

## ESTUDIO TÉRMICO DE UN REACTOR DE METAL LÍQUIDO PARA PIRÓLISIS DE METANO CON APORTE ENERGÉTICO SOLAR

Ángel Martínez-Rodríguez\*, Alberto Abánades\*

\* Departamento de Ingeniería Energética-Termotecnia, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, C/ José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid, España, Tel: +34 91 0677195; angel.martinez.rodriguez@upm.es; abanades@etsii.upm.es

### RESUMEN

El reto de la descarbonización de la sociedad y la lucha contra el cambio climático requiere el desarrollo de tecnologías disruptivas, entre las que se cuentan muchas de las relacionadas con la economía del hidrógeno. La disponibilidad de un sistema de generación de hidrógeno sin emisiones de CO<sub>2</sub> o la implementación de sistemas Power-to-Gas pueden jugar un papel primordial en la transición energética, así como para la integración de los hidrocarburos y el CO<sub>2</sub> en la economía circular. El Hidrógeno es un componente clave para desarrollar un sistema energético limpio y sostenible, aunque es necesario que su producción sea viable económicamente y responsable medioambientalmente. La pirólisis de metano es una reacción endotérmica, que requiere un aporte de energía, que puede ser en forma térmica o eléctrica. La posibilidad de integrar la energía solar como aporte energético es clave para la sostenibilidad de este proceso. Se están desarrollando nuevos conceptos de reactores para procesos de alta temperatura basados en el uso de metales líquidos, que son capaces de permanecer en estado líquido más allá de 1500 °C. En esta comunicación se mostrarán el diseño conceptual y el análisis térmico de un reactor de pirólisis de metano en un baño de metal líquido (Sn) con burbujeo de metano, energizado por energía solar concentrada. Se determinarán los perfiles energéticos (flujos de calor y temperaturas) de la pared del reactor utilizando un software de simulación CFD (Computational Fluid Dynamics), basado en ANSYS Fluent, acoplado a FreeCAD como software para la creación del boceto y geometría del reactor. También se calcularán otros parámetros para el diseño experimental.

**PALABRAS CLAVE:** Cracking de metano, Energía Solar, Análisis térmico, Producción de hidrógeno, Mecánica de fluidos computacional, Metal líquido

### ABSTRACT

The global challenge of decarbonizing and combating climate change requires the development of disruptive technologies, including many of those associated with the hydrogen economy. The development of a CO<sub>2</sub>-free hydrogen generation system or the implementation of Power-to-Gas systems can play a significant role in the energy transition, as well as for the integration of hydrocarbons and CO<sub>2</sub> into the circular economy. Hydrogen is a key component in developing a clean and sustainable energy system, but its production needs to be economically viable and environmentally responsible. Methane pyrolysis is an endothermic reaction, which requires an energy input, either in thermal or electrical form. The possibility of integrating solar energy as an energy input is essential for the sustainability of this process. New reactor concepts are being developed for high-temperature processes based on the use of liquid metals, which are able to stay in a liquid state beyond 1500 °C. This paper will show the conceptual design and thermal analysis of a liquid metal (Sn) methane pyrolysis reactor with methane bubbling, driven by concentrated solar energy. The energy profiles (heat fluxes and temperatures) of the reactor wall will be determined using Computational Fluid Dynamics (CFD) simulation software, based on ANSYS Fluent, coupled to FreeCAD as the software for the creation of the reactor sketch and geometry. Other parameters for the experimental design will also be calculated.

**KEYWORDS:** Methane pyrolysis, Solar Energy, Thermal Analysis, Hydrogen Production, Computational Fluid Dynamic, Liquid metal

## INTRODUCCIÓN

La dependencia de combustibles fósiles como gas natural, carbón o petróleo para satisfacer la demanda energética del planeta, así como para su uso en combustibles en las últimas décadas, es tan evidente como problemático. Su uso ha supuesto un impacto negativo, desde un aspecto ambiental, debido a la emisión de gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) derivados de su combustión, y siendo responsables directos del cambio climático (Crippa et al., 2019). Además una dependencia como la presente de este tipo de materia prima, llevará tarde o temprano a su escasez, lo que sumado al problema medio ambiental, lleva a la búsqueda de una transición energética basada en nuevos procesos y tecnologías capaces de generar una energía más limpia y sostenible (Faye et al., 2022).

Se han centrado investigaciones en numerosos campos de estudios de recursos sostenibles como eólica, solar, o biomasa, sin embargo, todas ellas presentan determinadas limitaciones para su implantación actualmente, por lo que la producción de hidrógeno como ruta de transición cobra gran importancia. El hidrógeno actúa como vector energético (como la electricidad) para el almacenamiento de energía y ofrece la posibilidad de usarse como combustible. Otras características como ser el compuesto más simple y abundante del planeta, y tener como principal residuo el agua, lo llevan a ser muy atractivo. Sin embargo, no existe aislado en la Naturaleza y hay que producirlo a partir de compuestos hidrogenados. Por ello, numerosos estudios se están centrando en encontrar una fuente de bajo coste y que sea respetuosa con el medio ambiente (Bartels et al., 2010). Actualmente, la gran mayoría de la producción de hidrógeno depende de combustibles fósiles como el carbón y el gas natural, empleándose procesos de descarbonización como rutas de producción de hidrógeno más comunes. Para conseguir que estos procesos terminen ofreciendo un efecto positivo en cuanto a la emisión de gases de efecto invernadero, debe eliminarse permanentemente el producto que contiene carbón ( $\text{CO}_2$  o partículas sólidas de carbón), o bien emplearse en otros procesos. La tecnología más desarrollada en cuanto a técnica y comercialización es el Reformado de Gas Natural, sin embargo existen otras técnicas con gran potencial como la Pirólisis de Gas Natural, que se encuentra en una fase de desarrollo más primaria (Schneider et al., 2020).

La Pirólisis de Metano o 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 ( $> 1000$  °C), por lo que la búsqueda de un aporte energético sostenible y eficiente es de gran importancia para su desarrollo industrial (energía solar). Por otro lado, presenta una serie de beneficios respecto a otras técnicas de descarbonización como el operar en ausencia de agua y oxígeno, ser un proceso muy simple sin emisiones de gases de efecto invernadero, y la flexibilidad de trabajar con distintos combustibles.

En la búsqueda de medios de reacción y medios de transferir el calor de forma eficiente al metano en el seno del reactor, se encuentran entre otros los metales líquidos. Este tipo de compuestos, ya empleados hace décadas en reactores nucleares, presentan propiedades como alta conductividad y difusividad térmica, y un rango muy amplio de temperaturas de trabajo estable, lo que facilita su escalabilidad industrial (Daeneke et al., 2018). El estaño, entre otros, es estable en un rango de 232-2602 °C, permitiendo darse la reacción de pirólisis de metano en su seno.

El objetivo de este estudio es realizar un diseño conceptual de un reactor de pirólisis de metano en un baño de metal líquido (Sn). Se obtendrán resultados térmicos (flujos de calor y temperaturas) de la pared del reactor utilizando un software de simulación CFD (Computational Fluid Dynamics), basado en ANSYS Fluent, acoplado a FreeCAD como software para la creación del boceto y geometría del reactor. También se calcularán otros parámetros para el diseño experimental.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de este trabajo se han empleado diferentes programas informáticos. En primer lugar se empleó un software de diseño en 3D de libre acceso, para la creación del boceto virtual del reactor. Este programa se llama "FreeCAD", y se puede definir como un modelador 3D paramétrico de código abierto hecho principalmente para diseñar objetos de la vida real de cualquier tamaño (FreeCAD Team, 2020).

El método de trabajo se basa en la creación de un diseño en 3D con gran cantidad de detalles, para posteriormente intentar simplificar este diseño a una geometría en 3D lo más simple posible como puede ser un cilindro o un prisma hexagonal entre otros tipos, como representación de la zona de reacción del reactor. Con ello se reducirá la complejidad de la simulación para continuar con su estudio, evitando la posibilidad de errores futuros derivados de la geometría o el mallado.

La geometría seleccionada para este estudio se muestra en la Fig. 1. Este reactor presenta una forma de corona circular, debido a que en la zona interior se permite que la radiación solar incida de forma vertical, concentrando el calor en el interior para el aporte energético necesario para el proceso de reacción. Por otro lado, el funcionamiento

del reactor consistiría en diferentes inyectores situados en la base del reactor por donde se iría introduciendo metano en forma de burbujas que ascenderían a través de un seno de metal líquido (estaño), en cuyo interior tendría lugar la reacción de la ruptura del enlace de metano en hidrógeno y carbón sólido, situándose una rejilla en la zona superior del reactor que impediría el escape de estaño y del lecho empacado, y a su vez en ella quedarían depositadas las partículas sólidas de carbón para su extracción de forma continua a través de un mecanismo específico.

La Fig. 1 además de mostrar el boceto 3D simplificado del reactor final (A), también indica cómo ha sido simplificada aún más esta geometría en dos pasos. En un primer paso (B), la geometría 3D pasa a ser 2D, de tal manera que realizando un corte figurativo en la zona intermedia del reactor se quedaría la geometría indicada, con dos zonas de reacción en los extremos y una zona denominada de radiación en la zona interior. Las salidas se encontrarían en la zona superior y habría un inyector de metano en cada una de las bases de las zonas de reacción. Finalmente se simplifica aún más este reactor dejando únicamente una zona de reacción y eliminando la zona de radiación, indicándose posteriormente en la simulación que el aporte de energía se realiza directamente a través de las paredes del reactor. Las dimensiones de este último reactor se han concretado para un reactor de 1 metro de altura, 120 mm de ancho y un inyector de 5 mm de diámetro.

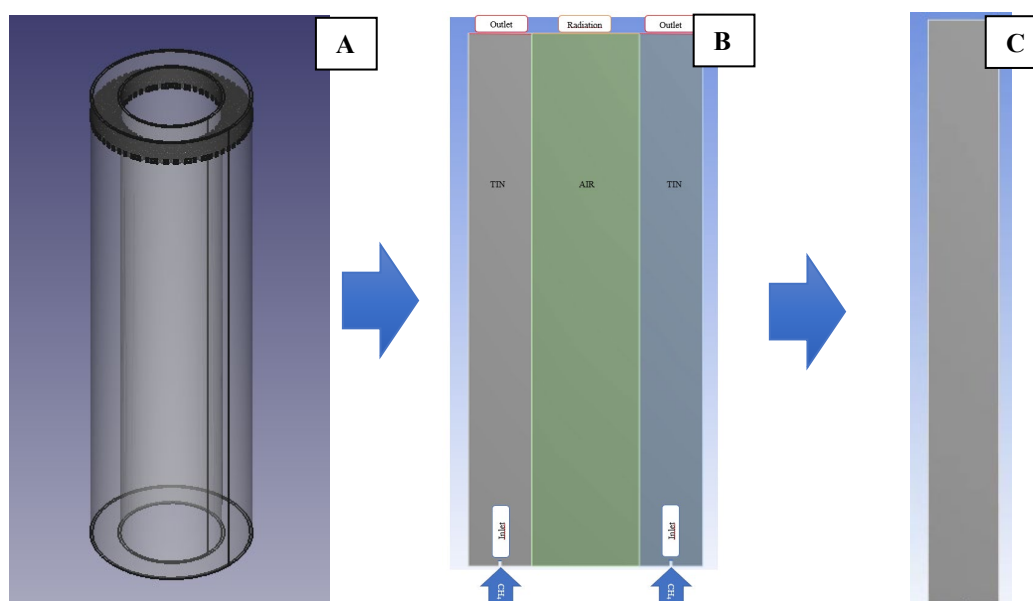


Fig. 1. Diseño del reactor de metal líquido con FreeCAD (A). Diseño de la geometría del reactor para Ansys FLUENT en 2D (B). Simplificación final de la geometría para Ansys FLUENT (C).

Finalmente, los análisis térmicos y fluidodinámicos de este estudio se realizaron con Ansys FLUENT, es un software líder en CFD (*Computational Fluid Dynamics*) que se utiliza particularmente para el modelado de flujo de fluidos y transferencia de calor (ANSYS, 2021). Este programa permite simular con gran exactitud problemas como el que se quiere afrontar, a través de la configuración ordenada y correcta de diferentes parámetros dentro de su plataforma de trabajo. Para ello se consideraron 3 puntos de inflexión a desarrollar dentro del “solver” de FLUENT. La complejidad de este estudio se sitúa en integrar en Ansys FLUENT, un nuevo material inexistente en su librería como es el estaño líquido, implementar una operación multifásica, con el propio estaño y los elementos de la reacción (metano, hidrógeno y carbón sólido), y por último la integración de la reacción a lo largo del proceso.

En la Tabla 1 se recopilan algunos de los parámetros que se fijaron para la simulación del proceso en el medio de trabajo de Ansys FLUENT, añadiendo una zona energética de radiación, la parte de la turbulencia, y las ya nombradas multifase y reacción. Este proceso de simulación se ha realizado en transitorio y el método de solución empleado es “PISO”.

La reacción, debido al aumento de la complejidad y la incapacidad de obtener resultados coherentes se sustituyó su introducción directa en el programa, por su introducción a través de unos cálculos previos con un software de simulación de procesos químicos de código abierto (DWSIM) válido para Windows, Linux y macOS (Medeiros, 2019). Con este programa se realizó una simulación de efecto del tiempo y la temperatura en la composición de los elementos de reacción en la corriente de salida del reactor, simulando el efecto de la reacción a través de su cinética a lo largo de la longitud del reactor. La reacción química se ha introducido en el programa basándose en parámetros cinéticos (factor pre-exponencial y energía de activación) que se han evaluado en trabajos anteriores ( $k_0=5,42E^{-13}$  1/s y  $E_a=379,313$  kJ/mol).

Tabla 1. Parámetros y modelos empleados en el CFD realizado con Ansys FLUENT.

<b>Parameters</b>		
<b>Multiphase Model</b>	<i>Volume of Fluid</i>	<i>Implicit Implicit Body Force</i>
	<i>Number of Eulerian Phases</i>	<i>2</i>
<b>Viscous Model</b>	<i>Model</i>	<i>k-epsilon</i>
	<i>k-epsilon model</i>	<i>Realizable</i>
	<i>Near-Wall Treatment</i>	<i>Standard Wall Functions</i>
<b>Radiation Model</b>	<i>Model</i>	<i>Discrete Ordinates (DO)</i>

Además, se han introducido diferentes condiciones de contorno para la simulación. Las más importantes se muestran en la Tabla 2. Principalmente: condiciones de entrada, salida, pared del reactor y radiación. Además, se han establecido condiciones de inicialización, que también figuran en la Tabla 2.

Table 2. Condiciones de contorno e inicialización fijados en Ansys FLUENT.

<b>Boundary Conditions</b>			<b>Initialization Conditions</b>	
<b>Inlet</b>	<i>Model</i>	<i>Velocity-Inlet</i>	<i>Temperature (K)</i>	<i>1473.15</i>
	<i>Temperature (K)</i>	<i>873</i>	<i>Mole Fraction CH<sub>4</sub></i>	<i>0</i>
	<i>Velocity (m/s)</i>	<i>1</i>	<i>Mole Fraction TIN</i>	<i>1</i>
	<i>Radiation</i>	<i>Opaque</i>	<i>Velocity (m/s)</i>	<i>0</i>
<b>Outlet</b>	<i>Model</i>	<i>Pressure-Outlet</i>		
	<i>Temperature (K)</i>	<i>1473.15</i>		
<b>Bottom</b>	<i>Model</i>	<i>Wall</i>		
<b>Radiation/Wall</b>	<i>Model</i>	<i>Wall</i>		
	<i>Radiation</i>	<i>Semi-Transparent</i>		

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez fijadas las variables de trabajo del software en relación con el caso de estudio, se procedió a su inicialización y se comenzó con la simulación hasta un número determinado de iteraciones. El resultado final no llegó a la convergencia final completa, pero se alcanzó un comportamiento de los parámetros a analizar (temperatura, fracciones volumétricas de los compuestos, velocidades) con una tendencia a priori estable, igual que se observó a través de la curva de residuos dibujada por el propio software según avanza la simulación. Con los resultados obtenidos hasta la presentación de este trabajo se han obtenido diferentes conclusiones que son detalladas a continuación.

### Análisis térmico

El aporte térmico se realizó a través del modelo de radiación incorporado en Ansys. El método de radiación introducido es “*Discrete Ordinates (DO)*”, en el que se introdujeron unos valores de flujo de radiación determinados para el volumen de este reactor y con el fin de alcanzar la temperatura de operación estimada para que tenga lugar la reacción química de pirólisis de metano (1173 °C). Como se puede apreciar en la Fig. 2 (B), la temperatura derivada de la radiación alcanza valores cercanos a 1830 K en prácticamente toda la zona del reactor de forma homogénea, no llegándose a estos valores, en las zonas de salida y de entrada al situarse más lejanos de la zona más próxima a la incidencia del aporte energético derivado de la radiación solar. En el caso de valores más bajos en la zona del inyector, se debe a que el metano se introduce a unos 873 K, para evitar una formación de carbono en esta zona donde podría producirse un taponamiento del inyector y por tanto una interrupción del proceso continuo.

Por otro lado, en la Fig. 2 (A), se muestra cual es la temperatura real global que se alcanza en el reactor. Está temperatura, considera tanto el calor aportado por la radiación como el extraído durante la fase de reacción química en la pirólisis del metano, como el comportamiento térmico derivado de los materiales involucrados en el proceso. En este caso se pueden apreciar como por un lado, la temperatura no se comporta de forma homogénea en todo el reactor debido esencialmente a que el flujo de las corrientes de reacción tienden a desplazarse a una de las paredes del reactor por razones físicas derivadas del régimen turbulento que supone el avance de los gases de la reacción en un compuesto como es el estaño líquido, donde el estaño presenta una densidad mayor que la de los gases y una gran viscosidad que aumenta su tiempo de residencia en su seno al ralentizar su ascensión hacia la parte superior. Este comportamiento se observa de igual modo en la Fig. 4 (análisis fluidodinámico), donde se muestra la fracción volumétrica de la corriente de compuestos de reacción. Por otro lado, en cuanto al análisis térmico, se observa como la temperatura en la zona superior (Fig. 3) y en gran parte del reactor por la zona contraria a donde se ha desplazado

la reacción, llega a valores ideales para los fijados para realizar la pirólisis (1173 K), alcanzándose los valores más altos en la zona superior (salida) del reactor, facilitando la operación en continuo del proceso.

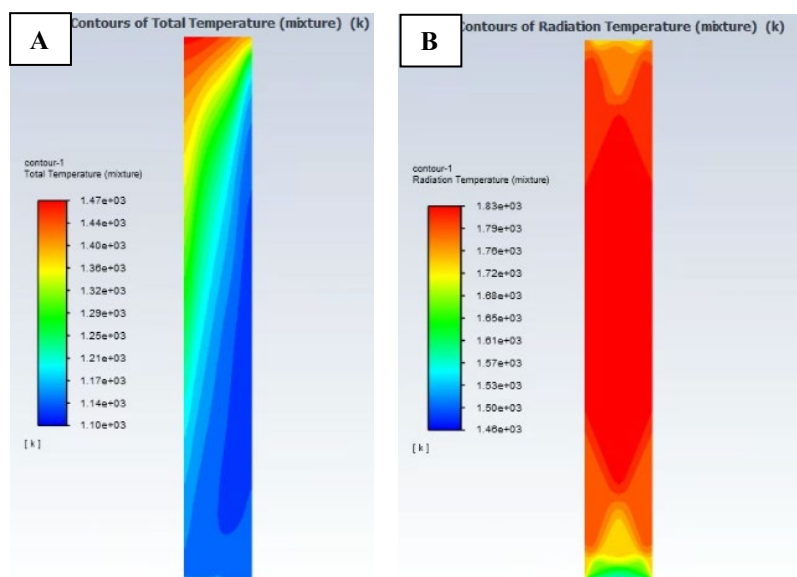


Fig. 2. Evolución del perfil de temperaturas en el reactor tras X iteraciones. Temperatura general reactor (A) y temperatura derivada de la radiación (B).

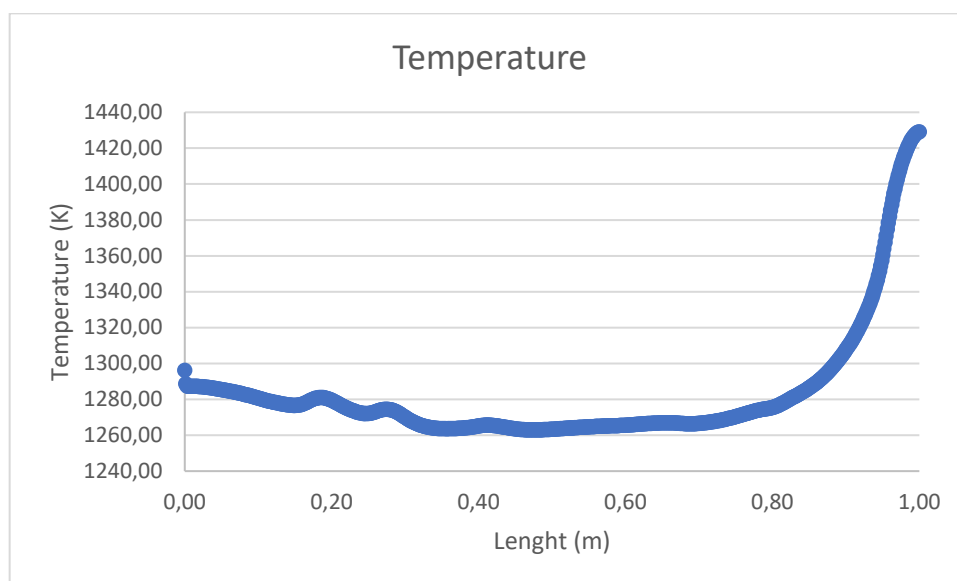
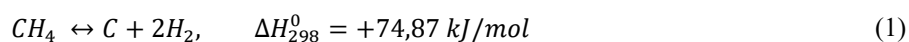


Fig. 3. Perfil de temperatura a lo largo del reactor (Eje de coordenadas Y).

### Análisis fluidodinámico

Para el comportamiento fluidodinámico de este proceso se ha considerado la reacción de pirólisis del metano (1).



También se han aplicado los parámetros y modelos indicados en la Tabla 1 del apartado de *Materiales y Métodos*. Para simular el comportamiento de esta reacción se descartó la introducción directa del formato de reacción que proporciona Ansys FLUENT en su propia interfaz, este hecho se consideró esencialmente por experiencias previas donde la interacción entre el modelo multifase con metal líquido, más la reacción, llevaba directamente a inconsistencias y por tanto a errores en la convergencia de la simulación. Por esta razón se aplicó el procedimiento descrito con anterioridad en este documento donde la conversión del metano junto con las propiedades de los compuestos resultantes de la reacción se determinó de forma externa para intentar reproducir el comportamiento de la reacción sin la necesidad de su introducción en el modelo de cálculo, con el fin de simplificar la simulación global del proceso en Ansys FLUENT.

La Fig. 4 muestra por una parte la evolución de la fracción volumétrica de la corriente de reacción (llamada *methane*) (A). Por otra parte, muestra la evolución de la velocidad de la mezcla en general de compuestos a lo largo del reactor (B). En la primera se ha descrito como la corriente de entrada inicialmente asciende de forma continua y equidistante respecto a las paredes de los reactores por la parte central del reactor, para posteriormente tender a desviarse hacia una de las paredes donde se da el aporte energético, debido como se indicó antes, a un aspecto físico derivado de su comportamiento turbulento por sus propiedades fluidodinámicas (estaño-CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/C). Por otro lado, la velocidad indica la turbulencia general que se produce dentro del reactor siendo esta velocidad máxima de ascensión cercana a 0.3 m/s. Esta velocidad debería ser menor, para ello se deben investigar geometrías o tipos de relleno que ayuden a aumentar el tiempo de residencia del metano en el estaño líquido.

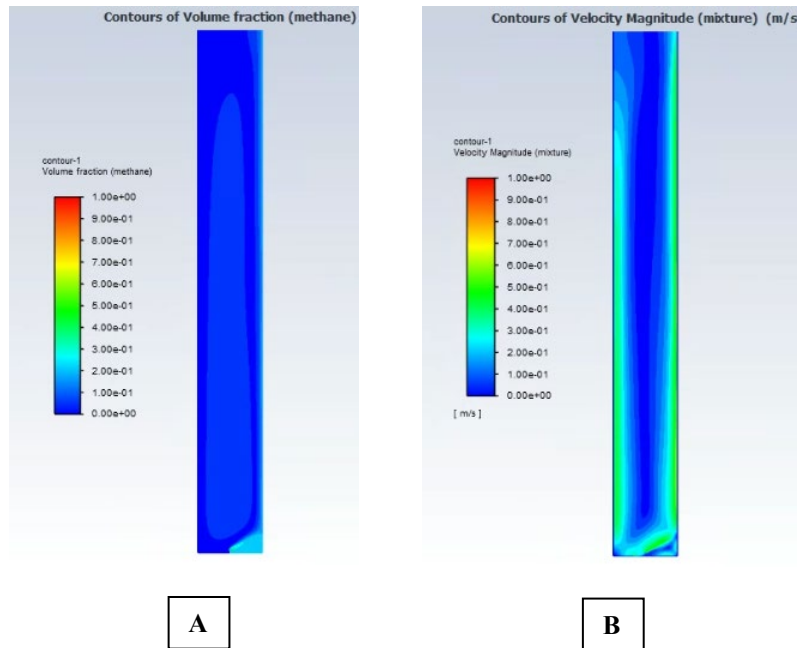


Fig. 4. Evolución del fracción volumétrica de la mezcla de compuestos de la reacción (A) y de la velocidad de la mezcla en el reactor (B).

## CONCLUSIONES

Se ha diseñado y simulado el comportamiento de un reactor de pirólisis 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 pirólisis, con el fin de obtener unos primeros datos y resultados con los que avanzar en el camino del desarrollo de este tipo de tecnología.

La simulación a pesar de no llegar a una convergencia completa ofrece unas primeras pinceladas de cómo se comportan los gases de reacción en el seno de estaño líquido y como se perfilan las temperaturas y los flujos de calor derivados del aporte energético solar por radiación.

El modelo debe ser mejorado con el fin de implementar la reacción química junto con la adición del modelo multifase, lo que supone un claro reto. Después de esta simulación, se pueden establecer nuevos objetivos, como una mayor complejidad de la entrada de energía mediante la simulación completa de los flujos de calor a través de la radiación solar. El estudio de la zona de reacción con mayor énfasis en la ampliación de la zona donde se produce la reacción. Estudiar la incorporación de este modelo en un sistema 3D. Y, por último, la incorporación de una zona porosa que disminuya el tiempo de residencia, y por tanto, aumente la transferencia de calor de las burbujas en el metal líquido.

## REFERENCIAS

ANSYS. (2021). *Ansys Fluent | Fluid Simulation Software*. Ansys. <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent>

Bartels, J. R., Pate, M. B., & Olson, N. K. (2010). An economic survey of hydrogen production from conventional

and alternative energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16), 8371–8384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.035>

Crippa, M., Oreggioni, G., D. G., Muntean, M., Schaaf, E., Lo Vullo, E., Solazzo, E., Monforti-Ferrario, F., Olivier, J. G. ., & Vignati, E. (2019). *Fossil CO2 and GHG emissions of all world countries - 2019 Report Publications Office of the EU*. JRC Science for Policy Report. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/71b9adf3-f3dc-11ea-991b-01aa75ed71a1/language-en%0Ahttps://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/9d09ccd1-e0dd-11e9-9c4e-01aa75ed71a1/language-en>

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>

Faye, O., Szpunar, J., & Eduok, U. (2022). A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(29), 13771–13802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.112>

FreeCAD Team. (2020). *FreeCAD: Your own 3D parametric modeler*. FreeCAD. <https://www.freecadweb.org/>  
Medeiros, D. (2019). *DWSIM Open Source Process Simulator*. <http://dwsim.inforside.com.br/wiki/index.php?title=DWSIM>

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>