecuaciones (97), (99) y (101) en (95).

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} &= \frac{2\Delta P\varepsilon ab}{\pi^2\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1-(-1)^n}{n\alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1-\cosh(b\alpha_n))}{b\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) + \\ &+ \frac{2\Delta P(a-2c)(b-c)}{\pi^2\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1-(-1)^n}{n\beta_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1-\cosh((b-c)\beta_n))}{(b-c)\beta_n \sinh((b-c)\beta_n)} \right) + \\ &- \frac{2\Delta P\varepsilon(a-2c)(b-c)}{\pi^2\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1-(-1)^n}{n\gamma_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1-\cosh((b-c)\gamma_n))}{(b-c)\gamma_n \sinh((b-c)\gamma_n)} \right) \quad (102) \end{aligned}$$

Se define el parámetro ψ_n según la ecuación (103).

$$\psi_n = \sum_{n=1}^{\infty} (\varphi_{n1} + \varphi_{n2} + \varphi_{n3}) \quad (103)$$

En que φ_{n1} , φ_{n2} , y φ_{n3} están dados por las ecuaciones (104), (105) y (106), respectivamente.

$$\varphi_{n1} = \frac{ab\varepsilon}{\pi} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b\alpha_n))}{b\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) \quad (104)$$

$$\varphi_{n2} = \frac{(a - 2c)(b - c)}{\pi} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\beta_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh((b - c)\beta_n))}{(b - c)\beta_n \sinh((b - c)\beta_n)} \right) \quad (105)$$

$$\varphi_{n3} = -\frac{(a - 2c)(b - c)\varepsilon}{\pi} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\gamma_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh((b - c)\gamma_n))}{(b - c)\gamma_n \sinh((b - c)\gamma_n)} \right) \quad (106)$$

En que α_n , β_n y γ_n están dados por las ecuaciones (107), (108) y (109), respectivamente.

$$\alpha_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (107)$$

$$\beta_n = \frac{n\pi}{a - 2c} \quad (108)$$

$$\gamma_n = \sqrt{\left(\frac{n\pi}{a - 2c} \right)^2 + \frac{\varepsilon}{K}} \quad (109)$$

Despejando ΔP de la ecuación (102).

$$\Delta P = \frac{\pi\mu LF}{2\psi N} \quad (110)$$

Reemplazando la ecuación (110) en la ecuación (62) se obtiene la ecuación (111), que modela la velocidad del gas en la zona catalítica.

$$v_{z1} = \frac{F\varepsilon}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n(b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (111)$$

La ecuación (111) es sólo válida para la zona catalítica; es decir, para el siguiente dominio:

$$\begin{aligned} x &\in [0, c] \cup [a - c, a] & \forall y, z \\ y &\in [0, c] & \forall x, z \end{aligned}$$

Reemplazando la ecuación (110) en la ecuación (93) se obtiene la ecuación (112), que modela la velocidad del gas en la zona hueca.

$$\begin{aligned}
v_{z2} = & \frac{F}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\beta_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\beta_n(y - c)) + \sinh(\beta_n(b - y))}{\sinh(\beta_n(b - c))} \right) \text{sen}(\beta_n(x - c)) \\
& + \frac{F\varepsilon}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\alpha_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\alpha_n y) + \sinh(\alpha_n(b - y))}{\sinh(\alpha_n b)} \right) \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\
& - \frac{F\varepsilon}{\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n\gamma_n^2} \left(1 - \frac{\sinh(\gamma_n(y - c)) + \sinh(\gamma_n(b - y))}{\sinh(\gamma_n(b - c))} \right) \text{sen}(\beta_n(x - c)) \quad (112)
\end{aligned}$$

La ecuación (112) es sólo válida para la zona hueca; es decir, para el siguiente dominio:

$$x \in [c, a - c] \quad e \quad y \in [c, b] \quad \forall z$$

Anexo B.2.4 Determinación de porcentaje de flujo en zona hueca

El porcentaje de flujo ϕ que pasa por la zona hueca se deduce a partir de la ecuación (113).

$$\phi = \left(\frac{F - F_c}{F} \right) \cdot 100\% \quad (113)$$

En que F es el flujo total que pasa por todos los microcanales y F_c el flujo que sólo pasa por las zonas catalíticas/porosas. Este último se obtiene a partir de la ecuación (114).

$$\frac{F_c}{N} = \int_0^a \int_0^b v_{z1} dy dx - \int_c^{a-c} \int_c^b v_{z1} dy dx \quad (114)$$

Reemplazando v_{z1} (ecuación 111) y de manera análoga a la sección 6.1.2.3, se obtiene:

$$\begin{aligned}
\frac{F_c}{N} = & \frac{ab\varepsilon F}{\pi\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b\alpha_n))}{b\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) + \dots \\
& - \frac{a(b - c)\varepsilon F}{\pi\psi N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n^2\alpha_n^2} \left(\cos\left(\frac{n\pi c}{a}\right) - \cos\left(\frac{n\pi(a - c)}{a}\right) \right) \left(1 + \frac{(1 + \cosh(c\alpha_n) - \cosh(b\alpha_n) - \cosh((b - c)\alpha_n))}{(b - c)\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right)
\end{aligned}$$

Luego, reemplazando F_c de ésta última en la ecuación (113) se obtiene la ecuación (115).

$$\phi = \left(1 - \frac{S}{\psi} \right) \cdot 100\% \quad (115)$$

En que

$$S = \frac{ab\varepsilon}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - (-1)^n}{n\alpha_n} \right)^2 \left(1 + \frac{2(1 - \cosh(b\alpha_n))}{b\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) + \dots$$

$$- \frac{a(b-c)\varepsilon}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n)}{n^2 \alpha_n^2} \left(\cos\left(\frac{n\pi c}{a}\right) - \cos\left(\frac{n\pi(a-c)}{a}\right) \right) \left(1 + \frac{(1 + \cosh(c\alpha_n) - \cosh(b\alpha_n) - \cosh((b-c)\alpha_n))}{(b-c)\alpha_n \sinh(b\alpha_n)} \right) \quad (116)$$

Anexo B.2.5 Comprobación de régimen laminar y flujo desarrollado

El número de Reynolds se calcula según la ecuación (117), en que d_H corresponde al diámetro hidráulico.

$$Re = \frac{\rho d_H v_{z \text{ media}}}{\mu} \quad (117)$$

El diámetro hidráulico se calcula a partir de la ecuación (118); en que p_m corresponde al perímetro mojado y A_m al área mojada.

$$d_H = \frac{4A_m}{p_m} = \frac{4(a-2c)(b-c)}{2(a-2c+b-c)} = \frac{2(a-2c)(b-c)}{(a+b-3c)} \quad (118)$$

La velocidad media en la zona hueca se calcula a partir de la ecuación (119).

$$v_{z \text{ media}} = \frac{F\phi}{(a-2c)(b-c)N} \quad (119)$$

Reemplazando las ecuaciones (118) y (119) en (117) se obtiene una ecuación alternativa para el Re en la zona hueca (ecuación (120)).

$$Re = \frac{2\rho F\phi}{(a+b-3c)N\mu} \quad (120)$$

Anexo C: Potencialidad de microreactores

Anexo C.1 Difusión y advección másica

Anexo C.1.1 Ecuación de continuidad de especies

La ecuación de balance de especies en estacionario en la zona catalítica en un reactor pistón general está dado por la ecuación diferencial parcial (121) [Karakaya & Avcı, 2011].

$$0 = D_{ij\ ef} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + R_i \quad (121)$$

En que R_i se mide en (mol/m^3s).

Considerando un sistema unidimensional:

$$0 = D_{ij\ ef} \frac{d^2 C_i}{dz^2} - v_z \frac{dC_i}{dz} + R_i \quad (122)$$

Por otro lado, la concentración del compuesto i se puede expresar como,

$$C_i = \frac{m_i}{M_i V} = \frac{\rho w_i}{M_i} = \frac{\rho y_i}{\sum y_i M_i} = \frac{\rho y_i}{M_{mix}} \quad (123)$$

En que M_{mix} corresponde al peso molecular promedio del gas, ponderado por la composición molar de cada compuesto. Luego, reemplazando la ecuación (123) en (122), se obtiene el balance de materia en términos de fracción molar, y_i .

$$0 = D_{ij\ ef} \rho \frac{d^2 y_i}{dz^2} - v_z \rho \frac{dy_i}{dz} + M_{mix} R_i \quad (124)$$

En el caso que R_i se expresara en (mol/kgs), el balance de materia se expresaría según (125), en que ρ_s es la densidad del catalizador.

$$0 = D_{ij\ ef} \rho \frac{d^2 y_i}{dz^2} - v_z \rho \frac{dy_i}{dz} + M_{mix} \rho_s R_i \quad (125)$$

Anexo C.1.2 Criterio para las limitaciones de transferencia de masa interna

De acuerdo con criterio de Weisz-Prater [Fogler, 2016], la siguiente condición debe ser satisfecha para excluir las limitaciones de transferencia de masa interna:

$$N_{WP} = \frac{R'_{CH_4} \cdot \rho_L \cdot d_p}{C_0 \cdot D_e} \ll 1 \quad (126)$$

Donde:

N_{WP} = Número de Weisz-Prater para limitaciones de difusión interna

R'_{CH_4} = Velocidad de reacción observada por unidad de volumen de partícula [mol/cm³·s]

ρ_L = Densidad de lecho catalítico [g/cm³]

d_p = Diámetro promedio de partículas [cm]

C_0 = Concentración de reactantes [mol/cm³]

D_e = Coeficiente de difusión efectivo [cm²/s]

Si se considera que la difusividad efectiva es similar a la difusividad interna de los poros, una presión de CO₂ de 20,25 kPa y un valor relativamente alto del diámetro promedio de poro (500 μm), los siguientes valores de números de Weisz-Prater son obtenidos cuando las fuerzas difusivas dominan:

Temperatura (°C)	Velocidad de reacción [mol/cm ³ ·s]	Número de Weisz-Prater
200	$3,78 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
250	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
300	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
350	$1,89 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
400	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
440	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

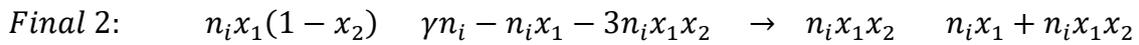
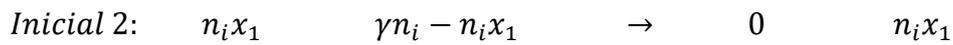
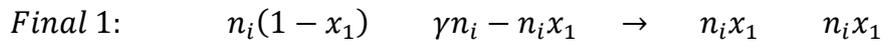
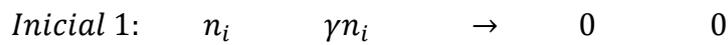
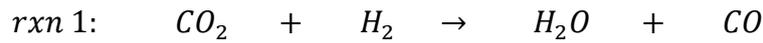
Tabla A.1: Número de Weisz-Prater con respecto a la temperatura cuando las fuerzas difusivas son dominantes

Si se considera que las fuerzas difusivas son dominantes a un GHSV de 65, un valor máximo de número de Weisz-Prater de $5,9 \cdot 10^{-5}$ es calculado. Así, en la condición más

desfavorable, se obtiene un número de Weisz-Prater mucho menor que 1; por lo tanto, las limitaciones de difusión interna en los microcanales son descartadas.

Anexo C.1.3 Relación entre conversiones y fracciones molares en salida

En esta investigación se considera que la metanación de CO_2 es la combinación lineal entre la water gas shift reversa (Reacción 1) y la metanación de CO (Reacción 2). Si la razón molar de entrada de los reactivos es $y_{H_2}/y_{CO_2} = \gamma$, entonces,



Así, los moles totales iniciales n_{T0} corresponde a,

$$n_{T0} = n_i(1 + \gamma) \quad (127)$$

Y los moles totales n_T al final de las dos reacciones corresponde a,

$$n_T = n_i x_1(1 - x_2) + \gamma n_i - n_i x_1 - 3n_i x_1 x_2 + n_i x_1 x_2 + n_i x_1 + n_i x_1 x_2 + n_i(1 - x_1)$$

$$n_T = n_i(1 + \gamma - 2x_1 x_2) \quad (128)$$

O bien, combinado ambas ecuaciones,

$$n_T = n_{T0} \frac{1 + \gamma - 2x_1 x_2}{1 + \gamma} = n_{T0} \left(1 - \frac{2}{1 + \gamma} x_1 x_2 \right) \quad (129)$$

Así, por ejemplo, la fracción molar de H_2 en la salida del microreactor corresponde a,

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} = \frac{\gamma n_i - n_i x_1 - 3n_i x_1 x_2}{n_i(1 + \gamma - 2x_1 x_2)} = \frac{\gamma - x_1 - 3x_1 x_2}{1 + \gamma - 2x_1 x_2} \quad (130)$$

De manera análoga, para el CO_2 , CH_4 , H_2O y CO .

$$y_{CO_2} = \frac{1 - x_1}{1 + \gamma - 2x_1x_2} \quad (131)$$

$$y_{CH_4} = \frac{x_1x_2}{1 + \gamma - 2x_1x_2} \quad (132)$$

$$y_{H_2O} = \frac{x_1x_2 + x_1}{1 + \gamma - 2x_1x_2} \quad (133)$$

$$y_{CO} = \frac{x_1 - x_1x_2}{1 + \gamma - 2x_1x_2} \quad (134)$$

Por otro lado, si se consideran como datos las fracciones molares de salida y_{H_2} e y_{CO_2} , se puede definir,

$$\alpha_1 = \frac{y_{H_2}}{y_{CO_2}} \quad (135)$$

Reemplazando las ecuaciones (130) y (131) en (135),

$$\alpha_1 = \frac{\gamma - x_1 - 3x_1x_2}{1 - x_1} \quad (136)$$

Despejando x_2 ,

$$x_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_1x_1 - \gamma + x_1}{-3x_1} \quad (137)$$

Así, reemplazando x_2 en (131),

$$y_{CO_2} = \frac{1 - x_1}{1 + \gamma - 2\left(\frac{\alpha_1 - \alpha_1x_1 - \gamma + x_1}{-3}\right)} \quad (138)$$

Despejando x_1 de esta última ecuación, y considerando (135).

$$x_1 = \frac{3 - (3 + \gamma)y_{CO_2} - 2y_{H_2}}{3 + 2y_{CO_2} - 2y_{H_2}} \quad (139)$$

Luego, reemplazando x_1 en x_2 , y simplificando, se obtiene,

$$x_2 = \frac{\gamma - 1 + (1 + \gamma)(y_{CO_2} - y_{H_2})}{3 - (3 + \gamma)y_{CO_2} - 2y_{H_2}} \quad (140)$$

De manera análoga se obtienen las otras relaciones

Anexo C.1.4 Comparación entre efectos advectivos y difusivos

En la sección 3.3.7 se presentó el número de Reynolds para el fluido gaseoso dentro del microcanal, dado por la ecuación (141).

$$Re_m = \frac{2\rho F\phi}{(a+b-3c)N\mu} \quad (141)$$

Luego, el número de Péclet corresponde a,

$$Pe_m = Re_m \cdot Sc_m = \frac{2\rho F\phi}{(a+b-3c)N\mu} \cdot \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{2F\phi}{(a+b-3c)ND_{AB}} \quad (142)$$

Por otro lado, si se considera un reactor convencional con un área transversal total equivalente, posee un diámetro hidráulico de,

$$d_H = \sqrt{Nab} \quad (143)$$

Y dado que tanto el área transversal como el flujo es el mismo en ambos reactores, entonces alcanzarán la misma velocidad media; por lo tanto,

$$v_{z\ media} = \frac{F\phi}{(a-2c)(b-c)N} \quad (144)$$

Por lo tanto, el número de Reynolds asociado al reactor de área equivalente corresponde a,

$$Re_r = \frac{\rho v_{z\ media} d_H}{\mu} = \frac{\rho}{\mu} \frac{F\phi}{(a-2c)(b-c)N} \sqrt{Nab} = \frac{\rho F\phi \sqrt{ab}}{\mu(a-2c)(b-c)\sqrt{N}} \quad (145)$$

Así, el número de Péclet para este reactor corresponde a,

$$Pe_r = Re_r \cdot Sc_r = \frac{F\phi \sqrt{ab}}{(a-2c)(b-c)\sqrt{N}D_{AB}} \quad (146)$$

Luego, se define la razón de Péclet según,

$$\varphi = \frac{Pe_r}{Pe_m} \quad (147)$$

Reemplazando las ecuaciones (142) y (146) en (147) y simplificando, se obtiene finalmente,

$$\varphi = \frac{Pe_r}{Pe_m} = \frac{\sqrt{ab}(a+b-3c)\sqrt{N}}{2(a-2c)(b-c)} \quad (148)$$

Por otro lado, si se desea determinar el valor crítico de la dimensión a que minimiza o maximiza dicha razón, se aplica,

$$\frac{d\varphi}{da} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d}{da} \left(\frac{\sqrt{ab}(a+b-3c)\sqrt{N}}{2(a-2c)(b-c)} \right) = 0 \quad (149)$$

Y se obtiene la siguiente ecuación de segundo grado,

$$a_c^2 + a_c(-b-3c) - 2bc + 6c^2 = 0 \quad (150)$$

Así, despejando la dimensión crítica, se obtiene,

$$a_c = \frac{b+3c + \sqrt{(b+3c)^2 - 4(6c^2 - 2bc)}}{2} \quad (151)$$

Anexo C.2 Difusión y advección de calor

Anexo C.2.1 Modelo analítico de temperatura transiente en 3D, propiedades constantes.

El balance de calor transiente tridimensional cuando dominan las fuerzas difusivas térmicas está dado por la ecuación diferencial (152) [Karakaya & Avci, 2011].

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (152)$$

Con las siguientes condiciones de borde:

$$x = 0 \quad \& \quad x = a \quad \forall y, z \quad T = T_0 \quad (153a)$$

$$y = 0 \quad \& \quad y = b \quad \forall x, z \quad T = T_0 \quad (153b)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad T = T_0 \quad (153c)$$

$$z = L \quad \forall x, y \quad \partial T / \partial z|_{z=L} = 0 \quad (153d)$$

Además, con la siguiente condición inicial:

$$t = 0 \quad \forall x, y, z \quad T = T_i \quad (153e)$$

La condición de contorno (153d) es equivalente a la condición (153d'), debido a la simetría en el laplaciano del balance de calor.

$$z = 2L \quad \forall x, y \quad T = T_0 \quad (153d')$$

Es conveniente definir θ y τ según las ecuaciones (154) y (155), respectivamente, para adimensionalizar el balance de calor:

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_i - T_0} \quad (154) \quad \tau = \frac{k}{\rho C_p} t \quad (155)$$

Luego, el balance de calor adimensionalizado está dado por la ecuación (156).

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \quad (156)$$

Con las siguientes condiciones de contorno e inicial:

$$x = 0 \quad \& \quad x = a \quad \forall y, z \quad \theta = 0 \quad (157a)$$

$$y = 0 \quad \& \quad y = b \quad \forall x, z \quad \theta = 0 \quad (157b)$$

$$z = 0 \quad \forall x, y \quad \theta = 0 \quad (157c)$$

$$z = 2L \quad \forall x, y \quad \theta = 0 \quad (157d)$$

$$\tau = 0 \quad \forall x, y, z \quad \theta = 1 \quad (157e)$$

En primer lugar, se considera la ecuación diferencial asociada a la transformación de Fourier,

$$\frac{d^2 \phi_n}{dx^2} = -\lambda_n \phi_n \quad \rightarrow \quad \frac{d^2 \phi_n}{dx^2} + \lambda_n \phi_n = 0 \quad (158)$$

En que ϕ_n corresponde a la autofunción ortogonal de Fourier (asociada a θ) y λ_n es una constante.

Las condiciones de contorno corresponden a,

$$x = 0 \quad \phi_n = 0 \quad \text{y} \quad x = a \quad \phi_n = 0$$

La ecuación característica de (158) corresponde a,

$$m^2 + \lambda_n = 0 \quad \rightarrow \quad m = \pm i\sqrt{\lambda_n}$$

Cuya solución general corresponde a,

$$\phi_n = C_1 \cos(x\sqrt{\lambda_n}) + C_2 \operatorname{sen}(x\sqrt{\lambda_n}) \quad (159)$$

Reemplazando las condiciones de contorno respectivas,

$$0 = C_1 \cos(0) + C_2 \operatorname{sen}(0) \quad \rightarrow \quad C_1 = 0$$

$$0 = C_1 \cos(a\sqrt{\lambda_n}) + C_2 \operatorname{sen}(a\sqrt{\lambda_n}) \quad \rightarrow \quad \operatorname{sen}(a\sqrt{\lambda_n}) = 0 = \operatorname{sen}(n\pi)$$

Se obtiene,

$$\lambda_n = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \quad (160)$$

Reemplazando la ecuación (160) en (159) y considerando $C_1 = 0$.

$$\phi_n = C_2 \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

En que C_2 se puede calcular para una función ortogonal según,

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt{\int_0^a \left(\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right)^2 dx}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{a}{2}}} = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Por lo tanto,

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (161)$$

Multiplicando el balance de calor dado por la ecuación (156) por ϕ_n e integrando en el dominio de x ,

$$\int_0^a \phi_n \frac{\partial \theta}{\partial \tau} dx = \int_0^a \phi_n \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} dx + \int_0^a \phi_n \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} dx + \int_0^a \phi_n \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} dx \quad (162)$$

Se tratará cada término de la ecuación (162) por separado.

El primer término corresponde a,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial \theta(x, y, z, \tau)}{\partial \tau} dx = \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^a \phi_n \theta(x, y, z, \tau) dx = \frac{\partial \theta_n(y, z, \tau)}{\partial \tau} \quad (163)$$

El segundo término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 \theta(x, y, z, \tau)}{\partial x^2} dx = \int_0^a \theta(x, y, z, \tau) \frac{\partial^2 \phi_n(x)}{\partial x^2} dx = \int_0^a \theta(x, y, z, \tau) \cdot -\lambda_n \phi_n(x) dx$$

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 \theta(x, y, z, \tau)}{\partial x^2} dx = -\lambda_n \int_0^a \theta(x, y, z, \tau) \phi_n(x) dx = -\lambda_n \cdot \theta_n(y, z, \tau) \quad (164)$$

El tercer término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 \theta(x, y, z, \tau)}{\partial y^2} dx = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \int_0^a \phi_n(x) \theta(x, y, z, \tau) dx = \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial y^2} \quad (165)$$

El cuarto término,

$$\int_0^a \phi_n(x) \frac{\partial^2 \theta(x, y, z, \tau)}{\partial z^2} dx = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int_0^a \phi_n(x) \theta(x, y, z, \tau) dx = \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial z^2} \quad (166)$$

Reemplazando las ecuaciones ((163) a (166) en (162),

$$\frac{\partial \theta_n(y, z, \tau)}{\partial \tau} = -\lambda_n \cdot \theta_n(y, z, \tau) + \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial z^2} \quad (167)$$

Luego, se define,

$$\frac{d^2 \psi_m}{dy^2} = -\sigma_m \psi_m \quad \rightarrow \quad \frac{d^2 \psi_m}{dy^2} + \sigma_m \psi_m = 0 \quad (168)$$

En que $\psi_m(y)$ corresponde a una autofunción ortogonal de Fourier (asociada a θ) y σ_m es una constante.

Las condiciones de contorno corresponden a,

$$y = 0 \quad \psi_m = 0 \quad \quad \quad y \quad \quad \quad y = b \quad \psi_m = 0$$

La solución de la ecuación (168), de forma análoga a las ecuaciones (160) y (161), corresponde a,

$$\psi_m = \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \quad (169)$$

$$\sigma_m = \frac{m^2 \pi^2}{b^2} \quad (170)$$

Multiplicando (167) por ψ_m e integrando en el dominio de y ,

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial \theta_n(y, z, \tau)}{\partial \tau} dy = - \int_0^b \psi_m(y) \cdot \lambda_n \cdot \theta_n(y, z, \tau) dy + \int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial y^2} dy + \int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial z^2} dy \quad (171)$$

Se tratará cada término de la ecuación (171) por separado.

El primer término corresponde a,

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial \theta_n(y, z, \tau)}{\partial \tau} dy = \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^b \psi_m(y) \theta_n(y, z, \tau) dy = \frac{\partial \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial \tau} \quad (172)$$

El segundo a,

$$\int_0^b \psi_m(y) \cdot \lambda_n \cdot \theta_n(y, z, \tau) dy = \lambda_n \int_0^b \psi_m(y) \theta_n(y, z, \tau) dy = \lambda_n \theta_{nm}(z, \tau) \quad (173)$$

El tercero a,

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial y^2} dy = \int_0^b \theta_n(y, z, \tau) \frac{\partial^2 \psi_m(y)}{\partial y^2} dy = \int_0^b \theta_n(y, z, \tau) \cdot -\sigma_m \psi_m(y) dy$$

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial y^2} dy = -\sigma_m \int_0^b \theta_n(y, z, \tau) \psi_m(y) dy = -\sigma_m \theta_{nm}(z, \tau) \quad (174)$$

El cuarto a,

$$\int_0^b \psi_m(y) \frac{\partial^2 \theta_n(y, z, \tau)}{\partial z^2} dy = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int_0^b \psi_m(y) \theta_n(y, z, \tau) dy = \frac{\partial^2 \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial z^2} \quad (175)$$

Reemplazando las ecuaciones ((172) a (175) en (171),

$$\frac{\partial \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial \tau} = -(\lambda_n + \sigma_m) \theta_{nm}(z, \tau) + \frac{\partial^2 \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial z^2} \quad (176)$$

Por último, se define,

$$\frac{d^2 \xi_p}{dz^2} = -\delta_p \xi_p \quad \rightarrow \quad \frac{d^2 \xi_p}{dz^2} + \delta_p \xi_p = 0 \quad (177)$$

En que $\xi_p(z)$ corresponde a una autofunción ortogonal de Fourier (asociada a θ) y δ_p es una constante.

Las condiciones de contorno corresponden a,

$$z = 0 \quad \delta_p = 0 \quad \text{y} \quad z = 2L \quad \delta_p = 0$$

La solución de la ecuación (177), de forma análoga a las ecuaciones (160) y (161), corresponde a,

$$\xi_p = \sqrt{\frac{2}{2L}} \text{sen}\left(\frac{p\pi z}{2L}\right) \quad (178)$$

$$\delta_p = \frac{p^2 \pi^2}{4L^2} \quad (179)$$

Multiplicando (176) por ξ_p e integrando en el dominio de z ,

$$\int_0^{2L} \xi_p(z) \frac{\partial \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial \tau} dz = - \int_0^{2L} \xi_p(z) \cdot (\lambda_n + \sigma_m) \cdot \theta_{nm}(z, \tau) dz + \int_0^{2L} \xi_p(z) \frac{\partial^2 \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial z^2} dz \quad (180)$$

Se tratará cada término de la ecuación (180) por separado.

El primer término corresponde a,

$$\int_0^{2L} \xi_p(z) \frac{\partial \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial \tau} dz = \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^{2L} \xi_p(z) \theta_{nm}(z, \tau) dz = \frac{\partial \theta_{nmp}(\tau)}{\partial \tau} \quad (181)$$

El segundo a,

$$\int_0^{2L} \xi_p(z) \cdot (\lambda_n + \sigma_m) \cdot \theta_{nm}(z, \tau) dz = (\lambda_n + \sigma_m) \int_0^{2L} \xi_p(z) \theta_{nm}(z, \tau) dz = (\lambda_n + \sigma_m) \theta_{nmp}(\tau) \quad (182)$$

El tercero a,

$$\int_0^{2L} \xi_p(z) \frac{\partial^2 \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial z^2} dz = \int_0^{2L} \theta_{nm}(z, \tau) \frac{\partial^2 \xi_p(z)}{\partial z^2} dz = \int_0^{2L} \theta_{nm}(z, \tau) \cdot -\delta_p \xi_p(z) dz$$

$$\int_0^{2L} \xi_p(z) \frac{\partial^2 \theta_{nm}(z, \tau)}{\partial z^2} dz = -\delta_p \int_0^{2L} \theta_{nm}(z, \tau) \xi_p(z) dz = -\delta_p \theta_{nmp}(\tau) \quad (183)$$

Reemplazando las ecuaciones ((181) a (183) en (180),

$$\frac{\partial \theta_{nmp}(\tau)}{\partial \tau} = -(\lambda_n + \sigma_m + \delta_p) \theta_{nmp}(\tau) \quad (184)$$

Resolviendo la ecuación diferencial (184),

$$\int_{\theta_{nmp}(0)}^{\theta_{nmp}(\tau)} \frac{d\theta_{nmp}}{\theta_{nmp}} = - \int_0^{\tau} (\lambda_n + \sigma_m + \delta_p) d\tau \quad \rightarrow \quad \ln \left(\frac{\theta_{nmp}(\tau)}{\theta_{nmp}(0)} \right) = -(\lambda_n + \sigma_m + \delta_p) \tau$$

$$\theta_{nmp}(\tau) = \theta_{nmp}(0) \exp(-(\lambda_n + \sigma_m + \delta_p) \tau) \quad (185)$$

En que $\theta_{nmp}(0)$ está dada por la ecuación (186).

$$\begin{aligned} \theta_{nmp}(0) &= - \lim_{t \rightarrow 0} \int_0^a \int_0^b \int_0^{2L} \theta(x, y, z, t) \phi_n \sigma_m \xi_p dz dy dx \\ \theta_{nmp}(0) &= - \int_0^a \int_0^b \int_0^{2L} 1 \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \sqrt{\frac{2}{b}} \text{sen} \left(\frac{m\pi y}{b} \right) \sqrt{\frac{2}{2L}} \text{sen} \left(\frac{p\pi z}{2L} \right) dz dy dx \\ \theta_{nmp}(0) &= - \sqrt{\frac{2}{a}} \sqrt{\frac{2}{b}} \sqrt{\frac{1}{L}} \cdot \frac{a}{n\pi} \frac{b}{m\pi} \frac{2L}{p\pi} \cdot ((-1)^n - 1)((-1)^m - 1)((-1)^p - 1) \\ \theta_{nmp}(0) &= \frac{4}{\pi^3} \cdot \frac{\sqrt{a}\sqrt{b}\sqrt{L}}{nmp} \cdot (1 - (-1)^n)(1 - (-1)^m)(1 - (-1)^p) \quad (186) \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\theta_{nmp}(\tau) = \frac{4}{\pi^3} \cdot \frac{\sqrt{a}\sqrt{b}\sqrt{L}}{nmp} \cdot (1 - (-1)^n)(1 - (-1)^m)(1 - (-1)^p) \exp(-(\lambda_n + \sigma_m + \delta_p) \tau) \quad (187)$$

Finalmente,

$$\theta = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p \theta_{nmp}(\tau) \phi_n \sigma_m \xi_p$$

$$\theta = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p \frac{4}{\pi^3} \cdot \frac{\sqrt{a}\sqrt{b}\sqrt{L}}{nmp} \cdot (1 - (-1)^n)(1 - (-1)^m)(1 - (-1)^p) \exp(-(\lambda_n + \sigma_m + \delta_p)\tau) \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \sqrt{\frac{2}{2L}} \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi z}{2L}\right)$$

$$\theta = \frac{8}{\pi^3} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p \frac{(1 - (-1)^n)(1 - (-1)^m)(1 - (-1)^p)}{nmp} \exp\left(-\left(\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{2L}\right)^2\right)\tau\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi z}{2L}\right)$$

Volviendo a las variables originales se obtiene el modelo analítico de la temperatura transiente en el dominio tridimensional (ecuación (188)).

$$T = T_0 + (T_i - T_0) \frac{8}{\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n) \cdot (1 - (-1)^m)(1 - (-1)^p)}{nmp} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{p\pi z}{2L}\right) \exp\left(-\frac{k\pi^2}{\rho C_p} \left(\left(\frac{n}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{2L}\right)^2\right) t\right) \quad (188)$$

Anexo D: Modelación cinética en microreactor

Anexo D.1 Ejemplo de cálculo ajuste

La Tabla A.2 presenta los datos experimentales cinéticos a un flujo de 130(mL/min) y una temperatura de 350°C.

Tabla A.2. Set de datos experimentales a un flujo y temperatura fija.

F (mL/min)	T (°C)	y_{CO_2}	y_{H_2}	x_{CO_2}
130	350	0,0118	0,0413	0,5242
130	350	0,0116	0,0504	0,5880
130	350	0,0119	0,0586	0,6543
130	350	0,0117	0,0628	0,6939
130	350	0,0085	0,0600	0,8229

Si se considera que $n = 0,16$, entonces el ajuste mediante el acoplamiento Matlab-COMSOL arroja una constante cinética con valor de $k = 3,096 \cdot 10^{-8}$ (mol · Pa^{-0,80}/kg_{cat}s). La tabla A.3 presenta las conversiones del modelo y el error residual estándar (entre conversiones experimentales y las dadas por el modelo).

Tabla A.3. Comparación entre conversiones experimentales y del modelo cinético.

y_{CO_2}	y_{H_2}	x_{CO_2} exp.	x_{CO_2} mod.	Error
0,0118	0,0413	0,5242	0,5048	$2,492 \cdot 10^{-4}$
0,0116	0,0504	0,5880	0,5963	$6,896 \cdot 10^{-5}$
0,0119	0,0586	0,6543	0,6591	$2,308 \cdot 10^{-5}$
0,0117	0,0628	0,6939	0,6999	$3,490 \cdot 10^{-5}$
0,0085	0,0600	0,8229	0,8195	$1,196 \cdot 10^{-5}$

De la Tabla A.3, se calcula que $RSS_{350^\circ C} = 3,881 \cdot 10^{-4}$ a un flujo de 130(mL/min) y una temperatura de 350°C. Si se repite este procedimiento a las otras temperaturas (275°C, 300°C y 325°C) al mismo flujo se calcula que la suma total de los cuadrados residuales es $RSS = 3,152 \cdot 10^{-3}$. Considerando que el número de experimentos es $n_e = 20$ (5 combinaciones de presiones parciales de reactantes a 4 temperaturas), y que el número de parámetros a ajustar es $n_p = 1$ (k), entonces el AIC_C a $n = 0,16$ (al flujo 130(mL/min)) se calcula según la ecuación (189):

$$AIC_C = n_e \ln \left(\frac{RSS}{n_e} \right) + 2n_p + \frac{2n_p(n_p + 1)}{n_e - n_p - 1} \quad (189)$$

$$AIC_C = 20 \cdot \ln\left(\frac{3,152 \cdot 10^{-3}}{20}\right) + 2 \cdot 1 + \frac{2 \cdot 1 \cdot (1 + 1)}{20 - 1 - 1} = -172,88$$

Si se evalúa el modelo a otros valores de n , se obtiene que el AIC_C a $n = 0,16$ presenta el valor más bajo. Por lo tanto, el ΔAIC_C para cualquier n se calcula según la ecuación (190):

$$\Delta AIC_C(n) = AIC_C(n) - AIC_C(0,16) \quad (190)$$

Anexo D.2 Ejemplo de cálculo de energía de activación

La Tabla A.4 presenta el valor de las constantes cinéticas, k , a cada temperatura si se considera $n = 0,16$ (a un flujo $130(mL/min)$).

Tabla A.4. Constantes cinéticas del modelo de potencia a $n = 0,16$.

Temperatura (°C)	Constante cinética ($mol \cdot Pa^{-0,80} / kg_{cat} \cdot s$)
275	$2,875 \cdot 10^{-9}$
300	$6,701 \cdot 10^{-9}$
325	$1,451 \cdot 10^{-8}$
350	$3,096 \cdot 10^{-8}$

La ecuación de Arrhenius está dada por (191), en que R es la constante de los gases ideales ($8,3144(J/molK)$) y T es la temperatura.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - E_a/RT \quad (191)$$

La Figura A.1 corresponde al gráfico de Arrhenius. Comparando la ecuación (191) con la ecuación de ajuste lineal en el gráfico, se calcula una energía de activación de $E_a = 89,76(kJ/mol)$.

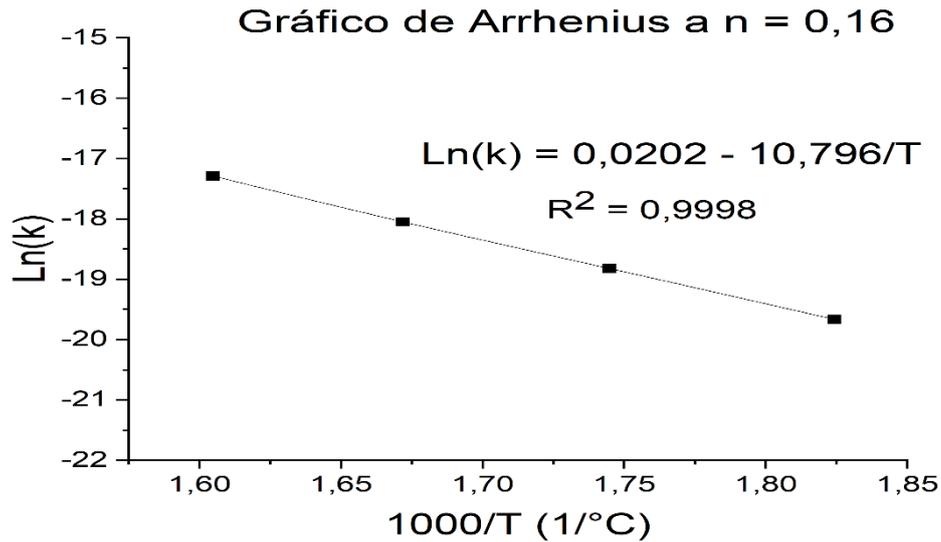


Figura A.1: Gráfico de Arrhenius a $n = 0,16$ en modelo cinético de potencia.

Anexo D.3 Implementación general de modelación en COMSOL

La modelación de los fenómenos de transporte en el estudio cinético se implementó en estado estacionario y considerando tres dimensiones.

La Figura A.2 presenta la implementación general de la geometría del microreactor. Este consistió en dos bloques (para separar las fases catalítica y gaseosa).

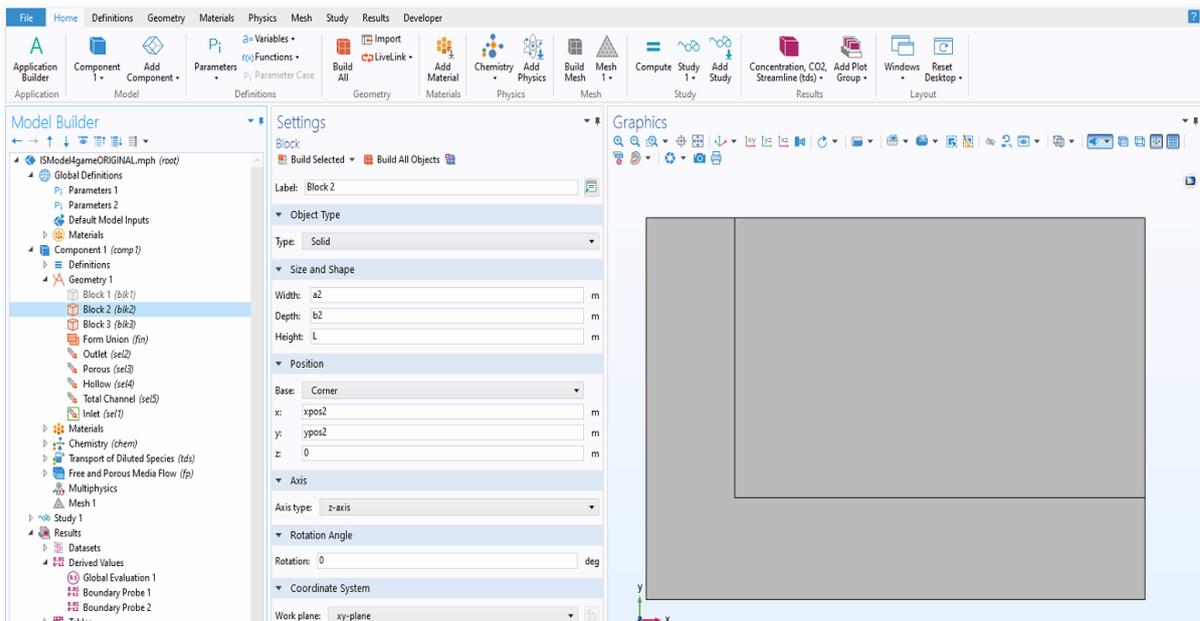


Figura A.2: Implementación de la geometría del microreactor en COMSOL.

La sección de parámetros se dividió en 2: “Parameters 1” que consistió en los parámetros fijos en la modelación (Figura A.3) y “Parameters 2” que consistió en los parámetros que variaron en la modelación cinética (Figura A.4).

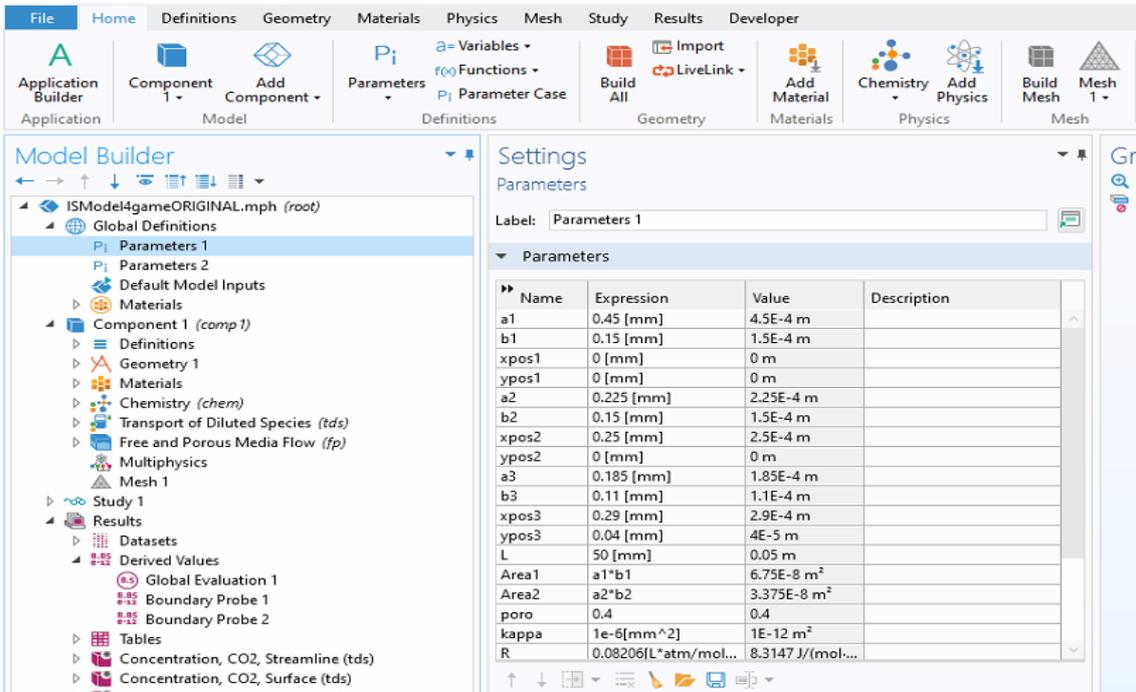


Figura A.3: Implementación de parámetros constantes en COMSOL.

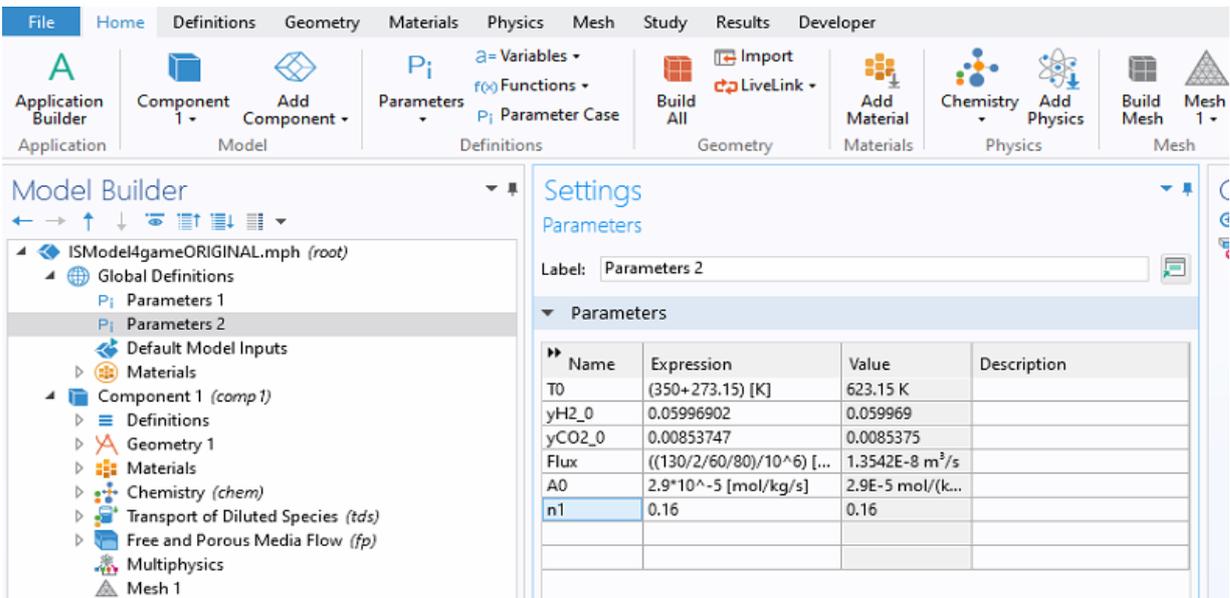


Figura A.4: Implementación de parámetros variables en COMSOL.

La Figura A.5 presenta la sección “variables 1” en que se define la ecuación cinética y la función objetivo (minimización entre conversión de CO₂ experimental y de modelo).

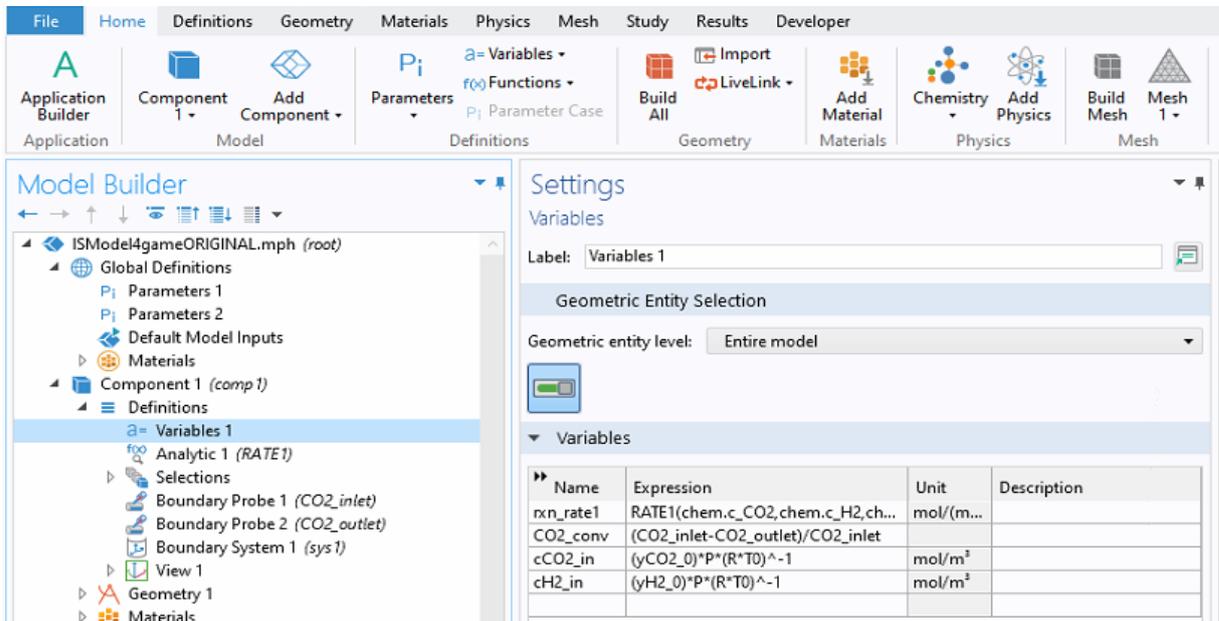


Figura A.5: Implementación de variables en COMSOL.

Los módulos de multifísica implementados correspondieron a: “Transport of Diluted Species”, “Free and Porous Media Flow” and “Chemistry”. La Figura A.6 presenta la sección general de “Transport of Diluted Species”.

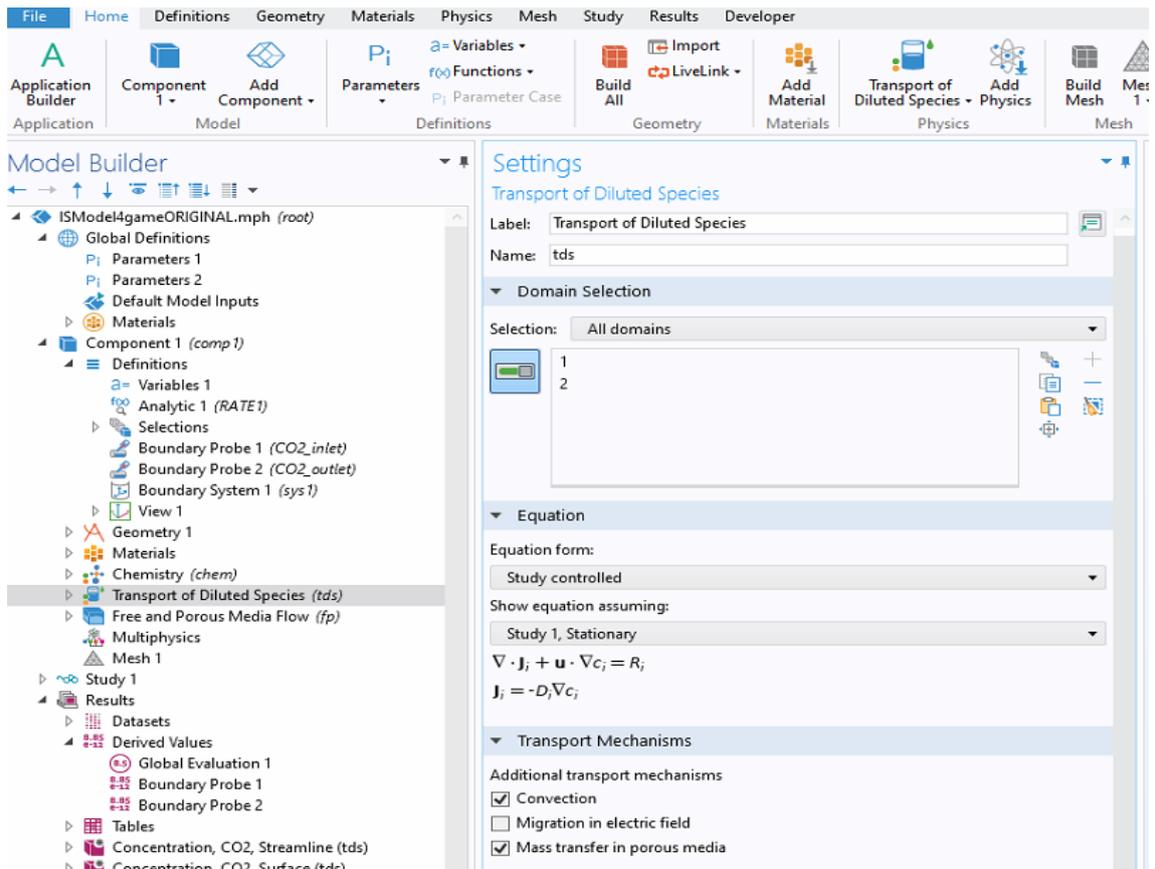


Figura A.6: Implementación de módulo “Transport of Diluted Species” en COMSOL.

La Figura A.7 presenta la sección general de “Free and Porous Media Flow”.

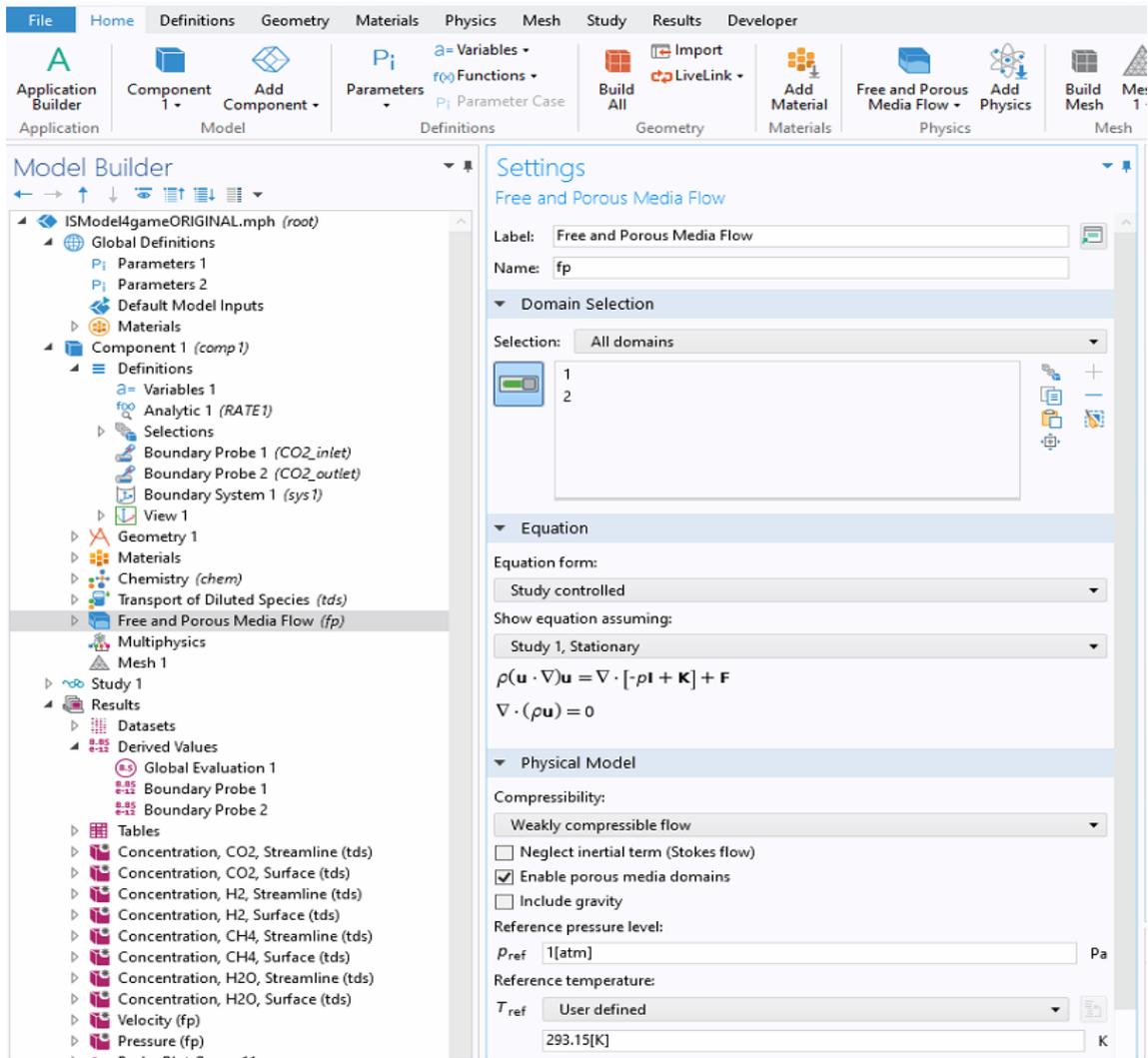


Figura A.7: Implementación de módulo “Free and Porous Media Flow” en COMSOL

La Figura A.8 presenta la sección general de “Chemistry”.

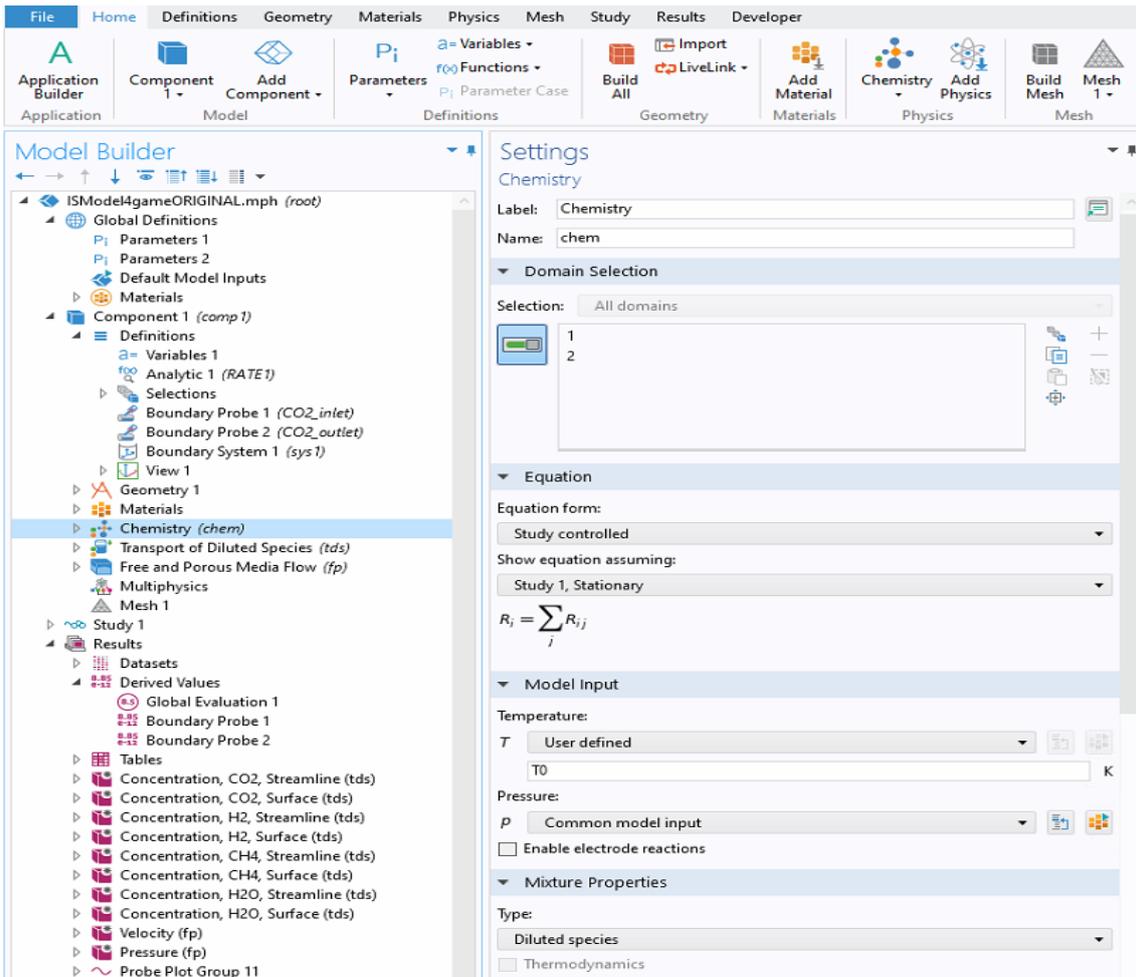


Figura A.8: Implementación de módulo “Chemistry” en COMSOL

Por último, la Figura A.9 presenta la “Mesh” que fue aplicada en todos los módulos considerados.

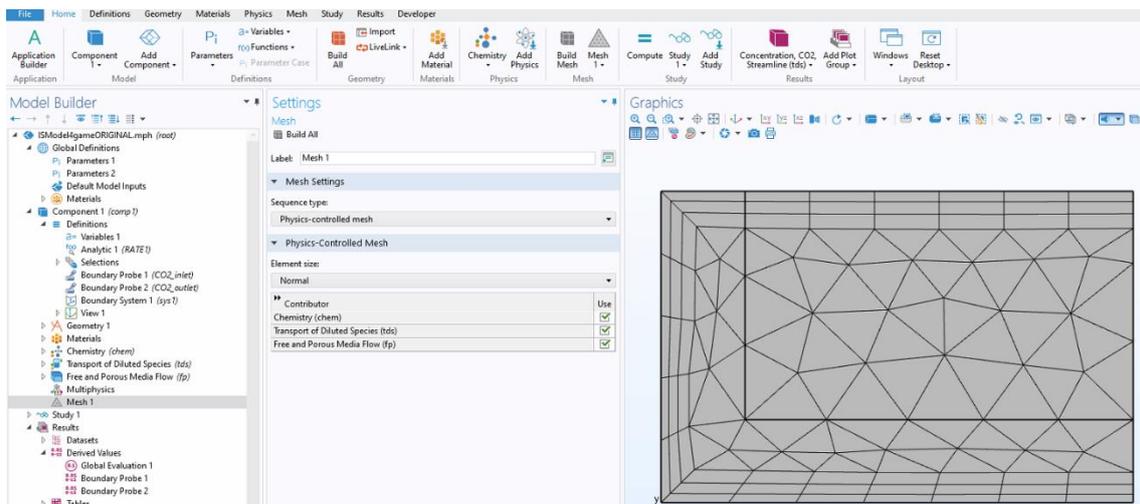


Figura A.9: Implementación de “Mesh” en COMSOL