

Spring May 5, 2010

Modelado de un reactor solar para el cracking de metano

Francisco J. Valdes-Parada
Hernando Romero-Paredes

MODELADO DE UN REACTOR SOLAR PARA EL CRACKING DE METANO

H. Romero Paredes y F.J Valdés Parada

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, México, D.F., 09430, México. e-mail: hrp@xanum.uam.mx

Resumen

En este trabajo se realiza el modelado de un reactor solar tubular con una capacidad de hasta 15 kW para la disociación térmica del metano. El reactor está compuesto por un tubo de grafito inmerso en una cavidad también de grafito que juega el papel de receptor del flujo solar concentrado. El objetivo de este trabajo es evaluar los perfiles de velocidad, de concentración y temperatura a lo largo del reactor en función de la concentración y el flujo de gas a la entrada del reactor. Con lo cual ha sido posible evidenciar algunos fenómenos poco discutidos durante la experimentación. Los resultados de este trabajo pueden servir en actividades de diseño y control de este tipo de sistemas de transporte y reacción.

Palabras clave: Reactor solar, cracking de metano, modelado matemático, simulación numérica.

1. Introducción

El gran potencial que tienen los hidrocarburos y materiales carbohidratos como la biomasa para la producción de energéticos permite dirigir los trabajos de investigación a esa dirección. Sin embargo, los hidrocarburos son la mayor fuente de emisiones de CO₂ antropogénico. La expectativa de las ventajas en la producción de gas de síntesis para en una etapa posterior producir hidrógeno con bajas emisiones de CO₂ ha llevado a trabajar con reactores solares que permiten alcanzar temperaturas elevadas al acoplarse a sistemas de concentración solar [1]. Estas tecnologías permiten tener un sistema de transición a sistemas energéticos sustentables basados en la economía del hidrógeno en tanto que vector energético acoplado a fuentes renovables de energía [2, 3, 4, 5]. El núcleo de un proceso químico solar es el reactor. Este debe establecer los mecanismos de transferencia de calor y el propio proceso químico, por lo que su diseño debe ser óptimo para aprovechar la mayor cantidad de energía solar. Adicionalmente los materiales de construcción deben poder soportar las altas temperaturas y los choques térmicos.

En este trabajo se estudian los fenómenos de transferencia de cantidad de movimiento, calor y masa en un reactor solar para el cracking de metano. La cual es una reacción endotérmica y se lleva a cabo en el intervalo de 800 a 1800 K. De esta reacción se obtiene carbón negro con un valor agregado elevado e hidrógeno como energético [6, 7, 8]. En este trabajo se tomó el reactor solar experimental diseñado en el laboratorio de PROMES, CNRS para el cracking de metano para operar hasta con una potencia solar térmica de 10kW. Se realizó la modelación y simulación con objeto de hacer resaltar los detalles de la evolución de la reacción a lo largo del reactor, bajo diferentes condiciones flujo solar concentrado, con lo cual se podrá evidenciar algunos fenómenos poco explicados en la experimentación.

Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

4 al 7 de Mayo de 2010, Huatulco Oaxaca

2. Reactor solar

El sistema a estudiar se muestra en la Fig. 1. El reactor está compuesto por un receptor de cavidad de grafito de forma cúbica. Cada lado tiene 20 cm de largo y la apertura al centro de una de sus caras es de 9 cm. El diseño del reactor es tal que es posible trabajar con potencias entre 15 y 25 kW. Dentro de la cavidad se encuentran cuatro tubos de reacción independientes y posicionados verticalmente al centro de la cavidad. Cada uno de ellos trabaja en paralelo. Cada tubo de reacción está compuesto por dos tubos concéntricos. El tubo interior tiene 4 mm de diámetro interno y 12 mm de diámetro externo. El tubo externo tiene 18 mm de diámetro interno y 24 mm de diámetro externo. Por el tubo interno se alimenta una mezcla de metano – argón para luego fluir por el espacio anular que se forma con el tubo externo. La longitud total del tubo es de 380 mm: 178 mm se calientan en la zona de la cavidad que está directamente expuesto al flujo radiativo, en tanto que el resto del tubo pasa a través de una capa de aislamiento. Esta capa aislada está compuesta por 3 materiales diferentes: felpa de grafito ($e_g = 0.05m$) fibra cerámica refractaria ($e_f = 0.05m$) y aislamiento microporoso de zircona-sílice y óxido de calcio ($e_a = 0.05m$). Una ventana transparente cubre la entrada de la cavidad, la cual ayuda a crear una atmósfera inerte al interior, de suerte de evitar la oxidación del grafito. Tanto la radiación solar directa incidente en la cavidad y la radiación infrarroja emitida por las paredes calientes del interior de la cavidad, ayudan a calentar el as de tubos reactivos. Para fines de la simulación, se consideró que dentro de la cavidad solo hay un tubo de reacción, lo cual permite estudiar los fenómenos que ocurren en su interior. Para los experimentos computacionales se utilizó una escala de entre 7 a 15 kW para poder tener el equivalente de una densidad flujo incidente en el intervalo de 2 – 4 MW/m².

3. Descripción del Modelo

Las ecuaciones diferenciales de transporte que constituyen el modelo matemático a resolver son:

$$\text{Cantidad de movimiento} \quad 0 = -\nabla p_\gamma + \rho_\gamma \mathbf{g} + \mu_\gamma \nabla^2 \mathbf{v}_\gamma, \quad \text{en la fase-}\gamma \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Transferencia de calor} \quad \rho_\gamma c_{p\gamma} \mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla T_\gamma &= k_\gamma \nabla^2 T_\gamma, & \text{en la fase-}\gamma \\ 0 &= k_\kappa \nabla^2 T_\kappa, & \text{en la fase-}\kappa \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{Transferencia de masa} \quad \mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla c_{A\gamma} = \mathcal{D}_\gamma \nabla^2 c_{A\gamma} - R_{A\gamma}, \quad \text{en la fase-}\gamma \quad (3)$$

En las ecuaciones anteriores, la fase- γ representa la fase gaseosa, mientras que la fase- κ se refiere a la fase sólida en el reactor y el subíndice A denota al metano. Cabe mencionar que en la Ec. (1) se ha supuesto que el fluido es incompresible y Newtoniano. Además, se ha restringido el análisis a condiciones de estado estacionario y se han considerado constantes todas las propiedades de transporte. Cabe mencionar que en la Ec. (2) se despreció el término de consumo de calor debida a la reacción química endotérmica; esto se hizo debido a que el orden de magnitud de este término resultó despreciable respecto a los términos de convección y conducción de calor. En la Ec. (3), se supuso que el metano se encuentra formando una solución diluida con el argón, lo que permite usar la ley de Fick y la velocidad del fluido. En esta misma expresión, $R_{A\gamma}$ representa la tasa de reacción (mol/m³s), la cual está dada por

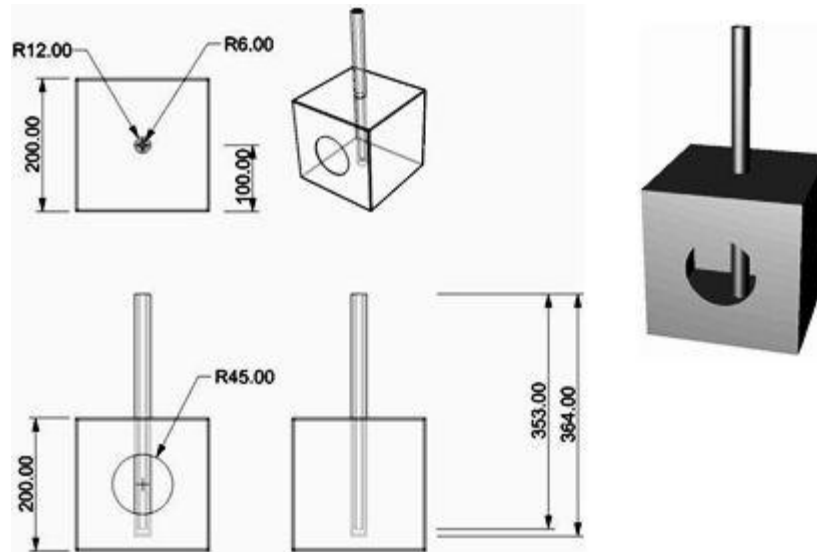


Figura 1. Esquema del reactor solar.

$$R_{A\gamma} = A \exp\left(-\frac{E_A}{R_g T}\right) c_{A\gamma} \quad (4)$$

donde A es el factor pre-exponencial ($6.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$); E_A es la energía de activación (370 kJ/mol K) y R_g es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol K). De esta forma, las ecuaciones de transporte de calor están únicamente acopladas (en la fase- γ) con las ecuaciones de transferencia de cantidad de movimiento, mientras que la ecuación de transferencia de masa [Ec. (3)] está acoplada a las Ecs. (1) y (2) a través de los términos convectivos y de reacción, respectivamente.

Las Ecs. (1)-(3) están sujetas a las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{en } A_i, \quad p_\gamma = 1095.3 \text{ Pa}, \quad c_{A\gamma} = 40 \text{ mol/m}^3, \quad T_\gamma = 298\text{K} \quad (5)$$

$$\text{en } A_o, \quad p_\gamma = 958 \text{ Pa}, \quad \mathbf{n} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_\gamma \nabla T_\gamma = 0 \quad (6)$$

$$\text{en } A_w, \quad \mathbf{v}_\gamma = 0 \text{ m/s}, \quad \mathbf{n} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_\gamma \nabla T_\gamma = \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_k \nabla T_k \quad (7)$$

$$\text{en } A_{OT}, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_\gamma \nabla T_\gamma = 0 \quad (8)$$

$$\text{en } A_{OB}, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_\gamma \nabla T_\gamma = Q_0 \quad (9)$$

donde A_i , A_o y A_w representan las áreas a la entrada del tubo central del reactor, a la salida del reactor y el área en contacto con las paredes de grafito internas, respectivamente. Por otro lado, de acuerdo a la Ec. (8), en el área del reactor fuera de la cámara oscura, A_{OT} , se supone que el sistema se encuentra aislado. Por último, en el área del reactor dentro de la cámara oscura, A_{OB} , se considera que el sistema está expuesto a un flux de calor constante, Q_0 . Esto permite excluir del análisis la transferencia de calor dentro de la cámara oscura y centrar las simulaciones en el reactor solar. Más aún, para reducir la

Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

4 al 7 de Mayo de 2010, Huatulco Oaxaca

dimensión del sistema se supone simetría axial en todo el sistema, de manera que las simulaciones se llevaron a cabo en un sistema bidimensional.

4. Resultados y discusión.

Para resolver las ecuaciones de transporte descritas en la sección anterior se utilizó el resolvidor comercial de elemento finito Comsol Multiphysics 3.5a empleando refinamientos adaptivos de malla para garantizar la precisión de los resultados numéricos. En la Fig. 2 se presenta un ejemplo de los perfiles de concentración, velocidad y temperatura tomando $Q_0 = 10^4 \text{ W/m}^2$. Los resultados de la Fig. 2 muestran que existe una región de tipo capa límite en el fondo del reactor solar, el cual es el lugar donde ocurren los cambios más drásticos de temperatura, velocidad y concentración. Como es de esperarse, en el fondo de la cámara de reacción, la concentración de metano es prácticamente cero debido a las altas temperaturas alcanzadas.

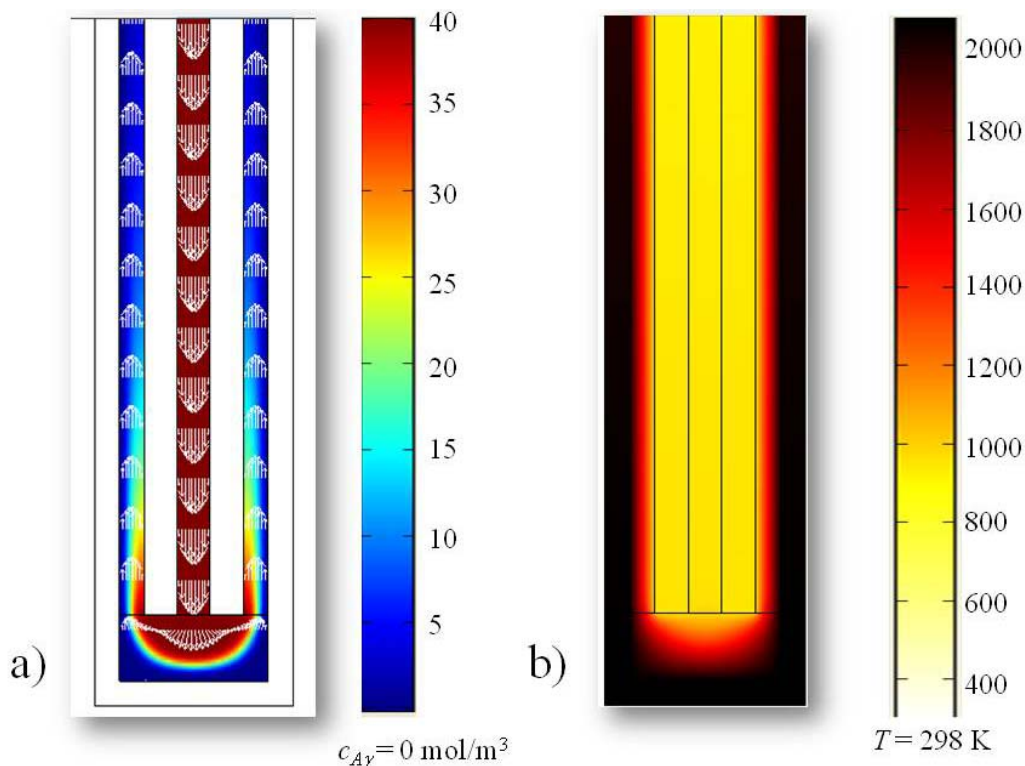


Fig. 2: a) Perfiles de concentración y velocidad y b) Perfiles de temperatura en el reactor solar.

De acuerdo a las ecuaciones de transporte presentadas en la sección anterior, al especificar concentración a la entrada del sistema, así como la diferencia de presión de entrada y salida, el único grado de libertad para las simulaciones es el flux de calor, Q_0 , que la cámara obscura proporciona al reactor. Por esta razón, en la Fig. 3 se presentan los perfiles de concentración y temperatura, promediados en la sección transversal de la sección de salida, en función Q_0 a lo largo del sistema. Para

Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

4 al 7 de Mayo de 2010, Huatulco Oaxaca

estas simulaciones se consideró $Q_0 \in [7000, 15000]$ W/m², lo que da lugar a temperaturas máximas entre 1250 y 2375 K en la base del sistema (Fig. 3b).

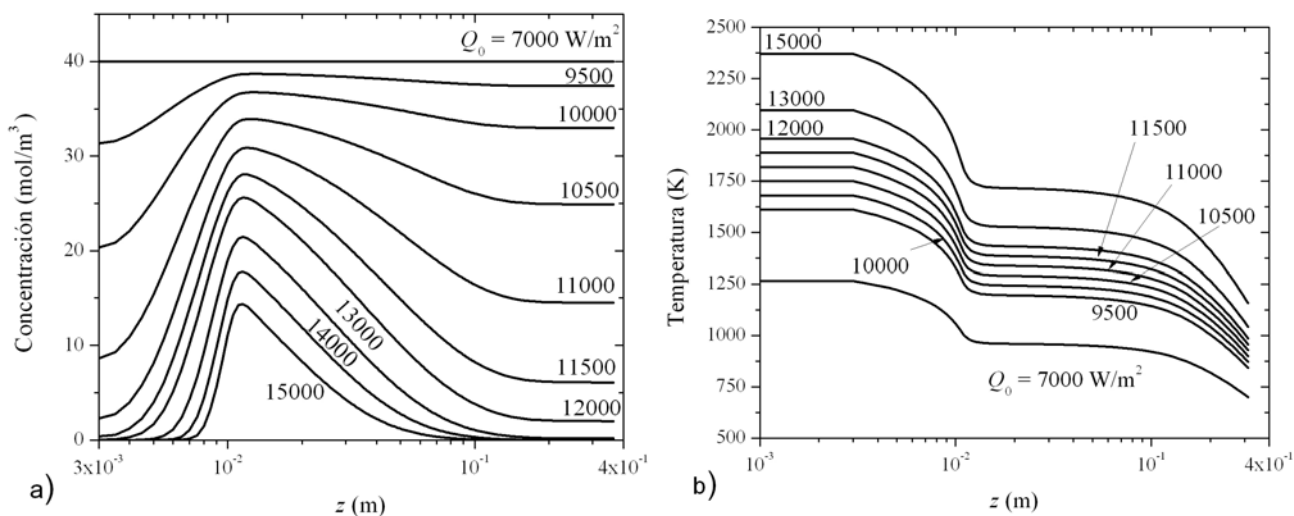


Fig. 3: a) Perfiles de concentración y b) perfiles de temperatura en el reactor solar como función de Q_0 .

Respecto a los resultados en la Fig. 3, se presentan las siguientes observaciones:

- La temperatura presenta un decremento escalonado a lo largo del reactor. En la sección comprendida entre la interfase con la cámara oscura y hasta el final de la cámara de reacción (es decir, $z \in [10^{-3}, 10^{-2}]$ m) tiene lugar la primera disminución drástica de la temperatura. Más adelante, en la sección que va del final de la cámara de reacción hasta la salida del sistema, se da la segunda reducción de temperatura. Como es de esperarse, cuando el flux suministrado es mayor, los decrementos de temperatura también lo son.
- Si el flux de calor no es lo suficientemente alto ($Q_0 \leq 7000$ W/m²), la temperatura del sistema es inferior a los 1500 K y por tanto el metano no alcanza a disociarse en carbón e hidrógeno y el perfil de concentración es lineal. Para valores mayores del flux de calor, el cracking del metano se ve favorecido, principalmente en la cámara de reacción; que es el lugar donde se alcanzan las más altas temperaturas.
- Más allá de esta zona, tiene lugar un fenómeno de competencia entre el transporte de masa y la reacción química, el cual se manifiesta como una meseta en los perfiles de concentración en $z = 10^{-2}$ m. Esto se debe a que en esta zona se dan cambios bruscos en los perfiles de velocidad que, en algunos casos, favorecen el transporte convectivo de masa a pesar de las altas temperaturas para el cracking.
- Una vez superada esta zona de transición, el transporte de masa puede ser despreciable respecto a la reacción química siempre que la temperatura en los tubos de salida sea suficientemente alta (es decir, $T_\gamma \geq 1500$ K). Si este no es el caso, entonces el rendimiento de reacción disminuye y el metano alcanza a salir del sistema a pesar de tener temperaturas arriba de 1500 K en la cámara de reacción.

5. Conclusiones

En este trabajo se llevaron a cabo simulaciones numéricas de las ecuaciones de transporte de cantidad de movimiento, calor y masa que gobiernan el cracking de metano en un reactor solar. Los resultados claramente muestran la existencia de una zona de reacción ubicada al fondo del reactor solar donde la concentración del metano se reduce drásticamente cuando la temperatura es mayor o igual a 1500 K. Por otro lado, los resultados muestran que para fluxes de calor de entrada superiores a 10000 W/m^2 , se presenta una meseta en los perfiles de concentración a la salida del reactor. Este comportamiento está directamente relacionado con la competencia entre los procesos de transporte de masa (por convección y difusión) y de reacción no isotérmica. Cabe remarcar que en la zona donde ocurre esta meseta coincide con el lugar donde se intersecan los dos decrementos de temperatura del sistema. Se encontró además que el conseguir temperaturas superiores a 1500 K en la cámara de reacción no garantiza una conversión total de metano debido a las condiciones de flujo. Sin embargo, cuando la cámara de reacción se encuentra a temperaturas superiores a 2000 K ($Q_0 \geq 13000 \text{ W/m}^2$), la eficiencia del reactor es prácticamente del 100%.

Los resultados de este trabajo pueden servir en actividades de diseño y control de reactores solares para el cracking de hidrocarburos ligeros. En este trabajo se consideró como único grado de libertad el flux de calor suministrado al reactor por la cámara oscura. Sin embargo, es posible analizar los cambios en los resultados para diferentes flujos de alimentación. Más aún, el flux de calor de entrada en la frontera externa del sistema se consideró constante, la cual es una suposición que puede ser fuerte si la cámara oscura no alcanza temperaturas suficientemente altas. En estos casos es recomendable extender el dominio del sistema para incluir esta cámara y así considerar los cambios espaciales del flux de alimentación. Los resultados de estos análisis se presentarán en un trabajo futuro.

Referencias

1. Epstein, M., Spiewak, I., Funken, K., Ortner, J. (1994) Review of the technology for solar gasification of carbonaceous materials. *Proceedings of the ASME-JSES-JSME International Solar Energy Conference*; San Francisco California, CA, USA; 27 – 30 march, pages 79 – 91.
2. Muradov NZ. (1993) How to produce hydrogen from fossil fuels without carbon dioxide emission. *Int J Hydrogen Energy* 18, 211–5.
3. Fulcheri L, Schwob Y. (1995). From methane to hydrogen, carbon and water. *International Journal of Hydrogen Energy* 20(3), 197–202.
4. Steinberg M. (1999). Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. *International Journal of Hydrogen Energy* 24, 771–7.
5. Agrafiotis C., Pagkoura C., Lorenzou S., Kostoglou M., Konstyopoulos G. (2007). Hydrogen production in solar reactors. *Catalysis Today* 127, 265-277.
6. Abanades, S., Flamant, G. (2005). Production of hydrogen by thermal methane splitting in a nozzle-type laboratory-scale solar reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 843 – 853.
7. Rodat, S., Abanades, S., Coulié, J., Flamant, G., (2009). Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor. *Chemical Engineering Journal* 146, 120 – 127.
8. Rodat, S., Abanades, S., J., Flamant, G. (2010). Experimental evaluation of indirect heating tubular reactors for solar methane pyrolysis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8, article 25.