

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



**Análisis de parámetros de diseño y  
propuestas de un reactor de estaño  
líquido para la pirólisis de gas natural**

**TESIS DOCTORAL**

Presentada para optar al título de Doctor por:

**Ángel Martínez Rodríguez**

Ingeniero Químico

Madrid, 2024



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales

**Doctorado en Energía Sostenible, Nuclear y Renovable**

**Análisis de parámetros de diseño y  
propuestas de un reactor de estaño  
líquido para la pirólisis de gas natural**

**TESIS DOCTORAL**

Presentada para optar al título de Doctor por:

**Ángel Martínez Rodríguez**

Ingeniero Químico

Bajo la dirección de:

Dr. Alberto Abánades Velasco (Director)

Madrid, 2024

Título: Análisis de parámetros de diseño y propuestas de un reactor de estaño líquido para la pirolisis de gas natural

Autor: Ángel Martínez Rodríguez

Programa de Doctorado: Doctorado en Energía Sostenible, Nuclear y Renovable

Dirección de tesis:

Dr. Alberto Abánades Velasco, Catedrático de Universidad, Universidad Politécnica de Madrid

Revisores externos:

Tribunal de tesis:

Fecha de defensa:

Esta tesis ha sido parcialmente financiada por la Convocatoria de ayudas para la realización de programas de I+D de Tecnologías 2018 de la Comunidad de Madrid, estando cofinanciado en un 50% por Fondo Social Europeo para el periodo 2014-2020. Referencia del proyecto: S2018/EMT-4319(ACES2030-CM).

*Essere come un girasole, che anche nei giorni più neri sta in piedi e trova la luce.*

# Agradecimientos

Se cierra una etapa en mi vida, donde quiero usar unas pocas palabras para agradecer por todo este tiempo. En primer lugar, a todos los miembros de la familia del Departamento de Ingeniería Energética, en especial a mi director y mentor Alberto Abánades, principal precursor e ideólogo de esta genial idea tecnológica. También siempre agradecido a mis dos vecinos de despacho, Luis y Javier.

No me quiero olvidar tampoco de mi familia, la cual a lo largo de estos años se ha ido ampliando, a la vez que algunos nos han terminado diciendo adiós. Bienvenidos Oliver, Rachele y Elia y hasta siempre abuela y nonno Antonio. También, gracias a esa familia que elegimos, esos amigos que están siempre en las buenas y en las malas, y puede que haya habido muchas malas estos últimos años, pero juntos siempre seremos invencibles y no importa lo que nos separe, lo importante es saber lo que nos une.

Y, por último, no olvidarme de mi razón de vida, la persona que debe sufrir mis días buenos y malos, la que me obliga a no rendirme en los días que me quiero dar por vencido, y la que me baja de la nube cuando empiezo a crearme mis películas. Por ti, no importa a donde me lleven mis pasos si siempre voy de tu mano por el camino. La mia pazza ragazza grazie per ogni giorno Martina.

# Abstract

In the energy sector, many initiatives are being developed to achieve an energy transition towards a cleaner and decarbonised economy, where hydrogen is considered a key element to achieve a sustainable energy system ("Green Deal"). Hydrogen is an energy vector that can be used as a fuel, or as storage vector ("Power-to-Gas"). It is also the simplest and most abundant compound on the planet, and its main residue is water vapour, which makes it very attractive. However, it is not found in free form on Earth, but has to be obtained from hydrogenated compounds.

Hydrogen production processes can be classified according to aspects such as the origin and type of the raw material and the technology used or the heat source. Among these different processes, a selection of different technologies has been made in order to better understand their operation mechanism, all with great potential: Methane Steam Reforming, Coal Gasification, Water Electrolysis, Partial Oxidation of Methane, Autothermal Reforming of Methane and Pyrolysis of Natural Gas.

An important area for the viability of a process is the determination of energy and exergy efficiencies, as well as its overall integration into the circular economy. For this reason, an energy and exergy study of previously appointed hydrogen production processes has been carried out. The analysis consolidates methane reforming or autothermal reforming as viable technologies in the current state of the art, with reasonable energy and exergy efficiencies. However, natural gas or electrolysis show very promising results, which need to progress in terms of technological maturity and scalability.

Natural gas pyrolysis is based on the endothermic reaction of methane thermal decomposition, producing hydrogen gas and solid carbon. This process operates at very high temperatures, so the search for a sustainable and efficient energy supply is of great importance for its industrial development. This study has focused on the use of liquid tin as a metal and silicon carbide as a compatible structural material. The technological development of methane pyrolysis in liquid metal reactors is in an experimental phase that still needs to evolve in order to be in direct competition with other mature technologies.

Once all the theoretical information on this technology has been compiled, the research continued with the analysis to check the validation of its implementation

in industry. Given the high costs for testing, even on a small scale with this technology, in order to lay the foundations for a baseline knowledge, the first trial has been the analysis of possible reactor parameters and configurations by CFD simulations.

A major task is the design of a possible reactor design for optimal and continuous operation. The geometry or configuration assigned to the design does not have to be fixed, and alternative reactors can be proposed with respect to the one used for this study. This design flexibility is a great advantage for its possible scalability.

This case study has focused on investigate how the methane molecule behaves in the reactor with the liquid tin. The main parameters analysed are temperature, residence time, porosity, and methane conversion. In addition to the kinetic parameters and the energy load to operate with solar radiation.

The CFD simulations carried out provided to understand the possible behaviour and functionality of the methane pyrolysis reactor prototype with liquid tin. The set of all simulations performed shows a great potential in the technology for hydrogen production with liquid metals. This research has served to lay the foundations for the initial validation of this kind of technology and allow to think also about possible future developments of larger scales in the laboratory or pilot plants.

# Resumen

En el campo energético se están desarrollando multitud de iniciativas para lograr una transición energética hacia una economía más ecológica y descarbonizada, donde el hidrógeno es considerado un elemento clave para alcanzar un sistema energético sostenible (“Green Deal”). El Hidrógeno es un vector energético que se puede utilizar tanto como combustible, o como vector de almacenamiento (“Power-to-Gas”). Además, es el compuesto más simple y abundante del planeta, y su principal residuo es el vapor de agua. Sin embargo, no se encuentra en forma libre en La Tierra, sino que se ha de obtener a partir de compuestos hidrogenados.

Los procesos de producción de hidrógeno pueden clasificarse en función de aspectos como la materia prima, la tecnología empleada o la fuente de calor. Para conocer mejor algunos procesos de producción de hidrogeno, se ha realizado una selección de diversas tecnologías con el fin de conocer mejor su funcionamiento, todas con grandes potenciales: Reformado con Vapor de Metano, Gasificación de Carbón, Electrólisis de Agua, Oxidación Parcial de Metano, Reformado Autotérmico de Metano y Pirólisis de Gas Natural.

Un ámbito importante para la viabilidad de un proceso es la determinación de las eficiencias energética y exergética, así como su integración global en la economía circular. Por ello se ha realizado un estudio energético y exergético de los procesos de producción de hidrógeno nombrados previamente. El análisis consolida el reformado con metano o el reformado autotérmico como las tecnologías viables en el estado actual de la técnica. Sin embargo, el gas natural o la electrólisis muestran resultados muy prometedores, que deben avanzar en su madurez tecnológica y de escalado.

La Pirolisis de Gas Natural se basa en la reacción endotérmica de descomposición térmica de metano, produciéndose hidrógeno gaseoso y carbón sólido. En este proceso se opera con temperaturas muy elevadas, por lo que la búsqueda de un aporte energético sostenible y eficiente es de gran importancia para su desarrollo industrial. Este estudio se ha centrado en el empleo de estaño líquido como metal, y de carburo de silicio como material estructural. El desarrollo tecnológico de la pirólisis de metano en reactores de metal líquido se encuentra en una fase experimental que debe evolucionar, para suponer una competencia directa con el resto de tecnologías ya consolidadas.

Recopilada toda la información teórica de esta tecnología, el siguiente paso es iniciar su análisis para comprobar la validación de su implementación en la industria. Debido a los altos costes de experimentar incluso a baja escala con esta tecnología, para sembrar unas bases que den conocimientos de partida, un primer contacto es el análisis de parámetros y configuraciones posibles del reactor mediante simulaciones CFD.

Una tarea de gran relevancia es el diseño de un posible boceto de reactor con el que trabajar de forma óptima y continua. La geometría o configuración asignada al diseño no tiene por qué ser fija, pudiendo proponerse alternativas de reactores respecto al que se ha terminado utilizando para este estudio, esta flexibilidad de diseño es una gran ventaja para su posible escalado.

Este caso de estudio se ha centrado en observar cómo se comporta la molécula de metano en el reactor con el estaño líquido. Los principales parámetros analizados son la temperatura, el tiempo de residencia, la porosidad, y la conversión de metano. Además de los parámetros cinéticos y, la carga energética para operar con radiación solar.

Las simulaciones CFD realizadas han ayudado a conocer el posible comportamiento y la funcionalidad del prototipo de reactor de pirolisis de metano con estaño líquido planteado. El conjunto de todas las simulaciones muestra un gran potencial en la tecnología para la producción de hidrógeno con metales líquido. Tras su análisis se puede validar para su futurible escalabilidad en laboratorio o planta piloto, donde continuar con su estudio.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1. Métodos de Producción de Hidrógeno .....	6
1.1.1. Reformado con Vapor de Metano, o reformado húmedo de metano. ....	10
1.1.2. Gasificación de Carbón .....	12
1.1.3. Electrólisis de Agua o Hidrólisis .....	14
1.1.4. Oxidación Parcial de Metano.....	15
1.1.5. Reformado Autotérmico de Metano .....	16
1.1.6. Pirólisis de Gas Natural .....	17
1.2. Objetivo y Alcance de la Tesis .....	19
<b>2. Análisis Energético y Exergético de Procesos de Producción de Hidrógeno</b> .....	<b>20</b>
2.1. Análisis Energético .....	24
2.2. Análisis Exergético .....	26
2.3. Captura y Almacenamiento de Carbón (CCS) .....	27
2.4. Conclusiones del Estudio Energético y Exergético .....	29
<b>3. Posibles Tecnologías para la Pirólisis de Gas Natural/Metano</b> .....	<b>31</b>
3.1. Métodos Convencionales de Pirólisis de Metano .....	31
3.1.1. Pirólisis Catalítica de Metano .....	32
3.1.2. Pirólisis de Metano por Plasma (Proceso Hvaerner).....	33
3.1.3. Pirólisis de Metano con Sales Fundidas .....	35
3.1.4. Pirólisis de Metano con Metales Líquidos .....	36
<b>4. Retos Tecnológicos de la Pirólisis de Metano con Metales Líquidos</b> .....	<b>43</b>
4.1. Cinética de la Reacción .....	43
4.2. Fluido-Mecánica de Metales Líquidos .....	44
4.3. Corrosión con Metales Líquidos.....	46
4.4. Calidad del Carbono Producido.....	47
4.5. Propuestas de Desarrollo para Proyectos .....	48
<b>5. Metodología</b> .....	<b>51</b>
5.1. Geometría del Reactor .....	51
5.2. Mallado de la Geometría .....	53
5.3. Configuración del Método y Modelo de Simulación .....	56
5.4. Definición de los Parámetros Cinéticos .....	59
<b>6. Concepto y Diseño del Reactor con Metal Líquido para la Pirólisis de Metano</b> .....	<b>62</b>

6.1. Reactor Interior (Zona de Reacción) .....	62
6.2. Láminas Perforadas Interiores y Relleno .....	63
6.3. Inyectores de Metano y Lingotera .....	64
6.4. Manta Térmica .....	65
6.5. Sistema de Recuperación de Carbón Sólido .....	66
6.6. Depósito y Entrada de Estaño Líquido .....	68
6.7. Zona de Recuperación del Estaño .....	68
6.8. Cubierta y Salida de Gases .....	70
<b>7. Descripción del Proceso y Condiciones Iniciales .....</b>	<b>71</b>
7.1. Métodos de Extracción de Partículas de Carbón Sólido.....	72
<b>8. Diseño de un Reactor de Metal Líquido para la Pirolisis de Metano con Aporte Energético Solar .....</b>	<b>75</b>
8.1. Diseño Conceptual .....	76
8.2. Estudio Energético del Modelo de Radiación Solar .....	77
<b>9. Visualización y Análisis de Resultados .....</b>	<b>80</b>
9.1. Análisis de Temperatura .....	80
9.2. Análisis del Tiempo de Residencia.....	82
9.3. Análisis de la Porosidad .....	86
9.4. Análisis de la Conversión y Rendimiento de la Reacción.....	88
<b>10. Conclusiones .....</b>	<b>93</b>
<b>11. Futuras Líneas de Investigación .....</b>	<b>98</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>99</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>116</b>

# Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Desglose de las composiciones de emisiones totales de gases de efecto invernadero en Estados Unidos en 2020 (EPA, 2017). .....	1
<b>Figura 2:</b> Principales sectores donde se originan emisiones de gases de efecto invernadero (Ritchie, 2020). .....	2
<b>Figura 3:</b> Comparativas de valores de densidad energética por unidad de masa y volumen para diferentes combustibles (Hu et al., 2020). .....	4
<b>Figura 4:</b> Recopilación de los principales métodos de producción de hidrogeno en la actualidad (FSEC, 2014). .....	7
<b>Figura 5:</b> Distribución de los principales procesos de producción de hidrógeno. ....	10
<b>Figura 6:</b> Esquema del proceso de Reformado de Metano con Vapor. (Basile et al., 2015)..	12
<b>Figura 7:</b> Esquema del proceso de Gasificación de Carbón (IEA – <i>International Energy Agency</i> , s. f.). .....	13
<b>Figura 8:</b> Esquema del funcionamiento de los cuatro métodos principales de electrolisis de agua para la producción de Hidrógeno (Shiva Kumar & Himabindu, 2019). ....	14
<b>Figura 9:</b> Esquema del diagrama de flujo de un proceso de Reformado Autotérmico de Metano (Kim et al., 2021). .....	16
<b>Figura 10:</b> Conversión de equilibrio en función de la temperatura para la pirólisis de metano. ....	17
<b>Figura 11:</b> Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Pirólisis de Gas Natural (T=1173 K; P=1 bar). ....	21
<b>Figura 12:</b> Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Reformado en Seco del Metano (T=973 K; P=1 bar). .....	21
<b>Figura 13:</b> Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Reformado a Vapor de Metano (T=1000 K; P=1 bar). .....	22
<b>Figura 14:</b> Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Oxidación Parcial de Metano (T=1223 K; P=1 bar). .....	22
<b>Figura 15:</b> Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo Gasificación de Carbón (T=1223 K; P=1 bar). .....	22

<b>Figura 16:</b> Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Reformado Autotérmico de Metano (T=1510 K; P=21 bar). .....	22
<b>Figura 17:</b> Esquema del proceso de producción de <i>Channel Black</i> (ORION EC, 2014). .....	31
<b>Figura 18:</b> Evolución de la masa de algunos catalizadores a base de carbono con el tiempo. AC: carbón activado, CB: negro de humo (v: tipo vulkan; bp: tipo perlas negras), MWNT: nanotubos de carbono (Serrano et al., 2009). .....	33
<b>Figura 19:</b> Esquema del reactor para el proceso Kværner (Lee, 2015). .....	34
<b>Figura 20:</b> Diagrama de fases de Sn-Fe. ....	46
<b>Figura 21:</b> Partículas de carbono producidas con pirólisis de metano a alta temperatura (T>1400 °C) (Estermann et al., 2016). .....	47
<b>Figura 22:</b> Partículas de carbono en experimentos con metal líquido (T < 1200 °C) (Najafi et al., 2022). .....	47
<b>Figura 23:</b> Esquema de la metodología para simulación en ANSYS Fluent. ....	51
<b>Figura 24:</b> Geometría diseñada en “Design Modeler” para la simulación del caso de estudio básico en ANSYS Fluent. ....	52
<b>Figura 25:</b> Esquema de mallado en “ANSYS Meshing” para la simulación del caso de estudio básico en ANSYS Fluent. ....	54
<b>Figura 26:</b> Boceto en 3D y plano acotado de la zona interior del reactor. ....	63
<b>Figura 27:</b> Boceto en 3D y plano acotado de las láminas perforadas interiores. ....	64
<b>Figura 28:</b> Boceto en 3D y plano acotado de la zona de los inyectores de metano y la lingotera. ....	65
<b>Figura 29:</b> Boceto en 3D y plano acotado de la manta térmica. ....	66
<b>Figura 30:</b> Boceto en 3D y plano acotado de la zona con el mecanismo de extracción de las partículas sólidas de carbón. ....	67
<b>Figura 31:</b> Boceto en 3D y plano acotado del depósito para el abastecimiento de estaño líquido. ....	68
<b>Figura 32:</b> Boceto en 3D y plano acotado de la zona de recuperación de estaño. ....	69
<b>Figura 33:</b> Boceto en 3D y plano acotado de la cubierta para la extracción de gases. ....	70
<b>Figura 34:</b> Boceto en 3D y plano acotado del reactor diseñado al completo. ....	72

<b>Figura 35:</b> Posibles mecanismos de extracción de carbón. A) Método por inyección de gas inerte, B) Método por bombeo de estaño líquido. C) Método automatizado de palas o paletas. ....	74
<b>Figura 36:</b> Posible configuración de reactor para el proceso de pirolisis de gas natural con metales líquidos. A) Perspectiva del modelo con radiación vertical. B) Zona de almacenamiento energético empleada para simulación. ....	76
<b>Figura 37:</b> Posible configuración de reactor para el proceso de pirolisis de gas natural con metales líquidos. A) Perspectiva del modelo con radiación horizontal. B) Zona de almacenamiento energético empleada para simulación. ....	77
<b>Figura 38:</b> Perfiles térmicos de los modelos simulados en SimScale para el análisis de la incorporación de energía solar como aporte energético del sistema. ....	79
<b>Figura 39:</b> Simulación de la distribución de la temperatura en el reactor propuesto, tanto en 2D como en su alternativa en 3D. ....	82
<b>Figura 40:</b> Simulación inicial y final del comportamiento del hidrógeno en el estaño líquido para determinar el tiempo de residencia. ....	83
<b>Figura 41:</b> Simulación inicial y final del comportamiento del metano en el estaño líquido para determinar el tiempo de residencia. ....	84
<b>Figura 42:</b> Simulación inicial y final del comportamiento del metano en el estaño líquido con porosidad para determinar el tiempo de residencia. ....	86
<b>Figura 43:</b> Perfil concentraciones compuestos de la pirolisis metano, simulados en un reactor de estaño líquido con ANSYS Fluent. ....	88
<b>Figura 44:</b> Perfil conversión de metano en la pirolisis metano, simulados en un reactor de estaño líquido con ANSYS Fluent. ....	89
<b>Figura 45:</b> Perfil selectividad productos pirolisis metano, simulados en un reactor de estaño líquido con ANSYS Fluent. ....	89
<b>Figura 46:</b> Gráfico de la evolución de la conversión de metano respecto al tiempo de residencia y la temperatura de reacción para la pirolisis de gas natural. ....	90

# Lista de Tablas

<b>Tabla 1:</b> Resumen de los métodos de producción de Hidrógeno según su fuente de energía primaria y materia prima empleadas.....	8
<b>Tabla 2:</b> Constantes cinéticas de velocidad de consumo de combustible en procesos termoquímicos en condiciones de referencia citadas. ....	21
<b>Tabla 3:</b> Poder Calorífico Inferior (LHV) de los compuestos involucrados en los procesos. ...	23
<b>Tabla 4:</b> Exergía química molar estándar de los compuestos involucrados en los procesos (Z. Wang et al., 2017).....	23
<b>Tabla 5:</b> Eficiencia energética de los reactores de producción de hidrógeno. ....	25
<b>Tabla 6:</b> Necesidades energéticas y producción de CO <sub>2</sub> de los reactores de producción de hidrógeno.....	26
<b>Tabla 7:</b> Eficiencias exergéticas simuladas para reactores de producción de hidrógeno.....	27
<b>Tabla 8:</b> Eficiencias energéticas con y sin tecnología CCS para reactores de producción de hidrógeno.....	29
<b>Tabla 9:</b> Ejemplos de catalizadores metálicos para la descomposición del carbono con índices de conversión y cantidad de carbón producido hasta la desactivación, a las temperaturas de prueba. ....	33
<b>Tabla 10:</b> Propiedades termofísicas del galio, indio y estaño.....	39
<b>Tabla 11:</b> Compatibilidad de los metales líquidos con los materiales estructurales no protegidos a determinadas temperaturas. + : buena compatibilidad (índice de corrosión inferior a 1 mil/año). o : limitada (entre 1 y 10 mil/año). - : mala (mayor de 10 mil/año). ? : no hay información disponible.....	41
<b>Tabla 12:</b> Constantes cinéticas para pirólisis de metano obtenidas por varios autores (Plevan et al., 2015).....	44
<b>Tabla 13:</b> Resumen de los inputs de control introducidos para realizar el mallado de la geometría referente al sistema de operación.....	55
<b>Tabla 14:</b> Resumen de los resultados asociados al mallado de la geometría referente al sistema de operación.....	56
<b>Tabla 15:</b> Algunos de los principales parámetros del modelo CFD empleado con ANSYS Fluent, para este caso de estudio.....	57

<b>Tabla 16:</b> Condiciones de contorno y de inicialización fijadas en ANSYS Fluent para el caso de estudio mostrado. ....	58
<b>Tabla 17:</b> Valores de conversión de metano en función de tiempo de residencia y temperatura para parámetros cinéticos de $k_0 = 5.42 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 379313 \text{ J/mol}$ . Cálculos realizados con DWSIM. ....	59
<b>Tabla 18:</b> Valores de conversión de metano en función de tiempo de residencia y temperatura para parámetros cinéticos de $k_0 = 5.42 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 189656.5 \text{ J/mol}$ . Cálculos realizados con DWSIM. ....	60
<b>Tabla 19:</b> Valores de conversión de metano en función de tiempo de residencia y temperatura para parámetros cinéticos de $k_0 = 5.42 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 252875.33 \text{ J/mol}$ . Cálculos realizados con DWSIM. ....	60
<b>Tabla 20:</b> Parámetros y modelos para la simulación del aporte solar en el proceso de pirólisis de metano con estaño líquido en el software SimScale. ....	78
<b>Tabla 21:</b> Comparación de potenciales tiempos de residencia de distintos autores en las zonas con y sin metal líquido para diferentes condiciones de operación. ....	83
<b>Tabla 22:</b> Parámetros del ajuste no lineal de las curvas de conversión en función del tiempo de residencia y la temperatura de reacción.....	91

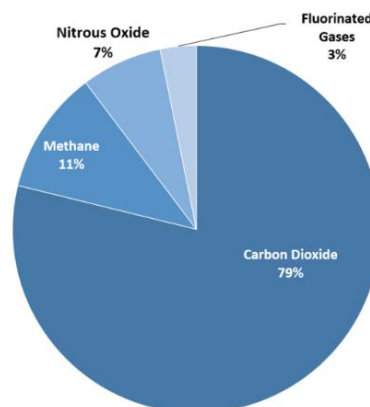
## Abreviaturas y acrónimos

ONU	Organización de las Naciones Unidas
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
CCS	Carbon Capture and Storage
SMR	Steam Methane Reforming
CG	Coal Gasification
HTS	High Temperature Shift
LTS	Low Temperature Shift
PSA	Pressure Swing Adsorption
AWE	Alkaline Water Electrolysis
SOE	Solid Oxide Electrolysis
MEC	Microbial Electrolysis Cell
PEM	Proton Exchange Membrane
POM	Partial Oxidation of Methane
WGS	Water-Gas Shift Reaction
LHV	Low Heating Value
WE	Water Electrolysis
DRM	Dry Reforming of Methane
WGS	Water Gas Shift
MWNT	Multi-Walled Nanotubes
HTF	Heat Transfer Fluid
SS	Structural Steel
PFC	Plasma Facing Components
CFD	Computational Fluid Dynamic
VOF	Volume Of Fluid
CAE	Computer-Aided Engineering
CAD	Computer-Aided Design

FEA	Finite Element Analysis
DO	Discrete Ordinates

# 1. Introducción

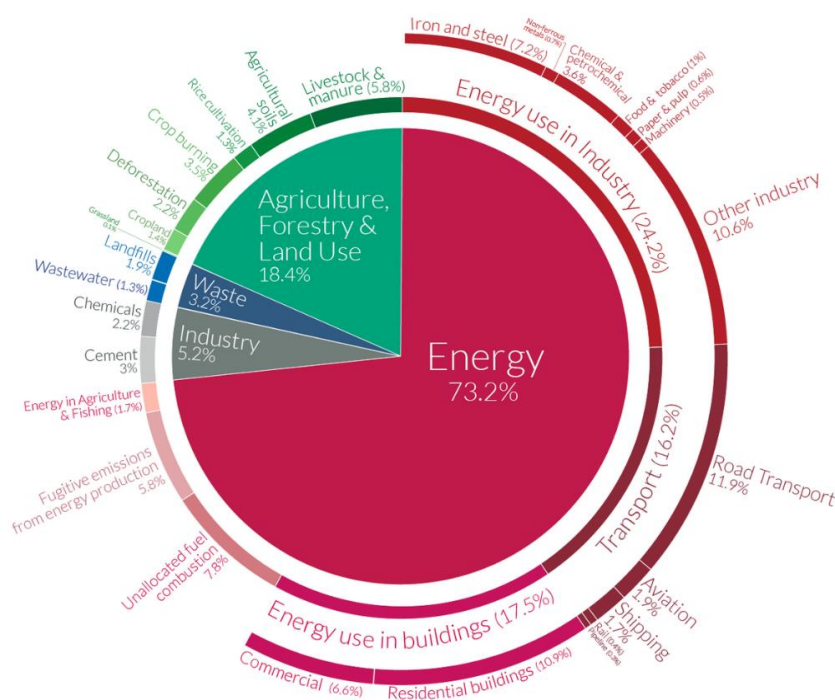
A lo largo de la Historia, el ser humano ha ido sobreponiéndose a todo tipo de fenómenos catastróficos que se han producido en nuestro planeta. Esos fenómenos han dado lugar a desastres, que bien han sido producidos de forma natural como terremotos, huracanes, epidemias, y demás catástrofes ambientales, o bien se han producido derivados de las acciones del hombre como guerras, accidentes industriales o grandes incendios. Todos ellos, sin embargo, tienen en común sus consecuencias negativas tanto en seres vivos como en el medio ambiente, siendo el precio a pagar, los grandes cambios en la sociedad y en el mundo tal y como se conocía hasta entonces. Actualmente, la Sociedad está en un proceso en el que esos impactos negativos se tienen que limitar o evitar. El cambio climático se ha presentado en los últimos años como un gran problema que se estaba avecinando, siendo hoy en día ya una realidad y un problema por considerar, y para el cual se deben buscar medios que permita contrarrestarlo de forma eficiente. La ONU (Organización de las Naciones Unidas) define el cambio climático como los cambios a largo plazo de las temperaturas y los patrones climáticos. Estos cambios pueden ser naturales, por ejemplo, a través de las variaciones del ciclo solar. Pero desde el siglo XIX, las actividades humanas han sido el principal motor del cambio climático, debido principalmente a la quema de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas. La quema de combustibles fósiles genera emisiones de gases de efecto invernadero que actúan como una manta que envuelve a la Tierra, atrapando el calor del sol y elevando las temperaturas. Algunos ejemplos de emisiones de gases de efecto invernadero que provocan el cambio climático son el dióxido de carbono y el metano (Nations, 2021). En la Figura 1 se muestran los principales compuestos de los gases de efecto invernadero.



**Figura 1:** Desglose de las composiciones de emisiones totales de gases de efecto invernadero en Estados Unidos en 2020 (EPA, 2017).

La propia población está ya realmente concienciada del problema potencial que supone el cambio climático. En encuestas realizadas en 2021 por la Comisión Europea dedicada a la acción para tratar el cambio climático, hasta el 93 % de los encuestados europeos creen que el cambio climático es un problema grave, llegando hasta un 78 % la gente que lo califica de muy grave (*Special Eurobarometer 513 Climate Change Project title Special Eurobarometer 513 Climate, Report*, s. f.). A pesar de las propias acciones que están tomando los ciudadanos en su vida cotidiana como la reducción y el reciclaje de residuos, la reducción del consumo de artículos desechables, y/o variando sus hábitos alimenticios, la gente es consciente de que las grandes medidas deben ser realizadas por los países en otros campos que son más significativos en emisiones de estos gases contaminantes.

En la Figura 2 se muestra una clasificación de las principales fuentes de emisión de gases de efecto invernadero con los correspondientes subgrupos. Como se puede apreciar, casi tres cuartas partes (73,2 %) de estas emisiones proceden del consumo de energía, siendo el principal consumidor la propia industria (24,2%) (Pachauri et al., s. f.; Ritchie, 2020)



**Figura 2:** Principales sectores donde se originan emisiones de gases de efecto invernadero (Ritchie, 2020).

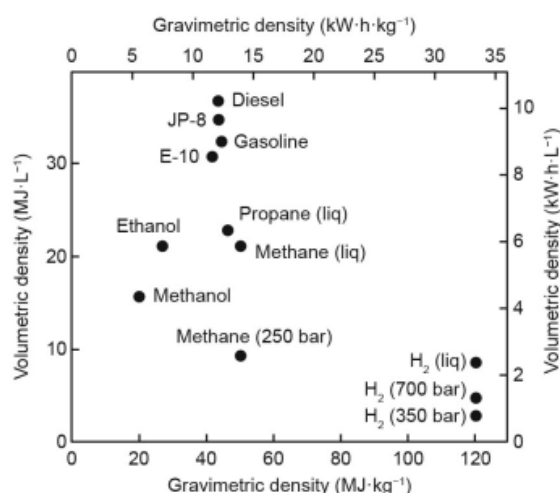
Debido a los altos niveles de generación de gases de efecto invernadero originados en el sector energético e industrial, la comunidad científica debe asumir el reto de

mitigar este problema para alcanzar una sociedad más sostenible. Con este fin, se generó la denominada Agenda 2030, en la cual se definieron 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) para “lograr un futuro mejor y más sostenible para todos”(A/RES/71/313, s. f.). Esos objetivos están definidos para una serie de aspectos generales muy interrelacionados entre sí, entre los que se encuentran los ODS 7, para el desarrollo de formas de energía asequible y no contaminante y el ODS 12, para lograr el desarrollo de una economía circular. Todo ello, muy relacionado con el ODS 13, que busca minimizar los impactos de la actividad humana sobre el clima. El cumplimiento de estos objetivos exige nuevos desarrollos tecnológicos para lograr reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en procesos energéticos claves. Existen muchos tipos de acciones en relación con la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, entre las que se encuentra el fomento del uso de energías renovables, y el aumento de la eficiencia energética, junto a otros muchos. Entre todos estos procesos estaría el tratamiento de hidrocarburos, constituyentes fundamentales de la industria actual, a través de los cuales se producirían vectores fundamentales para la transición energética, como hidrógeno (H<sub>2</sub>) y gas de síntesis, aplicando métodos efectivos de captura de carbono en forma sólida junto con la reducción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), permitiendo cerrar los ciclos antropogénicos de carbono.

De esta forma en el campo de la energía, se están desarrollando multitud de iniciativas para lograr esa transición energética hacia una economía descarbonizada, siendo uno de los ejemplos más relevantes el denominado “Green Deal” (Jacobson et al., 2019a) en Europa, en donde se considera el Hidrógeno uno de los elementos fundamentales en el sistema energético del futuro. El Pacto Verde Europeo o “Green Deal” es una herramienta continental de lucha contra el cambio climático, lanzada por la Unión Europea, que pretende que Europa sea, en 2050, el primer continente climáticamente neutro. Para ello, desde la Comisión Europea se ha lanzado este gran acuerdo que busca una economía limpia, con cero emisiones, y proteger nuestro hábitat natural. Así, se mejorará el bienestar de las personas y la sostenibilidad de las empresas, con el objetivo de que Europa lidere la acción climática en todo el planeta (Pacto & Europeo, s. f.). Para poder alcanzar estas metas fijadas hacia el empleo de recursos energéticos completamente sostenibles y renovables, es de gran importancia establecer una transición como la que se está llevando a cabo actualmente donde los combustibles fósiles siguen desempeñando un papel fundamental debido a sus enormes reservas y al poseer procesos tecnológicos ya establecidos. La tendencia en el consumo energético prevé

una disminución en el uso del carbón y el petróleo, sustituidos en muchos casos por el empleo del gas natural, siendo éste pieza clave en esta transición energética.

El empleo del Hidrógeno como vector energético y combustible sostenible ha suscitado una gran atención por parte de investigadores, industriales y gobiernos en los últimos años (Falcone et al., 2021; Z. Liu et al., 2018). De hecho, el Hidrógeno como portador de energía (capaz de almacenar y suministrar energía útil) presenta varias ventajas: como su combustión con oxígeno, generando sólo agua, y una alta densidad energética por masa ( $120 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Como se aprecia en la Figura 3, esta densidad energética producida por la combustión del hidrógeno es mayor que la producida por cualquier otro combustible en base a la masa, llegando a ser casi tres veces mayor que la de la gasolina ( $44 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) y el queroseno ( $42,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), que abastecen a los coches y a los aviones, respectivamente. Sin embargo, el Hidrógeno presenta varios inconvenientes; no existe en su estado natural en la propia Naturaleza del planeta (salvo los yacimientos naturales recientemente descubiertos y pendientes de una evaluación precisa), normalmente está unido a moléculas de oxígeno o de carbono (Samanta & Verma, 2015), por lo que debe obtenerse mediante diferentes metodologías. Además, presenta una baja densidad energética por volumen, ya que es el gas más ligero que existe según la tabla periódica (Hu et al., 2020; Yue et al., 2021), lo que puede suponer un problema para su transporte efectivo en comparación con el resto de los combustibles tradicionales basados en hidrocarburos, o en moléculas descarbonizadas como el amoníaco.



**Figura 3:** Comparativas de valores de densidad energética por unidad de masa y volumen para diferentes combustibles (Hu et al., 2020).

La integración del Hidrógeno en el sistema energético se puede llevar a cabo, bien a través de lugares de consumo y generación de energía distribuidos, o bien mediante instalaciones centralizadas (B. Liu et al., 2020). El Hidrógeno se puede utilizar directamente para uso final, o como vector intermedio de almacenamiento, ya sea en su forma molecular, o formando compuestos como el amoníaco o el gas natural sintético. Por esto último el Hidrogeno jugaría un papel muy importante en cambios sistémicos como la implementación de esquemas Power-to-Gas (Bellocchi et al., 2019; Götz et al., 2016), que ayudarían a gestionar la generación de electricidad a partir de fuentes renovables.

Las ventajas del Hidrógeno como vector energético son las siguientes (Boudries et al., 2012):

- ❖ El Hidrógeno es el elemento más abundante de la naturaleza, formando compuestos accesibles en todo el mundo.
- ❖ La combustión del Hidrógeno da lugar a la formación de vapor y agua líquida. En este sentido, el uso del Hidrógeno es prácticamente seguro desde el punto de vista medioambiental, en comparación con los procesos de combustión.
- ❖ No es tóxico.
- ❖ Es fácilmente asimilable en la biosfera; sus productos de combustión son reciclados por las plantas en forma de carbohidratos.
- ❖ Es posible producir Hidrógeno a partir de la sustancia química más abundante en La Tierra: el agua. Mediante vía electrolítica, fotoelectroquímica, termoquímica, por descomposición térmica directa y/o bioquímica a partir del agua.
- ❖ También se puede obtener de los propios hidrocarburos que forman parte del ciclo del carbono en la biosfera.
- ❖ El Hidrógeno puede utilizarse como materia prima para la industria química, permitiendo la producción de toda una gama de productos químicos a partir del Hidrógeno y de productos petroquímicos convencionales.
- ❖ Es el combustible más adecuado para su uso en pilas de combustible.
- ❖ La transmisión de energía en forma de Hidrógeno es más económica que a través de líneas de corriente alterna de alta tensión para grandes distancias.

Un dato que considerar respecto a la producción de Hidrógeno, es que el 96 % del Hidrógeno que se produce en el mundo actualmente procede de combustibles fósiles, principalmente del reformado y de la gasificación de gas natural, el carbón

o la nafta, para su uso en muchos procesos industriales, como la producción de amoníaco, y procesos energéticos, como en las refinerías o para su consumo directo (Stolten & Emonts, 2016), es decir, de hidrocarburos presentes en la biosfera.

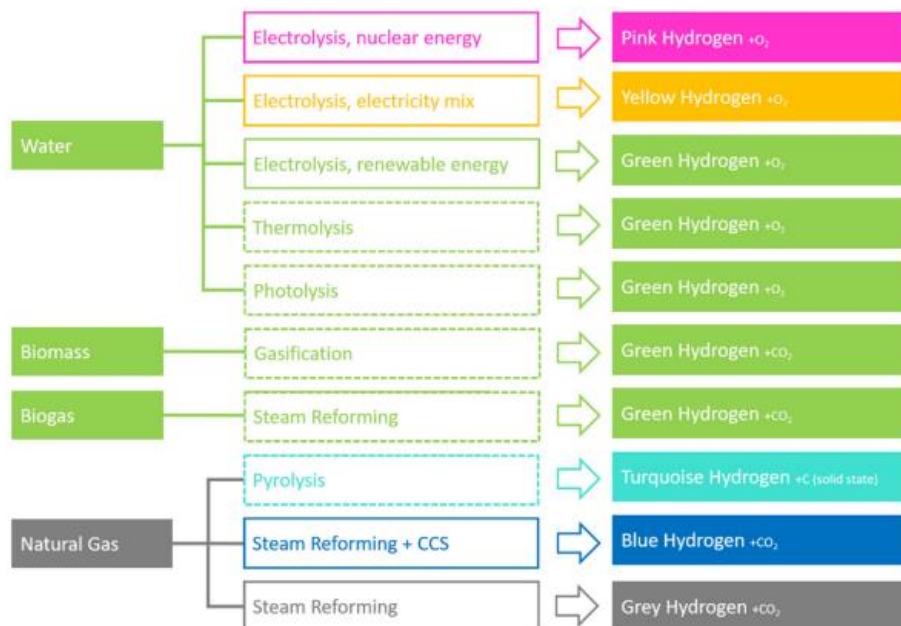
## 1.1. Métodos de Producción de Hidrógeno

En la actualidad, existen una gran variedad de procesos de producción de Hidrógeno (Figura 4). Estos pueden clasificarse en función de aspectos como la materia prima, la tecnología empleada o la fuente de calor, siendo un intento de agrupación mediante una escala de colores. Este tipo de clasificación varía en función del país en el que nos encontremos y posiblemente variará con el paso del tiempo, al tratarse de una clasificación no neutra desde el punto de vista tecnológico y ante la probabilidad de que aparezcan nuevos procesos de generación que la modifiquen. Actualmente, la explicación de lo que significa cada color sería (National Grid Group, 2021):

- **Hidrogeno Verde:** El hidrógeno verde es el que se produce sin emisiones nocivas de gases de efecto invernadero, utilizando electricidad limpia procedente de fuentes de energía renovables excedentes, como solar o eólica. El coste del hidrógeno verde hace que solo represente actualmente un pequeño porcentaje del total del hidrógeno generado, especialmente en la industria. En esta categoría también se pueden incluir aquellos procesos basados en la generación de hidrógeno a partir de biomasa, tales como gasificación. En algunas agencias u organismos se matiza además si este hidrógeno viene de origen no biológico (electrólisis) o biológico (biomasa).
- **Hidrógeno Azul:** El hidrógeno azul se produce principalmente a partir del gas natural, mediante el proceso de reformado de vapor junto con la captura del dióxido de carbono producido. El resultado de estos procesos de gasificación de recursos fósiles es hidrógeno, pero también dióxido de carbono como subproducto. Esto significa que la captura y almacenamiento de carbono (CCS) es esencial para atrapar y almacenar dicho carbono. Este tipo de hidrógeno no evita la creación de gases de efecto invernadero, aunque sí reduce su liberación en la atmósfera por lo que se denomina como "hidrógeno de baja emisión de carbono".
- **Hidrógeno Gris:** Hoy en día, ésta es la forma más común de producción de hidrógeno. El hidrógeno gris, al igual que el hidrógeno azul se crea a partir del gas natural, o metano, mediante reformado con vapor, pero sin emplear

métodos de captura para los gases de efecto invernadero que se producen en el proceso. También se pueden incluir procesos de gasificación de carbón.

- **Hidrógeno Rosa:** El hidrógeno rosa se genera mediante electrólisis alimentada por energía nuclear. El hidrógeno producido por la energía nuclear también puede denominarse hidrógeno púrpura o hidrógeno rojo (en conflicto con otras formas de generación como la reducción natural de agua por óxidos ferrosos). Además, las altísimas temperaturas de los reactores nucleares podrían utilizarse en otras producciones de hidrógeno mediante la producción de vapor para una electrólisis más eficiente o para el reformado de metano a base de gas fósil. También se puede considerar “hidrógeno de baja emisión de carbono”.
- **Hidrógeno Turquesa:** El hidrógeno turquesa se obtiene mediante la pirólisis de metano, obteniéndose hidrógeno gaseoso y carbono sólido. En el futuro, este hidrógeno puede ser valorado como un hidrógeno de bajas emisiones, dependiendo de que el proceso térmico sea alimentado con energía renovable o por medios que no superen los umbrales de emisiones para un hidrógeno bajo en emisiones (en torno a 3 kgCO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub> mediante LCA) y el carbono sea almacenado o utilizado permanentemente.
- **Hidrógeno Amarillo:** El hidrógeno amarillo hace referencia esencialmente al hidrógeno producido por electrólisis a partir de electricidad de red.
- **Hidrógeno Blanco:** Se trata del hidrógeno de origen natural.



**Figura 4:** Recopilación de los principales métodos de producción de hidrogeno en la actualidad (FSEC, 2014).

A esta clasificación se pueden añadir más matices a medida que nuevas tecnologías o combinación de ellas se abren paso, tales como el reformado de biogás con CCS (conocido como dorado). Esta clasificación por colores, independientemente de que pueda no ser científicamente rigurosa, permite visibilizar las diferentes formas de generación de hidrógeno, y se encuentra en continua evolución. Cada día aparecen nuevas formas de generación de hidrógeno, que finalmente es probable que hagan poco práctica la clasificación por colores, sobre todo de cara a su clasificación en relación con el impacto ambiental de cada tecnología. Atendiendo a la materia prima o tipo de reacción que se da en el proceso, también pueden dividirse en métodos termoquímicos, que consisten en la obtención de Hidrógeno a partir de hidrocarburos, y métodos electroquímicos como la electrólisis del agua, los cuales utilizan electricidad para dividir la molécula de agua en sus elementos constitutivos ( $H_2$  y  $O_2$ ).

**Tabla 1:** Resumen de los métodos de producción de Hidrógeno según su fuente de energía primaria y materia prima empleadas.

Método	Fuente		Breve descripción
	Energía	Material	
Electrolisis	Eléctrica	Agua	La corriente continua se utiliza para dividir el agua en $O_2$ y $H_2$ (reacción electroquímica)
Descomposición por arco de plasma	“	Combustible Fósil	El gas natural limpio se hace pasar por un arco de plasma para generar $H_2$ y hollín de carbono
Termólisis	Térmica	Agua	Descomposición térmica del agua (vapor) a temperaturas superiores a 2500 K
Termoquímica (División del agua)	“	Agua	Reacciones químicas cíclicas (reacción neta: división del agua en $H_2$ )
Termoquímica (Conversión de la Biomasa)	“	Biomasa	Conversión termocatalítica
Termoquímica (Gasificación)	“	“	Conversión de biomasa en singas
Termoquímica (Reformado)	“	“	Conversión de biomasa líquida (biocombustibles) en $H_2$
Termoquímica (Pirolisis)	“	“	Conversión de biomasa por calentamiento en ausencia de aire
Electrolisis Fotovoltaica	Fotónica	Agua	Los paneles fotovoltaicos se utilizan para generar electricidad

Fotocatálisis	“	“	El agua se divide en H <sub>2</sub> utilizando el par electrón-hueco generado por el fotocatalizador
Método Fotoeléctrico	“	“	Una célula híbrida produce simultáneamente corriente y tensión al absorber la luz
Fermentación oscura	Bioquímica	Biomasa	Se utilizan sistemas biológicos para generar H <sub>2</sub> en ausencia de luz
Electrolisis de alta temperatura	Eléctrica + Térmica	Agua	La energía eléctrica y la térmica se utilizan conjuntamente para impulsar la división del agua a altas temperaturas
Gasificación del carbón	“	Fósil y agua	Conversión del carbón en singas
Termoquímica (Pirólisis)	Térmica	Fósil	Conversión térmica de hidrocarburos fósiles en hidrógeno y carbono
Reformado de combustibles fósiles	“	“	Los combustibles fósiles se convierten en H <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>
Biofotólisis	Fotónica + Bioquímica	Biomasa + Agua	Se utilizan sistemas biológicos (microbios, bacterias, etc.) para generar H <sub>2</sub>
Fotofermentación	“	“	Proceso de fermentación activado por la exposición a la luz
Fotoelectrolisis	Eléctrica + Fotónica	Agua	Se utilizan fotoelectrodos y electricidad externa para impulsar la electrólisis del agua

La inclusión de la captura y el secuestro de carbono (CCS) en los procesos convencionales de producción de Hidrógeno a partir de combustibles fósiles ofrece otra solución, pero el aumento de costes asociado a la CCS convencional es elevado (40 - 100 %) (Nazir et al., 2019). Otros posibles métodos futuros de producción de hidrógeno que implican la conversión directa de la luz solar en hidrógeno mediante células electroquímicas o la producción de Hidrógeno biológico se están investigando aún a nivel de ciencia básica (Ogden, 1999). La Tabla 1 muestra una visión general y una breve descripción de algunos métodos de producción de hidrógeno junto con sus fuentes primarias de energía y materiales.

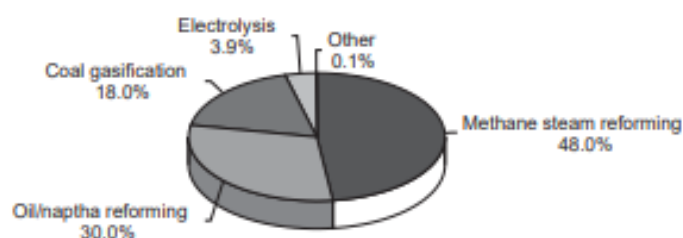
De todos estos procesos los más utilizados a escala industrial actualmente son el reformado con vapor (SMR) y la gasificación de carbón (GC), ya que sus procesos están ya establecidos dentro de la propia industria. Sin embargo, ambos tienen unos mismos inconvenientes de cara a alcanzar un futuro renovable y sostenible en

el marco energético, ya que liberan importantes emisiones de gases invernadero. Debido a ello, el principal reto consiste en buscar tecnologías que minimicen este impacto medioambiental que supone el empleo de estos procesos como puede ser explorar la tecnología de captura y almacenamiento de carbono (CCS), o bien, desarrollar nuevos procesos para la producción de hidrógeno que eviten estos inconvenientes.

A continuación, se describen brevemente algunos procesos de producción de hidrogeno que emplean combustibles fósiles como materia prima, todos con grandes potenciales como tecnologías fundamentales en el papel de transición energética del marco mundial actual. Estos procesos posteriormente se han seleccionado para realizar un análisis comparativo energético y exergético mostrado en el apartado Análisis Energético y Exergético de Procesos de Producción de Hidrógeno de esta tesis.

### 1.1.1. Reformado con Vapor de Metano, o reformado húmedo de metano.

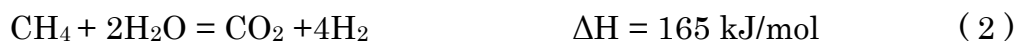
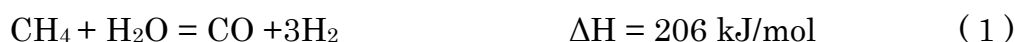
El Reformado con Vapor de Metano (SMR), es el proceso de producción de hidrógeno más común y desarrollado a nivel industrial actualmente. Su empleo supone aproximadamente el 48% del hidrogeno producido, destacando claramente respecto al resto de procesos alternativos (Figura 5), lo que supone que sea el proceso de referencia tecno-económico para la obtención de Hidrógeno a partir de hidrocarburos (- International Energy Agency, 2022).



**Figura 5:** Distribución de los principales procesos de producción de hidrógeno.

El Reformado con Vapor de Metano realiza la conversión del metano y/o otros hidrocarburos derivados del gas natural, en hidrogeno y monóxido de carbono (mezcla de gases denominada “singás” o gas de síntesis), a través de su reacción en varias etapas con vapor de agua, empleando generalmente un catalizador. Este

proceso consta de tres etapas las cuales se reflejan en las siguientes tres reacciones químicas:



La primera etapa trata del reformado en sí, es una reacción altamente endotérmica y a alta temperatura (800 - 900 °C) que produce principalmente una gran cantidad de gas de síntesis. La segunda etapa es una reacción de cambio de gas a agua. Durante estas etapas se genera una alta producción de un gas nocivo como es el monóxido de carbono (CO). Por lo tanto, debe existir una tercera etapa para la producción limpia y verde de hidrógeno [(Samanta & Verma, 2015)]. En la Figura 6 se muestra un esquema del proceso convencional de Reformado con Vapor de Metano. El diagrama conceptual muestra el reactor donde se introduce la corriente de hidrocarburos a tratar junto con vapor de agua y el resto de los gases involucrados en la reacción de reformado. Tras ello, los gases producidos en esta fase pasan a dos reactores de desplazamiento de alta temperatura (HTS- *High Temperature Shift Reactor*) y baja temperatura (LTS- *Low Temperature Shift Reactor*). En el reactor HTS se trabaja a altas temperaturas (300 – 450 °C) lo que genera un aumento en la concentración de CO, y una disminución de la selectividad a hidrógeno. En el segundo reactor al trabajar a temperaturas menores (180 – 250 °C), el monóxido de carbono se llega a reducir a la mitad enriqueciéndose la corriente en hidrógeno. Tras ello es necesario implementar técnicas de separación para el hidrógeno en función de la pureza que se quiera alcanzar del mismo. Algunas de las posibles técnicas a emplear son sistemas PSA (*Pressure Swing Adsorption*), metanización, destilación criogénica, reactor PrOx, o membrana polimérica, entre otros (Basile et al., 2015).

El Reformado con Vapor destaca por ser un proceso eficiente, económico y ampliamente utilizado en la producción de hidrógeno, y además de tratarse de una tecnología segura, y capaz de desarrollarse en infraestructuras ya existente. La eficiencia energética global de este proceso se sitúa aproximadamente entre un 65 % y un 75 % a niveles comerciales de producción (Martínez-Rodríguez & Abánades, 2020). El coste del hidrógeno producido por este tipo de proceso depende en gran medida de los precios de la materia prima (gas natural, biogás...), siendo el menos costoso de todos los procesos empleados a gran escala y con una estructura bien desarrollada ya existente.

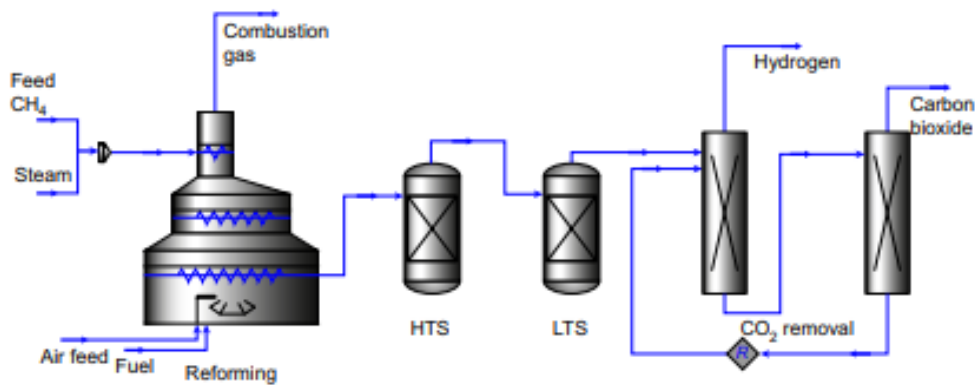
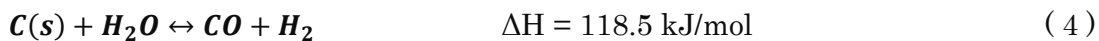


Figura 6: Esquema del proceso de Reformado de Metano con Vapor. (Basile et al., 2015).

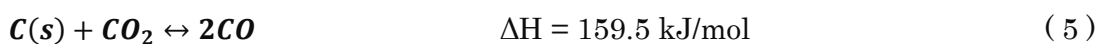
### 1.1.2. Gasificación de Carbón

La Gasificación de Carbón (CG) se encarga de convertir un material sólido como el carbón en hidrógeno y monóxido de carbono a través de la reacción de éste con aire, oxígeno, vapor, o una mezcla de estos gases a temperaturas superiores a 800 °C en un entorno reductor. Aplicando calor y presión se rompe el enlace químico de la molécula de carbón, dando lugar a diversas reacciones (Solli et al., 2018).

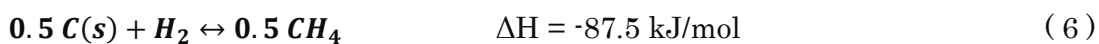
- Gasificación por Vapor (Reacción agua-gas)



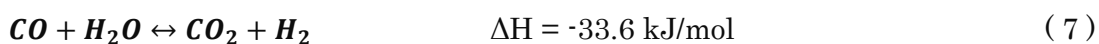
- Gasificación de CO<sub>2</sub> (Reacción Boudouard)



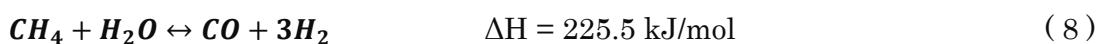
- Reacción de Metanización



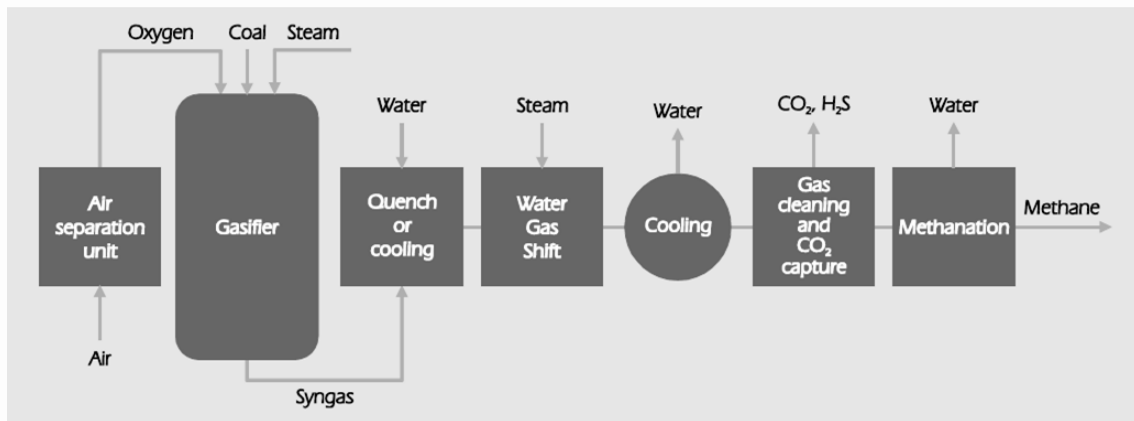
- Reacción de desplazamiento del gas de agua (Water-Gas Shift Reaction -WGSR-)



- Reacción de Reformado a Vapor con Metano



La composición química del gas producido depende de una serie de factores como son: la composición y el tipo de carbón, la preparación del carbón (específicamente la distribución del tamaño de partícula y el contenido en cenizas), los agentes de gasificación, las condiciones de gasificación (velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, temperatura, presión) y la configuración de la planta (geometría de flujo, alimentación, limpieza del gas de síntesis). A temperaturas más altas bajo presión, se produce un mayor grado de conversión de carbono, afectando el carbón adicional derivado de la fase gaseosa al equilibrio en la reacción, de modo que los niveles de CO y H<sub>2</sub> son más altos en función del CO<sub>2</sub>. Debido al aumento de la popularidad de la gasificación como proceso de conversión de carbón, se están realizando muchas investigaciones hoy en día para mejorar el método de producción de hidrógeno a partir del carbón (N. J. Wagner et al., 2008).

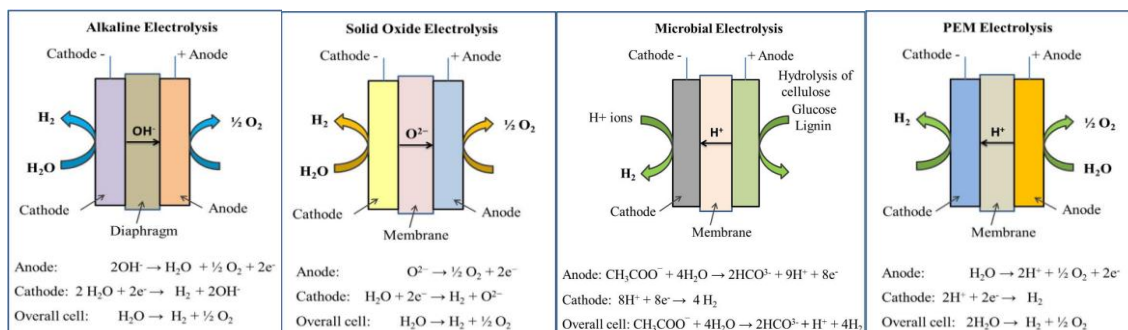


**Figura 7:** Esquema del proceso de Gasificación de Carbón (IEA – *International Energy Agency*, s. f.).

Un aspecto realmente interesante de la Gasificación de Carbón (Figura 7) es la posibilidad de permitir separar y seleccionar las partes que se desean conservar. Compuestos como el mercurio, el azufre, el amoníaco y otros materiales se pueden separar y vender. Además, este proceso ofrece la posibilidad de separar y capturar el dióxido de carbono de manera más fácil y menos costoso cuando se usa oxígeno en el gasificador (en lugar de aire), siendo realmente interesante además desde el punto de vista medioambiental al disminuir la cantidad de gases de efecto invernadero que se emiten a la atmósfera. Este dióxido de carbono se puede bombear a gran profundidad y almacenar en un campo de almacenamiento, pudiéndose canalizar a los campos petrolíferos más antiguos para ayudar a recuperar el petróleo que aún reside en ellos sin uso (Kristen Barbour, 2011).

### 1.1.3. Electrólisis de Agua o Hidrólisis

La hidrólisis o electrólisis de agua se basa en la disociación de la molécula de agua (H<sub>2</sub>O) bajo un aporte energético eléctrico obteniéndose como producto principal hidrógeno (H<sub>2</sub>) y como subproducto oxígeno puro (O<sub>2</sub>), por consiguiente, este método esta llamado a ser el más eficaz y prometedor para la producción de hidrógeno. Su atractivo reside en la posibilidad de poder emplear como corriente continua eléctrica la obtenida de recursos energéticos sostenibles, como solar, eólica y/o biomasa («Renewable energy: sources for fuels and electricity», 1993). A pesar de ello, en la actualidad sólo se puede obtener un 4% de hidrógeno mediante la electrólisis del agua, principalmente por cuestiones económicas. Este valor se espera que aumente en los próximos años al igual que el uso de energías renovables, según vaya fijando la Directiva Europea de la Energía (Cipriani et al., 2014; Sapountzi et al., 2017a). La electrólisis del agua tiene otras fuertes ventajas respecto a otros tipos de tecnologías para la producción de hidrógeno, como la alta eficiencia de la célula y la mayor tasa de producción de hidrógeno con alta pureza, lo que supone una mayor ventaja para su posterior conversión en energía eléctrica utilizando pilas de combustible de baja temperatura (Barbir, 2005).



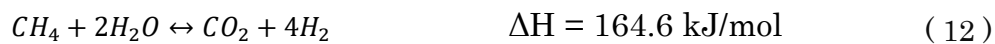
**Figura 8:** Esquema del funcionamiento de los cuatro métodos principales de electrólisis de agua para la producción de Hidrógeno (Shiva Kumar & Himabindu, 2019).

La electrólisis del agua puede clasificarse en cuatro tipos en función de su electrolito, condiciones de funcionamiento y agentes iónicos (OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>), aunque los principios de funcionamiento son los mismos. Los cuatro tipos de métodos de electrólisis son (I) Electrólisis de Agua Alcalina (AWE) (Shiva et al., 2017; Shiva Kumar et al., 2018; Zeng & Zhang, 2010a), (II) Electrólisis de Óxido Sólido (SOE) (Laguna-Bercero, 2012; Ni et al., 2008) (III) Celdas de Electrólisis Microbiana (MEC) (Kadier, Kalil, et al., 2016; Kadier, Simayi, et al., 2016). (IV) Electrólisis de Agua PEM (Aricò et al., 2013; Sapountzi et al., 2017b). En la Figura 8 se muestran los esquemas ilustrativos del funcionamiento de estos cuatro tipos de electrólisis.

Su principal reto actual se encuentra en demostrar su viabilidad a gran escala, paso necesario para poder aplicarse a la descarbonización del sector industrial.

#### 1.1.4. Oxidación Parcial de Metano

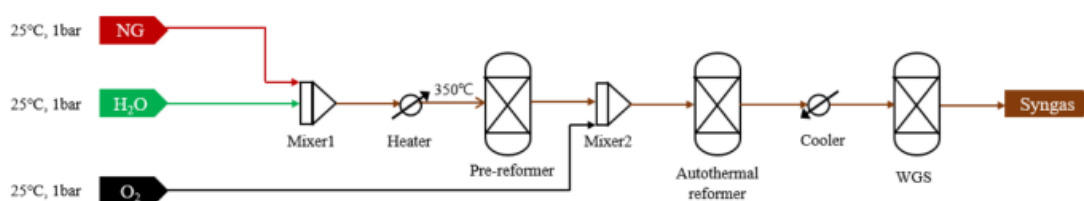
La Oxidación Parcial de Metano (POM) consiste en una serie de reacciones químicas, teniendo como reacción principal la oxidación de metano/gas natural o hidrocarburos pesados, y como principales productos hidrógeno y gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) mediante el empleo de oxígeno o aire como agentes oxidantes. La reacción de oxidación (Ecuación 9) posee una exotermicidad suave y se lleva a cabo a alta presión y temperatura en el rango de 750 - 1175 K (Peña et al., 1996). A continuación, se muestran las principales reacciones de este proceso (de Groote & Froment, 1996):



Al igual que en otros procesos donde se obtiene el gas de síntesis como subproducto, éste puede utilizarse directamente como alimentación para la síntesis de metanol o la reacción Fischer-Tropsch. (Dieterich et al., 2020). En el caso de emplear aire como fuente de oxidación, se deben tener muy presentes los requisitos, ya que salvo que se destine el gas de síntesis a la producción de amoníaco, por general el nitrógeno no se tolera (Richardson & Paripatyadar, 1990). La separación del nitrógeno del gas de síntesis es costosa y no es más favorable que la separación del nitrógeno del aire. Por lo tanto, o bien hay que alimentar el reactor con oxígeno puro o bien hay que separar el oxígeno del aire antes de alimentar el reactor. En vista de este hecho, sería necesaria una unidad de separación de oxígeno para la producción de gas de síntesis durante la oxidación parcial de metano (Kumar et al., 2009).

### 1.1.5. Reformado Autotérmico de Metano

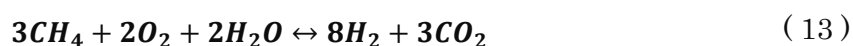
El reformado autotérmico es la combinación del proceso de reformado con vapor y el proceso de oxidación parcial de metano, con una entalpía de reacción neta resultante igual a cero. El reformado autotérmico en comparación con el reformado con vapor presenta como principal ventaja una mayor eficiencia energética, además, de tiempos de puesta en marcha más rápidos, y tiempos de respuesta menores de funcionamiento. Por otra parte, en comparación con la oxidación parcial se puede esperar una mayor eficiencia de producción de hidrógeno junto con un aumento de la eficiencia energética (Semelsberger, 2009).



**Figura 9:** Esquema del diagrama de flujo de un proceso de Reformado Autotérmico de Metano (Kim et al., 2021).

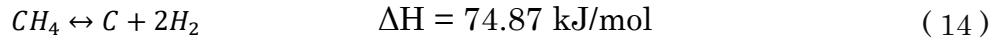
En la Figura 9 se muestra un esquema de operación del método de reformado autotérmico de metano. En este proceso, la materia prima orgánica (por ejemplo, el gas natural) y el vapor de agua se mezclan directamente con el oxígeno y el aire en el reformador. Las reacciones de oxidación parcial se producen en una zona del reactor denominada zona de combustión. La mezcla procedente de esta zona pasa por un lecho de catalizador donde se producen las reacciones de reformado. El calor generado en la zona de combustión a partir de las reacciones de oxidación parcial se utiliza en la zona de reformado, de modo que, en el caso ideal, es posible que el proceso de reformado autotérmico de metano presente un equilibrio térmico (Speight, 2014).

Cuando el reformador autotérmico utiliza dióxido de carbono, la relación  $H_2:CO$  producida es de 1:1; cuando el reformador autotérmico utiliza vapor, la relación  $H_2:CO$  producida es de 2.5:1 (Speight, 2014). El reformado autotérmico de metano opera generalmente entre temperaturas de 950 - 1050 °C, y una presión de 30 - 50 bar (Semelsberger, 2009). La reacción principal global que tiene lugar en este proceso es:

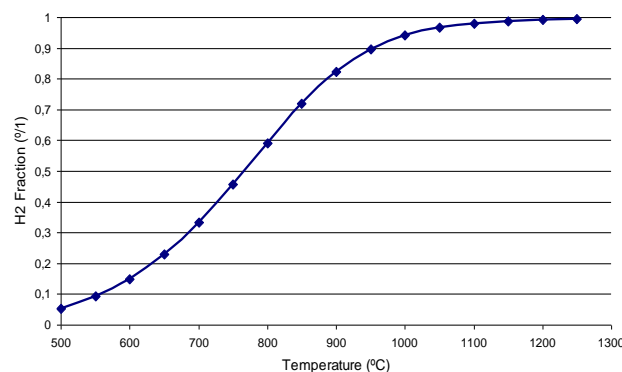


### 1.1.6. Pirólisis de Gas Natural

La Pirólisis de Gas Natural o Metano, se basa esencialmente en la descomposición a altas temperaturas de las moléculas formadas por enlaces C-H para formar sus compuestos simples, C e H<sub>2</sub> (Ecuación 14).



El hidrocarburo más abundante y simple es el metano, que forma una proporción muy importante del gas natural. De esta forma, una de las tecnologías más prometedoras para la descarbonización del uso de gas natural es la pirólisis, o la descomposición de hidrocarburos. Resulta ser un proceso tecnológicamente sencillo ya que se trata de un único paso, que consiste en un proceso endotérmico y, a diferencia del reformado, no requiere una etapa de desplazamiento agua-gas, ni una unidad de separación de la mezcla H<sub>2</sub>-CO, lo cual simplifica enormemente el proceso. La necesidad de elevadas temperaturas es vital para este tipo de procesos ya que para llevar a cabo la pirólisis de metano son necesarias temperaturas superiores a 500 °C y aportes de energía que permitan romper los enlaces C-H que forman esta molécula (437 kJ/mol). A partir de 1100 °C se dan condiciones para que se realicen avances de esta reacción superiores al 95% en condiciones de equilibrio termodinámico (Guéret et al., 1997), tal y como se observa en la Figura 10, en donde se presenta el perfil de la conversión de equilibrio en función de la temperatura para la pirólisis de metano.



**Figura 10:** Conversión de equilibrio en función de la temperatura para la pirólisis de metano.

El término de pirólisis para generación de hidrógeno se ha aplicado tradicionalmente y de forma directa a la biomasa, lográndose la descomposición de las cadenas de moléculas orgánicas de origen variable (residuos agrícolas, etc.) en elementos más simples. Los procesos de pirólisis de biomasa dan lugar a gases con

altos contenidos en CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, además de las impurezas contenidas en la propia biomasa, que implican una reducida fracción final de H<sub>2</sub>, además de los costes asociados a los sistemas de separación y purificación necesarios. En su aplicación a biomasa, la pirólisis requiere procesos adaptados a la materia prima, con velocidades de generación y temperaturas muy variables. Muchos de estos procesos se han visto superados por la propia gasificación de biomasa, añadiendo agua en exceso, por lo que se obtienen una mayor generación de hidrógeno, tal y como se ha desarrollado para la generación de hidrógeno con recursos fósiles. No hay que olvidar que el reformado y gasificación son los procesos que generan más del 90 % del hidrógeno a nivel mundial, sobre todo a escala industrial.

La tecnología asociada a la transformación directa del metano por pirólisis es un proceso que se conoce desde los años 60 (Skinner & Ruehrwein, 1959; Watt & Bauer, 1966). Pero la realidad es que el desarrollo de este tipo de tecnología se encuentra en vías de desarrollo industrial, ya que el avance en su estudio se ha visto siempre limitado por varios obstáculos, tanto desde el punto de vista técnico como socioeconómico, que se están solventando en los últimos años. Desde el punto de vista técnico, hay varios conceptos que se están considerando para desarrollar la tecnología hasta la escala que se requiere, con el fin de poder competir con procesos maduros para la producción de hidrógeno como el reformado con vapor. Sin embargo, el superar el reto para llevar a cabo este procedimiento de forma eficiente y a escala industrial, puede significar el logro de varios objetivos:

- Desarrollo de una tecnología capaz de transformar combustibles fósiles en hidrógeno sin emisiones de gases de efecto invernadero, lo que permite utilizar recursos fósiles como el gas natural en un sistema energético con bajas emisiones de CO<sub>2</sub>.
- Producción de hidrógeno con niveles de pureza potencialmente muy elevados para su uso en pilas de combustible, ya que no tendría impurezas de CO/CO<sub>2</sub>, por lo que sería competitivo en calidad con las opciones existentes de reformado de gas natural.
- Producción de partículas de carbono de tipo metalúrgico, de alto valor potencial en el mercado actual, y posiblemente en el futuro, en el que se pueden desarrollar aplicaciones tecnológicas avanzadas de este producto, como fibras de carbono, componentes electrónicos u otros materiales estructurales avanzados. Se trataría de un proceso con dos productos

potenciales en el mercado de las materias primas (Hidrogeno y Carbón), con el consiguiente efecto positivo en su viabilidad económica.

## 1.2. Objetivo y Alcance de la Tesis

Esta tesis tiene como objetivo continuar con el estudio en el desarrollo de la tecnología para la obtención de hidrógeno sin emisiones de gases de efecto invernadero a partir de la descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos. Su meta principal se basa en el diseño y simulación de un reactor que de valor experimental al proceso de decarbonización de gas natural mediante burbujeo en el seno de un baño de metal líquido.

Para alcanzar dicho objetivo se deben abordar y analizar previamente algunos puntos dentro del marco teórico de este proceso. Entre los aspectos más destacados que se tratan en esta tesis se encuentran:

- Estudio de la viabilidad, desde el punto de vista energético y exergético, del proceso frente a otras tecnologías más empleadas en la actualidad.
- Estudio comparativo de las diferentes tecnologías posibles para el proceso de pirolisis de gas natural.
- Análisis de los retos tecnológicos derivados de la elección del uso de metales líquidos para el proceso de pirolisis de metano, junto con las posibles propuestas para afrontarlos.
- Diseño conceptual del reactor. Alcanzar un boceto de reactor capaz de cumplir con todos los aspectos tecnológicos analizados, lo que lo haga efectivo y competente desde el punto de vista teórico analizado previamente.
- Mejora de la sostenibilidad del sistema mediante el uso de energía solar térmica concentrada y del diseño del reactor adaptado a esa forma de aportación energética al proceso.
- Determinación de la metodología para el mallado y simulación del reactor diseñado. Búsqueda de softwares específicos capaces de abordar la simulación del proceso eficazmente.
- Análisis de diversos parámetros específicos dentro del proceso mediante simulaciones informáticas, con el fin de conocer en un alto grado el comportamiento de éste, y facilitar su futuro empleo a escala experimental.

## 2. Análisis Energético y Exergético de Procesos de Producción de Hidrógeno

Los procesos descritos en el apartado anterior se tratan de los procesos más empleados o prometedores para la producción de Hidrógeno. Todos ellos, se han analizado y comparado energética y exergéticamente a través de un trabajo relacionado con esta tesis (Martínez-Rodríguez & Abánades, 2020). Para este estudio se han empleado parámetros cinéticos y condiciones de trabajo contrastados en referencias publicadas previamente, considerando las condiciones de trabajo óptimas para cada tecnología y no tratando de implementar características comunes para cada sistema, ya que el propósito del estudio era determinar qué tecnología puede alcanzar mayores eficiencias.

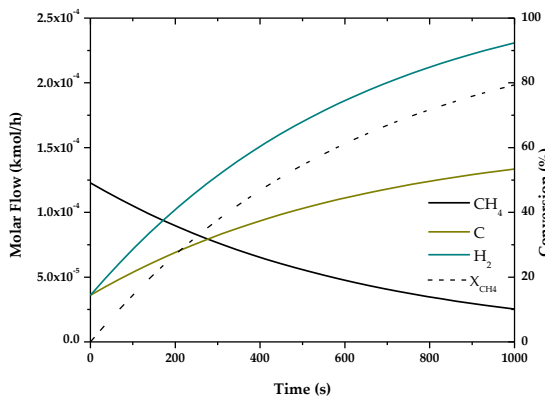
La simulación de cada proceso se ha realizado por un lado con el software de código abierto DWSIM (Medeiros, 2019). Y además se utilizó el software matemático MATLAB para comprobar la evolución de las diferentes cinéticas de cada proceso. Las mismas condiciones de funcionamiento, y ecuaciones cinéticas se han introducido en ambos softwares para describir la evolución de los diferentes componentes asociados a cada proceso. Los métodos de producción de Hidrogeno que se han seleccionado para este trabajo son: Pirólisis de Gas Natural (Benguerba et al., 2017), Reformado en Seco de Metano (Benguerba et al., 2017), Reformado con Vapor de Metano (Keith, 2010), Oxidación Parcial de Metano (Fernandes et al., 2005; Hoang et al., 2005), Electrólisis (Zeng & Zhang, 2010b), Gasificación de Carbón (Solli et al., 2018; Umeki et al., 2010) y Reformado Autotérmico de Metano (Zahedi nezhad et al., 2009).

El método de trabajo que se ha llevado a cabo con el software DWSIM ha sido muy simple, se han simulado directamente los procesos descritos en los artículos indicados para cada proceso, de tal manera que con su simulación se han corroborado que los resultados indicados en estos manuscritos correspondían con los calculados con este software, dándole validez al resto de resultados empleados para su análisis energético. Todos los parámetros cinéticos empleados para la simulación de los procesos junto con el esquema de estos se encuentran en el apartado de Anexo.

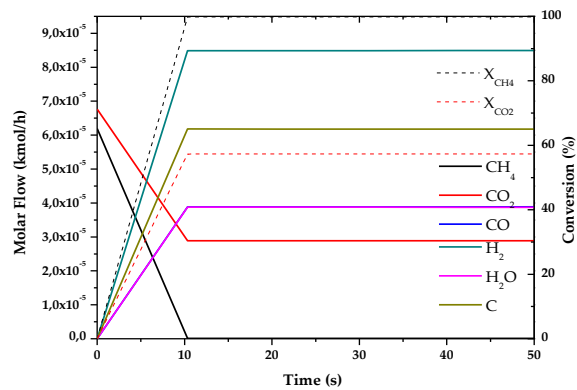
**Tabla 2:** Constantes cinéticas de velocidad de consumo de combustible en procesos termoquímicos en condiciones de referencia citadas.

	<i>Temperatura</i> (K)	<i>Presión</i> (bar)	$k$ ( $s^{-1}$ )	$F_{CH_4_0}$ (kmol/h)
<b>Pirólisis de Gas Natural</b>	1173	1	$-1.58 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$
<b>Reformado en Seco de Metano</b>	973	1	$-1.68 \cdot 10^4$	$6.18 \cdot 10^{-5}$
<b>Reformado con Vapor de Metano</b>	1000	1	-0.10	7.90
<b>Oxidación Parcial de Metano</b>	1223	1	$-2.10 \cdot 10^{-3}$	12.94
<b>Gasificación de Carbón</b>	1123	1	$-2.77 \cdot 10^{-4}$	187.82
<b>Reformado Autotérmico de Metano</b>	1510	21	-53.21	100.00

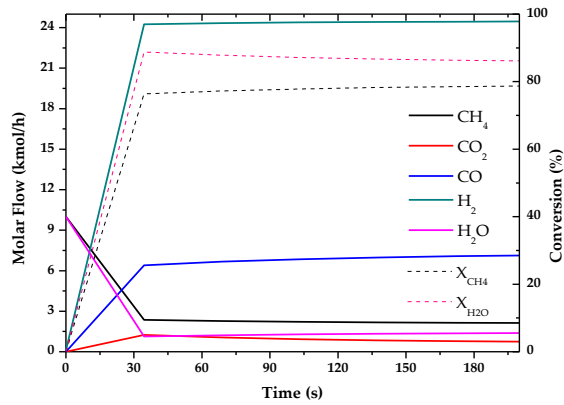
Los resultados de estas simulaciones se muestran en las Figuras 11-16. Los gráficos muestran los perfiles de flujo molar para cada componente involucrado en las reacciones, y la conversión de combustible en función del tiempo de residencia hasta el equilibrio. Con las simulaciones de las reacciones que se realizaron en cada reactor se ha determinado la constante cinética para el consumo del combustible principal en cada uno de los procesos. En todos estos casos se ha asumido una cinética simple de orden uno, ajustando la tasa de combustible consumido a una exponencial utilizando el software de análisis de datos OriginLab (<http://www.originlab.com/>, s. f.). Los resultados de los parámetros cinéticos calculados con las condiciones de funcionamiento se muestran en la Tabla 2.



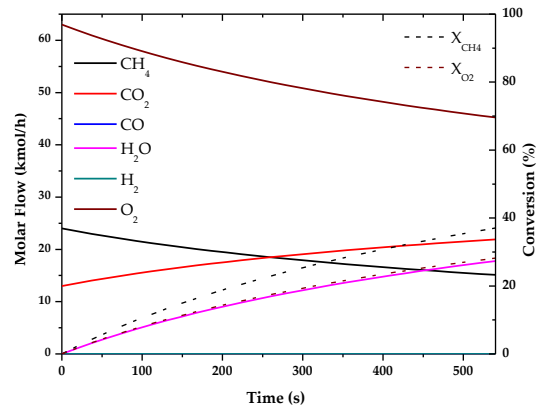
**Figura 11:** Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Pirólisis de Gas Natural (T=1173 K; P=1 bar).



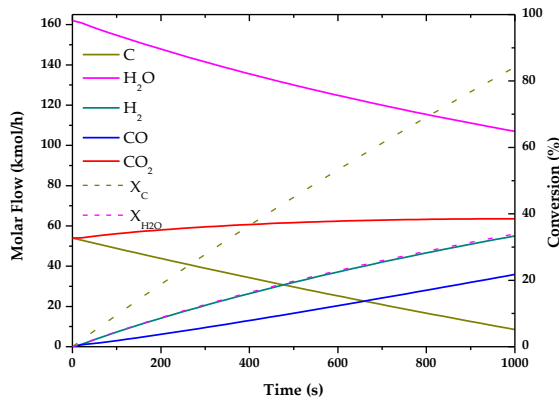
**Figura 12:** Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Reformado en Seco del Metano (T=973 K; P=1 bar).



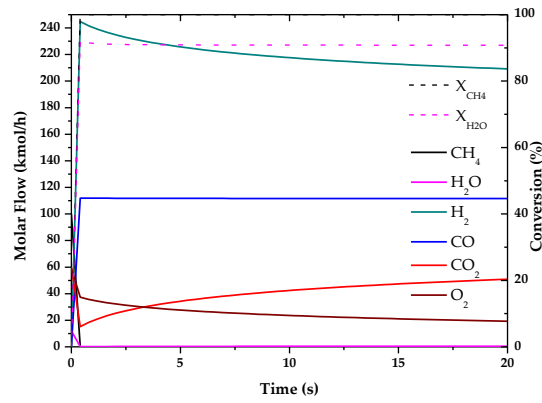
**Figura 13:** Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Reformado a Vapor de Metano ( $T=1000$  K;  $P=1$  bar).



**Figura 14:** Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Oxidación Parcial de Metano ( $T=1223$  K;  $P=1$  bar).



**Figura 15:** Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Gasificación de Carbón ( $T=1223$  K;  $P=1$  bar).



**Figura 16:** Evolución de los perfiles de flujo molar a lo largo del tiempo para Reformado Autotérmico de Metano ( $T=1510$  K;  $P=21$  bar).

Para el cálculo de las eficiencias energéticas y de exergía de los diferentes procesos, se siguió un patrón de trabajo común para ello. La eficiencia energética solo considera las energías del combustible y los productos (hidrógeno o gas de síntesis). Este parámetro se determina a partir del Poder Calorífico Inferior (LHV) y los flujos de entrada y salida ( $m_i$ ), (Ecuación 15). En el caso de procesos exotérmicos (POM y WE) el calor de reacción,  $Q_{Heat}$  se añade como parte del producto. La Tabla 3 muestra el Poder Calorífico Inferior (LHV) de los compuestos.

$$\eta_{Energy} = \frac{m_{prod}LHV_{prod} + (Q_{Heat})}{m_{reac}LHV_{reac}} \times 100 \quad (15)$$

**Tabla 3:** Poder Calorífico Inferior (LHV) de los compuestos involucrados en los procesos<sup>1</sup>.

Compuesto	LHV (MJ/kg)
CH <sub>4</sub>	51.12
CO <sub>2</sub>	-
H <sub>2</sub>	120.00
CO	10.10
H <sub>2</sub> O	-
C (s)	32.80
O <sub>2</sub>	-

La eficiencia de la exergía se define generalmente como la relación entre la exergía recuperada ( $Ex_{out}$ ) y la exergía suministrada ( $Ex_{in}$ ) (Chein & Hsu, 2018).

$$\eta_{Exergy} = \frac{Ex_{out}}{Ex_{in}} \times 100 \quad (16)$$

Ambos parámetros de la Ecuación (16) se determinan a partir de las Ecuaciones 17, 18, 19 y 20.

$$Ex_{in} = Ex_{fuel} + Ex_Q \quad (17)$$

$$Ex_{out} = \sum Ex_{prod} = \sum n_{prod} Ex_{ch,prod} \quad (18)$$

$$Ex_{fuel} = \sum Ex_{reac} = \sum n_{reac} Ex_{ch,reac} \quad (19)$$

$$Ex_Q = Q_{Heat} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (20)$$

donde  $Ex_{fuel}$  es la exergía del combustible,  $Ex_{ch}$  es la exergía química molar estándar de los compuestos,  $n_i$  son los flujos molares, y  $Ex_Q$  es exergía debido a la transferencia de calor. La Tabla 4 muestra la exergía química estándar de los compuestos.

**Tabla 4:** Exergía química molar estándar de los compuestos involucrados en los procesos (Z. Wang et al., 2017).

Compuesto	$Ex_{ch}$ (kJ/mol)
CH <sub>4</sub>	831.65
CO <sub>2</sub>	19.87
H <sub>2</sub>	236.10
CO	275.10
H <sub>2</sub> O	9.50
C (s)	410.00
O <sub>2</sub>	3.87

<sup>1</sup> Presión 1 atm, Temperatura 20 °C

Otros parámetros importantes para la determinación de la exergía son la exergía destruida y la exergía no utilizada, que se calculan con las siguientes ecuaciones.

$$Ex_{Destruction} = Ex_{in} - Ex_{out} \quad (21)$$

$$Ex_{Exhaust} = \sum Ex_{subprod} = \sum n_{subprod} Ex_{ch,subprod} \quad (22)$$

$$Ex_{un-used} = Ex_{Destruction} + Ex_{Exhaust} \quad (23)$$

La exergía destruida mide la energía disponible perdida que es irre recuperable. La exergía no utilizada del sistema se define como la suma de la cantidad de exergía destruida dentro del sistema y la cantidad de exergía desperdiciada en la corriente de escape. La exergía de la corriente de escape es teóricamente recuperable (Simpson & Lutz, 2007).

## 2.1. Análisis Energético

La Tabla 5 muestra las eficiencias energéticas de cada uno de los procesos simulados. Estas eficiencias, como se ha indicado en la ecuación de cálculo previamente, están definidas únicamente por los reactivos y los productos, es decir, corresponden a las eficiencias de los reactores y no a los procesos globales. En esta Tabla 5, además se comparan los resultados simulados con los programas DWSIM y MATLAB en relación con los valores de distintas referencias. Por último, se determina la eficiencia energética global del proceso a través del simulador de procesos DWSIM. De la energía aplicada en el reactor se puede estimar que en general en todos los procesos (excepto en la oxidación parcial del metano, por ser un proceso exotérmico), se reduce la eficiencia entre un 15 - 30 %.

En general, los resultados obtenidos con ambos programas son prácticamente idénticos (< 5%), proporcionando validez a los modelos cinéticos seleccionados para cada método de producción de hidrógeno simulado. Esta mínima diferencia entre los resultados es debida a la variación en el método de cálculo asociado al software DWSIM.

**Tabla 5:** Eficiencia energética de los reactores de producción de hidrógeno.

	Eficiencia Energética (%)			Proceso DWSIM
	Reactor DWSIM	Reactor MATLAB	Referencias <sup>2</sup>	
<b>Pirólisis de Gas Natural</b>	58.99	55.19	~55-58	44.95
<b>Reformado en Seco de Metano</b>	62.13	62.32	~56-85	40.85
<b>Reformado con Vapor de Metano</b>	71.98	71.66	~74	64.95
<b>Oxidación Parcial de Metano</b>	81.27	81.47	~70-80	78.39
<b>Gasificación de Carbón</b>	62.49	62.13	~60	51.75
<b>Electrolisis</b>	69.46	-	~50-70	47.64
<b>Reformado Autotérmico de Metano</b>	60.66	61.38	-60-75	56.85

La comparación de estos valores con respecto a las referencias es también positiva, y las pequeñas variaciones en los valores de las eficiencias térmicas pueden justificarse por la incertidumbre de la cinética completa utilizada por los autores de estas referencias. En general, los resultados de las eficiencias energéticas proporcionan coherencia a las simulaciones, como también se observó con los perfiles de flujo molar. Los resultados de este trabajo de análisis y comparación muestran varias conclusiones importantes a considerar. La electrólisis y la pirólisis de gas natural son procesos con alto potencial para el futuro. Ambos procesos pueden presentar huellas de carbono similares (Postels et al., 2016), siendo su punto diferencial el recurso primario y los productos finales, así como la energía necesaria por unidad de hidrógeno producido.

Otros parámetros que se han calculado a partir de estas simulaciones son: las necesidades energéticas, la producción de CO<sub>2</sub> en función de la producción de H<sub>2</sub>, la selectividad carbono-hidrógeno, y la cantidad de CO<sub>2</sub> en relación con el carbono producido (Tabla 6).

En relación con el requerimiento energético de los procesos, la electrólisis del agua tiene el doble de demanda que el segundo proceso (DRM). Esto se debe a la mayor cantidad de energía necesaria para romper el enlace de las moléculas de agua que el de los hidrocarburos. Del mismo modo, la gasificación del carbón tiene el valor más bajo porque su combustible no requiere de la ruptura de enlaces para su reacción.

<sup>2</sup> Referencias: (Abánades et al., 2013; Kalamaras & Efstathiou, 2013; Ogden, 1999; Samanta & Verma, 2015)

**Tabla 6:** Necesidades energéticas y producción de CO<sub>2</sub> de los reactores de producción de hidrógeno.

	Requerimiento energético (kWh/kg H <sub>2</sub> )	$\frac{mol\ CO_2}{mol\ H_2}$	$\frac{mol\ C}{mol\ H_2}$	$\frac{mol\ CO_2}{mol\ C}$
<b>Pirólisis de Gas Natural</b>	16.28	-	0.5	-
<b>Reformado en Seco de Metano</b>	24.50	0.34	0.54	0.47
<b>Reformado con Vapor de Metano</b>	10.84	0.32	0.32	1.00
<b>Oxidación Parcial de Metano<sup>3</sup></b>	-	4.48	4.48	1.00
<b>Gasificación de Carbón</b>	3.76	0.77	0.77	1.00
<b>Electrolisis</b>	47.99	-	-	-
<b>Reformado Autotérmico de Metano</b>	5.76	0.31	0.31	1.00

El resto de los parámetros analizados en la Tabla 6, se pueden comparar con los datos teóricos de otros estudios (Abánades et al., 2013), obteniéndose datos similares. Es importante considerar que todo el carbono producido en los procesos deriva del CO<sub>2</sub>, excepto en la pirólisis de gas natural y en el reformado en seco del metano donde también se produce carbono sólido.

Los resultados del balance energético muestran cómo las tecnologías de reformado con vapor de metano, electrólisis del agua y oxidación parcial del metano, son las más eficientes en términos de producción de energía. Sin embargo, la pirólisis de gas natural no produce CO<sub>2</sub> a diferencia de los demás procesos termoquímicos, y el porcentaje de energía suministrado al reactor puede proceder de fuentes renovables, como la energía solar. Por tanto, la pirólisis de gas natural es una tecnología viable desde el punto de vista energético, y realmente interesante como alternativa para la producción de hidrógeno.

## 2.2. Análisis Exergético

Los resultados de las eficiencias exergéticas se muestran en la Tabla 7. Esta Tabla 7 contiene los valores obtenidos de las simulaciones realizadas con el software DWSIM. Estas eficiencias, al igual que las eficiencias térmicas, son función de los productos en el reactor y no del proceso global, es decir, no incluyen la exergía de elementos como compresores y bombas. La eficiencia exergética no es un parámetro

<sup>3</sup> Producción de CO<sub>2</sub> en función del H<sub>2</sub> y de la energía producida

tan estudiado como la eficiencia energética, por lo que es complicado compararla con otras referencias. Todos los porcentajes se han calculado en base a la  $Ex_{in}$ .

**Tabla 7:** Eficiencias exergéticas simuladas para reactores de producción de hidrógeno.

	$\eta_{exergy}$ (%)	$Ex_{Destruction}$ (%)	$Ex_{Exhaust}$ (%)	$Ex_{un-used}$ (%)
<b>Pirólisis de Gas Natural</b>	46.88	53.12	40.70	93.82
<b>Reformado en Seco de Metano</b>	47.97	52.03	1.46	53.50
<b>Reformado con Vapor de Metano</b>	78.87	21.13	0.26	21.39
<b>Oxidación Parcial de Metano</b>	58.35	41.65	5.51	47.16
<b>Gasificación de Carbón</b>	50.92	49.08	6.45	55.55
<b>Electrolisis</b>	87.92	12.08	0.73	12.81
<b>Reformado Autotérmico de Metano</b>	89.08	10.92	0.75	11.66

Los resultados muestran a la electrólisis del agua, el reformado autotérmico y el reformado con vapor como los métodos con mayor eficiencia exergética. En cambio, en métodos como la gasificación del carbón o el reformado en seco del metano, estos valores son aproximadamente 1,6 veces inferiores. Esta diferencia puede deberse a la presencia de carbono sólido en estos procesos, que contiene grandes cantidades de calor que sin una buena optimización se desperdicia. Además, el reformado autotérmico es un proceso energéticamente autosostenido, lo que implica un aprovechamiento total del potencial energético de los reactantes. La electrólisis del agua tiene una alta exergía como fuente de energía eléctrica debido a una muy baja destrucción de exergía.

Por otro lado, la pirólisis de gas natural presenta unos resultados de exergía inferiores a los de otros procesos más utilizados actualmente, como es el reformado con vapor de metano. Sin embargo, la pirólisis de gas natural presenta los mayores porcentajes de exergía no utilizada, debido a su corriente de subproductos (carbono sólido). Como se ha indicado anteriormente, la exergía asociada a este parámetro ( $Ex_{Exhaust}$ ) es la única que teóricamente puede recuperarse, aumentando la eficiencia exergética del proceso al doble de su valor (~80 %) (Z. Wang et al., 2016).

### 2.3. Captura y Almacenamiento de Carbón (CCS)

Para producir hidrógeno por métodos termoquímicos se utiliza un combustible con un componente hidrocarbonado en estado gaseoso (excepto en la gasificación del carbón), acompañado en algunos casos de otros compuestos como  $CO_2$  (gas

natural),  $H_2O$  u  $O_2$ . Los productos obtenidos después de pasar por los reactores son  $H_2$  y en algunos casos también  $CO$  que también se convierte parcialmente en  $H_2$  a través de la reacción de intercambio agua-gas (WGS). Tras estas reacciones, los productos se separan del resto de compuestos mediante un sistema de membrana o cualquier otra operación de separación. Existen tres tecnologías para capturar  $CO_2$ : la precombustión, en la que el  $CO_2$  se captura antes de quemar el combustible; la oxidación, en la que el  $CO_2$  se captura durante la combustión del combustible; y la postcombustión, en la que el  $CO_2$  se captura después de quemar el combustible (esta tecnología puede adaptarse a las centrales eléctricas e industriales existentes) (Kocs, 2017).

Para la implantación de este tipo de tecnología, deben estudiarse diversos parámetros, como la especificación de la calidad del dióxido de carbono capturado. En la bibliografía se han identificado y tratado varias cuestiones críticas en la parte de transporte de la cadena de captura y almacenamiento de carbono, como los límites de seguridad y toxicidad, el trabajo de compresión, la formación de hidratos, la corrosión y la formación de agua libre, incluidos además los efectos cruzados (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno y agua) (Cormos, 2011).

Este sistema de separación es otro aspecto por estudiar en futuras investigaciones, sin embargo, en este caso se asumirán valores similares para cada proceso y por lo tanto su influencia no es de gran importancia para este estudio. No obstante, suponiendo la implantación de la tecnología de postcombustión, que es la más empleada en la industria, sabemos por estudios previos que conlleva una penalización de entre el 20-30 % de la eficiencia energética. Para hacer una comparación más global, se ha aplicado una penalización del 25 % de la eficiencia energética a todos los procesos estudiados en los que se requiere la implementación adicional de la captura y secuestro de carbono. La Tabla 8 muestra los resultados con y sin tecnología CCS.

Los resultados estimados indican que la implantación de la CCS significa que tecnologías como la gasificación del carbono y el reformado en seco del metano se ven gravemente penalizadas en su eficiencia energética global. Sin embargo, la pirólisis de gas natural y la electrólisis aumentarían su competitividad respecto a tecnologías más maduras. La eficiencia de la captura de carbono debe mejorarse para reducir la penalización energética, ya que la etapa de captura es la que más energía consume de todo el proceso de CCS (Kurokawa et al., 2011).

**Tabla 8:** Eficiencias energéticas con y sin tecnología CCS para reactores de producción de hidrógeno.

	Eficiencia Energética (%)	
	Sin CCS	Con CCS
Pirólisis de Gas Natural	58.99	58.99
Reformado en Seco de Metano	62.13	46.60
Reformado con Vapor de Metano	71.98	53.99
Oxidación Parcial de Metano	81.27	60.95
Gasificación de Carbón	62.49	46.87
Electrolisis	69.46	69.46
Reformado Autotérmico de Metano	60.66	45.50

## 2.4. Conclusiones del Estudio Energético y Exergético

El reformado con vapor de gas natural es la tecnología preferida en muchos proyectos ambiciosos de implantación de hidrógeno. Entre los métodos basados en combustibles fósiles disponibles a escala industrial, el reformado con vapor muestra la menor producción de CO<sub>2</sub> por producto de hidrógeno a un coste razonable del mismo. Hoy en día, es la opción preferida en combinación con la captura y secuestro de carbono (CCS) para proyectos a gran escala. Por el contrario, la electrólisis del agua es un método libre de CO<sub>2</sub> para la producción de hidrógeno, sin embargo, los requisitos energéticos de la hidrólisis son 4 veces superiores a los del reformado con vapor, lo que implica un proceso mucho más intensivo en energía, con una fuerte dependencia de la regulación y los costes del mercado de la electricidad renovable y una tensión mucho mayor sobre la capacidad de las instalaciones de energía renovable.

El análisis exergético muestra las menores eficiencias tanto para el reformado seco de metano como para la gasificación del carbón, aunque sean procesos maduros. En particular, la gasificación del carbón presenta una mayor producción de CO<sub>2</sub>, lo que implica que, a pesar de los aspectos económicos, parece estar en desventaja en su aplicación en la transición energética. El reformado en seco es un proceso que muestra una emisión neta de CO<sub>2</sub> similar a la del reformado con vapor, con la capacidad de reducir el CO<sub>2</sub> a CO en algún punto del proceso, lo que podría aumentar su interés en el contexto de la economía circular.

El impacto en la eficiencia energética de la integración global de las tecnologías de producción de hidrógeno con una producción significativa de CO<sub>2</sub> debe complementarse con la consideración de la captura y secuestro de carbono (CCS)

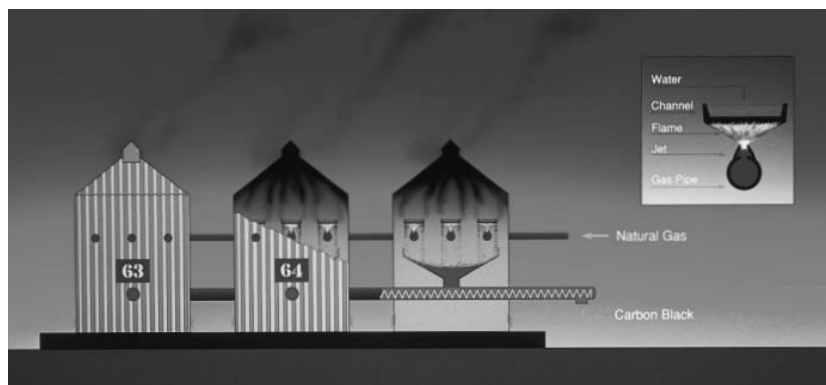
para su implantación en un futuro sostenible. En este sentido, la electrólisis y la pirólisis de gas natural no se verán afectadas. Hay otras cuestiones que deberían analizarse para obtener una imagen completa, como las emisiones inducidas por las fugas de gas natural o el ciclo de vida de los componentes de los electrolizadores. Sin embargo, estas tecnologías tienen que enfrentarse al reto de poder alcanzar una capacidad muy alta de producción de hidrógeno. En particular, la pirólisis del gas natural debe avanzar en su madurez. La producción de carbono como subproducto principal y su plena integración en la economía circular aumentaría el interés de la pirólisis de metano, ya que requerirá mucha menos energía que la electrólisis con el resultado adicional de un material útil (carbón) para su posterior procesamiento.

El interés de la pirolisis de metano es alto al realizar una evaluación teórica de los principales parámetros económicos relacionados con los diferentes procesos de producción de hidrógeno. El principal coste a gran escala reside en la construcción y explotación de las plantas. Procesos como el reformado de metano con vapor (SMR) parten con ventaja al poder utilizar instalaciones ya construidas para su desarrollo. Sin embargo, si se parte de un punto donde todo proceso necesita de una inversión para su infraestructura, y la necesidad de incorporar métodos de captura y almacenamiento de carbono (CCS) para evitar penalizaciones económicas por las emisiones de CO<sub>2</sub>, la pirolisis de metano aumenta en gran grado su competitividad en el mercado contra el reformado de metano con vapor (SMR). Los factores más importantes y diferenciales que influyen en el coste de estos procesos y que pueden variar en gran medida entre las diferentes tecnologías, se focalizan en los costes asociados a energía y a las emisiones de CO<sub>2</sub>. En el caso de la energía si se termina obteniendo de forma renovable y sostenible a coste bajo, implicaría que esta se podría utilizar tanto para procesos termoquímicos como para la electrólisis. Esto convierte a la pirolisis de metano tan competente como a la electrólisis, pero sin la necesidad de los altos costes de capital necesarios para procesos basados en electrólisis del agua.

### 3. Posibles Tecnologías para la Pirólisis de Gas Natural/Metano

#### 3.1. Métodos Convencionales de Pirólisis de Metano

Los primeros procesos de pirólisis del gas natural se utilizaron por primera vez alrededor de los años 30 en el proceso de negro térmico (*“Thermal Black Process”*) (Schneider et al., 2020). El negro de humo o negro de carbón se produce por la reacción de un combustible de hidrocarburos, como el petróleo o el gas, con aire de combustión, limitado a temperaturas de 1300 - 1500 °C (Spahr & Rothon, 2016). El negro de humo se fabricó por primera vez mediante el proceso *“Channel Black”* (Figura 17), con gas natural como materia prima (EE. UU.) y el proceso *“Gas Black”*, con alquitrán de hulla como materia prima, desarrollado en este caso por Degussa en Europa (Alemania) (ORION EC, 2014). Ambos procesos utilizan llamas que inciden sobre superficies frías para producir el material. Sin embargo, debido a las preocupaciones medioambientales y de seguridad, el proceso *“Channel Black”* fue eliminado (ORION EC, 2014). Actualmente, en Estados Unidos se utilizan dos procesos principales para fabricar negro de humo: el proceso de horno de petróleo y el proceso térmico (Singh & vander Wal, 2018). El proceso de negro térmico utiliza gas natural, principalmente metano, como materia prima. En él se utilizan un par de hornos que alternan aproximadamente cada cinco minutos entre el precalentamiento y la producción de negro de humo. El gas natural se inyecta en el horno revestido de material refractario caliente y, en ausencia de aire, el calor del material refractario descompone el gas natural en negro de humo e hidrógeno. La corriente de material en forma de aerosol se apaga con rociadores de agua y se filtra en una cámara de filtros (Singh & vander Wal, 2018).



**Figura 17:** Esquema del proceso de producción de *Channel Black* (ORION EC, 2014).

### 3.1.1. Pirólisis Catalítica de Metano

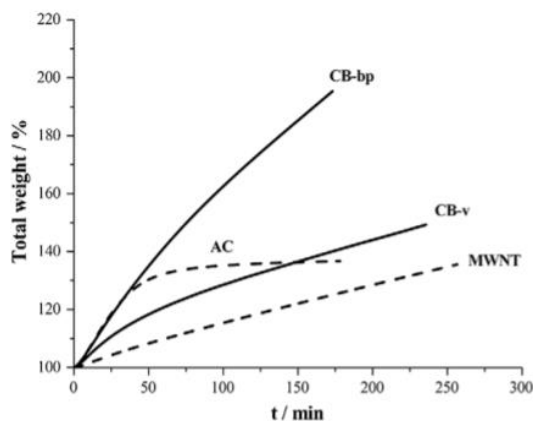
El uso de catalizadores proporciona buenas conversiones de hidrógeno a bajas temperaturas. Los grupos de catalizadores más prometedores en términos de eficacia y coste son los basados en hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) y carbono (C), cada uno con su propio rango de aplicación térmica.

Los catalizadores de níquel son los más eficaces a temperaturas más bajas, entre 500 y 700 °C, haciéndoles completamente viables para su empleo en aplicaciones industriales. Sin embargo, son más caros que los basados en hierro y carbono, y se desactivan rápidamente por encima de los 600 °C debido a que el subproducto de carbono sólido encapsula sus puntos activos (Takenaka et al., 2002). El cobalto tiene un buen rendimiento, pero es más caro y tóxico que el Ni (Echegoyen et al., 2007). Por lo tanto, es necesario purificar el carbono contaminado con Co. Esta alta toxicidad hace que el Co sea realmente incompetente ya que el mercado actual de carbono es todavía limitado, e incluso introduciendo en el proceso la captura de carbono, la mayor parte del material producido debe ser almacenado permanentemente (Msheik et al., 2021). El Fe es más barato y menos tóxico y, presenta una actividad aceptable, por ello, podría ser un candidato potencial para su aplicación a escala industrial (Zhou et al., 2016). El Fe también es más resistente a la desactivación y más estable a altas temperaturas que el Ni y el Co. Este hecho se produce por la baja solubilidad del carbono y la mayor difusión de éste a través de los poros del Fe (Msheik et al., 2021; Pudukudy et al., 2017; J. Wang et al., 2017). Los basados en el carbono tienen la ventaja de que no requieren regeneración cuando se desactivan, aunque necesitan ser producidos mediante procesos específicos para tener las características superficiales adecuadas (Serrano et al., 2009).

La Tabla 9 muestra los resultados de algunos trabajos anteriores realizados con catalizadores metálicos basados en Ni y Fe, en los que se observan conversiones de hasta el 70%, con desactivación tras la producción de unos cientos de gramos de carbón. Por otra parte, la Figura 18 reproduce la evolución temporal de los catalizadores basados en carbono. Se puede observar cómo la reacción se produce más rápidamente en los primeros momentos con las partículas de negro humo o carbón negro, ya que éstas tienen una mayor superficie de reacción, mientras que, con el carbón activado, la desactivación se alcanza muy pronto. El aumento de la masa equivale al carbono producido. En la saturación, este aumento conduce a la desactivación

**Tabla 9:** Ejemplos de catalizadores metálicos para la descomposición del carbono con índices de conversión y cantidad de carbón producido hasta la desactivación, a las temperaturas de prueba.

Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Carbón producido (g C/g Catalizador)	Referencia
2Ni-1Cu-1Al (atomic)	750	70	191 g C/g Ni	(J. Chen et al., 2003)
23Ni-77La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w%)	700	75	78.2 g C/g Ni	(Sierra Gallego et al., 2010)
50Fe-50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w%)	625	4	53 g C/g Fe	(Avdeeva et al., 2002)
19.5Ni-80.5SiO <sub>2</sub> (w%)	500	35.2	61.3 g C/g Ni	(Ishihara et al., 1995)
NiO	700	10	398 g C/g Ni	(Abánades et al., 2011)
90Ni-10SiO <sub>2</sub> (w%)	700	70	200 g C/g Ni	(Ermakova et al., 1999)
60 Ni-25Cu-15SiO <sub>2</sub> (mol)	647	60	801 g C/g Ni	(Ashok et al., 2009)



**Figura 18:** Evolución de la masa de algunos catalizadores a base de carbono con el tiempo. AC: carbón activado, CB: negro de humo (v: tipo vulkan; bp: tipo perlas negras), MWNT: nanotubos de carbono (Serrano et al., 2009).

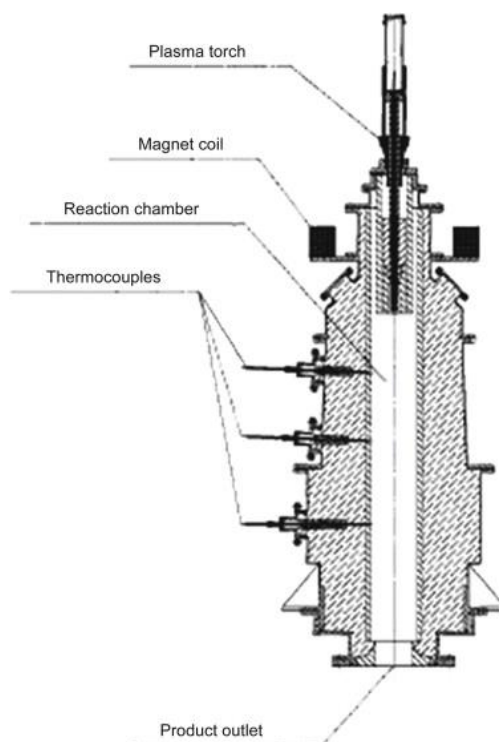
### 3.1.2. Pirólisis de Metano por Plasma (Proceso Hvaerner)

La aplicación del arco de plasma consiste en la conversión del gas en la fase de plasma mediante el uso de arcos eléctricos, en los que la energía para romper los enlaces C-H se obtiene con una combinación de energía eléctrica y temperatura. El

exponente más representativo de esta tecnología es el proceso Hvaerner, que estuvo activo en los años 90 a escala industrial.

En un reactor (Figura 19), una antorcha de plasma suministra la energía necesaria para pirolizar la materia prima. El gas de plasma es hidrógeno que se recircula desde el proceso. Así, parte de la materia prima y de la demanda de electricidad se obtiene de la antorcha de plasma, pudiendo ser el proceso autosuficiente. Un sistema de intercambio de calor conduce el propio calor desde los productos de alta temperatura hasta la materia prima y el plasma, que se precalientan a valores establecidos. El calor sobrante se utiliza para producir vapor para uso externo. En las grandes plantas puede ser factible utilizar el exceso de calor para generar electricidad. El calor de proceso recuperado repercute en una menor demanda de energía del proceso (Gaudernack & Lynum, 1998).

La principal desventaja de este proceso es su elevado coste, que resulta económicamente inviable. En términos de producción de hidrógeno, el proceso Kværner cuesta un 73 % más que el reformado con vapor y también requiere un 82 % más de energía primaria (U. Wagner et al., 1998). Sin embargo, la tecnología para el plasma térmico sólo produce hidrógeno y carbono, sin CO ni CO<sub>2</sub>, y si se puede garantizar la pureza de las partículas de carbón sólido producido, por lo que el proceso puede considerarse ecológicamente viable (Lee, 2015).



**Figura 19:** Esquema del reactor para el proceso Kværner (Lee, 2015).

### 3.1.3. Pirólisis de Metano con Sales Fundidas

El estudio de las sales fundidas como medio de reacción para la pirólisis de metano ha ido cogiendo mayor relevancia en los últimos años, antes su investigación se centraba más en la extracción de metales, la fabricación de vidrio y, más recientemente, en nuevas aplicaciones como la electrólisis de sales fundidas. También se está investigando su uso como catalizadores para la pirólisis de otras materias primas, como en el proceso de pirólisis de biomasa, normalmente a temperaturas relativamente bajas (350 - 650 °C) (Jiang et al., 2012; Kong et al., 2016; Shang et al., 2015; Yin et al., 2014), sin superar los 900 °C. También se han investigado para la gasificación de carbón de baja calidad (500 - 850 °C) (Rizkiana et al., 2015; Sheth et al., 2003; Yoshida et al., 1999) y la destrucción de hidrocarburos polihalogenados (> 900 °C) (Yao et al., 2011).

A diferencia de la pirólisis en fase gaseosa de materias primas sólidas, en la pirólisis de sales fundidas se ha demostrado una mejor penetración y dispersión de los medios catalíticos en el sustrato de carbono y una mejor accesibilidad a los sitios de carbono no disponibles en el interior. Sin embargo, para que un catalizador se comporte satisfactoriamente en la gasificación del carbón y logre altos niveles de conversión del carbono (es decir, > 90%), se requieren largos tiempos de operación (> 100 min<sup>-1</sup>) (Sheth et al., 2003). Los largos tiempos de permanencia, junto con los bajos rendimientos de H<sub>2</sub> por unidad de masa de materia prima, son extremadamente desventajosos para la economía de este proceso de producción de H<sub>2</sub>. El uso de CH<sub>4</sub> junto con sales fundidas permite la generación de burbujas finas, lo que a su vez genera una gran área interfacial líquido-gas. Esto, en combinación con la alta difusividad del gas dentro de la burbuja, da lugar a un contacto ideal entre la materia prima de hidrocarburos y el medio fundido catalítico, conduciendo a conversiones razonablemente altas a temperaturas de alrededor de 1000 °C (Parkinson et al., 2021).

Aunque funcionan a temperaturas más bajas que la pirólisis de metano en fase gaseosa no catalítica, se siguen presentando retos técnicos para desarrollar el proceso a mayor escala. Uno de ellos es el calentamiento del reactor a unos 1000 °C. La transferencia de calor a través del recipiente del reactor es probablemente inviable, ya que estas temperaturas superan los límites metalúrgicos de la mayoría de los materiales no refractarios del reactor. Sin embargo, es posible utilizar una vasija del reactor revestida de material refractario (similar a las utilizadas en los altos hornos de la industria siderúrgica), mientras que el calor podría

proporcionarse a la sal fundida fuera del reactor haciéndola circular a través de un tubo de menor temperatura. Por último, el carbono suspendido en forma de partículas en la sal fundida podría pasar por un sistema de filtración para su eliminación (Parkinson et al., 2021).

### **3.1.4. Pirólisis de Metano con Metales Líquidos**

De igual manera que las sales fundidas, también los metales fundidos o líquidos se han estudiado ampliamente como agentes eficaces de transferencia de calor. Sus primeras aplicaciones se remontan a finales del siglo XX en sistemas de refrigeración de reactores nucleares, observándose por primera vez en 1901 que ciertos metales fundidos eran capaces de catalizar reacciones por encima de su punto de fusión (Ipatiew, 1901). Sin embargo, hay que avanzar hasta 1930 cuando se encuentra una de las primeras publicaciones donde se emplean metales fundidos, en este primer caso hierro, para la descomposición del metano (Tyrer Daniel, 1930). Al llegar a 1981, se investigó que no solo el hierro era capaz de catalizar reacciones de producción de hidrógeno, sino que se descubrió que otros metales y/o mezclas de estos podían hacer variar el rendimiento catalítico del proceso (Ogino, 1981).

Teóricamente, todos los metales pueden ser líquidos bajo ciertas condiciones de temperatura y presión. Sin embargo, sólo un pequeño grupo de metales posee un alto potencial como fluidos de transferencia de calor (HTF) en un rango de temperatura relevante para su uso en aplicaciones de la industria energética y/o de procesos (Heinzel et al., 2017). En general, estos metales y aleaciones se caracterizan por sus bajos puntos de fusión (menos de 300 °C), lo que los hace líquidos para aplicaciones prácticas en varios campos de la química física y la síntesis (Daeneke et al., 2018). También poseen otras propiedades termofísicas atractivas, como una alta conductividad térmica, grandes difusividades térmicas, alta capacidad calorífica y baja presión de vapor. Esto es muy adecuado para ser buenos refrigerantes y es la razón por la que se proponen los metales líquidos en la ingeniería de reactores nucleares, en la industria aeroespacial, para energía solar y en el aprovechamiento del calor residual industrial. Otras características adicionales de los metales líquidos son el alto coeficiente de expansión volumétrica (alto número de Grashoff - fuerte convección natural), y el bajo número de Prandtl (los efectos turbulentos tienen relativamente menos importancia que la conducción del calor en el flujo).

Los líquidos convencionales para el transporte de calor, como el aceite térmico y las sales de nitrato, tienen elevadas conductividades térmicas, pero al mismo tiempo, un estrecho rango de temperaturas en estado líquido estable y, en particular, temperaturas de ebullición relativamente bajas, de fusión altas o una estabilidad química limitada a altas temperaturas. Estos metales líquidos ofrecen propiedades extraordinarias que se originan en sus núcleos metálicos ricos en electrones y en las interfaces de los metales líquidos con sus entornos circundantes. Cuando se utilizan como disolventes de reacción, los metales líquidos son diferentes de los líquidos moleculares e iónicos convencionales, ofreciendo grandes oportunidades para las reacciones químicas (Kanatidis et al., 2005).

Los metales líquidos pueden sufrir un sobreenfriamiento significativo, lo que les permite permanecer en estado líquido cuando se opera por debajo de su punto de fusión. Esto implica que se produzca un cierto nivel de estructuración dentro del líquido fundido. Pueden considerarse un refrigerante prometedor para los conceptos de desviación de la cara líquida según su capacidad de autoreparación y reposición durante el funcionamiento (Coenen et al., 2014).

Estos metales pueden agruparse en tres categorías (Heinzel et al., 2017):

- Los metales alcalinos (Li, Na, K y sus aleaciones) se caracterizan por tener densidades y puntos de fusión relativamente bajos, y altas capacidades y conductividades térmicas. Estas capacidades físicas son ideales para un HTF industrial. Sus propiedades químicas los hacen más complejos de emplear, ya que reaccionan exotérmicamente en contacto con el agua o el aire. El sodio es el elemento más destacado de este grupo por su menor actividad química y su mayor experiencia operativa.
- Los metales pesados (Pb, Bi y sus aleaciones) tienen un punto de ebullición más alto y densidades más elevadas que los metales alcalinos, así como conductividades térmicas más bajas. Desde el punto de vista químico, se oxidan lentamente en contacto con el aire y el agua, y aunque son tóxicos si se ingieren, el riesgo puede evitarse fácilmente, ya que la presión de vapor es baja y sus óxidos no son solubles en agua.
- El rango de temperaturas líquidas más amplio se encuentra en las llamadas aleaciones fusibles (Ga, Cd, In, Sn, Tl y sus aleaciones), que tienen puntos de fusión bajos y puntos de ebullición altos. También son las que tienen mayores costes y problemas de corrosión y, por tanto, la experiencia operativa más limitada. Estas limitaciones son menos graves en el caso del

estaño fundido (Sn), con el que se ha adquirido experiencia, por ejemplo, en el proceso de vidrio flotante. El mayor problema de seguridad es la rápida expansión del volumen que puede producirse en la ebullición por contacto directo.

A pesar de sus buenas propiedades termofísicas, la utilización de metales líquidos para el diseño de reactores químicos ha sido descuidada por la comunidad investigadora (Daeneke et al., 2018). Las razones pueden basarse en su escasa compatibilidad con los aceros debido a las altas tasas de corrosión (Shin et al., 2012). Por lo tanto, el estado del arte de los reactores de metal líquido es ciertamente limitado. La utilización de un metal líquido como componente más importante de los reactores químicos comenzó en el contexto del desarrollo de los reactores nucleares de cuarta generación refrigerados por plomo. Respecto a la aplicación del reactor refrigerado por Pb, Serban et al. (Serban et al., 2003) publicaron algunos resultados para la descomposición del gas natural en carbono sólido e hidrógeno en un dispositivo de plomo o estaño líquido relleno, añadiendo rociadores porosos y catalizadores adicionales.

Estos experimentos abrieron el camino para otros conceptos de reactores de metal líquido para la pirólisis de metano. Plevan et al. (Plevan et al., 2015); Geißler et al. (Geißler et al., 2016); Abánades et al. (Abánades et al., 2016). probaron con éxito un concepto de reactor de metal líquido para la pirólisis de metano que consiste en un reactor de columna de burbujeo con un lecho inerte poroso. Este enfoque busca la mejora de la conversión de metano en hidrógeno actuando sobre el aumento de la temperatura de reacción y el tiempo de residencia del reactivo, o la cinética mediante un catalizador adecuado. Estos conceptos superan las limitaciones anteriores para la escalabilidad de una tecnología potencialmente innovadora como es la pirólisis del metano, debido a las buenas propiedades de los metales líquidos (como el estaño) como su gran difusividad térmica, su baja presión de vapor ( $5,78 \cdot 10^{-21}$  Pa a 505 K) y su amplio rango de temperatura en fase líquida (232 - 2602 °C). La diferencia de densidad con los productos de la reacción (el carbono en este caso) permite su separación física, lo que era un gran inconveniente tecnológico con los diferentes reactores anteriores provados (Abánades et al., 2012). Otras propuestas han ampliado el uso del metal líquido para la pirólisis de metano a los reactores capilares (Becker et al., 2022).

Otros elementos de la tabla periódica, como el aluminio y el plomo, también se están investigando como posibles metales líquidos. Sin embargo, el plomo líquido

es poco atractivo desde el punto de vista sanitario y medioambiental. El aluminio, al igual que el estaño, es corrosivo a altas temperaturas para muchas aleaciones de materiales. Dado que el aluminio líquido tiene una mayor afinidad por el oxígeno, el nitrógeno y el carbono que el estaño fundido, se espera que este último sea en general menos reactivo que el aluminio con los óxidos, nitruros, carburos y carbono refractarios. No obstante, es necesaria una evaluación experimental de la compatibilidad química de los metales líquidos con los potenciales materiales de contención (Zhang et al., 2018).

Otros posibles elementos con características similares a las del estaño, es decir, con bajo punto de fusión y alto punto de ebullición, además de alto coste y posibles problemas de corrosión, serían el galio y el indio. El galio y sus aleaciones se funden en torno a la temperatura ambiente y, por tanto, son refrigerantes atractivos, aunque la investigación a alta temperatura indica que sus características corrosivas (y costes excesivos) podrían imposibilitar su uso. Entre el estaño y el indio, se prioriza la investigación del estaño a alta temperatura debido a su uso en la industria del vidrio.

La Tabla 10 muestra una comparación entre algunas propiedades termofísicas de estos últimos metales líquidos, tomadas a 1 bar y 600 °C (Pacio & Wetzel, 2013a).

**Tabla 10:** Propiedades termofísicas del galio, indio y estaño.

	$T_{min}, ^\circ\text{C}$	$T_{m\acute{a}x}, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ kJ/kg·K	$\lambda,$ W/m·K	$\rho, \text{kg/m}^3$	$\mu, \text{mPa}\cdot\text{s}$	<i>Coste,</i> USD/kg
<b>Ga</b>	30	2237	0.36	50.0	6090	0.77	600
<b>In</b>	157	2072	0.24	47.2	6670	0.75	500
<b>Sn</b>	232	2687	0.24	33.8	6330	1.01	25

Como se ha comentado, uno de los principales inconvenientes de trabajar con líquidos metálicos, en este caso el estaño, es el problema de la compatibilidad con los materiales estructurales utilizados para contenerlo. Una selección errónea puede provocar graves problemas de corrosión. Muchas investigaciones se han centrado en los últimos tiempos en estudiar esta compatibilidad entre los metales líquidos y los materiales estructurales (Kondo et al., 2019; Pacio & Wetzel, 2013b).

La corrosión potencial causada por el estaño (Sn) líquido es más importante que la causada por otros metales líquidos, debido a la capacidad del estaño de formar fases intermetálicas con el Fe, el Ni u otros elementos de los materiales de construcción metálicos, y esto se suma a la elevada capacidad general del Sn para disolver otros metales. La solubilidad de los metales es notablemente mayor en el Sn líquido que en el plomo (Pb) o el bismuto (Bi) líquidos, mientras que la

solubilidad del metal es comparativamente baja en metales alcalinos líquidos como el Na (Heinzel et al., 2017).

Los materiales propuestos para los componentes estructurales y funcionales de los sistemas de metal líquido suelen ser metálicos, en particular, los aceros. Sin embargo, los principales elementos de los aceros tienden a disolverse en los metales líquidos de interés técnico, lo que provoca corrosión, recesión de la superficie del acero o disminución de la sección transversal, debido a la transferencia de la fase sólida a la fase líquida (BRASUNAS, 1953).

El acero inoxidable (SS) es un material de construcción ampliamente utilizado en las centrales nucleares y en la industria electrónica, ya que posee buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión con la formación de una película de óxido superficial. Sin embargo, durante su aplicación, el recipiente se corroe gradualmente cuando se utilizan metales líquidos como el estaño o el zinc (Y. Zhao et al., 2013). Según los estudios realizados por Vertkov (Vertkov et al., 2017), el acero inoxidable tipo 316 es totalmente incompatible con el Sn a temperaturas iguales o mayores a 400 °C y se disuelve justo después de ser mojado. Las aleaciones de Mo y W son resistentes al Sn hasta aproximadamente 1400 °C, además de no demostrarse ningún efecto de corrosión (disolución, formación de compuestos, permeación de Sn) en la superficie de estos materiales.

Los estudios sobre los componentes de revestimiento de plasma (PFC) presentan al wolframio y al molibdeno como los materiales preferidos para los PFC de Sn líquido debido a su alta conductividad térmica junto con su alta resistencia a la corrosión. En estos estudios, la humectación de los materiales estructurales (W y Mo) se realizó para proporcionar la eliminación de la película contaminada de la superficie del material y la prevención de su formación durante el proceso. La temperatura mínima que proporciona una alta calidad de humectación es de 950 °C para el Mo y 1050 °C para el W (Vertkov et al., 2017).

La Tabla 11 muestra los resultados de un estudio de compatibilidad del uso del estaño líquido con posibles materiales estructurales para su funcionamiento en un reactor (Pacio & Wetzel, 2013b). El estudio se realizó con diferentes tipos de materiales a dos temperaturas distintas (300 y 600 °C).

Sucesivos estudios de viabilidad para el uso de estaño líquido y sus aleaciones concluyeron que el uso de metales ferrosos no es recomendable para temperaturas significativamente superiores al punto de fusión, y que son necesarias soluciones

avanzadas como circuitos cerámicos o revestidos de material refractario (Spencer, 2000; Warner, 2004).

**Tabla 11:** Compatibilidad de los metales líquidos con los materiales estructurales no protegidos a determinadas temperaturas. + : buena compatibilidad (índice de corrosión inferior a 1 mil/año). o : limitada (entre 1 y 10 mil/año). - : mala (mayor de 10 mils/año). ? : no hay información disponible.

	300 °C	600 °C
<b>Metales Ferrosos</b>		
Acero al carbono	o	-
Acero bajo en cromo (con V, Mo o Si)	o	-
2 a 9% acero al cromo (con Ti, Mo o Si)	o	-
Acero inoxidable ferrítico (12-27% Cr)	o	-
Acero inoxidable austenítico (18-8, 25-20 Cr-Ni)	o	-
Hierro fundido gris	o	-
<b>Metales no Ferrosos</b>		
Aluminio	-	-
Berilio	+	+
Cromo	+	o
Aleaciones de cobre (con Al, Si o Be)	-	-
Aleaciones de cobre (con Zn o Sn)	-	-
Aleaciones a base de cobalto	?	?
Aleaciones de níquel (con Fe, Cr, Mo)	-	-
Aleaciones de níquel (con cobre)	-	-
Metales refractarios (Mo, Nb, Ta, W)	+	+
Platino, oro, plata	-	-
Titanio	+	-
Circonio	+	-
<b>No Metales</b>		
Alúmina (densa)	+	+
Grafito (denso)	+	+
Vidrio de cuarzo fundido	+	+

En resumen, de los materiales investigados hasta ahora, los metales puros como el renio (Re), el wolframio (W) y el Mo-50Re, así como los carburos de cromo (Cr) y tantalio (Ta), la alúmina, el grafito y el vidrio de cuarzo muestran resistencia a la corrosión a alta temperatura en presencia de estaño líquido (Emmerich & Schroer, 2017). La profundidad del daño por corrosión de los metales por el estaño líquido (aproximadamente entre 1000 - 1100 °C) depende del tiempo de mantenimiento. Los recubrimientos de metales como el molibdeno aumentan la resistencia a la corrosión al estaño líquido (Petrova et al., 1969).

Desde el punto de vista termomecánico, los aceros austeníticos y las aleaciones con base de Ni son los materiales con mayor potencial como candidatos para aplicaciones hasta unos 700 y 1000 °C, respectivamente, pero necesitarían también un recubrimiento protector de la superficie si se expusieran al Sn líquido (Emmerich & Schroer, 2017).

Kondo et al. (Miyakawa & Kondo, 2022), realizaron ensayos de corrosión en acero rico en Al y graneles cerámicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando estaño líquido. Sus resultados muestran que el acero rico en Al es corroído por el estaño líquido si no está protegido por la capa de óxido múltiple formada por una capa exterior de óxido rico en Fe y la capa interior rica en Al. La capa exterior de óxido rico en Fe se perdía en el Sn líquido, sin embargo, la capa interior era resistente al Sn funcionando como barrera contra la corrosión. Finalmente, se descubrió que el tratamiento de preoxidación (pasivación) del acero rico en Al mejoraba la compatibilidad de los materiales en el Sn líquido. De forma similar, el grueso cerámico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró resistencia a la corrosión en Sn líquido

## 4. Retos Tecnológicos de la Pirólisis de Metano con Metales Líquidos

El grado de desarrollo tecnológico de la pirólisis de metano en reactores de metal líquido se encuentra en una fase experimental que debe evolucionar desde la prueba de concepto en laboratorio hasta un primer prototipo industrial a escala relevante, el cual ya suponga una competencia directa con el resto de las tecnologías descritas. En esta sección se describen las incertidumbres tecnológicas más importantes a las que se debe enfrentar ese desarrollo.

Los retos tecnológicos implican tanto el conocimiento fundamental de todas las partes involucradas en el proceso para poder reproducir el comportamiento de un reactor de burbujeo de gas en metal líquido, junto con los conocimientos tecnológicos necesarios para poder construir el propio reactor. También, un aspecto de suma importancia a considerar es la calidad del carbono que se obtiene como uno de los interrogantes de cara a determinar su viabilidad económica y su integración completa en la economía circular.

### 4.1. Cinética de la Reacción

La relación entre el tiempo de residencia del hidrocarburo en el reactor, con la temperatura a la que se ve sometido, y el avance de la reacción de transformación del hidrocarburo en carbono e hidrógeno es uno de los parámetros más importantes del diseño del futuro reactor de pirólisis de metano.

La reacción de descomposición de metano que se ha descrito, se ha estudiado de forma muy intensa en el pasado para la evaluación de las constantes cinéticas, las cuales se han determinado siguiendo un modelo de Arrhenius (Ecuación 24) como el de la expresión:

$$K(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (24)$$

Donde  $k_0$  corresponde con un factor pre-exponencial, y  $E_a$  con la energía de activación.

Existe ciertas discrepancias entre varios autores, como se muestra en la Tabla 12, aunque eso puede deberse a los diversos tipos de reactores y de condiciones en la que se han tomado las respectivas medidas, lo que puede afectar a las incertidumbres y relaciones entre las dos variables. La mayor parte de los datos se

han obtenido en condiciones muy extremas, y con reactores en los que el efecto de las partículas de carbono, y/o el metal líquido no se tenía en cuenta.

**Tabla 12:** Constantes cinéticas para pirólisis de metano obtenidas por varios autores (Plevan et al., 2015).

Ensayo	$E_a$ (J/mol)	$k_0$ (1/s)	Fuente
Onda de choque	381000	$4.40 \cdot 10^{13}$	(Kozlov & Knorre, 1962)
Onda de choque	389400	$1.32 \cdot 10^{14}$	(Kevorkian et al., 1960)
Reactor solar	370000	$6.60 \cdot 10^{13}$	(Rodat et al., 2010)
Tubo de reactor	131000	$5.40 \cdot 10^{03}$	(Hirsch & Steinfeld, 2004)
Reactor anular	422900	$1.26 \cdot 10^{14}$	(Palmer et al., 1968)
Tubo de cuarzo	450500	$2.82 \cdot 10^{16}$	(Q. Chen & Lua, 2020)
Aleación 27%Ni Bi	207000	$7.2 \cdot 10^6$	(Upham et al., 2017)

Por consiguiente, los datos hallados hasta ahora sobre la cinética de la reacción sólo se encuentran disponibles para casos muy particulares, y que no suelen corresponder con las condiciones que se dan en un reactor basado en el uso de metal líquido como el que se describe en esta tesis. Algunos ejemplos de evaluación son los realizados empleando aleaciones con NiBi como la de Upham (Managi et al., 2021), aunque la presencia del níquel, un elemento catalizador muy conocido para este tipo de reacción provoca que la energía de activación y el factor pre-exponencial se reduzcan significativamente, lo que imposibilita su aplicación a reactores con estaño como medio de reacción. Las incertidumbres asociadas a la estimación de los parámetros de la cinética de reacción son muy elevadas.

## 4.2. Fluido-Mecánica de Metales Líquidos

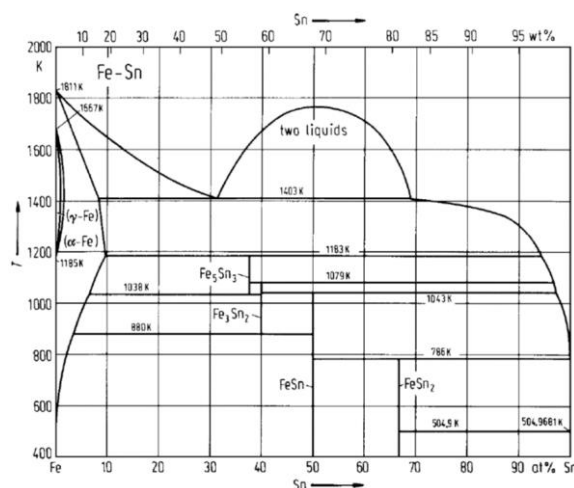
Otro de los aspectos en el que también se tiene gran incertidumbre es la propia relación de la tecnología de metales líquidos para su aplicación en pirólisis con los modelos que permitan el diseño de ingeniería de esos reactores. En los modelos de simulación de los sistemas de metal líquido se dan una serie de circunstancias que limitan el alcance de las descripciones del proceso que se pueden obtener por simulación, sobre todo cuando se trata de aplicar códigos de fluidodinámica computacional (CFD) para la descripción de la dinámica de burbujeo de gas en metal líquido. Esta circunstancia deriva en las siguientes incertidumbres (Abánades-Velasco & Martínez-Rodríguez, 2023):

- Complejidad del análisis multifásico con fluidos con alta tensión superficial en la que se debe analizar la formación de burbujas y su evolución en piscina o canales debido a la acción de la gravedad.
- Necesidad de gran capacidad de cálculo para poder implementar modelos directos de simulación (DNS), más fiables desde el punto de vista de descripción de la física involucrada. Esa complejidad numérica implica el uso en la práctica de modelos de resolución de la ecuación Navier-Stokes (RANS), que necesariamente requieren simplificaciones.
- Necesidad de integración de fenómenos físicos y químicos con diferente dinámica o tiempos característicos: flujo multifásico-multicomponente (gas (metano)-líquido-sólido (carbono)) con varios elementos variables dentro de la misma fase como consecuencia de la reacción química.
- Escasa cualificación y validación de códigos CFD con fluidos de bajo número de Prandtl ( $Pr$ ) como es el caso de los metales líquidos, con alta conductividad, y alta viscosidad, para estimar fenómenos de transferencia térmica.
- Acoplamiento entre la simulación fluido-mecánica y la de cinética química. Durante la evolución de la burbuja de gas en el metal líquido se produce la formación de nuevas especies, que se han de poder estimar de forma correcta. Hasta ahora, se han encontrado limitaciones en los códigos CFD para la integración de reacciones químicas de cinética lenta.
- Mejoras en los modelos de tratamiento de lechos porosos para que se puedan incluir corrientes internas desplazadas por movimientos convectivos en bifásicos. Se ha observado que la aplicación de modelos porosos en CFD provocan un desplazamiento de la fase de metal líquido, lo que supone una incongruencia ya que la ascensión de la fase gaseosa se produce por la diferencia de densidades.

De esta forma los aspectos inciertos descritos, hacen que por el momento la relación entre la simulación y el desarrollo de herramientas de diseño de ingeniería que describan los reactores de pirólisis con metales líquidos no se encuentren validados.

### 4.3. Corrosión con Metales Líquidos

Como se ha comentado en la sección Pirólisis de Metano con Metales Líquidos de esta misma tesis, los metales líquidos son generalmente muy corrosivos, sobre todo con elementos metálicos y aceros, llegando a disolver algunos componentes como puede ser el níquel, el cual es uno de los principales elementos de los aceros inoxidable, o el hierro. Para una mayor muestra de este hecho, en la Figura 20 se muestra el diagrama de fases del estaño con el hierro, donde en torno a 500 - 600 °C se produce la disolución del estaño en el acero, dando lugar a aleaciones de estaño, las cuales posteriormente se desprenden, reduciendo de forma bastante rápida la cantidad de material.



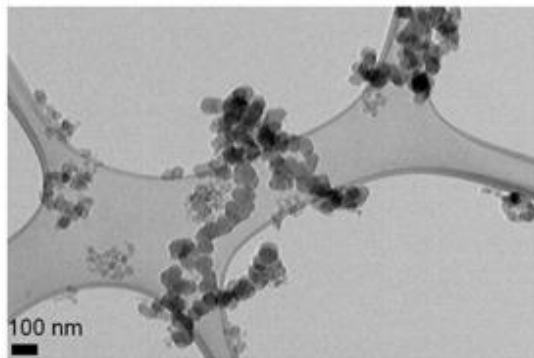
**Figura 20:** Diagrama de fases de Sn-Fe.

Este hecho lleva a concluir que el uso de materiales metálicos, para el revestimiento del reactor, resistentes a alta temperatura y en contacto con metales líquidos sólo se puede abordar mediante la aplicación de tratamientos superficiales que protejan el acero, por ejemplo, con recubrimientos por oxidación, o por capas de carburos o nitruros. Hay otros metales como el wolframio o el renio, que se pueden utilizar, pero sus costes los hacen inviables para tomarlos como una alternativa realista.

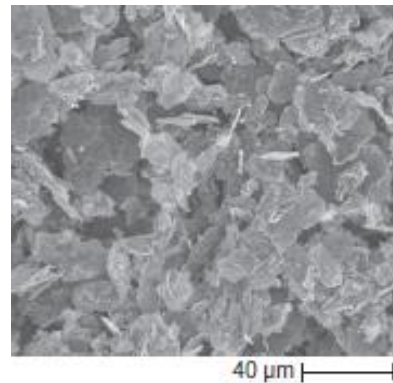
Por otro lado, se ha corroborado que las tasas de corrosión se reducen enormemente al emplear materiales cerámicos como la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carburo de silicio, mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) o el grafito (Jacobson et al., 2019b). Los resultados del empleo de estos compuestos cerámicos han reportado tasas muy bajas de corrosión, lo que hace factible la construcción de reactores de metal líquido a alta temperatura con estos materiales.

#### 4.4. Calidad del Carbono Producido

El reto más importante para el impulso de este tipo de tecnología de pirólisis de metano con metales líquidos es la extracción del carbono producido y la calidad de este. La importancia de superar este reto tecnológico supone alcanzar la viabilidad económica del proceso. La implementación y el desarrollo de la tecnología de metales líquidos para esta reacción se ha concebido precisamente para lograr resolver este problema, y poder operar de forma continua, pudiéndose extraer las partículas de carbono de la forma más económica y con la mayor calidad posible. Este aprovechamiento del carbono permite integrar de forma completa el comercio de hidrocarburos en la economía circular.



**Figura 21:** Partículas de carbono producidas con pirólisis de metano a alta temperatura ( $T > 1400\text{ °C}$ ) (Estermann et al., 2016).



**Figura 22:** Partículas de carbono en experimentos con metal líquido ( $T < 1200\text{ °C}$ ) (Najafi et al., 2022).

Experiencias previas de otros investigadores, han permitido conocer alguna información de las partículas que se producen de la pirólisis a alta temperatura (Estermann et al., 2016), observándose su forma esférica (Figura 21), con dimensiones cercanas a decenas de nm de diámetro, pero estos resultados no se han obtenido en reactores de metal líquido. De los experimentos que se han realizado con metal líquido (Najafi et al., 2022), se han observado plaquitas circulares en torno a unos 22 μm de diámetro (Figura 22). El control de las características de este subproducto es uno de los aspectos más relevantes de cara a su viabilidad comercial. Esencialmente, en el caso de usar metal líquido se tiene que confirmar si existe contaminación en las partículas de carbón extraídas con el propio metal líquido, que en algunos casos puede ser en forma de gotas microscópicas adosadas a las partículas de carbono que se generan, lo que puede

implicar la necesidad de tratamientos posteriores para lograr un producto de alta calidad y útil en el mercado.

## 4.5. Propuestas de Desarrollo para Proyectos

Del resultado del análisis que se presenta sobre los principales retos para lograr avanzar en el desarrollo tecnológico de la pirólisis de metano en reactores de metal líquido se propone que los proyectos futuros han de incidir en los siguientes aspectos, tal y como se presentó en un artículo derivado de este estudio a raíz de la presente tesis (Abánades-Velasco & Martínez-Rodríguez, 2023):

- La reacción de descomposición de hidrocarburos está caracterizada desde el punto de vista químico hace varias décadas. No obstante, sus parámetros cinéticos se han evaluado en condiciones de reacción diferentes a las de un reactor de metal líquido sin catalizador. La mayor parte de los datos disponibles están relacionados con reacciones en estado gaseoso, ya sea con ondas de choque o con calentamiento directo, lo que no determina de forma clara la influencia del metal líquido, concretamente estaño, en la reacción. Se cuenta con algún dato con aleaciones de Níquel, pero que lleva necesariamente a parámetros cinéticos que implican una reacción más rápida por la presencia del catalizador. Para reducir las incertidumbres asociadas a los parámetros cinéticos habría que diseñar experimentos en los que se produzca la reacción enteramente en contacto con el metal líquido, barriendo un rango amplio de temperaturas (de 600 a 1200 °C), junto con el análisis de sus productos (especialmente Hidrógeno), y en contacto principal con el metal líquido. Los datos experimentales previos presentan un tiempo de residencia mucho más importante del gas en zonas de reacción sin presencia de metal líquido.
- Mejorar el conocimiento de los fenómenos de ascensión de burbujas de gas en baños de metal líquido, con el fin de poder validar modelos de ingeniería que puedan reproducir el comportamiento fluidomecánico del diseño para diferentes dimensiones y flujos de gas procesado. Esos modelos han de tener en cuenta que se trata de modelos multifásicos y multicomponente, con fluidos líquidos (metal líquido) y gaseosos ( $H_2$ ,  $CH_4$  y compuestos intermedios), y la formación de sólidos (carbono). Se propone, por tanto, realizar la construcción de reactores de ensayo para validar los modelos fluidomecánicos, en los que se deba medir variables como el tiempo de

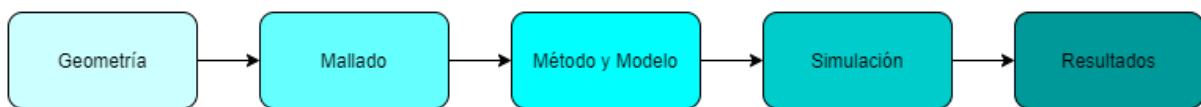
ascensión del gas en columnas de metal líquido, y el efecto de posibles estrategias para incrementar el tiempo de residencia del gas en el reactor. Esta infraestructura de ensayo no es necesario que se realice con gas natural, formándose hidrógeno, sino que puede utilizarse un gas inerte como el Nitrógeno, con medidas en varios niveles de temperatura y flujo de gas.

- El desarrollo de reactores de metal líquido a gran escala, capaces de integrarse en procesos industriales, tales como, por ejemplo, la fabricación de amoníaco, o de Hidrógeno en cantidades de ton/h, requiere de materiales estructurales que sean capaces de mantener sus propiedades mecánicas a alta temperatura en presencia de Hidrógeno y metal líquido, tener una conductividad térmica relativamente alta, un coste asumible, junto con la posibilidad de fabricarse de forma sencilla y para las dimensiones que puede requerir un reactor de varios metros de longitud característica. Se propone reducir las incertidumbres en el uso de estos materiales con ensayos a alta temperatura para materiales con recubrimientos, o materiales como la alúmina o variedades de carburo de silicio con diversas porosidades. Para ello habría que realizar ensayos de corrosión a altas temperaturas con candidatos a materiales estructurales.
- Desde el punto de vista de implementación de ingeniería, hay que demostrar la capacidad de extracción continua de carbono del reactor de tal forma que se pueda controlar sus características. Se tienen varias opciones, como la de arrastre mecánico o soplado del carbono de la superficie libre del metal líquido, en dónde se ha comprobado conceptualmente su acumulación. Para ello, sería necesario el diseño, fase de pruebas y puesta en marcha, de un sistema de extracción de carbono operando a alta temperatura, con materiales estructurales compatibles con las condiciones de trabajo descritas: atmósfera rica en Hidrógeno, alta temperatura ( $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y que no produzca aglomeraciones de partículas de carbono en su superficie para evitar bloqueos, lo que era un problema en los conceptos sin metales líquido (Abánades et al., 2012). El funcionamiento de este sistema de extracción tendrá un impacto en el tamaño y pureza de las partículas que se produzcan y en sus aplicaciones posteriores.
- Uno de los aspectos a desarrollar de cara a su implementación como tecnología de generación combinada de Hidrógeno y Carbono se encuentra en el aspecto normativo, lo que incluye su posicionamiento dentro de la taxonomía de la Unión Europea, de tal forma que se pueda considerar su

aportación como tecnología apta para descarbonizar la economía. Para ello, hay que promover estudios reconocidos de impacto ambiental, social y económico. En la actualidad, el Hidrógeno obtenido con esta tecnología, si se aplica al gas natural se clasifica como turquesa, reconociendo en cierta forma su bajo impacto ambiental, diferenciándolo del caso del Hidrógeno azul que también proviene de fuentes fósiles y aplicando tecnologías de captura y secuestro de dióxido de carbono, que no son necesarias en este caso. Esta clasificación de origen se debe analizar también desde el punto de vista del Carbono, que es el otro producto que se genera en la reacción y que permite su integración completa en la economía circular. En resumen, se ha de profundizar en la normativa de clasificación final del producto de Carbono.

## 5. Metodología

Para abordar la simulación del presente trabajo se ha seguido el patrón de metodología recomendado por el propio ANSYS (Anexo). De esta manera se comienza con la propuesta de una geometría que cumpla con los propósitos de ser simple, pero sin dejar de representar los puntos importantes del reactor que se quieren estudiar, posteriormente se generará un mallado suficientemente grueso para realizar la simulación, con lo cual se configurará el método y modelos con los que operará en ANSYS Fluent, y tras ello se obtendrán una serie de resultados que se visualizarán y analizarán finalmente. El esquema de la metodología se muestra en la Figura 23.



**Figura 23:** Esquema de la metodología para simulación en ANSYS Fluent.

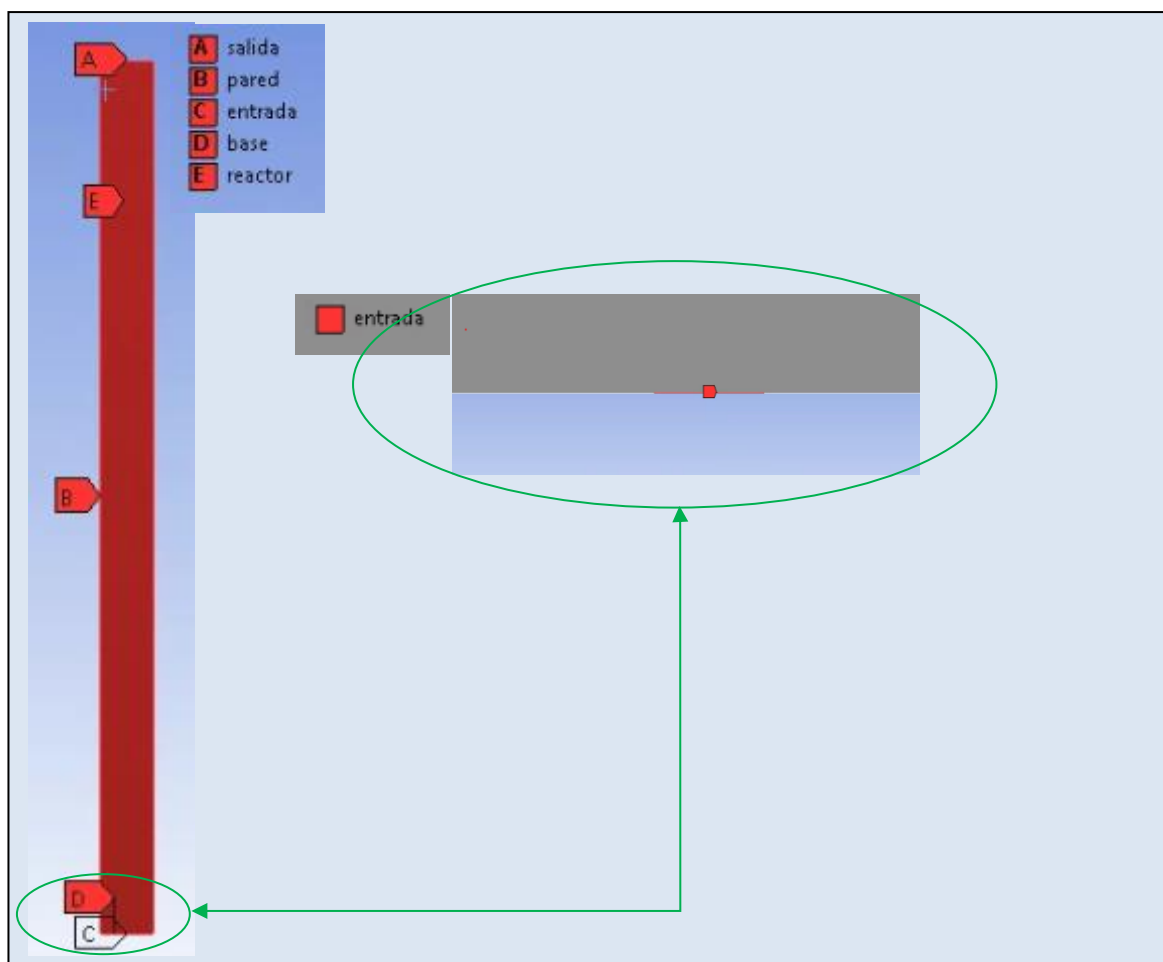
Durante el transcurso del análisis de los diversos parámetros importantes en el diseño del reactor, se ha ido variando puntos específicos en la simulación con el fin de observar cómo afecta estas modificaciones en la simulación. Algunas de estas variaciones son en la geometría, y por consiguiente en el mallado derivado de ella, y también en puntos más específicos de la configuración de la simulación. Estas variaciones se detallarán con mayor precisión a la hora del análisis de estos parámetros, y la razón de su modificación.

### 5.1. Geometría del Reactor

Uno de los objetivos de esta tesis es diseñar el prototipo de un reactor para la pirólisis de gas natural que pueda operar con metales líquidos junto con una fuente de calor. Para ello se han ido analizando paso por paso diferentes retos a superar para completar un concepto de reactor viable y realista, capaz de funcionar de forma continua y eficiente. La geometría o configuración asignada al diseño no tiene por qué ser fija, pudiendo proponerse alternativas de reactores respecto al que se ha terminado utilizando para este estudio, esta flexibilidad de diseño es una gran ventaja a su posible escalado a mayores niveles. En el próximo capítulo de esta tesis (Concepto y Diseño del Reactor con Metal Líquido para la Pirólisis de Metano) se muestra de manera detallada el diseño del reactor propuesto, así como la explicación del funcionamiento de cada una de las partes que lo conforman. Las partes más destacadas del mismo son: 1) Reactor interior (zona de reacción), 2)

Laminas perforadas interiores y relleno, 3) Inyectores de metano y lingotera, 4) Manta térmica, 5) Sistema de recuperación de carbón sólido, 6) Depósito y entrada de estaño líquido, 7) Zona de recuperación del estaño, 8) Cubierta y salida de gases.

El punto de partida, para determinar la geometría a simular del reactor, es el boceto diseñado para esta tesis. Para plasmar esta idea de posible reactor se empleó la herramienta de diseño FreeCAD (Anexo). La complejidad de crear una simulación con una geometría tan detallista imposibilita continuar trabajando con esta propuesta, por lo que el procedimiento de trabajo se ha centrado en simplificar esta idea primitiva en una geometría más elemental, con formas geométricas simples.



**Figura 24:** Geometría diseñada en “Design Modeler” para la simulación del caso de estudio básico en ANSYS Fluent.

El primer paso en este proceso de simplificación es eliminar todos los elementos técnicos que no participan en el proceso químico ni de aporte energético directamente. En el boceto diseñado en este caso se podrían evidenciar los tanques de almacenamiento y alimentación al sistema, el sistema de inyección de metano,

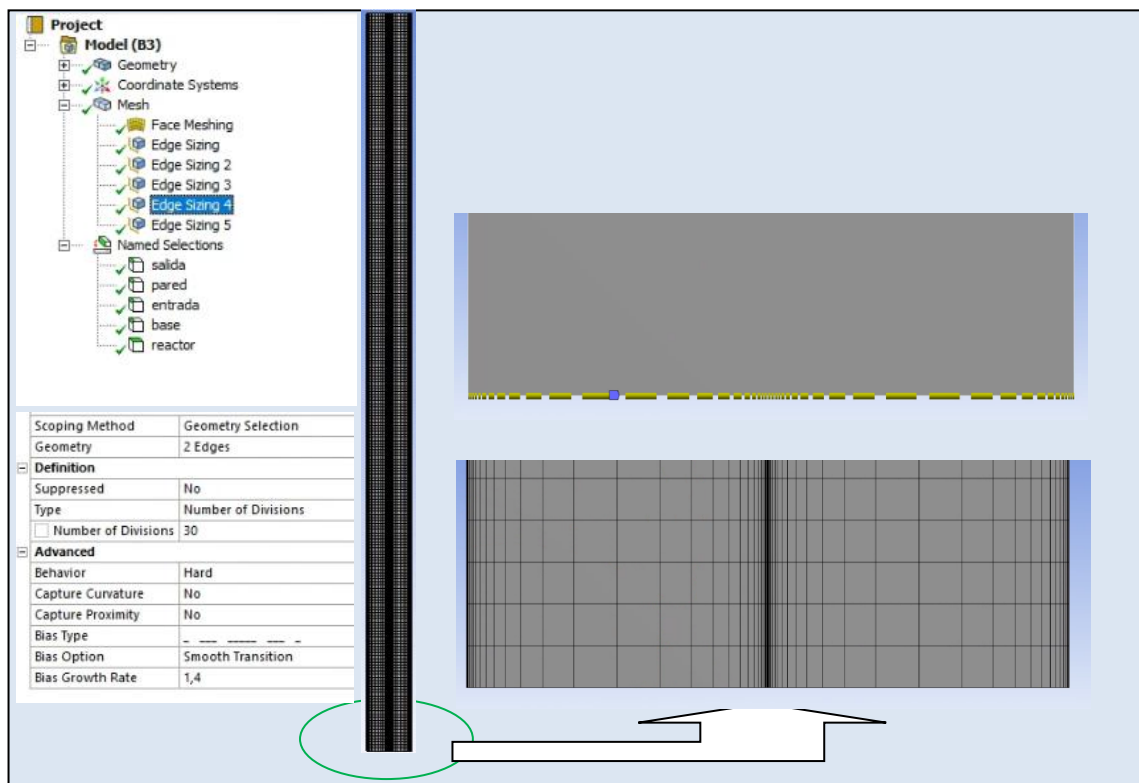
la zona superior de extracción de gases y, las zonas de recuperación de carbón y estaño líquido. A continuación, se eliminaría la propia manta térmica, realizándose el aporte calorífico a través de las paredes del reactor. De esta forma quedaría únicamente la zona del interior del reactor junto con los elementos de relleno y las placas perforadas. Esta zona de relleno, inicialmente no se considerará en el diseño, aunque a lo largo del estudio se han realizado simulaciones introduciendo algunos tipos de relleno más simples con los que apreciar el comportamiento de las burbujas en el interior del reactor al introducirse este factor. Con todo ello quedaría únicamente, el prisma rectangular que representaría el interior del reactor, sin embargo, este prisma se puede sustituir también por un cilindro siempre y cuando se respeten las dimensiones globales del reactor. Y finalmente, como última simplificación se ha decidido pasar de una geometría 3D a una geometría 2D realizando un corte figurativo en este cilindro o prisma, ya que al ser simétrico todo el reactor, el comportamiento se puede extrapolar a todo el sistema a partir de una mínima parte de la geometría. Con este último paso se acortan los posibles problemas derivados de la una simulación 3D, y se reduje la necesidad computacional y de tiempo para cada simulación realizada.

Como se observa en la Figura 24, las zonas de la geometría final serían: A) salida, B) pared, C) entrada, D) base, E) reactor. Todas ellas se representan con un borde de la geometría, salvo el reactor que se trata del sólido en su conjunto. En esta misma Figura 24 se muestran las dimensiones de cada una de estas partes y de la geometría del reactor en su total. Las dimensiones son de 60x1000 mm, siendo la entrada de metano de 1cm. Esta geometría final seleccionada para trabajar en ANSYS Fluent, se ha configurado con el módulo de ANSYS Workbench para crear geometrías, llamado “Design Modeler”.

## 5.2. Mallado de la Geometría

Una vez acotada la geometría mínima capaz de representar los puntos clave del sistema de reacción, energía y fluidodinámica, se procede a realizar el mallado de esta geometría con el fin de discretizarla en los elementos más pequeños posibles para así optimizar al máximo la zona de simulación. Este punto es realmente importante tal y como ha demostrado la práctica, ya que un mal mallado de la geometría supone a posteriori análisis nulos por parte del simulador y por consiguiente problemas de convergencias finales. Para el caso que estamos planteando, al considerarse un modelo en 2D y con una geometría rectangular

completamente simétrica, ayuda a facilitar este mallado y por consiguiente elimina cuellos de botella del mismo.



**Figura 25:** Esquema de mallado en “ANSYS Meshing” para la simulación del caso de estudio básico en ANSYS Fluent.

Los datos derivados del mallado se recogen en la Tabla 13 y Tabla 14, obteniéndose una cantidad final de 15360 elementos y 15665 nodos.

El primer paso para el mallado es identificar las diferentes zonas de la geometría asignándoles un nombre como ya se ha indicado en la Figura 24. Estas zonas son: entrada, base, salida y pared; a cada cual se le asigna un borde o arista del sistema. También se considerará con el nombre de reactor, a la cara o cuerpo principal del sistema al tratarse de una geometría 2D. Tras nombrar los diferentes puntos del sistema se puede realizar un mallado primitivo del mismo que genera por defecto el software de mallado de Ansys (“ANSYS Meshing”). Sin embargo, los resultados no son del todo concluyentes y el mallado tiene muchas incongruencias que imposibilita su simulación posterior en ANSYS Fluent. Por ello, se procede a detallar como se debe realizar el mallado, a través de diversas acotaciones o inputs introducidos en el software.

**Tabla 13:** Resumen de los inputs de control introducidos para realizar el mallado de la geometría referente al sistema de operación.

<b>Modelo (D3) &gt; Mallado &gt; Controles de Mallado</b>						
Nombre del Objeto	<i>Mallado Cara</i>	Tamaño Borde	<i>Tamaño Borde 2</i>	<i>Tamaño Borde 3</i>	<i>Tamaño Borde 4</i>	<i>Tamaño Borde 5</i>
Estado	Definido Completamente					
<b>Alcance</b>						
Método de alcance	Geometría Seleccionada					
Geometría	1 cara	2 bordes	1 borde	2 bordes	1 borde	
<b>Definición</b>						
Suprimido	No					
Malla mapeada	Si					
Método	Cuadriláteros					
Restringir límite	No					
Tipo	Numero de Divisiones					
Número de Divisiones		240	30	4	30	4
<b>Avanzado</b>						
Comportamiento		Difícil				
Captar la curvatura		No				
Captar la proximidad		No				
Tipo de inclinación		No Inclinado	-----			
Opciones de inclinación			Transición suave			
Tasa de crecimiento de la inclinación			1,4			

En nuestro caso se han insertados diferentes “Edge sizing”, cada cual a cada una de las partes o zonas del sistema, con los cuales se ha asignado un número de divisiones en función de su longitud. Con ello además se ha considerado el hecho de que la entrada se produce en el centro y debería avanzar de forma más directa en dirección vertical hacia la salida, por lo que se ha propuesto un tamaño de celda

más pequeño en estos puntos centrales que en las zonas más próximas a las paredes del reactor. Una vez asignadas y distribuidas las celdas del mallado se ha realizado un “Face Meshing” a la cara denominada reactor donde se indica que las celdas sean todas de una geometría cuadrática. Con todo ello en la Figura 25 se muestra el resultado final del mallado y un esquema de como introducir los inputs de “Edge sizing”.

**Tabla 14:** Resumen de los resultados asociados al mallado de la geometría referente al sistema de operación.

<b>Modelo (D3) &gt; Named Selections &gt; Named Selections</b>					
Nombre del Objeto	<i>salida</i>	<i>pared</i>	<i>entrada</i>	<i>base</i>	<i>reactor</i>
Estado	Definido Completamente				
<b>Alcance</b>					
Método de alcance	Selección de Geometría				
Geometría	3 bordes	2 bordes	1 borde	2 bordes	1 cara
<b>Definición</b>					
Enviar a Resolver	Si				
Protegido	Controlado por programa				
Visible	Si				
Inflación controlada por programas	Excluido				
<b>Estadísticas</b>					
Tipo	Manual				
Selección Total	3 bordes	2 bordes	1 bordes	2 bordes	1 cara
Longitud	6e-002 m	2 m	1e-004 m	5.99e-002 m	
Suprimido	0				
Uso de Mesh Worksheet	No				
Área de Superficie					6, e-002 m <sup>2</sup>
Nodos	15665				
Elementos	15360				

### 5.3. Configuración del Método y Modelo de Simulación

Una vez realizado satisfactoriamente un mallado consistente con el que llevar a cabo la simulación, es momento de determinar que método de ANSYS Fluent, es el más adecuado para abordar la simulación de la operación. Lo primero es indicar

las dimensiones de la geometría, siendo en este caso un dimensionado en 2D. Con ello se procede a entrar en la interfaz de trabajo del programa CFD. Para poder configurar de la mejor manera este banco de trabajo, es necesario ir siguiendo punto por punto el índice de apartados del programa, determinando cuales afectan a nuestro problema y cuáles no.

**Tabla 15:** Algunos de los principales parámetros del modelo CFD empleado con ANSYS Fluent, para este caso de estudio.

	Parámetros	Inputs
<b>Modelo Multifásico</b>	<i>Volume of Fluid</i>	Implicit Implicit Body Force
	<i>Number of Eulerian Phases</i>	2
<b>Modelo de Viscosidad</b>	<i>Model</i>	k-epsilon
	<i>k-epsilon model</i>	Realizable
	<i>Near-Wall Treatment</i>	Standard Wall Functions
<b>Modelo de Radiación</b>	<i>Model</i>	Discrete Ordinates (DO)
<b>Modelo de Especies</b>	<i>Model</i>	Species Transport
	<i>Reactions</i>	Volumetric
	<i>Options</i>	Diffusion Energy Source
	<i>Phase Properties</i>	Chemkin-Import <sup>4</sup>
	<i>Turbulence-Chemistry Interaction</i>	Finite Rate
<b>Método de Solución</b>	<i>Scheme</i>	Simple
	<i>Gradient</i>	Least Squares Upwind
	<i>Pressure</i>	PRESTO!
	<i>Momentum, Turbulent, Species, Energy, Discrete Ordinates</i>	Second Order Upwind
<b>Controles de Solución</b>	<i>Under Relaxation Factor</i>	0.3 (Except: Energy = 1)

En nuestro caso consideramos una modelo en 2D, que opera en transitivo por diferencia de presión y por el efecto de la gravedad a lo largo del eje Y de coordenadas desde la *entrada* hasta la *salida*. Tras estos inputs generales, consideramos que trabajamos con un modelo multifase (estaño y metano/hidrógeno/carbono), también es necesario un aporte energético en el balance, y seleccionar un modelo de viscosidad lo más consistente posible. Por otro lado, se deben seleccionar los materiales que van a formar parte del sistema. En el caso del estaño líquido o del carburo de silicio, se debe introducir desde cero como un nuevo material al no encontrarse en la librería que proporciona el propio

<sup>4</sup> Chemkin-import se incorpora a través de un archivo de texto, donde se especifican los elementos, compuestos, reacción, energía de activación y constante pre-exponencial.

ANSYS, para ello es necesario realizar una búsqueda de sus propiedades fisicoquímicas, como viscosidad, densidad, calor específico, o peso molecular entre otras. Es importante encontrar referencias en función de la temperatura al tratarse de un medio con variación de ésta a partir del tiempo y el espacio.

En la Tabla 15 se muestra una recopilación de los puntos más destacados de la configuración aplicada a este caso de estudio y para el método de resolución. El modelo fluido-mecánico es un VOF (*Volume of Fluid*) implícito que aplica un modelo turbulento realizable k-ε. En caso de simular el aporte energético con la radiación, se trata mediante un modelo de ordenadas discretas. La reacción química se ha introducido en el modelo basándose en parámetros cinéticos (factor pre-exponencial y energía de activación) evaluado a partir de experiencia previa ( $k_0 = 5.42 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 379313 \text{ J/mol}$ ) (Tabla 12). El empleo de los parámetros cinéticos definitivos para este caso de estudio se ha analizado tal y como se muestra en el apartado 5.4 de este mismo capítulo de la tesis.

**Tabla 16:** Condiciones de contorno y de inicialización fijadas en ANSYS Fluent para el caso de estudio mostrado.

Condiciones de Contorno		Condiciones de Inicialización	
<b>Entrada</b>	<i>Modelo</i>	<i>Velocity-Inlet</i>	<i>Temperatura (K)</i> 1400
	<i>Temperatura (K)</i>	800	<i>Fracción Molar CH<sub>4</sub></i> 0
	<i>Compuesto (Fracción másica)</i>	<i>CH<sub>4</sub> = 1</i>	<i>Fracción Molar H<sub>2</sub></i> 0
	<i>Velocidad (m/s)</i>	10	<i>Fracción Molar C</i> 0
	<i>Radiación</i>	<i>Opaque</i>	<i>Velocidad (m/s)</i> 0
<b>Salida</b>	<i>Modelo</i>	<i>Pressure-Outlet</i>	<i>Fracción Molar Estaño</i> 1
	<i>Temperatura (K)</i>	1400	
<b>Base</b>	<i>Modelo</i>	<i>Wall</i>	
<b>Pared</b>	<i>Modelo</i>	<i>Wall</i>	
	<i>Radiación</i>	<i>Semi-Transparent</i>	

Una vez configurado el modelo y aplicadas las condiciones de contorno, se procede a seleccionar un modelo de resolución (“solver”), en general se han empleado los métodos “SIMPLE” y “COUPLED”, con todos los métodos parciales, para cada parámetro a considerar en la simulación, mayores de segundo grado. Además, se modifican los valores de discretización, con un valor lo más bajo posible (0.3), excepto para la energía que mínimo debe emplear un valor de 0.9 - 1. Por último, es necesario seleccionar las condiciones de contorno para cada una de las zonas destacadas en la geometría (entrada, salida, base, y pared) y se deben indicar las

condiciones iniciales de las que debe partir la solución, como la velocidad, la temperatura, la distribución de los materiales tanto a lo largo del reactor como en la corriente que entra a él, y valores turbulentos relacionados con la viscosidad. En la Tabla 16, se recopilan también los valores introducidos en este caso de estudio tanto para las condiciones de contorno como para las condiciones de inicialización.

## 5.4. Definición de los Parámetros Cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos capaces de describir correctamente el modelo cinético asociado a la reacción química de pirolisis de metano en las condiciones de este caso de estudio es un punto tan importante como complejo de calcular. Para poder obtener valores relativamente apropiados se deberían realizar casos de estudios prácticos con especificaciones concretas del proceso tratado. En este caso no existen estudios previos completamente iguales al nuestro, por lo que la única forma de hallar valores aproximados es a través de una revisión bibliográfica de otros casos de pirolisis que tengan algún tipo de similitud con éste. Esta recopilación bibliográfica se ha mostrado en la Tabla 12, basado en el estudio bibliográfico del trabajo realizado por Plevan (Plevan et al., 2015).

**Tabla 17:** Valores de conversión de metano en función de tiempo de residencia y temperatura para parámetros cinéticos de  $k_0 = 5.42 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 379313 \text{ J/mol}$ . Cálculos realizados con DWSIM.

Temperatura (°C)	800	900	1000	1050	1100	1150	1200
Tiempo Residencia (s)	<i>Conversión CH<sub>4</sub> (%)</i>						
10	0.004	0.066	0.93	3.00	8.74	21.94	45.01
20	0.007	0.141	2.01	6.50	18.19	41.26	71.47
30	0.011	0.213	3.02	9.61	25.70	53.67	83.29
40	0.015	0.282	3.97	12.41	31.90	62.46	89.64
50	0.019	0.356	4.97	15.27	37.76	69.71	93.69
60	0.022	0.427	5.92	17.88	42.74	75.16	96.03
70	0.026	0.497	6.83	20.29	47.06	79.38	97.45
80	0.029	0.564	7.69	22.54	50.87	82.73	98.34
90	0.034	0.640	8.66	24.98	54.77	85.83	98.98
100	0.037	0.711	9.55	27.14	58.03	88.16	99.35

Tras observar los diferentes parámetros empleados en los distintos casos experimentales recopilados se ha procedido a tomar valores referentes con los que determinar los parámetros de constante pre-exponencial y de energía de activación para la cinética propia. El procedimiento de evaluación ha consistido en tomar 3 parejas de parámetros y realizar un barrido de temperaturas y tiempos de residencias para los distintos parámetros, empleando en este estudio una vez más

el software DWSIM. Para ello se ha simulado el proceso de pirolisis de gas natural empleado en el estudio energético y exergético y se han ido modificando los valores cinéticos asociados a la ecuación de Arrhenius y suponiendo siempre una reacción química de primer orden.

**Tabla 18:** Valores de conversión de metano en función de tiempo de residencia y temperatura para parámetros cinéticos de  $k_0 = 5.42 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 189656.5 \text{ J/mol}$ . Cálculos realizados con DWSIM.

Temperatura (°C)	800	900	1000	1050	1100	1150	1200
<b>Tiempo Residencia (s)</b>	<i>Conversión CH<sub>4</sub> (%)</i>						
10	0.113	0.39	1.19	2.00	3.30	5.18	7.85
20	0.235	0.82	2.61	4.44	7.27	11.41	17.15
30	0.354	1.23	3.93	6.64	10.74	16.59	24.37
40	0.467	1.63	5.15	8.63	13.83	21.04	30.33
50	0.590	2.05	6.43	10.71	16.96	25.42	35.99
60	0.707	2.45	7.64	12.62	19.78	29.28	40.81
70	0.823	2.84	8.79	14.43	22.41	32.78	45.05
80	0.932	3.21	9.87	16.10	24.79	35.88	48.73
90	1.058	3.63	11.08	17.95	27.39	39.20	52.56
100	1.174	4.03	12.18	19.61	29.68	42.06	55.78

**Tabla 19:** Valores de conversión de metano en función de tiempo de residencia y temperatura para parámetros cinéticos de  $k_0 = 5.42 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 252875.33 \text{ J/mol}$ . Cálculos realizados con DWSIM.

Temperatura (°C)	800	900	1000	1050	1100	1150	1200
<b>Tiempo Residencia (s)</b>	<i>Conversión CH<sub>4</sub> (%)</i>						
10	0.70	3.87	17.38	31.81	50.60	70.99	87.43
20	1.51	8.55	34.71	56.53	78.45	93.43	99.14
30	2.28	12.55	46.20	69.78	88.91	98.07	99.91
40	3.00	16.08	54.65	78.06	93.90	99.38	99.99
50	3.77	19.62	61.94	84.23	96.74	99.81	99.99
60	4.50	22.79	67.60	88.39	98.20	99.94	99.99
70	5.21	25.72	72.20	91.34	98.98	99.98	100.00
80	5.86	28.34	75.89	93.44	99.41	99.99	100.00
90	6.61	31.20	79.46	95.20	99.69	99.99	100.00
100	7.30	33.69	82.24	96.40	99.82	99.99	100.00

De esta forma en las siguientes Tablas (Tabla 17, Tabla 18 y

Tabla 19) se muestran los resultados obtenidos tras esta experimentación.

Los resultados muestran como los valores óptimos son los correspondientes a los parámetros cinéticos de  $k_0 = 5.42 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 379313 \text{ J/mol}$ . Esta conclusión se toma debido esencialmente a la apreciación de unos valores de conversión más

adecuados a los determinados teóricamente para las condiciones de operación introducidos en el reactor (Temperatura 1173 °C y 1 bar), ya que a tiempos de residencia considerables (mayores a 50 - 60 s) las conversiones superarían el 65 %. Además, estos valores de constante pre-exponencial y energía de activación estarían próximos al rango propuesto por Plevan en su trabajo experimental (Plevan et al., 2015). Este rango lo sitúa en  $k_0 = 5.39 \cdot 10^{13} - 1.95 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 131 - 450 \text{ kJ/mol}$ .

## 6. Concepto y Diseño del Reactor con Metal Líquido para la Pirólisis de Metano

Como se ha indicado en la sección anterior, el primer paso para estudiar este tipo de tecnología a través tanto de simulaciones como de su futura implantación experimental es diseñar un boceto teórico del reactor y de los elementos necesarios para conseguir trabajar de forma óptima y continua, empleando la tecnología descrita para la pirólisis de metano con metales líquidos. A continuación, se procede a mostrar detalladamente tanto cada una de las partes o secciones de las que estaría compuesto este diseño o boceto, como su funcionalidad. Esta tarea se ha realizado con el programa de diseño gráfico de código abierto, FreeCAD. Para cada zona se ha incluido una breve descripción de su función en el proceso, junto con su representación en 3D, y un plano del alzado, planta y perfil de la misma y sus acotaciones correspondientes.

### 6.1. Reactor Interior (Zona de Reacción)

La base del diseño se basa en un reactor, donde se encuentre el estaño líquido y se produzca la ruptura de la molécula de metano, en este caso usando como diseño geométrico un prisma rectangular. La flexibilidad de diseño permite poder crear este mismo diseño para otro tipo de geometría, como puede ser un cilindro. Las dimensiones se han fijado en valores aproximados de un metro de altura y medio metro de ancho. Un punto por estudiar en un futuro puede estar en las dimensiones del propio reactor, en este caso estas dimensiones se han cogido como valores aleatorios sin un estudio previo de eficiencia. Su geometría es un punto realmente importante, ya que se debe considerar como parámetros determinantes, el hecho de que el reactor sea lo suficientemente grande para maximizar producción, pero sin superar dimensiones que lleven a pérdidas de rendimiento o pérdidas económicas por los materiales estructurales necesarios.

La Figura 26 muestra una representación en 3D de la zona interior del reactor junto con un plano con las medidas de diseño<sup>5</sup> del mismo empleadas en el boceto.

---

<sup>5</sup> Todas las medidas indicadas en los planos se encuentran en milímetros (mm).

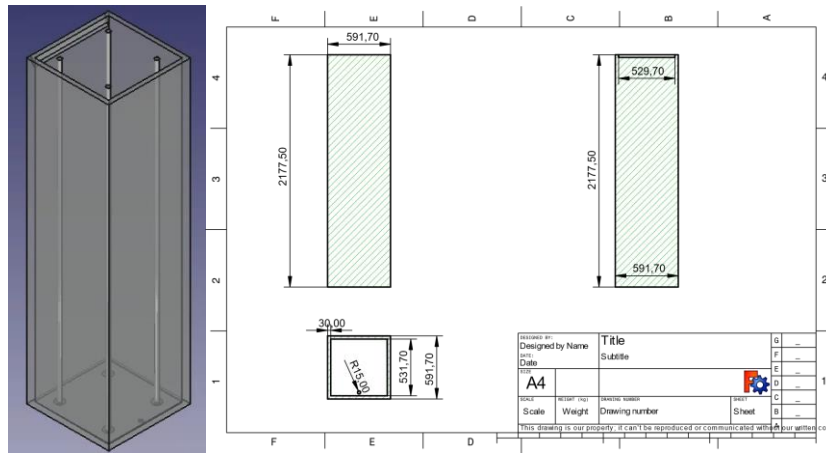


Figura 26: Boceto en 3D y plano acotado de la zona interior del reactor.

## 6.2. Láminas Perforadas Interiores y Relleno

Tras determinar la geometría del reactor y sus dimensiones, se debe buscar un método de maximizar la transferencia de calor y el tiempo de residencia del metano en el reactor. El aumento de ambos parámetros lleva a un mayor rendimiento en el proceso, ya que favorece la cinética de reacción y por tanto la conversión del metano en hidrógeno y carbono. Para conseguir esto, se han intercalado dentro de la zona de reacción laminas perforadas junto con un lecho de relleno esférico. Las láminas deben tener pequeñas perforaciones por donde avancen lentamente las burbujas de metano y con un diámetro suficientemente grande para que pasen tanto estas burbujas como las partículas de carbón que se van originando, pero más pequeño que las esferas de relleno intercaladas entre cada una de estas laminas. El material del relleno debe ser resistente a estas condiciones extremas en las que se opera por lo que sería ideal emplear el mismo material seleccionado para la pared interior del reactor, en este caso, carburo de silicio (SiC). Además, se han introducidos dos pares de varillas con las que poder retirar en todo momento esta parte de relleno para poder vaciar fácilmente el reactor e introducir el estaño líquido en el interior del reactor.

La Figura 27 muestra una representación en 3D de las láminas perforadas interiores y relleno junto con un plano con las medidas de diseño del mismo empleadas en el boceto.

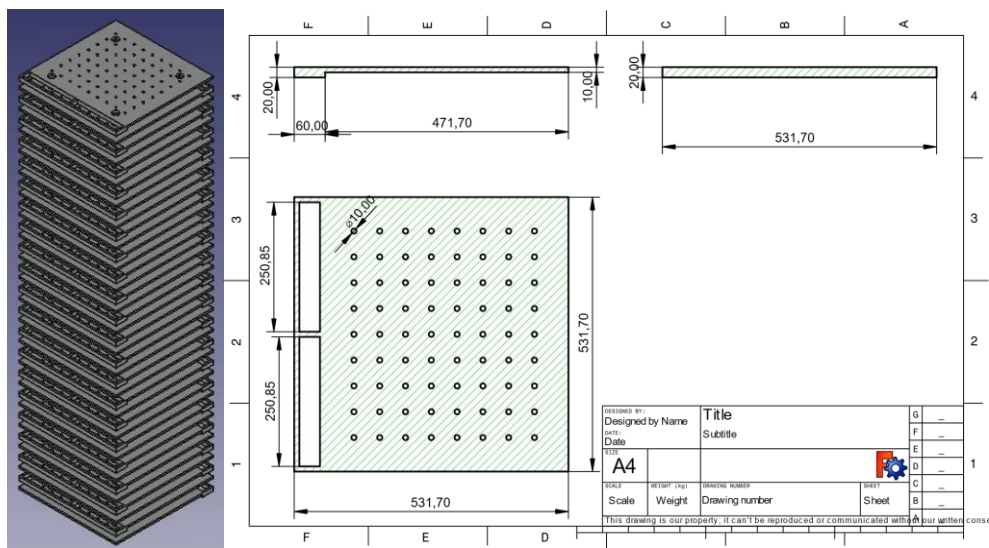
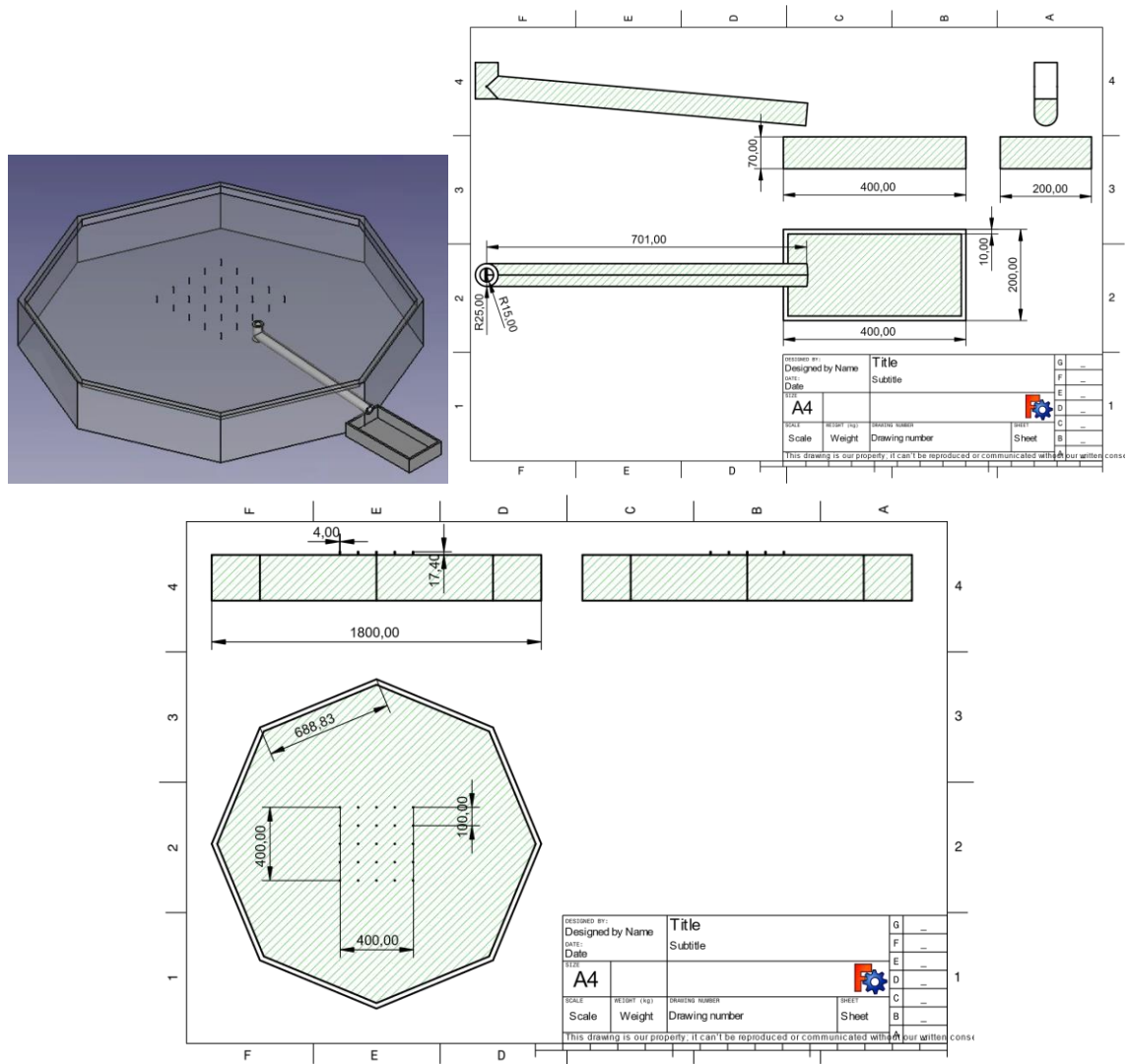


Figura 27: Boceto en 3D y plano acotado de las láminas perforadas interiores.

### 6.3. Inyectores de Metano y Lingotera

La entrada del metano en el reactor se realiza a través de una serie de inyectores distribuidos en la zona inferior del reactor. El número de inyectores y el diámetro es otro parámetro posible de estudio, ya que un alto número de ellos aumentaría la cantidad de metano, pero este hecho puede ser contraproducente al poder saturar en gran medida las zonas de tránsito de las burbujas en su recorrido por la zona de reacción. En este caso se han introducido una cantidad de 25 inyectores (5 x 5), distribuidos de forma geométrica cuadrática, con unas dimensiones de aproximadamente 4 mm de diámetro, y una separación 1 cm. También se ha diseñado el suelo del reactor con una ligera inclinación, situando en la zona más baja una salida por donde vaciar el estaño líquido en cualquier momento, conectado a una lingotera que almacene este estaño líquido retirado.

La Figura 28 muestra una representación en 3D de inyectores de metano y la lingotera junto con un plano con las medidas de diseño del mismo empleadas en el boceto.

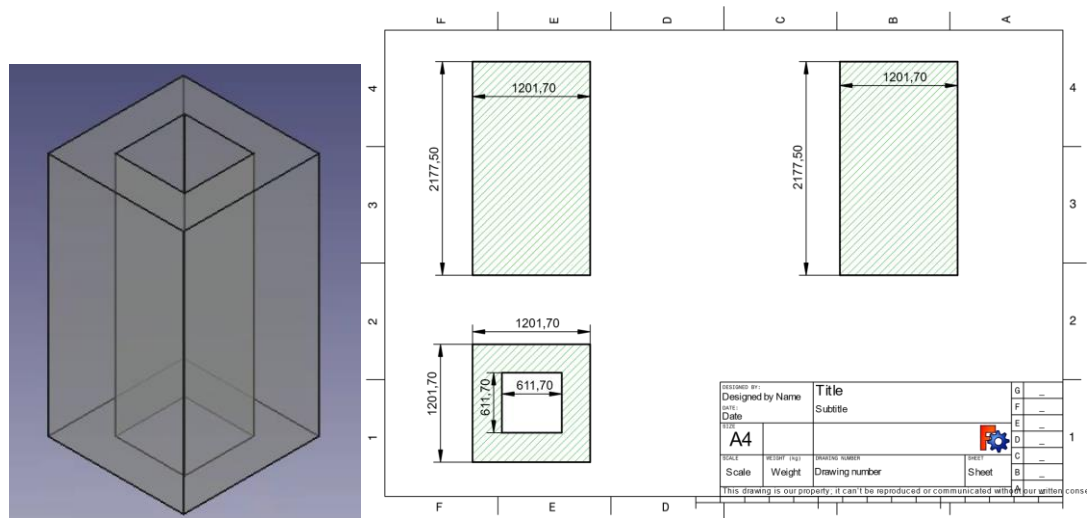


**Figura 28:** Boceto en 3D y plano acotado de la zona de los inyectores de metano y la lingotera.

## 6.4. Manta Térmica

Una parte fundamental en el proceso es el aporte de calor para que tenga lugar la reacción de pirólisis. Para esta reacción es necesario alcanzar valores realmente elevados ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para poder transformar el metano en hidrógeno gaseoso y carbón sólido. Para ello, son posibles diferentes métodos de aporte calorífico. La finalidad de este diseño es realizar una configuración donde se permita operar únicamente con la radiación solar como fuente de calor. Sin embargo, en estos momentos la forma más viable de operación es incorporar una manta térmica con resistencias eléctricas que distribuya el calor de forma uniforme y homogénea en el interior del reactor, evitando zonas isotérmicas con exceso de temperatura que puedan impedir la continua operación en el sistema.

La Figura 29 muestra una representación en 3D de la manta térmica junto con un plano con las medidas de diseño del mismo empleadas en el boceto.



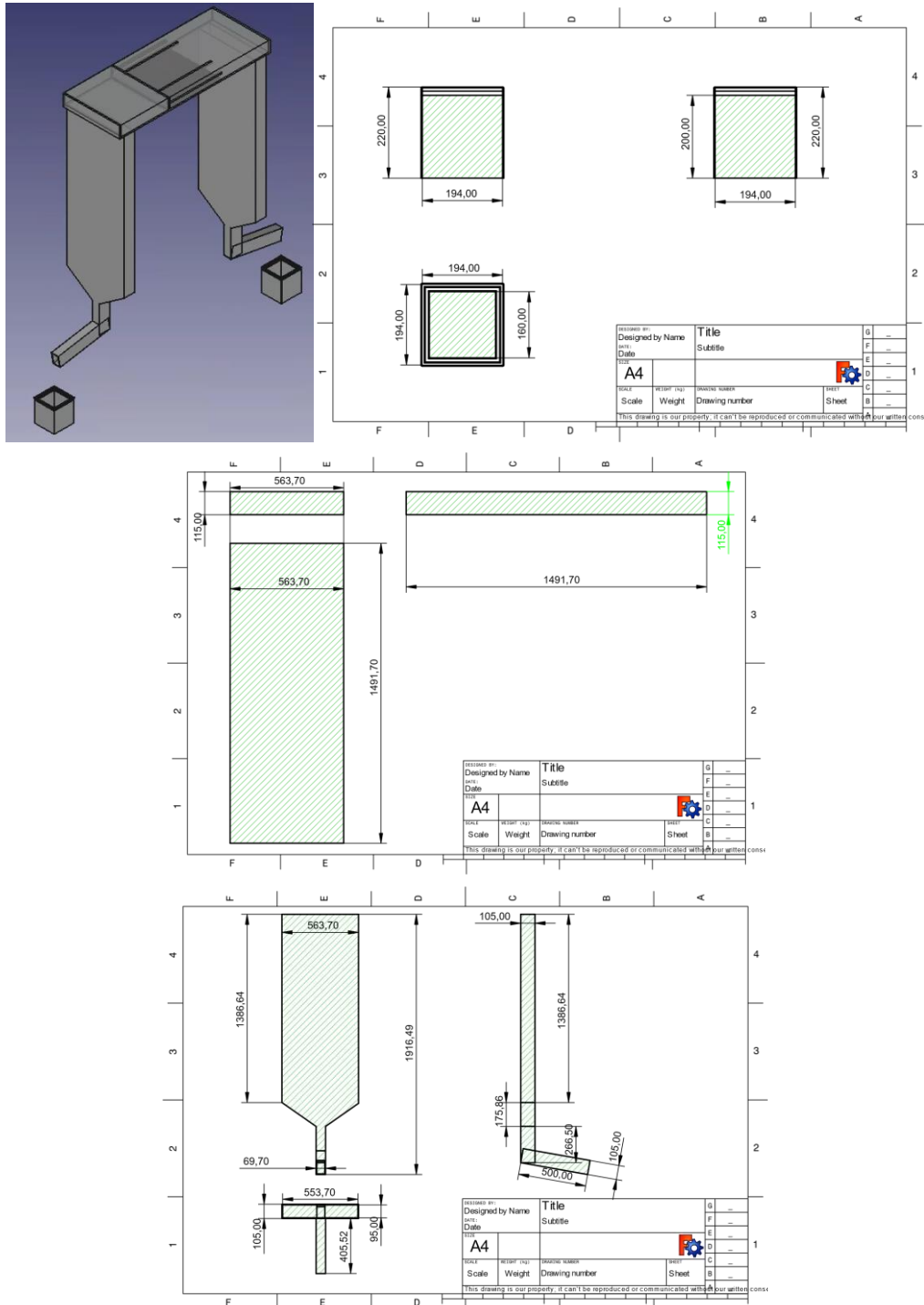
**Figura 29:** Boceto en 3D y plano acotado de la manta térmica.

## 6.5. Sistema de Recuperación de Carbón Sólido

La tecnología pirolisis de metano siempre ha arrastrado un problema fundamental que ha impedido su desarrollo, a pesar de su alto potencial. Este problema es el relacionado con la generación de depósitos sólidos de carbón a lo largo del reactor impidiendo operar de forma continua y obstruyendo el propio reactor, llevando a la desestabilización de éste y por consiguiente a su parado para subsanar los problemas de coque ocasionados. El empleo de metal líquido es realmente importante, ya que permite evitar las acumulaciones de carbón sólido a lo largo del reactor, arrastrando las partículas producidas hasta la zona superior del metal líquido. Esto se debe esencialmente a la diferencia de densidad, creándose una película de partículas sólidas en la superficie del estaño líquido y por tanto en la zona superior del reactor. Al generarse esta película, su extracción se vuelve realmente sencilla a través de posibles métodos de extracción directa o física. El método de extracción de las partículas de carbono es otro punto por estudiar. En este caso, tras valorar diferentes alternativas como se mostrará posteriormente en esta tesis, se ha terminado por proponer un método mecánico de palas automatizadas, capaces de arrastrar estas partículas sólidas hacia las zonas laterales del reactor donde se encuentran unas tolvas que conducen las partículas hacia unos depósitos de almacenamiento. La extracción del carbón sólido no solo es importante para la operabilidad continua del proceso, sino también para la economía global del mismo, ya que como se ha mencionado previamente, el carbón

sólido tiene un importante mercado, como poder ser en el empleo de fibras de carbono.

La Figura 30 muestra una representación en 3D del mecanismo de recuperación de carbón sólido junto con un plano con las medidas de diseño del mismo empleadas en el boceto.

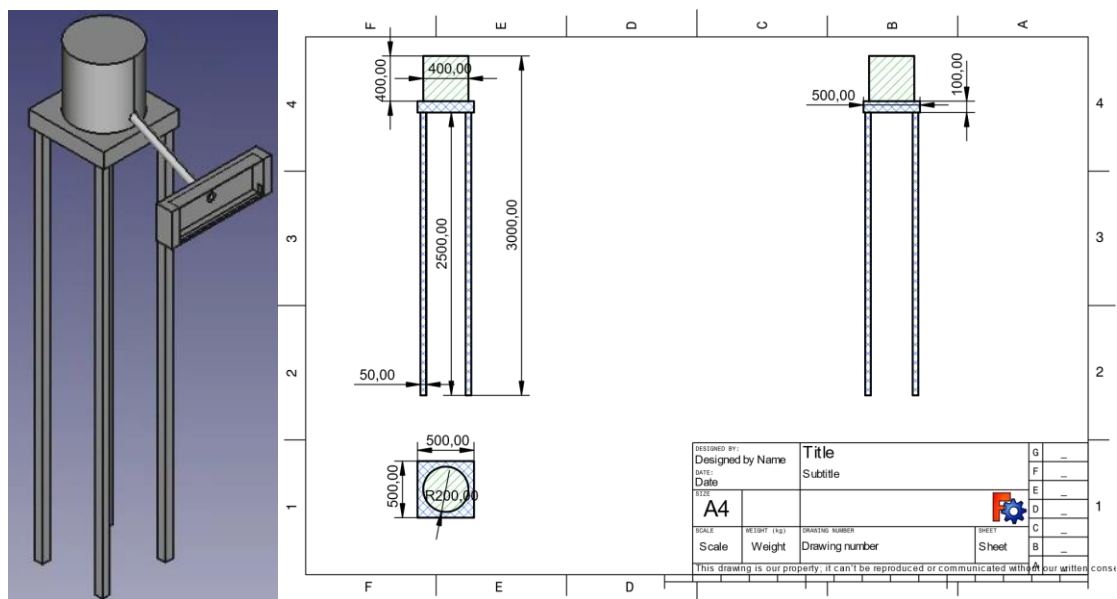


**Figura 30:** Boceto en 3D y plano acotado de la zona con el mecanismo de extracción de las partículas sólidas de carbono.

## 6.6. Depósito y Entrada de Estaño Líquido

La parte diferencial de este proceso es el empleo de estaño líquido. Sin embargo, su manejo y almacenamiento no es un punto sencillo, ya que es un material realmente abrasivo y corrosivo que necesita de condiciones de operación y almacenamiento específicas. Por ello, el llenado del reactor por bombeo es realmente tedioso, ya que el empleo de una bomba, aunque a priori parece la forma más lógica y sencilla, desde el punto de vista económico no es lo más recomendable, al necesitar de unas especificaciones, sobre todo materiales, muy pretenciosas. Por ello, se ha diseñado un modo de almacenamiento más primitivo como es por la propia gravedad. Esto se realiza colocando un depósito donde este almacenado el estaño líquido de forma estable, situándose a una altura superior a la del propio reactor. Por tanto, a través de un conducto y una apertura en la zona superior del reactor se va dejando fluir el estaño hasta el llenado completo del reactor.

La Figura 31 muestra una representación en 3D del depósito y entrada de estaño líquido junto con un plano con las medidas de diseño del mismo empleadas en el boceto.



**Figura 31:** Boceto en 3D y plano acotado del depósito para el abastecimiento de estaño líquido.

## 6.7. Zona de Recuperación del Estaño

Al trabajar en un rango de temperaturas muy elevado, una posible circunstancia que se puede presentar es la propia conversión en gas de parte del estaño líquido

empleado en el seno del reactor atendiendo a la presión de vapor del metal líquido a la temperatura de trabajo. Aunque se estima que los vapores de estaño que se van a generar son reducidos, para evitar la conducción de estos gases con los gases derivados de la reacción de pirólisis, se ha tomado la decisión de añadir una zona extra en la salida de gases situada sobre la zona del mecanismo de extracción de partículas sólidas. En esta zona se han predispuesto dos filas de láminas de idéntico material sólido al del reactor, con el fin de condensar estos gases originados, cuya temperatura se encuentra en valores más bajos a la del propio interior del reactor. Las láminas se comportan como trampas que recirculan directamente el estaño de nuevo líquido al reactor a través de una trampilla situada en un lateral del reactor.

La Figura 32 muestra una representación en 3D de la zona de recuperación del estaño junto con un plano con las medidas de diseño del mismo empleadas en el boceto.

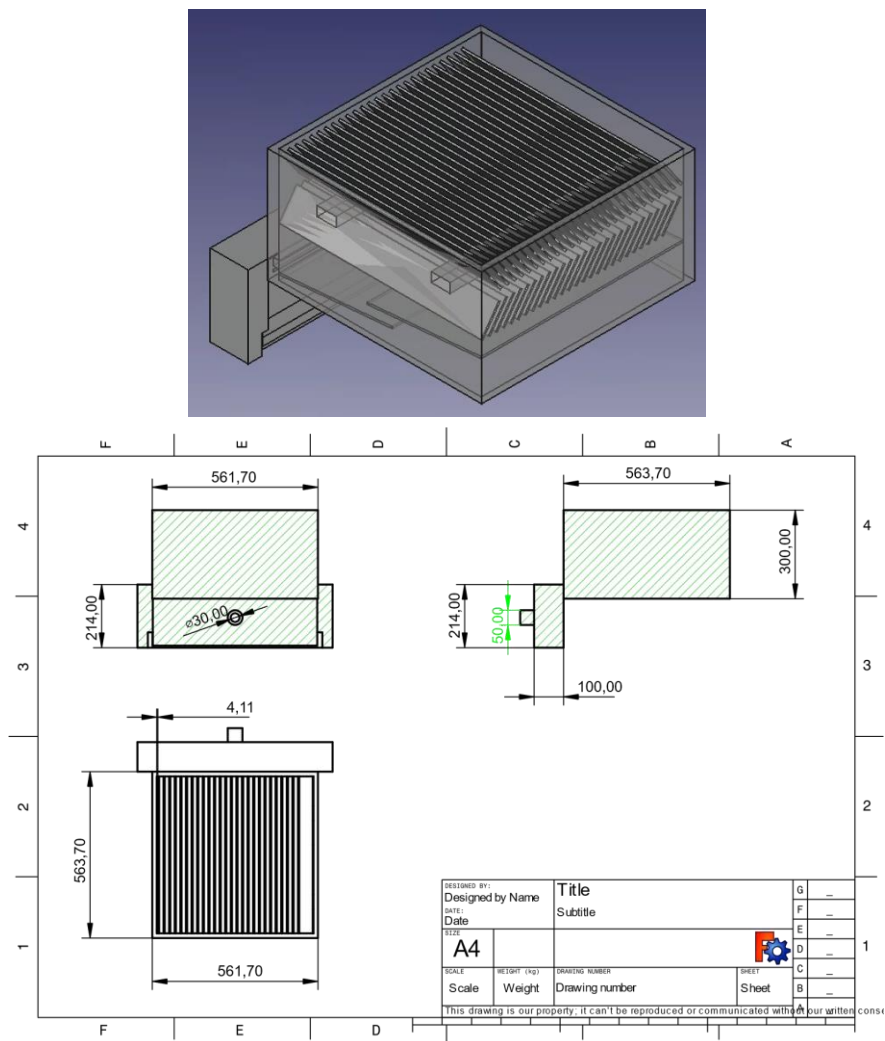
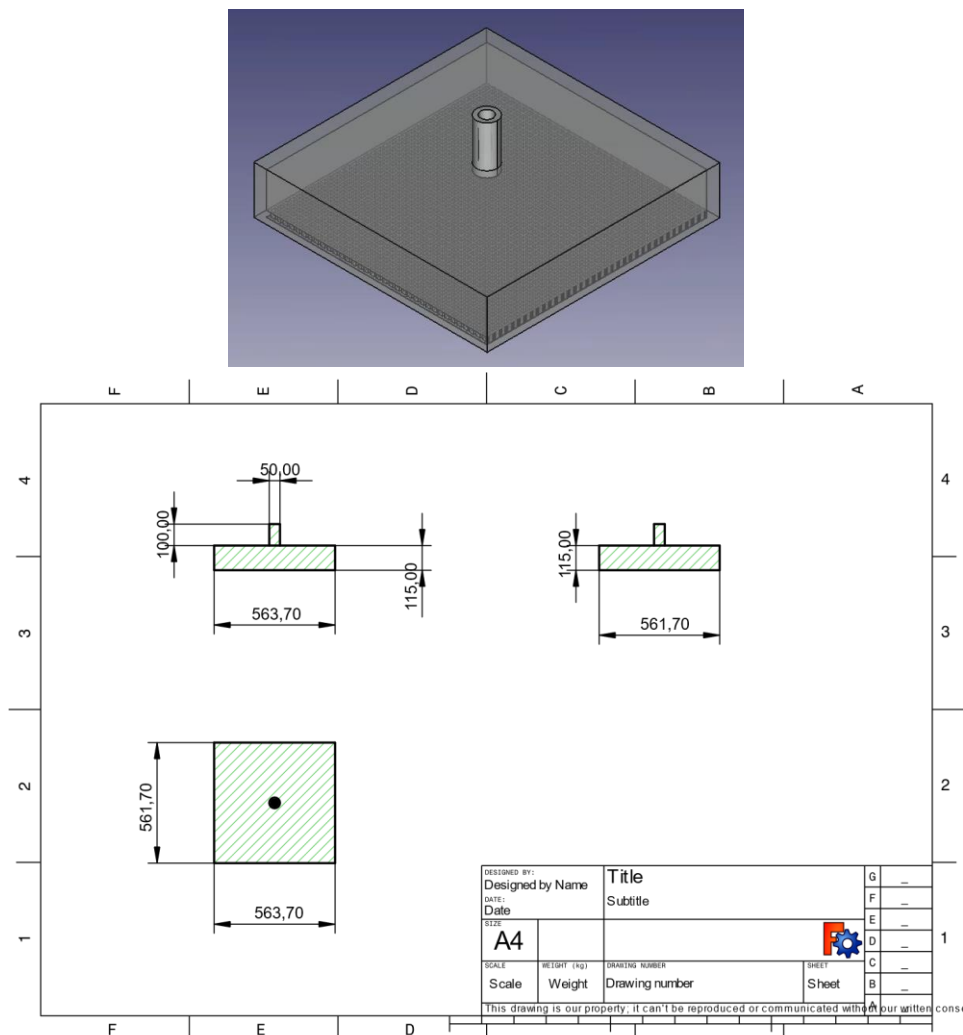


Figura 32: Boceto en 3D y plano acotado de la zona de recuperación de estaño.

## 6.8. Cubierta y Salida de Gases

Por último, para completar el boceto del reactor se ha diseñado una cubierta en la parte superior del sistema que ayude a mantener y refrigerar la temperatura del conjunto del reactor, con un orificio por el cual se pueda extraer el hidrógeno final producido, sin mayor complicación, con el fin de su análisis y almacenamiento para su posterior comercialización o empleo en otro proceso. Además, en la zona inferior de la cubierta se ha introducido una nueva rejilla que retenga cualquier posible partícula sólida aún permanente en la corriente que fluye con los gases a extraer.

La Figura 33 muestra una representación en 3D de la cubierta y salida de gases junto con un plano con las medidas de diseño del mismo empleadas en el boceto.



**Figura 33:** Boceto en 3D y plano acotado de la cubierta para la extracción de gases.

## 7. Descripción del Proceso y Condiciones Iniciales

Tras detallar y mostrar cada una de las partes y/o zonas que conforman el conjunto del sistema del reactor diseñado, en la Figura 34 se muestra la representación final en 3D de dicho reactor. El funcionamiento de esta tecnología planteada para la pirolisis de metano en un reactor de metal líquido se describe resumidamente en el siguiente procedimiento:

Se parte de la introducción continua de metano en forma de burbuja a través de los diferentes inyectores situados en la base del reactor. Estas burbujas de metano ascienden hacia la zona superior del reactor debido a la propia diferencia de densidad entre el gas y el seno de metal líquido (estaño), buscando una velocidad de ascensión lo más baja posible mediante el empleo e introducción de las placas perforadas y el propio relleno situado junto a este seno de estaño en el interior del reactor. La importancia de la reducción de la velocidad de ascensión reside en el aumento del tiempo de residencia de la burbuja y, por tanto, un mayor beneficio en el rendimiento global del proceso al favorecerse la conversión del metano en hidrógeno y carbón sólido, derivado de la reacción de pirólisis que tiene lugar en el interior del reactor.

Para darse la reacción de pirolisis es necesario alcanzar valores muy elevado de temperatura ( $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), razón por la que se recubre el reactor con una manta térmica. Sin embargo, este método de aporte calorífico común en reactores básicos es una alternativa momentánea y preliminar, ya que el verdadero fin de este tipo de proceso es su suplantación por un método que permita emplear una fuente de energía renovable como es el calor derivado de la radiación solar.

Finalmente, en la zona superior se encuentra una rejilla con una doble función, contener en el interior del reactor tanto el estaño como el lecho empacado, y a su vez hacer de receptor donde se depositen las partículas sólidas de carbón para su extracción de forma continua a través del mecanismo de palas diseñado, junto con las tolvas laterales para su almacenamiento, permitiendo operar en todo momento de forma continua, sin la necesidad de parar el proceso para la evacuación de los compuestos sólidos generados en la etapa de reacción.

Además, en la zona superior del reactor donde llegan todos los gases del proceso, se ha introducido una zona de condensación de estaño, que permite recuperar parte del metal líquido que tras pasar por el reactor se haya podido transformar en gas, siendo beneficioso tanto por el hecho del ahorro en el empleo del estaño líquido

como en la obtención de un producto final (hidrogeno) más puro. El estaño condensado se reintroduce al reactor por una apertura lateral.

Hay que indicar también, que se ha considerado las acciones de carga y descarga del interior del reactor. Para ello se ha creado otra apertura, situada opuestamente a la de recirculación del estaño, por donde se introduce el estaño inicialmente desde un depósito colocado a mayor altura, el cual se encarga de abastecer al reactor simplemente por gravedad. Por otra parte, para la descarga del reactor se ha diseñado en la zona inferior del propio reactor una base ligeramente inclinada que permite evacuar el estaño líquido cuando sea necesario, mediante su vertido en una lingotera.

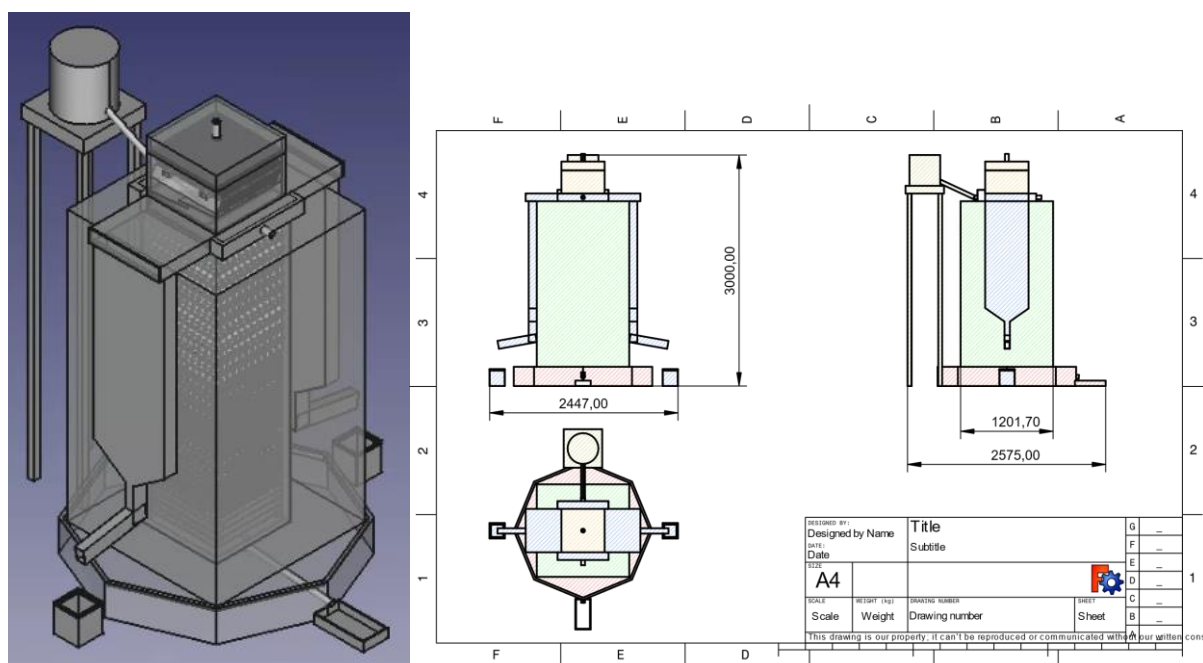


Figura 34: Boceto en 3D y plano acotado del reactor diseñado al completo.

## 7.1. Métodos de Extracción de Partículas de Carbón Sólido

Como se ha comentado previamente, uno de los puntos más importante en el diseño del reactor es el método de extracción de las partículas de carbón que permita de la forma más eficiente almacenar este producto sólido y operar de formar continua. Como se ha indicado, estas partículas de carbón generadas durante la reacción química de pirolisis de metano van ascendiendo por diferencia de densidad hacia la zona superior del reactor quedándose depositadas en forma de película en una rejilla situada en la superficie del metal líquido. Su extracción del sistema es de vital importancia, en muchos aspectos.

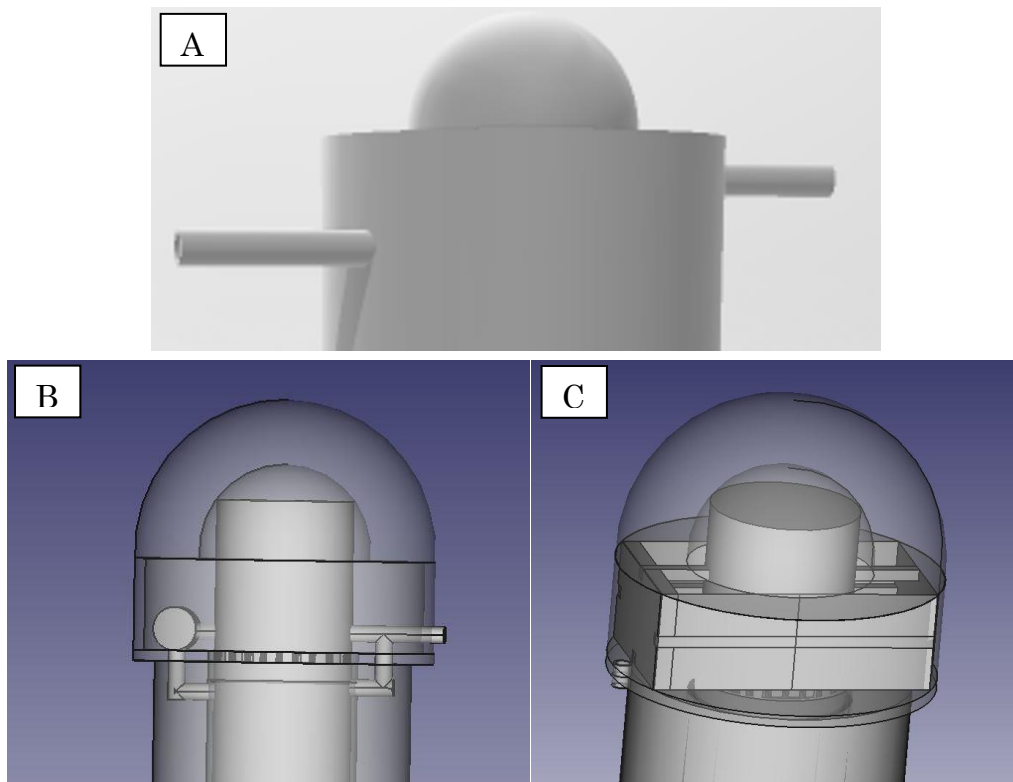
En primer lugar, la imposibilidad de poder operar de forma continua al obstaculizar la salida de gases del sistema, lo que genera la dependencia de trabajar en discontinuo considerando el coste económico y temporal que ello supone. Por otro lado, la generación de esta costra de metano lleva a problemas de aumento de presión y variación en las condiciones de trabajo fijadas inicialmente, lo que produce inestabilidad de operación y posibles problemas en la estructura y sus materiales. Este último inconveniente es vital, siendo el principal problema que se viene arrastrando en el empleo de la pirolisis de metano para la producción de hidrógeno, ya que desde el punto de vista económico es nefasto e impide a esta tecnología ser competente con las convencionales, como las ya las nombradas anteriormente en esta tesis. Por último, el poder extraer y almacenar el carbón generado da un valor añadido a todo esta tecnología y proceso, pasando de un único producto útil como es el hidrogeno a un segundo elemento comercial útil como es el carbón. Las fibras de carbón se pueden emplear en áreas de la industria, transporte, y medicina, entre otras. Lo que favorece la generación de una economía circular alrededor de esta tecnología.

En la siguiente Figura 35, se muestran esquemas de diferentes tipologías posibles diseñadas a lo largo de esta tesis. La propuesta A) se trata de una extracción directa mediante la inyección de un medio gas inerte que arrastre las partículas fuera del reactor. Este proceso es realmente sencillo y económico, sin embargo, puede presentar carencias de arrastre y puntos muertos que permitan pequeños depósitos de las partículas sin ser evacuados del sistema. Además, la inyección debería darse a una velocidad relativamente elevada que podría alterar las condiciones del propio sistema en la zona de salida.

Para la propuesta B) se diseñó un sistema complejo que incorpora una bomba para la inyección del propio metal líquido de tal forma que se pueda emplear el estaño para esta acción sin la necesidad de introducir otra materia externa. Este procedimiento evita los posibles problemas de adicionar un nuevo gas, o la alteración en el sistema que puede ser insuflar este gas con velocidad de arrastre. En este caso se emplea un recurso ya introducido en el propio sistema lo que evita posibles problemas ajenos. Sin embargo, el tener que emplear un elemento de gran valor económico como una bomba, considerando las condiciones de operabilidad y los materiales, casi lo hace inverosímil de considerar en términos económicos.

La propuesta C) se basa en un mecanismo también complejo empleando un sistema de palas o paletas que vayan periódicamente recogiendo y extrayendo las partículas de carbón. Este el sistema finalmente seleccionado y el que teóricamente

parece solucionar con mayor eficacia todos los posibles problemas asociados a la extracción de las partículas sólidas. Ciertamente no es tan económico como el primer caso, pero es mucho más competente económicamente que la segunda propuesta. El arrastre directo de las partículas sólidas al exterior del reactor permite no alterar las condiciones de operación en su interior, permite avanzar a los gases hacia su propia salida, y la introducción de las tolvas laterales finales, permite el almacenamiento del carbón para su posterior venta, manteniendo su posible valor intacto.



**Figura 35:** Posibles mecanismos de extracción de carbón. A) Método por inyección de gas inerte, B) Método por bombeo de estaño líquido. C) Método automatizado de palas o paletas.

## 8. Diseño de un Reactor de Metal Líquido para la Pirolisis de Metano con Aporte Energético Solar

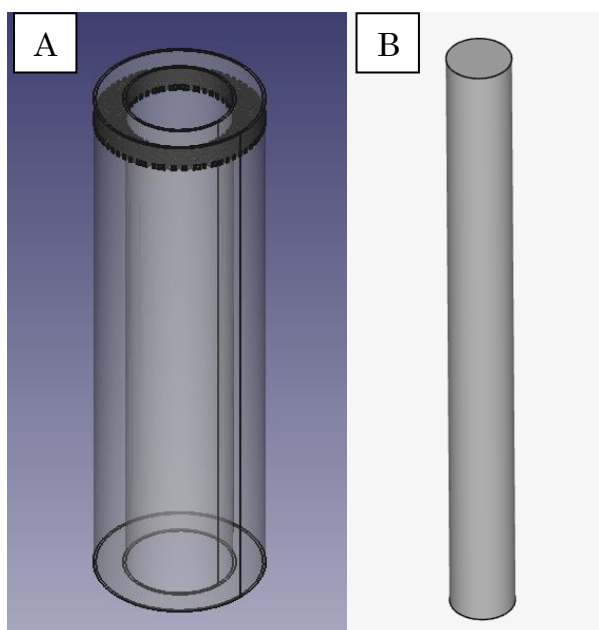
La energía solar, entre otras fuentes de energía renovables, es una fuente de energía prometedora, limpia, inagotable y completamente disponible para gestionar los problemas a largo plazo de la crisis energética. Debido a ello, la industria solar se está desarrollando a un ritmo constante en todo el mundo ante la creciente gran demanda de energía en el planeta. Mientras, las principales fuentes de energía actualmente, como el combustible fósil, son limitadas y/o son demasiado caras. Por todo, en resumen, la industria solar es una de las mejores opciones para asegurar la futura demanda energética, ya que es superior en términos de disponibilidad, rentabilidad, accesibilidad, capacidad y eficiencia en comparación con otras fuentes de energía renovables y no renovables (Kannan & Vakeesan, 2016).

Para realizar esta transición hacia el uso de la energía solar, una de las partes más vitales para el futuro desarrollo de este tipo de reactores, respecto a la producción de hidrógeno, es la obtención de un modelo capaz de emplear la radiación solar como método de aporte energético del proceso, sustituyendo a los métodos caloríficos convencionales. Su incorporación aumentaría en gran proporción el interés desde la perspectiva energética y medio ambiental, al eliminar estos métodos de aporte energético convencionales, mucho más nocivos con el medio ambiente, alcanzando idénticos resultados de rendimiento energético para el mismo proceso. Sin embargo, este hecho no es sencillo en muchos aspectos, dificultando la realización de un diseño del reactor capaz de incorporar esta tecnología basada en energía solar, y a su vez, continúe siendo realmente rentable el proceso. En este estudio nos hemos centrado en el aspecto teórico y la simulación de gran parte de sus parámetros para poder llegar a la conclusión de cuánto óptimo es el diseño realizado. De esta manera para el boceto de reactor propuesto en esta tesis, no se ha incluido un método o configuración que permita poder incorporar este tipo de tecnología directamente, al tratarse de un diseño demasiado detallista. Sin embargo, se han realizado otras posibles propuestas más primitivas donde intentar dar paso a esta tecnología a través de métodos o configuraciones para el aporte energético solar, pudiéndose emplear como puente para el avance en este punto del estudio energético en el proceso de pirolisis de metano.

## 8.1. Diseño Conceptual

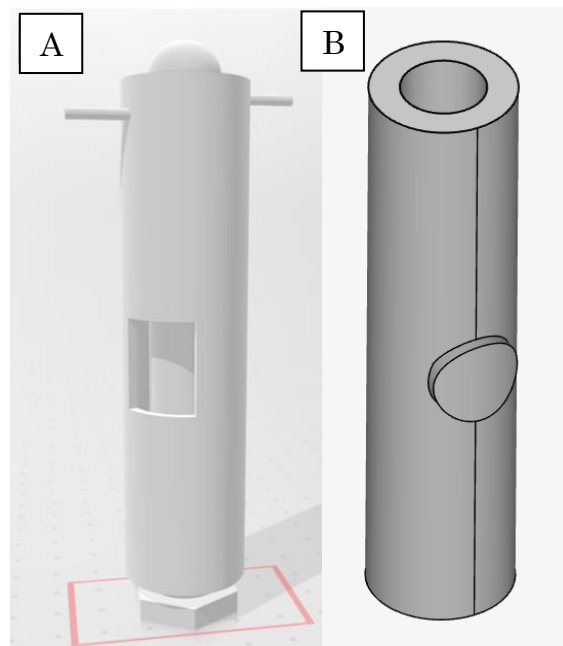
Para ello se han propuesto dos bocetos de reactor, eliminando en ambos grandes partes del boceto específico realizado previamente dejando esencialmente la parte del reactor interno donde tiene lugar la reacción química de pirolisis en el propio seno de estaño líquido. Además, se ha introducido como idea, cercar el propio reactor con otra estructura que presente un orificio que permita tanto el paso de los rayos solares como a su vez el almacenamiento del calor para abastecer isotérmicamente a todo el conjunto del reactor adosado a esta zona de captación energética solar.

Para el primer prototipo, se ha seleccionado un método de aporte energético solar que consiste, simplemente, en la irradiación a través de una apertura en la parte superior de la estructura del reactor, de tal manera que los rayos solares inciden de forma vertical en su interior, calentándose la zona interior del reactor a través de la energía procedente de la radiación, concentrada dentro de la propia estructura, proporcionando al reactor una forma geométrica de corona circular donde tiene lugar la reacción química, y por consiguiente, la producción de hidrógeno (Figura 36).



**Figura 36:** Posible configuración de reactor para el proceso de pirolisis de gas natural con metales líquidos. A) Perspectiva del modelo con radiación vertical. B) Zona de almacenamiento energético empleada para simulación.

La segunda de las configuraciones propuestas se basa en una misma apertura, sin embargo, en caso, a través de un lateral de la estructura que recubre el reactor, incidiendo los rayos solares de forma horizontal por la respectiva apertura (circular o rectangular) (Figura 37). Con ello, la zona interior del reactor se calienta gracias a la energía procedente de la radiación, concentrada dentro del espacio entre reactor y estructura. En este prototipo se mantiene la forma cilíndrica o cuadrática del reactor sin necesidad de muchas modificaciones respecto al caso planteado previamente para esta tesis.



**Figura 37:** Posible configuración de reactor para el proceso de pirolisis de gas natural con metales líquidos. A) Perspectiva del modelo con radiación horizontal. B) Zona de almacenamiento energético empleada para simulación.

## 8.2. Estudio Energético del Modelo de Radiación Solar

Una vez diseñado estos posibles bocetos, se procedió a realizar un pequeño estudio energético empleando el software de código abierto “OpenFOAM”, utilizando a su vez como interfaz de trabajo “SimScale” para su mayor facilidad de uso. SimScale es un servicio de software alojado en la web que ofrece herramientas especializadas de ingeniería asistida por computadora (Computer-aided engineering, CAE) para diseñadores y empresas, grandes o pequeñas. La plataforma totalmente basada en la nube permite realizar una serie de simulaciones en modelos CAD, lo que proporciona una gran cantidad de creaciones gráficas y visualizaciones dentro del navegador web. Permite llevar a cabo una gran cantidad de tipos diferentes de simulaciones importantes. SimScale incluye predominantemente Dinámica de

Fluidos (Fluid Dynamics, CFD), Análisis de Elementos Finitos (Finite Element Analysis, FEA) y capacidades de Termodinámica. Las simulaciones de flujo de fluidos permiten el modelado laminar y turbulento, el transporte de masa, más el soporte para configuraciones de fases múltiples, estables o transitorias. Las características de FEA proporcionan análisis lineal, no lineal, dinámico estático, modal y de frecuencia cuando se realizan pruebas de esfuerzo, mientras que la Termodinámica predice los comportamientos de los modelos bajo los efectos de temperaturas extremas (*Engineering Simulation Software in the Cloud / SimScale*, s. f.).

El estudio se basó en simular simplemente la zona intercalada entre la estructura que almacena el calor energético y el propio reactor (Modelos B de la Figura 36 y Figura 37) para determinar qué cantidad de energía es necesaria aportar por unidad de área con el fin de mantener una temperatura óptima en el sistema con la que poder trabajar en todo momento. Para ello, se ha seleccionado la configuración del modelo de radiación indicado en la Tabla 20. Para determinar el valor de radiación solar que introducir en el programa se ha empleado un rango de valores capaces de alcanzar la temperatura de mínima para la producción de pirólisis de gas natural (1173 °C).

Con todo ello se realizó la simulación del sistema en SimScale obteniéndose los resultados siguientes para ambas configuraciones (Figura 38).

**Tabla 20:** Parámetros y modelos para la simulación del aporte solar en el proceso de pirólisis de metano con estaño líquido en el software SimScale.

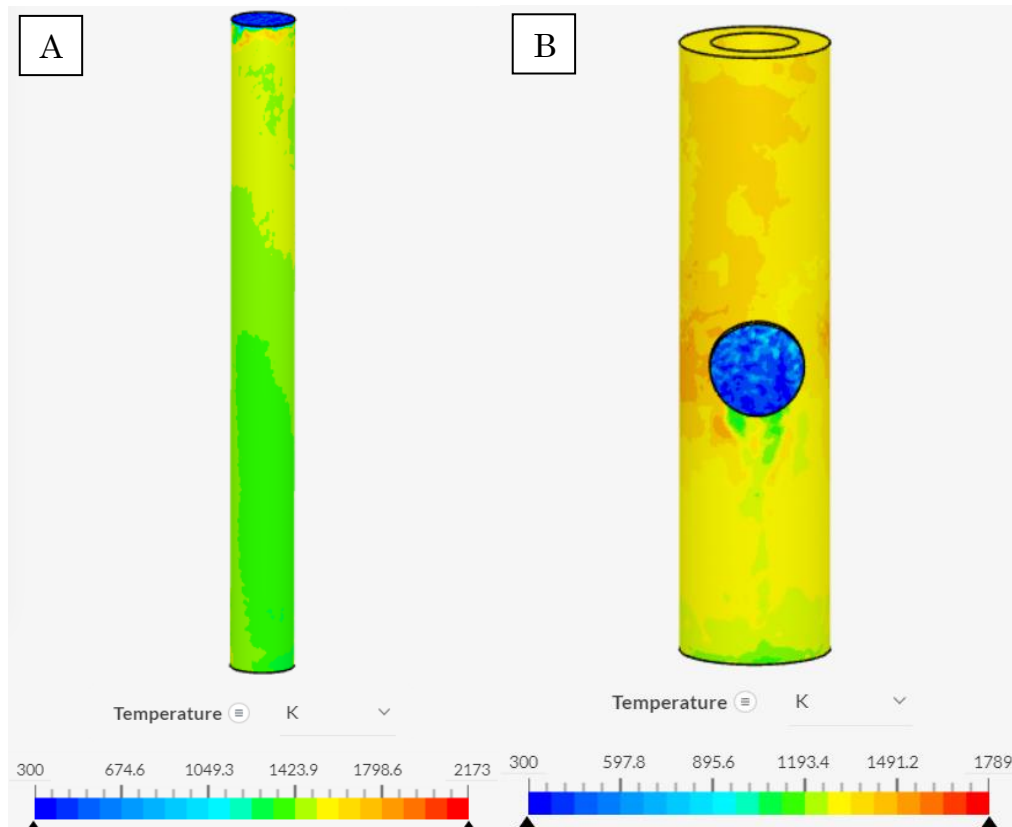
<b>Parámetros</b>	
Modelo de Radiación	<i>viewFactor</i>
Modelo Turbulencia	<i>laminar</i>
Radiación Solar (kW/m <sup>2</sup> )	<i>371</i>
Tipo Radiación	<i>Grey Diffusive Radiation</i>
Emisividad (-)	<i>0.92 (SiC)<sup>6</sup></i>

Los resultados muestran como para unos mismos parámetros la primera configuración donde la radiación incide de forma vertical, se obtienen valores de temperatura más altos y cercanos al valor referencia establecido para operar (1173 °C). Esto se puede deber, esencialmente, al hecho de que, a pesar de almacenarse en un mismo volumen de espacio, en este caso este volumen es más céntrico y por

---

<sup>6</sup> Valores del Carburo de Silicio (SiC) (W. Zhao et al., 2020).

consiguiente se reducen las posibles pérdidas de calor a través del tiempo y el espacio. Por otro lado, estas temperaturas se han alcanzado tras introducir diferentes valores de carga energética asociada a la radiación solar. Por lo que, en resumen, se puede considerar  $371 \text{ kW/m}^2$  como cantidad suficiente de carga energética para aplicarlo en la simulación final, otorgando validez al valor y al método de radiación como cimiento de este tipo de tecnología en el proceso.



**Figura 38:** Perfiles térmicos de los modelos simulados en SimScale para el análisis de la incorporación de energía solar como aporte energético del sistema.

## 9. Visualización y Análisis de Resultados

Tras abordar los puntos anteriores, se puede proceder a la ejecución de diversas simulaciones CFD con las cuales obtener diferentes resultados que muestren el comportamiento del reactor a través de distintos perfiles de parámetros a estudiar, respecto al tiempo y posición en el reactor. Para poder validar estos resultados, en primer lugar, se debe comprobar que la simulación ha finalizado sin ningún tipo de error y con una convergencia adecuada, para tener un resultado suficientemente maduro como para continuar con su análisis. Tras ello se procede a abrir el apartado “SOLUTION” de ANSYS Fluent, donde se pueden visualizar estos resultados, analizar, y exportar a otros formatos y programas donde ampliar este análisis. Este caso de estudio se ha centrado en observar cómo se comporta la molécula de metano una vez entra en el reactor por un inyector inferior hasta su ascensión por variación de densidad con el estaño líquido. Además del propio metano, también se ha analizado el comportamiento de los compuestos en los que se va convirtiendo (hidrógeno y carbón) gracias al aporte calorífico transmitido al reactor por las paredes de éste. Dependiendo del parámetro a analizar se han ido modificando algunos rasgos de la configuración y modelo CFD simulado, los cuales se van describiendo previamente a su análisis.

### 9.1. Análisis de Temperatura

Un parámetro de vital importancia para el análisis del reactor es conocer el comportamiento de la temperatura. Su importancia reside específicamente en el conocimiento de la distribución de temperatura a lo largo del reactor, ya que, si no se alcanza un valor mínimo y homogéneo de temperatura a lo largo y ancho del mismo, haciendo posible la reacción, el rendimiento del proceso se ve claramente mermado. Además, es útil conocer los posibles picos máximos de temperatura para poder buscar un material estructural suficientemente resistente a esta temperatura tan elevada, que no lleve a su desintegración o desgaste, lo cual pueda suponer el taponamiento u obstrucción del reactor y por consiguiente la imposibilidad de operar de forma continua. De la misma forma, se debe conocer con detalle el rango de temperatura en el interior del reactor para determinar el material de la parte porosa a introducir.

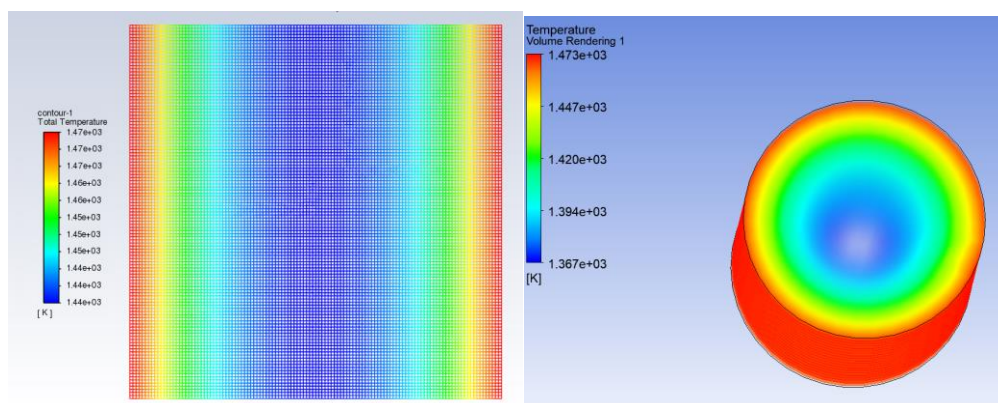
Previo al análisis térmico, se han seleccionado tanto el estaño líquido como el carburo de silicio para hacer las labores de medio de transmisión calorífica, donde tiene lugar la reacción química, como de material estructural, respectivamente.

Este trabajo de búsqueda bibliográfica, mostrado en apartados previos, sirve para tener un intervalo de temperatura referente dentro del reactor en lugar de tener que determinarlo partiendo desde cero. De esta manera, la temperatura pasa a ser un parámetro definido, sin necesidad de profundizar en su estudio durante la simulación.

Con algunos puntos estimados a través de ensayos de otros autores o deducidos de estos trabajos previos, y conociendo los que aún faltan por analizar, se procede a la realización de simulaciones. Como se ha indicado como premisa principal, una innovación de este tipo de reactor para su empleo en la pirolisis de metano es el poder emplear la energía solar como fuente de calor del proceso. Este tipo de aporte energético es posible simularlo a través de ANSYS Fluent. El programa ofrece posibles tipos diferentes de radiación dentro de la interfaz del modelo. En este caso se ha seleccionado para todas las simulaciones con aporte energético solar como modelo de radiación “*Discrete Ordinates (DO)*”. Para poder trabajar en un rango de temperatura cercano a 1100 °C tanto en las zonas cercanas a la pared como en la zona más céntrica del reactor (temperatura óptima determinada por experiencias bibliográficas previas (Guéret et al., 1997)), se ha considerado una pérdida de flujo de calor mínima de 30000 W/m<sup>3</sup> debido a la energía necesaria para la reacción de pirolisis. Para poder cumplir con un abastecimiento energético suficiente para satisfacer las necesidades del reactor y controlando que no se alcancen temperaturas demasiado elevadas para la estructura (Carburo de Silicio), se ha introducido una irradiancia directa aproximada de 371000 W/m<sup>2</sup>, esta cantidad de carga energética se ha determinado en el estudio energético realizado con “Open FOAM”, mostrado previamente. Este valor es ligeramente mayor al teórico calculado a partir de la ley de Stefan-Boltzmann para la radiación (Ecuación 25).

$$q = \varepsilon \cdot \sigma(T^4) \quad (25)$$

En la Figura 39, se muestran dos análisis térmicos realizados únicamente de forma estructural con ANSYS Fluent e introduciendo las imposiciones relatadas anteriormente, sin considerar elementos de reacción o de fluidodinámica que puedan dificultar o suponer mayor complejidad para la simulación. El análisis térmico se realizó tanto en una geometría en 2D, como en 3D, mostrándose solo una parte del reactor en representación de toda la geometría al tratarse de un diseño del reactor es simétrico, lo que genera una tendencia equivalente en los datos a lo largo de todo el reactor.



**Figura 39:** Simulación de la distribución de la temperatura en el reactor propuesto, tanto en 2D como en su alternativa en 3D.

Con estos resultados se reafirma la posibilidad de mantener un perfil térmico apropiado para producirse la reacción de pirólisis en todo el reactor a partir del empleo de energía solar por radiación. El aporte energético de irradiación directa determinado previamente y fijado en unos  $371000 \text{ W/m}^2$ , satisface perfectamente el alcance de temperaturas mayores a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  para este diámetro de reactor de  $60\text{mm}$ . En el caso del 3D, se pierde más energía al tener un mayor volumen representativo, pero aun así la temperatura en el punto más céntrico del reactor es aproximadamente  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 9.2. Análisis del Tiempo de Residencia

Otro parámetro importante en el análisis del diseño del reactor es conocer la velocidad de ascensión de burbuja de los gases en el estaño líquido. Este dato es útil para determinar el tiempo de residencia de las burbujas de metano en el reactor y, por consiguiente, determinar el grado de conversión de la reacción, es decir, analizando este parámetro se puede buscar un diseño óptimo para aumentar el rendimiento global del proceso, ya que, a mayor tiempo de residencia, mayor producción de hidrógeno y carbono, y en consecuencia mayor eficiencia.

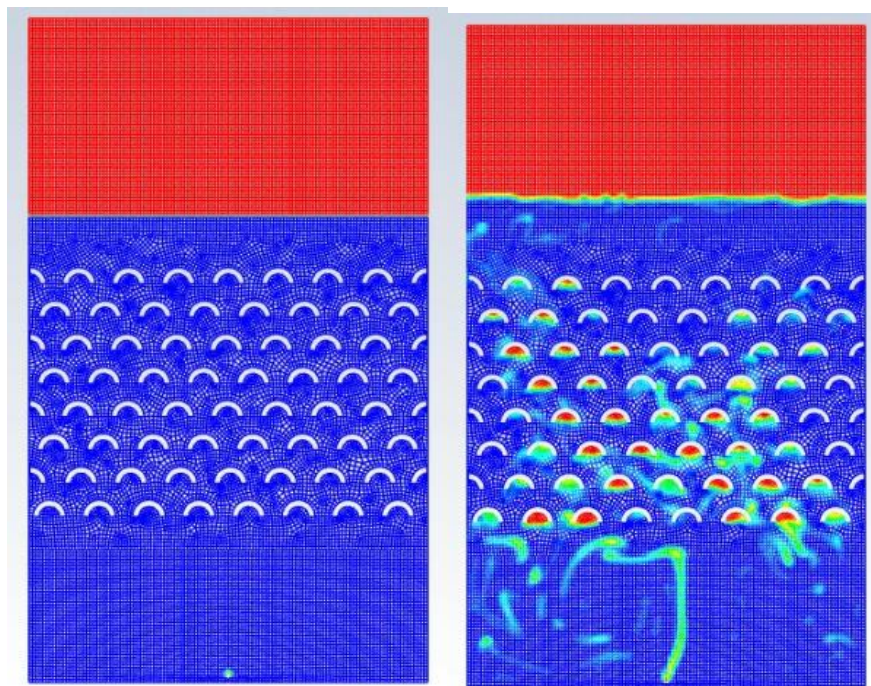
En otros estudios realizados previamente por diferentes autores se han llegado a calcular tiempos de residencia en condiciones concretas de trabajo. Estos estudios previos sirven como guía en la búsqueda de valores óptimos, pudiéndose determinar que los rangos alcanzados hasta ahora de tiempo de residencia de los gases sin metal líquido se sitúan entre  $0.3$  y  $5 \text{ s}$ , y entre  $8$  y  $1600 \text{ s}$  con empleo de metal líquido, en función de las condiciones de operación.

La velocidad de ascensión o el tiempo de residencia no son factores que analiza de forma directa el propio ANSYS Fluent, por lo tanto, se ha buscado un método

alternativo para poder conocer el valor de este parámetro. Para ello se han analizado diferentes tipos de geometrías de reactor donde se ha respetado siempre las mismas dimensiones genéricas del mismo, es decir, 1 m de altura por 0.6 m de ancho, con un inyector de gas en la parte inferior de 5 mm. El modelo geométrico se ha mantenido en 2D, para simplificar la simulación, tal y como se ha comentado con anterioridad. El factor de porosidad del interior del reactor se ha fijado en 0.75, para ello se han analizado distintos tipos de geometría que representen esta porosidad, con la cual aumentar el tiempo de residencia de las burbujas. La Tabla 21, recopila algunos de los tiempos de residencia obtenidos por distintos autores en las condiciones indicadas.

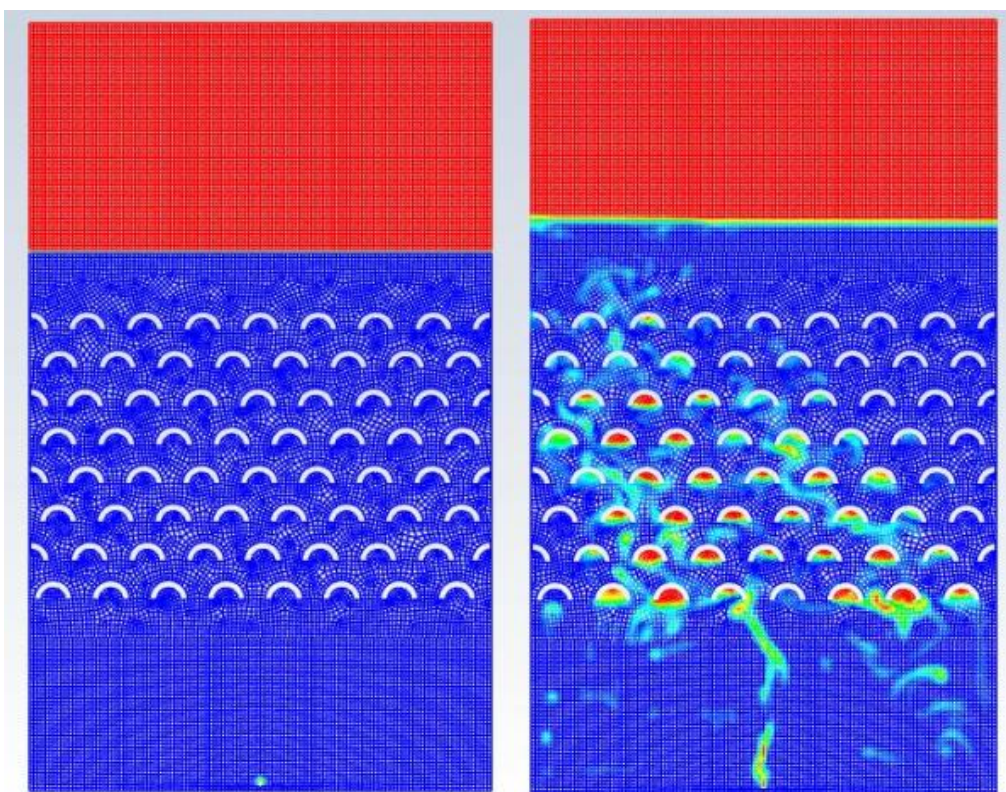
**Tabla 21:** Comparación de potenciales tiempos de residencia de distintos autores en las zonas con y sin metal líquido para diferentes condiciones de operación.

Condiciones de Operación	Tiempo residencia (s) [Zona sin metal líquido]	Tiempo residencia (s) [Zona con metal líquido]	Fuente
10 mL/min, 750 °C	0.5 - 0.3	51.5	(Serban et al., 2003)
10 mL/min, 900 °C	2.7 - 1.7	1555.7	(Plevan et al., 2015)
10 mL/min, 1000 °C	4.9 - 3.2	16.7	(Geißler et al., 2015)
10 mL/min, 1000°C	0.5 - 0.3	8.3	(Serban et al., 2003)
10 mL/min, 1000 °C	2.7 - 1.7	143.3	(Plevan et al., 2015)



**Figura 40:** Simulación inicial y final del comportamiento del hidrógeno en el estaño líquido para determinar el tiempo de residencia.

Para simular esta porosidad se ha procedido a modificar manualmente la geometría del relleno del reactor, de tal manera que se ha buscado diseñando diversas propuestas de esta posible geometría de relleno, encontrar así un modo específico de posicionamiento y configuración, que ayude a retener las burbujas la mayor cantidad de tiempo posible. Este tipo de geometría porosa se ha fijado en unas especies de arcos que se han situado por capas intercaladas, tal y como ya se mostrada en la geometría primaria del diseño del boceto específico del reactor. Por último, para conocer el tiempo de residencia de la burbuja, se ha creado una región en el propio reactor en la zona superior donde se encuentre de inicio una fase gas inerte, la cual no reacciona ni con el propio estaño ni se ve alterada con la alta temperatura que tiene lugar en el interior de éste. A continuación, se muestra un ejemplo de una posible configuración de partida de la simulación, junto con la geometría seleccionada para este análisis (Figura 40 y Figura 41). La simulación de los distintos gases involucrados en la reacción de pirolisis de metano se ha realizado por separado. La velocidad de entrada del gas se ha fijado en 10 m/s.



**Figura 41:** Simulación inicial y final del comportamiento del metano en el estaño líquido para determinar el tiempo de residencia.

El valor obtenido tanto para la burbuja de metano como para la burbuja de hidrógeno en condiciones idénticas es aproximadamente el mismo. Como se alcanza a observar en la Figura 40 y Figura 41, el desplazamiento del gas inerte situado en la zona superior del reactor tiene lugar en una misma proporción, por lo que se puede considerar que las propiedades físicas propias de cada elemento no son realmente determinantes en la velocidad de ascensión y por consiguiente en el tiempo de residencia.

Tras ejecutar la simulación hasta que las burbujas de gas alcanzan la región superior de gas inerte, es decir, ya han atravesado tanto la zona de estaño líquido como la zona porosa, se puede calcular el tiempo de residencia. Este cálculo se realiza a través de valores ya conocidos y fijados de velocidad de entrada ( $v$ ), área de entrada del metano ( $A$ ), y volumen inicial y final de la región de gas superior ( $V$ ). Las Ecuaciones 26 y 27 del proceso de cálculo se muestran a continuación:

➤ Flujo Molar ( $Q$ ) →

$$Q = v \cdot A = 10 \left( \frac{m}{s} \right) \cdot 0.005 \left( \frac{m^2}{m} \right) = 0.05 \left( \frac{m^3}{m \cdot s} \right) \quad (26)$$

➤ Tiempo de Residencia ( $t$ ) →

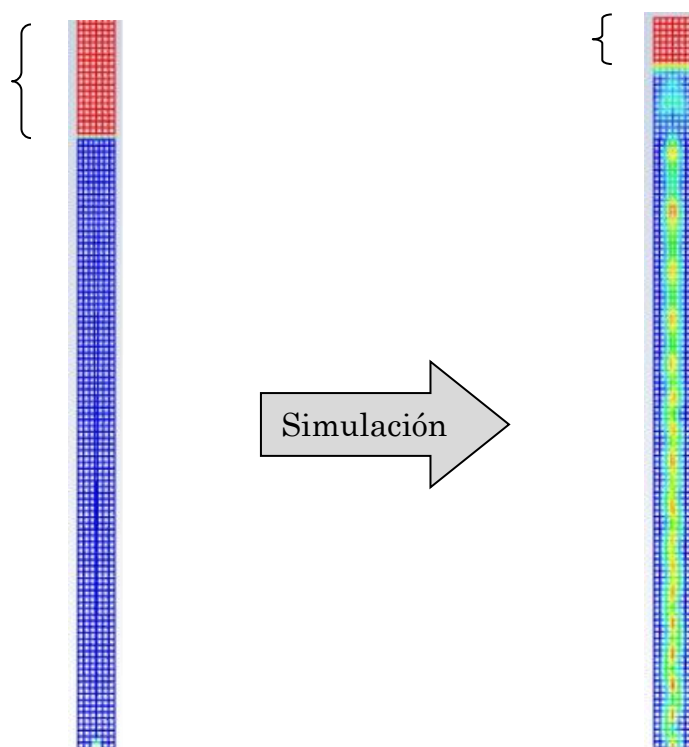
$$t = \frac{V}{Q} = \frac{(0.3 - 0.22) \cdot 0.6 \left( \frac{m^3}{m} \right)}{0.05 \left( \frac{m^3}{m \cdot s} \right)} = 0.96(s) \quad (27)$$

El valor del tiempo de residencia del metano en el reactor se sitúa cercano a 1 s. Este valor se encuentra dentro de los rangos de valores recopilados en la Tabla 21, sin embargo, desde el punto de vista industrial, este valor tan bajo es un problema para la optimización del proceso, ya que supondría conversiones de metano ínfimas. El principal interés es alcanzar valores realmente elevados para aumentar la conversión del metano y alcanzar producciones de hidrógeno y carbón realmente competentes. Una posible manera de mejorar el aumento del tiempo de residencia podría ser esencialmente continuar variando la disposición y configuración del relleno en el reactor, como se ha estado realizando para estas simulaciones, ya que el principal impulsor de la ascensión de los gases en el metal líquido es la variación de densidad. Esto lleva a buscar un relleno realmente elaborado en el diseño experimental del reactor, tal y como muestra la Figura 27, donde se introducen una serie de laminas contrapuestas junto con material de relleno entre cada una de ellas. Simular geoméricamente un relleno tan detallado o complejo para simulaciones en CFD, capaces de analizar a su vez el comportamiento fluidodinámico del interior del reactor, resulta realmente

complejo e incluso a día de hoy se puede considerar inviable, por lo que se deben buscar otras alternativas para su estudio. A la hora de pensar en el propio relleno del reactor un punto muy importante a considerar es la formación de partículas sólidas de carbón por lo que en todo momento se debe respetar el diámetro de estas para que puedan alcanzar la zona superior del mismo.

### 9.3. Análisis de la Porosidad

Tras comprobar a través de la simulación anterior como determinar el tiempo de residencia a partir de ANSYS Fluent ante la ausencia de un seguimiento del propio programa, se procedió a realizar el mismo método de incorporar una zona superior, posterior a las dimensiones del propio reactor, donde no tiene lugar ninguna reacción e incorporando un gas inerte en dicha región para calcular el tiempo de ascensión de las burbujas propias de la pirolisis del metano. El resultado de esta nueva simulación se muestra en la Figura 42.



**Figura 42:** Simulación inicial y final del comportamiento del metano en el estaño líquido con porosidad para determinar el tiempo de residencia.

En esta simulación se incluyen las dimensiones de la geometría final del reactor (1 m de altura y 60 mm de ancho), y la configuración del modelo CFD ya indicados junto con las condiciones de contorno e inicialización (Tabla 15 y Tabla 16). Además, se añadió un nuevo parámetro que busca aún definir más este reactor y conocer

como opera. La particularidad de esta simulación es la introducción de un nuevo imput que ofrece el propio programa, el cual consiste en generar la porosidad directamente con el propio ANSYS Fluent, sin necesidad de crear la región porosa de forma manual. Esto supone, no conocer directamente la disposición o la resistencia del material poroso empleado a las condiciones que se dan en el interior del reactor, pero permite alcanzar un conocimiento más elevado del tiempo de residencia de las burbujas en el reactor. Para ello se selecciona una región de la propia geometría donde aplicar un porcentaje de porosidad conocido ( $\varepsilon = 0.75$ ). En este caso se ha aplicado este coeficiente de porosidad a todo el volumen del reactor, sin distinguir entre secciones como se han realizado en otros casos. Otro punto a considerar es el único empleo de metano como gas en el reactor, ya que previamente se comprobó que tanto las burbujas de hidrógeno como metano se comportaban idénticamente en el seno del metal líquido. Tras destacar estas consideraciones previas, se procedió a realizar la simulación. Con los resultados obtenidos se pudo calcular de nuevo el tiempo de residencia, siguiendo los pasos del apartado anterior.

➤ Flujo Molar ( $Q$ ) →

$$Q = v \cdot A = 10 \left( \frac{m}{s} \right) \cdot 0.0001 \left( \frac{m^2}{m} \right) = 0.001 \left( \frac{m^3}{m \cdot s} \right) \quad (28)$$

➤ Tiempo de Residencia ( $t$ ) →

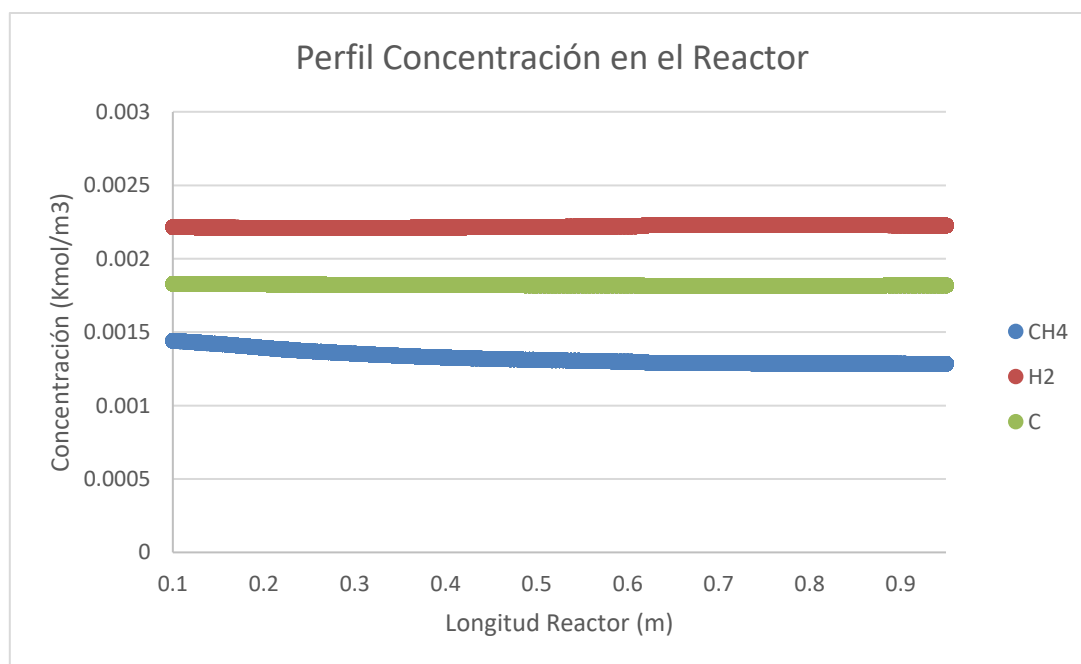
$$t = \frac{V}{Q} = \frac{(0.3 - 0.1) \cdot 0.06 \left( \frac{m^3}{m} \right)}{0.001 \left( \frac{m^3}{m \cdot s} \right)} = 12 \text{ (s)} \quad (29)$$

En este caso, con las nuevas consideraciones y variaciones, se ha conseguido alcanzar un valor considerablemente alto de tiempo de residencia comparado con el calculado previamente, llegando a valores intermedios a los alcanzados por los demás autores respecto a las zonas sin y con metal líquido. Estos valores de otros autores se encuentran recopilados en la Tabla 21. Este hecho lleva a concluir que, de alcanzar en la práctica estos valores de tiempo de residencia, la conversión de metano y el rendimiento respecto a la producción de hidrógeno y carbón, deberían ser realmente poco considerables, haciendo de la pirolisis de metano con metales líquidos una tecnología poco competente en su ámbito de mercado. Sin embargo, esta simulación simplemente es un primer paso en su estudio en CFD, al no contemplar la introducción de la reacción química en la simulación, debido a la imposibilidad de trabajar simultáneamente con la implementación de reacción química, modelo de porosidad, y metales líquidos. Por lo que aún es pronto para

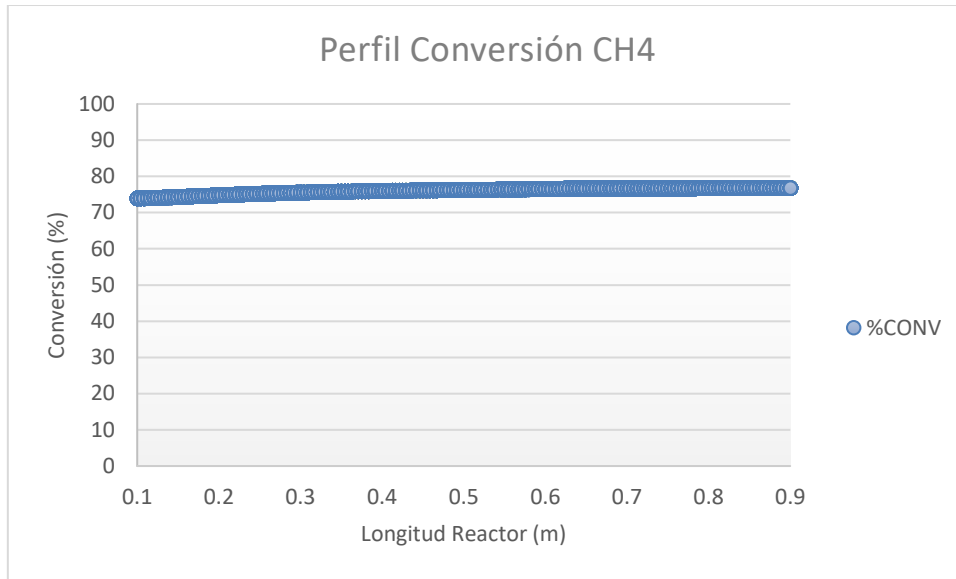
validar este tiempo de residencia como valor óptimo. El cálculo de un posible valor de conversión junto con otros parámetros obtenidos de esta simulación se muestra en el siguiente apartado.

## 9.4. Análisis de la Conversión y Rendimiento de la Reacción

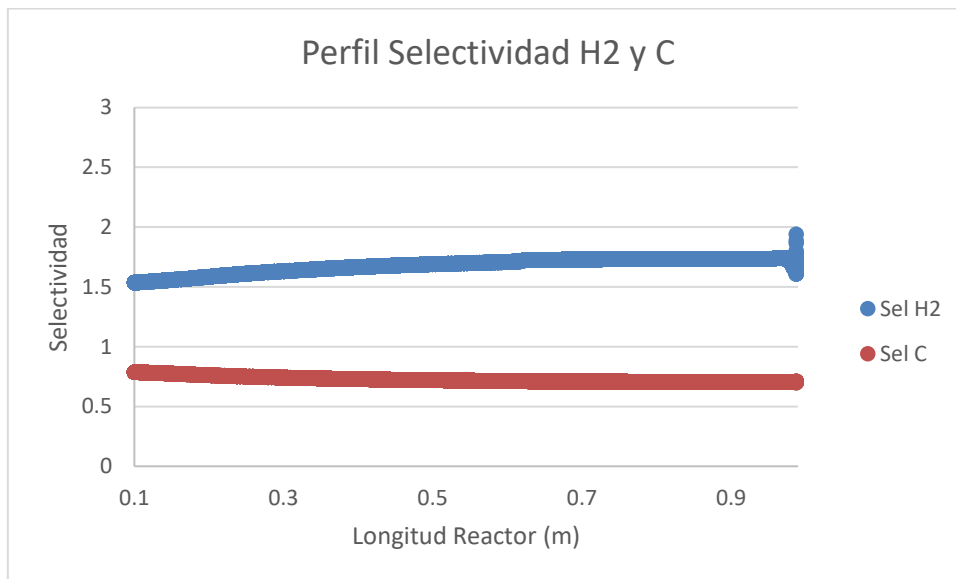
Un último parámetro o punto muy importante para analizar es la conversión del metano y la selectividad resultante de la reacción hacia los dos productos generados de la pirolisis. La importancia de las simulaciones previas junto con el análisis de los diferentes parámetros que se han ido analizando, han posibilitado realizar las simulaciones correspondientes a este estudio. Para la cinética de la reacción se continuado empleando un modelo simple de Arrhenius con valores para los parámetros cinéticos ( $k_0 = 5.42 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 379313 \text{ J/mol}$ ). Previamente se indica la razón de empleo de estos parámetros. Además, se ha fijado como temperatura óptima de la reacción uno  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas simulaciones, a diferencia de las realizadas en el apartado 9.3, no contemplan la región de porosidad, pero si la reacción química de la pirolisis de metano con su consiguiente cinética. Esta variación se debe a la imposibilidad de conseguir simulaciones que contemplen ambas casuísticas. La geometría empleada en esta simulación es similar a la de la Figura 42, utilizando las mismas dimensiones.



**Figura 43:** Perfil concentraciones compuestos de la pirolisis metano, simulados en un reactor de estaño líquido con ANSYS Fluent.



**Figura 44:** Perfil conversión de metano en la pirolisis metano, simulados en un reactor de estano líquido con ANSYS Fluent



**Figura 45:** Perfil selectividad productos pirolisis metano, simulados en un reactor de estano líquido con ANSYS Fluent.

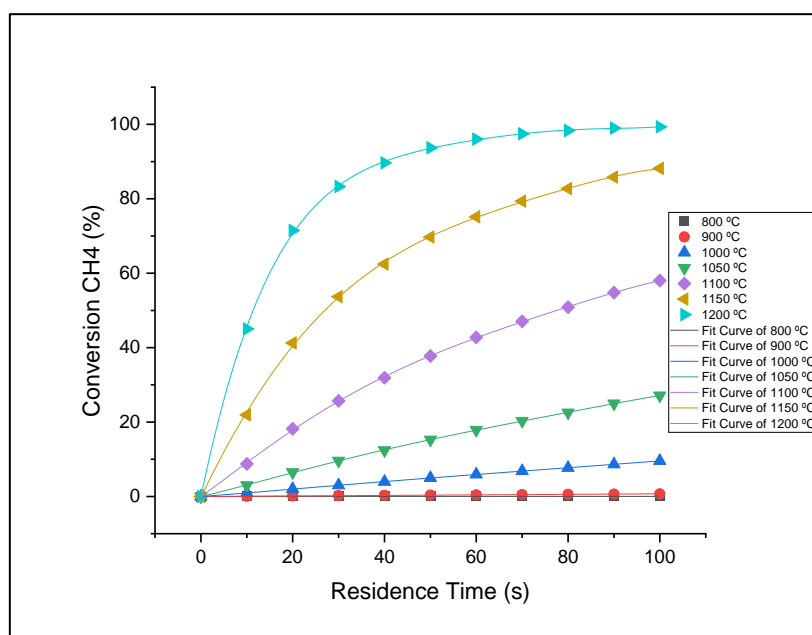
Tras simular el modelo cinético para la reacción en cada uno de los casos de estudio se han obtenido resultados como los mostrados en los gráficos. En la Figura 43, se muestra la evolución de las concentraciones del metano, hidrógeno y carbón a lo largo del reactor. Por otro lado, en la Figura 44, se muestra la conversión del metano a lo largo del reactor. Y, por último, en la Figura 45, se presenta la selectividad hacia el hidrógeno y el carbón de la reacción.

Los resultados obtenidos de esta simulación son realmente prometedores, sin embargo, se deben tratar como prácticamente idealizados, ya que suprime

importantes aspectos derivados de la experimentación, no contempla la porosidad, y aplica una cinética introducida recopilada de supuestos teóricos. Aún con estas consideraciones, se debe otorgar importancia al hecho de poder alcanzar estos resultados con este simulador para continuar con el estudio de esta tecnología.

El análisis de los resultados de este tipo de reacción es complicado ya que no existen estudios o no se tienen conocimiento de ellos. Por esto, la única manera válida de poder realizar una validación de estos valores es a través de su propia simulación en otro programa en este caso basado solo en simulación de procesos. Para ello se ha empleado una vez más el software DWSIM. En este software se ha simulado un reactor con las mismas condiciones de alimentación de metano y misma cinética. La simulación se ha realizado para diferentes temperaturas y tiempos de residencia como se muestra en la Figura 46. A partir de estas curvas de evolución de la conversión se han podido obtener los parámetros (Tabla 22) con los que determinar cualquier conversión a distintas temperaturas y tiempos de residencia.

Todo este modelo realizado con DWSIM, es de un gran valor ya que en él se reflejan entre otros parámetros, la evolución de la conversión simplemente conociendo la temperatura y el tiempo de residencia. Su elaboración puede permitir completar la realización de simulaciones en ANSYS Fluent, ya que suple la necesidad de incorporar la reacción química directamente para conocer la conversión del metano y las concentraciones de compuestos tras la operabilidad del reactor.



**Figura 46:** Gráfico de la evolución de la conversión de metano respecto al tiempo de residencia y la temperatura de reacción para la pirolisis de gas natural.

La integración del software DWSIM junto a ANSYS Fluent es un aspecto clave en la corroboración de la simulación CFD como medio de estudio para tecnologías complejas y costosas como la planteada en esta tesis para la producción de hidrógeno. Ya que suple la necesidad de realizar experimentación en un laboratorio o planta piloto con materiales e infraestructuras realmente caros que podrían poner en riesgo el avance en el estudio de esta tecnología. Con estos resultados se pueden poner las bases a la siguiente fase de estudio de la pirolisis de metano con metales líquidos.

**Tabla 22:** Parámetros del ajuste no lineal de las curvas de conversión en función del tiempo de residencia y la temperatura de reacción

Equation	y = Intercept + B1*x^1 + B2*x^2 + B3*x^3 + B4*x^4 + B5*x^5						
Plot	800 °C	900 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C
Weight	No Weighting						
Intercept	-1,46853E-5 ± 1,45448E-4	-3,39161E-4 ± 0,00215	-0,00638 ± 0,0323	-0,02633 ± 0,10381	-0,09016 ± 0,28485	-0,20687 ± 0,60264	-0,13252 ± 0,51506
B1	3,46385E-4 ± 3,52451E-5	0,00642 ± 5,21161E-4	0,09028 ± 0,00783	0,29308 ± 0,02516	0,90951 ± 0,06902	2,57284 ± 0,14603	5,97422 ± 0,12481
B2	1,48718E-6 ± 2,47663E-6	4,43546E-5 ± 3,66212E-5	7,71511E-4 ± 5,49965E-4	0,00278 ± 0,00177	0,00275 ± 0,00485	-0,02839 ± 0,01026	-0,16161 ± 0,00877
B3	-3,03322E-8 ± 6,60577E-8	-9,87617E-7 ± 9,76779E-7	-1,92534E-5 ± 1,46689E-5	-8,60562E-5 ± 4,71481E-5	-2,1877E-4 ± 1,29369E-4	2,95753E-5 ± 2,73699E-4	0,0023 ± 2,33921E-4
B4	2,44755E-10 ± 7,41127E-10	9,01807E-9 ± 1,09589E-8	1,79997E-7 ± 1,64576E-7	8,66113E-7 ± 5,28973E-7	2,54101E-6 ± 1,45144E-6	1,92534E-6 ± 3,07074E-6	-1,65813E-5 ± 2,62445E-6
B5	-6,41026E-13 ± 2,95024E-12	-2,88462E-11 ± 4,36244E-11	-5,92949E-10 ± 6,55137E-10	-3,04487E-9 ± 2,10571E-9	-9,56731E-9 ± 5,77781E-9	-1,07212E-8 ± 1,22238E-8	4,73718E-8 ± 1,04473E-8
Residual Sum of Squares	1.09E-07	2.38E-05	0.00536	0.05534	0.41662	1.86479	1.36214
R-Square (COD)	0.99993	0.99996	0.99995	0.99993	0.99989	0.99977	0.99986
Adj. R-Square	0.99986	0.99991	0.99989	0.99986	0.99977	0.99954	0.99972

Para proceder a determinar la conversión derivada de la simulación realizada en el apartado anterior asociada al estudio de la porosidad, se deben emplear estas regresiones para obtener un valor en las condiciones en las que se hizo la simulación en ANSYS Fluent. La Ecuación 30, muestra el cálculo de la conversión

para una temperatura media de operación dentro del reactor de 1100 °C y un tiempo de residencia de 12 s, obtenidos en la simulación de la Figura 42.

$$y = \text{Intercept} + B1*x^1 + B2*x^2 + B3*x^3 + B4*x^4 + B5*x^5 = 26.67 \% \quad (30)$$

La conversión simulada con DWSIM (26.67 %) es muy inferior a la obtenida con ANSYS Fluent (~78%) como se puede comprobar. Esta circunstancia se debe al bajo tiempo de residencia de las burbujas de metano en el seno de estaño líquido, derivado de las circunstancias enunciadas previamente. Valores bajos de conversión hasta el momento siguen la tendencia de las pocas experimentaciones realizadas hasta la actualidad ((Schultz & Agar, 2015)), donde se alcanzó en unas mismas condiciones de temperatura un valor de 32 % de conversión de metano tras 5 h de operabilidad continua del reactor sin problemas de formación de carbón sólido. Sin embargo, es posible que ligeras variaciones en el factor de porosidad, temperatura, u otros parámetros, puedan favorecer el aumento del tiempo de residencia de la burbuja y, por consiguiente, alcanzar conversiones de metano más cercanas a los esperados del caso teórico idealizado (~78 %).

## 10. Conclusiones

Durante el desarrollo de esta tesis, en las que se han encontrado escollos importantes debido a la novedad de la aplicación de los metales líquidos a procesos químicos se han obtenido diversas conclusiones con las que dar el primer paso a su creación a pequeña escala en laboratorio o planta piloto con el fin de continuar los estudios realizados. Las principales hitos o tareas que se han abordado han sido:

- Se ha llevado a cabo un análisis energético y exergético de los algunos procesos de producción de hidrógeno existentes hoy en día en mayor o menor grado de maduración. Se han analizado los resultados y se han evaluado los puntos fuertes y débiles de cada una de estas tecnologías, para evaluar su interés de implementación desde este factor.
- Se han analizado los problemas tecnológicos para la aplicación de la pirólisis de gas natural. Se han descrito de forma breve las opciones tecnológicas existentes para implementar este proceso, centrándose el análisis posterior en el uso de reactores de metal líquido como alternativa prometedor.
- Se han descrito los aspectos tecnológicos que presentan mayores incertidumbres de cara al desarrollo de reactores de pirólisis basados en el burbujeo de hidrocarburos gaseosos en un metal líquido como el estaño, a temperaturas de entre 1000 y 1200 °C.
- Se ha diseñado y simulado el comportamiento de un reactor de pirolisis de metano con estaño líquido, empleando energía solar como fuente de calor, mediante el uso de la herramienta de cálculo de dinámica de fluidos computacional, ANSYS Fluent. Para la simulación, se ha realizado un análisis y simplificación del diseño previo desarrollado para el proceso de pirolisis, con el fin de obtener unos primeros datos y resultados con los que avanzar en el camino del desarrollo de este tipo de tecnología.

Tras la ejecución de las diferentes actividades mencionadas, se han obtenido diversas conclusiones sobre el funcionamiento de este tipo de tecnología para la producción de hidrógeno a partir de metano con metales líquidos y energía solar. La esencia de este estudio se ha basado en conocer de mayor grado los perfiles de comportamiento de parámetros claves para poner en marcha este proyecto a escala experimental. Su conocimiento previo, ayuda a acotar la propia experimentación y conocer límites tanto de operabilidad como de empleo de materiales. Con todo ello

las principales conclusiones que se pueden determinar de este estudio junto con las simulaciones realizadas para el mismo, son las siguientes:

- Respecto al análisis energético y exergético realizado, los aspectos conclusos más determinantes para cada una de las tecnologías comparadas son:
  - El reformado con vapor presenta la menor producción de CO<sub>2</sub> por producto de hidrógeno a un coste de CO<sub>2</sub> razonable. Hoy en día, es la opción preferida en combinación con captura y secuestro de carbono (CAC) para proyectos a gran escala.
  - Los requisitos energéticos de la electrólisis del agua son 4 veces superiores a los del reformado con vapor, lo que implica un proceso mucho más intensivo energéticamente, con una fuerte dependencia de la regulación y de los costes de mercado de la electricidad renovable y una presión mucho mayor sobre la capacidad de las instalaciones de energías renovables.
  - La gasificación del carbón tiene una mayor producción de CO<sub>2</sub>, lo que implica que, a pesar de los aspectos económicos, parece estar en desventaja para su aplicación en la transición energética.
  - El reformado en seco es un proceso que muestra una emisión neta de CO<sub>2</sub> similar al reformado con vapor, con la capacidad de reducir el CO<sub>2</sub> a CO en algún punto del proceso, lo que podría aumentar su interés en el contexto de la economía circular.
  - La pirólisis del gas natural debe avanzar en su madurez. La producción de carbón como subproducto principal y su plena integración en la economía circular aumentarían su interés, ya que requerirá mucha menos energía que la electrólisis con el resultado adicional de un material útil (carbón) para su posterior procesamiento.
  - Valorando esencialmente el punto de vista exergético, la pirolisis de metano es la tecnología más prometedora junto con la electrolisis del agua. Por ello, en este grupo de investigación se apuesta por este proceso para la producción de hidrógeno por encima de otros procesos más contrastados o empleados. Sin embargo, para abordar el reto del empleo de esta tecnología se debe realizar un estudio de las posibles

alternativas tecnológicas existentes dentro de la pirolisis de gas natural.

- Del análisis de las distintas tecnologías ya empleadas o en fase de estudio que se emplean en la actualidad se han concluido los siguientes puntos:
  - o Se ha seleccionado la pirolisis de metales líquidos, analizando diferentes aspectos teóricos relacionados con las condiciones de trabajo necesarios, como tecnología para llevar a cabo la reacción de pirolisis de metano.
  - o Para esta tecnología, tras el análisis de diversos metales posibles, se ha pensado en el estaño líquido como el mejor y más prometedor de todos ellos como medio de transferencia de calor en el seno del propio reactor. El estaño tiene las características adecuadas para trabajar en condiciones óptimas de temperatura y presión, permitiendo la entrada y salida de los compuestos derivados de la reacción del reactor sin reaccionar con ellos y facilitando su operabilidad continua sin problema.
  - o Como material estructural se ha seleccionado el carburo de silicio (SiC). Este material se ha probado como muy útil analizando sus posibilidades teóricas como recubrimiento del reactor. Es capaz de soportar las temperaturas alcanzadas en el interior y resistir sin problemas de erosión o corrosión frente a metales líquidos, lo cual supone un verdadero reto, en el diseño de este tipo de reactores.
- Del resultado del análisis de las incertidumbres tecnológicas actuales se considera que son necesarias una serie de acciones futuras para su desarrollo:
  - o Esas acciones se pueden resumir en: a) construcción de reactores demostradores de ensayo para validar los modelos fluidomecánicos; b) diseñar experimentos en los que se produzca la reacción enteramente en contacto con el metal líquido, barriendo un rango amplio de temperaturas (de 600 a 1200 °C); c) realizar ensayos de corrosión a altas temperaturas con candidatos a materiales estructurales; y d) diseño, fase de pruebas y puesta en marcha, de un sistema de extracción continua o pulsada de carbono operando a alta temperatura.

- Finalmente, de las simulaciones abordadas para conocer el posible comportamiento y la funcionalidad del reactor de pirolisis de metano con estaño líquido se han obtenido las siguientes conclusiones:
  - Se ha conseguido implementar una simulación CFD con parámetros complejos como materiales desconocidos en este tipo de simuladores (metales líquidos), reacciones no muy comunes como la pirolisis de metano, la operabilidad en distintas fases como gas (metano e hidrogeno), líquido (estaño), y sólido (partículas de carbón). Se ha llegado a adicionar la porosidad como parte del modelo CFD, y todo ello en condiciones de trabajo bastante agresivas.
  - Se han solventado gran cantidad de problemas derivados de la simulación, buscando una geometría simple que a su vez fuese lo más representativa del reactor diseñado con mayor exactitud, junto con un mallado capaz de trazar los perfiles evolutivos de los parámetros más destacados a analizar durante la simulación CFD.
  - El aporte energético a partir de energía solar directa o concentrada es posible para un reactor de estaño líquido con carburo de silicio como material estructural. Una irradiancia de  $371000 \text{ W/m}^2$ , permite mantener el reactor en su totalidad dentro de un rango de temperatura óptimo ( $1100 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para que se de en todo momento la reacción de pirolisis de metano.
  - El tiempo de residencia es un parámetro de vital importancia para determinar la viabilidad del empleo de este tipo de tecnología. Las simulaciones de reactores únicamente con estaño líquido en su interior alcanzan bajos tiempo de residencia ( $\sim 1 \text{ s}$ ) lo que equivale a conversiones de metano incompetentes. Este valor corresponde a los encontrados en referencias bibliográficas previas.
  - El tiempo de residencia no varía independientemente de si la burbuja este compuesta de metano o hidrógeno, lo que facilita futuras simulaciones de esta tecnología al poder completar los cálculos del proceso a partir de temperaturas y tiempos de residencia con el modelo realizado en DWSIM.

- Empleando el método de porosidad del simulador con un factor de porosidad de 0.75, se pueden llegar a alcanzar valores de tiempo de residencia de hasta 12 s.
- El modelo idealizado del reactor puede llegar a alcanzar conversiones realmente interesantes del metano de aproximadamente el 80 % en el interior del reactor en condiciones de trabajo asumibles tanto energética como estructuralmente.
- El conjunto de todas las simulaciones muestra un gran potencial en la tecnología para la producción de hidrógeno con metales líquido. La simulación CFD de este reactor es otro paso en el avance del estudio del proceso. Tras su análisis se puede validar para su futurible escalabilidad en laboratorio o planta piloto, donde continuar con el estudio de un reactor de estaño líquido para la pirolisis de metal líquido con carburo de silicio como material estructural y aporte energético solar como foco de calor.

## 11. Futuras Líneas de Investigación

Tras el estudio realizado durante estos años y resumido en esta tesis doctoral, se pueden sugerir posibles líneas de investigación a seguir en los próximos años relacionadas con esta tecnología. Algunas de ellas se detallan brevemente a continuación:

- Seguir con el estudio de simulaciones de CFD del mismo tipo de tecnología es una línea de investigación de continuidad a la tesis. Abordar una simulación aún más compleja como puede ser en 3D, podría ayudar a revalidar los parámetros estudiados en este trabajo. Otro aspecto de interés previo a su creación física es realizar una simulación centrada en aspectos más estructurales donde corroborar los datos teóricos del carburo de silicio como material estructural idóneo. La validación de códigos CFD se tendrá que realizar con datos experimentales que se esperan obtener en los trabajos futuros que se tienen previstos de construcción y operación de un modelo fluidomecánico.
- La continuación más evidente tras este trabajo es plasmar los resultados en un boceto físico realizado a pequeña escala donde se puedan evidenciar los resultados y observar el comportamiento de todos y cada uno de los parámetros que puedan hacer posible la escalabilidad final a escala industrial de este reactor para la producción de hidrógeno.
- El estudio del empleo de otros materiales tanto como metal líquido como estructurales es otro punto importante que seguir. Además, posibles modificaciones en la configuración del reactor propuesto en esta tesis, como nuevas modificaciones que proporcionen mayores eficacias podrían ser estudiadas y analizadas. También, se podría continuar el estudio, como se indicó previamente, para el método de extracción y recuperación de las partículas de carbono generadas de la pirolisis, así como analizar su propio mercado que mejore la economía circular del proceso global.

## Bibliografía

- International Energy Agency, I. (2022). *Global Hydrogen Review 2022*.  
[www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/)
- Abánades, A., Rathnam, R. K., Geißler, T., Heinzl, A., Mehravaran, K., Müller, G., Plevan, M., Rubbia, C., Salmieri, D., Stoppel, L., Stückrad, S., Weisenburger, A., Wenninger, H., & Wetzl, T. (2016). Development of methane decarbonisation based on liquid metal technology for CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(19), 8159-8167. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.164>
- Abánades, A., Rubbia, C., & Salmieri, D. (2012). Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking. *Energy*, *46*(1), 359-363. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.015>
- Abánades, A., Rubbia, C., & Salmieri, D. (2013). Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO<sub>2</sub>-free utilization of natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, *38*(20), 8491-8496. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.138>
- Abánades, A., Ruiz, E., Ferruelo, E. M., Hernández, F., Cabanillas, A., Martínez-Val, J. M., Rubio, J. A., López, C., Gavela, R., Barrera, G., Rubbia, C., Salmieri, D., Rodilla, E., & Gutiérrez, D. (2011). Experimental analysis of direct thermal methane cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36*(20), 12877-12886. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.081>
- Abánades-Velasco, A., & Martínez-Rodríguez, Á. (2023). CHALLENGES FOR THE DEVELOPMENT OF NUMERICAL MODELS FOR METHANE PYROLYSIS WITH LIQUID METAL REACTORS. *Dyna (Spain)*, *98*(4), 413-419. <https://doi.org/10.6036/10880>
- ANSYS. (2021). *Ansys Fluent / Fluid Simulation Software*. Ansys. <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent>
- A/RES/71/313*. (s. f.). Recuperado 7 de septiembre de 2022, de <https://undocs.org/Home/Mobile?FinalSymbol=A%2FRES%2F71%2F313&Language=E&DeviceType=Desktop&LangRequested=False>

- Aricò, A. S., Siracusano, S., Briguglio, N., Baglio, V., di Blasi, A., & Antonucci, V. (2013). Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources. *Journal of Applied Electrochemistry*, *43*(2), 107-118. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0490-5>
- Ashok, J., Reddy, P. S., Raju, G., Subrahmanyam, M., & Venugopal, A. (2009). Catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon nanofibers over Ni-Cu-SiO<sub>2</sub> catalysts. *Energy and Fuels*, *23*(1), 5-13. <https://doi.org/10.1021/ef8003976>
- Avdeeva, L. B., Reshetenko, T. V., Ismagilov, Z. R., & Likholobov, V. A. (2002). Iron-containing catalysts of methane decomposition: Accumulation of filamentous carbon. *Applied Catalysis A: General*, *228*(1-2), 53-63. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00959-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00959-0)
- Barbir, F. (2005). PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, *78*(5), 661-669. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.09.003>
- Basile, A., Liguori, S., & Iulianelli, A. (2015). Membrane reactors for methane steam reforming (MSR). *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*, 31-59. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-223-5.00002-9>
- Becker, T., Richter, M., & Agar, D. W. (2022). Methane pyrolysis: Kinetic studies and mechanical removal of carbon deposits in reactors of different materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.069>
- Bellocchi, S., de Falco, M., Gambini, M., Manno, M., Stilo, T., & Vellini, M. (2019). Opportunities for power-to-Gas and Power-to-liquid in CO<sub>2</sub>-reduced energy scenarios: The Italian case. *Energy*, *175*, 847-861. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.116>
- Benguerba, Y., Virginie, M., Dumas, C., & Ernst, B. (2017). Methane dry reforming over Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetic modelling in a catalytic fixed-bed reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *15*(6). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2016-0170>

- Boudries, R., Dizène, R., Khellaf, A., & Belhamel, M. (2012). Hydrogen as an energy carrier. En *Clean Energy: Resources, Production and Developments* (pp. 147-184). Nova Science Publishers, Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-56353-8.00009-5>
- BRASUNAS, A. de S. (1953). Liquid Metal Corrosion. *Corrosion*, *9*(3), 78-84. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-9.3.78>
- Chein, R. Y., & Hsu, W. H. (2018). Analysis of syngas production from biogas via the tri-reforming process. *Energies*, *11*(5), 1075. <https://doi.org/10.3390/en11051075>
- Chen, J., Li, X., Li, Y., & Qin, Y. (2003). Production of hydrogen and nanocarbon from direct decomposition of undiluted methane on high-nickeled Ni-Cu-alumina catalysts. *Chemistry Letters*, *32*(5), 424-425. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.424>
- Chen, Q., & Lua, A. C. (2020). Kinetic reaction and deactivation studies on thermocatalytic decomposition of methane by electroless nickel plating catalyst. *Chem. Eng. J.*, *389*, 124366.
- Cipriani, G., di Dio, V., Genduso, F., la Cascia, D., Liga, R., Miceli, R., & Ricco Galluzzo, G. (2014). Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, *39*(16), 8482-8494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.174>
- Coenen, J. W., de Temmerman, G., Federici, G., Philipps, V., Sergienko, G., Strohmayer, G., Terra, A., Unterberg, B., Wegener, T., & van den Bekerom, D. C. M. (2014). Liquid metals as alternative solution for the power exhaust of future fusion devices: Status and perspective. *Physica Scripta*, *T159*, 014037. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/T159/014037>
- Cormos, C. C. (2011). Hydrogen production from fossil fuels with carbon capture and storage based on chemical looping systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36*(10), 5960-5971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.170>
- Daeneke, T., Khoshmanesh, K., Mahmood, N., de Castro, I. A., Esrafilzadeh, D., Barrow, S. J., Dickey, M. D., & Kalantar-Zadeh, K. (2018). Liquid metals: Fundamentals and applications in chemistry. *Chemical Society Reviews*, *47*(11), 4073-4111. <https://doi.org/10.1039/c7cs00043j>

- de Groot, A. M., & Froment, G. F. (1996). Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*, *138*(2), 245-264. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00299-5](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00299-5)
- Dieterich, V., Buttler, A., Hanel, A., Spliethoff, H., & Fendt, S. (2020). Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science*, *13*(10), 3207-3252. <https://doi.org/10.1039/D0EE01187H>
- Echegoyen, Y., Suelves, I., Lázaro, M. J., Moliner, R., & Palacios, J. M. (2007). Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature. *Journal of Power Sources*, *169*(1), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.058>
- Emmerich, T., & Schroer, C. (2017). Corrosion in austenitic steels and nickel-based alloys caused by liquid tin at high temperature. *Corrosion Science*, *120*, 171-183. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.025>
- Engineering Simulation Software in the Cloud / SimScale*. (s. f.). Recuperado 23 de marzo de 2021, de <https://www.simscale.com/en/>
- EPA. (2017). *Overview of Greenhouse Gases / US EPA*. Us Epa. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases%0Ahttps://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases%0Ahttps://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases%0Ahttps://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases%0Ahttps://www>
- Ermakova, M. A., Ermakov, D. Yu., Kuvshinov, G. G., & Plyasova, L. M. (1999). New Nickel Catalysts for the Formation of Filamentous Carbon in the Reaction of Methane Decomposition. *Journal of Catalysis*, *187*(1), 77-84. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2562>
- Estermann, T., Newborough, M., & Sterner, M. (2016). Power-to-gas systems for absorbing excess solar power in electricity distribution networks. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(32), 13950-13959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.278>
- Falcone, P. M., Hiete, M., & Sapio, A. (2021). Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights. *Current*

- Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 31, 100506.  
<https://doi.org/10.1016/J.COGLSC.2021.100506>
- Fernandes, F. A. N., Sousa, J. F., Souza, C. P., & Rodrigues, S. (2005). Modeling of partial oxidation of methane in a membrane reactor. En *7th World Congress of Chemical Engineering, GLASGOW2005, incorporating the 5th European Congress of Chemical Engineering*.  
<https://doi.org/10.5380/reterm.v5i1.61665>
- FreeCAD Team. (2020). *FreeCAD: Your own 3D parametric modeler*. FreeCAD. <https://www.freecadweb.org/>
- FSEC. (2014). *Hydrogen Basics - Production*.  
<http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm>
- Gaudernack, B., & Lynum, S. (1998). Hydrogen from natural gas without release of CO<sub>2</sub> to the atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(12), 1087-1093. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00004-4)
- Geißler, T., Abánades, A., Heinzl, A., Mehravaran, K., Müller, G., Rathnam, R. K., Rubbia, C., Salmieri, D., Stoppel, L., Stückrad, S., Weisenburger, A., Wenninger, H., & Wetzl, T. (2016). Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 299, 192-200.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.066>
- Geißler, T., Plevan, M., Abánades, A., Heinzl, A., Mehravaran, K., Rathnam, R. K., Rubbia, C., Salmieri, D., Stoppel, L., Stückrad, S., Weisenburger, A., Wenninger, H., & Wetzl, T. (2015). Experimental investigation and thermo-chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(41), 14134-14146.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.102>
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., & Kolb, T. (2016). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371-1390.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>

- Guéret, C., Daroux, M., & Billaud, F. (1997). Methane pyrolysis: thermodynamics. *Chemical Engineering Science*, *52*(5), 815-827. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00444-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00444-7)
- Heinzel, A., Hering, W., Konys, J., Marocco, L., Litfin, K., Müller, G., Pacio, J., Schroer, C., Stieglitz, R., Stoppel, L., Weisenburger, A., & Wetzels, T. (2017). Liquid Metals as Efficient High-Temperature Heat-Transport Fluids. *Energy Technology*, *5*(7), 1026-1036. <https://doi.org/10.1002/ente.201600721>
- Hirsch, D., & Steinfeld, A. (2004). Radiative transfer in a solar chemical reactor for the co-production of hydrogen and carbon by thermal decomposition of methane. *Chemical Engineering Science*, *59*(24), 5771-5778. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.06.022>
- Hoang, D. L., Chan, S. H., & Ding, O. L. (2005). Kinetic modelling of partial oxidation of methane in an oxygen permeable membrane reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, *83*(2 A), 177-186. <https://doi.org/10.1205/cherd.04151>
- <http://www.originlab.com/>. (s. f.). *OriginLab - Origin and OriginPro - Data Analysis and Graphing Software*. Recuperado 29 de abril de 2020, de <http://www.originlab.com/>
- Hu, G., Chen, C., Lu, H. T., Wu, Y., Liu, C., Tao, L., Men, Y., He, G., & Li, K. G. (2020). A Review of Technical Advances, Barriers, and Solutions in the Power to Hydrogen (P2H) Roadmap. *Engineering*, *6*(12), 1364-1380. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.04.016>
- IEA – *International Energy Agency*. (s. f.). Recuperado 24 de octubre de 2022, de <https://www.iea.org/>
- Ipatiew, W. (1901). Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, *34*(3), 3579-3589. <https://doi.org/10.1002/CBER.19010340352>
- Ishihara, T., Miyashita, Y., Iseda, H., & Takita, Y. (1995). Decomposition of Methane over Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts with Membrane Reactor for the Production of Hydrogen. *Chemistry Letters*, *24*(2), 93-94. <https://doi.org/10.1246/cl.1995.93>

- Jacobson, M. Z., Delucchi, M. A., Cameron, M. A., Coughlin, S. J., Hay, C. A., Manogaran, I. P., Shu, Y., & von Krauland, A. K. (2019a). Impacts of Green New Deal Energy Plans on Grid Stability, Costs, Jobs, Health, and Climate in 143 Countries. *One Earth*, *1*(4), 449-463. <https://doi.org/10.1016/J.ONEEAR.2019.12.003>
- Jacobson, M. Z., Delucchi, M. A., Cameron, M. A., Coughlin, S. J., Hay, C. A., Manogaran, I. P., Shu, Y., & von Krauland, A. K. (2019b). Impacts of Green New Deal Energy Plans on Grid Stability, Costs, Jobs, Health, and Climate in 143 Countries. *One Earth*, *1*(4), 449-463. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2019.12.003>
- Jiang, H., Wu, Y., Fan, H., & Ji, J. (2012). Hydrogen Production from Biomass Pyrolysis in Molten Alkali. *AASRI Procedia*, *3*, 217-223. <https://doi.org/10.1016/j.aasri.2012.11.036>
- Kadier, A., Kalil, M. S., Abdeshahian, P., Chandrasekhar, K., Mohamed, A., Azman, N. F., Logroño, W., Simayi, Y., & Hamid, A. A. (2016). Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *61*, 501-525. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.017>
- Kadier, A., Simayi, Y., Abdeshahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K., & Kalil, M. S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, *55*(1), 427-443. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.10.008>
- Kalamaras, C. M., & Efstathiou, A. M. (2013). Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conference Papers in Energy, 2013*, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>
- Kanatzidis, M. G., Pöttgen, R., & Jeitschko, W. (2005). The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds. *Angewandte Chemie - International Edition*, *44*(43), 6996-7023. <https://doi.org/10.1002/anie.200462170>
- Kannan, N., & Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world: - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *62*, 1092-1105. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.05.022>

- Keith, J. M. (2010). *Hydrogen Education Curriculum Path at Michigan Technological University*. <https://www.osti.gov/biblio/1032499>
- Kevorkian, V., Heath, C. E., & Boudart, M. (1960). The decomposition of methane in shock waves. *J. Phys. Chem.*, *64*(8), 964.
- Kim, J., Park, J., Qi, M., Lee, I., & Moon, I. (2021). Process Integration of an Autothermal Reforming Hydrogen Production System with Cryogenic Air Separation and Carbon Dioxide Capture Using Liquefied Natural Gas Cold Energy. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *60*(19), 7257-7274. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06265>
- Kocs, E. A. (2017). The global carbon nation: Status of CO<sub>2</sub> capture, storage and utilization. *EPJ Web of Conferences*, *148*. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201714800002>
- Kondo, M., Tada, M., Ohtsuka, Y., Hishinuma, Y., & Muroga, T. (2019). Corrosion resistance of Al-rich steel and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic bulk in liquid Sn. *Fusion Engineering and Design*, *146*, 2450-2456. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.04.016>
- Kong, W., Zhao, F., Guan, H., Zhao, Y., Zhang, H., & Zhang, B. (2016). Highly adsorptive mesoporous carbon from biomass using molten-salt route. *Journal of Materials Science*, *51*(14), 6793-6800. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9966-8>
- Kozlov, G. I., & Knorre, V. G. (1962). Single-pulse shock tube studies on kinetics of thermal decomposition of methane. *Combust. Flame*, *6*(4), 253.
- Kristen Barbour. (2011). *The challenges and benefits of coal gasification*.
- Kumar, S., Kumar, S., & Prajapati, J. K. (2009). Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(16), 6655-6668. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.043>
- Kurokawa, H., Shirasaki, Y., & Yasuda, I. (2011). Energy-efficient distributed carbon capture in hydrogen production from natural gas. *Energy Procedia*, *4*, 674-680. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.104>
- Laguna-Bercero, M. A. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, *203*, 4-16. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>

- Lee, D. H. (2015). Hydrogen production via the K v erner process and plasma reforming. *Compendium of Hydrogen Energy*, 349-391. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-361-4.00012-1>
- Liu, B., Liu, S., Guo, S., & Zhang, S. (2020). Economic study of a large-scale renewable hydrogen application utilizing surplus renewable energy and natural gas pipeline transportation in China. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1385-1398. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.056>
- Liu, Z., Kendall, K., & Yan, X. (2018). China Progress on Renewable Energy Vehicles: Fuel Cells, Hydrogen and Battery Hybrid Vehicles. *Energies 2019, Vol. 12, Page 54, 12(1)*, 54. <https://doi.org/10.3390/EN12010054>
- Managi, S., Lindner, R., & Stevens, C. C. (2021). Technology policy for the sustainable development goals: From the global to the local level. *Technological Forecasting and Social Change*, 162, 120410. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2020.120410>
- Martínez-Rodríguez, A., & Abánades, A. (2020). Comparative analysis of energy and exergy performance of hydrogen production methods. *Entropy*, 22(11), 1-17. <https://doi.org/10.3390/e22111286>
- Medeiros, D. (2019). *DWSIM Open Source Process Simulator*. <http://dwsim.inforside.com.br/wiki/index.php?title=DWSIM>
- Miyakawa, Y., & Kondo, M. (2022). Corrosion behaviors of various steels and nickel-based alloys in liquid Sn media. *Nuclear Materials and Energy*, 30, 101154. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2022.101154>
- Msheik, M., Rodat, S., & Abanades, S. (2021). Methane cracking for hydrogen production: A review of catalytic and molten media pyrolysis. *Energies*, 14(11), 3107. <https://doi.org/10.3390/en14113107>
- Najafi, A., Pourakbari-Kasmaei, M., Jasinski, M., Lehtonen, M., & Leonowicz, Z. (2022). A max–min–max robust optimization model for multi-carrier energy systems integrated with power to gas storage system. *Journal of Energy Storage*, 48, 103933. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103933>
- National Grid Group. (2021). *The hydrogen colour spectrum / National Grid Group*. The hydrogen colour spectrum. <https://www.nationalgrid.com/stories/energy-explained/hydrogen-colour-spectrum>

- Nations, U. (2021). *What Is Climate Change? / United Nations*. What is Climate Change? <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-climate-change>
- Nazir, S. M., Cloete, J. H., Cloete, S., & Amini, S. (2019). Efficient hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture using gas switching reforming. *Energy*, *185*, 372-385. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.072>
- Ni, M., Leung, M. K. H., & Leung, D. Y. C. (2008). Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy*, *33*(9), 2337-2354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048>
- Ogden, J. M. (1999). Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. *Annual Review of Energy and the Environment*, *24*, 227-279. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.24.1.227>
- Ogino, Y. (1981). Catalysis by Molten Metals and Molten Alloys. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, *23*(4), 505-551. <https://doi.org/10.1080/03602458108079644>
- ORION EC. (2014). What is Carbon Black? *Www.Orioncarbons.Com*, 7. [https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf%0Ahttp://www.carbonblack.jp/en/cb/index.html%5Cnhttp://www.carbon-black.org/what\\_is.html](https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf%0Ahttp://www.carbonblack.jp/en/cb/index.html%5Cnhttp://www.carbon-black.org/what_is.html)
- Pachauri, R. K., Meyer, L., Hallegatte France, S., Bank, W., Hegerl, G., Brinkman, S., van Kesteren, L., Leprince-Ringuet, N., & van Boxmeer, F. (s. f.). Ottmar Edenhofer (Germany), Ismail Elgizouli (Sudan), Christopher B. Field (USA), Piers, Mark Howden (Australia). *Kristin Seyboth (USA)*. Recuperado 7 de septiembre de 2022, de <http://www.ipcc.ch>.
- Pacio, J., & Wetzel, T. (2013a). Assessment of liquid metal technology status and research paths for their use as efficient heat transfer fluids in solar central receiver systems. *Solar Energy*, *93*, 11-22. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.03.025>
- Pacio, J., & Wetzel, T. (2013b). Assessment of liquid metal technology status and research paths for their use as efficient heat transfer fluids in solar

- central receiver systems. *Solar Energy*, *93*, 11-22.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.03.025>
- Pacto, E., & Europeo, V. (s. f.). *COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSEJO EUROPEO, AL CONSEJO, AL COMITÉ ECONÓMICO Y SOCIAL EUROPEO Y AL COMITÉ DE LAS REGIONES*. Recuperado 8 de septiembre de 2022, de <https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld>
- Palmer, H. B., Lahaye, J., & Hou, K. C. (1968). Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system. *J. Phys. Chem.*, *72*(1), 348.
- Parkinson, B., Patzschke, C. F., Nikolis, D., Raman, S., Dankworth, D. C., & Hellgardt, K. (2021). Methane pyrolysis in monovalent alkali halide salts: Kinetics and pyrolytic carbon properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(9), 6225-6238.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.150>
- Peña, M. A., Gómez, J. P., & Fierro, J. L. G. (1996). New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, *144*(1-2), 7-57. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00108-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00108-1)
- Petrova, A. R., Kaufman, V. G., Vdovina, L. M., & Shakhnes, Y. A. (1969). The selection of materials resistant to molten tin at high temperatures. *Metal Science and Heat Treatment*, *11*(10), 819-821.  
<https://doi.org/10.1007/BF00652062>
- Plevan, M., Geißler, T., Abánades, A., Mehravaran, K., Rathnam, R. K., Rubbia, C., Salmieri, D., Stoppel, L., Stückrad, S., & Wetzel, T. (2015). Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, *40*(25), 8020-8033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.062>
- Postels, S., Abánades, A., von der Assen, N., Rathnam, R. K., Stückrad, S., & Bardow, A. (2016). Life cycle assessment of hydrogen production by thermal cracking of methane based on liquid-metal technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(48), 23204-23212.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.167>
- Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mazuki, M. Z., Takriff, M. S., & Jahaya, S. S. (2017). One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel

- and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO<sub>x</sub> free hydrogen and nanocarbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, *218*, 298-316. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.070>
- Renewable energy: sources for fuels and electricity. (1993). *Choice Reviews Online*, *31*(01), 31-0332-31-0332. <https://doi.org/10.5860/choice.31-0332>
- Richardson, J. T., & Paripatyadar, S. A. (1990). Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis*, *61*(1), 293-309. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82152-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82152-1)
- Ritchie, H. (2020). *Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from? - Our World in Data*. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>
- Rizkiana, J., Guan, G., Widayatno, W. B., Hao, X., Wang, Z., Zhang, Z., & Abudula, A. (2015). Oil production from mild pyrolysis of low-rank coal in molten salts media. *Applied Energy*, *154*, 944-950. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.092>
- Rodat, S., Abanades, S., Sans, J.-L., & Flamant, G. (2010). A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(15), 7748-7758. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.057>
- Samanta, S. K., & Verma, P. (2015). Advanced Hydrogen Production through Methane. *discoveryjournals.org*, *1*(3), 109-123. [https://discoveryjournals.org/sciencetech/Current\\_Issue/2015/A16.pdf](https://discoveryjournals.org/sciencetech/Current_Issue/2015/A16.pdf)
- Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Weststrate, C. J. (Kees J., Fredriksson, H. O. A., & Niemantsverdriet, J. W. (Hans). (2017a). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, *58*, 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>
- Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Weststrate, C. J. (Kees J., Fredriksson, H. O. A., & Niemantsverdriet, J. W. (Hans). (2017b). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, *58*, 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>
- Schneider, S., Bajohr, S., Graf, F., & Kolb, T. (2020). State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas. *ChemBioEng Reviews*, *7*(5), 150-158. <https://doi.org/10.1002/cben.202000014>

- Schultz, I., & Agar, D. W. (2015). Decarbonisation of fossil energy via methane pyrolysis using two reactor concepts: Fluid wall flow reactor and molten metal capillary reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, *40*(35), 11422-11427. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.03.126>
- Semelsberger, T. A. (2009). Fuels - Hydrogen Storage | Chemical Carriers. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 504-518. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00331-2>
- Serban, M., Lewis, M. A., Marshall, C. L., & Doctor, R. D. (2003). Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas. *Energy and Fuels*, *17*(3), 705-713. <https://doi.org/10.1021/ef020271q>
- Serrano, D. P., Botas, J. A., & Guil-Lopez, R. (2009). H<sub>2</sub> production from methane pyrolysis over commercial carbon catalysts: Kinetic and deactivation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(10), 4488-4494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.079>
- Shang, H., Lu, Y., Zhao, F., Chao, C., Zhang, B., & Zhang, H. (2015). Preparing high surface area porous carbon from biomass by carbonization in a molten salt medium. *RSC Advances*, *5*(92), 75728-75734. <https://doi.org/10.1039/c5ra12406a>
- Sheth, A., Yeboah, Y. D., Godavarty, A., Xu, Y., & Agrawal, P. K. (2003). Catalytic gasification of coal using eutectic salts: Reaction kinetics with binary and ternary eutectic catalysts. *Fuel*, *82*(3), 305-317. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00255-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00255-7)
- Shin, S. H., Kim, J. J., Jung, J. A., Choi, K. J., Bang, I. C., & Kim, J. H. (2012). A study on corrosion behavior of austenitic stainless steel in liquid metals at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, *422*(1-3), 92-102. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.12.007>
- Shiva, K. S., Ramakrishna, S. U. B., Srinivasulu, R. D., Bhagawan, D., & Himabindu, V. (2017). Chemical Engineering & Process Techniques Synthesis of Polysulfone and Zirconium Oxide Coated Asbestos Composite Separators for Alkaline Water Electrolysis. *Chemical Engineering & Process Techniques*, *3*(1), 1035.
- Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, *2*(3), 442-454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>

- Shiva Kumar, S., Ramakrishna, S. U. B., Krishna, S. V., Srilatha, K., Devi, B. R., & Himabindu, V. (2018). Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis. *South African Journal of Chemical Engineering*, *25*, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.004>
- Sierra Gallego, G., Barrault, J., Batiot-Dupeyrat, C., & Mondragón, F. (2010). Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO<sub>3</sub> perovskite. *Catalysis Today*, *149*(3-4), 365-371. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.004>
- Simpson, A. P., & Lutz, A. E. (2007). Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*(18), 4811-4820. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.08.025>
- Singh, M., & vander Wal, R. (2018). Nanostructure Quantification of Carbon Blacks. *C*, *5*(1), 2. <https://doi.org/10.3390/c5010002>
- Skinner, G. B., & Ruehrwein, R. A. (1959). Shock tube studies on the pyrolysis and oxidation of methane. *Journal of Physical Chemistry*, *63*(10), 1736-1742. <https://doi.org/10.1021/j150580a040>
- Solli, K.-A., Kumar Thapa, R., & Moldestad, B. M. E. (2018). Screening of Kinetic Rate Equations for Gasification Simulation Models. *Proceedings of The 9th EUROSIM Congress on Modelling and Simulation, EUROSIM 2016, The 57th SIMS Conference on Simulation and Modelling SIMS 2016*, *142*, 105-112. <https://doi.org/10.3384/ecp17142105>
- Spahr, M. E., & Rathon, R. (2016). Carbon Black as a Polymer Filler. *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, 1-31. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0\\_36-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_36-2)
- Special Eurobarometer 513 Climate Change Project title Special Eurobarometer 513 Climate, Report.* (s. f.). <https://doi.org/10.2834/437>
- Speight, J. G. (2014). The Fischer-Tropsch Process. *Gasification of Unconventional Feedstocks*, 118-134. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-799911-1.00005-4>
- Spencer, B. W. (2000). The rush to heavy liquid metal reactor coolants – gimmick or reasoned. En *Proc. of the 8th International Conference on*

- Nuclear Engineering (ICONE-8)*.  
[http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:36010699](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:36010699)
- Stolten, D., & Emonts, B. (2016). Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. En *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology* (Vols. 1-2). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/9783527674268>
- Takenaka, S., Ogihara, H., & Otsuka, K. (2002). Structural change of Ni species in Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst during decomposition of methane. *Journal of Catalysis*, *208*(1), 54-63. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3523>
- Tyrer Daniel. (1930). *Production of hydrogen*.
- Umeki, K., Yamamoto, K., Namioka, T., & Yoshikawa, K. (2010). High temperature steam-only gasification of woody biomass. *Applied Energy*, *87*(3), 791-798. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.09.035>
- Upham, D. C., Agarwal, V., Khechfe, A., Snodgrass, Z. R., Gordon, M. J., Metiu, H., & McFarland, E. W. (2017). Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon. *Science*, *358*(6365), 917 LP - 921.
- Vertkov, A., Lyublinski, I., Zharkov, M., Mazzitelli, G., Apicella, M. L., & Iafrati, M. (2017). Liquid tin limiter for FTU tokamak. *Fusion Engineering and Design*, *117*, 130-134. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.01.041>
- Wagner, N. J., Coertzen, M., Matjie, R. H., & van Dyk, J. C. (2008). Coal Gasification. *Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization*, 119-144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045051-3.00005-1>
- Wagner, U., Geiger, B., & Schaefer, H. (1998). Energy life cycle analysis of hydrogen systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, *23*(1), 1-6. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(97\)00021-9](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(97)00021-9)
- Wang, J., Jin, L., Li, Y., & Hu, H. (2017). Preparation of fe-doped carbon catalyst for methane decomposition to hydrogen. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *56*(39), 11021-11027. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02394>

- Wang, Z., Fan, W., & Zhang, G. (2017). Comparison of the exergy efficiency of four power generation systems from methane using fuel cells. *RSC Advances*, *7*(62), 39391-39402. <https://doi.org/10.1039/c7ra05245f>
- Wang, Z., Fan, W., Zhang, G., & Dong, S. (2016). Exergy analysis of methane cracking thermally coupled with chemical looping combustion for hydrogen production. *Applied Energy*, *168*, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.076>
- Warner, N. A. (2004). Liquid metal systems for gasification-based power generation. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, *218*(6), 387-401. <https://doi.org/10.1243/0957650041761955>
- Watt, W. S., & Bauer, S. H. (1966). On the Decomposition of Cr(CO)<sub>6</sub> in Shock Waves. *The Journal of Chemical Physics*, *44*(5), 2206-2207. <https://doi.org/10.1063/1.1727007>
- Yao, Z., Li, J., & Zhao, X. (2011). Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes. *Chemosphere*, *84*(9), 1167-1174. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.061>
- Yin, H., Lu, B., Xu, Y., Tang, D., Mao, X., Xiao, W., Wang, D., & Alshawabkeh, A. N. (2014). Harvesting capacitive carbon by carbonization of waste biomass in molten salts. *Environmental Science and Technology*, *48*(14), 8101-8108. <https://doi.org/10.1021/es501739v>
- Yoshida, S., Matsunami, J., Hosokawa, Y., Yokota, O., Tamaura, Y., & Kitamura, M. (1999). Coal/CO<sub>2</sub> gasification system using molten carbonate salt for solar/fossil energy hybridization. *Energy and Fuels*, *13*(5), 961-964. <https://doi.org/10.1021/ef980144n>
- Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., & Hissel, D. (2021). Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *146*, 111180. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111180>
- Zahedi nezhad, M., Rowshanzamir, S., & Eikani, M. H. (2009). Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation.

- 
- International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3), 1292-1300.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.091>
- Zeng, K., & Zhang, D. (2010a). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307-326.  
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>
- Zeng, K., & Zhang, D. (2010b). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307-326.  
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>
- Zhang, Y., Cai, Y., Hwang, S. H., Wilk, G., DeAngelis, F., Henry, A., & Sandhage, K. H. (2018). Containment materials for liquid tin at 1350 °C as a heat transfer fluid for high temperature concentrated solar power. *Solar Energy*, 164, 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.085>
- Zhao, W., Sun, Z., & Alwahabi, Z. T. (2020). Emissivity and absorption function measurements of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC particles at elevated temperature for the utilization in concentrated solar receivers. *Solar Energy*, 207, 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.06.079>
- Zhao, Y., Cheng, C. Q., Cao, Z. Y., & Zhao, J. (2013). Interaction of liquid tin and zinc with AISI 304 stainless steel after passivation in air and nitric acid. *Materials Characterization*, 77, 1-9.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.12.011>
- Zhou, L., Enakonda, L. R., Saih, Y., Loptain, S., Gary, D., Del-Gallo, P., & Basset, J. M. (2016). Catalytic Methane Decomposition over Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *ChemSusChem*, 9(11), 1243-1248. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600310>

## Anexos

### • DWSIM. SIMULACIÓN PROCESOS PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El estudio comparativo de métodos de producción de hidrógeno, desde los aspectos energéticos y exergéticos se ha realizado a través de un simulador de procesos. La software o herramienta informática seleccionada para realizar estos cálculos es DWSIM. DWSIM es un simulador de procesos químicos de código abierto compatible con CAPE-OPEN para sistemas como Windows, Linux y macOS. DWSIM presenta un conjunto completo de operaciones unitarias, modelos termodinámicos avanzados, soporte para sistemas de reacción, herramientas de caracterización del petróleo y una interfaz gráfica con todas las funciones. Entre sus principales características se encuentran además de ser ejecutable en Windows, Linux y macOS: admite modos de estado estable y dinámico, tiene una amplia biblioteca tanto de operaciones unitarias como de paquetes de propiedades, puede operar con más de 400 compuestos diferentes y tiene herramientas de optimización y análisis de sensibilidad (Medeiros, 2019).

Para este proyecto se ha utilizado la versión DWSIM v8.5.0.

La principal razón de empleo de este simulador de procesos químicos es su código abierto, lo que al tratarse de procesos sencillos y contrastados hace a este software válido para su empleo. El método de trabajo es realmente sencillo, en primer lugar, se buscan referencias bibliográficas de los procesos de producción de hidrógeno a analizar, tras esto se genera el paquete cinético con los valores de las constantes cinéticas derivador de los estudios bibliográficos, y finalmente se crean los procesos con globales con especial importancia al reactor y a los valores de operación descritos en los mismos artículos usados como guías. Tras finalizar se procede a comprobar que los resultados simulados corresponden con los proporcionados en los artículos y con ello se puede dar validez a los procesos químicos simulados para el cálculo de otras propiedades como es en este caso la eficiencia energética y exergética.

A continuación, se muestran los parámetros empleados para las simulaciones de los procesos de producción de hidrógeno analizados en la comparativa energética y exergética de esta tesis, junto con el esquema de cada uno de los procesos introducidos en el software DWSIM.

**Tabla A1.** Constantes termodinámicas y de velocidad. Unidades de las constantes [mol, kg, s, bar].

Pirolisis de Gas Natural			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k$	$6.95 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{58893}{RT}\right)$	$K_{CH_4}$	$0.21 \exp\left(-\frac{567}{RT}\right)$
$K_{H_2}$	$5.18 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{133210}{RT}\right)$	$K_P$	$2.98 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{84400}{RT}\right)$
Reformado en Seco de Metano			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_1$	$1.35 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{3115.22}{RT}\right)$	$k_2$	$0.35 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{81030}{RT}\right)$
$k_3$	$6.95 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{58893}{RT}\right)$		9.25
$K_{CH_4,1}$	$2.46 \cdot 10^{-7} \exp\left(+\frac{4606.68}{T}\right)$	$K_{CO_2,1}$	$\cdot 10^{-8} \exp\left(+\frac{4883.32}{RT}\right)$
$K_{H_2,2}$	$1.494 \exp\left(+\frac{6025}{RT}\right)$	$K_{CO_2,2}$	$0.5771 \exp\left(+\frac{9262}{RT}\right)$
$K_{H_2,3}$	$5.18 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{133210}{RT}\right)$	$K_{CH_4,3}$	$0.21 \exp\left(-\frac{567}{RT}\right)$
$K_{P_2}$	$56.4971 \exp\left(-\frac{36580}{RT}\right)$		6.78
		$K_{P_1}$	$\cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{259660}{RT}\right)$
		$K_{P_3}$	$2.98 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{84400}{RT}\right)$
Reformado a Vapor de Metano			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_1$	$4.22 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{240100}{RT}\right)$	$k_2$	$1.96 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{67130}{RT}\right)$
$k_3$	$1.02 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{243900}{RT}\right)$	$K_{CH_4}$	$6.65 \cdot 10^{-4} \exp\left(+\frac{38280}{RT}\right)$
$K_{H_2O}$	$1.77 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{88680}{RT}\right)$	$K_{H_2}$	$6.12 \cdot 10^{-9} \exp\left(+\frac{82900}{RT}\right)$
$K_{CO}$	$8.23 \cdot 10^{-5} \exp\left(+\frac{70650}{RT}\right)$	$K_1$	$\exp\left(30.42 - \frac{27106}{T}\right)$
$K_2$	$\exp\left(-3.798 + \frac{4160}{T}\right)$	$K_3$	$\exp\left(34.218 - \frac{31266}{T}\right)$

Oxidación Parcial de Metano			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_1$	$1.10 \exp\left(+\frac{166000}{RT}\right)$	$k_2$	$4.19 \cdot 10^{-9} \exp\left(+\frac{29000}{RT}\right)$
$k_3$	$2.42 \cdot 10^{-9} \exp\left(+\frac{23700}{RT}\right)$	$K_{CH_4}$	$6.65 \cdot 10^{-4} \exp\left(+\frac{103500}{RT}\right)$
$K_{O_2}$	$1.77 \cdot 10^{-5} \exp\left(+\frac{66200}{RT}\right)$	$K_2$	$5.75 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{95411}{RT}\right)$
$K_3$	$7.24 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{179960}{RT}\right)$		

Gasificación de Carbón			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_1$	$2.07 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{220000}{RT}\right)$	$k_2$	$1.12 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{245000}{RT}\right)$
$k_3$	$1.96 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{67130}{RT}\right)$	$K_{H_2O}$	$1.77 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{88680}{RT}\right)$
$K_{H_2}$	$6.12 \cdot 10^{-9} \exp\left(+\frac{82900}{RT}\right)$	$K_{CO}$	$8.23 \cdot 10^{-5} \exp\left(+\frac{70650}{RT}\right)$
$K_3$	$\exp\left(-3.798 + \frac{4160}{T}\right)$		

Reformado Autotérmico de Metano			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_1$	$1.955 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{67130}{RT}\right)$	$k_2$	$1.02 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{243900}{RT}\right)$
$k_3$	$5.852 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{204000}{RT}\right)$	$k_4$	$1.10 \exp\left(+\frac{166000}{RT}\right)$
$K_{CH_4}$	$6.65 \cdot 10^{-4} \exp\left(+\frac{38280}{RT}\right)$	$K_{CO}$	$8.23 \cdot 10^{-5} \exp\left(+\frac{70650}{RT}\right)$
$K_{H_2}$	$6.12 \cdot 10^{-9} \exp\left(+\frac{82900}{RT}\right)$	$K_{H_2O}$	$1.77 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{88680}{RT}\right)$
$K_{CH_4,4}$	$6.65 \cdot 10^{-4} \exp\left(+\frac{103500}{RT}\right)$	$K_{O_2}$	$1.77 \cdot 10^{-5} \exp\left(+\frac{66200}{RT}\right)$
$K_1$	$5.75 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{11476}{RT}\right)$	$K_2$	$1.26 \cdot 10^{-2} \exp\left(+\frac{4639}{RT}\right)$

$$K_3 = 7.242 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{21646}{RT}\right)$$

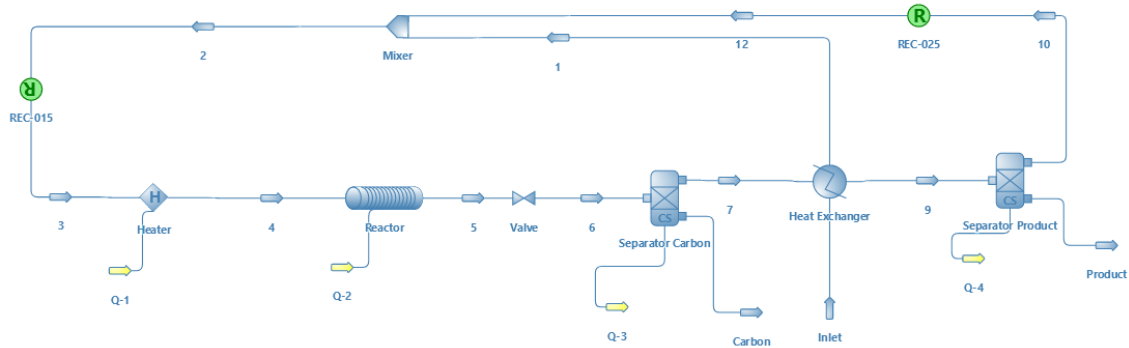


Figura A1. Simulación del proceso de Pirolisis de Gas Natural en DWSIM.

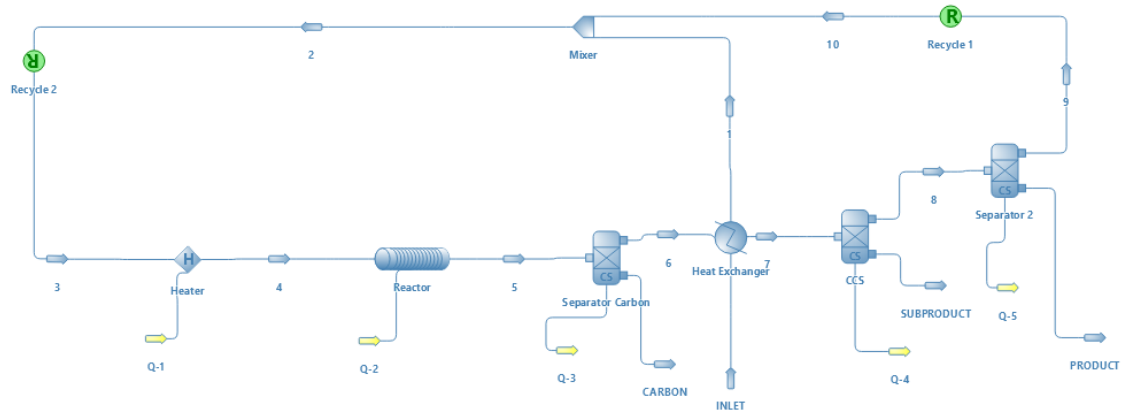


Figura A2. Simulación del Proceso de Reformado en Seco de Metano en DWSIM.

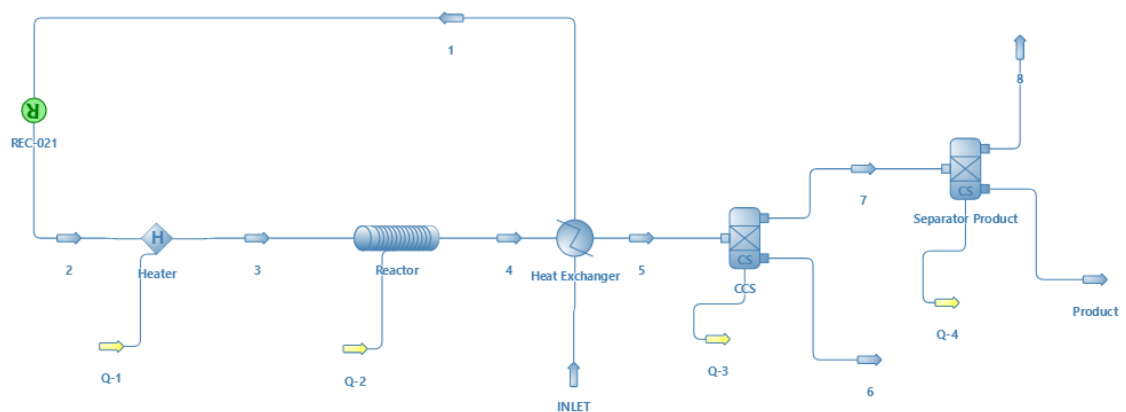


Figura A3. Simulación del proceso de Reformado a Vapor de Metano en DWSIM.

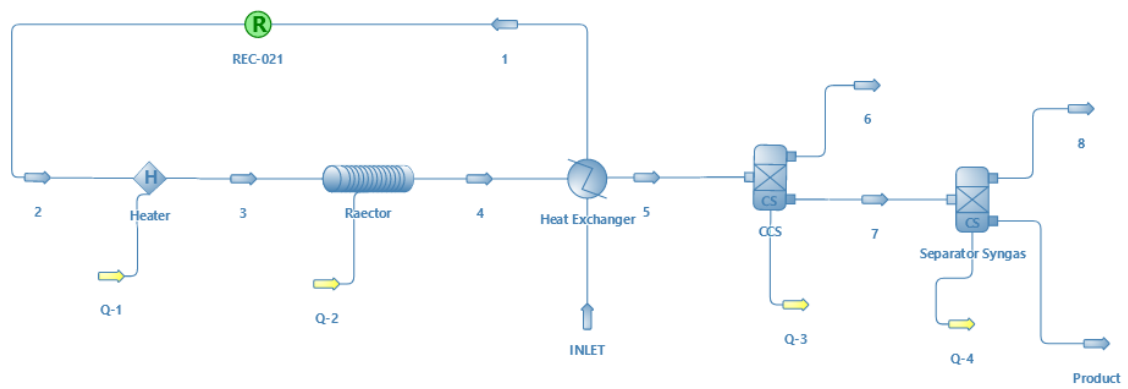


Figura A4. Simulación para la Oxidación Parcial de Metano en DWSIM.

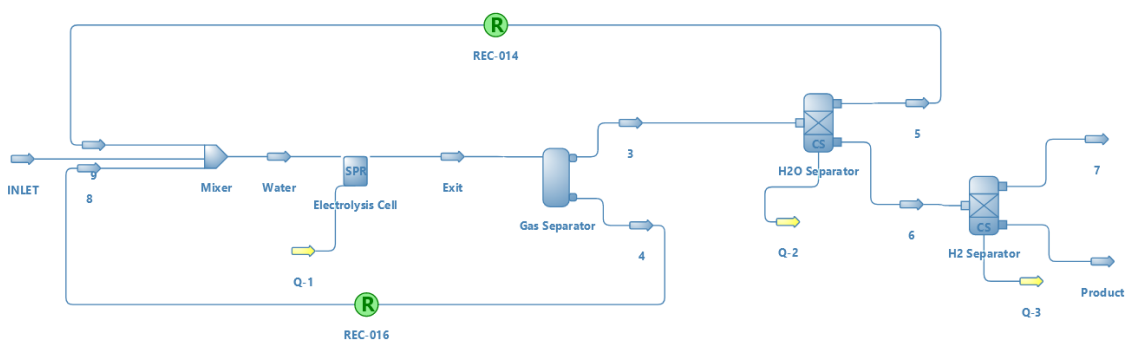


Figura A5. Simulación para la Electrolisis en DWSIM.

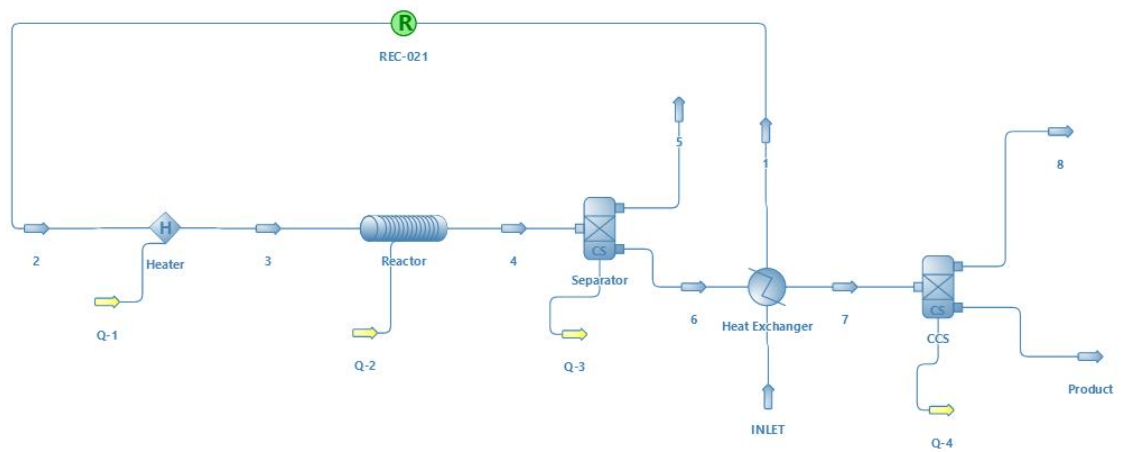
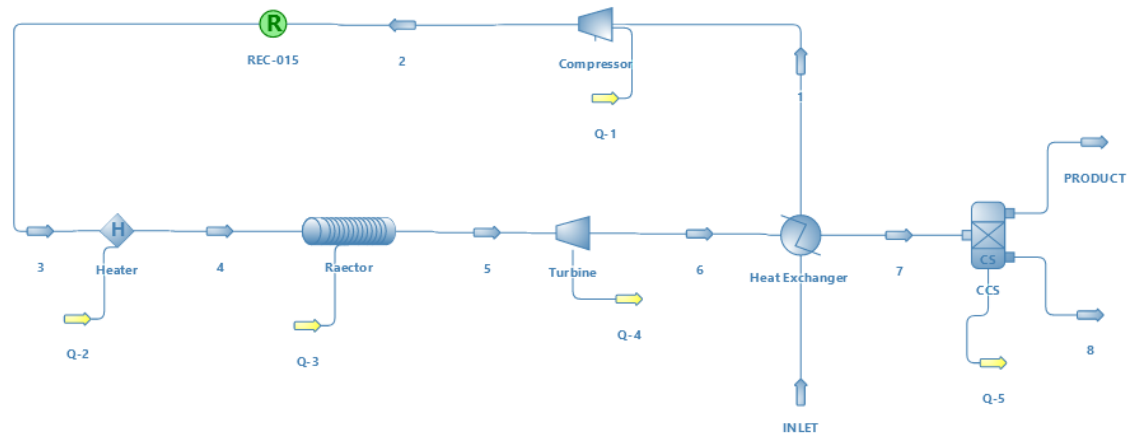


Figura A6. Simulación para la Gasificación de Carbón en DWSIM.



**Figura A7.** Simulación para el Reformado Autotérmico del Metano en DWSIM.

- **FREECAD. DISEÑO GEOMETRÍA CONCEPTUAL REACTOR.**

Para poder plasmar la idea de un reactor capaz de producir hidrógeno con metales líquidos, se ha empleado como material de trabajo el software FreeCAD. Este programa es un modelador paramétrico 3D de código abierto capaz principalmente de diseñar fácilmente objetos de la vida real de cualquier tamaño cambiando sus parámetros. También permite dibujar formas 2D con restricciones de geometría y usarlas como base para construir otros objetos. Contiene muchos componentes para ajustar dimensiones o extraer detalles de diseño de modelos 3D para producción de alta calidad. El ser un software multiplataforma (Windows, Mac y Linux), altamente personalizable y extensible (lee y escribe en muchos formatos de archivo abiertos), hace posible su integración sin problemas en otros procesos de trabajo (FreeCAD Team, 2020)

Para este proyecto se ha utilizado la versión FreeCAD 0.19.

Todas estas particularidades han llevado a la elección de FreeCAD, principalmente por ser gratuito, su sencillez en la interfaz de trabajo y el poder compaginar su integración con otros softwares más robustos como el propio ANSYS. FreeCAD ha sido capaz de generar la geometría del reactor, tal y como se ha mostrado en los Apartados 5 y 6 de la presente Tesis. Su integración a ANSYS ha sido posible gracias a la exportación a través de la extensión de archivo STEP (Standard for the Exchange of Product Data), la cual está asociada a modelos y objetos 3D, y a su vez es compatible con varios programas de diseño como los citados.

- **ANSYS WORKBENCH. SIMULACIÓN COMPORTAMIENTO INTERIOR DEL REACTOR.**

El software ANSYS Workbench es una herramienta intuitiva de análisis por elementos finitos que se utiliza junto con sistemas de diseño asistido por ordenador (CAD) y software CFD para realizar análisis estructurales, térmicos, de fluidos y electromagnéticos (ANSYS, 2021).

Para este proyecto se ha utilizado la versión ANSYS Workbench 2019 R2.

Su selección para este proyecto se debe a su capacidad de simular los procesos físicos internos del reactor sin construir estructuras de prueba ni realizar ensayos de choque, lo que conlleva un gran beneficio económico y de tiempo.

Para realizar una simulación en el software ANSYS existe una metodología simple que se debe seguir, la cual consiste en:

- ❖ **Creación de geometría:** Es el primer paso para realizar una simulación. Consiste en crear una geometría que va a representar el fluido o material a simular, es decir, si se pretende simular el reactor diseñado con detalle para la producción de hidrógeno, la geometría no debe representar la estructura en sí, sino la porción de fluido a través de la estructura. Para la creación de geometría se puede utilizar el módulo disponible en ANSYS “Design Modeler” u otros programas CAD como FreeCAD, AutoCAD, SolidWorks, etc.
- ❖ **Mallado:** Una vez realizada la geometría a modelar, esta se debe discretizar en pequeños elementos, cada uno de los cuales servirá para calcular las ecuaciones de flujo correspondientes y permitir luego obtener un resultado general para el dominio completo. Para realizar el mallado se puede utilizar el módulo por defecto del software “ANSYS Meshing” u otros más especializados.
- ❖ **Configuración:** En esta etapa se procede a la configuración del método a utilizar, los modelos disponibles y las propiedades de los materiales, también se establecen las condiciones de contorno e inicialización y finalmente se ejecuta la simulación como tal.
- ❖ **Resultados:** Una vez obtenido los resultados, se procede al post-procesamiento de estos para así poder visualizar y analizar los elementos, propiedades, vectores, etc. que se desee.