



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

Estudio de micro-reactores para la
generación de gas de síntesis

Yanina Marianela Bruschi

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

Estudio de micro-reactores para la
generación de gas de síntesis

Yanina Marianela Bruschi

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito de la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas durante el período comprendido entre el 24 de agosto de 2010 y el 20 de febrero de 2014, bajo la dirección del Dr. Daniel Oscar Borio y la Dra. Marisa Noemí Pedernera.

Yanina Marianela Bruschi



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/....../..... , mereciendo la calificación de
.....(.....)

AGRADECIMIENTOS

A Marisa Pedernera y Daniel Borio por su valiosa tarea como directores, por sus enseñanzas y por sus consejos brindados durante el desarrollo de la presente Tesis. Además, por su compañerismo, solidaridad, paciencia y excelente disposición para ayudarme.

A Eduardo López, a quien debo una buena parte de esta Tesis, por transmitirme sus conocimientos y sabiduría, por responder mis inquietudes y por su entusiasmo a la hora de ayudarme.

A Susy Schbib por su buena predisposición a la hora de ayudarme y por ofrecer su ayuda antes que se la pida!

Quiero agradecer a todos mis compañeros y amigos del Grupo de Reactores y de Partículas (PLAPIQUI) por tantos buenos momentos compartidos, por la ayuda diaria y, por sobre todo, por hacer un grupo tan lindo de trabajo donde prevalece la solidaridad y el compañerismo: Verónica B., Juliana, Verónica R., Diego., Espi, Fer, Lau, Agus, Ivi, Andrés, Lore, Pepe, Naza, Consu, Marta y Edu.

A Belén, Jime, Vani, Tici, Ceci y Luz por los lindos momentos compartidos durante el transcurso de estos años.

A mis amigos y a toda la familia, por recorrer a mi lado esta etapa.

Además, quiero agradecer enormemente a mi esposo Alejandro, a mis hijos, a mis padres, a mi hermano y a mi abuela Ada, por su incondicional apoyo, por el amor y comprensión que me brindan permanentemente y porque de alguna u otra forma contribuyeron a la realización de esta Tesis.

A la Planta Piloto de Ingeniería Química y su personal, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y a la Universidad Nacional del Sur, por facilitarme los medios para llevar a cabo este trabajo de Tesis.

RESUMEN

En la presente tesis se estudia el comportamiento de un reactor estructurado de canales paralelos para llevar a cabo el proceso de reformado de etanol con vapor (ESR) para la generación de hidrógeno o gas de síntesis.

Se desarrolla un modelo unidimensional pseudohomogéneo en estado estacionario para la simulación del comportamiento del micro-reactor. Se propone un diseño del reactor donde una corriente de gases calientes provenientes de una cámara de combustión externa suministra el calor necesario a la reacción de reformado. Se analiza la influencia de diferentes tamaños de canales y variables operativas sobre la performance del micro-reactor operando bajo dos configuraciones de flujo diferentes: co-corriente y contra-corriente. Las variables analizadas afectan al suministro de calor y por lo tanto a la producción de H_2 .

En la búsqueda de un modelo más riguroso, se desarrolla un modelo unidimensional heterogéneo para el mismo diseño del reactor, en el cual se considera la conducción de calor axial a través de las paredes metálicas del micro-reformador. Se realiza un estudio comparativo de ambos modelos, pseudohomogéneo y heterogéneo, y se analiza nuevamente la influencia del tamaño del canal para el modelo heterogéneo sobre la producción de hidrógeno y el rendimiento a metano para ambos esquemas de flujo (co- y contra-corriente). Se verifica el impacto del espesor de la pared sobre el fenómeno de conducción de calor axial a través de la pared metálica.

Por último se propone una alternativa en la forma de suministrar el calor a las reacciones de reformado. La misma consiste en el acoplamiento térmico de reacciones exo- y endo-térmicas. En este diseño de reactor, por ciertos canales circula la corriente de proceso (ESR, reacción endotérmica) y por canales adyacentes se lleva a cabo la combustión de etanol (reacción exotérmica). Para la implementación del modelo matemático unidimensional heterogéneo, fue necesario realizar un estudio cinético de la reacción de combustión de etanol. Se estudia la influencia de la geometría de los canales y de distintas variables operativas sobre el comportamiento de ambas corrientes (ESR y combustión de etanol). Para completar el análisis del micro-reactor con acoplamiento de reacciones, se propone un diseño del sistema de reacción con precalentamiento de las alimentaciones aprovechando la energía de las corrientes de salida.

ABSTRACT

The present Thesis focuses on the study of a parallel-channels structured microreactor for hydrogen or synthesis gas production by ethanol steam reforming.

A steady state 1D pseudohomogeneous mathematical model is developed to simulate the microreactor behavior. A reactor design where a flue-gas stream from an external combustor provides the heat necessary for the reforming reaction is proposed. The microreactor performance as affected by the channel dimensions and the operative variables is studied for two different flow configurations: cocurrent and countercurrent schemes. The analyzed variables affect the heat supply and, consequently, the hydrogen production.

Aiming a more rigorous model for the reforming microreactor, a 1D heterogeneous model considering axial heat conduction through the solid wall is developed. A comparative study between both models, pseudohomogeneous and heterogeneous, is performed and the influence of the channel width over the hydrogen production and the methane yield is analyzed for this heterogeneous model and for both flow configurations (co- and countercurrent). The impact of the wall thickness over the axial heat conduction through the metallic wall is verified.

Finally, the coupling of exothermic and endothermic reactions is proposed as an alternative method to supply the heat necessary for the reforming reaction. In this design, the process stream (ESR, endothermic reaction) circulates for certain channels and ethanol combustion (exothermic reaction) is conducted in adjacent channels. A kinetic study of the ethanol catalytic combustion reaction was made in order to implement the 1D heterogeneous math model with thermally coupled reactions. The influence of the channel width and the different operative variables over the behavior of both streams (ESR and ethanol combustion) is studied. To complete the analysis of this microreactor design, the preheating of the feed streams recovering heat from the reactor outlet in external heat exchangers is studied.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción

1.1 Producción de hidrógeno y gas de síntesis	2
<i>1.1.1 Problema energético global</i>	2
<i>1.1.2 Importancia de la producción de hidrógeno y gas de síntesis</i>	3
<i>1.1.3 Producción de hidrógeno</i>	5
1.2 Reformado catalítico con vapor para la producción de hidrógeno y gas de síntesis	8
<i>1.2.1 Reformado de hidrocarburos livianos con vapor</i>	8
<i>1.2.2. Reformado de hidrocarburos líquidos con vapor</i>	9
<i>1.2.3. Reformado de alcoholes con vapor</i>	10
1.3 Bioetanol como un recurso renovable	11
<i>1.3.1Hidrógeno a partir de bioetanol</i>	11
<i>1.3.2 Termodinámica del reformado de etanol con vapor</i>	12
<i>1.3.3 Catalizadores para el reformado de etanol con vapor</i>	14
1.4 Reactores estructurados	14
1.5 Alcance de la Tesis	18
1.6 Organización general de la Tesis	19

Capítulo 2: Modelo Pseudohomogéneo

2.1 Introducción	22
2.2. Esquema del reactor	23
2.3. Modelo unidimensional homogéneo	26
<i>2.3.1 Hipótesis del modelo</i>	26
<i>2.3.2 Ecuaciones de balance</i>	26
<i>2.3.3 Modelo cinético</i>	29
<i>2.3.4 Condiciones de Borde</i>	30
<i>2.3.5 Solución numérica del modelo matemático planteado</i>	30

2.4 Resultados del modelo planteado	31
2.4.1 Caso base.....	31
2.4.2 Esquema a Co-corriente.....	34
2.4.2.1 Estudio del calor transferido desde el gas calefactor.....	34
2.4.2.2 Influencia del tamaño de canal.....	39
2.4.3 Esquema a Contra-corriente.....	44
2.5 Conclusiones	49

Capítulo 3: Modelo Heterogéneo

3.1 Introducción	52
3.2. Modelo unidimensional heterogéneo	52
3.2.1 Hipótesis del modelo.....	52
3.2.2 Ecuaciones de balance.....	53
3.2.3 Modelo cinético.....	56
3.2.4 Condiciones de Borde.....	57
3.2.5 Solución numérica del modelo matemático planteado.....	58
3.3 Resultados del modelo planteado	58
3.3.1 Comparación entre los modelos homogéneo y heterogéneo.....	59
3.3.2 Análisis de la configuración de flujo.....	63
3.3.3 Influencia del tamaño de canal.....	68
3.3.4 Flujo de calor axial en la pared.....	70
3.4 Conclusiones	73

Capítulo 4: Combustión de Etanol

4.1 Introducción	76
4.2. Trabajo experimental	77
4.2.1 Catalizador.....	77
4.2.2 Ensayos en reacción.....	79

4.3 Resultados del modelo planteado	82
4.3.1 <i>Modelo matemático</i>	82
4.3.2 <i>Ajuste de parámetros cinéticos</i>	85
4.3.3 <i>Análisis de los efectos difusionales externos</i>	87
4.4 Conclusiones	91

Capítulo 5: Acoplamiento de reacciones exo- y endo-térmicas

5.1 Introducción	94
5.2. Esquema del reactor	95
5.3. Modelo unidimensional homogéneo	96
5.3.1 <i>Hipótesis del modelo</i>	96
5.3.2 <i>Ecuaciones de balance</i>	97
5.3.3 <i>Modelo cinético</i>	100
5.3.4 <i>Condiciones de Borde</i>	101
5.3.5 <i>Solución numérica del modelo matemático planteado</i>	101
5.4 Resultados del modelo planteado	101
5.4.1 <i>Influencia del tamaño de canal sobre la performance del reactor</i>	102
5.4.2 <i>Curvas de encendido</i>	111
5.4.3 <i>Influencia del caudal del lado combustión</i>	119
5.4.4 <i>Influencia de la fracción de etanol del lado combustión</i>	123
5.4.5 <i>Pre calentamiento de las alimentaciones: Reactor autotérmico</i>	125
5.5 Conclusiones	130

Capítulo 6: Conclusiones generales y trabajos futuros	133
--	-----

Apéndice A

A.1 Capacidades caloríficas y calor de reacción	140
A.1.1 <i>Capacidades caloríficas</i>	140

<i>A.1.2 Calores de reacción</i>	141
A.2 Coeficientes de transferencia de calor	142
A.3 Coeficientes de transferencia de masa	143
A.4 Conductividad térmica del gas	143
A.5 Viscosidad del gas	145
A.6 Densidad del gas	146
A.7 Difusividades moleculares	146
NOMENCLATURA	149
BIBLIOGRAFIA	157

Capítulo 1

Introducción

1.1 Producción de hidrógeno y gas de síntesis.....	2
<i>1.1.1 Problema energético global.....</i>	2
<i>1.1.2 Importancia de la producción de hidrógeno y gas de síntesis.....</i>	3
<i>1.1.3 Producción de hidrógeno.....</i>	5
1.2 Reformado catalítico con vapor para la producción de hidrógeno y gas de síntesis.....	8
<i>1.2.1 Reformado de hidrocarburos livianos con vapor.....</i>	8
<i>1.2.2. Reformado de hidrocarburos líquidos con vapor.....</i>	9
<i>1.2.3. Reformado de alcoholes con vapor.....</i>	10
1.3 Bioetanol como un recurso renovable.....	11
<i>1.3.1Hidrógeno a partir de bioetanol.....</i>	11
<i>1.3.2 Termodinámica del reformado de etanol con vapor.....</i>	12
<i>1.3.3 Catalizadores para el reformado de etanol con vapor.....</i>	14
1.4 Reactores estructurados.....	14
1.5 Alcance de la Tesis.....	18
1.6 Organización general de la Tesis.....	19

1.1 Producción de hidrógeno y gas de síntesis

1.1.1 Problema energético global

Uno de los desafíos más importantes de este siglo es cubrir la demanda energética mundial, que sigue creciendo de manera sostenida, manteniendo el medioambiente limpio. Para satisfacer las necesidades energéticas se ha recurrido a los combustibles fósiles (petróleo y sus derivados, gas natural y carbón), pero no se los ha usado de la mejor manera, desde el punto de vista medioambiental y de eficiencia energética. Conforme al Reporte Internacional de Energía (Wei et al., 2010) actualmente alrededor del 86% de la demanda energética del mundo es cubierta con combustibles fósiles como petróleo, carbón y gas natural, en orden de importancia decreciente (Figura 1.1).

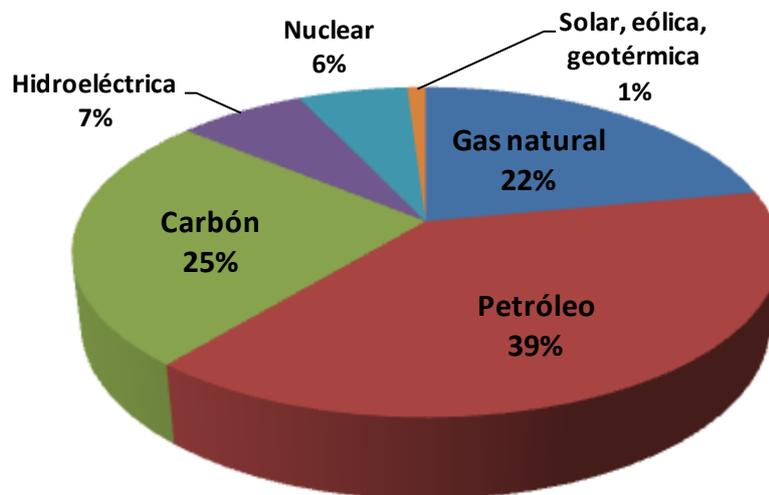


Figura 1.1. Distribución de los recursos energéticos a nivel mundial (Wei et al., 2010)

Si pretendemos dejar a las futuras generaciones un planeta habitable sin renunciar a satisfacer nuestras necesidades energéticas, se deben resolver algunos desafíos con vistas a una política de desarrollo sostenible. El primero de ellos es reducir el empleo de combustibles fósiles como fuente de energía. El segundo desafío es desarrollar tecnologías de captura de CO₂ para que sean aplicadas en los procesos que utilizan combustibles fósiles como materia prima. El tercero es producir energía a partir de fuentes renovables. Todo ello acoplado a la promoción de políticas enfocadas a la aplicación del ahorro energético, así como el aumento en la eficacia de los procesos energéticos (Laborde y González, 2010).

Las energías limpias y alternativas se han vuelto la mayor área de investigación mundial para el desarrollo de energías sustentables. Actualmente y para las fuentes estacionarias (viviendas, edificios, fábricas), las tecnologías asociadas a las energías renovables (solar, eólica, fotovoltaica, por citar algunas) están bastante avanzadas y aplicándose. El problema radica en las fuentes móviles y es aquí donde el hidrógeno cobra importancia para alimentar una pila de combustible tipo PEM.

1.1.2 Importancia de la producción de hidrógeno y gas de síntesis

Las investigaciones y desarrollos tecnológicos en la producción y purificación de H_2 y en la obtención de gas de síntesis (mezcla de H_2 , CO y CO_2) poseen un gran potencial en el camino de alcanzar tres principales desafíos en el área de energía: (a) suministrar combustibles más limpios, (b) incrementar la eficiencia en la utilización de energía para la producción de combustibles y electricidad y (c) eliminar contaminantes en el uso final del sistema (Song, 2010).

El hidrógeno es considerado el combustible más prometedor del futuro debido a su gran capacidad para reducir la emisión de contaminantes al medio ambiente, y por su alta densidad energética másica (121000 kJ/kg) en comparación con el gas natural o las naftas (Alves et al., 2013). Sin embargo el H_2 tiene una baja densidad energética en base volumétrica (10.37 MJ/Nm³) con lo cual se requerirán tanques de almacenamiento grandes o bien su almacenamiento en otro estado.

Una celda de combustible es un dispositivo electrónico que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica. La fuerza motriz de la pila de combustible, cuando el combustible es hidrógeno, es la afinidad del hidrógeno por el oxígeno para formar agua (Llorca, 2010). Las celdas de combustible incluyen diferentes aplicaciones, como: grandes estaciones de potencia; generadores de distribución de energía usados en edificios y casas; pequeños proveedores de potencia portátiles para dispositivos electrónicos y unidades de potencia auxiliar en vehículos, entre otros (Hotza et al., 2008; Faghri et al., 2005; Chen et al., 2007). Estas celdas transforman la energía química de las moléculas de H_2 en energía eléctrica con una eficiencia que puede ser mayor al 60% (Hotza et al., 2008; Faghri et al., 2005). Adicionalmente, cuando el H_2 es usado en celdas de combustible para uso vehicular, puede tener una eficiencia tres veces mayor a la de los mecanismos usados en los vehículos de combustión interna. Sin embargo, si se tiene en

cuenta la energía involucrada en los procesos de generación y purificación de hidrógeno, la eficiencia global resulta menor. Esta característica del H_2 de utilizar la energía de manera más eficiente, junto con la ventaja que posee de eliminar contaminantes en el uso final del proceso, lo hace un producto muy prometedor como vector energético.

Por otro lado y lejos de su vertiente energética, el hidrógeno se utiliza desde hace muchos años como materia prima en la industria, sobre todo en la industria química y petroquímica y, en mucha menor proporción, en las industrias farmacéuticas, electrónica, metalúrgica y aeroespacial. La obtención y manipulación del hidrógeno es, por tanto, conocida y muy utilizada (Llorca, 2010).

En la Figura 1.2 se muestra el consumo mundial de hidrógeno en diferentes sectores de la actividad económica (Chaubey et al., 2013).

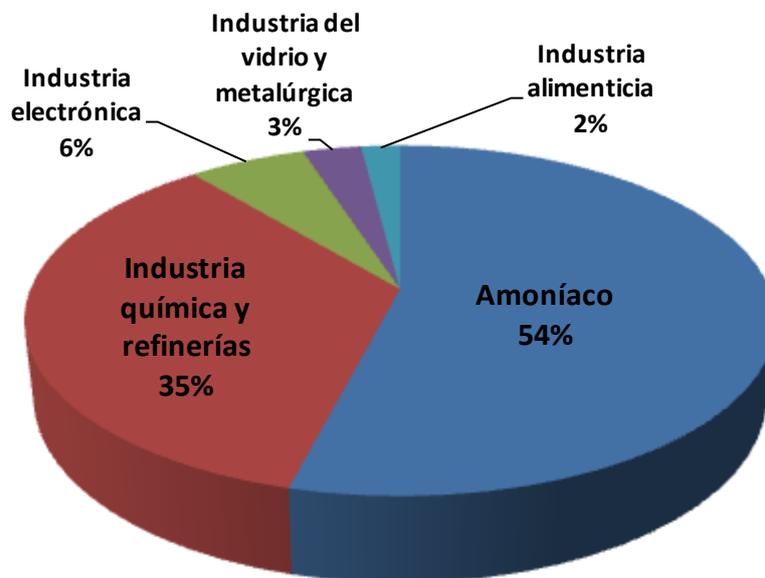


Figura 1.2. Consumidores de H_2 en el mundo (Chaubey et al., 2013).

Por otro lado, el gas de síntesis es un intermediario clave en la industria química. Se utiliza como intermediario para la producción de amoníaco y fertilizantes, metanol, oxoalcoholes y en la producción de gas natural sintético. El gas de síntesis o *syngas* también se utiliza en la síntesis de Fischer-Tropsch para generar combustibles líquidos sintéticos, entre muchas otras aplicaciones.

1.1.3 Producción de hidrógeno

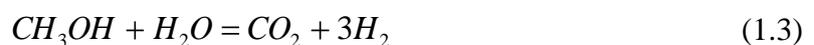
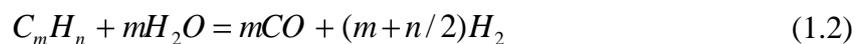
El hidrógeno no existe en la naturaleza en estado libre, sino que se encuentra combinado con otros elementos y está disponible de manera abundante en recursos naturales como hidrocarburos, agua y biomasa. Estos recursos son las principales materias primas para la producción de H_2 .

Existen diversos procesos para obtener hidrógeno o gas de síntesis. En forma general pueden ser clasificados en (a) termoquímicos, (b) electrólisis de agua, (c) fotoquímicos y (d) biológicos (Moharana et al., 2011).

(a) Procesos termoquímicos

(a.1) Reformado con vapor (SR)

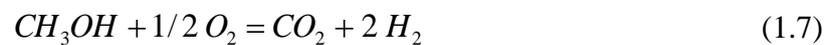
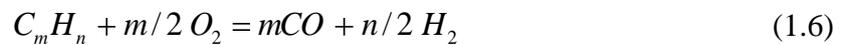
El reformado con vapor es un proceso en el cual los hidrocarburos reaccionan con vapor de agua a altas temperaturas generando una mezcla de CO , H_2 y CO_2 . Es un proceso ampliamente utilizado en la industria, en general con gas natural (mayormente CH_4) como materia prima. El reformado de gas natural con vapor empleando catalizadores basados en Ni es el método dominante a escala global para la producción de *syngas* e H_2 (Rostrup-Nielsen et al., 1998; Izquierdo et al., 2012; Banisharifdehkordi y Baghalha, 2014). Dependiendo de la pureza de H_2 requerida, se necesitan una o varias etapas de purificación del gas de síntesis. Debido a la alta endotermicidad del proceso se utilizan temperaturas de operación elevadas para obtener velocidades de reacción apreciables. A continuación se presentan reacciones típicas de reformado con vapor de gas natural (Ecuación 1.1), de hidrocarburos (Ecuación 1.2) y de metanol (Ecuación 1.3). La ecuación (1.4) representa la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), la cual es levemente exotérmica y en general siempre está presente acompañando a las de reformado:



El reformado con vapor produce gas de síntesis, cuya relación H_2/CO depende de las condiciones operativas y de alimentación, tales como la relación vapor/carbono (S/C), la temperatura y la presión de reacción. La reacción de WGS (ecuación 1.4) puede incrementar la relación H_2/CO del gas de síntesis producido y es, además, un paso muy importante para la producción de hidrógeno en plantas comerciales de hidrógeno, plantas de amoníaco y plantas de metanol que usan gas natural o carbón como materia prima.

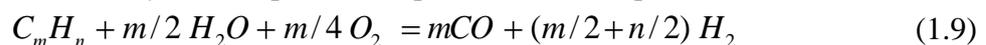
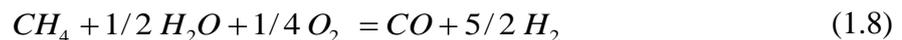
(a.2) Oxidación parcial (OP)

La oxidación parcial es otro proceso utilizado en la industria para producir H_2 o gas de síntesis a partir de hidrocarburos. La ventaja que presenta ese proceso frente al reformado con vapor es que no requiere suministro externo de calor ya que es una reacción exotérmica. Sin embargo, el rendimiento a H_2 de la oxidación parcial es bajo comparado con el de SR. Las reacciones para los tres tipos de alimentaciones comunes se presentan a continuación:



(a.3) Reformado autotérmico (ATR) o reformado oxidativo con vapor

El Reformado autotérmico es un proceso que combina las características del reformado con vapor y de la oxidación parcial. La alimentación consta tanto de agua como de oxígeno junto al hidrocarburo que se desea reformar. De manera similar a los procesos detallados anteriormente, se presentan a continuación las reacciones para el reformado oxidativo con vapor:



En este caso, la relación de oxígeno a combustible que se utiliza es subestequiométrica y puede ser modificada para ajustar la temperatura del proceso.

El hidrocarburo alimentado rápidamente reacciona con O_2 y el calor generado es utilizado para la reacción de reformado con vapor (endotérmica). En este proceso, el rendimiento a H_2 es mayor al de la oxidación parcial pero menor al de reformado con vapor. La ventaja principal del ATR es que no requiere suministro de calor externo y puede llevarse a cabo en reactores adiabáticos compactos, más económicos que los reactores tubulares instalados en hornos, típicos del SR.

(a.4) Pirólisis

Cuando los hidrocarburos son calentados a temperaturas muy elevadas, son convertidos puramente en C e H_2 , sin ningún otro producto significativo. Por lo tanto, este es otro proceso en principio viable para la producción de H_2 . Sin embargo, debe decidirse un destino para las grandes cantidades de carbón que se generan, que suelen crecer rápidamente dentro de la partícula catalítica.

(b) Electrólisis del agua

La electrólisis de agua es un proceso con el cual se puede obtener hidrógeno 100% puro pero requiere una fuente de electricidad para separar los elementos constitutivos. Este es otro método comúnmente utilizado en la industria, después del reformado de metano con vapor. Se requiere de una fuente de corriente eléctrica a un costo razonable (e.g., generación eólica o solar) y uno de los inconvenientes a enfrentar es la descomposición gradual de los electrodos (Barbir, 2005).

(c) Descomposición fotoquímica

La separación fotocatalítica de agua, usando nanopartículas catalíticas de TiO_2 , es un proceso potencialmente factible para la producción de hidrógeno a partir de H_2O . La baja eficiencia del proceso es el principal obstáculo.

(d) Biológico

La producción de H_2 biológico se puede llevar a cabo por numerosos métodos, incluyendo bio-fotólisis directa e indirecta, fotofermentación y fotofermentación oscura. Este último método es el más eficiente e incluye el uso de bacterias anaeróbicas. La

principal desventaja de este método es la velocidad de producción considerablemente lenta.

La Figura 1.3 resume de forma esquemática los diferentes procesos para generar H_2 , junto con las materias primas requeridas (Llorca, 2010).

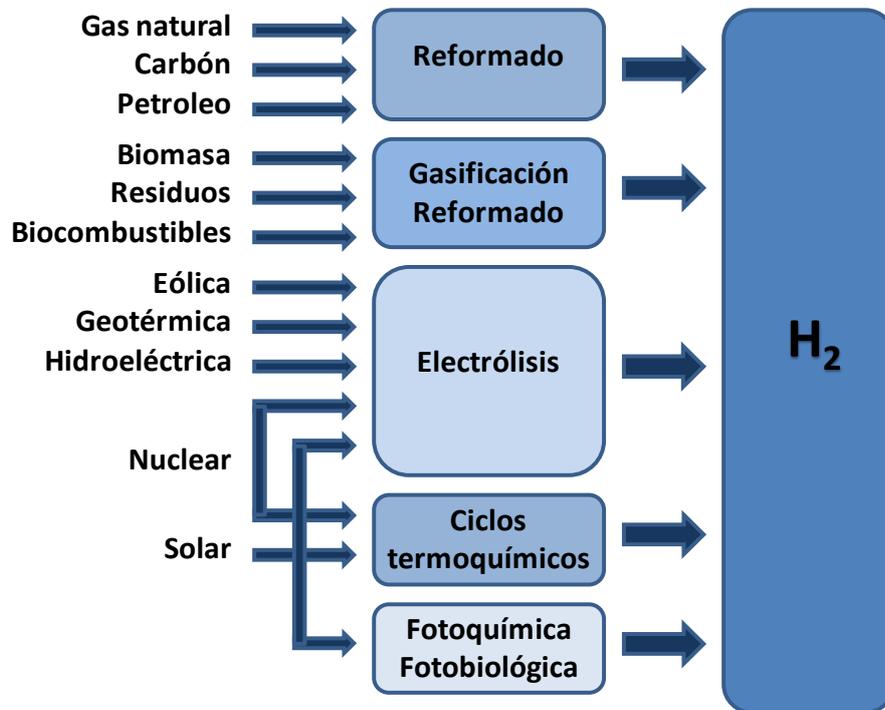


Figura 1.3. Diferentes recursos y procesos para producir hidrógeno (Llorca 2010).

De todos los métodos posibles para generar hidrógeno, en esta tesis se selecciona el reformado de etanol con vapor.

1.2 Reformado catalítico con vapor para la producción de hidrógeno y gas de síntesis

1.2.1 Reformado de hidrocarburos livianos con vapor

Mientras que el reformado de gas natural es el proceso primario para la producción de hidrógeno industrial, el reformado de otros hidrocarburos gaseosos como el etano, propano, y n-butano han sido también explorados para la producción de hidrógeno con aplicación a celdas de combustible (Trimm y Önsan, 2001; Cheekatamarla y Finnerty, 2006). Los reformados de propano y n-butano recibieron una atención particular estos últimos años por ser los constituyentes primarios del gas de petróleo licuado (*LPG*), que está disponible comercialmente y puede ser fácil de transportar y almacenar.

Como se explicó en la sección 1.1.3 (a.1), las reacciones de reformado de hidrocarburos con vapor son endotérmicas y el calor de reacción por mol se incrementa con el aumento en el número de carbonos. Estas reacciones son generalmente llevadas a cabo en un amplio rango de temperaturas, entre 300 y 900°C, sobre catalizadores a base de Ni o metales nobles. Bajo las condiciones de operación de la reacción pueden ocurrir otras reacciones como el craqueo a H_2 y C , seguidos de la gasificación de C y craqueo a metano seguido de reformado de metano con vapor. Esta última reacción sólo ocurre cuando hay hidrocarburos pesados. La formación de metano también puede ocurrir por metanación de óxidos de C e H_2 , formados en las reacciones de craqueo. El reformado de hidrocarburos con vapor generalmente se lleva a cabo en la práctica a altas relaciones S/C , típicamente de 3 o superiores, con el objetivo de reducir el riesgo de deposición de carbón sobre el catalizador. Mientras que altas presiones de operación son preferidas para las aplicaciones industriales (menores volúmenes de catalizador y caídas de presión, Rostrup-Nielsen et al., 1998), estas reacciones son generalmente operadas a presión atmosférica para aplicaciones de celdas de combustible.

1.2.2 Reformado de hidrocarburos líquidos con vapor

El reformado con vapor de hidrocarburos líquidos como nafta fue introducido en la industria química durante la década de 1960, y el proceso sirvió como la principal fuente de H_2 para la síntesis de amoníaco y para el refinamiento de petróleo (Rostrup-Nielsen, 1998). En efecto, los hidrocarburos pesados pasaron a ser la materia prima preferida para el proceso de reformado cuando no estaba disponible el gas natural. Recientemente, el reformado con vapor de hidrocarburos líquidos, especialmente gasolina y diesel ha sido considerado un proceso potencial en términos de la producción de hidrógeno para celdas de combustible por su disponibilidad y por la infraestructura existente (Krumpelt, 2002).

Las reacciones de reformado de estos hidrocarburos son altamente endotérmicas y ocurren a altas temperaturas, entre 700 y 1000 °C, sobre catalizadores soportados a base de Ni o metales nobles. Bajo estas condiciones operativas, pueden ocurrir otras reacciones tales como el craqueo a C e H_2 seguido de la gasificación de carbón como se mencionó anteriormente para el proceso de reformado de hidrocarburos livianos. También pueden tener lugar las siguientes reacciones: craqueo a hidrocarburos livianos como metano, etano, y etileno, seguido del reformado con vapor de esos hidrocarburos livianos y la

reacción de WGS para convertir parte del CO a CO_2 . El reformado con vapor de hidrocarburos pesados se lleva a cabo a relaciones vapor/carbono típicamente entre 1 y 5 (Subramani et al., 2010). Al igual que en el reformado de hidrocarburos livianos, las reacciones son operadas a bajas presiones para aplicaciones de celdas de combustible, mientras que para la industria se prefieren presiones más elevadas.

Debido a que la gasolina y el diesel son mezclas de hidrocarburos más complejas, el reformado de estos combustibles líquidos es relativamente más complicado que el reformado de gas natural. El catalizador debe ser capaz de romper los enlaces $C-C$ para activar los enlaces $C-H$. Por este motivo, se requiere un pre-reformador utilizado para el craqueo de cadenas largas de hidrocarburos hacia productos de C_1 , que pueden ser reformados luego en el reformador tubular principal. La presencia de venenos puede además afectar la reacción de reformado. Dado que estos combustibles tienen comúnmente una cantidad significativa de componentes sulfurados, se requiere un paso de desulfurización para reducir el contenido de azufre hasta un valor tolerable antes del reformado con vapor, para evitar el envenenamiento del catalizador (Song y Ma, 2010).

1.2.3 Reformado de alcoholes con vapor

Metanol y etanol han sido considerados combustibles prometedores para la generación de hidrógeno, especialmente para aplicaciones en celdas de combustible a bordo por su fácil disponibilidad y capacidad de ser transportados (Trimm and Önsan, 2001; Olah et al., 2006; Velu y Song, 2007; Navarro et al., 2007). Ambos alcoholes presentan altas relaciones hidrógeno/carbono (H/C) de 4 y 3, respectivamente. Pueden ser sintetizados a partir de recursos renovables como biomasa y cerrar aproximadamente el ciclo de carbono (Olah et al., 2006; Deluga et al., 2004). A diferencia de otros hidrocarburos, tanto el metanol como el etanol no contienen azufre, evitándose la etapa de remoción de azufre. El metanol puede ser reformado a muy bajas temperaturas, alrededor de los $300^\circ C$, lo cual hace que el proceso sea mucho más sencillo. En contrapartida el metanol es tóxico por ingesta, inhalación o por entrada tópica. Los límites de exposición permitidos para el metanol son de 200 ppm en base semanal (Valdés e Iglesias, 2010).

1.3 Bioetanol como un recurso renovable

En la sección previa (1.2) se mencionaron los diversos hidrocarburos y principales características de cada uno de ellos para generar H_2 . En esta tesis se optó por el etanol como materia prima por su principal característica: es un recurso renovable y de alta disponibilidad.

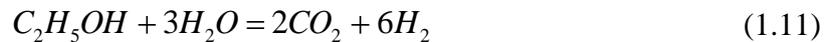
1.3.1 Hidrógeno a partir de bioetanol

En los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos para utilizar recursos de energías renovables y sustentables, y para desarrollar tecnologías nuevas y más eficientes para la producción de energía. En este marco los biocombustibles han ido ocupando un rol cada vez más importante en el mercado de los combustibles líquidos. Actualmente dominan la escena industrial los biocombustibles de primera generación, como el biodiesel y el bioetanol. El bioetanol se lo obtiene por fermentación a partir de caña de azúcar, maíz y remolacha azucarera en procesos a gran escala afianzados en la industria desde hace décadas (Hernández y Kafarov, 2009). Además, es muy interesante ya que es fácil de transportar, tiene relativamente alta densidad energética, no es tóxico y ya está disponible en muchos países. Todos los factores anteriormente mencionados hacen que el etanol sea una materia prima muy atractiva para la producción de hidrógeno, especialmente para aplicaciones móviles.

Es importante destacar que, para que el bioetanol contribuya de manera positiva a las necesidades de los combustibles de transporte, necesita tener un balance de energía neto positivo. La producción de bioetanol a partir de caña de azúcar retorna alrededor de 8 unidades de energía por cada unidad consumida, en comparación con el maíz, el cual regresa sólo alrededor de 1.34 unidades de energía por cada unidad consumida (Martínez, 2007), (aunque este último número está mejorando en las plantas modernas base-maíz, más integradas energéticamente). Este factor hace que el bioetanol obtenido a partir de caña de azúcar sea energéticamente más eficiente con la tecnología existente.

La producción de hidrógeno a partir de bioetanol puede ser posible por tres vías diferentes explicadas anteriormente, oxidación parcial (utilizando sólo etanol y oxígeno), reformado autotérmico (utilizando etanol, oxígeno y vapor) y reformado con vapor (etanol + vapor). La mayor producción de H_2 se puede obtener a partir del reformado de etanol

con vapor (ESR), obteniéndose 6 moles teóricos de hidrógeno por mol de etanol, como se puede ver en la ecuación global (1.11):



El uso de bioetanol como materia prima, sin embargo, presenta algunos desafíos tecnológicos aún no resueltos. Uno de ellos es consecuencia de las temperaturas necesarias para el reformado de bioetanol, sensiblemente superiores al caso del metanol (tecnológicamente más desarrollado), lo cual complica la integración energética del proceso. El otro desafío importante es evitar la desactivación del catalizador por deposición de carbón. Esto plantea la búsqueda no sólo de catalizadores activos y selectivos, sino también estables. Además, es de importancia encontrar condiciones operativas convenientes para el reformado. Por ejemplo, la deposición de carbón se minimiza, en general, a altas relaciones vapor/carbono (Comas et al., 2004) y altas temperaturas de reformado. Ambas soluciones, sin embargo, plantean mayores demandas energéticas para el proceso (evaporación y condensación del vapor de proceso, calefacción del reformador).

El reformado de hidrocarburos y alcoholes con vapor es altamente endotérmico y, sobre todo a gran escala, se lleva a cabo en reactores del tipo tubular de lecho fijo, instalados en hornos para suministrar el calor requerido por la reacción. Para obtener altos rendimientos a H_2 es necesario suministrar flujos calóricos muy elevados a través de la pared del reactor. Cuando se desea trabajar a escalas menores, los reactores de lecho fijo presentan problemas de transferencia de calor desde el medio calefactor al catalizador y su uso se vuelve no eficiente. Además, los reactores de lecho fijo presentan problemas en la distribución del flujo, alta caída de presión y problemas de ensuciamiento por material particulado (presente en la mezcla reactiva o generado en el propio reactor).

1.3.2 Termodinámica del reformado de etanol con vapor

La Figura 1.4 muestra las composiciones de equilibrio (en base seca) para el reformado de etanol con vapor a partir de una relación molar H_2O/C_2H_5OH de 3 (i.e., $S/C=1.5$) y 1 atm de presión (Subramini et al., 2010).

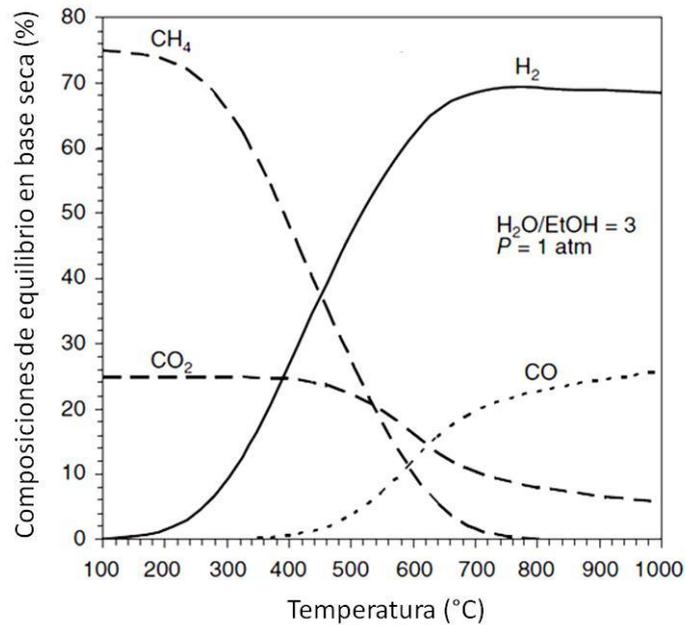


Figura 1.4. Composiciones del equilibrio termodinámico en base seca para el reformado de etanol con vapor. Todas las especies se encuentran en fase gas. Subramani et al., 2010.

La Figura 1.4 indica que la reacción de ESR puede generar H_2 , CO , CO_2 y CH_4 como productos, siendo CH_4 el componente predominante a bajas temperaturas. Un rendimiento a H_2 máximo puede obtenerse arriba de los 650 °C porque a esta temperatura el CH_4 formado inicialmente puede ser reformado con vapor excedente para generar gas de síntesis. Debe notarse que las altas temperaturas también favorecen la formación de grandes cantidades de CO , que de no mediar una purificación eficiente aguas abajo, producirá el envenenamiento del electrodo de Pt de la celda de combustible. Por este motivo se requiere un paso de purificación para reducir los niveles de CO a unas pocas partes por millón.

Se han llevado a cabo otros cálculos del equilibrio termodinámico para el ESR a diferentes relación H_2O/C_2H_5OH y diferentes presiones (Mas et al., 2006). El equilibrio termodinámico se ve favorecido por altas relaciones H_2O/C_2H_5OH y bajas presiones de operación. Sin embargo, el aumento de la relación vapor/carbono aumenta en principio la demanda energética del proceso, ya que se requiere aumentar el calor suministrado para evaporar y precalentar el agua excedente hasta las altas temperaturas necesarias para alcanzar conversiones prácticas.

1.3.3 Catalizadores para el reformado de etanol con vapor

La reacción de reformado de etanol con vapor ha sido estudiada usando diferentes catalizadores basados en *Co*, *Ni* y metales nobles como *Pd*, *Ru* y *Rh* (Mariño et al., 2001; Llorca et al., 2002; Llorca et al., 2003; Cavallaro et al., 2003; Liguras et al., 2003). El mayor inconveniente de los sistemas catalíticos basados en los metales de transición es la desactivación por deposición de coque y otros compuestos carbonosos (Llorca et al., 2013). Entre los metales de transición, los metales nobles, y en particular *Rh* y *Ru*, son catalizadores más estables ya que logran romper los *enlaces C-C* disminuyendo la deposición de coque (Cavallaro, 2000).

Los catalizadores utilizados con más frecuencia son aquellos basados en *Ni* debido a su capacidad para romper los enlaces *C-C*, generalmente soportados sobre alúmina (Bshish et al., 2011). Sin embargo, debido a los sitios ácidos de la alúmina, este soporte tiende a favorecer la deposición de carbón. Contrariamente al caso de los metales nobles, el reformado de etanol sobre catalizadores de *Ni* tiene lugar a temperaturas moderadas. Se ha observado que la selectividad a H_2 se incrementa con el aumento de la temperatura, de la relación molar vapor/carbono y la carga de *Ni* (Li et al., 2010; Wang, 2009; Yang et al., 2006).

Los catalizadores de bajo costo basados en *Co* son menos activos para el reformado de etanol con vapor que los catalizadores que contienen metales nobles, pero son muy selectivos a H_2 y CO_2 . Esta alta selectividad se debe a que la temperatura puede ser tan baja como 623 K y la reacción de WGS ocurre en simultáneo con la reacción de reformado con vapor, alcanzándose bajos niveles de concentración de *CO* (Casanovas et al., 2010).

1.4 Reactores estructurados

Los reactores no convencionales suponen nuevos modos de contacto entre el catalizador y la mezcla reactiva gaseosa, que permiten obtener una serie de ventajas con respecto a los diseños convencionales de lecho fijo, asociadas tanto a producción como a aspectos operativos y de seguridad.

En los **reactores estructurados** el fluido circula por canales de geometría definida y el catalizador se encuentra generalmente depositado sobre la pared de los canales. En otros diseños, en cambio, el catalizador se deposita sobre delgadas láminas metálicas, sobre

espumas o incluso en forma de pellets que se ubican en los canales. Las principales ventajas de estos reactores frente a los convencionales de lecho fijo son: menor caída de presión, elevadas velocidades de transferencia de calor a través de las paredes y un mejor control de las resistencias difusionales que resultan de la síntesis del cubrimiento (*washcoat*) depositado en la estructura.

El interés en los reactores estructurados se ha venido manifestando no sólo en el ámbito académico sino también en el industrial. Las principales empresas del sector químico y petroquímico están invirtiendo en desarrollos a escala piloto, apuntando al potencial uso de reactores estructurados en procesos a gran escala (gas de síntesis, “gas to liquids”, olefinas). Por lo tanto puede proyectarse que los diseños estructurados sean una realidad industrial a corto o mediano plazo, implicando el reemplazo progresivo de tecnologías afianzadas por décadas (Lerou, 2010).

Un primer tipo de reactor estructurado lo constituyen los **reactores monolíticos o monolitos** (Figura 1.5.a). La estructura interna de los monolitos, del tipo panal de abeja, puede ser de material cerámico, metálico o de carbón. Estas estructuras de canales paralelos, a través de los cuales pasa la corriente de gases, tienen gran área frontal abierta y por tanto baja resistencia al flujo. Como consecuencia, las caídas de presión pueden ser de dos a tres órdenes de magnitud menores que en lechos fijos de igual área superficial geométrica externa. Los *monolitos cerámicos* (los más difundidos) son hechos de *cordierita* sintética, material que reúne una combinación única de varias características críticas: resistencia al shock térmico, fácil aplicación del recubrimiento, alto punto de fusión, alta robustez. Estas estructuras son las dominantes en los *catalizadores de tres vías* para motores nafteros, en el tratamiento de emisiones diesel y en combustión catalítica en turbinas de gas (Cybulski y Moulijn, 1998; Hayes y Kolaczkowski, 1997).

Una alternativa interesante a los cerámicos son los *monolitos metálicos*, cuyas principales ventajas son buena conductividad térmica, bajo peso debido a paredes finas (40-50 μm) y menor caída de presión por mayor área frontal abierta; ofrecen además una mayor flexibilidad de diseño en cuanto a tamaño y forma, tanto de la estructura como de los canales. Sin embargo, el coeficiente de expansión térmica es mucho mayor que en los cerámicos, por lo que se requieren técnicas especiales para lograr recubrimientos (*washcoat*) bien adheridos.

Los **reactores de membrana (RM)** presentan un interés creciente debido a que es posible combinar el efecto cinético dado por el catalizador y el efecto de separación (o

distribución) aportado por la membrana. La integración de las dos operaciones en una única unidad ofrece ventajas no sólo en términos de simplificación del equipamiento (intensificación de procesos) sino que también introduce mejoras en la selectividad y/o conversión de ciertos procesos (Coronas y Santamaría, 1999; Adrover, 2012). En las membranas se logra desplazar el equilibrio porque permiten permear en forma preferencial alguno de los productos de la reacción (Figura 1.5.d), lo que puede conducir a un aumento en la conversión por paso o bien a una reducción en la masa de catalizador y/o la temperatura de operación para una conversión dada (Tosti et al., 2003, Barbieri et al., 2001). La utilización de reactores de membrana también permite obtener mejoras en la selectividad de ciertos procesos, ya sea mediante la permeación selectiva de un producto o bien con la adición controlada de un reactivo a través de la membrana (Figura 1.5.e). Este último caso corresponde a los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos (Tellez et al., 1997; Mallada et al., 2000). De esta manera la generación de calor es más homogénea a lo largo del reactor, evitándose puntos calientes pronunciados y situaciones fuera de control.

Los *micro-reactores* por su parte, son reactores estructurados constituidos por canales paralelos dispuestos en láminas metálicas contiguas (Figura 1.5.b). Dadas las pequeñas dimensiones de los micro-canales (e.g., 50-500 μm), ofrecen elevadas relaciones área/volumen y muy altos coeficientes de transferencia de calor y masa, con lo cual es posible alcanzar altos flujos calóricos a través de las paredes (Ehrfeld et al., 2000; Hessel et al., 2004). Estas características los convierten en unidades potencialmente aptas en procesos controlados por la transferencia de calor hacia la corriente de proceso. Cuando las dimensiones de los canales superan a las anteriores y alcanzan unos pocos milímetros, se habla de “*Reactores de Canales Paralelos*” (RCP) (Figura 1.5.c), “*minireactores*” o “*milireactores*”. Estos diseños constituyen un compromiso muy conveniente entre la disminución de costo de fabricación con respecto a un micro-reactor y el aumento sustancial de prestaciones con respecto a un lecho fijo en lo que refiere a coeficientes de transferencia de calor, baja caída de presión y facilidades de cambio de escala (Kolios et al., 2002; Gritsch et al., 2004).

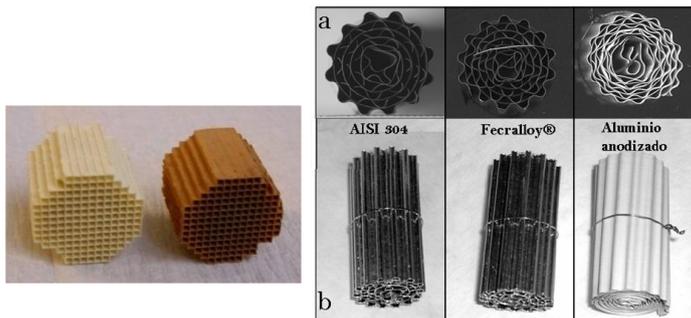


Figura 1.5.a. Monolitos de cordierita (izq) y metálicos contruidos de diferentes materiales (der.)

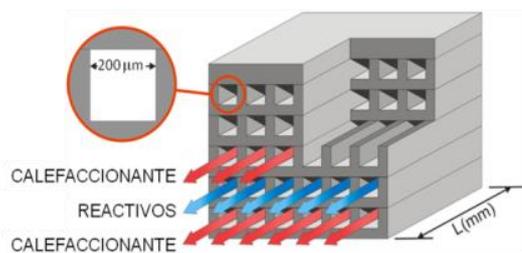


Figura 1.5.b. Micro-reactor con calefaccionante y reactivos fluyendo en canales alternados.

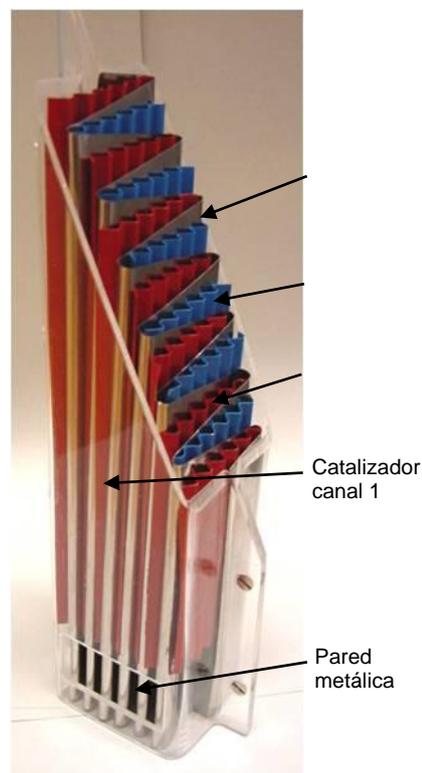


Figura 1.5.c. Reactor de platos paralelos con tipos diferentes de catalizador en canales alternados. Los canales están separados por una pared metálica para favorecer la transferencia de calor.

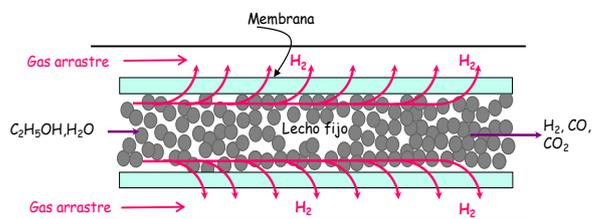


Figura 1.5.d. Reactor de membrana para extracción selectiva de productos.

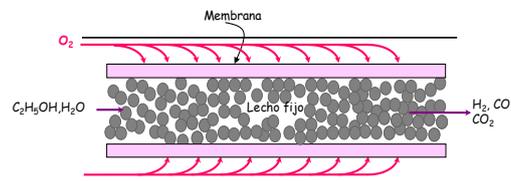


Figura 1.5.e. Reactor de membrana para la distribución de reactivos.

Otra ventaja que poseen los micro-reactores y los mili-reactores frente a los reactores convencionales es la facilidad en el escalado. En la Figura 1.6.a se puede observar que el escalado de un reactor convencional requiere cambios de tamaño en el conducto por donde circula la mezcla reactiva, para lo cual se requieren cambios en el diseño del reactor (e.g., cambia la relación área/volumen). Por el contrario, para los micro-reactores (Figura 1.6.b), en principio sólo basta con agregar nuevas láminas manteniendo constante el tamaño de canal por donde circula la mezcla reactiva constante (*Numbering up*). Esto evita un re-diseño de la estructura.

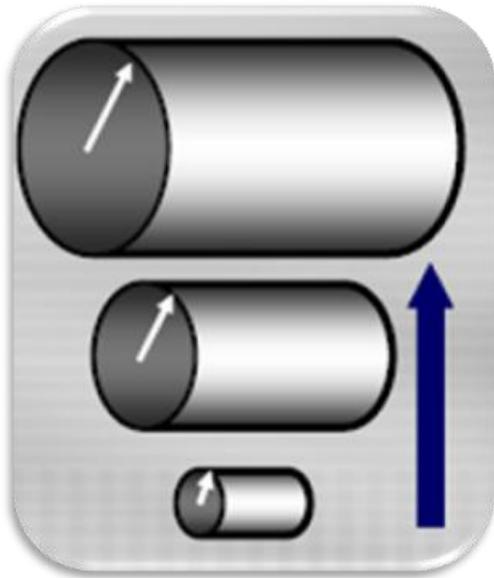


Figura 1.6.a. Escalado de un reactor convencional.

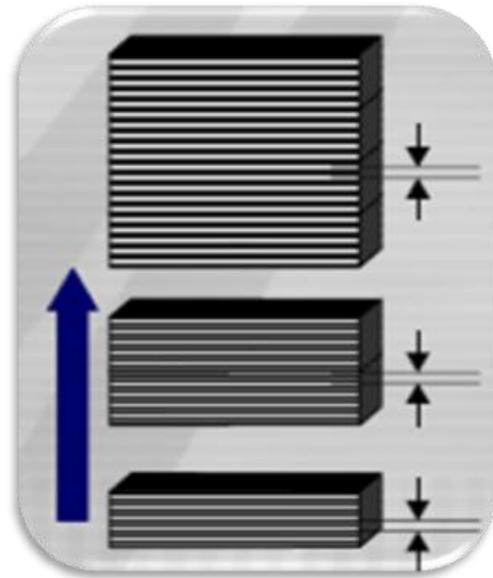


Figura 1.6.b. "Escalado" de un micro-reactor.

1.5 Alcance de la Tesis

El reformado de etanol con vapor, reacción adoptada en esta tesis para el estudio de la generación de H_2 , es un proceso altamente endotérmico por lo que es necesario suministrar flujos calóricos muy elevados a través de la pared del reactor para obtener altos rendimientos a H_2 . En este escenario, los reactores estructurados de canales paralelos, se presentan como buenos candidatos para llevar a cabo este proceso ya que permiten una **intensificación** el proceso, i.e. una marcada disminución del volumen del reactor para igual producción (Frauhammer et al., 1999).

El objetivo general de esta tesis se enmarca en una línea de investigación que apunta al estudio de reactores catalíticos estructurados, con aplicación a la generación y purificación de corrientes de H_2 a ser alimentadas a celdas de combustible. Como objetivo general, se propone contribuir al avance del conocimiento sobre micro-reactores de canales paralelos, con énfasis en los fuertes efectos térmicos asociados a los procesos de reformado con vapor de etanol.

Los objetivos específicos del estudio son los siguientes:

- Comprobar la factibilidad del uso de micro-reactores para llevar a cabo el reformado con vapor de etanol (*ESR*).

- Comparar diseños alternativos del micro-reformador y obtener la configuración de flujo y dimensiones óptimas.
- Optimizar las condiciones de suministro de calor para maximizar la producción de hidrógeno.
- Extender la aplicación de reactores estructurados al acoplamiento térmico de reacciones exo- y endo-térmicas. Para este fin, se realiza un estudio cinético de la reacción de combustión catalítica de etanol.

1.6 Organización general de la Tesis

Se presenta a continuación el contenido general de la Tesis:

En el Capítulo 2 se describe el modelo matemático unidimensional *pseudohomogéneo* para simular un micro-reactor en estado estacionario donde se lleva a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor. El calor requerido para que proceda la reacción se suministra de manera convectiva mediante gases de combustión (provenientes de una cámara de combustión externa) que circulan por canales adyacentes.

En el Capítulo 3, la operación del micro-reformador presentado en el capítulo 2 se simula mediante un modelo unidimensional *heterogéneo* en estado estacionario, para analizar la influencia de las resistencias interfaciales al transporte de calor y la importancia de la conducción axial de calor a través de la pared metálica.

El Capítulo 4 abarca el estudio de la reacción de combustión de etanol sobre un catalizador comercial de $Pd/ZnO_2/Al_2O_3$. Se realiza un estudio cinético a partir de datos experimentales obtenidos en el laboratorio, con el objetivo de implementar un modelo matemático con acople de reacciones exo- y endo-térmicas detallado en el Capítulo 5.

En el Capítulo 5 se analiza el comportamiento de un micro-reactor con acoplamiento de reacciones exo- y endo-térmicas, donde las reacciones involucradas son la de reformado de etanol con vapor (reacción de interés, endotérmica) y la combustión catalítica de etanol (reacción exotérmica).

Por último, en el Capítulo 6, se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas a partir de los estudios realizados en esta Tesis.

Capítulo 2

Modelo Pseudohomogéneo

2.1 Introducción	22
2.2. Esquema del reactor	23
2.3. Modelo unidimensional homogéneo	26
2.3.1 <i>Hipótesis del modelo</i>	26
2.3.2 <i>Ecuaciones de balance</i>	26
2.3.3 <i>Modelo cinético</i>	29
2.3.4 <i>Condiciones de Borde</i>	30
2.3.5 <i>Solución numérica del modelo matemático planteado</i>	30
2.4 Resultados del modelo planteado	31
2.4.1 <i>Caso base</i>	31
2.4.2 <i>Esquema a Co-corriente</i>	34
2.4.2.1 <i>Estudio del calor transferido desde el gas calefactor</i>	34
2.4.2.2 <i>Influencia del tamaño de canal</i>	39
2.4.3 <i>Esquema a Contra-corriente</i>	44
2.5 Conclusiones	49

2.1 Introducción

El hidrógeno o el gas de síntesis, utilizados para celdas de combustible o producción de diferentes químicos, se puede obtener a partir del reformado de etanol con vapor (ESR, “*Ethanol Steam Reforming*”) como se explicó en el Capítulo 1. Este proceso catalítico resulta atractivo ya que el bioetanol es una materia prima renovable.

Se han propuesto numerosos mecanismos y cinéticas para el ESR utilizando diferentes catalizadores. Los más comunes son aquellos basados en Ni, para los cuales se han publicado diferentes modelos cinéticos (Akande et al., 2006; Mas et al., 2008; Mas et al., 2008b). También se han publicado otros estudios experimentales y de simulación para ESR utilizando catalizadores de Ni (Aboudheir et al., 2006; Akpan et al., 2007; Arteaga et al., 2008; Denis et al., 2008).

Simson et al. (2009) llevaron a cabo un estudio cinético y experimental sobre ESR, utilizando monolitos con un catalizador de Rh/Pt. El proceso también fue estudiado sobre catalizadores de Pt-Ni (Soyal-Baltacıoglu et al., 2008), Co/Al₂O₃ (Sahoo et al., 2007), Co/ZnO (Torres et al., 2007), óxidos catalíticos de Ce-Zr-Co (Vargas et al., 2005) y catalizadores de Ru (Vaidya y Rodrigues, 2006b).

López et al. (2012) propusieron un modelo cinético para ESR, usando un catalizador comercial en base a Pd/Al₂O₃ y depositado sobre placas metálicas corrugadas (*washcoated catalyst*). Los autores consideraron tres reacciones catalíticas: reformado de etanol, reformado de metano y reacción de “*water gas shift*”. Galvita et al. (2001), Goula et al. (2004), Scott et al. (2008) y Hyman y Vohs (2009) también estudiaron el proceso de ESR sobre catalizadores basados en Pd.

Para la producción de H₂ se pueden usar diversos tipos de reactores, dependiendo de la escala del proceso, las restricciones operativas y la disponibilidad de materia prima. En la industria se utilizan actualmente reactores tubulares para el reformado de gas natural o hidrocarburos pesados. Para llevar a cabo el reformado de metano con vapor (proceso altamente endotérmico) se ha propuesto el uso de reactores catalíticos de múltiples canales paralelos (Frauhammer et al., 1999). Como se indicó en el Capítulo 1, los micro- o mili-reactores ofrecen una alta relación área/volumen y altos coeficientes de transferencia de calor y masa. Estas características los hacen apropiados para procesos que requieren transferir elevados flujos calóricos y por este motivo se ha puesto mucho interés en el

estudio de micro-reactores en los últimos años (Ehrfeld et al., 2000; Hessel et al., 2004; Karakaya y Avci, 2010; López et al., 2010).

Los micro- y mili-reactores de escala laboratorio pueden ser calentados eléctricamente y debido a la pequeña geometría y alta conductividad térmica de los materiales, se pueden asumir condiciones isotérmicas (Görke et al., 2009). Sin embargo, existen otros métodos alternativos para suministrar calor. Por ejemplo, por medio de reacciones exotérmicas en canales contiguos como puede ser la combustión catalítica (Frauhammer et al., 1999; Casanovas et al., 2008; Arzamendi et al., 2009), o por calentamiento convectivo utilizando un gas calefactor proveniente de una cámara de combustión externa (Frauhammer et al., 1999; Cai et al., 2010). El calor generado en la cámara de combustión no sólo puede ser utilizado para suministrar calor a la reacción endotérmica, sino también para evaporar y sobrecalentar la corriente de alimentación (agua + etanol) hasta la temperatura de reacción deseada (Arteaga et al., 2008; Giunta et al., 2007).

En este capítulo se desarrolla un modelo matemático pseudohomogéneo de un micro-reactor para llevar a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor (ESR). Para el suministro de calor a la reacción endotérmica se considera la opción de calentamiento convectivo, utilizando gases calefactores provenientes de una cámara de combustión externa. De esta manera, se simula la operación no isotérmica de un micro-reformador de etanol con vapor considerando diferentes configuraciones de flujo entre el gas de proceso y el medio calefactor propuesto.

2.2. Esquema del reactor

El diseño del reactor que se analizará a lo largo de la tesis se presenta en forma esquemática en la Figura 2.1.a. Como se observa, el reformador consta de un arreglo de láminas compuestas cada una por canales de sección cuadrada. La mezcla reactiva ($C_2H_5OH + H_2O$) circula por los canales de láminas alternadas, mientras que la corriente del medio calefactor (gases de combustión) fluye por los canales de láminas adyacentes. De este modo, para cada canal del lado proceso, puede asumirse que el calor es intercambiado entre la mezcla reactiva y el gas calefactor que circula por los canales contiguos superior e inferior.

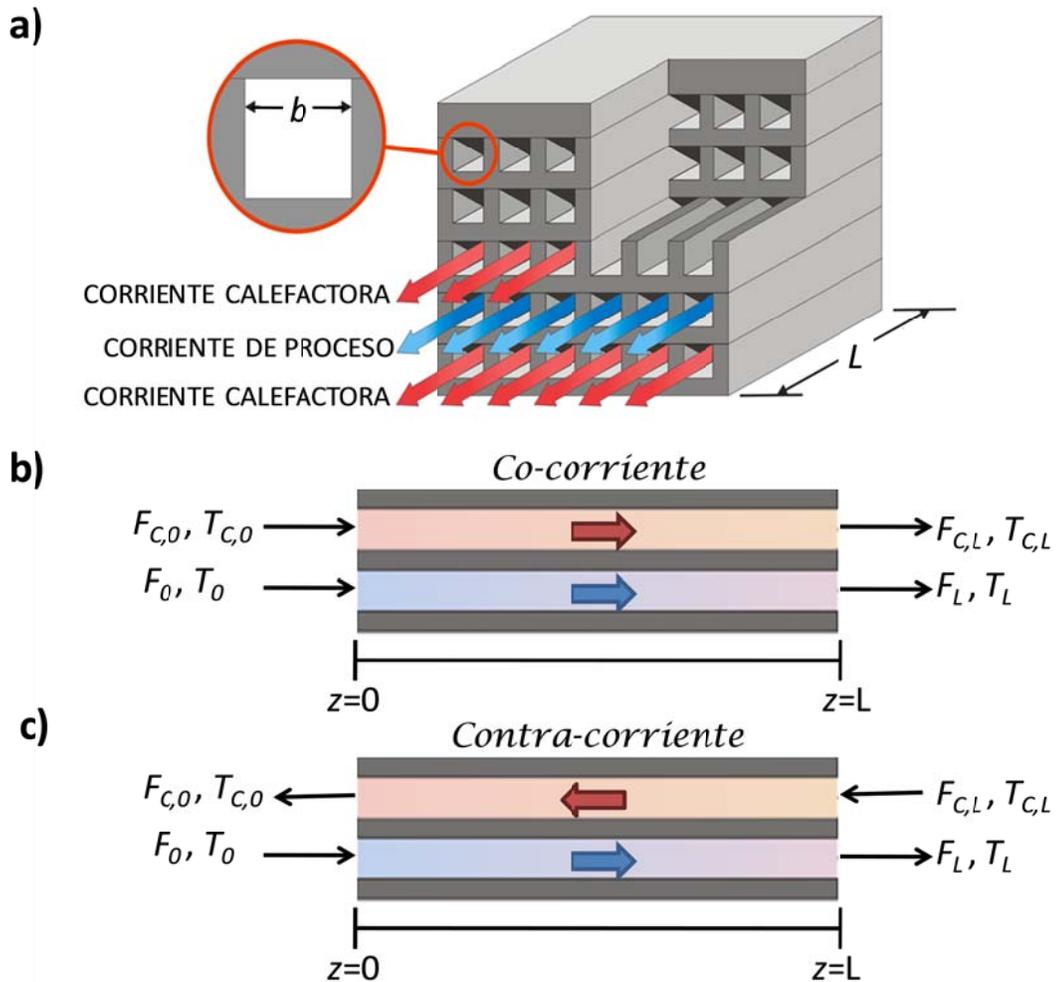


Figura 2.1. a) Esquema del micro-reformador de etanol. b) Co-corriente c) Contra-corriente.

En las láminas donde se lleva a cabo la reacción de reformado, las paredes metálicas de los canales están cubiertas por un catalizador basado en Pd.

El gas calefactor, que proviene de una cámara de combustión externa, suministra el calor requerido por las reacciones endotérmicas que tienen lugar en canales contiguos y puede ingresar en diferentes puntos del reactor. Si la corriente de proceso y el gas calefactor circulan en el mismo sentido, la configuración de flujo se denomina co-corriente (Figura 2.1.b). Por el contrario, cuando ambas corrientes circulan en sentido opuesto, el flujo es a contra-corriente (Figura 2.1.c).

En la Figura 2.2 se presenta de manera esquemática un corte transversal del reactor donde se detallan los parámetros geométricos del canal b (ancho de canal), e (espesor de la

pared) y wc (espesor de *washcoat*). Se puede ver que el catalizador sólo se encuentra depositado en 3 de las 4 caras del canal.

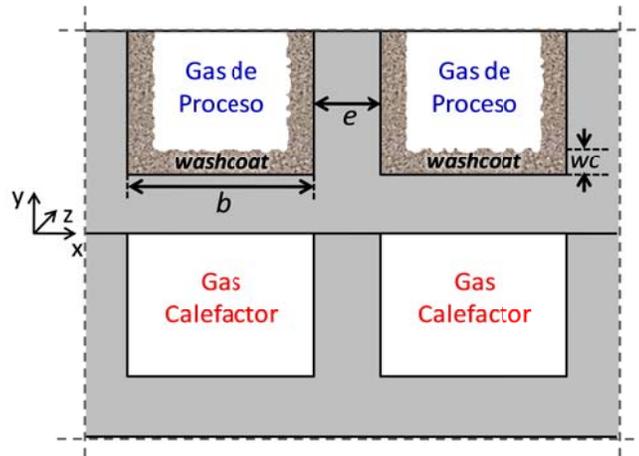


Figura 2.2. Esquema de un corte transversal del micro-reactor.

Los parámetros geométricos adoptados para el esquema del reactor se detallan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Parámetros geométricos.

Longitud de canal, L^*	0.08 m
Altura de canal = ancho, b^*	200 μm
Espesor de pared, e^*	100 μm
Canales por lámina	200
Número de canales (del lado proceso), NC	31600
Altura total del conjunto de láminas	9.48 cm
Espesor del <i>washcoat</i> catalítico, wc^*	1 μm
Superficie recubierta de washcoat	1.51 m^2

*Görke et. al. (2009).

El tamaño de referencia de los micro-canales ($b=200 \mu\text{m}$) y el espesor de *washcoat* ($wc=1 \mu\text{m}$) se basan en aquellos propuestos por Görke et al. (2009). Espesores de *washcoat* similares han sido reportados también por Ehrfeld et al. (2000) y Cai et al. (2010).

Para el caso base seleccionado, se considera un total de 31600 canales para ambas corrientes, correspondiente a 158 láminas de 200 canales cada una. Estas dimensiones del

reactor permiten obtener una producción de hidrógeno típica de $F_{H_2}=3.36 \text{ Nm}^3/\text{h}$, necesarios para alimentar una celda de combustible de $10 \text{ kW}_{\text{th}}$ (kW térmicos). Los $kW_{\text{térmicos}}$ o kW_{th} se obtienen del producto del poder calorífico del H_2 por el caudal de combustible a ser alimentado a la pila. Esta cantidad ($10 \text{ kW}_{\text{th}}$) no refleja la potencia eléctrica que se obtendrá de la celda sino que debe luego ser afectada por la eficiencia de la misma.

2.3. Modelo unidimensional homogéneo

2.3.1 Hipótesis del modelo

Se adopta un modelo pseudohomogéneo 1-D para simular la operación del micro-reactor en estado estacionario, sujeto a las siguientes hipótesis:

- a) Condiciones isobáricas: el flujo laminar a través de canales sin “pellets” asegura bajas caídas de presión.
- b) Se desprecian las pérdidas de calor desde el reactor al ambiente (se asume un reactor perfectamente aislado).
- c) Se desprecia el fenómeno de dispersión axial, considerando las altas velocidades lineales seleccionadas.
- d) No se consideran los gradientes de temperatura y composición en la sección transversal al flujo debido a la pequeña dimensión de los canales.
- e) Flujo uniforme para todos los canales, es decir, se considera que se dispone de un distribuidor de flujo apropiado (Hessel et al., 2004).
- f) Se modelan dos canales contiguos (reactivos y gas calefactor) como representativos de todo el reactor.

2.3.2 Ecuaciones de balance

A partir de las hipótesis asumidas y el planteo de los balances de masa y energía para cada corriente, surgen las ecuaciones que gobiernan el comportamiento del gas de proceso y del gas calefactor.

El conjunto de reacciones consideradas en el proceso de ESR se detalla en la Tabla 2.2. La reacción (1) se asume irreversible, mientras que las reacciones (2) y (3) están limitadas por el equilibrio (López et al., 2012).

Tabla 2.2. Esquema de reacciones.

(1) $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + 2H_2$	$\Delta H_1 = 8.73 \text{ kJ/mol}$
(2) $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_2 = 205.8 \text{ kJ/mol}$
(3) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_3 = -41.17 \text{ kJ/mol}$

Corriente de proceso:

Balances de masa:

$$\frac{dF_{M,Et}}{dz} = A_T (-r_1) \quad (2.1)$$

$$\frac{dF_{M,H_2O}}{dz} = A_T (-r_1 - r_2 - r_3) \quad (2.2)$$

$$\frac{dF_{M,CO}}{dz} = A_T (r_2 - r_3) \quad (2.3)$$

$$\frac{dF_{M,CO_2}}{dz} = A_T (r_1 + r_3) \quad (2.4)$$

$$\frac{dF_{M,H_2}}{dz} = A_T (2r_1 + 3r_2 + r_3) \quad (2.5)$$

$$\frac{dF_{M,CH_4}}{dz} = A_T (r_1 - r_2) \quad (2.6)$$

donde r_1 , r_2 y r_3 son velocidades de reacción detalladas en la Tabla 2.2, expresadas por unidad de volumen ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

Balace de energía:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_T \left[\sum_{i=1}^3 (r_i)(-\Delta H_i) + Ua(T_C - T) \right]}{\sum_{j=1}^N F_{M,j} C_{p,j}} \quad (2.7)$$

Para $i = 1, 2, 3$ (Reacciones de la Tabla 2.2)

$j = Et, H_2O, CH_4, CO_2, CO, H_2$

Corriente de gas calefactor:

Balance de energía:

Se considera que el gas calefactor proviene de una cámara de combustión externa y que presenta una composición típica de gases de combustión.

$$\frac{dT_C}{dz} = (\pm) \frac{A_T [Ua (T_C - T)]}{\sum_{j=1}^N F_{M,j}^C C_{p,j}^C} \quad (2.8)$$

Para $j = H_2O, CO_2, O_2, N_2$

Los signos (+) y (-) en la ecuación (2.8) corresponden a los esquemas de flujo de co- y contra-corriente, respectivamente (Figuras 2.1.b y 2.1.c). Las variables $F_{M,j}$ y $F_{M,j}^C$ representan los flujos molares de la especie j por cada canal, para la corriente de proceso y de gas calefactor, respectivamente. A_T es el área transversal al flujo de cada canal y a representa el área específica (área por unidad de volumen).

Para los canales donde circulan los gases de proceso el área transversal por canal se define como $A_T = (b - wc)(b - 2wc)$. Sin embargo, el espesor del *washcoat* es mucho menor que el ancho del canal, $wc \ll b$ ($wc = 1 \mu m$, $b = 200 \mu m$). Por lo tanto, en esta tesis se desprecia el valor de wc frente al de b , y para todos los canales se considera A_T como b^2 .

Por otro lado, el cálculo del área específica (denominada a en este capítulo) cambiará a lo largo de la tesis y sus variantes se denominarán a' y a'' en los capítulos 3 y 5. En este capítulo (ecuaciones 2.7 y 2.8) el área a representa el área de intercambio calórico por unidad de volumen. Por lo tanto, se consideran sólo dos caras del canal para el cálculo de a debido a que cada canal intercambia calor sólo con los canales superior e inferior. Esto se debe a que, en cada posición axial, en los canales laterales circula la misma mezcla, idealmente con igual temperatura. De esta manera, el cálculo de a en este capítulo se realiza según la ecuación 2.9:

$$a = \frac{2bL}{b^2L} = \frac{2}{b} \quad (2.9)$$

El coeficiente de transferencia de calor global se calcula de la siguiente manera:

$$U^{-1} = \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{h_c} + \frac{e}{k} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

Donde $e/k \rightarrow 0$ debido al pequeño espesor (100 μm) y la alta conductividad térmica de la pared metálica. El cálculo de los coeficientes de transferencia de calor convectivos (h y h_c) y las capacidades caloríficas de los componentes se detalla en el Apéndice A.

2.3.3 Modelo cinético

Las velocidades de las reacciones involucradas en el reformado de etanol con vapor (Tabla 2.2) han sido cuantificadas por medio del modelo cinético propuesto por López et al. (2012). El mismo está basado en experiencias isotérmicas de reformado de etanol con vapor sobre un catalizador basado en Pd (ca. 1%, catalizador comercial de *Engelhardt*) depositado sobre placas corrugadas de acero inoxidable de 50x40x1.2 mm, con espesor de placa de 50 μm . Se usaron 3 placas en serie con extracción de muestra entre cada placa. El área específica de las estructuras catalíticas fue $a_v=2550 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Los parámetros cinéticos fueron obtenidos para una relación vapor/carbono (S/C) entre 2 y 4 y temperaturas debajo de los 800 °C. Datos adicionales pueden encontrarse en López et al. (2012). Para las tres reacciones consideradas, se asumieron modelos del tipo “Ley de la Potencia”, resultando las siguientes expresiones para las velocidades de reacción:

$$r_1 = k_1 p_{Et} p_{H_2O} \quad (2.11)$$

$$r_2 = k_2 p_{CH_4} p_{H_2O} \left(1 - \frac{1}{K_{eq2}} \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \quad (2.12)$$

$$r_3 = k_3 p_{CO} p_{H_2O} \left(1 - \frac{1}{K_{eq3}} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \right) \quad (2.13)$$

$$k_i = k_{\infty,i} e^{-E_{a_i}/RT} \quad (2.14)$$

En la Tabla 2.3 se encuentran los valores de las constantes cinéticas para cada expresión de velocidad de reacción (ecuaciones 2.11-2.13). Las constantes de equilibrio de las reacciones 2 y 3 (ecuaciones 2.12 y 2.13) han sido calculadas a partir de relaciones termodinámicas estándar para gases reales (Smith et al., 2004).

Tabla 2.3. Parámetros de velocidades reacción correspondientes a las ecuaciones 2.11 a 2.13 (López et al., 2012)

i	$k_{\infty,i}$ [kmol m ⁻³ s ⁻¹ bar ⁻ⁿ]	Ea_i [J mol ⁻¹]
1	2.4 x10 ⁹	148000
2	2.1 x10 ⁶	107300
3	7.7 x10 ²	59900

2.3.4 Condiciones de Borde

Las condiciones de borde y por lo tanto la metodología de resolución de las ecuaciones del modelo difieren para los dos esquemas de flujo analizados.

Si el esquema es a co-corriente (Figura 2.1.a), todas las variables de entrada al reactor de ambas corrientes (proceso y gas calefactor) son especificadas en $z=0$:

$$\text{Co-corriente:} \quad z = 0 \quad \begin{cases} F_{M,j} = F_{M,j0} & \text{para } j = Et, H_2O, CH_4, CO_2, H_2 \\ T = T_0 \\ T_C = T_{C,0} \end{cases} \quad (2.15)$$

Por el contrario en el esquema contra-corriente (Figura 2.1.b), la corriente de proceso ingresa en $z=0$, mientras que la del gas calefactor lo hace en $z=L$ (posición de salida del gas de proceso), de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Contra-corriente:} \quad z = 0 \quad \begin{cases} F_{M,j} = F_{M,j0} & \text{para } j = Et, H_2O, CH_4, CO_2, H_2 \\ T = T_0 \end{cases} \quad (2.16)$$

$$z = L \quad \begin{cases} T_C = T_{C,L} \end{cases} \quad (2.17)$$

2.3.5 Solución numérica del modelo matemático planteado

Los perfiles axiales de composición y temperatura en ambos lados del reactor, se obtienen integrando las ecuaciones diferenciales resultantes del modelo (ecuaciones 2.1–2.8) junto con las ecuaciones de borde 2.15-2.17 por medio de un algoritmo de Gear. El programa utilizado para desarrollar todos los algoritmos de cálculo en este capítulo es “Compaq Visual Fortran 6”. De acuerdo a las condiciones de borde, el esquema a

cocorriente queda definido como un Problema de Valor Inicial (PVI), mientras que las ecuaciones para el esquema a contra-corriente constituyen un Problema de Condiciones de Borde (CB). Este planteo de CB ha sido resuelto iterativamente mediante el método del disparo o *shooting*; esto es, se asumen diferentes valores de la temperatura del calefactor en $z=0$ ($T_{C,0}$) y se simula el reactor en forma reiterada, hasta satisfacer la condición de borde en $z=L$ ($T_C=T_{C,L}$). Con el fin de alcanzar la convergencia, se adoptó un algoritmo Quasi-Newton (método de Broyden).

2.4 Resultados del modelo planteado

En esta sección se estudia y analiza la influencia de diferentes variables operativas y parámetros de diseño sobre el comportamiento del micro-reactor. En primer lugar, se considera un caso con flujo a co-corriente y se analizan los perfiles axiales para describir el comportamiento del reformador en una condición de referencia. Luego el estudio se divide en dos subsecciones. La primera de ellas comprende un estudio del comportamiento del reactor operando bajo un esquema de flujo a co-corriente en donde se analiza tanto el calor transferido desde el gas calefactor como la influencia del tamaño de canal sobre la performance del reactor. La segunda subsección abarca el estudio de las consideraciones de diseño sobre el reformador operando bajo un esquema a contra-corriente.

2.4.1 Caso base

Los resultados correspondientes al caso base se obtienen simulando el reactor bajo una configuración a co-corriente entre el gas de proceso y el medio calefactor. En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones operativas adoptadas para este análisis.

La alimentación de proceso corresponde a una típica para reformado de etanol con vapor (Mas et al., 2008b; Vaidya y Rodrigues, 2006b; Görke et al. 2009). Las temperaturas de entrada fueron seleccionadas de modo tal de alcanzar una producción de hidrógeno típica para una celda de combustible de 10 kW_{th} ($F_{H_2}=3.36$ Nm³/h).

Tabla 2.4. Condiciones operativas. Caso base.

Presión, P	0.1 MPa
Flujo volumétrico total alimentado de la corriente de proceso, F_0	10.24 Nm ³ /h
Relación molar vapor-carbono, S/C	3
Flujo volumétrico total alimentado de la corriente calefactora, $F_{C,0}$	14.52 Nm ³ /h
Composición de la corriente calefactora (% en moles)	
$y_{CO_2}^C$	10.43 %
$y_{H_2O}^C$	15.78 %
$y_{O_2}^C$	3.05 %
$y_{N_2}^C$	70.74 %
Temperatura de entrada de la corriente de proceso, T_0	600 °C
Temperatura de entrada de la corriente calefactora, $T_{C,0}$	722 °C

La Figura 2.3 muestra los perfiles axiales de temperatura para ambas corrientes: gas de proceso (T) y gas calefactor (T_C).

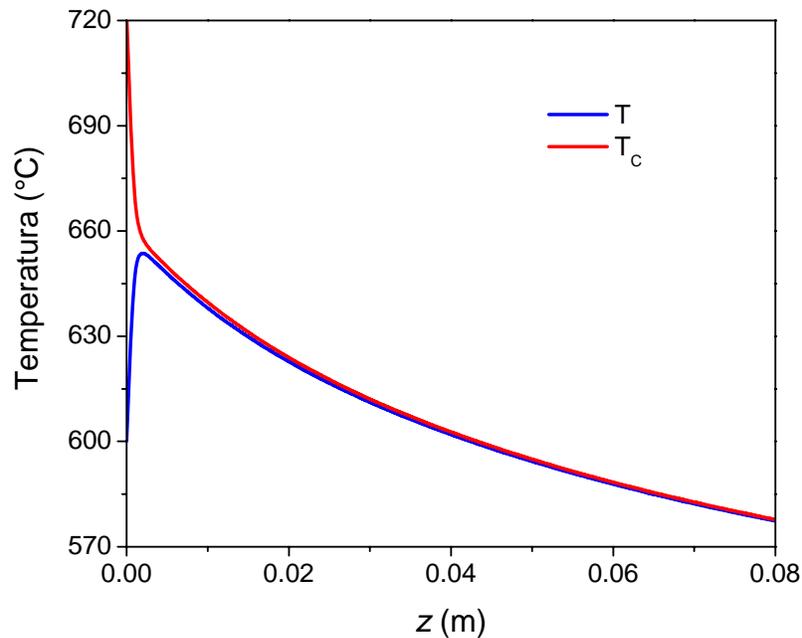


Figura 2.3. Perfiles axiales de temperatura para ambas corrientes (T y T_c) correspondientes al caso base. $T_0=600$ °C, $T_{C,0}=722$ °C, $F_0=10.24$ Nm³/h, $F_{C,0}=14.52$ Nm³/h y $b=200$ μ m. Esquema a co-corriente.

Se puede observar que luego de un rápido acercamiento inicial, las curvas de temperatura de ambas corrientes (T y T_c) están prácticamente solapadas y presentan un decrecimiento a lo largo del reactor. Este solapamiento es característico en microreactores, donde el área específica de intercambio calórico es muy superior a la de los reactores convencionales. El tramo descendente de las curvas no indica que el intercambio sea nulo, i.e., la mezcla reactiva está siendo calefaccionada, pero el calor entregado en cada posición axial del reactor es inferior al calor consumido por las reacciones de reformado.

Si se analizan las curvas del rendimiento a H_2 y la conversión de etanol (Figura 2.4), se puede ver que ambas presentan un comportamiento monótonamente creciente alcanzando resultados que no son óptimos. La conversión no alcanza el valor de 100 % y el rendimiento a H_2 logrado es muy pobre respecto al rendimiento estequiométrico teórico para el ESR. Este rendimiento teórico es 6 (como se mencionó en el Capítulo 1) y surge de considerar que el etanol es totalmente convertido y el CH_4 y el CO no están presentes a la salida del reactor, i.e., asumiendo el equilibrio de las reacciones 1 a 3 totalmente desplazado hacia los productos.

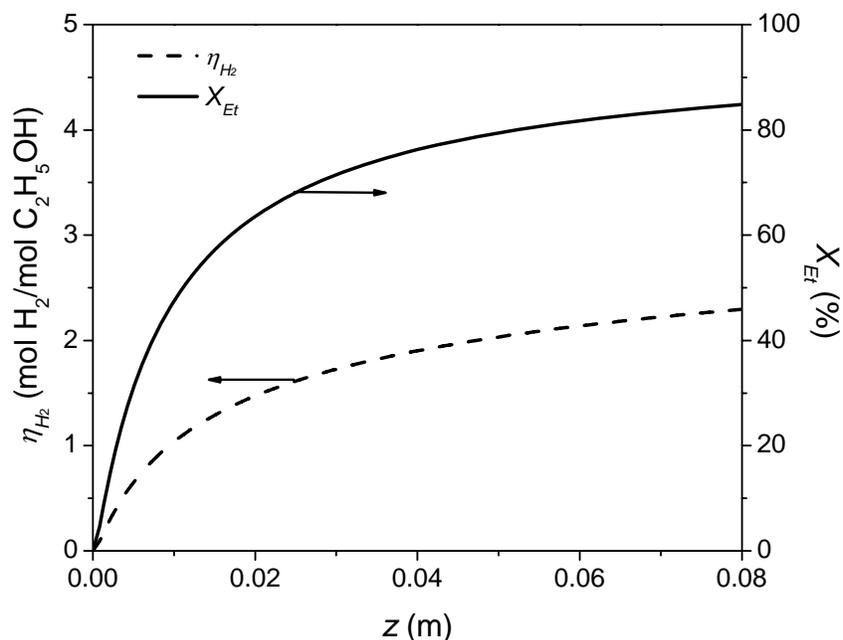


Figura 2.4. Perfiles axiales de rendimiento a hidrógeno y conversión de etanol correspondientes al caso base. $T_0=600$ °C, $T_{C,0}=722$ °C, $F_0=10.24$ Nm^3/h , $F_{C,0}=14.52$ Nm^3/h y $b=200$ μm . Esquema co-corriente.

Estos resultados indican que si bien se logra la producción de H_2 buscada en este capítulo ($F_{H_2}= 3.36 \text{ Nm}^3/\text{h}$) correspondiente a $\eta_{H_2}=2.3$, el reactor no opera bajo condiciones operativas óptimas. Esta pobre performance del reactor también se ve reflejada en la Figura 2.5 donde se muestran los flujos para CO , CO_2 y CH_4 . El flujo monótonamente creciente de los componentes CO y CH_4 indica que las reacciones 2 y 3 no predominan en ningún momento frente a la reacción 1. Tanto la conversión de etanol incompleta como los importantes niveles de CH_4 remanentes a la salida sugieren que debería optimizarse la operación para mejorar la eficiencia del proceso.

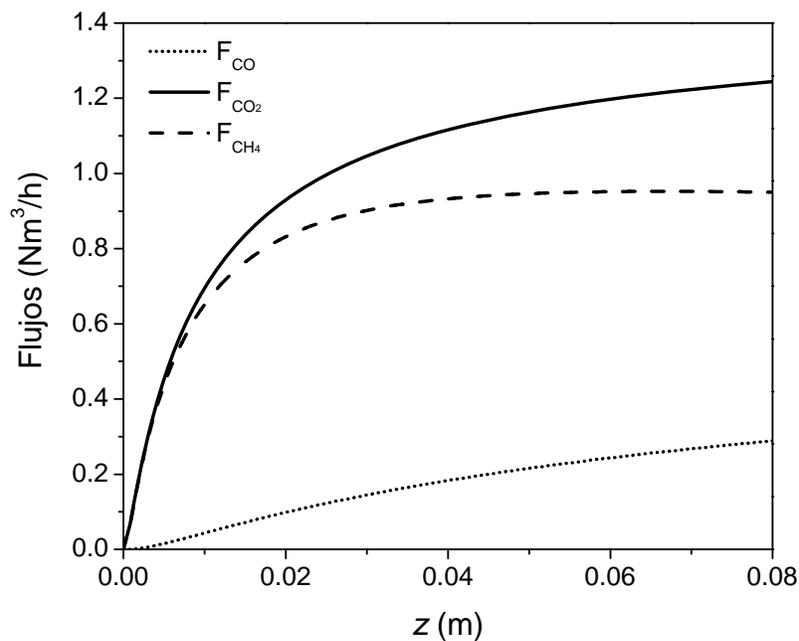


Figura 2.5. Perfiles axiales de flujos de CO , CO_2 y CH_4 correspondientes al caso base. $T_0=600^\circ\text{C}$, $T_{C,0}=722^\circ\text{C}$, $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$, $F_{C,0}=14.52 \text{ Nm}^3/\text{h}$ y $b=200 \mu\text{m}$. Esquema a co-corriente.

2.4.2 Esquema a Co-corriente

2.4.2.1 Estudio del calor transferido desde el gas calefactor

Dado el carácter altamente endotérmico del proceso de ESR, se analiza a continuación las diferentes variables que afectan al suministro de calor y el impacto sobre la performance del micro-reactor.

El calor total transferido desde el gas calefactor hacia la corriente de proceso puede ser cuantificado según la ecuación 2.18:

$$Q = F_{M,C} \bar{C}_{p,C} (T_{C,0} - T_{C,L}) \quad (2.18)$$

Como se puede ver en la ecuación 2.18, la cantidad de calor suministrado al gas de proceso se puede modificar manipulando las condiciones de entrada del gas calefactor, ya sea el caudal (F_C) o la temperatura ($T_{C,0}$). Por otro lado, en este estudio se han mantenido constantes las condiciones de alimentación del lado de proceso. Así, se asumen las siguientes condiciones operativas: flujo total de entrada, $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; relación vapor carbono, $S/C=3$ y temperatura de entrada, $T_0=600 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 2.6 muestra la conversión de etanol de salida (X_{Et}) como función del calor total transferido desde la corriente calefactora al gas de proceso. La curva **A** se construye manteniendo constante el caudal de la corriente calefactora ($F_C=14.52 \text{ Nm}^3/\text{h}$) y variando la temperatura de entrada ($T_{C,0}$) desde 600 hasta 1000°C . Por el contrario, la curva **B**, corresponde a una temperatura de entrada del medio calefactor constante ($T_{C,0}=800 \text{ }^\circ\text{C}$) y un rango de flujo de gases de combustión de $0.8 < F_C < 55.64 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

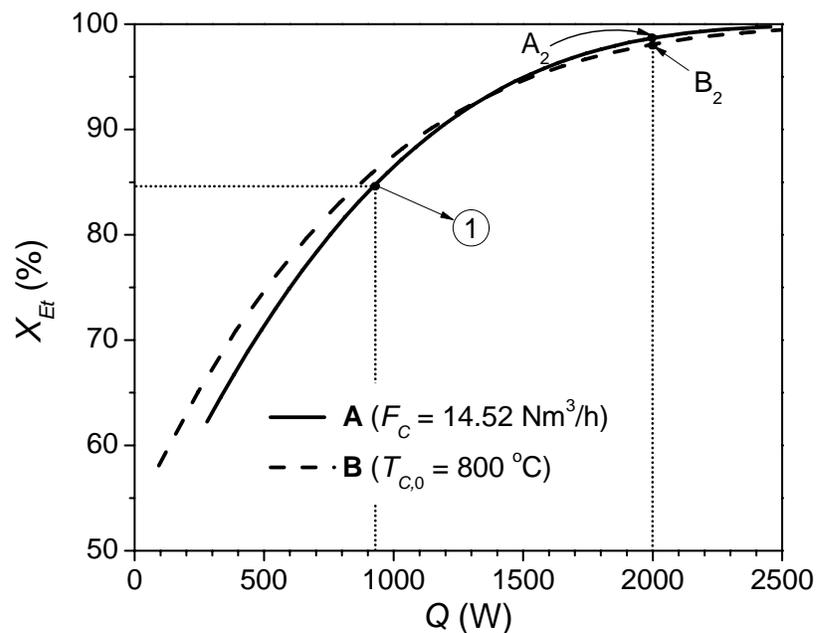


Figura 2.6. Influencia del calor total suministrado sobre la conversión de etanol. $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600 \text{ }^\circ\text{C}$; $b=200 \text{ }\mu\text{m}$. Esquema a co-corriente.

Es importante mencionar que cada punto de la curva de la Figura 2.6 representa una simulación diferente del reactor. Los perfiles axiales dentro del reactor correspondientes al punto 1 de la Figura 2.6 son los presentados en las Figuras 2.3 a 2.5 de la sección previa.

Otro aspecto a destacar en la Figura 2.6 son los altos valores de las cargas térmicas específicas, e.g., al punto 1 le corresponde una carga específica de $920/A_{TR}=910 \text{ W/m}^2$. Esta característica es propia de los micro-reactores, donde los flujos calóricos locales son mucho mayores que en equipos de mayor escala (Frauhammer et al., 1999).

La conversión de etanol (X_{Et}) aumenta monótonamente con Q para las dos curvas **A** y **B**. Para valores de $Q > 1400 \text{ W}$, la curva **A** es ligeramente superior a la curva **B**. Para ambos modos operativos, se alcanza conversión prácticamente completa para valores de $Q > 2000 \text{ W}$.

La Figura 2.7 muestra el rendimiento a hidrógeno (η_{H_2}) y el rendimiento a metano (η_{CH_4}) para las mismas condiciones operativas que la Figura 2.6.

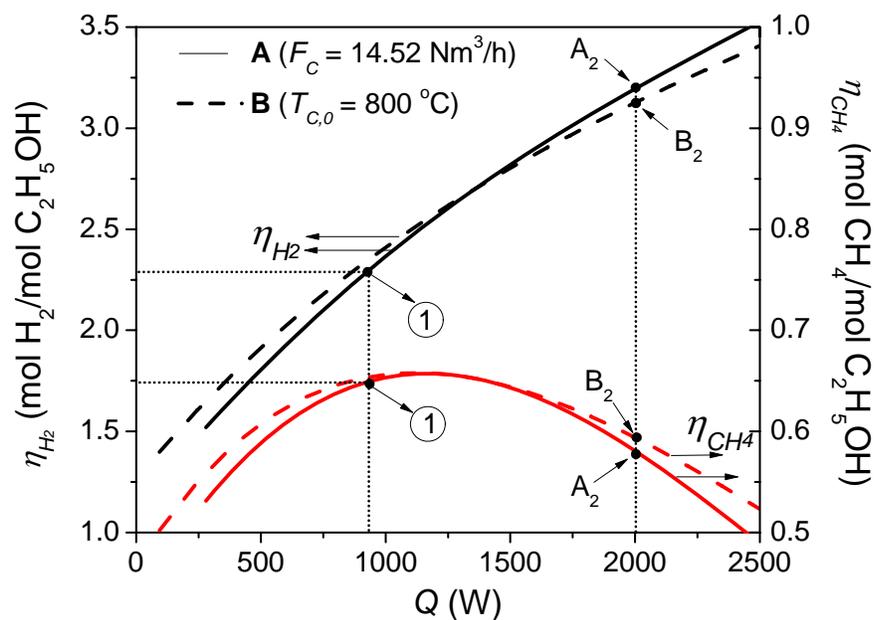


Figura 2.7. Influencia del calor total suministrado sobre el rendimiento a hidrógeno y a metano. $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600 \text{ }^\circ\text{C}$; $b=200 \text{ }\mu\text{m}$. Esquema a co-corriente.

El rendimiento a H_2 aumenta fuertemente con el parámetro Q , lo que indica que el proceso está muy influenciado por el suministro calórico. Las dos curvas de η_{H_2} de la Figura 2.7 revelan que el rendimiento a H_2 no está determinado en forma unívoca por la carga térmica. La diferencia de ambas curvas puede estar asociada a la influencia de la producción y consumo de metano (reacciones 1 y 2). Las curvas de η_{CH_4} (Figura 2.7) presentan un tramo creciente para bajos valores de Q , debido a la preponderancia de la reacción 1 sobre la reacción 2. Para mayores valores de Q , sin embargo, las curvas

decrecen ya que el equilibrio se desplaza hacia los productos, siendo levemente más pronunciado el decrecimiento de la curva **A**. Consecuentemente, las altas temperaturas de la corriente de gas de combustión en esta región de la curva **A** conducen a una mejora en el rendimiento a H_2 por dos razones principales: mayores conversiones de etanol y, en particular, menores contenidos de CH_4 a la salida del reactor.

Para completar el análisis, en la Figura 2.8 se muestra la temperatura de salida de la corriente de proceso (T_L) para las curvas **A** y **B**. Contrariamente a la conversión de etanol, se puede observar que para valores de $Q > 1.4$ kW, la curva **A** presenta menores valores de la temperatura de salida que la curva **B**, como resultado del mayor consumo de calor asociado a las reacciones 1 y 2.

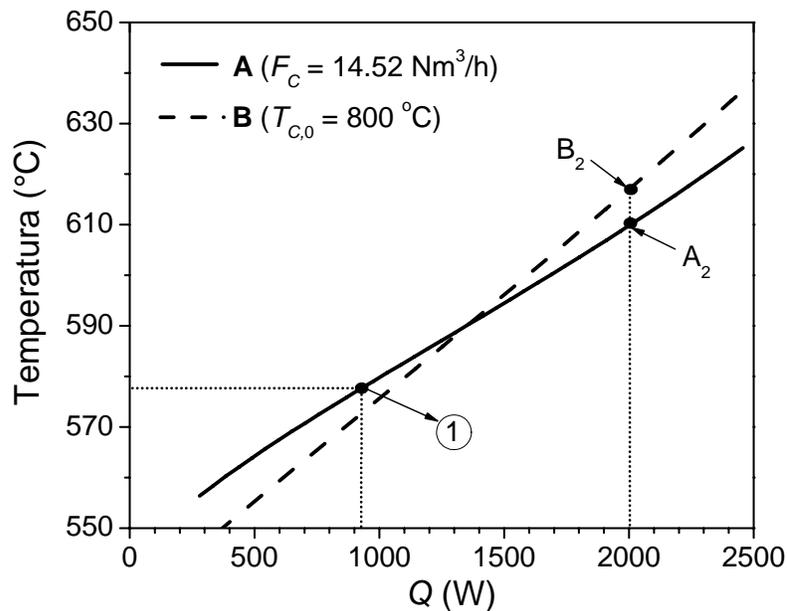


Figura 2.8. Influencia del calor total suministrado sobre la temperatura de la corriente de proceso a la salida del reactor. $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600 \text{ °C}$; $b=200 \mu\text{m}$. Esquema a co-corriente.

Resulta de interés aquí analizar los perfiles de temperatura a lo largo de la coordenada axial del micro-reformador. Para ello se seleccionan dos condiciones operativas en las que la carga calórica es idéntica (puntos A_2 y B_2 de las Figuras 2.6, 2.7 y 2.8). Como se mencionó antes, el punto A_2 se corresponde con una alta temperatura del medio calefactor ($T_{C,0}=920 \text{ °C}$) mientras que el punto B_2 está asociado a una operación con un alto caudal de gas de combustión y temperatura moderada ($T_{C,0}=800 \text{ °C}$).

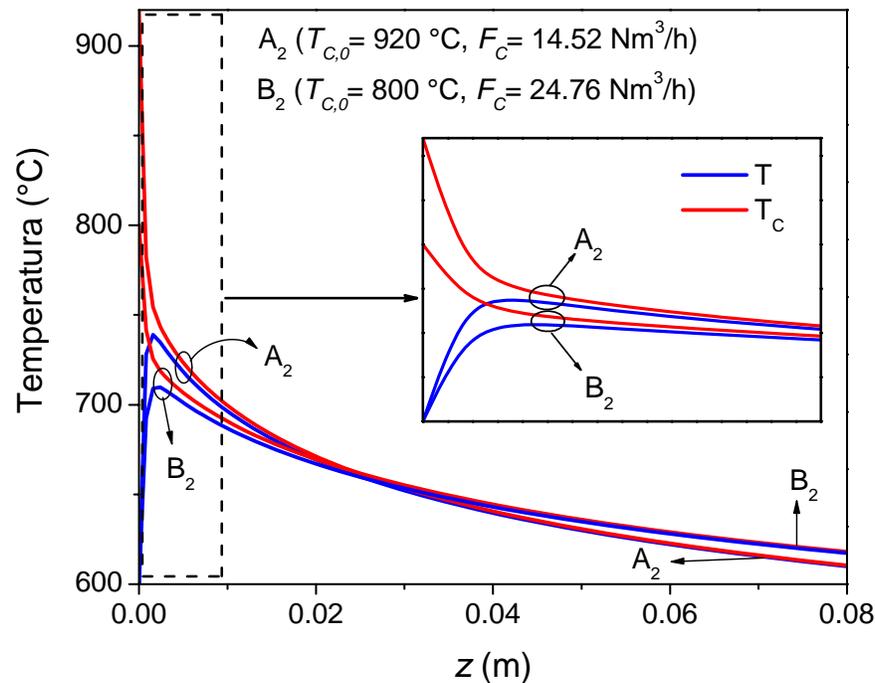


Figura 2.9. Perfiles axiales de temperatura. Condiciones operativas correspondientes a los puntos A_2 y B_2 de las Figuras 2.6, 2.7 y 2.8.

Como ya se mencionó, la condición operativa A_2 presenta una conversión de etanol ligeramente superior a la condición B_2 , así como también un mayor rendimiento a H_2 a la salida del reactor. Esto se corresponde con los perfiles de temperatura a lo largo del reactor observado en la Figura 2.9. En efecto, si bien ambos casos reciben el mismo suministro de calor total, en el caso A_2 se presenta una diferencia de temperatura más elevada entre ambas corrientes en la zona de entrada del reactor, provocando mayores flujos calóricos en la primer zona del reactor. En la condición operativa B_2 , sin embargo, el flujo calórico está distribuido de manera más uniforme a lo largo del reactor. Esta pequeña diferencia en el modo de suministrar calor, lleva a diferentes valores de conversión y rendimiento a H_2 a la salida del reactor, siendo favorecido en este análisis el caso A_2 como consecuencia de los mayores flujos calóricos cerca de la entrada.

Por lo tanto se puede concluir que la producción de H_2 por ESR no sólo está determinada por la cantidad de calor entregada, sino por la distribución del flujo calórico a lo largo de la coordenada axial del reactor.

2.4.2.2 Influencia del tamaño de canal

Una variable clave para el diseño de los micro-reactores es el tamaño de los canales. En esta sección, se presenta un análisis del impacto del tamaño del canal sobre la transferencia de calor y, por lo tanto, sobre la performance del micro-reformador. En este caso se adopta una configuración de flujo a co-corriente.

Como base para la comparación, se mantienen constantes tanto el área total de la sección transversal como el tiempo de residencia de ambas corrientes (proceso y calefactor). Se define además una relación constante entre el volumen de catalizador y el volumen de reactor (R_v), y se adoptan los parámetros presentados en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Valores de parámetros constantes para el lado proceso y para el lado calefactor.

Área total de la sección transversal, $A_T \cdot NC$	12.45 cm ²
Longitud del canal, L	0.08 m
Velocidad lineal del lado proceso, u	7.41 m/s
Velocidad lineal del lado calefactor, u_C	12.9 m/s
Relación entre el volumen de catalizador y el volumen del reactor, R_v	0.015 cm ³ _{cat} /cm ³ _r

Se realizaron simulaciones para diferentes tamaños de canales (b). Para cada valor de b , se modifica tanto el número total de canales (NC) como el espesor de *washcoat* (wc) para satisfacer los requerimientos definidos en la Tabla 2.5. Por ejemplo, si se aumenta el tamaño de canal, aumenta el área transversal de cada canal ($A_T=b^2$). Por lo tanto, para que el producto $A_T \cdot NC$ se mantenga constante (12.45 cm²) es necesario disminuir el número de canales (NC). Pero a su vez, si aumentamos el tamaño de canal manteniendo el área transversal libre constante, es claro que el área superficial donde se encuentra depositado el *washcoat* disminuye y por consiguiente decae la masa de catalizador. Consecuentemente, para mantener constante la cantidad de catalizador por unidad de volumen a medida que b aumenta, es necesario aumentar el espesor de catalizador (wc). Por el contrario, si b disminuye, se requiere aumentar NC y disminuir el espesor de *washcoat*.

Es importante destacar en este análisis, que cuando se modifica el tamaño de canal, el área de transferencia total (A_{TR}) presenta una fuerte dependencia con b de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$A_{TR} = 2.b.L.NC \quad (2.19)$$

Donde el número de canal (NC) cambia con b , según se detalló previamente, de la siguiente manera: $NC=C.A_T^{-1}=C.b^{-2}$ (C =constante= 1.245×10^{-3} , ver Tabla 2.5). Entonces, reemplazando en la ecuación 2.19 la variable NC , se obtiene la ecuación 2.20, que representa la dependencia del área de transferencia total (A_{TR}) con la variación del ancho de canal b .

$$A_{TR} = 2.b.L.\frac{C}{b^2} = \frac{2.L.C}{b} \quad (2.20)$$

Se puede establecer según la ecuación 2.20, que el área de transferencia total tiene una dependencia hipérbolica con b bajo las restricciones impuestas en la Tabla 2.5.

El efecto del tamaño del canal sobre la transferencia de calor se analiza contabilizando el parámetro Ua (ecuaciones 2.7 y 2.8) y el calor total transferido (ecuación 2.18) a la corriente de proceso. Los resultados para diferentes temperaturas del gas calefactor se muestran en la Figura 2.10.

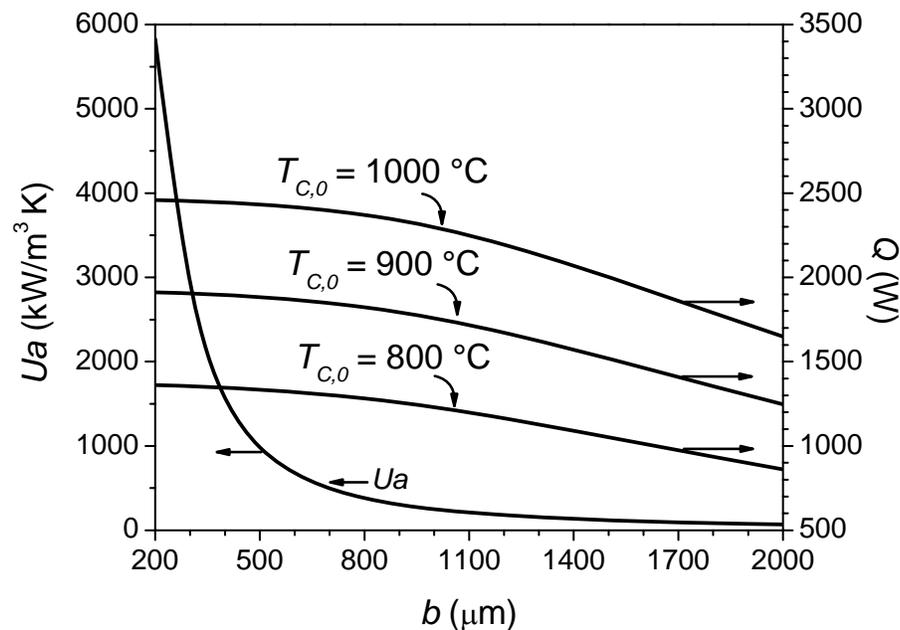


Figura 2.10. Ua calculado y suministro de calor total vs. tamaño de canal (b) para diferentes temperaturas de entrada del gas calefactor $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600^\circ\text{C}$. Esquema a co-corriente.

Como puede verse se verifica una fuerte dependencia del parámetro Ua con el tamaño de canal, por el contrario, la variable $T_{C,0}$ prácticamente no modifica los valores de Ua calculados. A medida que b aumenta, el parámetro Ua decrece abruptamente, lo cual puede ser atribuido a: *i*) el área de transferencia de calor específica es inversamente proporcional al tamaño de canal ($a=2/b$) y *ii*) el coeficiente de transferencia de calor (h) decrece con el diámetro hidráulico para ambas corrientes: gas de proceso y medio calefactor ($d_h=b$). Esta disminución del coeficiente h con b se debe a que el número de Nusselt, definido como $Nu=h.b/\lambda$ (ver más detalles en el apéndice A), tiende a un número asintótico de 2.978 para flujo laminar desarrollado y geometría de canales cuadrada (Cybulski y Moulijn, 1994). Por lo tanto, el cálculo de h resulta ser inversamente proporcional al tamaño del canal: $h \sim C'.b^{-1}$. Donde C' es una constante.

La Figura 2.10 incluye además las cantidades de calor totales transferidas para tres temperaturas de entrada diferentes del gas calefactor (ordenada derecha). A medida que se utilizan mayores tamaños de canal, el micro-reactor a co-corriente suministra menores cantidades de calor a la corriente de proceso. Como consecuencia, el modelo predice que la conversión de etanol (Figura 2.11) y el rendimiento a hidrógeno (Figura 2.12) disminuyen sensiblemente con el incremento del ancho de canal (b). Es posible que el modelo esté incluso sub-estimando estas caídas en la conversión y el rendimiento a H_2 , por la razón siguiente: dada la base de comparación elegida en la Tabla 2.5, el espesor del *washcoat* debe ser aumentado a medida que aumenta el ancho de canal (b), de modo de mantener la relación R_v constante. Mayores espesores de *washcoat* pueden aumentar la influencia de los efectos difusionales internos en los canales de mayores dimensiones (menores velocidades de reacción efectivas), lo que obviamente el modelo pseudohomogéneo no contabiliza.

Tal como se esperaba, la conversión de etanol y el rendimiento a hidrógeno aumentan a medida que $T_{C,0}$ es incrementada, como consecuencia de los mayores aportes de calor al medio de reacción. Es importante notar en la Figura 2.12 que el micro-reactor a co-corriente conduce a valores de η_{H_2} superiores a 3, siempre que se utilicen canales suficientemente pequeños ($b < 800 \mu\text{m}$) y la temperatura del gas calefactor sea superior a $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Estos rendimientos pueden ser aceptables, considerando el rendimiento estequiométrico teórico de 6.

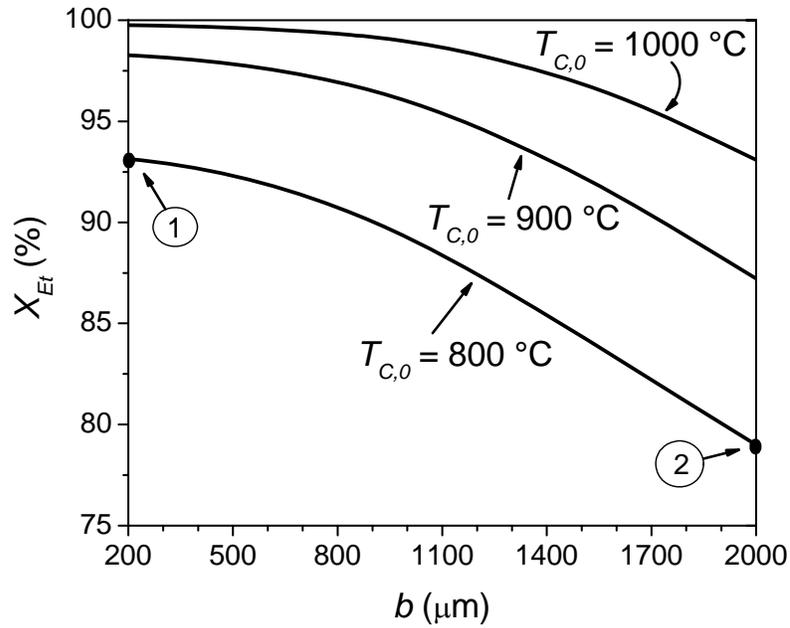


Figura 2.11. Conversión de etanol vs. ancho de canal (b) para diferentes temperaturas de entrada del gas calefactor. $F_0=10.24\text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600\text{ }^\circ\text{C}$. Esquema a co-corriente.

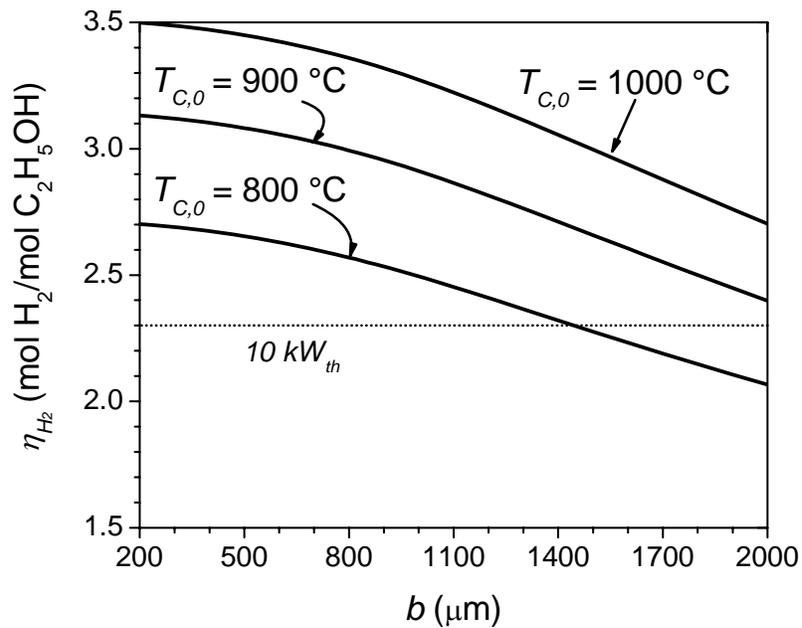


Figura 2.12. Rendimiento a hidrógeno vs. ancho de canal (b) para diferentes temperaturas de entrada del gas calefactor. $F_0=10.24\text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600\text{ }^\circ\text{C}$. Esquema a co-corriente.

Para completar el análisis, se analizan en detalle los perfiles axiales de dos diseños correspondientes a diferentes tamaños de canales (puntos 1 y 2 de la Figura 2.11).

La Figura 2.13 muestra los perfiles axiales del flujo local de calor q (kW/m), la conversión de etanol (X_{ET}) y las temperaturas de proceso y gas calefactor (T and T_c), para los puntos **1** ($b=200 \mu\text{m}$) y **2** ($b=2000 \mu\text{m}$) de la Figura 2.11.

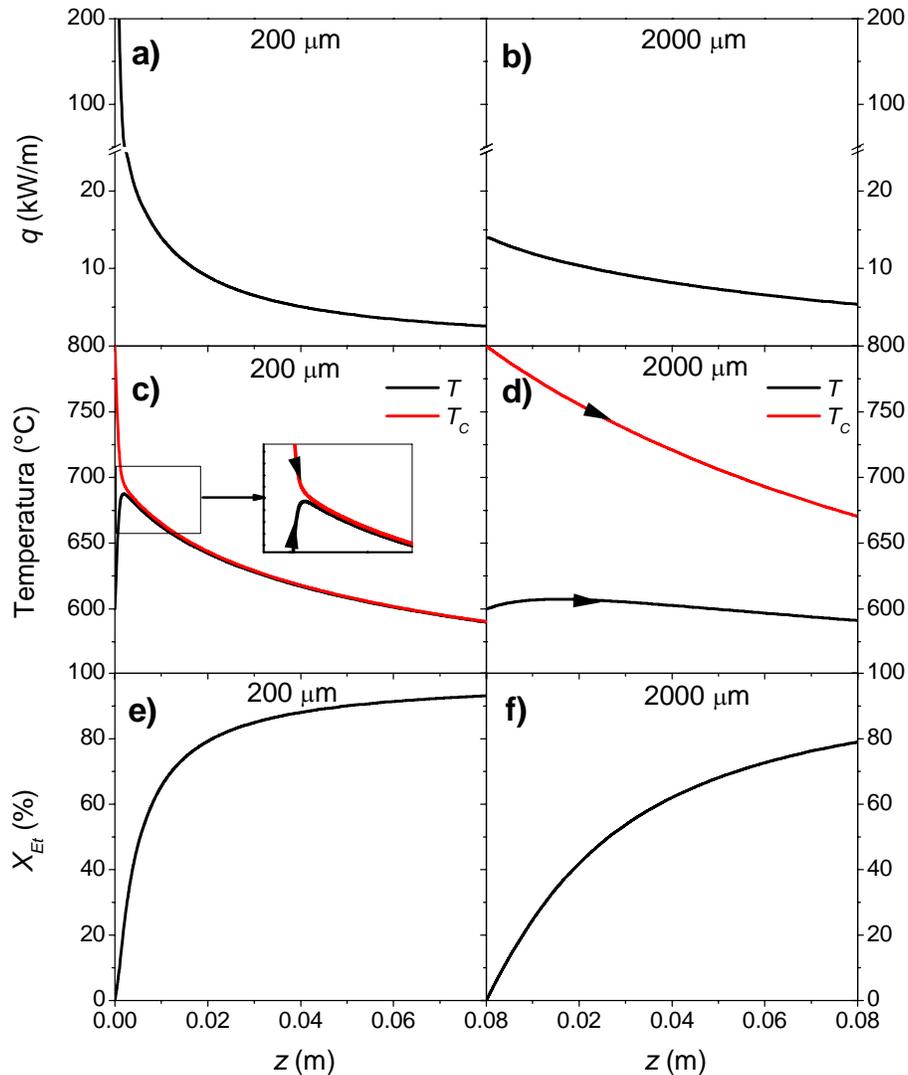


Figura 2.13. Perfiles axiales de la conversión de etanol, de temperaturas y del flujo de calor local para dos tamaños de micro-canales, punto 1 ($b=200 \mu\text{m}$) y 2 ($b=2000 \mu\text{m}$) de la Figura 2.11. $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{c,0}=800 \text{ }^\circ\text{C}$. Esquema a co-corriente.

Ambos diseños presentan perfiles de flujos de calor decrecientes a lo largo del reactor (Figuras 2.13.a y 2.13.b). Sin embargo, el micro-reactor con el menor tamaño de canal presenta flujos locales mucho más altos cerca de la entrada del reactor ($z < 0.01 \text{ m}$) debido a los altos valores de Ua (ver Figura 2.10). Este alto suministro de calor local origina que

la corriente de proceso alcance temperaturas altas cerca de la entrada del reactor (Figura 2.13.c). Aguas abajo de este corto tramo inicial, las temperaturas de ambas corrientes decrecen y, como consecuencia de las altas velocidades de transferencia de calor, los perfiles de temperaturas se aproximan unos a otros. Las altas temperaturas en la primera sección del reactor conducen a elevadas velocidades de reacción, y por consiguiente, a un fuerte incremento de la conversión de etanol (Figura 2.13.e). Los perfiles axiales correspondientes al punto 2 ($b=2000 \mu\text{m}$) no son tan pronunciados. Como se puede ver en la Figura 2.13.b, la distribución del flujo de calor es mucho más uniforme cuando $b=2000 \mu\text{m}$. Este efecto puede ser atribuido al pequeño valor que toma el parámetro Ua , a pesar de las altas diferencias de temperatura entre ambas corrientes. Como resultado, el perfil de temperatura del gas de proceso es más aplanado a lo largo del micro-reactor (en torno a los $600 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 2.13.d) y la conversión de etanol presenta un crecimiento más uniforme (Figura 2.13.f). Es importante notar que para maximizar el rendimiento a hidrógeno es conveniente un perfil de flujo de calor fuertemente decreciente, con un alto suministro de calor en la región de entrada, por lo que el micro-reactor de menor tamaño se ajusta más a esta exigencia.

2.4.3 Esquema a Contra-corriente

El efecto del tamaño del canal sobre la transferencia de calor en el micro-reactor también se analizó para el esquema de flujo a contra-corriente (Figura 2.14). Los parámetros geométricos b , NC y wc se varían, al igual que en la sección anterior, para satisfacer las relaciones definidas en la Tabla 2.5.

Las Figuras 2.14 a 2.16 son análogas a las Figuras 2.10 a 2.12 del esquema a co-corriente, con la salvedad que la temperatura de entrada del gas calefactor está indicada como $T_{C,L}$ ya que su ingreso es en $z=L$.

La Figura 2.14 muestra la influencia del ancho de canal sobre el parámetro Ua . El comportamiento del parámetro de transferencia de calor es similar al descrito en la Figura 2.10; se observa una caída abrupta en los valores de Ua a medida que se incrementa b .

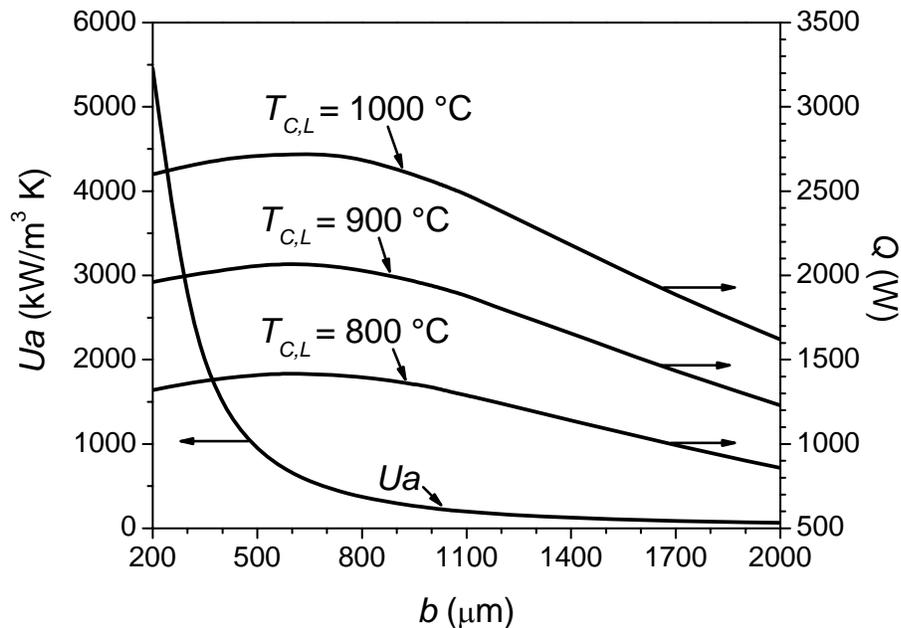


Figura 2.14. Ua calculado y calor total suministrado vs. ancho de canal (b) para diferentes temperaturas de entrada del gas calefactor. $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600 \text{ }^\circ\text{C}$. Esquema a contra-corriente.

El calor total suministrado, por el contrario, no muestra una disminución monótona con b como en el estudio a co-corriente. Para cada temperatura de entrada del gas calefactor, la cantidad total de calor presenta un máximo en un valor intermedio de tamaño de canal ($b \sim 700 \mu\text{m}$). Para las mismas condiciones operativas, la conversión de etanol a la salida presenta una tendencia similar a la observada para el suministro de calor (Q) (Figura 2.15).

En ambas figuras, el valor “óptimo” de b se desplaza hacia la izquierda a medida que $T_{C,L}$ aumenta. Canales más pequeños o más grandes al valor óptimo parecen ser inconvenientes para el ESR a contracorriente. Además, se puede apreciar que las conversiones de etanol son en general inferiores a aquellas correspondientes a la configuración a co-corriente (comparar Figuras 2.15 y 2.11).

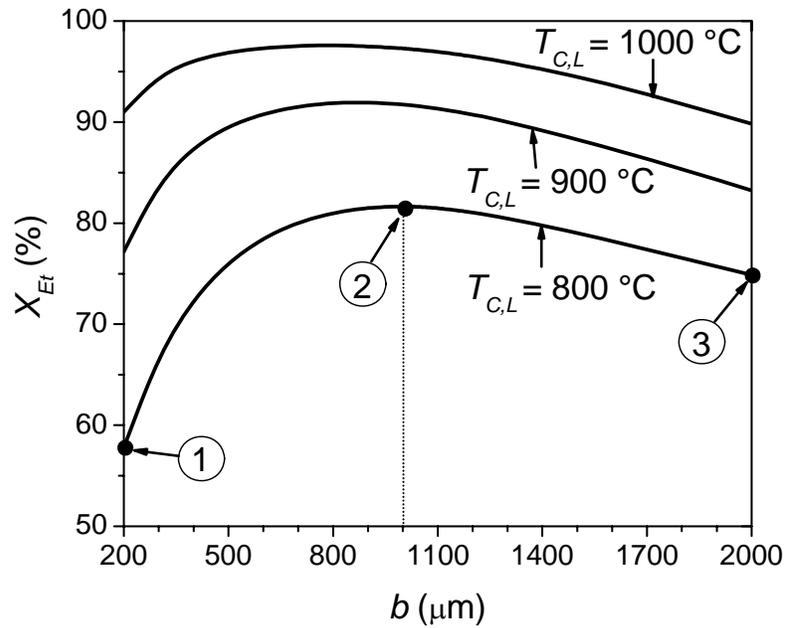


Figura 2.15. Conversión de etanol vs. ancho de canal (b) para diferentes temperaturas de entrada del gas calefactor. $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600 \text{ }^\circ\text{C}$. Esquema a contra-corriente.

El rendimiento a hidrógeno (Figura 2.16) muestra un comportamiento similar a la conversión de etanol. Por comparación entre las Figuras 2.12 y 2.16, es importante notar que, para condiciones operativas equivalentes, los valores de rendimiento a hidrógeno para contra-corriente son siempre inferiores a aquellos obtenidos con flujo a co-corriente. Como se observa en la Figura 2.16, η_{H_2} nunca alcanza un valor de 3 bajo el esquema contra-corriente, aunque el reactor opere en las condiciones óptimas.

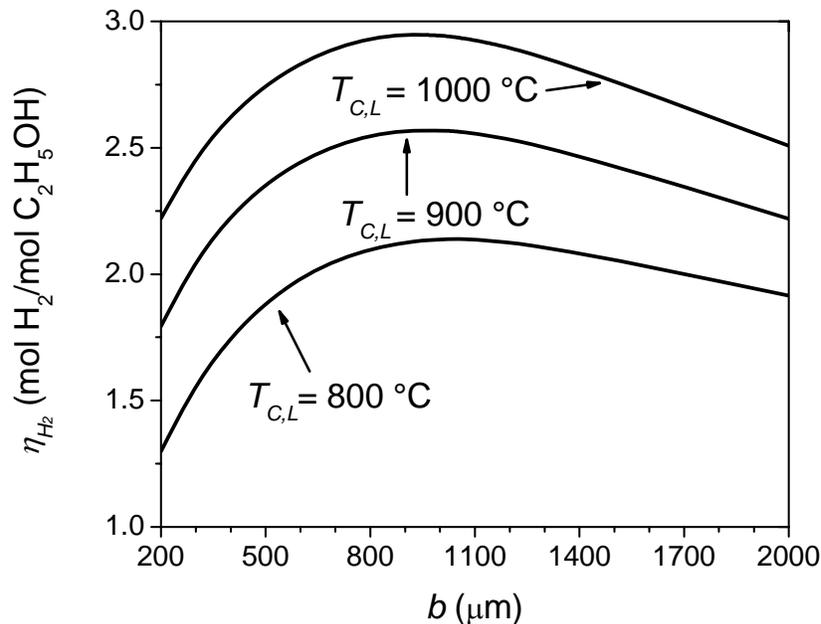


Figura 2.16. Rendimiento a hidrógeno vs. ancho de canal (b) para diferentes temperaturas de entrada del gas calefactor. $F_0=10.24$ Nm^3/h ; $S/C=3$; $T_0=600$ °C. Esquema a contra-corriente.

Nuevamente para completar el análisis se presentan perfiles axiales para las condiciones operativas 1, 2 y 3 de la Figura 2.15. Estos puntos corresponden a diferentes tamaños de canal del micro-reformador (200 μm , 1000 μm y 2000 μm) para $T_{C,L} = 800$ °C.

La Figura 2.17 muestra los perfiles axiales de la conversión de etanol, temperaturas de ambas corrientes (proceso y medio calefactor) y del flujo de calor local.

Como se puede ver, los perfiles axiales de flujo de calor (Figuras 2.17.a, 2.17.b y 2.17.c) presentan una tendencia opuesta con respecto al esquema co-corriente, con un crecimiento del flujo local con la posición axial para los tres tamaños de canal. Como en el caso a co-corriente (Figuras 2.13.a y 2.13.b), la distribución de flujo de calor es más pronunciada a medida que se emplean canales más pequeños. Con respecto a las curvas de temperatura (Figuras 2.17.d, 2.17.e y 2.17.f), la variación de la temperatura de gas calefactor a lo largo de la coordenada axial es más pronunciada a medida que el tamaño de canal decrece.

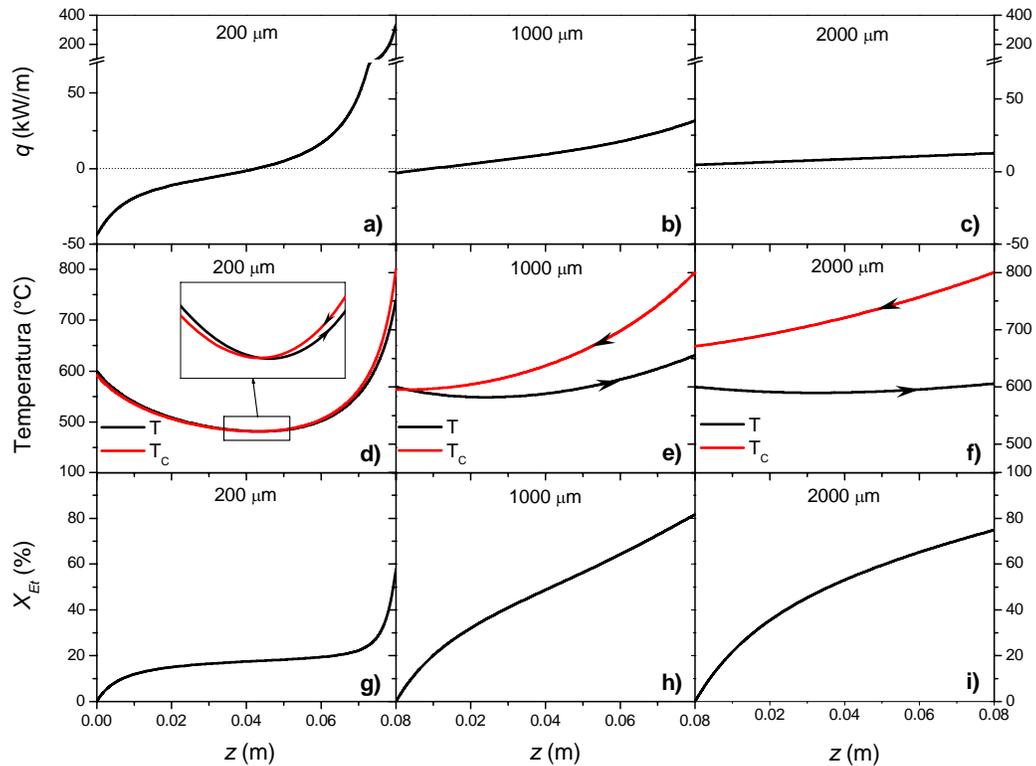


Figura 2.17. Perfiles axiales de conversión de etanol, temperaturas y flujo de calor local para tres tamaños de canal, Puntos 1 ($b=200 \mu\text{m}$), 2 ($b=1000 \mu\text{m}$) y 3 ($b=2000 \mu\text{m}$) de la Figura 2.15. $F_0=10.24 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $S/C=3$; $T_0=600 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{C,L}=800 \text{ }^\circ\text{C}$. Esquema a contra-corriente.

Para el tamaño de canal más grande ($b=2000 \mu\text{m}$) la temperatura de salida del gas calefactor es de alrededor de $671 \text{ }^\circ\text{C}$. Para el punto 2 ($b=1000 \mu\text{m}$) esta temperatura de salida disminuye hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (cercana a la temperatura de entrada de proceso, T_0) por el aumento en el área de transferencia de calor por unidad de volumen. Finalmente, si se selecciona el tamaño de canal más pequeño ($b=200 \mu\text{m}$), ocurre un cruce de temperaturas en la mitad del reactor aproximadamente (Figura 2.17.d). En la primer mitad del reactor la corriente calefactora actúa como refrigerante ya que para $z < 0.04 \text{ m}$, $T_c < T$ y el flujo de calor es negativo (Figura 2.17.a). Bajo estas condiciones, el micro-reactor muestra dos zonas de alta temperatura (cerca de la entrada y cerca de la salida) y una zona más fría en la mitad del mismo. Como consecuencia, el perfil de conversión de etanol (Figura 2.17.g) es aplanado en la zona central, con dos secciones de mayores temperaturas cercanas a $z=0$ y $z=L$. Sin embargo, la conversión de salida es pobre (ver punto 1 en la Figura 2.15). El punto 3 por el contrario, muestra un incremento de la conversión de etanol uniforme a lo largo del reactor (Figura 2.17.i), sin cruces de temperaturas pero con un valor muy bajo del

parámetro Ua y una cantidad de calor entregada muy pobre. La Figura 2.17.h correspondiente al punto **2** representa un caso intermedio, donde la conversión resulta la máxima posible cuando se selecciona $T_{C,L}=800$ °C.

2.5 Conclusiones

Se analizó la influencia de diferentes diseños y variables operativas sobre la performance del micro-reactor para el reformado de etanol con vapor mediante un modelo pseudohomogéneo unidimensional.

Los resultados demuestran que la conversión de etanol, el rendimiento a metano y el rendimiento a hidrógeno son controlados principalmente por el suministro de calor. Sin embargo, la velocidad de producción de hidrógeno no está unívocamente determinada por la cantidad de calor transferida hacia los reactivos, sino también por la evolución axial del flujo calórico local.

De manera similar a otros procesos de reformado, como por ejemplo el reformado de gas natural con vapor, el flujo óptimo de calor para ESR es decreciente. Para aproximar esta política de suministro de calor óptima, una configuración de flujo a co-corriente utilizando como medio calefactor una corriente de gases provenientes de una cámara de combustión externa es una buena opción.

Bajo la operación a co-corriente, el micro-reactor muestra una mejora sustancial en la performance con respecto al esquema a contra-corriente, particularmente, cuando se seleccionan tamaños de canales pequeños.

La distribución axial del suministro de calor bajo la operación a contra-corriente es opuesta a la óptima, por lo tanto, se obtienen conversiones de etanol y producciones de hidrógeno más bajas que en el esquema a co-corriente para las mismas condiciones operativas. Para el esquema a contra-corriente, también se obtienen tendencias no monótonas con respecto al área de transferencia de calor específica, lo que sugiere la presencia de valores óptimos para el parámetro de transferencia Ua , que resulta fuertemente afectado por el tamaño de canal seleccionado.

Capítulo 3

Modelo Heterogéneo

3.1 Introducción	52
3.2. Modelo unidimensional heterogéneo	52
3.2.1 <i>Hipótesis del modelo</i>	52
3.2.2 <i>Ecuaciones de balance</i>	53
3.2.3 <i>Modelo cinético</i>	56
3.2.4 <i>Condiciones de Borde</i>	57
3.2.5 <i>Solución numérica del modelo matemático planteado</i>	58
3.3 Resultados del modelo planteado	58
3.3.1 <i>Comparación entre los modelos homogéneo y heterogéneo</i>	59
3.3.2 <i>Análisis de la configuración de flujo</i>	63
3.3.3 <i>Influencia del tamaño de canal</i>	68
3.3.4 <i>Flujo de calor axial en la pared</i>	70
3.4 Conclusiones	73

3.1 Introducción

En este capítulo se estudia el comportamiento de un reactor de canales paralelos para llevar a cabo la reacción de ESR por medio de un modelo heterogéneo. Se asume un suministro de calor convectivo utilizando gases de combustión provenientes de una cámara situada aguas arriba del reactor. El marco teórico de este capítulo es el presentado en el Capítulo 2 ya que el objetivo de estudio es el mismo en ambos casos y orientado hacia la producción de hidrógeno. La diferencia en los resultados presentados a lo largo de este capítulo respecto del anterior radica en el desarrollo del modelo matemático que representa la operación del micro-reactor.

El modelo heterogéneo permite cuantificar la temperatura de la pared metálica y considerar el flujo de calor por conducción axial en el sólido. Este flujo debe ser tenido en cuenta por dos razones principales: (a) el metal con el que se construyen las láminas tiene conductividad térmica elevada, y (b) el micro-reactor presenta en general gradientes axiales de temperatura muy marcados.

Por lo tanto, se investigará la diferencia obtenida al aplicar un modelo u otro y se enfocará el análisis hacia el comportamiento no isotérmico de ambas configuraciones de flujo (co- y contra-corriente). Al igual que en el capítulo 2, se estudiará la influencia del calor suministrado sobre el rendimiento a hidrógeno.

3.2 Modelo unidimensional heterogéneo

El diseño del micro-reactor estudiado es el mismo que ha sido descrito y esquematizado en el capítulo 2 (Figura 2.1 y Tabla 2.1). Básicamente consiste de canales por los cuales circula alternativamente la mezcla reactiva y la corriente de gases provenientes de una cámara de combustión externa. Nuevamente, se analizan las dos configuraciones de flujo: co- y contra-corriente (Figura 2.1.b y 2.1.c). Se considera el mismo catalizador basado en Pd depositado sobre los canales metálicos con un espesor de *washcoat* de $wc=1 \mu\text{m}$ y un largo de canal $L=0.08 \text{ m}$. En las simulaciones se considera el mismo esquema de reacciones para ESR propuestas en el capítulo 2.

3.2.1 Hipótesis del modelo

La operación del reactor de canales paralelos se presenta mediante un modelo unidimensional heterogéneo en estado estacionario, sujeto a las siguientes hipótesis:

- a) Condiciones isobáricas: el flujo laminar a través de canales sin “pellets” asegura bajas caídas de presión.
- b) Se desprecian las pérdidas de calor desde el reactor al ambiente (se asume un reactor perfectamente aislado).
- c) Se tiene en cuenta la conducción axial de calor a través de la pared metálica.
- d) No se consideran los gradientes de temperatura y composición en la sección transversal al flujo debido a que los canales son pequeños.
- e) Flujo uniforme para todos los canales, es decir, se considera que se dispone de un distribuidor de flujo apropiado (Hessel et al., 2004).
- f) Se modelan dos canales contiguos (reactivos y gas calefactor) como representativos de todo el reactor.

3.2.2 Ecuaciones de balance

Las ecuaciones que describen el comportamiento del micro-reactor surgen de plantear los balances de masa y energía considerando, además, las hipótesis mencionadas anteriormente. A diferencia del capítulo 2, el modelo heterogéneo propuesto resulta de plantear el balance de masa en la corriente de proceso y los balances de energía en ambas corrientes (gas de proceso y gas calefactor) y en la fase sólida.

En la Figura 3.1 se ha representado esquemáticamente, un perfil cualitativo de temperatura considerado en la dirección transversal al flujo. En el modelo se asumen, como simplificación, iguales temperaturas para la pared metálica y para el *washcoat*, en cada una de las posiciones axiales. Es decir, el modelo toma en cuenta las resistencias a la transferencia de calor en las interfases gas-sólido, pero se asume un sólido isotérmico en cada posición axial.

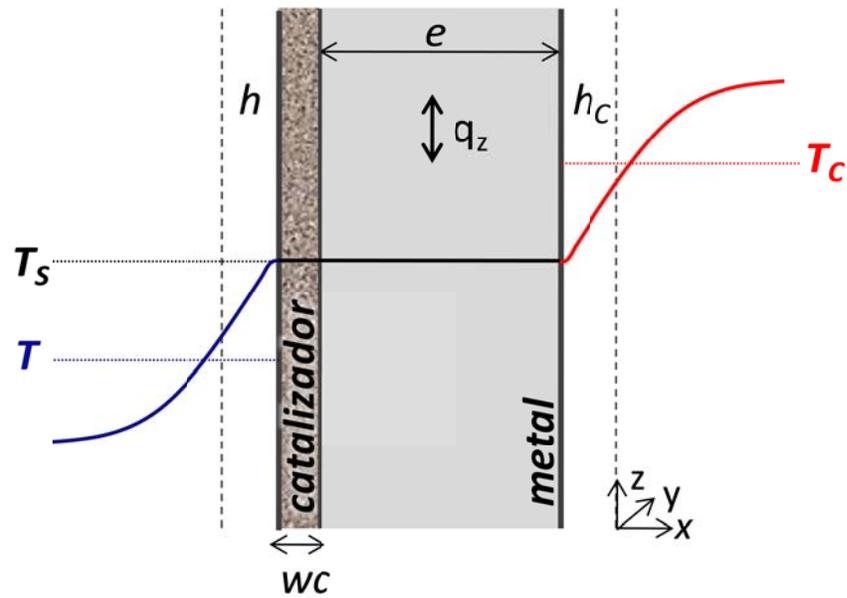


Figura 3.1. Esquema del sólido con los perfiles de temperatura.

A continuación se presentan las ecuaciones para ambas corrientes (gas de proceso y gas calefactor), y para la fase sólida:

FASE GAS:

Corriente de proceso:

Balances de masa:

$$\frac{dF_{M,Et}}{dz} = A_T (-r_1) \quad (3.1)$$

$$\frac{dF_{M,H_2O}}{dz} = A_T (-r_1 - r_2 - r_3) \quad (3.2)$$

$$\frac{dF_{M,CO}}{dz} = A_T (r_2 - r_3) \quad (3.3)$$

$$\frac{dF_{M,CO_2}}{dz} = A_T (r_1 + r_3) \quad (3.4)$$

$$\frac{dF_{M,H_2}}{dz} = A_T (2r_1 + 3r_2 + r_3) \quad (3.5)$$

$$\frac{dF_{M,CH_4}}{dz} = A_T (r_1 - r_2) \quad (3.6)$$

Donde r_1 , r_2 y r_3 son las velocidades de las reacciones consideradas en el Capítulo 2 (Tabla 2.2), dadas por unidad de volumen ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

Balance de energía:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_T h a'(T_S - T)}{\sum_{j=1}^N F_{M,j} C_{p,j}} \quad (3.7)$$

Para $j = \text{Et, H}_2\text{O, CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO, H}_2$

Corriente de gas calefactor:

Balance de energía:

$$\frac{dT_C}{dz} = \pm \frac{A_T h_C a'(T_C - T_S)}{\sum_{j=1}^N F_{M,j}^C C_{p,j}^C} \quad (3.8)$$

Para $j = \text{H}_2\text{O, CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$

FASE SÓLIDA:

Balance de energía:

$$\frac{d^2 T_S}{dz^2} = \frac{A_T}{k e b} \left[a' h (T_S - T) - a' h_C (T_C - T_S) + a' \left(\sum_{i=1}^3 r_i \Delta H_i \right) \right] \quad (3.9)$$

Para $i = 1, 2, 3$ (reacciones 1-3)

La ecuación 3.9 incluye el fenómeno de conducción axial de calor a través de la fase sólida. El flujo calórico conductivo específico (representado en la Figura 3.1), viene dado por:

$$q_z = -k \frac{dT_S}{dz} \quad (3.10)$$

Cabe destacar que en este caso las velocidades de reacción (r_1 , r_2 y r_3) son evaluadas a la temperatura del sólido (T_S), a diferencia del capítulo 2, donde las mismas son evaluadas a la temperatura del seno del fluido de proceso (T). El parámetro k es la conductividad térmica del sólido (acero inoxidable), para la que se adopta un valor de $k=18$ W/mK (Outokumpu, 2004).

Los signos (+) y (-) en la ecuación 3.8 corresponden a los esquemas de flujo co- y contra-corriente, respectivamente (Figura 2.1.b y 2.1.c). Las variables F_{Mj} y F_{Mj}^C (ecuaciones 3.7 y 3.8) representan los flujos molares de la especie j por canal, en la corriente de proceso y el gas calefactor, respectivamente.

El cálculo de las capacidades caloríficas y los coeficientes de transferencia de calor se detallan en el Apéndice A.

En el Capítulo 2 ya fue indicado el cálculo del área transversal (A_T).

El cálculo de las áreas específicas a' y a'' (ecuaciones 3.7 a 3.9) se detalla a continuación:

$$a' = \frac{4bL}{b^2L} = \frac{4}{b} \quad (3.11)$$

$$a'' = \frac{3bL}{b^2L} = \frac{3}{b} \quad (3.12)$$

Nótese que el área utilizada para el cálculo del área específica a' (numerador) es $4bL$, mientras que el área utilizada para el cálculo de a'' es $3bL$. Esto se debe a que a' representa el área de intercambio calórico, y como el fluido (en ambos canales, proceso y calefactor) transfiere calor con el sólido a través de las cuatro caras del canal, se define como el área de una cara (bL) multiplicada por 4. Mientras que el área específica a'' representa el área donde se llevan a cabo las reacciones químicas. Por lo tanto, como el catalizador se encuentra depositado en sólo 3 caras del canal (ver Figura 2.2), el numerador en la ecuación 3.12 se calcula para las 3 caras del canal, como $3bL$.

3.2.3 Modelo cinético

Para las simulaciones se adoptaron las expresiones cinéticas intrínsecas del tipo “ley de la potencia” (r_1 , r_2 y r_3) reportadas por López et al. (2012). Las ecuaciones del modelo

cinético se encuentran en el capítulo 2 (ecuaciones 2.11 – 2.13) mientras que los valores de las constantes cinéticas para cada expresión de velocidad se presentan en la Tabla 2.3.

3.2.4 Condiciones de Borde

Como ya se mencionó en el capítulo previo, las condiciones de borde difieren para los dos esquemas de flujo analizados (co- y contra-corriente). En el modelo matemático planteado en este capítulo se incorpora la conducción axial de calor en el sólido resultando, por lo tanto, una ecuación diferencial de segundo orden (ecuación 3.9). Como consecuencia, se necesitan dos ecuaciones de borde adicionales a las mencionadas en el capítulo 2 para poder resolver numéricamente el modelo. Se asume entonces que en la entrada y la salida del reactor no hay transferencia de calor desde la fase sólida al exterior, i.e., el reactor está perfectamente aislado en los extremos y los flujos calóricos por conducción (q_z ver Figura 3.1) se anulan en $z=0$ y $z=L$. Si el esquema de flujo es a co-corriente se plantean las siguientes condiciones de borde:

$$\text{Co-corriente:} \quad z = 0 \quad \begin{cases} F_{M,j} = F_{M,j0} \\ T = T_0 \\ T_C = T_{C,0} \\ \frac{dT_S}{dz} = 0 \end{cases} \quad (3.13)$$

$$z = L \quad \begin{cases} \frac{dT_S}{dz} = 0 \end{cases} \quad (3.14)$$

Si por el contrario, el esquema de flujo es a contra-corriente, las condiciones de borde son las siguientes:

$$\text{Contra-corriente:} \quad z = 0 \quad \begin{cases} F_{M,j} = F_{M,j0} \\ T = T_0 \\ \frac{dT_S}{dz} = 0 \end{cases} \quad (3.15)$$

$$z = L \quad \begin{cases} T_C = T_{C,L} \\ \frac{dT_S}{dz} = 0 \end{cases} \quad (3.16)$$

3.2.5 Solución numérica del modelo matemático planteado

Las ecuaciones 3.1 a 3.9 junto con las ecuaciones de borde 3.13 a 3.16 se discretizaron usando diferencias finitas de segundo orden. El sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales resultante (600-1200 ecuaciones) fue resuelto con un algoritmo Quasi-Newton (método de Broyden) utilizando el programa “Compaq Visual Fortran 6”.

3.3 Resultados del modelo planteado

Las simulaciones del micro-reactor se realizan modificando diferentes variables operativas. En la Tabla 3.1 se detallan las condiciones operativas que se mantienen constantes a lo largo de este capítulo. Al igual que en el Capítulo 2, se asume una alimentación típica para el reformado de etanol con vapor (Mas et al., 2008b; Vaidya y Rodrigues, 2006b; Görke et al., 2009).

Tabla 3.1. Condiciones operativas.

Presión, P	0.1 MPa
Flujo molar total alimentado de la corriente de proceso, $F_{M,0}$	0.127 mol/s
Relación molar vapor-carbono, S/C	3
Flujo molar total alimentado de la corriente calefactora, $F_{M,C0}$	0.18 mol/s
Composición del medio calefactor (en % molares)	
$y_{CO_2}^C$	10.43 %
$y_{H_2O}^C$	15.78 %
$y_{O_2}^C$	3.05 %
$y_{N_2}^C$	70.74 %
Temperatura de entrada de la corriente de proceso, T_0	100 - 900 °C
Temperatura de entrada de la corriente calefactora, $T_{C,0}$	900 – 1000 °C

Al igual que en el Capítulo 2, una de las variables a ser analizada es el tamaño de canal del micro-reactor. Cuando se modifica b es necesario ajustar el número total de canales para mantener la sección transversal total libre (A_{TNC}) y lograr así un valor de velocidad lineal constante para ambas corrientes (u y u_C). En el Capítulo 2, además, se mantuvo constante la cantidad de catalizador por unidad de volumen del reactor, para lo cual era

necesario modificar también el espesor de catalizador (wc). En este capítulo, por el contrario, se optó por mantener el espesor de catalizador constante. Por tanto, se asume aquí que la masa total de catalizador depositado va disminuyendo a medida que aumenta el ancho de canal (b), dado que disminuye el área lateral total de canales y el espesor (wc) es invariante.

3.3.1 Comparación entre los modelos homogéneo y heterogéneo

En una primera etapa del estudio se analizan las predicciones de los dos modelos presentados (modelo pseudohomogéneo y heterogéneo) considerando la operación de un micro-reactor bajo un esquema de flujo a co-corriente y las condiciones detalladas en la Tabla 3.1. Se considera una temperatura de entrada de la corriente de proceso (T_0) de 100°C, una temperatura de entrada del lado calefactor ($T_{C,0}$) de 1000 °C y un ancho de canal (b) de 1000 μm .

La Figura 3.2 muestra las evoluciones axiales de las temperaturas (T , T_C y T_S) y el rendimiento a H_2 , predichas por ambos modelos matemáticos.

El modelo heterogéneo predice mayores rendimientos de H_2 (Figura 3.2.b), como consecuencia de que en el primer tramo del reactor la temperatura del sólido (T_s) difiere considerablemente de la del gas de proceso (T) (Figura 3.2.a). Dado que el modelo homogéneo evalúa las velocidades de reacción a la temperatura del gas (T) tiende a subestimar sensiblemente las velocidades de reacción, y con ello la conversión de etanol (no mostrada) y el rendimiento a H_2 .

Nótese que la diferencia entre las temperaturas de entrada y salida del medio calefactor ($T_{C,0} - T_{C,L}$) es levemente menor para el modelo homogéneo (Figura 3.2.a), es decir que el modelo homogéneo también subestima el calor total consumido por las reacciones químicas y con ello la carga térmica total entregada por el gas calefactor.

Estos resultados indican que para condiciones como las mostradas en la Figura 3.2 las diferencias de temperatura entre las fases sólido y gas son muy significativas y no pueden despreciarse; se hace necesario por tanto representar la operación del micro-reformador por medio de un modelo heterogéneo.

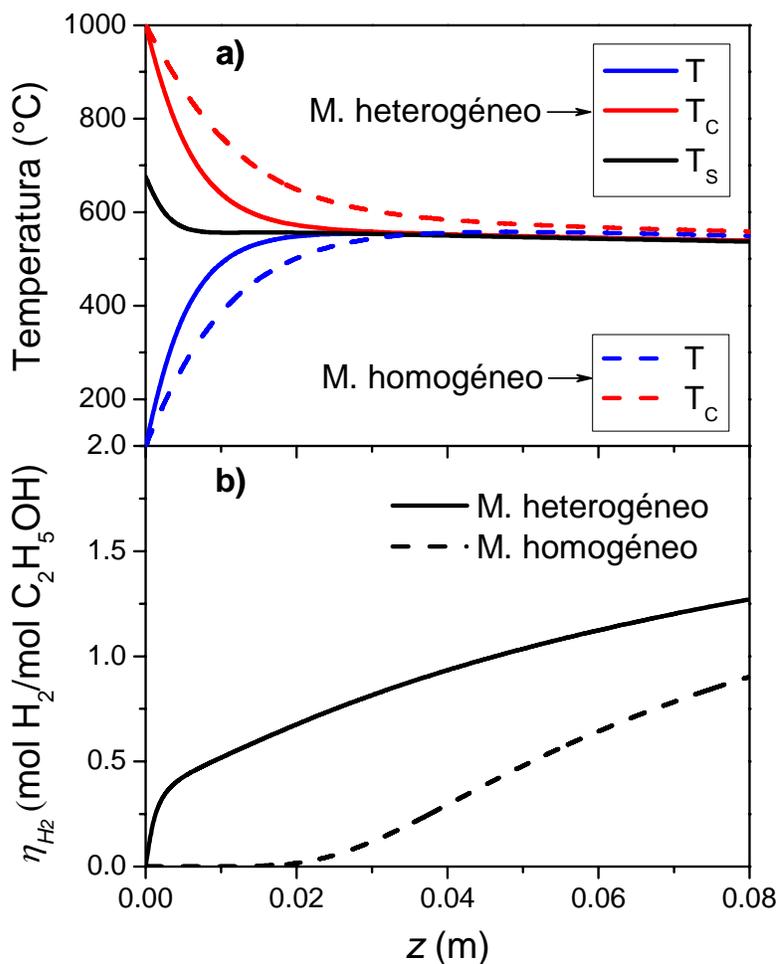


Figura 3.2. Perfiles axiales de temperatura (a) y rendimiento a hidrógeno (b), para $T_0=100$ °C, $T_{C,0}=1000$ °C, $b=1000$ μm . Flujo a Co-corriente.

Conviene sin embargo extender este análisis comparativo entre modelos a otros tamaños de canal y a otras configuraciones de flujo, de manera de evaluar las predicciones de ambos modelos para diversos diseños posibles del reformador. En la Figura 3.3 se presentan los rendimientos a H_2 a la salida del reactor para ambos esquemas de flujo, co-corriente (Figura 3.3.b) y contra-corriente (Figura 3.3.a), predichos por ambos modelos matemáticos y para diferentes tamaños de canal (b). Se han analizado dos temperaturas de entrada diferentes del gas de proceso, i.e., $T_0=100$ y 500 °C. La temperatura de entrada del gas calefactor se mantiene invariante, i.e., $T_{C,0}=1000$ °C para co-corriente y $T_{C,L}=1000$ °C para contra-corriente. Cabe mencionar que cada punto de las curvas corresponde a condiciones de salida de diferentes simulaciones.

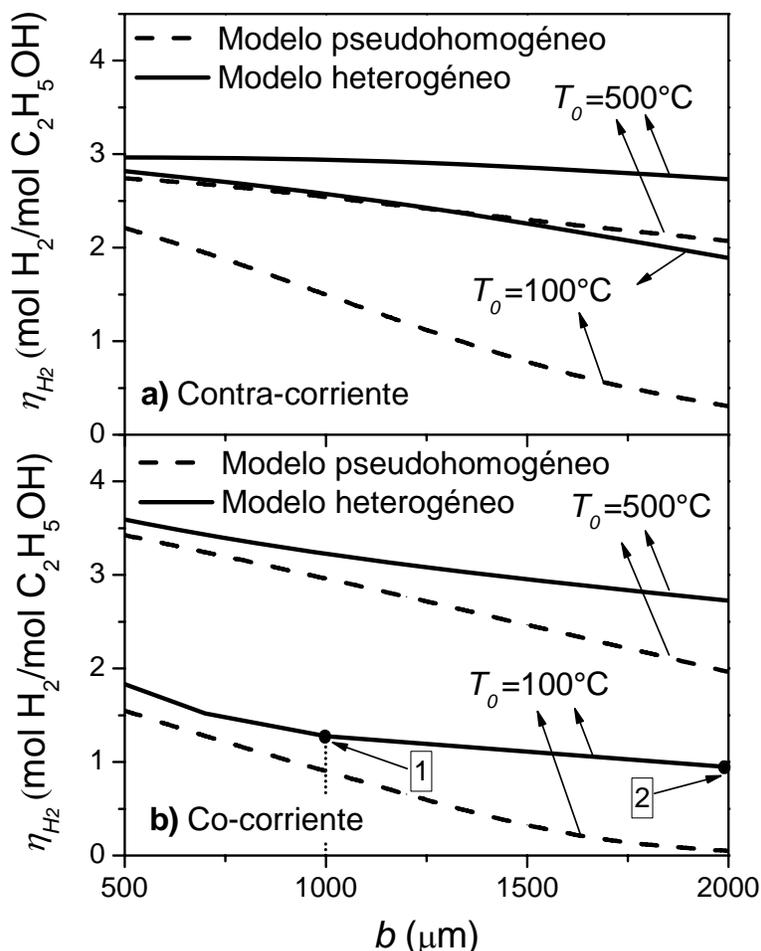


Figura 3.3. Rendimiento a hidrógeno vs. ancho de canal. (a) Contra-corriente ($T_{C,L}=1000^\circ C$), (b) Co-corriente ($T_{C,0}=1000^\circ C$).

En todos los casos el rendimiento decrece a medida que el tamaño de canal aumenta. Esta disminución está directamente relacionada con el fuerte descenso en los coeficientes de transferencia de calor y con la disminución del área de transferencia específica, a medida que los canales se hacen más anchos. Esto implica un menor suministro de calor desde la corriente calefactora hacia la corriente de proceso, y como consecuencia menor rendimiento a hidrógeno. En el caso del modelo heterogéneo, como se aclaró antes y dada la opción elegida de mantener el espesor (wc) constante, el aumento del ancho de canal provoca una caída en la cantidad total de catalizador depositada, lo que introduce una causa adicional de deterioro del rendimiento a H_2 .

Este análisis se extiende a dos temperaturas de entrada de proceso y se puede observar que para las diferentes T_0 las tendencias de las curvas son análogas (monótonamente

decrecientes con respecto a *b*), obteniéndose como es de esperar, mayores rendimientos para las mayores T_0 .

Si se comparan los resultados de ambos modelos, es claro que el homogéneo subestima la producción de H_2 para todas las condiciones estudiadas, sobre todo para los canales con mayor tamaño. Cuando el tamaño de canal es más pequeño, la diferencia entre los resultados predichos por ambos modelos decrece, dado que las resistencias a la transferencia de calor en la pared son ahora mucho menores y el área de intercambio sensiblemente mayor.

Para un ancho de canal de 2000 μm , la diferencia en el cálculo del rendimiento a H_2 entre los dos modelos llega a ser de un 84% para el esquema de flujo a contra-corriente con una temperatura de entrada de 100°C.

Del análisis realizado en la Figura 3.3 se desprende que la diferencia entre ambos modelos es más acentuada para el esquema a contra-corriente y para los mayores tamaños de canal.

Para analizar los resultados del modelo heterogéneo con mayor detalle, en la Figura 3.4 se presentan los perfiles axiales de temperatura para las condiciones operativas **1** y **2** señaladas en la Figura 3.3.b. Los puntos **1** y **2** corresponden a tamaños del canal de 1000 y 2000 μm respectivamente, para una configuración de flujo a co-corriente con una temperatura de entrada de la corriente de proceso (T_0) de 100 °C y una temperatura de entrada del lado calefactor ($T_{C,0}$) de 1000 °C.

Como ya se explicó anteriormente, a medida que el tamaño de los canales disminuye, los coeficientes y el área total disponible para la transferencia de calor aumentan. Este incremento simultáneo genera un aumento sustancial en la velocidad de transferencia de calor, lo cual provoca que los perfiles de temperatura se solapen más rápidamente a medida que el tamaño de canal es más pequeño.

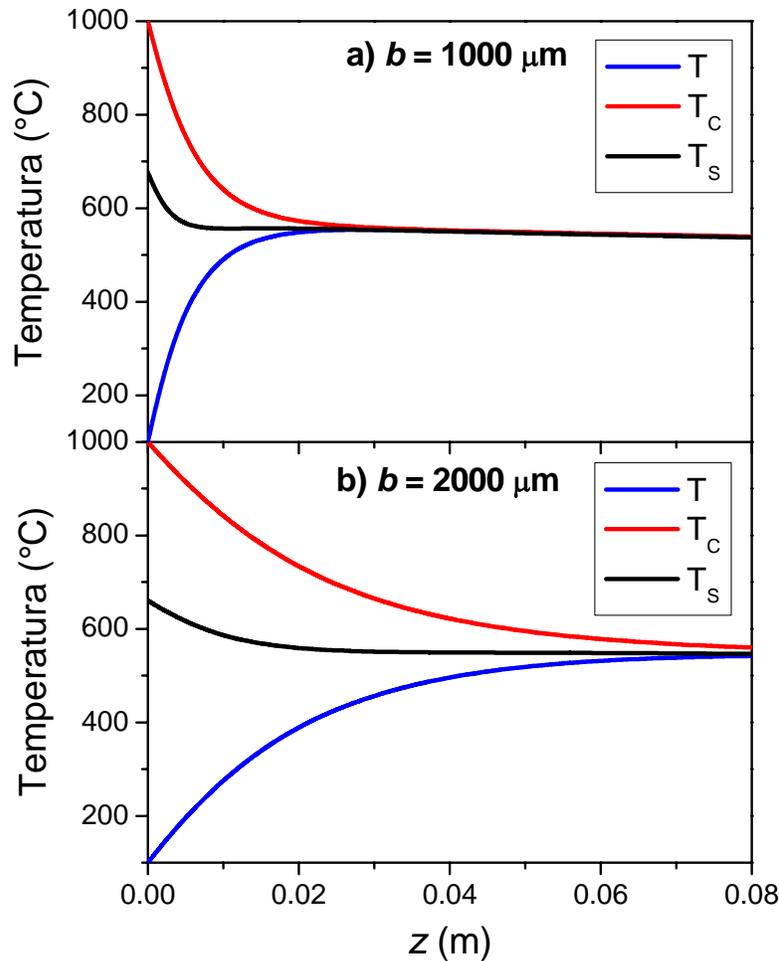


Figura 3.4. Perfiles axiales de temperatura para $T_0=100\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{C,0}=1000\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un esquema de flujo a co-corriente. (a) $b=1000\text{ }\mu\text{m}$. (b) $b=2000\text{ }\mu\text{m}$.

Como se puede ver en la Figura 3.4, el solapamiento para una tamaño de $1000\text{ }\mu\text{m}$ se produce a $z \sim 0.03\text{ m}$, mientras que para un tamaño de canal de $2000\text{ }\mu\text{m}$ se verifica a la salida. Estos resultados permiten confirmar la fuerte influencia de los tamaños de canal sobre los perfiles térmicos del micro-reformador.

3.3.2 Análisis de la configuración de flujo

Como ya se ha discutido en el capítulo 2, la configuración de flujo adoptado tiene un fuerte impacto en la distribución de calor en el reactor y por lo tanto en el rendimiento a H_2 .

En esta sección se analiza el efecto de ingresar el fluido calefactor en un esquema a co- y contra-corriente para distintas temperaturas de entrada del gas de proceso. Así en la Figura 3.5 se reportan resultados de la conversión de etanol (Figura 3.5.a) y del

rendimiento a H_2 (Figura 3.5.b) a la salida del reactor para diferentes valores de la temperatura de entrada del gas de proceso y para las dos alternativas de configuración de flujo (co- y contra-corriente). La temperatura de entrada del calefactor se mantuvo constante en $900\text{ }^\circ\text{C}$ para ambos esquemas de flujo.

Tal como se esperaba, el aumento en la temperatura de entrada del gas de proceso (T_0) provoca un aumento de la X_{Et} y del η_{H_2} para los dos esquemas de flujo. Puede observarse además en la Figura 3.5 que, para las condiciones seleccionadas, hay un cruce entre las curvas de conversión y rendimiento y la opción de flujo más apropiada depende en cada caso de la temperatura a la que se alimente la corriente de proceso.

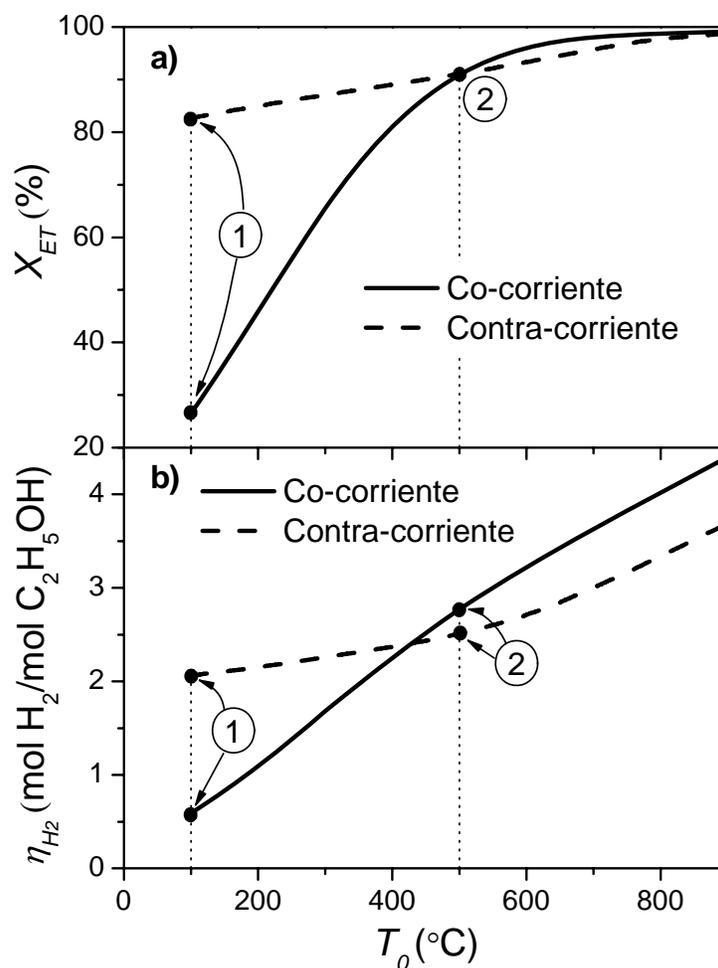


Figura 3.5. Influencia de la temperatura de entrada de los gases de proceso sobre la conversión de etanol (a) y el rendimiento a H_2 (b) para co- y contra-corriente. $T_{C,0}=900\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{C,L}=900\text{ }^\circ\text{C}$. $b=1000\text{ }\mu\text{m}$.

Para clarificar este comportamiento se seleccionaron dos puntos operativos representativos (**1** y **2**). La condición señalada como **1** corresponde a una situación en que la corriente de proceso ingresa a una baja temperatura ($T_0=100\text{ °C}$), por lo cual una primera sección del reactor debe ser utilizada para precalentar la mezcla hasta la temperatura de reacción. Por el contrario, el punto **2** ($T_0=500\text{ °C}$) representa una condición operativa en la cual la mezcla ya ha sido precalentada externamente antes de ingresar al reactor. Los perfiles axiales de temperatura para las condiciones operativas **1** y **2** se presentan en las Figuras 3.6 y 3.7, respectivamente, para los dos esquemas de flujo considerados. En ambas Figuras se muestran los perfiles axiales de temperatura del gas calefactor (T_C), de la pared (T_S) y de la corriente de proceso (T).

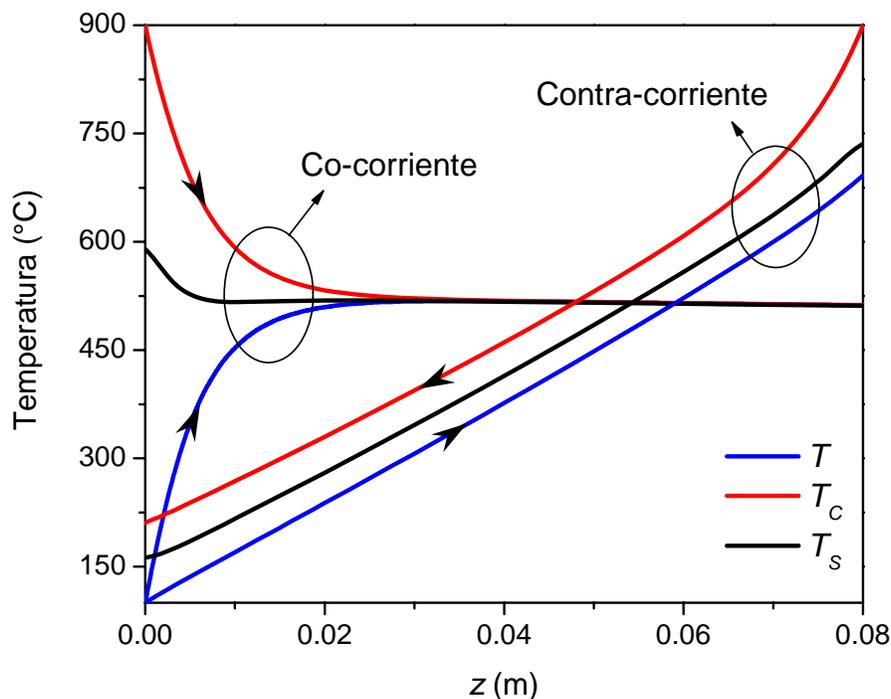


Figura 3.6. Perfiles axiales de temperatura correspondientes a la condición de operación **1** de la Figura 3.5 para los esquemas de co- y contra-corriente. $T_0=100\text{ °C}$ y $b=1000\text{ }\mu\text{m}$.

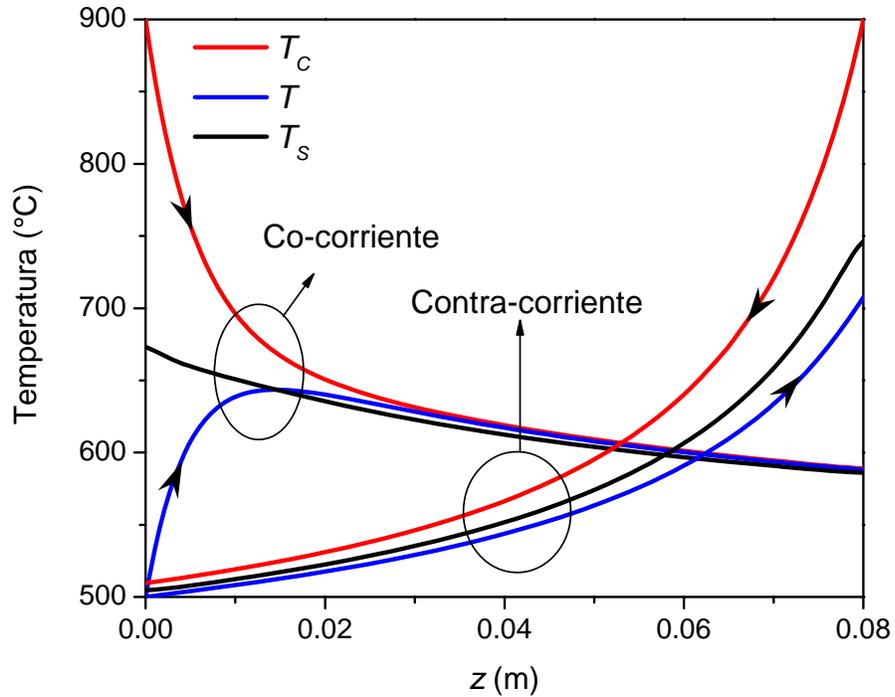


Figura 3.7. Perfiles axiales de temperatura correspondientes a la condición de operación 2 de la Figura 3.5 para ambos esquemas co- y contra-corriente. $T_0=500\text{ °C}$ y $b=1000\text{ }\mu\text{m}$.

Adicionalmente, en la Figura 3.8 se presentan los perfiles axiales de rendimiento a hidrógeno para las condiciones operativas correspondientes a las Figuras 3.6 y 3.7.

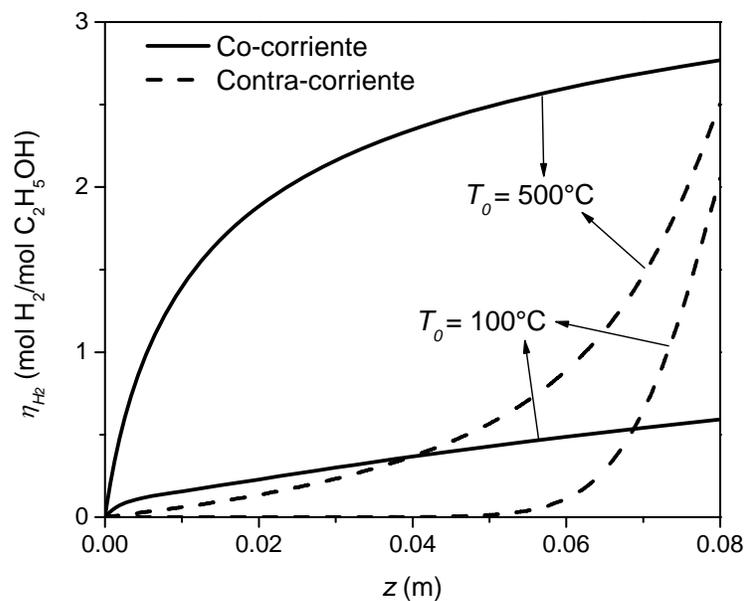


Figura 3.8. Perfiles axiales del rendimiento a hidrógeno para las mismas condiciones operativas que las Figuras 3.6 y 3.7.

Cuando la primera zona del reactor se utiliza para precalentar la corriente alimentada fría ($T_0=100$ °C, ver Figura 3.6), el esquema a co-corriente muestra un perfil de temperatura de pared inicialmente descendente y luego relativamente plano, que se sitúa en un valor de aproximadamente 520 °C. Este nivel de temperatura es demasiado bajo para alcanzar altos valores de conversión de etanol. En efecto, sólo se alcanza un valor de X_{Et} de 28% (ver el punto de operación **1** de la Figura 3.5.a). Por el contrario, la configuración de flujo a contra-corriente permite operar con la última parte del reactor a temperaturas del sólido mayores a los 580 °C, mostrando un valor a la salida de $T_S=735$ °C. Los perfiles axiales de temperatura para este esquema de flujo cambian significativamente y la primera mitad del reactor se utiliza como un simple intercambiador de calor para precalentar la corriente de proceso fría que ingresa al mismo. Por lo tanto, en la Figura 3.8, el rendimiento a H_2 es despreciable a contra-corriente para $T_0=100$ °C para valores de z menores a 0.04 m; sólo se obtienen rendimientos significativos (cerca de 2) cerca de la salida del reactor, donde el nivel térmico es superior. Acompañando el perfil plano de temperatura presentado en la Figura 3.6 para co-corriente ($T_0=100$ °C), en la Figura 3.8 se observa un aumento gradual en el rendimiento a hidrógeno, con un valor de salida pobre (0.6 aprox.).

Para las condiciones operativas que incluyen un precalentamiento externo en la corriente de proceso antes de ser alimentada ($T_0=500$ °C, ver Figura 3.7), la operación a co-corriente presenta una temperatura promedio del sólido significativamente mayor a la del caso previo ($T_0=100$ °C), con un perfil de temperatura (T_S) decreciente. Este nivel de temperatura mayor hace posible que se alcancen conversiones de etanol y rendimientos a H_2 sensiblemente mayores (ver Figura 3.8). Es interesante notar en Figura 3.7 que alrededor de $z=0.013$ m el perfil axial de temperatura de la corriente de proceso supera el perfil de T_S , siendo esta última la temperatura más baja de las tres hasta el final del reactor. Bajo estas condiciones, la fase sólida recibe calor desde ambas corrientes, i.e., desde el gas de proceso y el gas calefactor, actuando como un sumidero de calor. El esquema contra-corriente (Figura 3.7) muestra un perfil de temperatura cualitativamente similar al de la Figura 3.6, con un continuo incremento de la temperatura del sólido con la longitud del reactor. Para esta condición a contracorriente, la temperatura del sólido se ubica en todo el reactor en un valor intermedio entre T_C y T .

Si se comparan las diferencias de temperatura entre la entrada y la salida para el gas calefactor, se puede verificar que en la configuración a contra-corriente se suministran mayores cantidades de calor. En efecto, el calor total suministrado al proceso, i.e.,

$Q = F_{M,c} \overline{Cp}_c (T_{C,0} - T_{C,L})$, es mayor a contracorriente para las condiciones operativas de ambas Figuras 3.6 y 3.7. Esto es consecuencia de la reconocida mayor eficiencia de la configuración a contracorriente para transferir calor. Sin embargo, el rendimiento a H_2 muestra un comportamiento más complejo. Como ya se ha hecho referencia anteriormente (Piña et al., 2001), un perfil axial de flujo calórico decreciente favorece las reacciones de reformado con vapor. Esto se corresponde con un esquema de flujo donde el calefactor circule a co-corriente. Como consecuencia, cuando la corriente de proceso ya ha sido precalentada aguas arriba del reactor (por ejemplo, en Figura 3.7), conviene seleccionar un esquema a co-corriente (Bruschi et al., 2012), porque el efecto favorable conseguido en la distribución del flujo calórico resulta predominante. Por el contrario, si la corriente de proceso necesita ser precalentada dentro del reactor (Figura 3.6), resulta una mejor opción la configuración a contra-corriente, porque la mayor cantidad de calor total suministrado se impone sobre el efecto de la distribución axial de flujo calórico.

3.3.3 Influencia del tamaño de canal

Como ya se explicó en el Capítulo 2, el tamaño de los micro-canales aporta cualidades relevantes a la transferencia de calor y es interesante estudiar el impacto del tamaño sobre la transferencia de calor y por lo tanto sobre la performance del reactor. En la Figura 3.9 se muestra la influencia de la temperatura de entrada (T_0) sobre la performance del reformador, para varios anchos de canal (b) y ambos esquemas de flujo.

Como ya ha sido discutido en el capítulo 2, a medida que se seleccionan tamaños de canales menores, el área de transferencia de calor por unidad de volumen como así también los coeficientes de transferencia de calor aumentan considerablemente. Por lo tanto, para un mismo valor de temperatura de entrada, el calor transferido desde el gas calefactor hacia el lado de proceso aumenta a medida que b disminuye. En términos de la performance del reactor, las conversiones y rendimientos a hidrogeno mejoran. Como se puede ver en la Figura 3.9.b (a contracorriente), para bajos valores de T_0 y b , la conversión de etanol es relativamente alta y poco sensible las variaciones en la temperatura de entrada. Para iguales condiciones, en las Figuras 3.9.d y 3.9.f se observan tendencias similares de los rendimientos a hidrógeno y metano. Como ya se ha discutido en las Figuras 3.6 y 3.8, en el esquema a contra-corriente la primera sección del reactor actúa como un precalentador de la alimentación, para bajas T_0 . Si los valores de b seleccionados son lo suficientemente pequeños, el área de transferencia de calor disponible queda

sobredimensionada para los requerimientos de proceso, y los rendimientos de salida son relativamente insensibles con respecto a los cambios en T_0 .

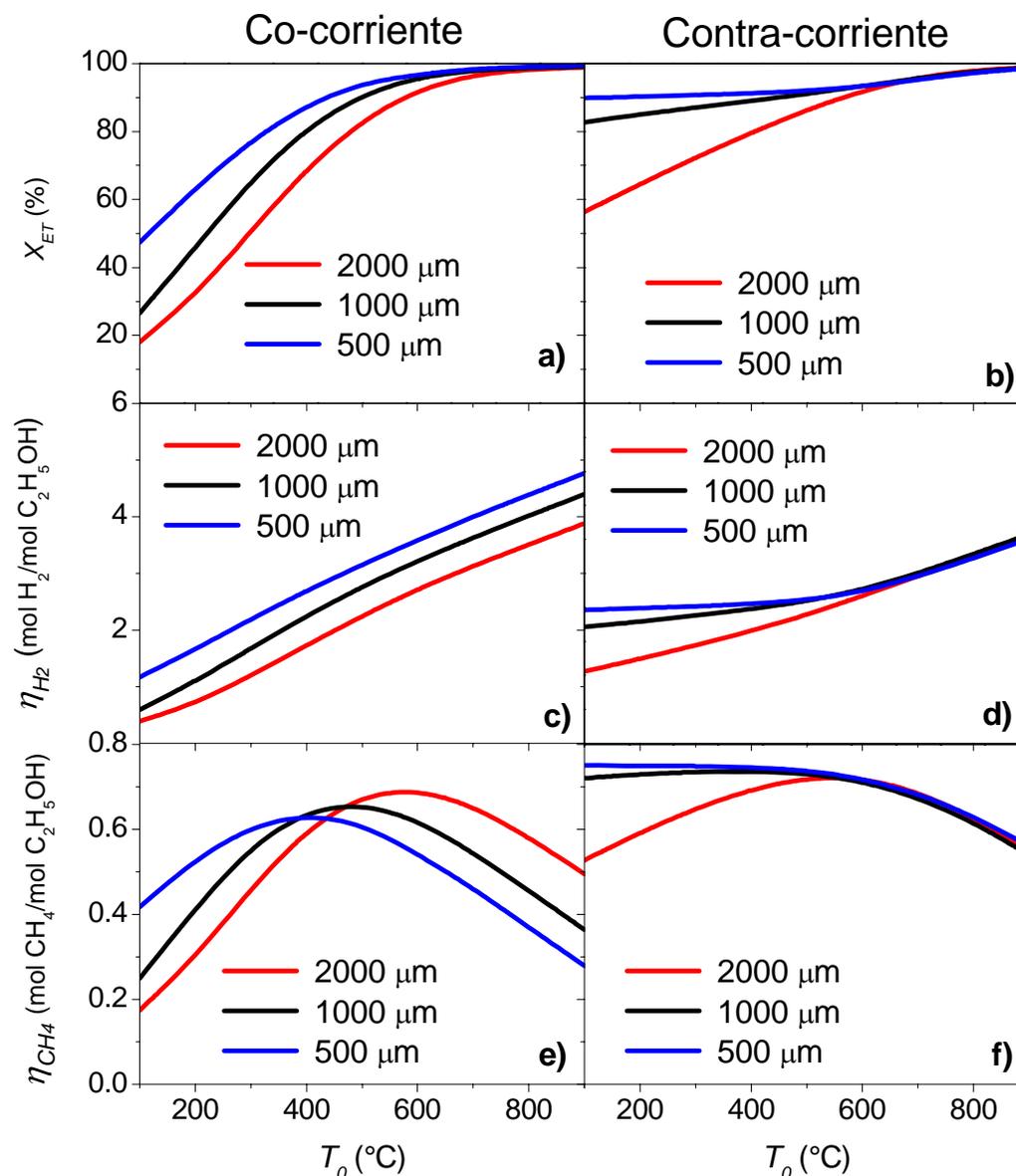


Figure 3.9. Influencia de T_0 sobre la conversión de etanol, el rendimiento a hidrógeno y el rendimiento a metano para tres tamaños de canal diferentes. Esquema a co-corriente ($T_{C,0}=900^{\circ}\text{C}$) y esquema a contra-corriente ($T_{C,L}=900^{\circ}\text{C}$).

Para el esquema a co-corriente y bajos valores de T_0 , por el contrario, la conversión de etanol (Figura 3.9.a) presenta una fuerte dependencia tanto con T_0 como con b . A mayores temperaturas de alimentación, la conversión de etanol es casi completa para todos los casos. El rendimiento a hidrógeno para altos valores en la temperatura de entrada es mayor

para el esquema co-corriente para los diferentes tamaños de canal bajo consideración (comparar Figuras 3.9.c y 3.9.d). También se puede ver que aún cuando la conversión de etanol es prácticamente completa, el rendimiento a hidrógeno aumenta continuamente con T_0 debido al avance del reformado de metano con vapor (ver Figura 3.9.e). Los rendimientos a H_2 y CH_4 bajo el esquema a co-corriente son aún dependientes del tamaño de canal seleccionado para altas T_0 , siendo prácticamente insensibles con respecto al valor de b bajo un esquema a contra-corriente.

3.3.4 Flujo de calor axial en la pared

En este inciso se estudia el efecto del transporte axial de calor a través de las paredes metálicas de los canales. En las Tablas 3.2 y 3.3 se muestran resultados del efecto de aumentar el espesor de la pared sobre la transferencia de calor y por consiguiente sobre la performance del reactor, para ambos esquemas co- y contra-corriente, respectivamente. Estos resultados fueron obtenidos para un ancho de canal de 2000 μm , para una temperatura de entrada de los gases de proceso $T_0=100$ °C y para una temperatura de entrada de los gases calefactores de 1000 °C.

Tabla 3.2. Influencia del espesor de la pared (e) sobre el comportamiento del reformador. $T_0=100$ °C, $T_{C,0}=1000$ °C y $b=2000$ μm .

<i>Co-corriente</i>				
e (μm)	1000	2000	3000	4000
ΔT_S (K)	74.73	62.24	54.49	48.9
X_{Et} (%)	40.14	39.33	38.78	38.34
η_{H_2} (mol H_2 /mol C_2H_5OH)	0.914	0.893	0.879	0.868
Calor (kW)	0.488	0.407	0.356	0.313

Tabla 3.3. Influencia del espesor de la pared (e) sobre el comportamiento del reformador. $T_0=100$ °C, $T_{C,L}=1000$ °C y $b=2000$ μm .

<i>Contra-corriente</i>				
e (μm)	1000	2000	3000	4000
ΔT_S (K)	396.74	363.92	340.61	316.52
X_{Et} (%)	75.1	71.99	69.49	66.51
η_{H_2} (mol H_2 /mol C_2H_5OH)	1.796	1.705	1.6343	1.55
Calor (kW)	2.587	2.372	2.2212	2.108

Cada columna de ambas tablas corresponde a resultados del modelo para diferentes espesores de la pared metálica (e).

Se puede concluir de los resultados obtenidos que el aumento del espesor de pared desfavorece la operación del reactor, obteniéndose menores conversiones de etanol y menores rendimientos a H_2 para ambos esquemas de flujos (co- y contra-corriente). También se puede observar que a medida que el tamaño de canal aumenta, la diferencia entre la entrada y la salida de la temperatura del sólido (ΔT_S) disminuye. Este último efecto se debe a que a medida que el espesor de la pared aumenta, la conducción de calor axial se incrementa y por lo tanto, el perfil de temperatura del sólido resulta más aplanado. Esta mayor *isotermicidad* del perfil axial de temperatura se puede ver en las Figuras 3.10 y 3.11 para co- y contra-corriente, respectivamente.

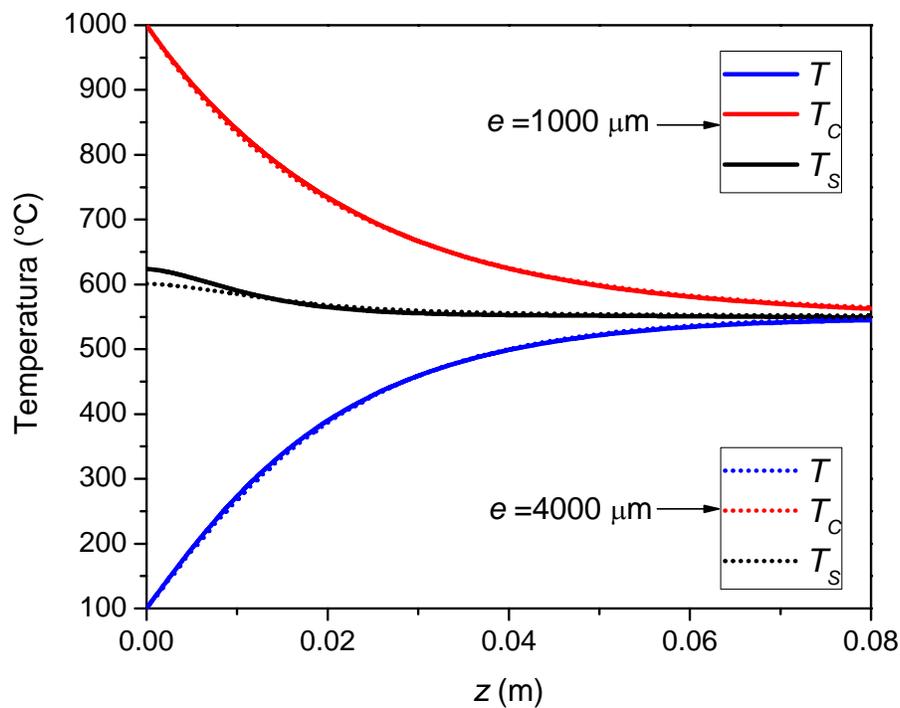


Figure 3.10. Perfiles axiales de temperatura para un tamaño de canal $b=2000 \mu\text{m}$ y dos espesores de pared diferentes ($e=1000$ y $4000 \mu\text{m}$). Configuración de flujo: co-corriente. $T_0=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{C,0}=1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

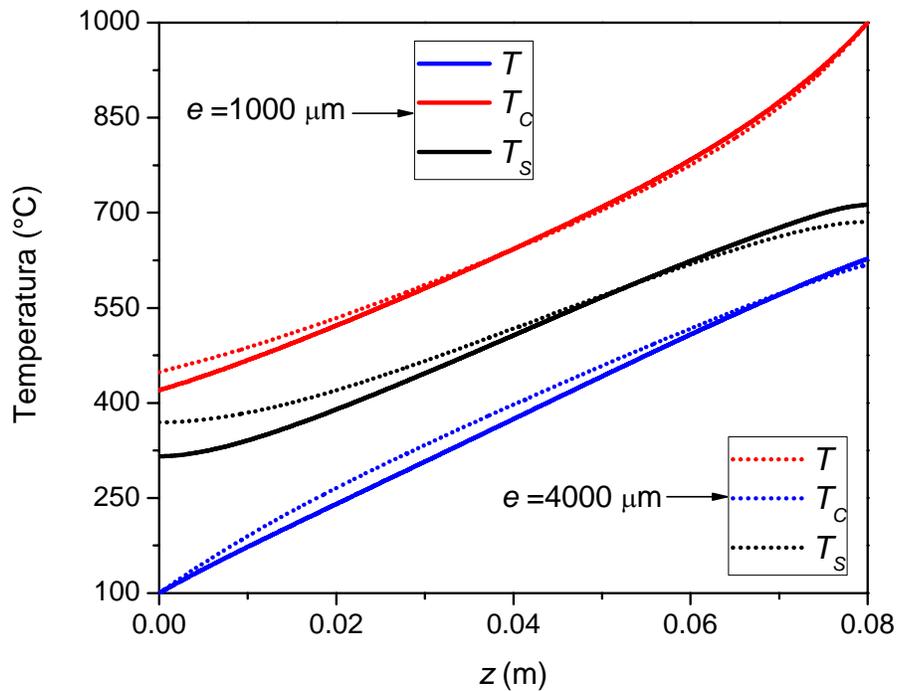


Figure 3.11. Perfiles axiales de temperatura para un tamaño de canal $b=2000 \mu\text{m}$ y dos espesores de pared diferentes ($e=1000$ y $4000 \mu\text{m}$). Configuración de flujo: contra-corriente. $T_0=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{C,L}=1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se puede apreciar en las figuras, que el efecto de aumentar el espesor de pared tiene una mayor influencia cuando se adopta el esquema de flujo a contra-corriente, debido a la menor *isotermicidad* de los perfiles axiales.

Cuando el espesor de la pared aumenta, los nuevos perfiles de temperaturas más aplanados se corresponden con menores cargas calóricas (ver Tablas 3.2 y 3.3), desfavoreciendo el rendimiento a H_2 , así como también la conversión de etanol. Estos efectos pueden verse en la Figura 3.12, donde se presentan los perfiles axiales de η_{H_2} para ambas configuraciones de flujo y para los dos espesores de pared diferentes. Los resultados presentados están en línea con los resultados reportados por Tadbir et al. (2011) y por Kolios et al. (2005).

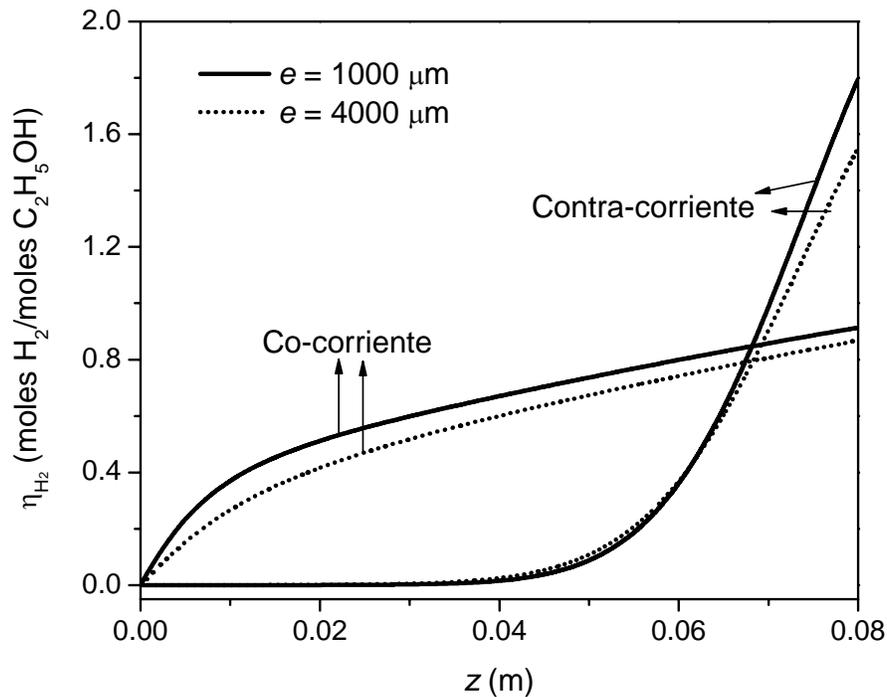


Figure 3.12. Perfiles axiales de rendimiento a H_2 para un tamaño de canal $b=2000 \mu\text{m}$ y dos espesores de pared diferentes ($e=1000$ y $4000 \mu\text{m}$). Para ambos esquemas de flujo: co- y contra-corriente. $T_0=100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{C,0}=1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{C,L}=1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Conclusiones

Mediante un modelo heterogéneo, se analizaron los efectos de los parámetros de diseño sobre la performance del reformador de etanol con vapor para ambos esquemas de flujo del gas de proceso y del gas calefactor, co- y contra-corriente.

Al comparar los resultados obtenidos por los modelos pseudohomogéneo y heterogéneo se concluye que este último se vuelve muy importante para alcanzar resultados precisos de performance del reactor para casi todas las configuraciones de diseño y de flujo estudiadas en este trabajo.

Los resultados de las simulaciones demuestran que el rendimiento a hidrógeno está controlado principalmente por el calor suministrado desde el gas calefactor a la corriente de proceso. Para bajas temperaturas de entrada, el esquema de flujo contra-corriente permite mejorar la recuperación de calor y el reactor muestra una mejor performance. Por el contrario, cuando la alimentación es precalentada aguas arriba del reactor, el esquema

co-corriente presenta mejores resultados debido a que el perfil axial de flujo calórico resulta más favorable.

El ancho de canal (b) tiene una fuerte influencia sobre la velocidad de producción de hidrógeno y el metano residual cuando se selecciona el esquema co-corriente. Para variaciones en la temperatura de entrada, se logra un diseño más robusto, en términos de la conversión de etanol y el rendimiento a hidrógeno, para la configuración de flujo contra-corriente. Por otra parte, la dimensión de canal pierde influencia para tamaños de canales suficientemente pequeños.

Por último, el fenómeno de conducción de calor axial a través de la pared metálica, se estudia variando el espesor de la pared. Se pudo concluir, que el aumento del espesor de la pared disminuye la performance del reactor debido a una disminución del suministro calórico. Para todas las condiciones estudiadas, despreciar el efecto de conducción axial de calor a través de la pared resultó una hipótesis no conservativa.

Capítulo 4

Combustión de Etanol

4.1 Introducción	76
4.2. Trabajo experimental	77
4.2.1 <i>Catalizador</i>	77
4.2.2 <i>Ensayos en reacción</i>	79
4.3 Resultados del modelo planteado	82
4.3.1 <i>Modelo matemático</i>	82
4.3.2 <i>Ajuste de parámetros cinéticos</i>	85
4.3.3 <i>Análisis de los efectos difusionales externos</i>	87
4.4 Conclusiones	91

4.1 Introducción

Como ya se ha mencionado en los capítulos previos, el reformado de etanol con vapor (ESR) es un proceso fuertemente endotérmico. Por este motivo se plantea en esta Tesis el estudio de reactores catalíticos estructurados de canales paralelos, con entrega de calor desde canales contiguos. Para los modelos matemáticos planteados en los capítulos 2 y 3 se adoptó un diseño de micro-reactor donde el calor necesario para la reacción de reformado se suministra a partir de una corriente de gases proveniente de una cámara de combustión externa. La combustión del mismo alcohol (etanol) puede plantearse como una alternativa interesante para generar el calor necesario para la reacción de reformado en canales adyacentes (Casanovas et al., 2008). Adicionalmente, una opción atractiva implicaría realizar la combustión de etanol en canales vecinos a los de reformado, con el mismo catalizador empleado en ESR ($Pd/ZnO_2/Al_2O_3$ sobre estructuras metálicas estructuradas). De esta manera, todos los canales (tanto para el reformado como para la combustión) estarían contruidos análogamente. Se logran así unidades de reacción compactas y eficientes en las cuales se acopla térmicamente reacciones exo- y endotérmicas (López et al., 2012).

Un adecuado diseño del reactor de canales paralelos para producción de H_2 requiere la implementación de un modelo matemático del reactor para explorar las variables de diseño y operativas más convenientes. A estos efectos, resulta imprescindible contar con expresiones cinéticas que cuantifiquen las reacciones que se llevan a cabo en cada canal del reactor. Para los canales donde se conduce el ESR se han desarrollado modelos matemáticos utilizando la cinética reportada por Lopez et al. (2012) sobre catalizadores de $Pd/ZnO_2/Al_2O_3$, de los cuales se obtuvieron resultados discutidos en los capítulos 2 y 3 y que se encuentran publicados en la literatura (Anzola et al., 2011; Bruschi et al., 2012).

En el presente capítulo se plantea la obtención de expresiones cinéticas simples para la combustión catalítica de etanol. Esta cinética se utilizará en el Capítulo 5 de esta Tesis, para el modelado matemático del reactor de generación de H_2 con acoplamiento de reacciones exo- y endotérmicas. Se presenta en este capítulo información sobre el catalizador utilizado, resultados sobre las experiencias en reacción, y por último un ajuste de parámetros cinéticos.

4.2 Trabajo experimental

4.2.1 Catalizador

Se utiliza un catalizador comercial de $Pd/ZnO_2/Al_2O_3$ el cual ha sido depositado como recubrimiento (*washcoat*) sobre ambas caras de estructuras metálicas corrugadas. Como se adelantó, este catalizador es el mismo que utilizaron López et al. (2012) para la obtención del modelo cinético de reformado de etanol con vapor, adoptado en esta tesis para desarrollar los modelos matemáticos de los Capítulos 2 y 3. En la Figura 4.1 se presenta una fotografía de este catalizador.

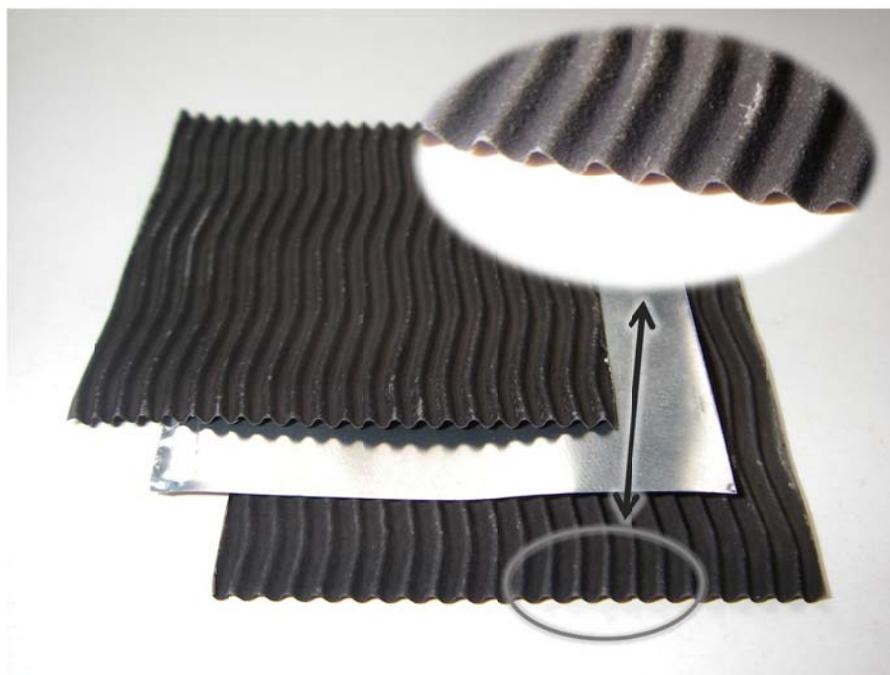


Figura 4.1. Fotografías del catalizador comercial.

Tanto el valor del espesor de *washcoat* como del radio de poro resultan imprescindibles para evaluar los criterios que establecen limitaciones intraparticulares e interfaciales.

El espesor del *washcoat* se determinó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca LEO, modelo EVO 40X-VP. Las muestras fueron metalizadas con oro en un *sputter coater* marca Pelco modelo 91000. Como resultado de estos estudios se observaron diferentes valores del espesor de *washcoat* en distintos puntos de la lámina

metálica, que promedian 10 μm . En las Figuras 4.2.a y 4.2.b se muestran dos fotografías obtenidas por esta técnica.

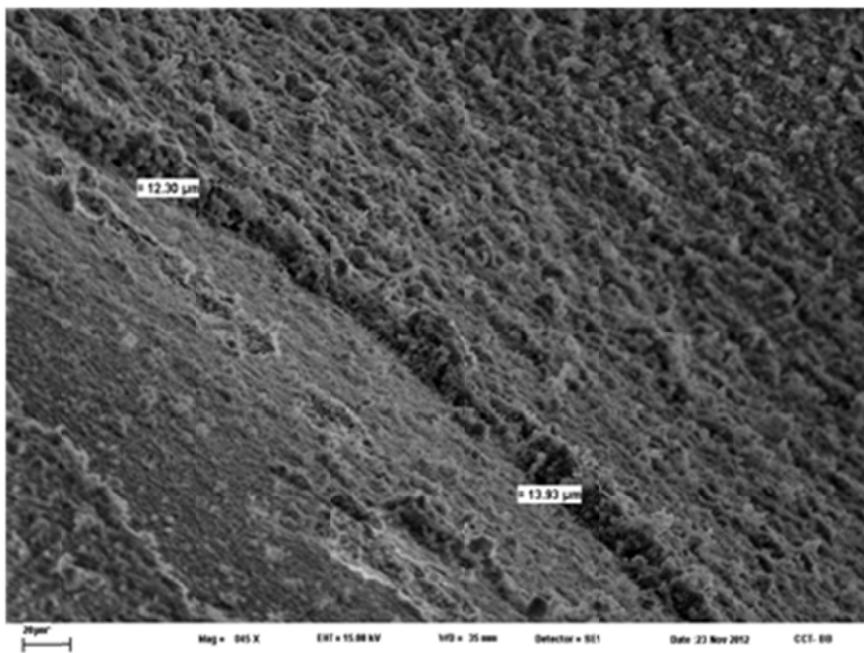


Figura 4.2.a. Fotografía SEM del catalizador de Pd/ZnO₂/Al₂O₃ comercial.

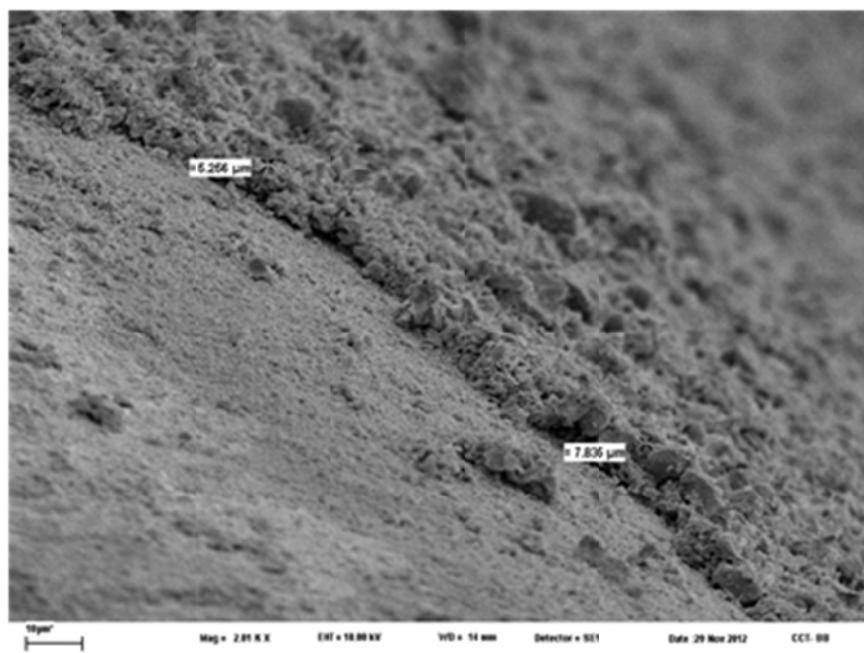


Figura 4.2.b. Fotografía SEM del catalizador de Pd/ZnO₂/Al₂O₃ comercial.

El área BET y el radio de poro se determinaron con un equipo Quantachrome NOVA 1200e. Se obtuvo como resultado un área de $149.11 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ y un radio medio de poro de 45 \AA . La composición del *washcoat* catalítico ($\text{Pd}/\text{ZnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) se corroboró mediante la realización de análisis de SEM y EDX.

4.2.2 Ensayos en reacción

Las experiencias se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio donde se inyecta una alimentación gaseosa de etanol, aire e inerte (N_2) dentro de un tubo de cuarzo en el cual se sitúa el catalizador. La temperatura de reacción se controla mediante un horno eléctrico con control digital de temperatura. Un cromatógrafo de gases equipado con columnas Porapak Q y Carboxen 1000 se utiliza para cuantificar la composición de la alimentación y los efluentes del reactor. En la Figura 4.3 se presenta de manera esquemática el sistema de reacción.

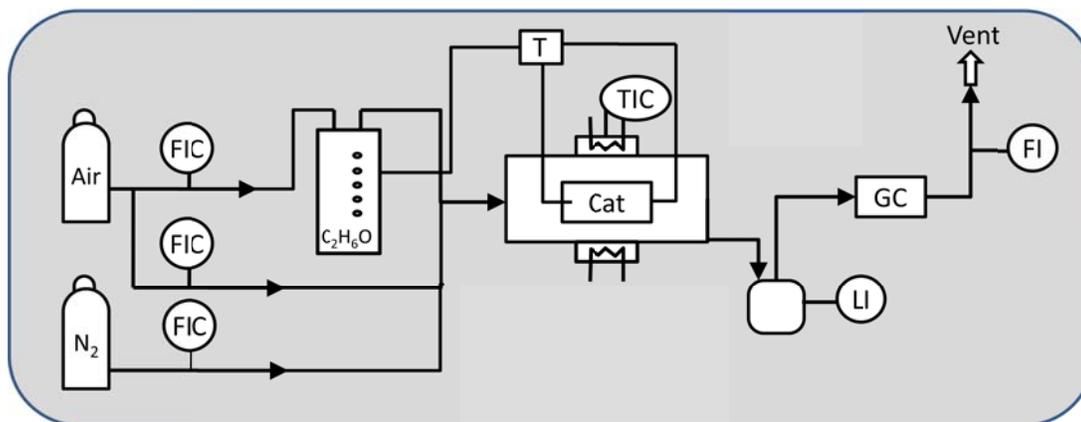


Figura 4.3. Esquema del sistema de reacción.

En primera instancia se realizaron experiencias con el catalizador a base de Pd presentado en la Figura 4.1 dispuesto en forma de un cilindro de 1 cm de largo y 0.74 cm de diámetro (como un monolito metálico convencional) dentro del tubo de cuarzo y con termocuplas para medir las temperaturas de entrada y salida de los gases. Estas experiencias se realizaron a presión atmosférica, con una composición molar de etanol de 5.5% y un caudal total muy elevado ($F_M^C = 11.8 \text{ mmol/min}$). Se estudiaron temperaturas de reacción desde temperatura ambiente hasta $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Como resultado de estas experiencias

se detectó un cambio de temperatura muy elevado entre la entrada y la salida del reactor ($\Delta T > 100^\circ\text{C}$). Cabe mencionar que en el transcurso de estas experiencias introductorias se observó un efecto de autotermia interesante. Operando el horno a una temperatura de 275°C , la temperatura de los gases medida a la entrada fue de 575°C , mientras que a la salida se registró un valor de 442°C (ambas muy superiores al *set point* del horno). Una vez establecido este régimen se pudo operar el sistema catalítico encendido aún cuando gradualmente se disminuyó la temperatura del horno hasta llegar a temperatura ambiente. Así, el calor de combustión resultó suficiente para precalentar los gases de entrada y compensar las pérdidas al ambiente, manteniéndose en una operación autotérmica sin suministro alguno de calor desde el exterior.

Las primeras experiencias realizadas, detalladas en el párrafo anterior, claramente no son válidas para realizar un ajuste de un modelo cinético sencillo sin efectos térmicos, debido a los grandes ΔT observados entre la entrada y la salida. Por este motivo, se decidió realizar experiencias a caudales menores, del orden de 1.3 mmol/min , con una concentración molar de etanol de 4.7% . Se estudiaron aquí variaciones de temperatura del horno desde ambiente hasta 650°C . Para este conjunto de experiencias, no se observó un disparo de la temperatura como el detectado en las experiencias previas. Sin embargo, el ΔT obtenido aún permaneció elevado ($\Delta T=20^\circ\text{C}$) a los fines de desprestigiar los efectos térmicos.

Consecuentemente, para disminuir aún más la diferencia de temperaturas entrada-salida, se decidió optar por otra configuración del reactor con menor masa de catalizador. Se reemplazó la estructura monolítica original que ocupaba todo el diámetro del tubo de cuarzo por una lámina única de estructura corrugada dispuesta en un canal rectangular formado por un alojamiento de cerámica sólido, como se muestra en el esquema de la Figura 4.4. Se mantuvo el largo total de 1 cm para ambas configuraciones. Se redujo así el área lateral de catalizador de 11.6 cm^2 originales a 0.8 cm^2 .

Luego de implementar esta nueva configuración del catalizador, se repitieron las últimas experiencias descriptas, con un caudal de 1.3 mmol/min y una concentración molar de etanol de 4.7% . En estas experiencias se modificó la temperatura del horno desde 250 hasta 650°C lográndose una disminución del ΔT entrada-salida hasta 10°C .

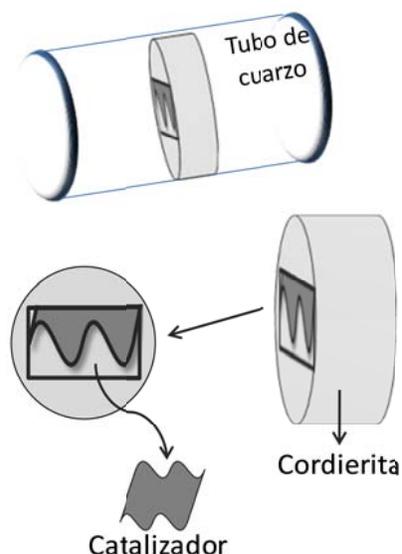


Figura 4.4. Esquema del sistema de reacción.

Finalmente, se consiguieron ΔT menores a ~ 5 °C operando con fracciones molares de etanol en la alimentación entre 0.6 y 1.0% y un rango de caudal de 2.23 – 4.45 mmol/min. Estas bajas concentraciones de etanol permitieron limitar los efectos térmicos hasta valores tolerables como para asumir una razonable isothermicidad. El amplio rango de temperaturas ensayadas permitió obtener una variación en la conversión de etanol y acetaldehído desde 0 a 100 %.

En la Tabla 4.1 se presentan las condiciones operativas de las experiencias tenidas en cuenta para la obtención de la expresión cinética de combustión catalítica de etanol. Se realizaron experiencias a diferentes valores de relación O_2/C_2H_5OH , sin embargo, sólo se seleccionaron para el ajuste aquellas que no tienen dilución con inerte, ya que son condiciones operativas más realistas (aire + etanol).

Tabla 4.1. Condiciones operativas.

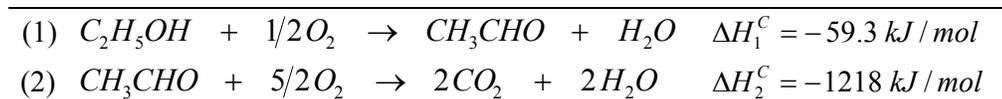
Temperatura, °C	250 - 650
Relación O_2/C_2H_5OH	33- 40
Presión, bar	1.2
Fracción de etanol, %	0.6 – 1.0
Flujo total, mmol/min	2.23 – 4.45

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Modelo matemático

Las experiencias de combustión de etanol confirmaron la existencia de acetaldehído como intermediario y en ningún caso se detectó la presencia de monóxido de carbono, metano, hidrógeno, etileno o etano. Por lo tanto, en base a los resultados de los ensayos en reacción, se plantea un esquema de dos reacciones consecutivas (Tabla 4.2) con la formación de acetaldehído como intermediario, a los efectos ya descritos de ajustar las expresiones cinéticas. Las reacciones propuestas, i.e. la oxidación parcial de etanol (1) y la combustión del acetaldehído (2) coinciden con las propuestas por Campesi et al. (2012) para la combustión catalítica de etanol sobre un catalizador de MnCu.

Tabla 4.2. Esquema de reacciones.



Debido a que las velocidades de las reacciones de combustión pueden ser muy elevadas, es necesario verificar si las resistencias a la transferencia de masa tanto dentro del sólido como las que se establecen entre la superficie externa del mismo y el gas pueden ser despreciadas. Para ello se han aplicado dos criterios propuestos por Gonzo (2011). Una vez satisfechos estos criterios se podrá aceptar el modelo pseudohomogéneo con $\eta=1$ como válido, de lo contrario se deberán considerar las limitaciones al transporte que correspondan.

El primero de ellos puede considerarse como el criterio general necesario para establecer la ausencia de limitaciones al transporte intraparticular, y es válido para cualquier expresión cinética bajo condiciones isotérmicas o no. Se toma en cuenta la geometría de la pastilla como así también el tipo de distribución de material activo en la misma. Según el criterio, puede despreciarse la difusión intraparticular si se cumple la siguiente desigualdad:

$$\frac{r_{ef}^C Lc^2}{D_{Et,ef} C_{Et,S}^C} \leq \frac{0.05}{|\sigma r^{*'}(1)|} \quad (4.1)$$

También se presenta a continuación la expresión del segundo criterio estudiado para descartar resistencias a la transferencia de masa en la interfase sólido catalítico – fluido:

$$\frac{r_{ef}^C Lc'^2}{D_{Et,ef} C_{Et}^C} \leq \frac{[(n+1) Bi 0.05]}{|r^{*'}(1)|} \quad (4.2)$$

Estos criterios suponen la existencia de una reacción única, mientras que, en este estudio se considera que se verifican dos reacciones químicas. Por ese motivo, fue necesario optar por la reacción química más rápida (reacción 1) para el estudio de ambos criterios. Lc y Lc' son longitudes características y representan la mitad del espesor de *washcoat* ($wc/2$) y el espesor de *washcoat* (wc), respectivamente. Las variables C_{Et}^C y $C_{Et,S}^C$ corresponden a las concentraciones de etanol en el seno del fluido y en la superficie, respectivamente. Los parámetros n , σ y $r^{*'}(l)$ se definen en el libro de Gonzo (2011). Donde n toma diferentes valores de acuerdo a la geometría del catalizador, para nuestro caso $n=0$. El parámetro σ depende de la geometría del catalizador y de la distribución de actividad catalítica, siendo para nuestro caso $\sigma = 1/3$. $r^{*'}(l)$ se define según Gonzo (2011) como la derivada primera de la velocidad adimensional con respecto a la concentración de etanol adimensional ($C_{Et,a}^C$), evaluada en $C_{Et,a}^C=1$, la cual toma un valor de 1. La variable r_{ef}^C es la velocidad efectiva expresada por unidad de volumen de catalizador. Los valores de la difusividad efectiva del etanol ($D_{Et,ef}$) y el número de Biot (Bi) se evaluaron según Hayes y Kolaczkowski (1997).

Se evaluaron ambos criterios para las condiciones operativas consideradas en el ajuste de parámetros y como resultado se verificó que tanto las limitaciones de transporte intraparticulares como las de la interfase sólido-fluido no pueden ser despreciadas y, por lo tanto, se hace necesario asumir un modelo heterogéneo.

Se planteó un modelo heterogéneo, 1-D, isotérmico y en estado estacionario, con expresiones cinéticas del tipo “Ley de la potencia”. En el modelo matemático se contabilizan las resistencias a la transferencia de masa externa y no se consideraron las limitaciones intraparticulares en forma explícita, por lo que se obtendrá una cinética

observable o *efectiva*, que tiene incorporados los efectos difusionales en el interior del *washcoat*. Debe hacerse aquí la salvedad de que cuando se modele el reactor con acople de reacciones (Capítulo 5, donde se utilizará la cinética obtenida con este modelo) deberá considerarse el mismo espesor de *washcoat* de 10 μm que tiene el catalizador utilizado para las experiencias de combustión de etanol.

A continuación se presentan las ecuaciones del modelo matemático:

Balances de masa en el seno del fluido:

$$-\frac{dF_{M,Et}^C}{dz} = A_T^C a_v k_{g,i} (C_{Et}^C - C_{Et,S}^C) \quad (4.3)$$

$$-\frac{dF_{M,O_2}^C}{dz} = A_T^C a_v k_{g,i} (C_{O_2}^C - C_{O_2,S}^C) \quad (4.4)$$

$$-\frac{dF_{M,Ac}^C}{dz} = A_T^C a_v k_{g,i} (C_{Ac}^C - C_{Ac,S}^C) \quad (4.5)$$

$$-\frac{dF_{M,CO_2}^C}{dz} = A_T^C a_v k_{g,i} (C_{CO_2}^C - C_{CO_2,S}^C) \quad (4.6)$$

$$-\frac{dF_{M,H_2O}^C}{dz} = A_T^C a_v k_{g,i} (C_{H_2O}^C - C_{H_2O,S}^C) \quad (4.7)$$

$$-\frac{dF_{M,N_2}^C}{dz} = A_T^C a_v k_{g,i} (C_{N_2}^C - C_{N_2,S}^C) \quad (4.8)$$

Balances de masa en el sólido:

$$a_v k_{g,i} (C_{Et}^C - C_{Et,S}^C) + a_v (-r_1^C) = 0 \quad (4.9)$$

$$a_v k_{g,i} (C_{O_2}^C - C_{O_2,S}^C) + a_v (-1/2 r_1^C - 5/2 r_2^C) = 0 \quad (4.10)$$

$$a_v k_{g,i} (C_{Ac}^C - C_{Ac,S}^C) + a_v (r_1^C - r_2^C) = 0 \quad (4.11)$$

$$a_v k_{g,i} (C_{CO_2}^C - C_{CO_2,S}^C) + a_v (2 r_2^C) = 0 \quad (4.12)$$

$$a_v k_{g,i} (C_{H_2O}^C - C_{H_2O,S}^C) + a_v (r_1^C + 2 r_2^C) = 0 \quad (4.13)$$

$$a_v k_{g,i} (C_{N_2}^C - C_{N_2,S}^C) = 0 \quad (4.14)$$

Velocidades de reacción:

$$r_1^C = k_1^C p_{Et,S}^C \quad (4.15)$$

$$r_2^C = k_2^C p_{Ac,S}^C \quad (4.16)$$

$$k_1^C = k_{1,ref}^C e^{-\frac{Ea_1^C}{R} \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_{C,ref1}} \right)} \quad (4.17)$$

$$k_2^C = k_{2,ref}^C e^{-\frac{Ea_2^C}{R} \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_{C,ref2}} \right)} \quad (4.18)$$

Cabe destacar que todas las velocidades de reacción que aparecen en las ecuaciones 4.9 a 4.16 expresadas por unidad de área mol/(m²bar) son evaluadas en las condiciones del sólido ($C_{j,S}^C, T_S$).

$F_{M,j}^C$ representa el flujo molar de la especie j . La concentración de cada componente (C_j^C) se calcula como $C_j^C = p_j / RT_C$, donde p_j es la presión parcial del componente i y R la constante universal de los gases.

A_T^C es el área transversal de flujo del esquema del reactor representado en la Figura 4.4 y a_v es el área de catalizador por unidad de volumen. El cálculo de los coeficientes de transferencia de masa ($k_{g,j}$) se describe en el apéndice A.

Los valores de las temperaturas de referencias, $T_{C,ref1}$ y $T_{C,ref2}$, son 598 K y 723 K respectivamente.

4.3.2 Ajuste de parámetros cinéticos

Considerando las condiciones operativas detalladas en la Tabla 4.1 y como resultado del ajuste cinético se obtuvieron los valores de los parámetros que se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos resultantes del ajuste.

$k_{1,ref}^C$	0.661 mol/m ² s bar
$k_{2,ref}^C$	1.233 mol/m ² s bar
Ea_1^C	169.1 kJ/mol
Ea_2^C	135.9 kJ/mol

Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos son comparables con aquellos reportados por Campesi et al. (2012), aunque con un valor de Ea_2^C más bajo que Ea_1^C .

En la Figura 4.5 se muestran los datos experimentales junto con los resultados obtenidos mediante el modelo heterogéneo una vez realizado el ajuste de los parámetros cinéticos (Tabla 4.3). En esta Figura se presentan los resultados de los flujos de salida del reactor vs. la temperatura de operación para tres alimentaciones diferentes. Las Figuras 4.5.a, 4.5.b y 4.5.c corresponden a los flujos de etanol, acetaldehído y dióxido de carbono respectivamente para una alimentación de 4.4 mmol/min y una relación O_2/C_2H_5OH de 33. Las Figuras 4.5.d, 4.5.e y 4.5.f corresponden a los flujos de los mismos componentes pero para una alimentación de 3 mmol/min y una relación O_2/C_2H_5OH de 34. Por último las Figuras 4.5.g, 4.5.h y 4.5.i presentan los resultados para una alimentación de 4.4 mmol/min y una relación O_2/C_2H_5OH de 39.

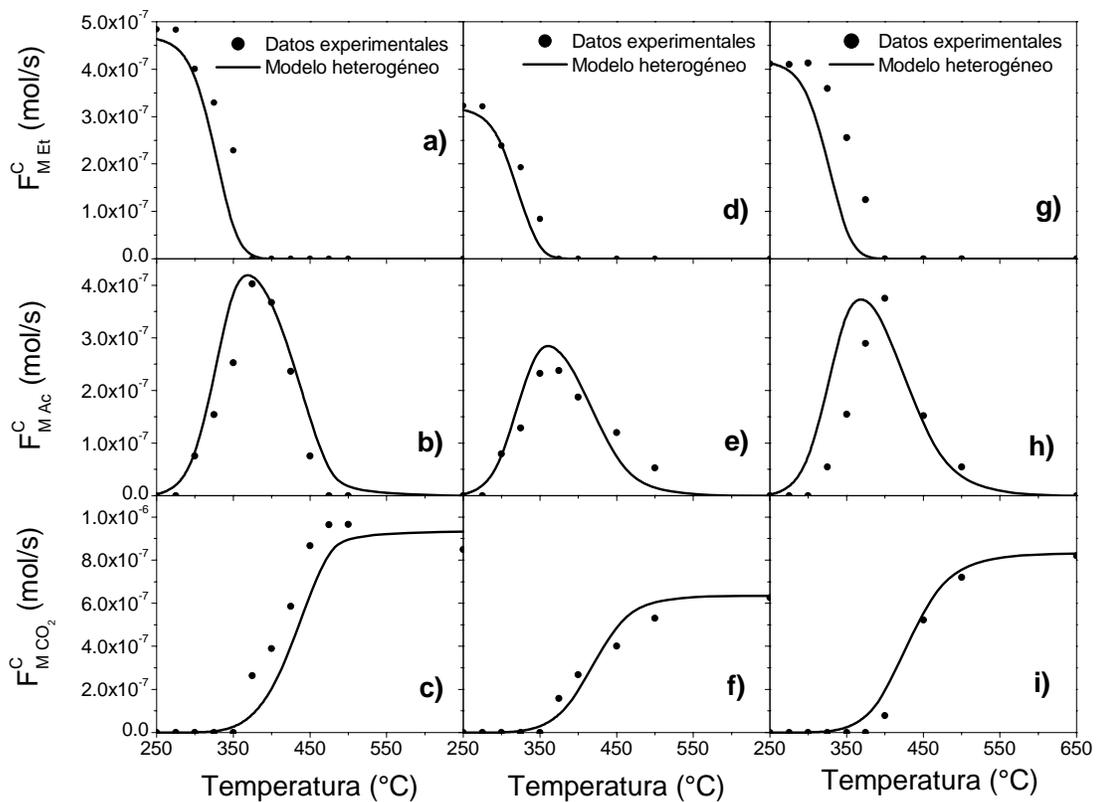


Figura 4.5. Resultados experimentales (símbolos) vs. Ajuste cinético (líneas) para tres alimentaciones diferentes.

Se puede observar que el modelo matemático ajusta satisfactoriamente los datos experimentales, siguiendo las mismas tendencias y con valores razonablemente cercanos a los medidos experimentalmente. Por lo tanto un esquema de reacciones en serie con la formación de un producto intermediario (C_2H_4O), resulta adecuado para ajustar los datos experimentales, obteniéndose así una correcta representación de las tendencias observadas. Asimismo, con este esquema se logra predecir el aumento en el flujo de CO_2 a medida que se consume el C_2H_4O . La abrupta caída en los flujos de etanol con la temperatura refleja la elevada energía de activación de la reacción de oxidación.

Para completar el estudio se presenta en la Figura 4.6 el gráfico de paridad de los flujos experimentales y predichos por el modelo para C_2H_5OH , CO_2 y C_2H_4O . Los datos del O_2 no se presentan en esta figura porque al tratarse de flujos mayores no permiten apreciar la dispersión en los puntos del resto de los componentes.

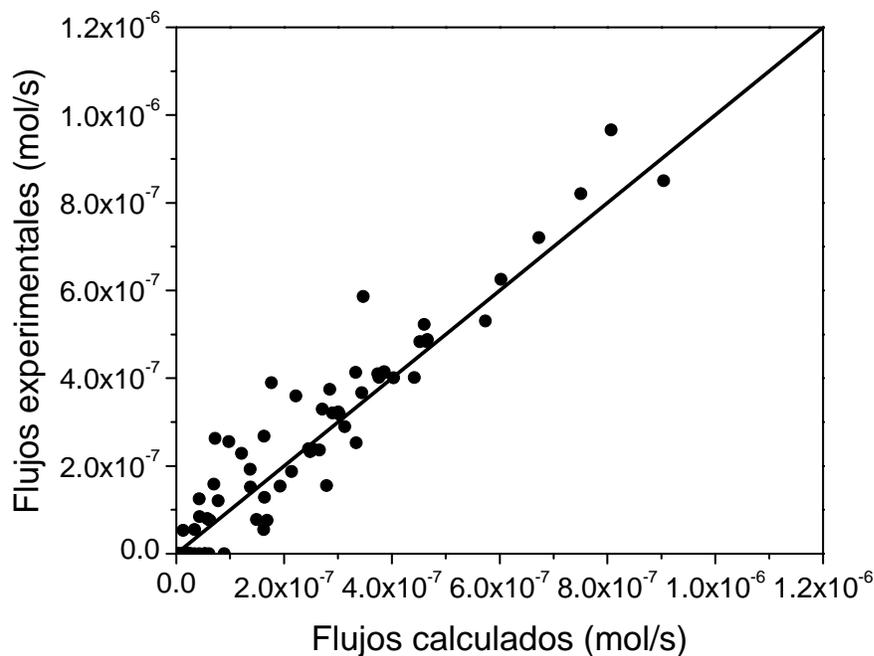


Figura 4.6. Gráfico de paridad para los flujos de C_2H_5OH , CO_2 y C_2H_4O .

4.3.3 Análisis de los efectos difusionales externos

En esta sección se estudia la importancia de la transferencia de masa externa (interfase gas-sólido) para diferentes temperaturas de reacción. Se selecciona la condición operativa

correspondiente a una alimentación de 4.4 mmol/min y una relación O_2/C_2H_5OH de 33. Se consideran tres temperaturas de operación diferentes ($T = 300, 400$ y 450 °C) y se analizan los perfiles axiales de las presiones parciales para el etanol y para el acetaldehído, tanto en el seno del fluido como en la superficie del catalizador (Figuras 4.7 y 4.8, respectivamente).

Como es de esperar, los valores de la presión parcial de etanol en la superficie son siempre menores a los valores del seno del fluido en cualquier posición axial y para las tres temperaturas diferentes (Figura 4.7). Esto se debe a que el etanol es siempre un reactivo a lo largo del reactor. Por el contrario, la presión parcial de acetaldehído en la superficie es mayor a la presión parcial del seno para las temperaturas $T = 300$ y 400 °C, ya que predomina la reacción (1) en la cual el acetaldehído es un producto de reacción (Figura 4.8). Cuando la temperatura de operación es de 450 °C, se puede ver un cruce en las presiones parciales de acetaldehído. Este cruce se debe a que en esa zona empieza a predominar la reacción (2), en la cual el acetaldehído se comporta como reactivo.

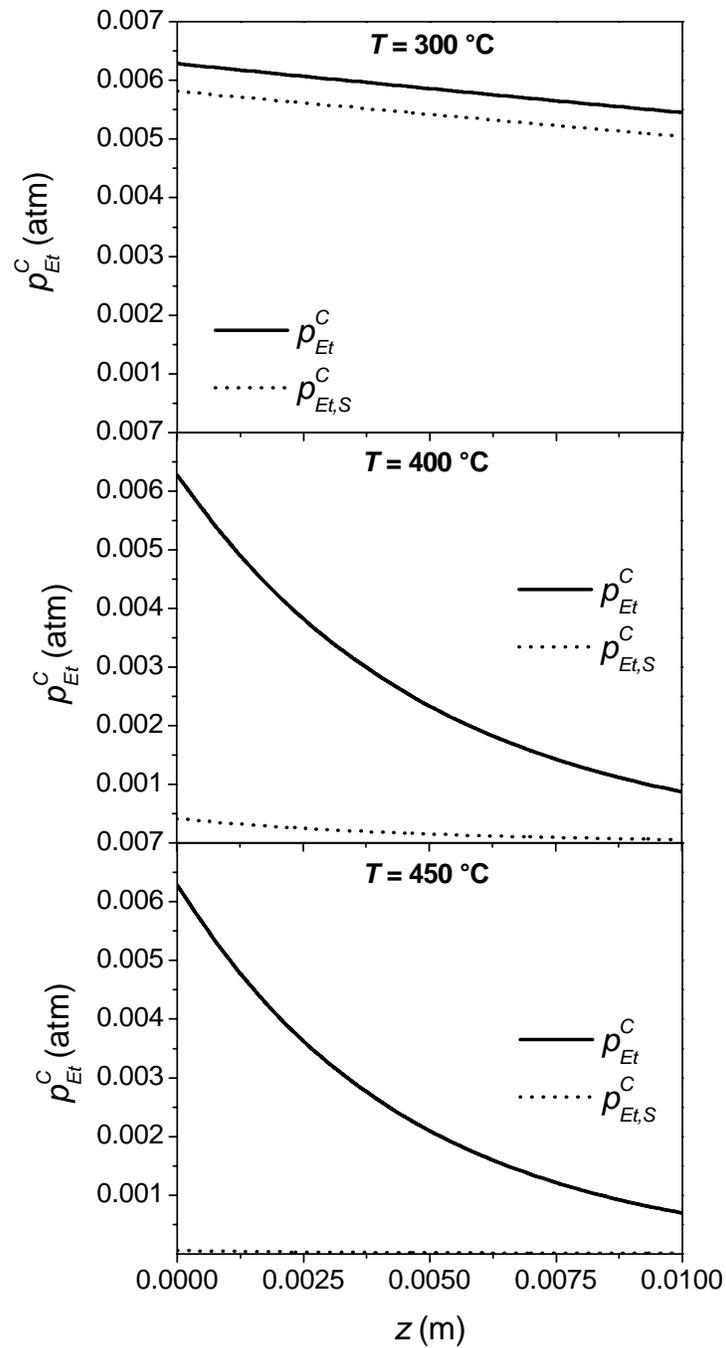


Figura 4.7. Perfiles axiales de presiones parciales de etanol tanto en el seno del fluido como en la superficie.

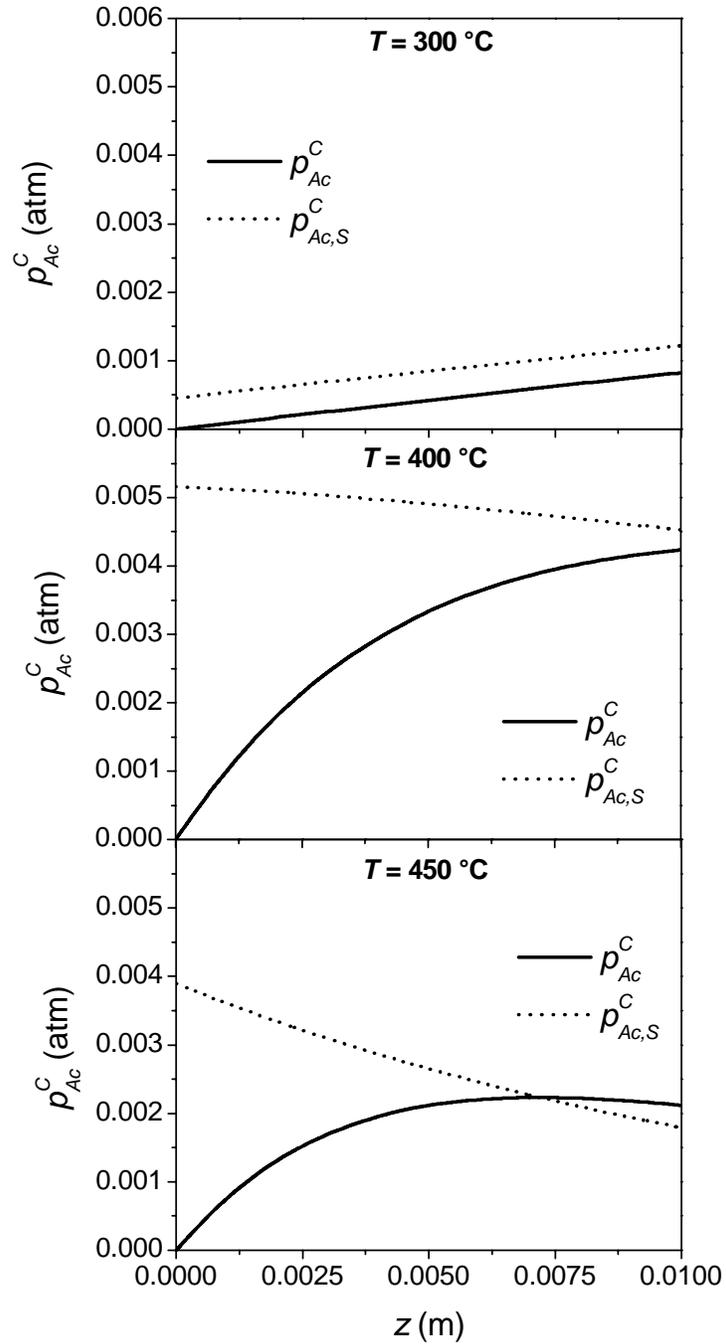


Figura 4.8. Perfiles axiales de presiones parciales de acetaldehído tanto en el seno del fluido como en la superficie.

En ambas figuras se observa que a bajas temperaturas (300 °C) los gradientes interfaciales de concentración ya están presentes. A temperaturas mayores los gradientes interfaciales son muy relevantes, debido a la fuerte aceleración de las reacciones químicas. Por encima de 400 °C el sistema está siendo controlado por el transporte de masa en la

interfase gas-sólido, y la velocidad de conversión de etanol se vuelve muy dependiente del área interfacial, como se verá en el Capítulo 5.

Los resultados mostrados en la Figura 4.7 y 4.8 ponen de manifiesto la necesidad de contabilizar las resistencias difusionales externas a la hora de modelar matemáticamente la combustión de etanol sobre catalizadores de $Pd/ZnO_2/Al_2O_3$.

4.4 Conclusiones

Un catalizador $Pd/ZnO_2/Al_2O_3$, apto para la reacción de ESR, mostró una muy buena performance para llevar a cabo la combustión de etanol. Esto es claramente propicio para proponer un diseño de un reactor de canales paralelos con acoplamiento de reacciones endo- y exotérmicas, empleando el mismo tipo de catalizador para las dos reacciones.

Un esquema cinético con dos reacciones que contempla la formación de acetaldehído como intermediario resultó adecuado para representar la distribución de productos en la reacción de combustión de etanol.

Se determinó que en el rango de las condiciones operativas utilizadas existen limitaciones a la transferencia de masa.

El ajuste obtenido a partir de las experiencias realizadas y con la implementación de un modelo heterogéneo resultó satisfactorio y las curvas obtenidas a partir del ajuste con el modelo heterogéneo predicen adecuadamente los valores experimentales.

Se analiza la influencia de la temperatura sobre los efectos difusionales externos. Se verifica una fuerte influencia de las resistencias difusionales en la interfase, con lo cual se justifica el desarrollo de un modelo matemático heterogéneo que contemple dichos efectos.

Capítulo 5

Acoplamiento de reacciones exo- y endo-térmicas

5.1	Introducción	94
5.2.	Esquema del reactor	95
5.3.	Modelo unidimensional homogéneo	96
5.3.1	<i>Hipótesis del modelo</i>	96
5.3.2	<i>Ecuaciones de balance</i>	97
5.3.3	<i>Modelo cinético</i>	100
5.3.4	<i>Condiciones de Borde</i>	101
5.3.5	<i>Solución numérica del modelo matemático planteado</i>	101
5.4	Resultados del modelo planteado	101
5.4.1	<i>Influencia del tamaño de canal sobre la performance del reactor</i>	102
5.4.2	<i>Curvas de encendido</i>	111
5.4.3	<i>Influencia del caudal del lado combustión</i>	119
5.4.4	<i>Influencia de la fracción de etanol del lado combustión</i>	123
5.4.5	<i>Pre calentamiento de las alimentaciones: Reactor autotérmico</i>	125
5.5	Conclusiones	130

5.1 Introducción

Como ya se comentó en el marco teórico (capítulo 1), los micro-reactores catalíticos son equipos muy atractivos para llevar a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor (altamente endotérmica), debido a sus elevadas relaciones área/volumen y muy altos coeficientes de transferencia de calor.

En los capítulos 2 y 3 se expuso sobre las diferentes alternativas para suministrar calor a la reacción de reformado en los reactores estructurados de canales paralelos (micro- y mili-reactores). Algunas de ellas implican la entrega de calor por medio de hornos eléctricos (condiciones isotérmicas) o en otros casos mediante el calentamiento convectivo. Esta última estrategia de suministro de calor, que se adoptó en los capítulos 2 y 3, consiste en hacer circular gases a alta temperatura (provenientes de una cámara de combustión externa) por canales adyacentes a los canales donde ocurre la reacción de interés. Otra manera muy interesante de suministrar calor, similar a la anterior pero algo más compleja, es por medio de una reacción exotérmica como la combustión catalítica, que tenga lugar en canales contiguos a los de proceso. López et al. (2012) estudiaron el reformado de etanol con vapor, acoplado térmicamente la reacción de combustión de hidrógeno en un reactor de platos paralelos. Los autores realizaron un estudio experimental y teórico del diseño propuesto logrando un acoplamiento térmico eficiente entre las reacciones. La máxima producción de H_2 alcanzada se obtuvo dividiendo la alimentación de combustible para la reacción exotérmica en dos entradas diferentes. De esta manera lograron perfiles de temperaturas más uniformes, permitiendo alcanzar una producción de H_2 de 11.3 kW_{th} por litro de volumen del reactor.

Este método de suministro de calor puede ser aún más atractivo si se utiliza etanol para llevar adelante ambas reacciones (reformado con vapor y combustión catalítica), y más aún si se realiza la combustión de etanol con el mismo catalizador empleado en ESR (Pd/ZnO₂/Al₂O₃ sobre estructuras metálicas estructuradas). Se alcanzarían de este modo unidades de reacción compactas y eficientes en las cuales se puedan acoplar térmicamente reacciones exo- y endotérmicas.

En este capítulo se presenta la implementación de un modelo matemático del micro-reformador con acoplamiento de reacciones exo- y endo-térmicas para la generación de H_2 , con el objetivo de explorar algunas variables de diseño y operativas que conduzcan a un adecuado dimensionamiento del reactor.

5.2 Esquema del reactor

El esquema del micro-reactor que se estudia en este capítulo es análogo al estudiado en los capítulos 2 y 3, sólo difiere en el método con el que se le suministra el calor necesario para el proceso. Se asume que circula la misma mezcla reactiva ($C_2H_5OH + H_2O$) por los canales donde se lleva a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor, mientras que por los canales adyacentes en este caso circula otra mezcla reactiva ($C_2H_5OH + \text{aire}$), con la cual procede la combustión catalítica de etanol. En la Figura 5.1.a se presenta el esquema del reactor, para la configuración de flujo a co-corriente adoptada en este capítulo (Figura 5.1.b).

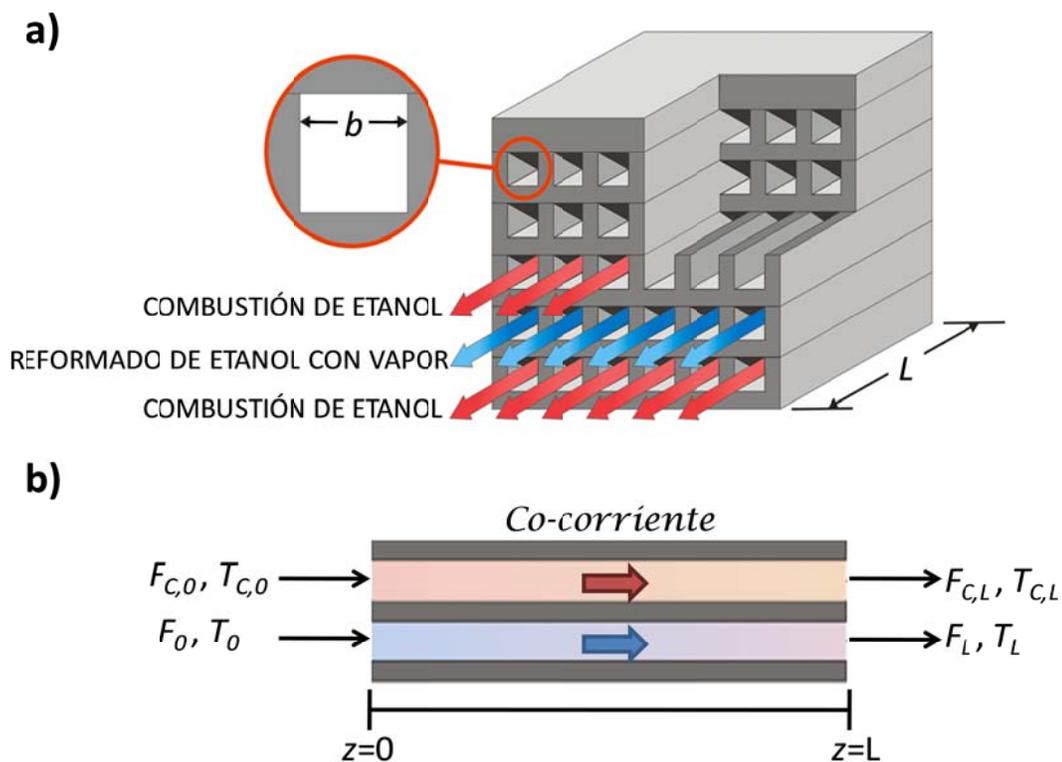


Figura 5.1. (a) Esquema del micro-reformador de etanol a Co-corriente. (b) Configuración de flujo a co-corriente.

Cómo se mencionó anteriormente, la geometría del reactor es similar a la presentada en el capítulo 2 (ver Tabla 2.1), sin embargo, en este capítulo las paredes metálicas se asumen recubiertas por el mismo catalizador a base de Pd y con un espesor de *washcoat* constante aunque diferente al valor asumido en los capítulos 2 y 3. De esta manera, todos los canales

quedan recubiertos con el mismo catalizador y con $wc=10\ \mu\text{m}$, como se puede ver de manera esquemática en la Figura 5.2.

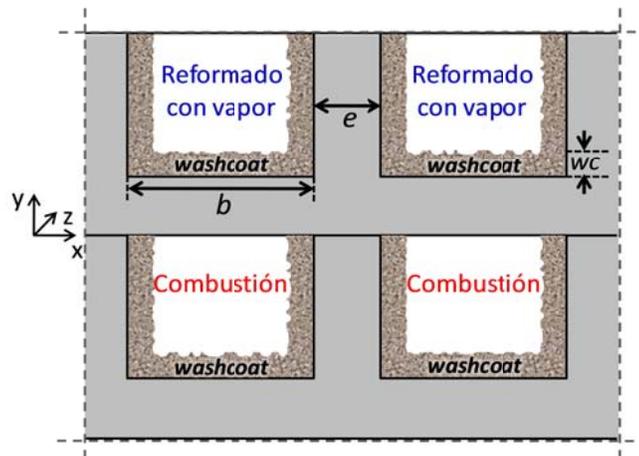


Figura 5.2. Esquema de un corte transversal del micro-reactor.

En el capítulo 4 se midió un espesor de *washcoat* de $10\ \mu\text{m}$ y según los criterios teóricos propuestos por Gonzo (2011) se verificó la presencia de efectos difusionales externos e internos. El modelo del reactor desarrollado en el capítulo 4 para el ajuste de parámetros cinéticos si bien contempla los efectos difusionales externos, no tiene en cuenta explícitamente los efectos difusionales internos y, por lo tanto, la cinética obtenida es efectiva. Por este motivo, se propone en este capítulo considerar un espesor de catalizador de $10\ \mu\text{m}$, igual al de las experiencias realizadas para la obtención de la cinética.

5.3 Modelo matemático

5.3.1 Hipótesis del modelo

Para simular la operación del reactor en estado estacionario se utiliza un modelo matemático unidimensional heterogéneo.

El desarrollo del modelo que representa el comportamiento del reactor está sujeto a las siguientes hipótesis:

- a) Condiciones isobáricas: el flujo laminar a través de canales sin “pellets” asegura bajas caídas de presión.

- b) Se desprecian las pérdidas de calor desde el reactor al ambiente (se asume un reactor perfectamente aislado).
- c) Se desprecia el fenómeno de dispersión axial, considerando las altas velocidades lineales seleccionadas.
- d) No se consideran gradientes de temperatura y composición en la sección transversal al flujo (el uso de canales pequeños respalda la hipótesis de asumir perfiles transversales aplanados de composición y temperatura).
- e) Flujo uniforme para todos los canales, es decir, se considera un distribuidor de flujo apropiado (Hessel et al., 2004).
- f) Se modelan dos canales contiguos (lados reformado y combustión) como representativos de todo el reactor.
- g) En los canales del lado combustión, se contabilizan las resistencias a la transferencia de calor y de masa en la interfase gas-sólido. En los canales del lado reformado se toman en cuenta únicamente las resistencias interfaciales de calor.
- h) Para la fase sólida, se asume en cada posición axial una única temperatura (T_s) para ambos lados del proceso (reformado y combustión), i.e., se desprecian los gradientes de temperatura del sólido en la dirección transversal al flujo.

5.3.2 Ecuaciones de balance

A partir de las hipótesis mencionadas anteriormente y el planteo de los balances de masa y energía para cada corriente y para la fase sólida, surgen las ecuaciones que gobiernan el comportamiento del micro-reformador.

El conjunto de reacciones consideradas en el proceso de ESR y en la combustión catalítica se detallan en la Tabla 5.1. El esquema de reacciones correspondientes al reformado con vapor son las mismas que se utilizaron en los modelos matemáticos de los Capítulos 2 y 3 (López et al., 2012). Las reacciones del lado combustión, por su parte, son las presentadas en el Capítulo 4.

Tabla 5.1. Esquema de reacciones.

LADO REFORMADO:	
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + 2H_2$	(R ₁)
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	(R ₂)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(R ₃)
LADO COMBUSTIÓN:	
$C_2H_5OH + 1/2 O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	(R ₁ ^c)
$CH_3CHO + 5/2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$	(R ₂ ^c)

FASE GAS:

Corriente de proceso (lado reformado):

Balances de masa:

$$\frac{dF_{M,Et}}{dz} = A_T(-r_1) \quad (5.1)$$

$$\frac{dF_{M,H_2O}}{dz} = A_T(-r_1 - r_2) \quad (5.2)$$

$$\frac{dF_{M,CO}}{dz} = A_T(r_2 - r_3) \quad (5.3)$$

$$\frac{dF_{M,CO_2}}{dz} = A_T(r_1 + r_3) \quad (5.4)$$

$$\frac{dF_{M,H_2O}}{dz} = A_T(2r_1 + 3r_2 + r_3) \quad (5.5)$$

$$\frac{dF_{M,CH_4}}{dz} = A_T(r_1 - r_2) \quad (5.6)$$

Donde r_1 , r_2 y r_3 son las velocidades de las reacciones detalladas en la Tabla 3.1 para el lado reformado, dadas por unidad de volumen ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$), y evaluadas en las condiciones del sólido ($C_{j,s} \equiv C_j$; T_s).

Balace de energía:

$$F_M C_p \frac{dT}{dz} = A_T h a'(T_S - T) \quad (5.7)$$

Corriente calefactora (lado combustión):

Balances de masa:

$$-\frac{dF_{M,Et}^C}{dz} = A_T a'' k_{g,Et} (C_{Et}^C - C_{Et,S}^C) \quad (5.8)$$

$$-\frac{dF_{M,O_2}^C}{dz} = A_T a'' k_{g,O_2} (C_{O_2}^C - C_{O_2,S}^C) \quad (5.9)$$

$$-\frac{dF_{M,Ac}^C}{dz} = A_T a'' k_{g,Ac} (C_{Ac}^C - C_{Ac,S}^C) \quad (5.10)$$

$$-\frac{dF_{M,CO_2}^C}{dz} = A_T a'' k_{g,CO_2} (C_{CO_2}^C - C_{CO_2,S}^C) \quad (5.11)$$

$$-\frac{dF_{M,H_2O}^C}{dz} = A_T a'' k_{g,H_2O} (C_{H_2O}^C - C_{H_2O,S}^C) \quad (5.12)$$

$$-\frac{dF_{M,N_2}^C}{dz} = 0 \quad (5.13)$$

Balace de energía:

$$F_{M,C} C_{p,C} \frac{dT_C}{dz} = A_T h_C a'(T_S - T_C) \quad (5.14)$$

FASE SÓLIDA:

Lado combustión:

Balances de masa:

$$k_{g,Et} (C_{Et}^C - C_{Et,S}^C) + (-r_1^C) = 0 \quad (5.15)$$

$$k_{g,O_2} (C_{O_2}^C - C_{O_2,S}^C) + (-1/2 r_1^C - 5/2 r_2^C) = 0 \quad (5.16)$$

$$k_{g,Ac} (C_{Ac}^C - C_{Ac,S}^C) + (r_1^C - r_2^C) = 0 \quad (5.17)$$

$$k_{g,CO_2} (C_{CO_2}^C - C_{CO_2,S}^C) + (2 r_2^C) = 0 \quad (5.18)$$

$$k_{g,H_2O} (C_{H_2O}^C - C_{H_2O,S}^C) + (r_1^C + 2 r_2^C) = 0 \quad (5.19)$$

$$k_{g,N_2} (C_{N_2}^C - C_{N_2,S}^C) = 0 \quad (5.20)$$

Donde r_1^C y r_2^C son las velocidades de las reacciones detalladas en la Tabla 5.1 para el lado combustión, dadas por unidad de área ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Balance de energía:

Se plantea un único balance de energía para el sólido, en línea con la hipótesis simplificatoria (h):

$$-a'' A_T (r_1^C \Delta H_1^C + r_2^C \Delta H_2^C) - A_T (r_1^C \Delta H_1 + r_2^C \Delta H_2 + r_3^C \Delta H_3) + h_c a' A_T (T_C - T_S) + h a' A_T (T - T_S) = 0 \quad (5.21)$$

Cabe destacar que todas las velocidades de reacción que aparecen en las ecuaciones 5.15-5.21 son evaluadas en las condiciones del sólido ($C_{j,S}$, T_S).

$F_{M,j}$ y $F_{M,j}^C$ representan los flujos molares de la especie j por cada canal, para el lado reformado y el lado combustión, respectivamente. La concentración de cada componente para el lado combustión (C_j^C) se calcula como $C_j^C = p_j / RT_C$, donde p_j es la presión parcial del componente i y R la constante universal de los gases.

A_T es el área transversal de flujo en cada canal (b^2) y el cálculo de las áreas específicas a' ($4/b$) y a'' ($3/b$) se ha detallado en el capítulo 3. El cálculo de las capacidades caloríficas, de los coeficientes de transferencia de calor convectivos (h y h_c) y de los coeficientes de transferencia de masa ($k_{g,j}$) se describe en el apéndice A.

5.3.3 Modelo cinético

Para el lado reformado se adoptaron las expresiones cinéticas intrínsecas del tipo “ley de la potencia” (r_1 , r_2 y r_3) reportadas por López et al. (2012). Las ecuaciones del modelo

cinético se encuentran en el capítulo 2 (ecuaciones 2.11 - 2.13) y los valores de las constantes cinéticas para cada expresión de velocidad se pueden encontrar en la Tabla 2.3.

Por otra parte, para el lado combustión, se adoptaron las expresiones del tipo “Ley de la potencia” (r_1^C y r_2^C) que fueron presentadas en el capítulo 4. Las velocidades de reacción del lado de la combustión se detallan en las ecuaciones 4.15 - 4.18 y los valores de las constantes cinéticas para cada expresión de velocidad se presentan en la Tabla 4.3.

5.3.4 Condiciones de Borde

A lo largo de este capítulo sólo se analiza la configuración de flujo a co-corriente. Por lo tanto, sólo se plantean las condiciones de borde en $z=0$, ya que ambas corrientes ingresan en la misma posición axial:

$$z = 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{Lado reformado :} \\ F_{M,j} = F_{M,j,0} \text{ para } i = Et, H_2O, CO, CO_2, H_2, CH_4 \\ T = T_0 \\ \text{Lado combustión :} \\ F_{M,j}^C = F_{M,j,0}^C \text{ para } j = Et, O_2, Ac, CO_2, H_2O, N_2 \\ T_C = T_{C,0} \end{array} \right. \quad (5.22)$$

5.3.5 Solución numérica del modelo matemático planteado

Las ecuaciones 5.1-5.21 junto con las condiciones de borde (Ec. 5.22) constituyen un sistema Algebraico-Diferencial (DAE) que fue integrado por un *solver específico* (DASolver) mediante el programa *Process Systems Enterprise gPROMS*.

5.4. Resultados obtenidos

Los resultados presentados en este capítulo se obtuvieron variando las condiciones operativas y la geometría del canal (ancho, b). En la Tabla 5.2 se muestran las condiciones operativas estudiadas a lo largo del capítulo.

Tabla 5.2. Condiciones operativas

<i>Lado Reformado:</i>	
Presión, P	0.1 MPa
Temperatura de entrada, T_0	100-800°C
Flujo molar alimentado, F_{M0}	0.13 mol/s
Relación vapor-carbono alimentada, S/C	3
<i>Lado Combustión:</i>	
Presión, P	0.1 MPa
Temperatura de entrada, $T_{C,0}$	100-600°C
Flujo molar alimentado, $F_{M,C0}$	0.18 mol/s
Fracción de etanol en aire alimentada, $y_{Et,0}^C$	0.01-0.03

5.4.1 Influencia del tamaño de canal sobre la performance del reactor

Como ya se ha discutido en el capítulo 2 y 3, el tamaño del canal (b) tiene un fuerte impacto sobre la transferencia de calor entre las corrientes que circulan en el micro-reactor.

En el esquema de reactor propuesto en este capítulo, el cambio en el tamaño de canal afecta no sólo la performance de la reacción de reformado sino que también a la reacción de combustión.

Al igual que en el capítulo 3 las simulaciones con diferentes b se realizan considerando que la sección transversal libre total (de ambas corrientes) y las velocidades lineales se mantienen constantes. La sección transversal libre total se mantiene constante, ($A_T NC = 10.8 \text{ cm}^2$) ajustando el número total de canales en cada caso (el cual es el mismo tanto para el lado del proceso como para el lado combustión).

Para analizar el efecto del tamaño de canal, se especificó una temperatura de entrada para cada corriente ($T_{C,0} = 100 \text{ °C}$, $T_0 = 540 \text{ °C}$) y el resto de las condiciones operativas detalladas en la Tabla 5.2 se mantuvieron constantes.

Se comienza analizando el comportamiento de la reacción de combustión. En las Figuras 5.3 a 5.5 se presentan los perfiles axiales de las composiciones de etanol y acetaldehído para $b = 200 \text{ }\mu\text{m}$, $500 \text{ }\mu\text{m}$ y $1000 \text{ }\mu\text{m}$ respectivamente. Dado que se asume un modelo heterogéneo se puede diferenciar, en cada caso, entre las composiciones de etanol y acetaldehído en la superficie y el seno del gas.

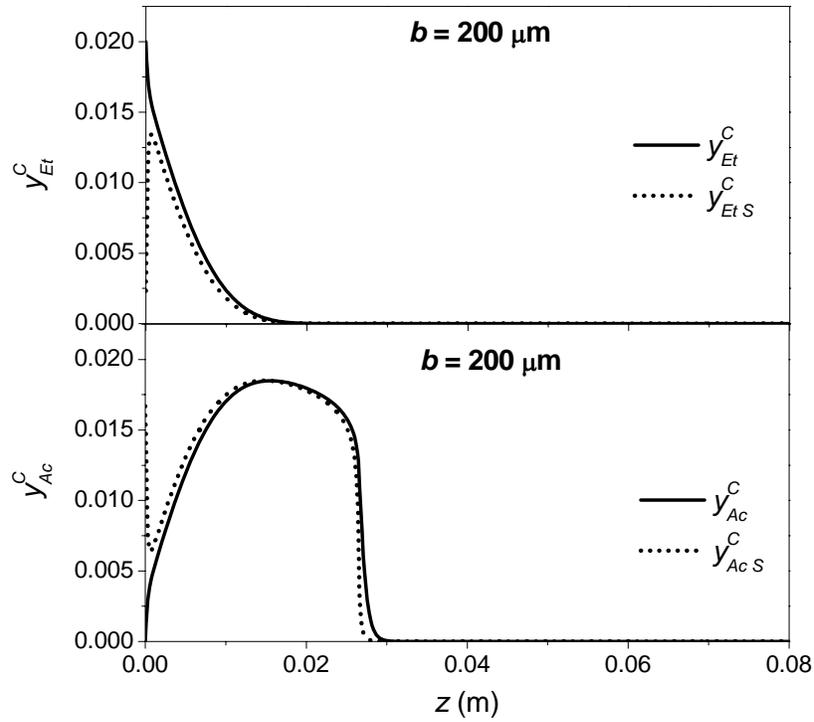


Figura 5.3. Perfiles axiales de la fracción de etanol y de la fracción de acetaldehído, en la superficie y en el seno del fluido, para $b=200 \mu\text{m}$, $y_{Et,0}^C=0.02$, $T_{C,0}=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_0=540 \text{ }^\circ\text{C}$.

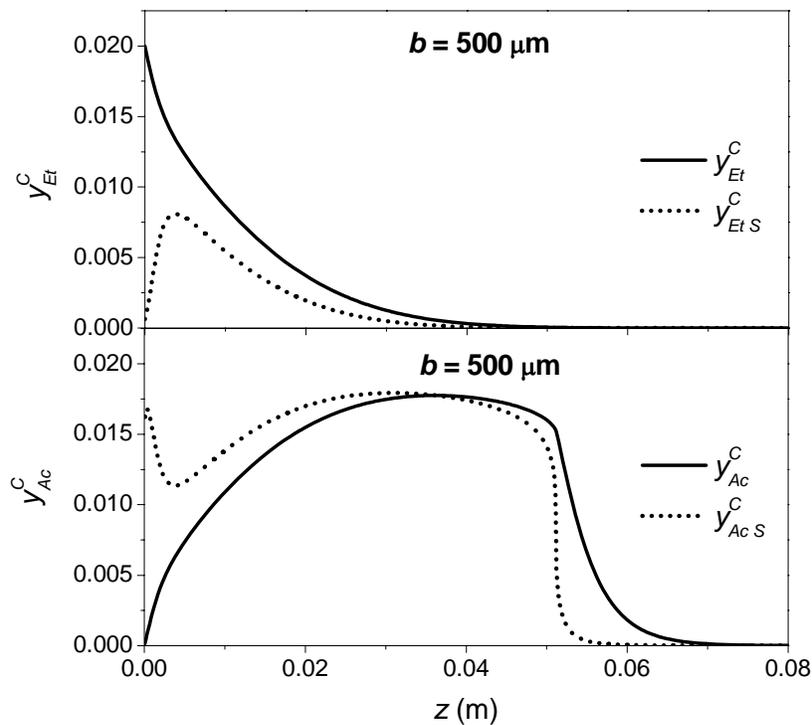


Figura 5.4. Perfiles axiales de la fracción de etanol y de la fracción de acetaldehído, en la superficie y en el seno de fluido, para $b=500 \mu\text{m}$, $y_{Et,0}^C=0.02$, $T_{C,0}=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_0=540 \text{ }^\circ\text{C}$.

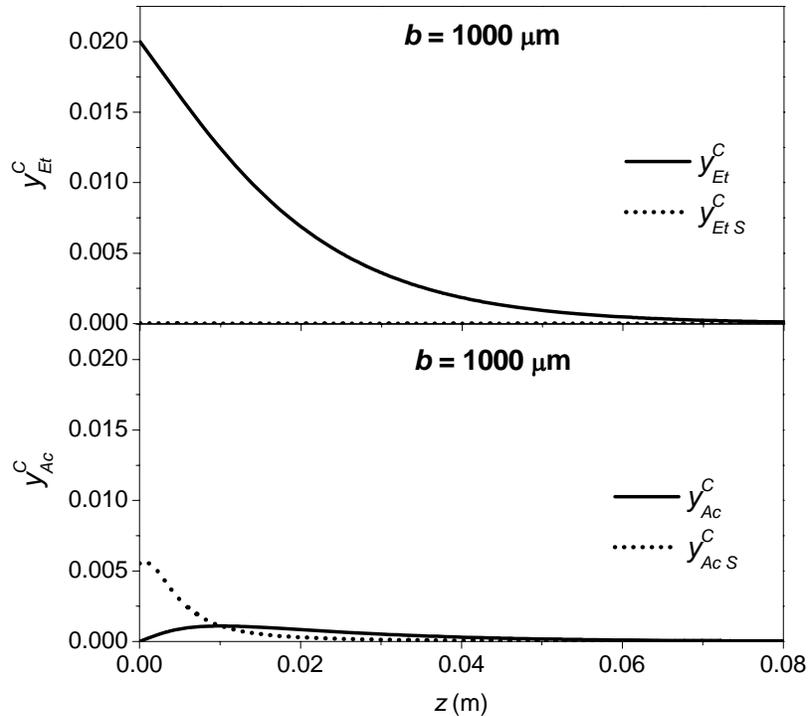


Figura 5.5. Perfiles axiales de la fracción de etanol y de la fracción de acetaldehído, en la superficie y en el seno de fluido, para $b=1000 \mu\text{m}$, $y_{Et,0}^C=0.02$, $T_{C,0}=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_0=540 \text{ }^\circ\text{C}$.

En una primera inspección de los resultados se observa que cuando el ancho de canal es de $200 \mu\text{m}$ (Figura 5.3), no existe una marcada diferencia entre la composición del seno y la composición de la superficie para ambos componentes, lo cual estaría indicando que los efectos difusionales externos son poco relevantes. Sin embargo, a medida que el tamaño de canal aumenta (Figura 5.4 y Figura 5.5) las diferencias entre las composiciones del seno del gas y la superficie del sólido (*washcoat*) aumentan.

Para el caso de $200 \mu\text{m}$, el etanol se consume rápidamente, observándose un consumo total del mismo para una longitud axial de 2 cm ($1/4$ del reactor). De acuerdo al esquema cinético propuesto (Tabla 5.1), a partir de esa longitud ya no hay más generación de acetaldehído, y por el contrario, sólo consumo. Por este motivo, la curva de acetaldehído comienza a decrecer y en tan sólo 1 cm de longitud adicional se termina de consumir todo el acetaldehído generado por la primera reacción de combustión (R_1^C). Cuando el ancho de canal es de $500 \mu\text{m}$ (Figura 5.4) las diferencias entre la composición del seno y de la superficie crecen significativamente. De esta manera, el valor de la fracción de etanol en la superficie disminuye respecto del caso del canal más pequeño, como así también decae la

velocidad de descomposición de etanol a acetaldehído. Como consecuencia de esta disminución en la velocidad R_1^C la curva de la fracción de etanol no cae de manera tan abrupta como lo hace en la Figura 5.3 y el etanol se consume completamente en la mitad del reactor. La composición de acetaldehído repite el comportamiento de la de etanol, ya que al incrementarse los efectos difusionales por la pérdida de área interfacial, la caída de acetaldehído es más suave que para el ancho de canal de 200 μm . Por último, cuando el tamaño de canal es aún más grande (1000 μm), el área interfacial sufre una nueva caída, los efectos difusionales se incrementan notablemente y la fracción de etanol en la superficie es casi nula en toda la longitud del reactor (Figura 5.5). Este aumento de los efectos difusionales provoca un consumo de etanol más suave y se requiere todo el largo del reactor para eliminarlo totalmente. Bajo esta situación de control difusional externo, se puede notar que la fracción de acetaldehído se mantiene baja a lo largo de todo el reactor, tanto en la superficie como en el seno del fluido. Estos resultados están asociados a los efectos térmicos, como se verá más adelante.

En la Figura 5.6 se presentan los perfiles axiales de composición de etanol, acetaldehído y CO_2 en el seno del fluido, en una misma gráfica y para los tres tamaños de canal.

Tanto para 200 μm , como para 500 μm se observa que la pendiente de la curva de acetaldehído cambia de signo cuando se consume casi todo el etanol alimentado. Esta observación coincide con el abrupto incremento en la composición de CO_2 , producto de la reacción de oxidación de acetaldehído (R_2^C). Sin embargo, antes de consumirse todo el etanol ya existe la presencia de CO_2 , lo cual indica que la reacción R_2^C comienza antes de que se agote el etanol, pero a bajos valores de velocidad de reacción. Para el caso de 200 μm , las reacciones de combustión se llevan a cabo en menos de la mitad de la longitud total del reactor, mientras que para el caso de 500 μm se necesita prácticamente todo el reactor para agotar por completo el acetaldehído. Cuando el tamaño de canal es 1000 μm el consumo de etanol es más suave, y la presencia temprana del CO_2 refleja que la reacción de consumo de acetaldehído cobra importancia desde la entrada al reactor. Si se analizan las pendientes de la curva de etanol y CO_2 se puede ver que son aproximadamente iguales pero con signo opuesto. Esto estaría indicando que la velocidad de consumo de etanol es similar a la velocidad de formación de CO_2 , y por lo tanto, que la velocidad de reacción r_2^C está controlada por la formación de acetaldehído.

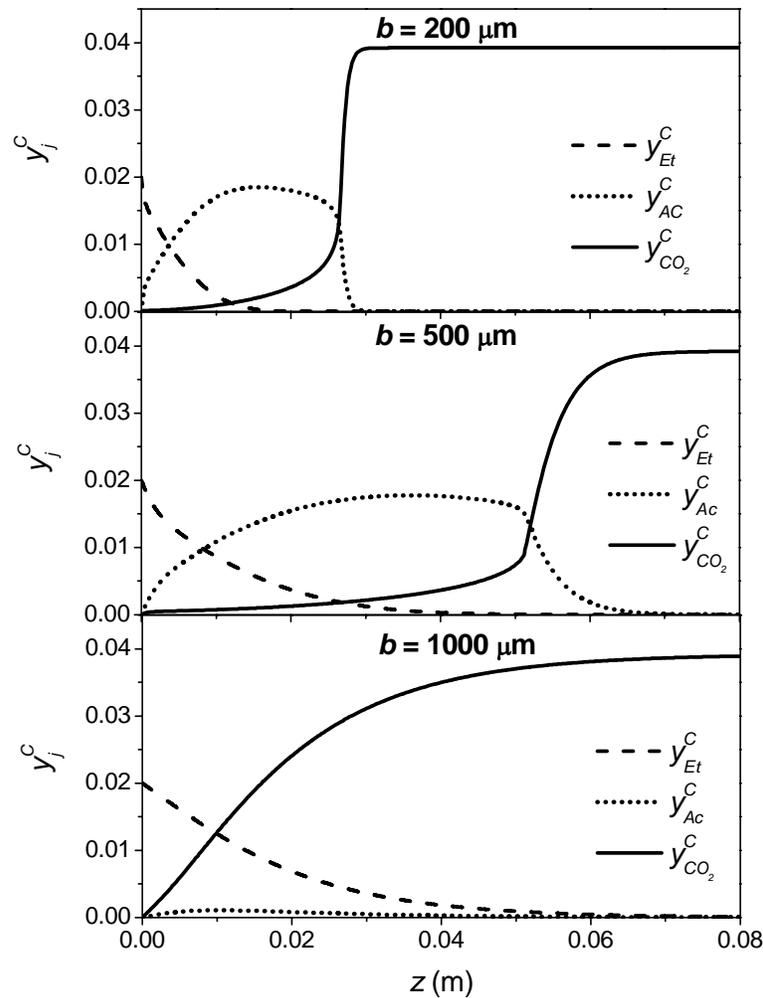


Figura 5.6. Perfiles axiales de composiciones (etanol, acetaldehído y CO_2) del lado combustión, para $b=200, 500$ y $1000 \mu\text{m}$, $y_{\text{Et},0}^C=0.02$, $T_{C,0}=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_0=540 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para completar el análisis, en la Figura 5.7 se presentan los perfiles axiales de temperatura del lado combustión (T_C), del lado reformado (T) y del sólido (T_S) para cada tamaño de canal y las mismas condiciones operativas de la Figura 5.6.

Se puede observar para el caso de $200 \mu\text{m}$ que la corriente del lado reformado, la cual entra a una temperatura superior a la del lado combustión, precalienta inmediatamente la corriente de combustión hasta que las temperaturas de ambas corrientes casi se igualan en un valor de $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Cuando el tamaño de canal es tan pequeño como en este caso, los coeficientes de transferencia de calor presentan valores muy elevados y se ve muy favorecida la transferencia de calor. Por consiguiente, el intercambio de calor es tan efectivo que ambas corrientes alcanzan temperaturas similares en sólo 3 mm desde el ingreso al reactor. Luego de este primer tramo, la transferencia de calor es tan propicia

que, aún con la generación y consumo de calor que se produce dentro del reactor, las tres temperaturas evolucionan prácticamente solapadas. Además, continuando con el tamaño de $200\ \mu\text{m}$, se puede observar que un segundo incremento de temperatura abrupto (o “encendido”) se produce en la posición donde se forma el CO_2 . Esto se debe a que la reacción de oxidación de acetaldehído es fuertemente exotérmica, de acuerdo a su valor de ΔH_2^C (Tabla 4.2, Capítulo 4). Antes de este aumento abrupto en las temperaturas, se puede observar un leve incremento como consecuencia de la oxidación parcial de etanol a acetaldehído, la cual es una reacción moderadamente exotérmica.

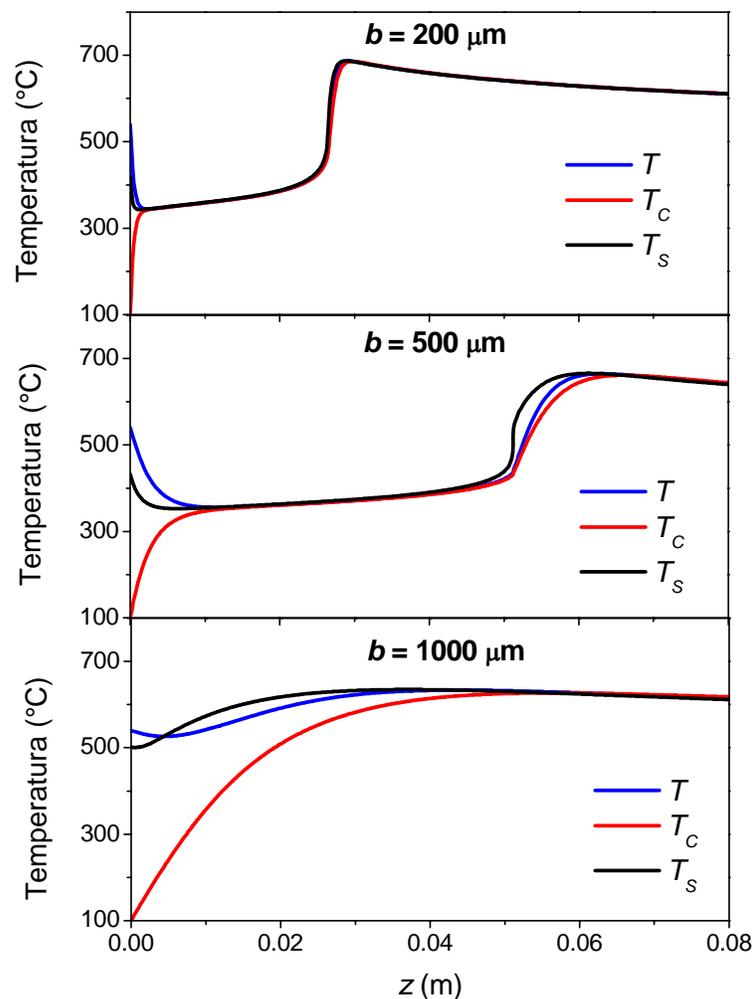


Figura 5.7. Perfiles axiales de temperatura (del lado combustión, del lado reformado y del sólido), para $b=200, 500$ y $1000\ \mu\text{m}$, $y_{Et,0}^C=0.02$, $T_{c,0}=100^\circ\text{C}$ y $T_0=540^\circ\text{C}$.

Cuando el tamaño de canal es de 500 μm se presenta un comportamiento similar al descrito para el tamaño de 200 μm . No obstante, el área de intercambio decae y los coeficientes de transferencia de calor son menores a los calculados para 200 μm . Por este motivo, las tres curvas de temperatura se aproximan recién a 1 cm desde la entrada, para separarse ligeramente cuando tiene lugar la mayor generación de calor dentro del reactor (5.5 cm). Por último, si observamos los perfiles axiales de temperatura correspondientes al tamaño de 1000 μm , se puede concluir que el comportamiento es notablemente diferente al de 200 y 500 μm . Los medios necesitan mayor tiempo de contacto para lograr que sus temperaturas se aproximen debido a que, para este tamaño de canal, la transferencia de calor es considerablemente más pobre. También se puede observar un comportamiento más atenuado de las temperaturas sin la presencia de grandes cambios en pequeñas longitudes axiales como sucede en los casos previos y se podría decir que el reactor se encuentra “encendido” desde la entrada. No obstante, el comportamiento más llamativo que presenta esta geometría radica en que la temperatura del sólido en la entrada ($T_S=500$ °C) es superior a los casos anteriores ($T_S=420$ °C y $T_S=430$ °C, para 200 y 500 μm respectivamente). La temperatura del sólido comienza a elevarse hasta superar los 600 °C cerca de la mitad del reactor, como consecuencia de la fuerte liberación de calor por las dos reacciones de combustión (recordar que r_1^C y r_2^C están evaluadas a la temperatura T_S) y de las menores velocidades de transferencia de calor desde el sólido hacia la corriente de proceso. En resumen, para el caso de $b=1000$ μm el sólido no sufre en la primera zona del reactor el enfriamiento que se detecta para los menores anchos de canal, el cual desplaza el inicio de la segunda reacción de combustión (R_2^C) hacia la salida del reactor. Esta alta temperatura del sólido en la entrada, que luego se mantiene, explica también la baja concentración de acetaldehído que se observaba a lo largo de todo el reactor en las Figuras 5.5 y 5.6. Debido a estas altas temperaturas, la velocidad r_2^C es también significativa y al existir una situación de control difusional ocurre que ni bien el etanol toma contacto con el sólido (*washcoat*) se oxida a acetaldehído y este último reacciona para dar CO_2 a una velocidad de consumo (r_2^C) próxima a su velocidad de generación (r_1^C).

A continuación, se presentan en la Figura 5.8 los perfiles axiales del calor que generan las reacciones del lado combustión y el calor que consumen las reacciones del lado reformado.

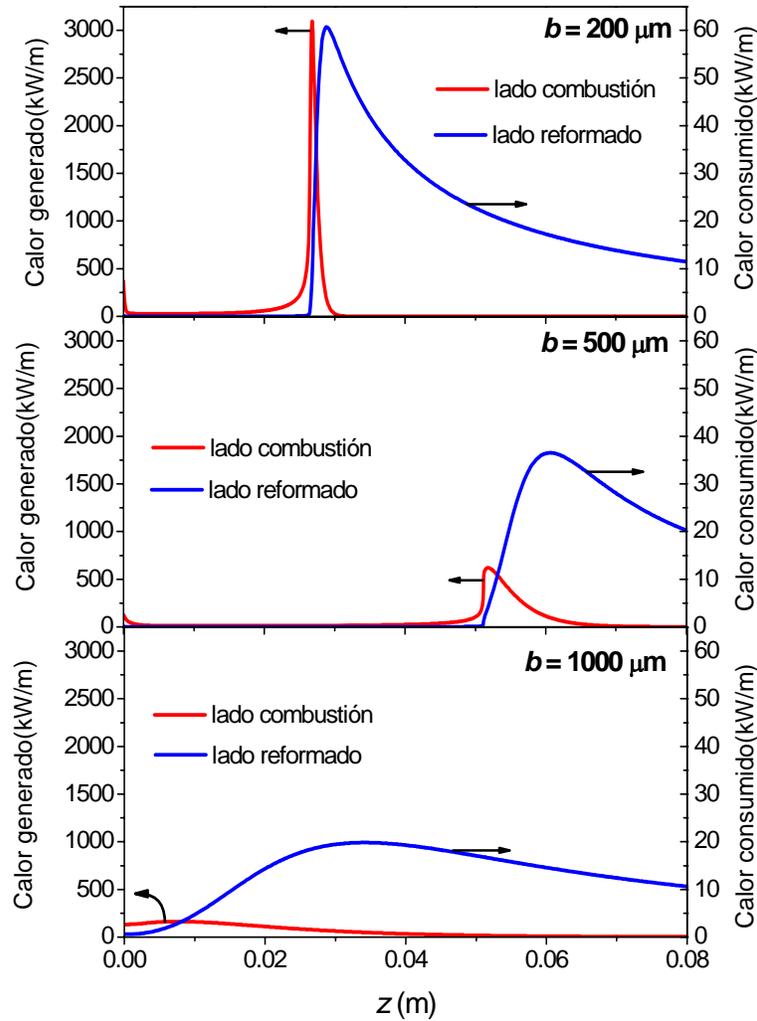


Figura 5.8. Perfiles axiales del calor generado y el calor consumido, para $b=200, 500$ y $1000 \mu\text{m}$, $y_{Et,0}^C=0.02$, $T_{C,0}=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_0=540 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 5.8 confirma el comportamiento del reactor explicado con las figuras anteriores. Cuando el tamaño de canal es de $200 \mu\text{m}$ la generación de calor se concentra en un pico angosto en la zona donde se lleva a cabo la reacción R_2^C , que es fuertemente exotérmica y que lógicamente coincide con la posición axial donde existe el aumento abrupto de temperatura o encendido. Por otro lado, la mayor cantidad de calor consumido por reformado tiene lugar apenas a la derecha del pico del lado combustión coincidiendo con la zona de mayor temperatura dentro del reactor. Además, en la zona de entrada al reactor, se puede ver que hay una pequeña generación de calor. Esto se debe a que en esa zona, donde la corriente de proceso precalienta la corriente de combustión, la temperatura del sólido es lo suficientemente alta para que tenga lugar la reacción R_2^C en una pequeña

extensión. Cuando el tamaño de canal es de 500 μm se observan los mismos efectos, pero con una generación de calor más distribuida y desplazada hacia la salida. Si retornamos la Figura 5.6, se observa que para 500 μm el acetaldehído necesitaba mayor tiempo de contacto para consumirse que para el caso de 200 μm , lo cual coincide con una generación de calor más uniforme. Finalmente, cuando el tamaño de canal es de 1000 μm , tanto el calor generado como el consumido se encuentran distribuidos de manera más uniforme a lo largo del reactor, con una evolución más gradual de todas las reacciones involucradas.

Por último, para terminar de estudiar la influencia del tamaño de canal sobre el comportamiento del reactor, se va a analizar el efecto sobre el rendimiento a H_2 del lado reformado, que es en definitiva el mayor interés en esta tesis. Los perfiles axiales de η_{H_2} se presentan a continuación en la Figura 5.9 para los tres tamaños de canal estudiados.

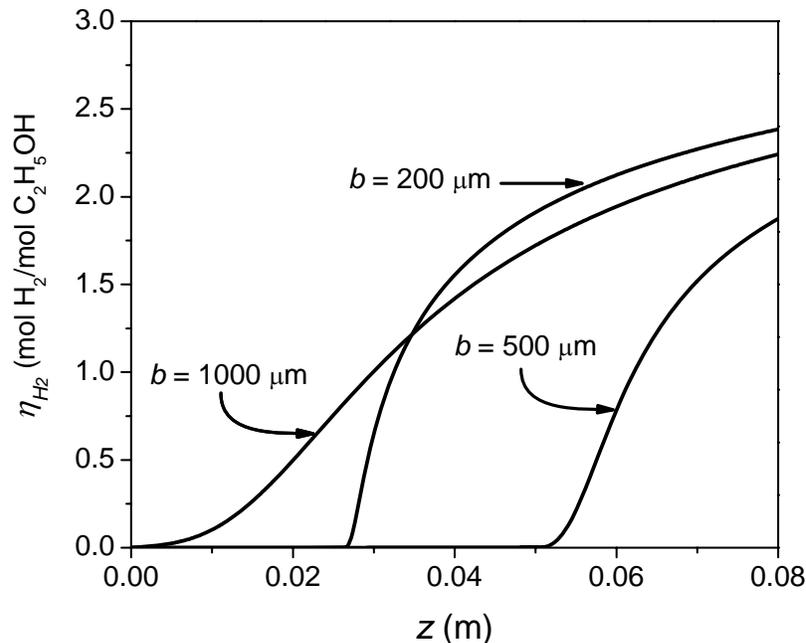


Figura 5.9. Perfiles axiales del rendimiento a hidrógeno del lado reformado, para $b=200$, 500 y 1000 μm , $y_{Et,0}^C=0.02$, $T_{C,0}=100^\circ\text{C}$ y $T_0=540^\circ\text{C}$.

Tanto para 200 μm como para 500 μm , la generación de H_2 comienza inmediatamente después del encendido, cuando las temperaturas son lo suficientemente altas para que tengan lugar las reacciones de reformado. Por el contrario, la producción de H_2 para 1000 μm comienza desde la entrada ya que para este tamaño de canal la temperatura del sólido siempre es elevada. De este modo, la producción de H_2 se lleva a cabo de manera más uniforme en todo el reactor.

Si observamos ahora el η_{H_2} a la salida del reactor, se puede ver que para 200 μm se alcanza un valor de 2.4, mientras que para 500 μm alcanza un valor de 1.9. Esta disminución en el η_{H_2} se debe a que, si bien los comportamientos son similares y alcanzan aproximadamente el mismo valor máximo de temperatura, para el tamaño de 500 μm hay menor tiempo de contacto una vez que se logra el encendido que es cuando empieza a tener lugar la reacción de reformado. Finalmente, si comparamos el valor de rendimiento a H_2 a la salida para 1000 y 200 μm , se observa que para 1000 μm es ligeramente inferior. Esto puede deberse a que si bien la generación de H_2 ocurre desde la entrada para 1000 μm , las velocidades de formación no son tan elevadas como para 200 μm ya que no se logran temperaturas tan altas a lo largo del reactor. En síntesis, se puede concluir que, para las condiciones operativas seleccionadas, no se observa un comportamiento monótono del rendimiento a H_2 a la salida del reactor con respecto al tamaño de canal.

5.4.2 Curvas de encendido

En esta sección se estudia el efecto de aumentar la temperatura de entrada de la corriente del lado reformado (T_0) sobre el comportamiento del reactor para diferentes temperaturas de entrada del lado combustión ($T_{C,0}$ =100, 200, 300, 400, 500 y 600 °C). Las condiciones operativas restantes se mantienen constantes en los valores detallados en la Tabla 5.2, esto es, una relación vapor/carbono del lado reformado de 3, un caudal del lado reformado de 0.13 mol/s (2.9 g/s), un caudal del lado combustión de 0.18 mol/s (5.3 g/s) y una fracción de etanol en aire para el lado combustión de 2%. En este estudio se adopta un tamaño de canal de 200 μm .

La Figura 5.10 muestra la dependencia del rendimiento a H_2 con el aumento de T_0 para cada temperatura de entrada del lado combustión.

Para cada valor de $T_{C,0}$, el rendimiento a hidrógeno es prácticamente cero para un cierto rango de valores bajos de T_0 , seguido de un rápido incremento y finalmente una mejora gradual de η_{H_2} .

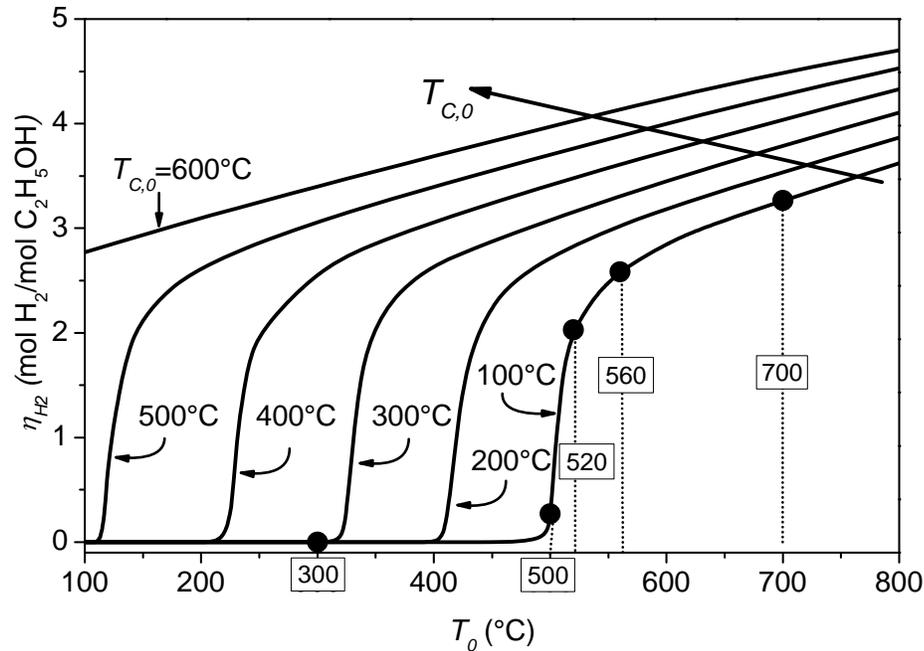


Figura 5.10. Rendimiento a H₂ vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T₀) para diferentes temperaturas de entrada del lado combustión (T_{c,0}). $y_{Et,0}^C=0.02$, $b=200\mu\text{m}$ y $F_{M,0}^C=0.18\text{mol/s}$.

La curva correspondiente a $T_{c,0}=100\text{ }^\circ\text{C}$ se analiza en más detalle en las Figuras 5.11 y 5.12, en las cuales se presentan los perfiles axiales de temperatura y los rendimientos a H₂ respectivamente, para algunos valores particulares de T₀ indicados en la Figura 5.10.

Para el caso de $T_0=300\text{ }^\circ\text{C}$, las temperaturas de entrada de ambas corrientes son demasiado bajas para alcanzar la temperatura de ignición del lado combustión. Consecuentemente, las reacciones están prácticamente extinguidas y los perfiles de temperatura se vuelven constantes a valores de $200\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente (Figura 5.11). Una vez que T₀ alcanza valores de $500\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente (ver Figura 5.10), el micro-reformador se enciende y el rendimiento a H₂ comienza a aumentar. Este efecto se observa en la Figura 5.11 para las curvas de $T_0=500, 520$ y $560\text{ }^\circ\text{C}$. El fenómeno de ignición tiene lugar en una zona estrecha dentro del reactor y la posición axial donde ocurre este fenómeno se desplaza hacia la entrada a medida que T₀ aumenta. Como consecuencia de este rápido incremento en las temperaturas, las reacciones de reformado endotérmicas pueden proceder y el hidrógeno comienza a ser generado (Figura 5.12). Los perfiles axiales de temperatura muestran un punto caliente seguido de un comportamiento decreciente. Debido a la gran área de transferencia de calor del micro-reactor, los perfiles

axiales de temperatura correspondientes al lado reformado (T), lado combustión (T_C) y fase sólida (T_S) están muy próximos unos a otros, con excepción de un muy corto tramo cerca de la entrada.

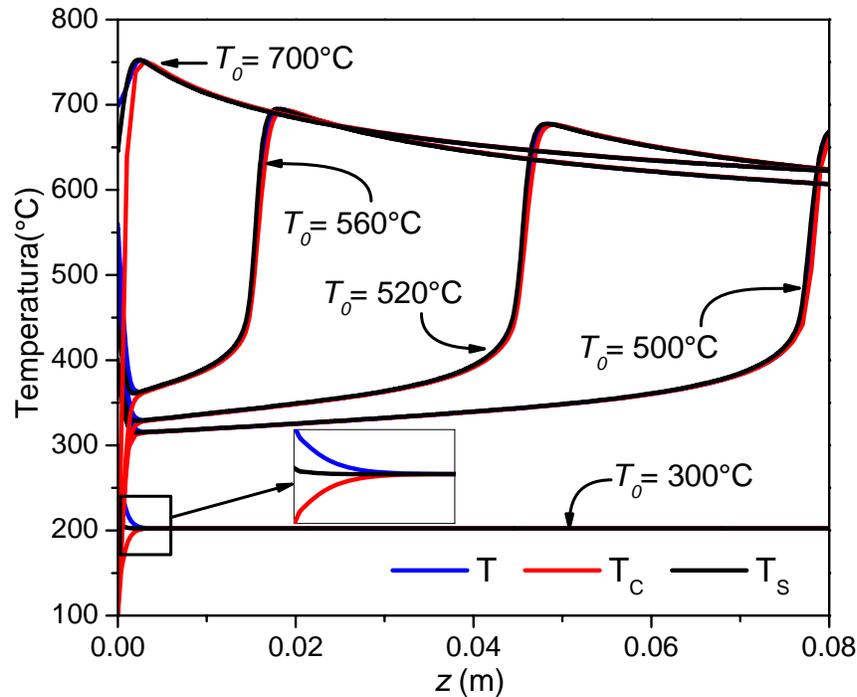


Figura 5.11 Perfiles axiales de temperatura a diferentes T_0 . $b=200 \mu\text{m}$, $y_{E,0}^C=0.02$, $T_{C,0}=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $F_{M,0}^C=0.18 \text{ mol/s}$.

Cuando $T_0=700 \text{ }^\circ\text{C}$, las entalpías de ambas corrientes de entrada son lo suficientemente altas para encender el reactor a la entrada. Para este caso, el valor de rendimiento a hidrógeno es elevado (Figura 5.10) debido a las altas temperaturas alcanzadas dentro del reformador (Figura 5.11). Finalmente, la Figura 5.10 muestra claramente como el fenómeno de ignición ocurre a valores de T_0 cada vez menores a medida que $T_{C,0}$ aumenta, al requerirse menor calor sensible para alcanzar la temperatura de ignición de las reacciones de combustión.

Si se analizan los perfiles axiales de η_{H_2} , se puede verificar la producción de H_2 nula a lo largo del reactor, consecuencia de que las reacciones están prácticamente extinguidas. Se puede ver además como el rendimiento a H_2 comienza a crecer en la zona de encendido del reactor. A medida que la temperatura T_0 aumenta, el encendido tiene lugar en posiciones axiales más cercanas a la entrada, mayores porciones del micro-reactor son utilizadas en la generación de H_2 y consecuentemente se incrementa el rendimiento de

salida. Para el caso particular de $T_0=700\text{ °C}$ la producción de H_2 comienza a ocurrir desde la entrada al reactor.

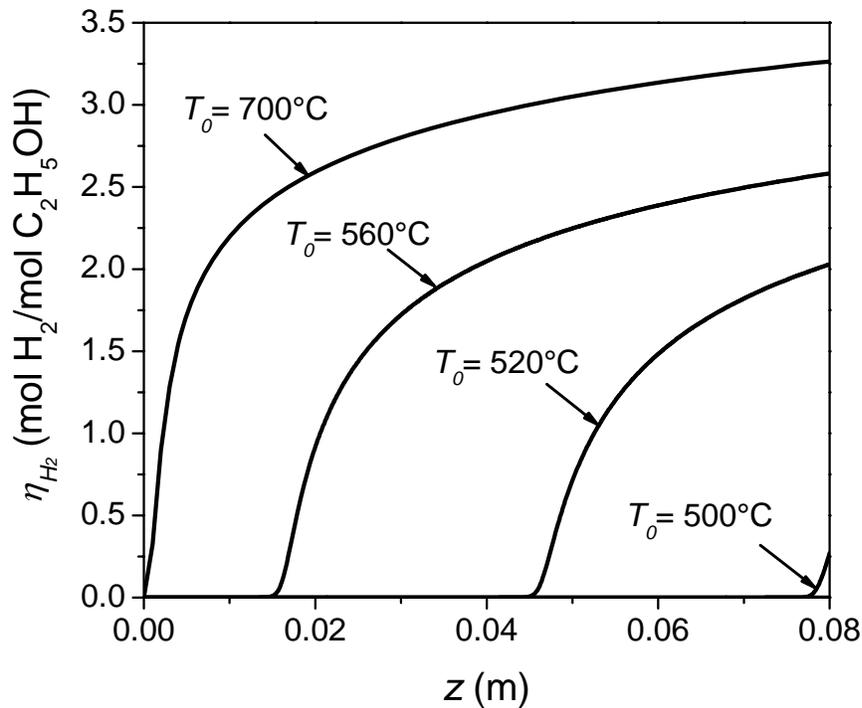


Figura 5.12 Perfiles axiales de rendimiento a H_2 a diferentes T_0 . $b=200\ \mu\text{m}$, $y_{Et,0}^C=0.02$, $T_{C,0}=100\text{ °C}$ y $F_{M,0}^C=0.18\ \text{mol/s}$.

En la Figura 5.13 se muestran las temperaturas máximas de la corriente de proceso, alcanzadas en algún punto del reactor, para diferentes temperaturas de entrada del lado reformado (T_0) y del lado de la combustión ($T_{C,0}$). En esta figura sólo se muestran resultados con temperaturas superiores a los 100 °C , de manera de asegurar que tanto el agua como el etanol estén en fase vapor. Nótese también que para algunas condiciones se alcanzan temperaturas máximas muy altas (superiores a los 800 °C) que no son convenientes operativamente.

Si observamos la curva correspondiente a $T_{C,0}=100\text{ °C}$, se puede notar que a valores de T_0 debajo de aquellos para los cuales ocurre el encendido del reactor ($T_0 < 500\text{ °C}$), la temperatura máxima del lado proceso es igual a la temperatura de entrada, observándose por lo tanto una dependencia lineal entre la T_{MAX} y T_0 con pendiente igual a 1. Esto se debe a que en estas condiciones, el reactor opera como un intercambiador de calor, donde la corriente de reformado (que ingresa a valores de temperatura más altos que los del lado

combustión) precalienta la corriente de combustión y como consecuencia su temperatura a lo largo de todo el reactor es más baja que la de entrada. Cuando T_0 es lo suficientemente alta para que en el reactor empiece a tener lugar la reacción de combustión, el mismo se empieza a encender hacia la salida. Cuando se alcanza esta T_0 (~ 490 °C para $T_{C,0}=100$ °C), un pequeño aumento adicional en la temperatura T_0 provoca grandes incrementos de la temperatura de salida debido a que está apareciendo el encendido a la salida del reactor. Este efecto se traduce en un cambio abrupto de la curva de T_{MAX} . Una vez logrado el encendido, la pendiente de la curva de temperatura máxima vuelve a bajar y en este rango operativo se verifica que a medida que aumenta T_0 el encendido se desplaza hacia la entrada del reactor (como se puede ver en la Figura 5.11) y con máximos de temperatura cada vez mayores. Adicionalmente se puede notar que a temperaturas T_0 superiores a 700 °C, donde el reactor se encuentra encendido desde la entrada, la temperatura máxima aumenta cuasi-linealmente con respecto a T_0 , con pendiente menor a 1.

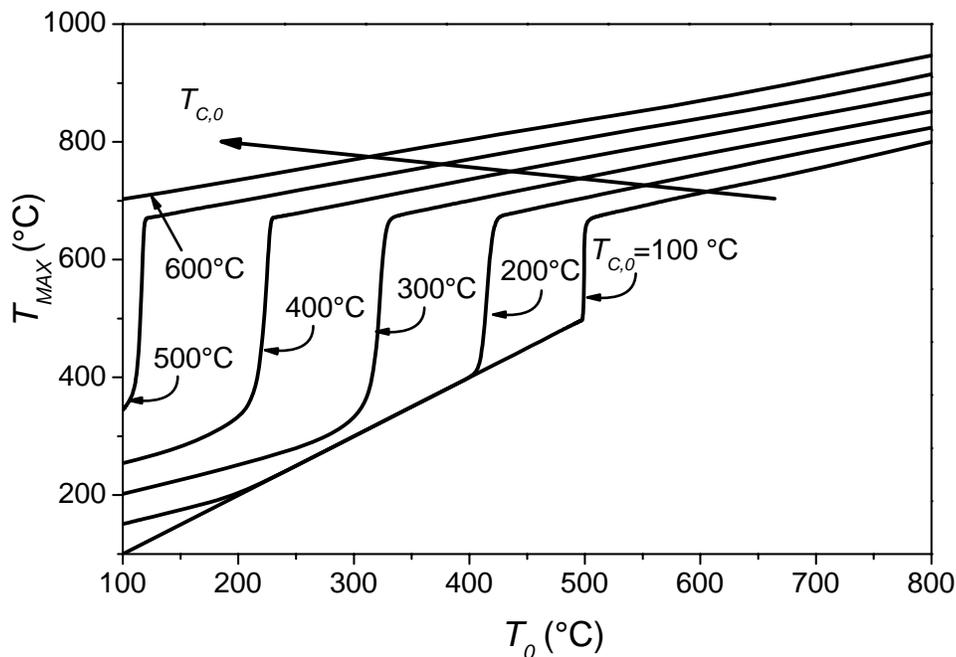


Figura 5.13. Temperatura máxima del lado reformado vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes temperaturas de entrada del lado combustión ($T_{C,0}$). $y_{Et,0}^C=0.02$, $b=200$ μm y $F_{M,0}^C=0.18$ mol/s.

Como ya se vio en la Figura 5.10, el encendido se va desplazando hacia temperaturas T_0 más bajas, cuanto $T_{C,0}$ aumenta lo cual coincide con que el incremento abrupto de T_{MAX} se

desplace hacia la izquierda como se observa en la Figura 5.13. Algo que resulta interesante de observar es que para algunas condiciones operativas ($T_{C,0}= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_0 < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{C,0}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_0 < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{C,0}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_0 < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) la pendiente de la curva de T_{MAX} con T_0 difiere de 1. Esto ocurre porque el reactor opera como intercambiador de calor. Sin embargo, en este caso la corriente que es precalentada en estos rangos es la del lado reformado, por lo que la temperatura máxima del lado proceso ya no coincide con T_0 , sino que coincide con la de salida (T_L).

Para el mismo rango de condiciones operativas estudiadas en esta sección, se muestran en la Figura 5.14 las curvas de encendido correspondientes al rendimiento a metano.

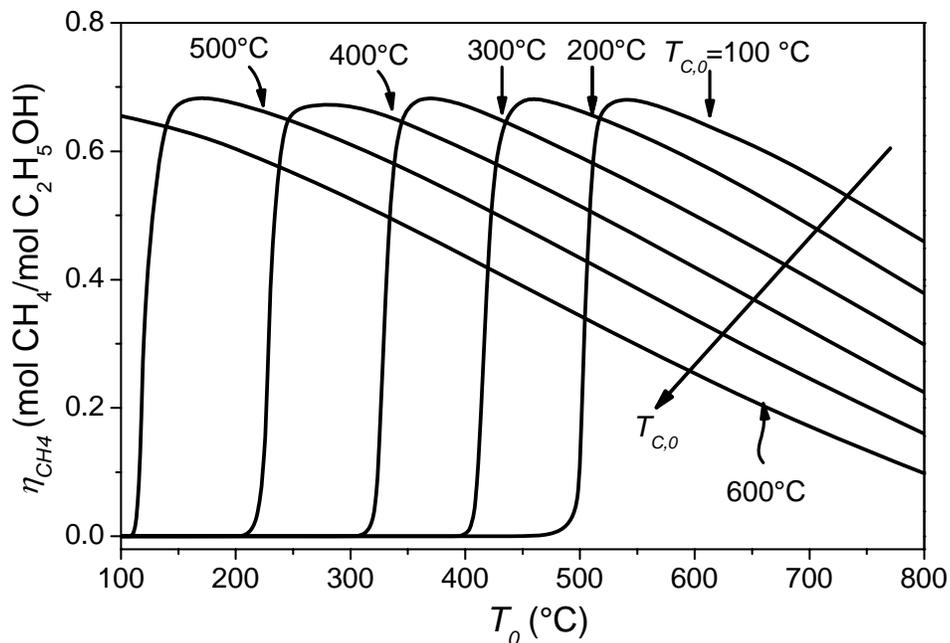


Figura 5.14. Rendimiento a CH_4 vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes temperaturas de entrada del lado combustión ($T_{C,0}$). $y_{Et,0}^C=0.02$, $b=200\text{ }\mu\text{m}$ y $F_{M,0}^C=0.18\text{ mol/s}$.

Como se puede observar, para cada $T_{C,0}$ el rendimiento a CH_4 aumenta significativamente para las mismas T_0 en las que aumenta el rendimiento a H_2 según la Figura 5.10. Sin embargo, una vez logrado el encendido el CH_4 comienza a consumirse de acuerdo a la reacción de reformado R_2 , provocando un máximo en la curva de η_{CH_4} . Se puede notar además que a medida que aumenta $T_{C,0}$, se logran rendimientos a metano más bajos a la derecha del encendido ($>T_0$) pero el valor máximo que toman las curvas de η_{CH_4} es prácticamente igual para todos los casos. Es importante resaltar que para las condiciones

operativas (T_0 y $T_{C,0}$ altas) para las cuales se logran rendimientos a metano bajos (a la derecha de la Figura 5.14) y rendimientos a hidrógeno elevados (Figura 5.10), se alcanzan temperaturas máximas dentro del reactor que son muy elevadas y pueden resultar no admisibles (Figura 5.13).

Este estudio se ha extendido para otro tamaño de canal, $b=1000 \mu\text{m}$. En la Figura 5.15 se presentan las curvas del rendimiento a H_2 a diferentes T_0 y $T_{C,0}$ para las mismas condiciones operativas de la Figura 5.10.

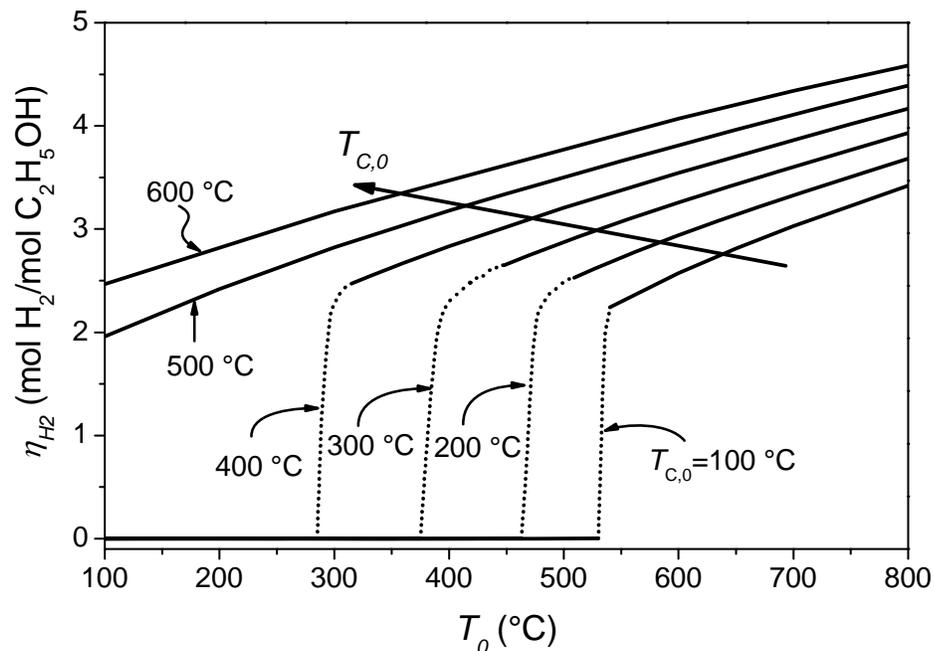


Figura 5.15. Rendimiento a H_2 vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes temperaturas de entrada del lado combustión ($T_{C,0}$). $y_{Et,0}^C=0.02$, $b=1000 \mu\text{m}$ y $F_{M,0}^C=0.18 \text{ mol/s}$.

En esta figura se puede observar que en la estrecha zona donde ocurre el encendido, las curvas se encuentran graficadas con líneas punteadas debido a que no se consiguió resolver apropiadamente el problema numérico planteado. Por lo tanto, las curvas graficadas con líneas punteadas no son resultados del modelo, sino lo que se prevé obtener de acuerdo a los resultados alcanzados para T_0 próximas a la zona de encendido.

Si se comparan las Figuras 5.15 y 5.10, ambas correspondientes al η_{H_2} , se puede notar que luego del encendido se logran rendimientos a H_2 inferiores para un tamaño de canal de $1000 \mu\text{m}$. Además, el encendido de las curvas de $T_{C,0}=100, 200, 300$ y $400 \text{ }^{\circ}C$ se desplaza hacia la derecha ($>T_0$) para el tamaño de canal más grande, mientras que la curva de

$T_{C,\theta}=500$ °C se encuentra siempre encendida a diferencia de lo observado para $200 \mu\text{m}$ donde el encendido se verifica para $T_0 \sim 120$ °C.

Las razones por las cuales las curvas correspondientes a $T_{C,\theta}=100, 200, 300$ y 400 °C se desplazan hacia la derecha se atribuyen a una pobre transferencia de calor para $1000 \mu\text{m}$, y a la aparición de los efectos difusionales externos del lado combustión, retrasando el consumo de etanol a lo largo del reactor. Por lo tanto, se requieren temperaturas de entrada más altas para lograr encender el reactor.

Cuando la $T_{C,\theta}=500$ °C y $b=1000 \mu\text{m}$, sucede un fenómeno similar que aquel explicado en la sección anterior para la Figura 5.7 ($1000 \mu\text{m}$). La transferencia de calor es tan pobre que a pesar de que la corriente de combustión ingresa a temperaturas elevadas, no alcanza a transferir suficiente calor a la corriente de reformado y la temperatura del sólido queda más aplanada a lo largo del reactor y con valores altos a la entrada. Como consecuencia de estas altas temperaturas a la entrada, la reacción más exotérmica (R_2^C) tiene lugar desde la entrada al reactor, por lo que se encuentra siempre encendido aún para temperaturas de entrada bajas del lado reformado.

Para este tamaño de canal, también se presentan las curvas de encendido para la temperatura máxima (Figura 5.16) y para el rendimiento a metano (Figura 5.17).

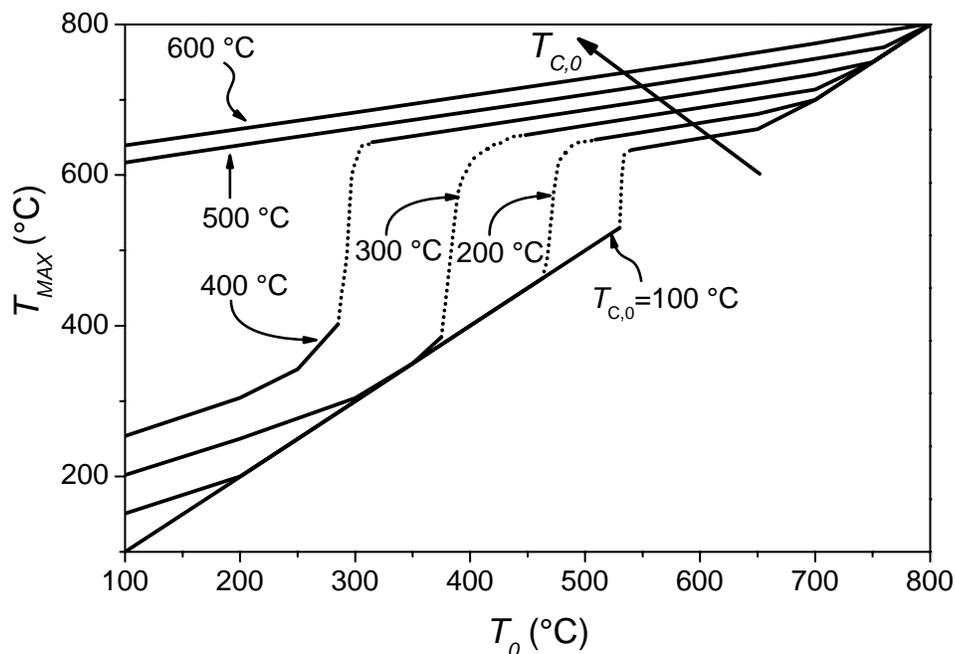


Figura 5.16. Temperatura máxima del lado reformado vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes temperaturas de entrada del lado combustión ($T_{C,0}$). $y_{Et,0}^C=0.02$, $b=1000 \mu\text{m}$ y $F_{M,0}^C=0.18 \text{ mol/s}$.

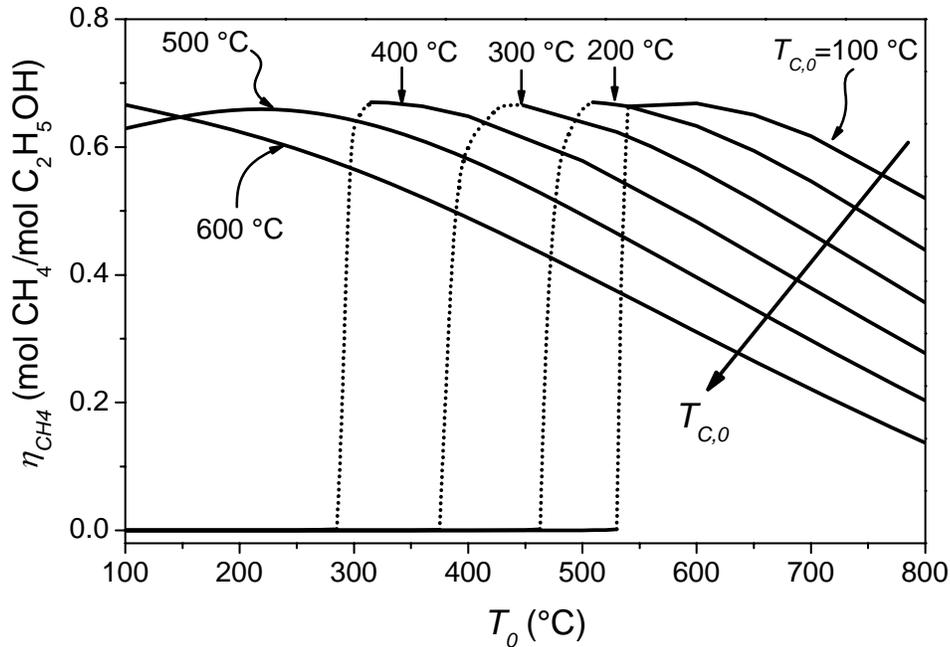


Figura 5.17. Rendimiento a CH_4 vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes temperaturas de entrada del lado combustión ($T_{C,0}$). $y_{Et,0}^C=0.02$, $b=1000 \mu m$ y $F_{M,0}^C=0.18 \text{ mol/s}$.

Como era de esperar, las Figuras 5.16 y 5.17 presentan un comportamiento análogo a las Figuras 5.13 y 5.14 correspondientes a un tamaño $b=200 \mu m$, i.e., los incrementos abruptos de T_{MAX} y η_{CH_4} se desplazan hacia mayores T_0 . En la Figura 5.16 se observa que a temperaturas T_0 mayores las rectas se pegan a la línea de 45° ($T_{MAX} = T_0$). Esto se debe a que la temperatura de entrada es tan alta, que al precalentar la otra corriente siempre queda a temperaturas más bajas dentro del reactor. Aquí es importante aclarar, que este mismo fenómeno se observó para las curvas presentadas en la Figura 5.13, pero no se muestra ya que el mismo aparece a temperaturas superiores a los $800^{\circ}C$.

5.4.3 Influencia del caudal del lado combustión

Para analizar la influencia del caudal de combustión se seleccionó una de las curvas de encendido para $200 \mu m$, aquella correspondiente a $T_{c,0}=300^{\circ}C$ y la única variable operativa que se modificó fue el caudal del lado combustión (G_C). De esta manera, se puede estudiar la influencia que tiene el caudal G_C sobre el comportamiento del reactor considerando que esta variable tendrá un impacto sobre el suministro de calor. En todas las

Figuras de esta sección, se presentan las curvas con el caudal del lado combustión de referencia ($G_C = 5.3$ g/s), el doble de éste (10.5) y la mitad (2.6).

En las Figuras 5.18 y 5.19 se presenta la dependencia del rendimiento a H_2 y de la temperatura máxima con la temperatura de entrada T_0 , respectivamente.

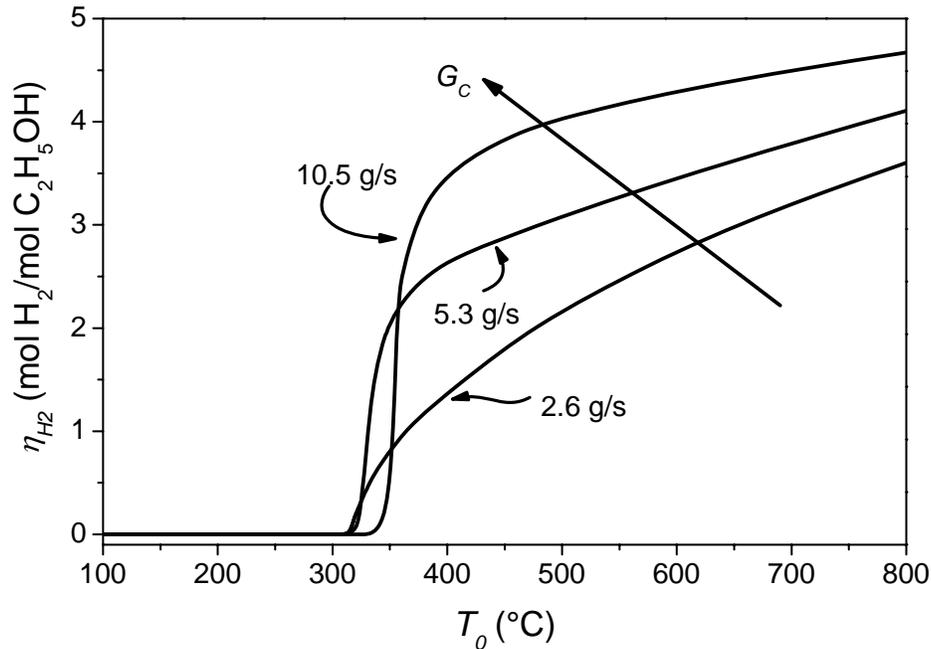


Figura 5.18. Rendimiento a H_2 vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes caudales del lado combustión (el valor de referencia, el doble de éste y la mitad).
 $T_{C,0}=300$ $^{\circ}C$, $y_{Et,0}^C=0.02$ y $b=200$ μm .

Como se observa, cuando el caudal de combustión es el doble del de referencia ($G_C=10.5$ g/s), se requieren mayores temperaturas de entrada del lado reformado para conseguir el encendido dado que se necesita mayor energía para precalentar la corriente de combustible. Una vez alcanzado este encendido se logran rendimientos a hidrógeno superiores, ya que al ser mayor el caudal de etanol combustible es mayor la energía o el calor disponible para ser entregado a la corriente de reformado.

Por el contrario, cuando el caudal del lado combustión es menor (2.6 g/s), los rendimientos a H_2 alcanzados son menores como consecuencia del menor flujo de etanol y la temperatura T_0 a la cual ocurre el encendido es menor, con una curva de encendido más suave.

En la Figura 5.19 se puede ver que el comportamiento de las tres curvas de T_{MAX} es similar, con los respectivos desplazamientos del encendido con respecto a T_0 . La corriente

con mayor caudal, y por lo tanto con mayor flujo de etanol, es capaz de transferir una mayor cantidad de calor y por lo tanto las temperaturas máximas alcanzadas son mayores.

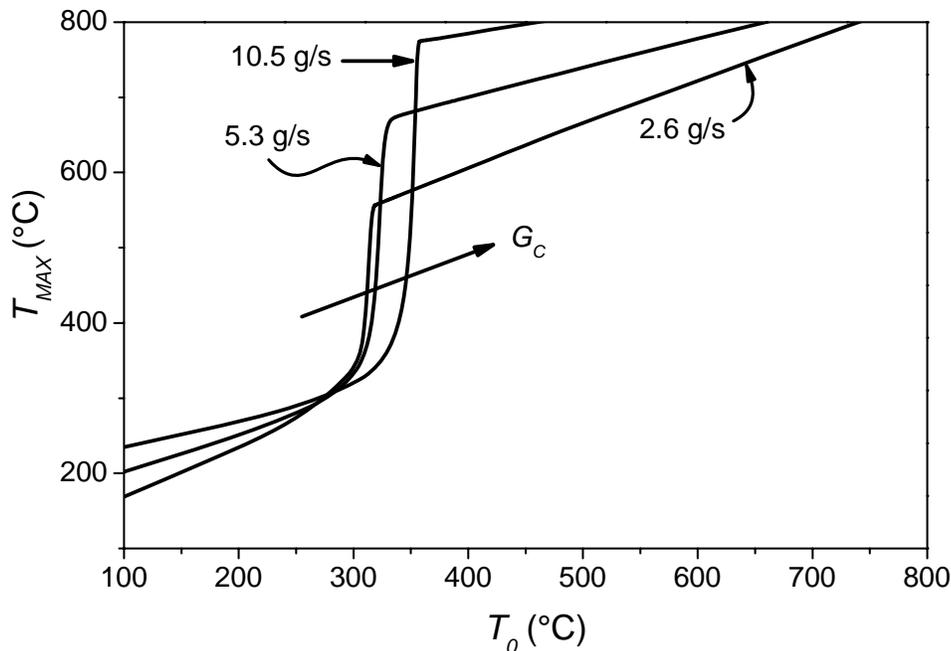


Figura 5.19. Temperatura máxima del lado reformado vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para para diferentes caudales del lado combustión (el valor de referencia, el doble de éste y la mitad). $T_{C,0}=300$ °C, $y_{Et,0}^C=0.02$ y $b=200$ μm .

Observando en detalle las tres curvas para T_0 bajas (a la izquierda del encendido), se puede ver que la curva correspondiente al menor caudal es la que mayor pendiente presenta en esta zona. Esto se debe a que posee mayor sensibilidad a las modificaciones de T_0 , es decir, iguales variaciones en T_0 provocan mayores cambios en la temperatura máxima alcanzada respecto a los otros casos. Por el contrario, cuando el caudal G_C es mayor, la pendiente se vuelve más chica como consecuencia de una menor sensibilidad a los cambios de T_0 . Este mismo efecto, (el cambio en el valor de la pendiente) se vuelve a observar a altas T_0 (a la derecha de los puntos de encendido).

Por último, para terminar de analizar la influencia del caudal de combustión, se muestra en la Figura 5.20 el rendimiento a metano. De manera análoga a las figuras anteriores, se puede observar el desplazamiento del encendido hacia la derecha cuando se duplica el caudal de combustión o levemente hacia la izquierda cuando se divide a la mitad. Como se mencionó anteriormente, la energía que entrega la corriente con menor caudal es inferior, por lo que las temperaturas alcanzadas son más bajas y la curva de rendimiento a metano

es más suave. Cuando el caudal de combustión es mayor, el rendimiento a CH_4 rápidamente toma un valor alto, pero luego se consigue bajar el valor hasta ~ 0.1 para $T_0=800$ °C.

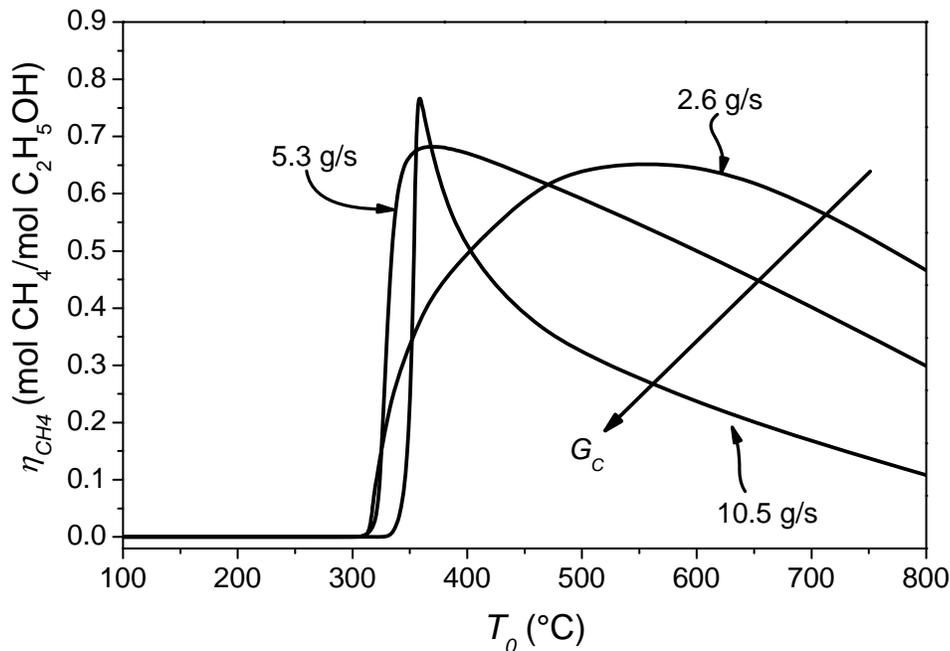


Figura 5.20. Rendimiento a CH_4 vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes caudales del lado combustión (el valor de referencia, el doble de éste y la mitad). $T_{C,0}=300$ °C, $y_{Et,0}^C=0.02$ y $b=200$ μm .

Es interesante notar que si se hubiera adoptado una $T_{C,0}$ de 400 o 500 °C para realizar el mismo estudio previo, los desplazamientos en los resultados hubiesen sido diferentes ya que cuando $T_{C,0}=300$ °C la corriente de combustión necesita ser precalentada para conseguir el encendido, por lo que caudales mayores del lado combustión requieren mayor energía para su precalentamiento y desplazan el encendido hacia temperaturas T_0 más altas. Si $T_{C,0}=400$ °C o 500 °C, la corriente de combustión es la encargada de precalentar a la de reformado en ciertos rangos de T_0 . Por lo tanto en este caso, al aumentar el caudal de la corriente de combustión, el proceso seguramente se hubiese visto favorecido, adelantando el encendido hacia T_0 más bajas.

5.4.4 Influencia de la fracción de etanol del lado combustión

Para estudiar la influencia de la fracción de etanol del lado combustión, se realiza un análisis similar al del inciso anterior, para $T_{C,0}=300\text{ °C}$ y $b=200\text{ }\mu\text{m}$, caudal de referencia ($G_C=5.3\text{ g/s}$) y variando sólo la fracción de etanol de 2% a 1% y a 3%.

Se presentan de manera análoga, las curvas de rendimiento a H_2 (Figura 5.21), de temperatura máxima del lado reformado (Figura 5.22) y del rendimiento a CH_4 (Figura 5.23), como función de T_0 . Para el caso donde la fracción de etanol es de 3 %, nuevamente se presentaron dificultades para resolver numéricamente el problema, por lo tanto las líneas punteadas no representan resultados del modelo sino lo que se espera obtener de acuerdo a las tendencias observadas en condiciones análogas.

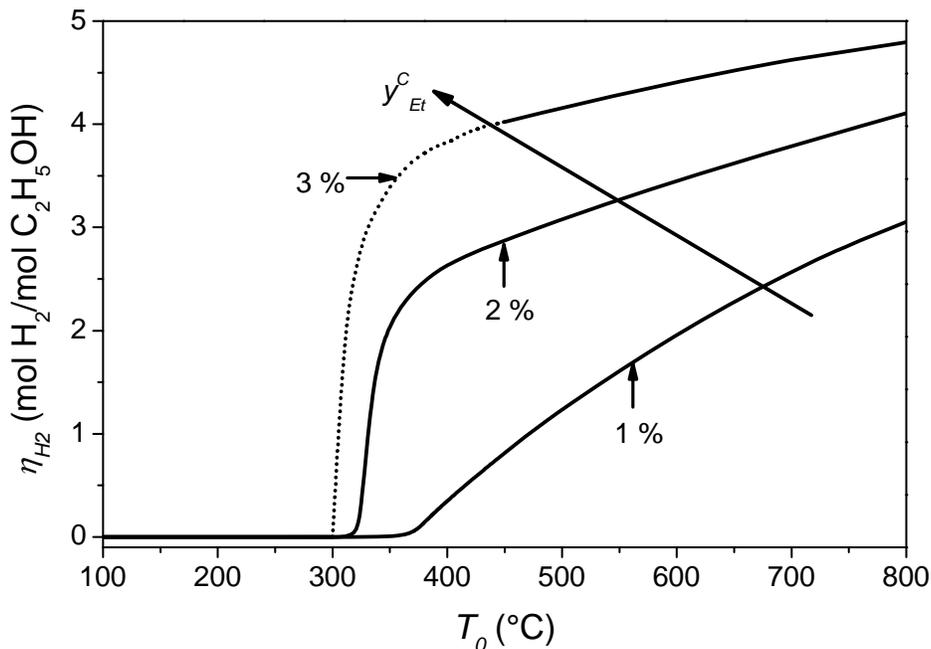


Figura 5.21. Rendimiento a H_2 vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes fracciones de etanol del lado combustión (0.03, 0.02 y 0.01). $T_{C,0}=300\text{ °C}$, $y_{Et,0}^C=0.02$, $G_C=5.3\text{ g/s}$ y $b=200\text{ }\mu\text{m}$.

Cuando la corriente posee un 3 % de etanol, el encendido se produce a temperaturas T_0 más bajas ya que la corriente de combustible tiene mayor energía para suministrar, por ello los rendimientos a H_2 alcanzados son significativamente más altos. Por otro lado, cuando la fracción de etanol es la mitad de la de referencia, la energía disponible es menor y por lo tanto se requieren temperaturas de entrada del lado reformado más altas para poder operar

el reactor con rendimientos a hidrógeno más bajos y con un incremento más atenuado. Cuando aumenta la fracción de etanol en la corriente del lado de combustión, al igual que cuando se incrementa el caudal, la corriente de combustión dispone de una capacidad mayor para suministrar calor a la reacción de reformado, consecuencia del mayor contenido de combustible. Como ya se ha discutido en la sección 5.4.3 cuando el caudal del lado combustión es mayor, la corriente dispone de más energía para suministrar al lado del reformado, sin embargo, se requiere mayor energía para su precalentamiento (para el caso analizado, donde la corriente de combustión necesita ser precalentada). En contraparte, cuando la fracción de etanol es mayor, el caudal de la corriente de combustión se ha mantenido constante. De este modo, la cantidad de calor necesaria para el precalentamiento es aproximadamente la misma, sin embargo la corriente dispone de mayor energía para suministrar la corriente de proceso, siempre que se consiga el encendido de las reacciones de combustión y, por tanto, conversión completa del etanol combustible

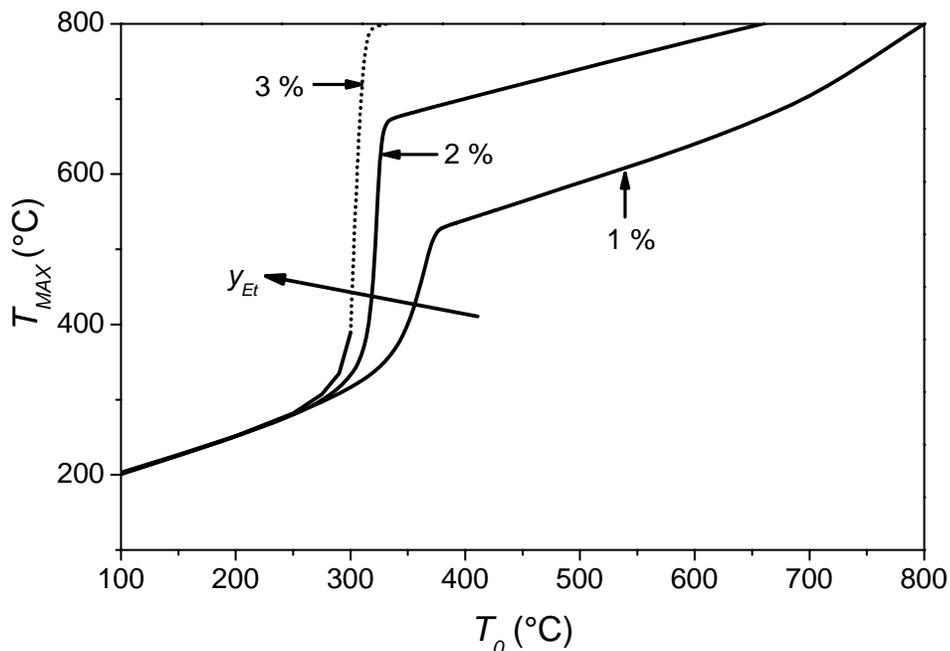


Figura 5.22. Temperatura máxima del lado reformado vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes fracciones de etanol del lado combustión (0.03, 0.02 y 0.01).
 $T_{C,0}=300$ °C, $y_{Et,0}^C=0.02$, $G_C=5.3$ g/s y $b=200$ μ m.

En la Figura 5.22 se puede ver que el encendido se desplaza hacia la izquierda para mayores fracciones de etanol, en concordancia con la figura anterior. Como era de esperar

se logran temperaturas máximas más elevadas para la corriente con mayor contenido de etanol y temperaturas máximas más bajas para la corriente con 1% de etanol.

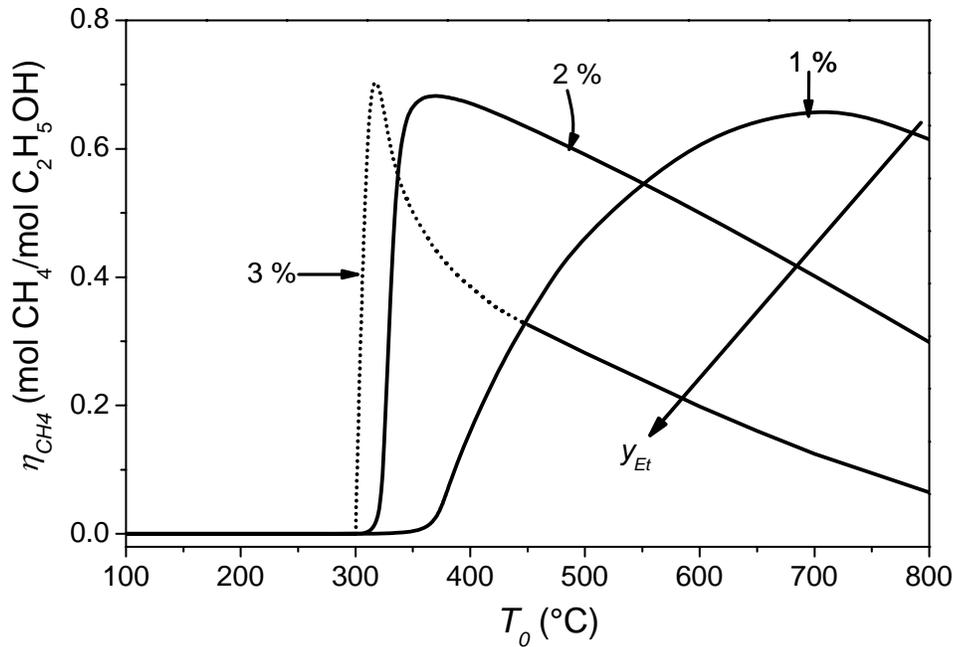


Figura 5.23. Rendimiento a CH_4 vs. Temperatura de entrada del lado reformado (T_0) para diferentes fracciones de etanol del lado combustión (0.03, 0.02 y 0.01), para $T_{C,0}=300^{\circ}C$, $y_{Et,0}^C=0.02$, $G_C=5.3$ g/s y $b=200$ μm .

En la Figura 5.23, se observa de manera análoga a la Figura 5.20 cómo el rendimiento a metano evoluciona para el caso de 1% de manera más suave, alcanzando valores en general más altos (no así el valor máximo), pero con un encendido a valores de T_0 más elevados. El rendimiento a CH_4 para una composición de 3 % es probable que se incremente abruptamente a T_0 más bajas, con un valor máximo más elevado, pero alcanzando valores más bajos hacia la derecha. Estos bajos rendimientos a metano detectados a altas T_0 están asociados a valores relativamente elevados de rendimiento a H_2 , para todos los casos analizados, y representan condiciones operativas donde el reformado de metano con vapor (Tabla 5.1, reacción R_2) consigue una avance importante.

5.4.5 Pre calentamiento de las alimentaciones: Reactor autotérmico

En este capítulo la discusión se ha centrado en suministrar el calor necesario a la reacción de reformado por medio de una reacción exotérmica (la combustión de etanol).

Del estudio con acoplamiento de reacciones realizado hasta el momento se desprende que se sigue necesitando alguna fuente de energía externa para proveerle calor a las corrientes que ingresan al reactor, ya que se requiere una temperatura lo suficientemente alta para que arranquen las reacciones de combustión y el reactor pueda operar de manera eficiente. Por este motivo, se propone en esta sección, anejarle al reactor estudiado hasta el momento, dos intercambiadores de calor. Uno de ellos se encarga de precalentar la corriente de reformado hasta la temperatura de entrada al reactor y el otro precalienta la corriente de combustión hasta la temperatura de ignición necesaria para ingresar al mismo. Se propone utilizar el calor de las mismas corrientes de salida del reactor para precalentar las corrientes frías de entrada. Esta propuesta de diseño se presenta en la Figura 5.24, en la que se esquematiza el sistema de reactor con precalentamiento de las alimentaciones. Se indican además las distintas corrientes con sus respectivas temperaturas de entrada y salida.

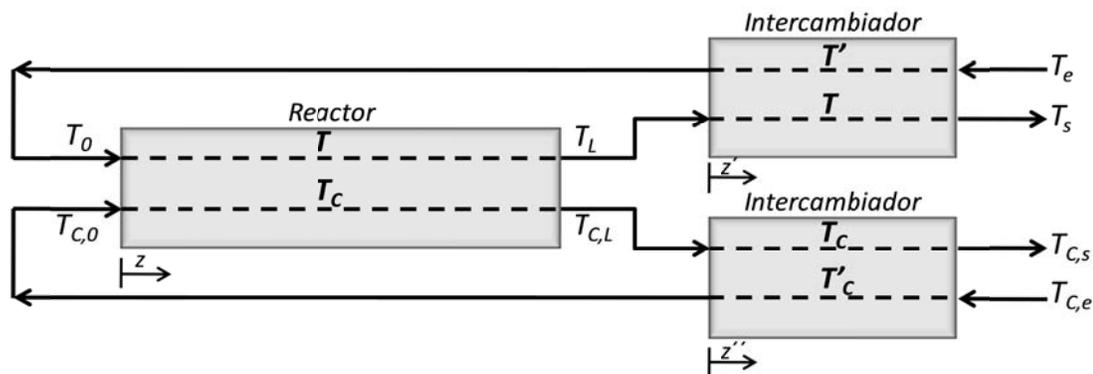


Figura 5.24. Esquema del reactor autotérmico.

La corriente de salida del reactor del lado reformado con una temperatura T_L será la encargada de precalentar la alimentación del lado reformado que se encuentra a una temperatura T_e . De manera análoga, la corriente de salida del lado combustión ($T_{C,L}$), precalentará la alimentación del lado combustión. Es decir, que cada corriente se precalentará a sí misma. Esta estrategia de precalentamiento ha sido remarcada como apropiada por Kolios et al. (2005), al permitir cierta flexibilidad para la variación de los caudales de ambas corrientes, impidiendo pérdidas de fuerza impulsora en los intercambiadores.

Es importante aclarar aquí, que para que este sistema de reactor con precalentamiento de las alimentaciones sea factible, la temperatura de salida (T_L) debe ser superior a la

temperatura T_0 para que exista fuerza impulsora para transferir calor en el sentido correcto. Lo mismo cabe aclarar para la corriente de combustión, donde $T_{C,L}$ debe ser superior a $T_{C,0}$.

Para ambos intercambiadores de calor se adoptó un diseño análogo al del reactor, obviamente sin la deposición de *washcoat* y cada uno con una configuración de flujo a contra-corriente. El único parámetro de diseño que se varió es la longitud de los intercambiadores.

A continuación se presentan los balances de energía para los intercambiadores de precalentamiento, que son representados por medio de modelos pseudohomogéneos unidimensionales:

Precalentamiento de la corriente de proceso: Balances de energía

$$F_M C_p \frac{dT}{dz} = U A_T \frac{2}{b} (T' - T) \quad (5.23)$$

$$F'_M C_p' \frac{dT'}{dz} = -U A_T \frac{2}{b} (T - T') \quad (5.24)$$

Donde,

$$U = \left(\frac{1}{h'} + \frac{1}{h} \right)^{-1} \quad (5.25)$$

Precalentamiento de la corriente de combustible: Balances de energía

$$F_{M,C} C_{p_C} \frac{dT_C}{dz} = U_C A_T \frac{2}{b} (T'_C - T_C) \quad (5.26)$$

$$F'_{M,C} C_{p'_C} \frac{dT'_C}{dz} = -U_C A_T \frac{2}{b} (T_C - T'_C) \quad (5.27)$$

Donde,

$$U_C = \left(\frac{1}{h'_C} + \frac{1}{h_C} \right)^{-1} \quad (5.28)$$

Condiciones de borde:

$$z' = 0 \rightarrow T = T_L \quad (5.29)$$

$$z' = L_{IP} \rightarrow T' = T_e \quad (5.30)$$

$$z'' = 0 \rightarrow T_C = T_{C,L} \quad (5.31)$$

$$z'' = L_{IC} \rightarrow T'_C = T_{C,e} \quad (5.32)$$

En la evaluación de los coeficientes globales de transferencia de calor $(U$ y $U_C)$ se desprecian las resistencias a la transferencia de calor en la pared, ya que la conductividad en el metal es muy elevada y el espesor de pared muy pequeño.

La resolución de este modelo matemático junto a las ecuaciones del modelo del reactor requiere un método iterativo. Nótese que las condiciones de borde en $z'=0$ y $z''=0$ son resultado del comportamiento del reactor, el cual depende a su vez de las temperaturas de alimentación al reactor, que son en definitiva, las corrientes de salida frías (T' y T'_C) de los intercambiadores de calor. Por lo tanto, para poder resolver todo el sistema es necesario suponer T_0 y $T_{C,0}$. Una vez supuestas estas temperaturas, se resuelve el reactor para obtener en $z=L$ las temperaturas de salida del reactor (T_L y $T_{C,L}$). Debido a que los intercambiadores de calor operan a contra corriente, se comienza la resolución en $z'=0$ (para el intercambiador de reformado) con $T=T_L$ y $T'=T_0$ y se verifica en $z' = L_{IP}$ que $T' = T_e$. De manera análoga para el intercambiador de combustión, se comienza el cálculo en $z''=0$ con $T_C=T_{C,L}$ y $T'_C=T_{C,0}$ y se verifica en $z''=L_{IC}$ que $T'_C=T_{C,e}$. Este método iterativo se resuelve con un algoritmo de cálculo de Broyden hasta que se logra que las temperaturas de entrada a los intercambiadores sean iguales a las deseadas.

A continuación, se muestran en la Figura 5.25 perfiles axiales de temperatura de este sistema autotérmico, operando con alimentaciones de proceso y de combustión que ingresan al equipo (reactor + intercambiador) a 100 °C, manteniendo el resto de las variables operativas constantes ($S/C= 3$, $y_{Et,0}^C = 2\%$, $F_M= 0.13$ mol/s y $F_{M,C}= 0.18$ mol/s). Para este caso se adoptó un tamaño de canal del reactor y de los intercambiadores de 500 μm , una longitud del reactor de 0.08 m, una longitud del precalentador de la corriente de reformado $L_{IP}=0.03$ m y una longitud para el otro precalentador $L_{IC}=0.006$ m.

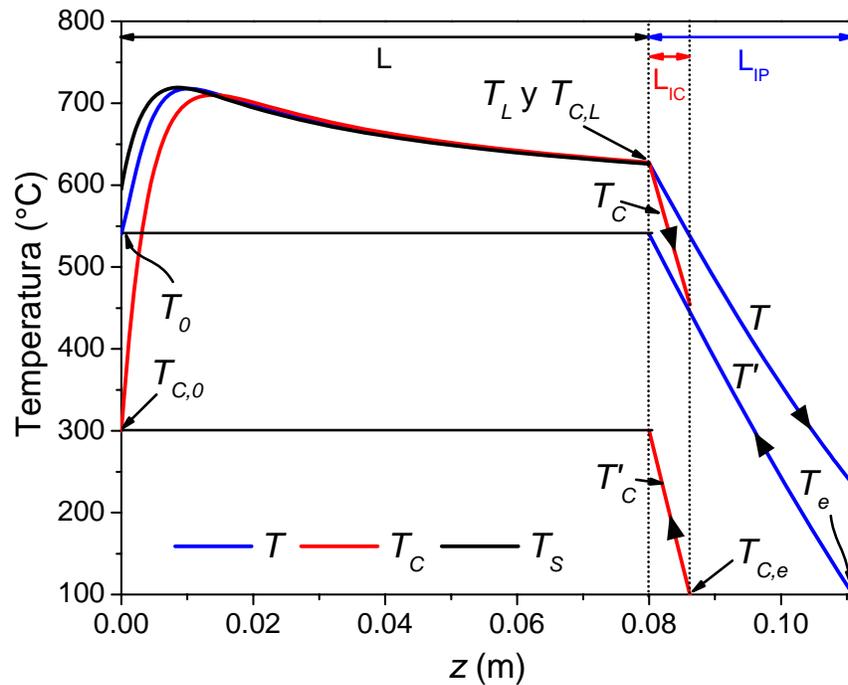


Figura 5.25. Perfiles axiales de temperatura para el reactor autotérmico con $T_e = 100\text{ °C}$ y $T_{C,e} = 100\text{ °C}$.

Se puede ver en la Figura 5.25 que las condiciones operativas seleccionadas conducen a un comportamiento donde el reactor ya se encuentra encendido desde la entrada y para el cual se obtiene un rendimiento a la salida alto ($\eta_{H_2} = 3.2$). Como resultado del cálculo iterativo, las temperaturas de entrada al reactor resultan ser $T_0 = 540\text{ °C}$ y $T_{C,0} = 300\text{ °C}$.

Se puede ver además que para las condiciones operativas adoptadas, la fuerza impulsora resultante ($T_L - T_0$) para la corriente de reformado es bastante apropiada (90 °C en $z' = 0$). Mientras que la fuerza impulsora para la corriente del lado combustión resulta en un valor muy elevado (superior a los 300 °C en $z'' = 0$). Debido a este motivo y a que la transferencia de calor para este tamaño de canal es muy efectiva, se seleccionó una longitud pequeña para el precalentador de la corriente de combustión.

Notar que en estas condiciones la corriente de combustible abandona el intercambiador a temperatura relativamente alta, lo que indica que este calor residual podría usarse en otra parte del proceso, por ejemplo para evaporar la mezcla etanol y agua.

5.5. Conclusiones

Los mejores rendimientos a hidrógeno se logran cuando el tamaño de canal es muy pequeño ($b=200\ \mu\text{m}$). Sin embargo, la combustión de etanol ocurre en una pequeña zona del reactor y, por consiguiente, toda la generación de calor se libera en pocos centímetros de longitud axial. Por lo tanto, cuando se adopta un tamaño de canal pequeño, habría que pensar en otro diseño del reactor más apropiado. Una opción podría ser que el reactor posea una pequeña zona de deposición de washcoat (zona cercana a $z=0$) en los canales de combustión, ya que en el diseño del reactor tal como está presentado existe una gran cantidad de catalizador que no se está utilizando. Otra opción es plantear diversas entradas del combustible (etanol) para llevar a cabo la reacción de combustión de manera más homogénea y con flujos calóricos locales más suaves.

Por otro lado, en las curvas de encendido, se puede observar que operando el reactor a temperaturas de entrada del lado combustión intermedias ($\sim 300\ ^\circ\text{C}$) se puede alcanzar el encendido del reactor a temperaturas de entrada del lado reformado más bajas. Para los casos donde $T_{C,0}$ es muy alto, se logran rendimientos a hidrógenos elevados, pero a expensas de operar el reactor a temperaturas altas (incluso con temperaturas máximas muy elevadas en el interior del reactor). Para estos casos, se logran rendimientos a hidrógeno superiores a 4, con rendimientos a metano por debajo de 0.2.

En general, para las condiciones operativas seleccionadas en este capítulo, tamaños de canal superiores a las 200 micras dan resultados menos favorables. Pero es curioso observar, que con el aumento del tamaño de canal se obtienen resultados que son difíciles de predecir. Para algunos casos, aumentar el tamaño de canal desfavorece y retarda el encendido del reactor, mientras que para otros casos el aumento del tamaño de canal, favorece el encendido, desplazándolo hacia temperaturas de alimentación más bajas o para una misma condición operativa lo desplaza hacia la entrada del reactor.

La cantidad de calor entregada desde la corriente de combustión afecta significativamente el rendimiento a H_2 , tanto cuando se varía el caudal total de la corriente de combustión como cuando se modifica la fracción de etanol combustible. Un incremento tanto del caudal como de la fracción de etanol de la corriente de combustión conduce a mayores rendimientos a hidrógeno luego del encendido. Sin embargo, el comportamiento del reactor al variar el caudal del lado combustión o la fracción de etanol es diferente, ya que el encendido se desplaza hacia diferentes temperaturas de entrada del lado reformado.

Inclusive, la influencia de modificar el caudal del lado combustión para condiciones operativas diferentes a las seleccionadas, será diferente también.

Por último, se puede concluir que puede ser importante contar con precalentamientos de ambas alimentaciones o al menos de una de las corrientes de entrada, ya que las mismas necesitan entrar con suficiente energía para que la operación del reactor sea eficiente. La alternativa de usar las mismas corrientes de salida para precalentarse a sí mismas es una opción muy efectiva, y además factible. Este sistema de reactor e intercambiadores tal como está planteado, puede denominarse reactor autotérmico ya que no necesita fuente de energía externa para poder operar. Para este sistema autotérmico, se proponen tres unidades (reactor y dos intercambiadores) de canales idénticos pero con diferentes longitudes. Una alternativa interesante para optimizar el espacio, podría ser plantear el reactor seguido de una sola estructura idéntica en tamaño y longitud (sin deposición de wascoat) que opere para precalentar ambas corrientes.

Capítulo 6

Conclusiones generales y trabajos futuros

6.1 Conclusiones generales

En el presente trabajo de Tesis se ha estudiado el comportamiento de un reactor de canales paralelos para el proceso de reformado de etanol con vapor para la generación de H_2 o gas de síntesis. Los resultados obtenidos permiten abordar las siguientes conclusiones generales:

Los resultados alcanzados con un modelo pseudohomogéneo del micro-reformador, calefaccionado con gases calefactores provenientes de una cámara de combustión externa, demuestran que la conversión de etanol, el rendimiento a metano y el rendimiento a hidrógeno son controlados principalmente por el suministro de calor. Sin embargo, la velocidad de producción de hidrógeno no está unívocamente determinada por la cantidad de calor transferida hacia los reactivos, sino también por la evolución axial del flujo calórico local. Una configuración de flujo a co-corriente resulta, en principio, la mejor opción como consecuencia de su perfil axial de flujo calórico decreciente, al menos para mezclas de proceso ya precalentadas.

Para el modelo pseudohomogéneo, la performance del micro-reactor muestra una mejora sustancial cuando se opera en un esquema de flujo a co-corriente, particularmente, cuando se seleccionan tamaños de canales pequeños.

Al comparar los resultados obtenidos por los modelos pseudohomogéneo y heterogéneo, con suministro de calor mediante gases calefactores, se concluye que este último se vuelve muy importante para alcanzar resultados precisos del comportamiento del micro-reactor para casi todas las configuraciones de diseño seleccionadas en este estudio (diferentes tamaños de canales y configuraciones de flujo).

Los resultados de las simulaciones del modelo heterogéneo demuestran que, al igual que en el modelo pseudohomogéneo, el rendimiento a hidrógeno está controlado principalmente por el calor suministrado desde el gas calefactor a la corriente de proceso. Para bajas temperaturas de entrada del gas de proceso, el esquema de flujo contra-corriente permite maximizar el suministro de calor y el reactor muestra una mejor performance. Por el contrario, cuando la alimentación es precalentada aguas arriba del reactor, el esquema a co-corriente presenta mejores resultados debido a que la forma descendente del perfil axial de flujo calórico resulta más conveniente.

Continuando con el modelo heterogéneo planteado en el capítulo 3, se concluye que el ancho de canal (b) tiene una fuerte influencia sobre la velocidad de producción de

hidrógeno y el metano residual cuando se selecciona el esquema co-corriente. Para variaciones en la temperatura de entrada, se logra un diseño más robusto, en términos de la conversión de etanol y el rendimiento a hidrógeno, con la configuración de flujo a contracorriente. Por otra parte, la dimensión de canal pierde influencia para tamaños de canales suficientemente pequeños.

El desarrollo de un modelo heterogéneo permite estudiar el fenómeno de conducción de calor axial a través de la pared metálica. Este análisis se realiza variando el espesor de la pared metálica. Se puede concluir que el aumento del espesor de la pared disminuye la performance del reactor debido a una disminución del suministro calórico total. Despreciar el efecto de conducción axial de calor a través de la pared en el capítulo 2 resultó en una hipótesis no conservativa.

El catalizador de $Pd/ZnO_2/Al_2O_3$, apto para la reacción de ESR, mostró una muy buena performance para llevar a cabo también la combustión de etanol. Esto resulta interesante para proponer un diseño de un reactor de canales paralelos con acoplamiento de reacciones endo- y exo-térmicas, empleando el mismo catalizador para ambas reacciones.

La reacción de combustión de etanol se representa de manera adecuada mediante un esquema cinético simple, que contempla la formación de acetaldehído como intermediario.

En el rango de las condiciones operativas utilizadas para realizar las experiencias de la reacción de combustión de etanol, se determinó que existen limitaciones a la transferencia de masa.

El ajuste cinético de las reacciones de combustión obtenido a partir de las experiencias realizadas y con la implementación de un modelo heterogéneo, resultó satisfactorio. Los resultados obtenidos a partir del modelo teórico con la cinética resultante reproducen adecuadamente los valores experimentales.

A modo de complemento, se analiza la influencia de la temperatura sobre los efectos difusionales externos. Se verifica una fuerte influencia de las resistencias difusionales en la interfase, con lo cual se justifica el desarrollo de un modelo matemático heterogéneo que contemple dichos efectos.

Por último, se estudió un modelo heterogéneo del micro-reactor con acoplamiento de reacciones exo- y endo-térmicas. Luego del análisis de este modelo complejo, se puede concluir que los mejores rendimientos a hidrógeno se logran cuando el tamaño de canal es muy pequeño (200 μm). Sin embargo, para este tamaño de canal, habría que pensar en otro diseño del reactor más apropiado, ya que la reacción de combustión se lleva a cabo en una

pequeña zona del reactor y por consiguiente toda la generación de calor se libera en pocos centímetros de la longitud total. Por otro lado, en las curvas de encendido, se puede observar que operando el reactor a temperaturas de entrada del lado combustión intermedias (~ 300 °C) se puede alcanzar el encendido del reactor a temperaturas de entrada del lado reformado más bajas. Para los casos donde $T_{C,0}$ es muy alto, se logran rendimientos a hidrógeno elevados, pero a expensas de operar el reactor a temperaturas altas (incluso con temperaturas máximas muy elevadas en el interior del reactor). Para estos casos, se logran rendimientos a hidrógeno superiores a 4, con rendimientos a metano por debajo de 0.2.

Es curioso observar para este modelo heterogéneo con acoplamiento de reacciones exo- y endo-térmicas y para las condiciones operativas seleccionadas, que con el aumento del tamaño de canal se obtienen resultados que son difíciles de predecir. Para algunos casos, la operación del reactor se favorece con el aumento del tamaño de canal, mientras que para otros casos la performance del mismo se ve desfavorecida.

Continuando con el modelo heterogéneo con acople de reacciones, se puede concluir que la fracción molar de etanol y el caudal alimentado (lado combustión) tienen fuerte influencia sobre los niveles de temperatura y consecuentemente sobre el rendimiento a H_2 .

Por último, se concluye que es importante contar con precalentamientos de ambas alimentaciones o al menos de una de las corrientes de entrada, ya que las mismas necesitan entrar con suficiente energía para alcanzar la ignición de las reacciones de combustión y liberar así el calor necesario para llevar adelante el reformado con buenos rendimientos. La alternativa de precalentar cada corriente con su propia corriente efluente del reactor es una opción factible, siempre y cuando se asegure una fuerza impulsora adecuada para la transferencia de calor en los intercambiadores externos. Un diseño autotérmico de este tipo, una vez seleccionadas apropiadamente las condiciones operativas, puede reducir sensiblemente la necesidad de aportes externos de calor al proceso.

6.2 Trabajos futuros

Los resultados alcanzados en esta Tesis permiten formular algunos posibles trabajos futuros:

Por un lado, el modelo heterogéneo con acoplamiento de reacciones, presentado en el Capítulo 5, debe ser mejorado con la incorporación de la conducción de calor axial a través

de la pared. Los efectos de conducción axial pueden resultar influyentes sobre el comportamiento del reformador, dados los fuertes gradientes axiales de temperatura predichos, especialmente para pequeños diámetros de canal. A su vez, para este modelo matemático heterogéneo con conducción de calor axial, sería interesante analizar el efecto de la configuración de flujo y estudiar para diferentes condiciones operativas cuál esquema de flujo (co-corriente o contra-corriente) se ve favorecido. Otra alternativa interesante a explorar es la inyección de etanol combustible en más de un punto de alimentación, de modo de minimizar los puntos calientes.

Por otro lado, sería de interés ampliar el estudio del sistema completo: reactor + intercambiadores de precalentamiento de las alimentaciones. Este estudio resulta imprescindible para conseguir condiciones de autotermia y para que el reformador logre operar de manera eficiente. En simulaciones preliminares, además, se han detectado posibles fenómenos de multiplicidad de estados estacionarios, que serían consecuencia de la retroalimentación de calor que tiene lugar en los intercambiadores externos. Dicho estudio debe ser continuado para clarificar estos resultados preliminares.

Además, sería interesante estudiar otra alternativa de diseño del sistema completo para optimizar el espacio y la construcción del mismo, ya que tal como se planteó en el capítulo 5, se requieren canales más cortos para los intercambiadores de calor, que para aquellos del micro-reformador. Sería conveniente, además pensar en utilizar las mismas láminas de canales, tanto para el reactor como para los intercambiadores. Es decir, con el mismo largo de canal y la misma cantidad de canales por lámina. Pero, obviamente, sin deposición de *washcoat* para el caso de los intercambiadores de calor.

Apéndice A

A.1 Capacidades caloríficas y calor de reacción.....	140
<i>A.1.1 Capacidades caloríficas.....</i>	<i>140</i>
<i>A.1.2 Calores de reacción.....</i>	<i>141</i>
A.2 Coeficientes de transferencia de calor.....	142
A.3 Coeficientes de transferencia de masa.....	143
A.4 Conductividad térmica del gas.....	143
A.5 Viscosidad del gas.....	145
A.6 Densidad del gas.....	146
A.7 Difusividades moleculares.....	146

PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

En este Apéndice se presentan las expresiones utilizadas para el cálculo de las propiedades físico-químicas necesarias para la simulación del reactor de canales paralelos en el que se lleva a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor. Para la simulación de los modelos matemáticos planteados a lo largo de la tesis se requiere el cálculo de estas propiedades, las cuales deben actualizarse para cada posición axial del reactor ya que la temperatura y la composición de la mezcla cambian punto a punto.

A.1. Capacidades caloríficas y calores de reacción

A.1.1. Capacidades caloríficas

La capacidad calorífica de cada componente (C_{p_j}) en la mezcla gaseosa, en función de la temperatura se calcula de la siguiente forma:

$$C_{p_j} = R \left(A_{C_p} + B_{C_p} T + C_{C_p} T^2 + D_{C_p} T^3 + E_{C_p} T^4 \right) \quad (\text{A.1})$$

Los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} , D_{C_p} y E_{C_p} dependen del gas considerado (ver Tabla A.1) y las unidades de C_{p_j} derivan de las unidades elegidas para la constante universal de los gases R .

Tabla A.1. Valores de los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} , D_{C_p} y E_{C_p} para el cálculo de las capacidades caloríficas de los componentes presentes (Poling et al., 2001).

Componente j	A_{C_p}	$10^3 B_{C_p}$	$10^5 C_{C_p}$	$10^8 D_{C_p}$	$10^{11} E_{C_p}$
C_2H_5OH	4.396	0.628	5.546	-7.024	2.685
CO	3.912	-3.913	1.182	-1.302	0.515
CO_2	3.259	1.356	1.502	-2.374	1.056
H_2	2.883	3.681	-0.772	0.692	-0.213
N_2	3.539	-0.261	0.007	0.157	-0.099
H_2O	4.395	-4.186	1.405	-1.564	0.632
CH_4	4.568	-8.975	3.631	-3.407	1.091
O_2	3.630	-1.794	0.658	-0.601	0.179

Para el cálculo de la capacidad calorífica del acetaldehído ($C_{p_{Ac}}$) se utilizó la fórmula (A.2).

$$C_{p_{Ac}} = R \left(A_{C_p} + B_{C_p} T + C_{C_p} T^2 + D_{C_p} T^{-2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} y D_{C_p} para el acetaldehído se presentan en la Tabla A.2.

Tabla A.2. Valores de los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} y D_{C_p} para el cálculo de las capacidad calorífica del acetaldehído (Smith y Van Ness, 2004).

Componente	A_{C_p}	$10^3 B_{C_p}$	$10^6 C_{C_p}$	D_{C_p}
C ₂ H ₄ O	1.693	17.978	-6.158	0

La capacidad calorífica de la mezcla gaseosa (C_p) se computa como el promedio molar de las capacidades caloríficas de los componentes individuales (Smith y Van Ness, 2004).

$$C_p = \sum_j y_j C_{p_j} \quad (\text{A.3})$$

A.1.2. Calores de reacción

El calor de reacción (ΔH) en función de la temperatura se calcula a partir de la forma general que sigue:

$$\Delta H = J + R \left[(\Delta A_{C_p}) T + \frac{(\Delta B_{C_p})}{2} T^2 + \frac{(\Delta C_{C_p})}{3} T^3 + \frac{(\Delta D_{C_p})}{4} T^4 + \frac{(\Delta E_{C_p})}{5} T^5 \right] \quad (\text{A.4})$$

La constante J (ver Tabla A.3) se obtiene al evaluar la ecuación (A.4) a una temperatura dada, comúnmente 298.15 K, para la cual el valor de ΔH se encuentra tabulado. El símbolo Δ indica la diferencia entre los coeficientes A_{C_p} , B_{C_p} , C_{C_p} , D_{C_p} y E_{C_p} (Tabla A.1) de los productos y reactivos de la reacción, afectados por los correspondientes coeficientes estequiométricos. Para la constante universal de los gases R se adopta el valor en kJ/(kmol K) ($R=8.314$ kJ/kmolK).

Tabla A.3. Valor de la constante J (Smith y Van Ness, 2004).

Reacción	J (kJ/kmol)
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + 3H_2$	8730
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	205800
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41170
$C_2H_5OH + 1/2 O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	-59350
$CH_3CHO + 5/2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$	-1218024

A.2. Coeficientes de transferencia de calor

Los coeficientes de transferencia de calor convectivos en cada canal (h y h_c) se obtuvieron a partir de la expresión de Nusselt para reactores estructurados de canales cuadrados propuesta por Cybulski y Moulijn (1994):

$$Nu = \frac{h d_h}{\lambda} = 2.978 \left(1 + 0.095 Re Pr \frac{b}{L} \right)^{0.45} \quad (A.5)$$

Donde b es el ancho del canal, L la longitud del canal y d_h el diámetro hidráulico ($d_h=b$). El cálculo de la conductividad térmica λ de la mezcla gaseosa se detalla en la sección A.4. y los números de Reynolds (Re) y Prandtl (Pr) se definen según las ecuaciones (A.6) y (A.7), respectivamente.

$$Re = \frac{\rho u b}{\mu} \quad (A.6)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} \quad (A.7)$$

Las expresiones empleadas para determinar la capacidad calorífica (C_p), la viscosidad (μ) y la densidad (ρ) de la mezcla gaseosa se detallan en las Secciones A.2., A.5. y A.6., respectivamente. La velocidad lineal de la mezcla gaseosa (u) se calcula a partir del caudal molar (F_M) mediante la ecuación (A.8):

$$u = \frac{F_M PM}{\rho A_T} \quad (\text{A.8})$$

Donde el peso molecular de la mezcla gaseosa (PM) se computa como el promedio molar de los pesos moleculares de los componentes individuales (PM_j) y A_T es el área transversal al flujo.

A.3. Coeficientes de transferencia de masa

Los coeficientes de transferencia de masa ($k_{g,j}$) se obtuvieron a partir de la expresión de Sherwood (Sh_j) para reactores estructurados de canales cuadrados propuesta por Cybulski y Moulijn (1994):

$$Sh_j = \frac{k_{g,j} d_h}{D_{m,j}} = 2.978 \left(1 + 0.095 \text{Re} Sc_j \frac{b}{L} \right)^{0.45} \quad (\text{A.9})$$

Donde b es el ancho del canal, L la longitud del canal y d_h el diámetro hidráulico ($d_h=b$). El cálculo de la difusividad molecular del componente j en la mezcla gaseosa ($D_{m,j}$) se detalla en la sección A.7. Los números de Reynolds (Re) y Schmidt (Sc_j) se definen según las ecuaciones (A.6) y (A.10), respectivamente.

$$Sc_j = \frac{\mu}{\rho D_{m,j}} \quad (\text{A.10})$$

Donde la densidad del acetaldehído (ρ_{Ac}) se calcula a partir de la ley de los gases ideales.

A.4. Conductividad térmica del gas

La conductividad térmica de cada componente de la mezcla gaseosa (λ_j), en función de la temperatura, se calcula mediante la ecuación (A.11) para todos los componentes exceptuando el acetaldehído. La conductividad térmica para éste último se calcula con la ecuación (A.12).

$$\lambda_j = A_\lambda + B_\lambda T + C_\lambda T^2 + D_\lambda T^3 \quad (\text{A.11})$$

$$\lambda_j = \frac{A_\lambda T^{B_\lambda}}{1 + \frac{C_\lambda}{T} + \frac{D_\lambda}{T^2}} \quad (\text{A.12})$$

Donde los coeficientes A_λ , B_λ , C_λ y D_λ dependen del gas considerado (ver Tabla A.4).

La evaluación de la conductividad térmica de la mezcla gaseosa (λ) se realiza considerando el aporte de todos los componentes presentes mediante la siguiente relación empírica (Perry, 1973).

$$\lambda = \frac{\sum_j y_j \lambda_j PM_j^{1/3}}{\sum_j y_j PM_j^{1/3}} \quad (\text{A.13})$$

Donde PM_j representa el peso molecular del componente j .

Tabla A.4. Valores de los coeficientes A_λ , B_λ , C_λ y D_λ para el cálculo de las conductividades térmicas λ_j (W/m K) de los componentes presentes (Reid et al., 1987).

Componente j	A_λ	B_λ	C_λ	D_λ
C ₂ H ₅ OH	-7.797 10 ⁻⁴	4.167 10 ⁻⁵	1.214 10 ⁻⁷	-5.184 10 ⁻¹¹
CO	5.067 10 ⁻⁴	9.125 10 ⁻⁵	-3.524 10 ⁻⁸	8.199 10 ⁻¹²
CO ₂	-7.125 10 ⁻³	8.015 10 ⁻⁵	5.477 10 ⁻⁹	-1.053 10 ⁻¹¹
H ₂	8.099 10 ⁻³	6.689 10 ⁻⁴	-4.158 10 ⁻⁷	1.562 10 ⁻¹⁰
N ₂	3.919 10 ⁻⁴	9.816 10 ⁻⁵	-5.067 10 ⁻⁸	1.504 10 ⁻¹¹
H ₂ O	7.341 10 ⁻³	-1.013 10 ⁻⁵	1.801 10 ⁻⁷	-9.100 10 ⁻¹¹
CH ₄	-1.869 10 ⁻³	8.727 10 ⁻⁵	1.179 10 ⁻⁷	-3.614 10 ⁻¹¹
O ₂	-3.273 10 ⁻⁴	9.966 10 ⁻⁵	-3.743 10 ⁻⁸	-9.732 10 ⁻¹²
C ₂ H ₄ O*	3.720 10 ⁻⁷	1.8129	0	0

*Los valores de las constantes A_λ , B_λ , C_λ y D_λ para el acetaldehído, junto con la ecuación del cálculo de λ_j fueron obtenidas del programa SPECS.

A.5. Viscosidad del gas

La viscosidad de cada componente (μ_j) de la mezcla gaseosa se calcula por medio de la siguiente ecuación (Reid et al., 1987):

$$\mu_j = 26.69 \cdot 10^{-7} \frac{(PM_j T)^{1/2}}{(\Omega \sigma^2)} \quad (\text{A.14})$$

El diámetro de esfera σ depende del gas considerado (ver Tabla A.5) y Ω (“collision integral”) se determina, para cada componente, mediante la ecuación empírica (A.10) propuesta por Neufeld et al. (1972), la cual es aplicable a $0.3 \leq (k_B T / \varepsilon_c) \leq 100$.

$$\Omega = 1.16145 \left[\frac{k_B}{\varepsilon_c} T \right]^{-0.14874} + 0.52487 \exp \left[-0.77320 \frac{k_B}{\varepsilon_c} T \right] + 2.16178 \exp \left[-2.43787 \frac{k_B}{\varepsilon_c} T \right] \quad (\text{A.15})$$

La energía característica ε_c también depende del gas considerado (ver Tabla A.5).

La ecuación (A.14) se utilizó para el cálculo de la viscosidad de todos los componentes excluyendo la del acetaldehído que se calculó mediante la ecuación (A.16).

$$\mu_{Ac} = (3.6025 \cdot 10^{-6} + 4.464210 \cdot 10^{-8} T + 4.265010 \cdot 10^{-11} T^2) * \rho_{Ac} \quad (\text{A.16})$$

La evaluación de la viscosidad de la mezcla gaseosa (μ) se realiza considerando el aporte de todos los componentes presentes mediante la ecuación (A.17) propuesta por Wilke (1950).

$$\mu = \sum_{k=1}^5 \frac{y_k \mu_k}{\sum_{j=1}^5 y_j \sqrt{\frac{PM_j}{PM_k}}} \quad (\text{A.17})$$

Tabla A.5. Valores de los parámetros (ε_C/k_B), σ , T_c , P_c y η requeridos para el cálculo de la viscosidad de los componentes presentes μ_k (Pa s) (Reid et al., 1987).

Componente	ε_C/k_B^* , K	σ , nm
C ₂ H ₅ OH	362.6	45.3
CO	91.7	36.9
CO ₂	195.2	39.41
H ₂	59.7	28.27
N ₂	71.4	37.98
H ₂ O	809.1	26.41
CH ₄	148.6	37.58
O ₂	106.7	34.67

* $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K (constante de Boltzmann).

A.6. Densidad del gas

La densidad del gas se calcula a partir de la ley de los gases ideales (A.18).

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R T} \quad (\text{A.18})$$

Donde P representa la presión total del gas y las unidades de ρ derivan de la elección de la constante universal de los gases R .

A.7. Difusividades moleculares

Para calcular los coeficientes de transferencia de masa asociados al modelo heterogéneo, es necesario calcular la difusividad de cada componente en la mezcla (A.19).

Siguiendo los lineamientos propuestos por Hayes y Kolaczowski (1997), la difusividad molecular de cada componente j en la mezcla gaseosa ($D_{m,j}$) se evalúa mediante la ecuación (A.19) reportada por Reid et al. (1987).

$$\frac{1}{D_{m,j}} = \sum_{k \neq j} \frac{y_k}{D_{jk}} \quad (\text{A.19})$$

La ecuación (A.19) es válida para sistemas diluidos, pero puede utilizarse como una aproximación para sistemas multicomponentes.

Las difusividades moleculares binarias (D_{jk}) requeridas en la ecuación (A.19) se estiman a partir de la siguiente fórmula publicada por Fuller et al. (1966):

$$D_{jk} = \frac{1.013 \cdot 10^{-2} \cdot T^{1.75} \left(\frac{1}{PM_j} + \frac{1}{PM_k} \right)^{1/2}}{P \left[\left(\sum v_l \right)_j^{1/3} + \left(\sum v_l \right)_k^{1/3} \right]^2} \quad (\text{A.20})$$

Donde P representa la presión total del gas, PM_j y PM_k los pesos moleculares de ambos componentes gaseosos y v_l son los valores de los volúmenes difusionales presentados en la Tabla A.6 (Fuller et al., 1966).

Tabla A.6. Volúmenes difusionales reportados por Fuller et al. (1966).

Incrementos de los volúmenes difusionales atómicos y estructurales	
C	16.5
H	1.98
O	5.48
N	5.69

NOMENCLATURA

- a = área de intercambio calórico por unidad de volumen, definida en el Capítulo 2, m^2/m^3 .
- a' = área de intercambio calórico por unidad de volumen, definida en el Capítulo 3, m^2/m^3 .
- a'' = área de intercambio calórico por unidad de volumen, definida en el Capítulo 3, m^2/m^3 .
- a_v = área de catalizador por unidad de volumen, m^2/m^3 .
- A_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j mediante la ecuación (A.1).
- A_T = Área transversal al flujo del micro-reactor en estudio, m^2 .
- A_T^C = Área transversal al flujo del reactor utilizado en el Capítulo 4, m^2 .
- A_{TR} = Área de transferencia de calor total, m^2 .
- A_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_j mediante la ecuación (A.11).
- b = ancho de canal, m.
- B_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j mediante la ecuación (A.1).
- B_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_j mediante la ecuación (A.11).
- Bi = número de Biot.
- C_j^C = concentración del componente j en el seno del fluido del lado combustión, mol/m^3 .
- $C_{j,S}^C$ = concentración del componente j en el sólido del lado combustión, mol/m^3 .
- \bar{C}_p^C = capacidad calorífica de la corriente calefactora o de combustión, $J/(mol K)$.
- C_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j mediante la ecuación (A.1).
- $C_{p,j}$ = capacidad calorífica del componente j en la corriente de proceso, $J/(mol K)$.
- $C_{p,j}^C$ = capacidad calorífica del componente j en los gases calefactores o de combustión, $J/(mol K)$.
- C_p = capacidad calorífica de la mezcla gaseosa del lado proceso, $J/(mol K)$.

- C_p^C = capacidad calorífica de la mezcla gaseosa del lado combustión, J/(mol K).
- C_p' = capacidad calorífica de la corriente de proceso fría que circula por el intercambiador de calor, J/(mol K).
- $C_{p,c}'$ = capacidad calorífica de la corriente de combustión fría que circula por el intercambiador de calor, J/(mol K).
- C_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_j mediante la ecuación (A.11).
- d_h = diámetro hidráulico, m.
- D_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j mediante la ecuación (A.1).
- $D_{Et,ef}$ = difusividad efectiva del etanol, m²/s.
- $D_{m,j}$ = difusividad molecular del componente j en la mezcla gaseosa (ecuación A.19), m²/s.
- D_{jk} = difusividad molecular binaria, definida por la ecuación (A.20), m²/s.
- D_λ = coeficiente para el cálculo de la conductividad térmica λ_j mediante la ecuación (A.11).
- e = espesor de la pared, m.
- E_{Cp} = coeficiente para el cálculo de la capacidad calorífica Cp_j mediante la ecuación (A.1).
- Ea_i = energía de activación de la reacción i del lado proceso, J/mol.
- Ea_i^C = energía de activación de la reacción i del lado combustión, J/mol.
- F_j = flujo volumétrico del componente j en la corriente de proceso, Nm³/h.
- $F_{M,j0}$ = flujo molar de entrada del componente j en la corriente de proceso, Nm³/h.
- F_j^C = flujo volumétrico del componente j en el gas calefactor o de combustión, Nm³/h.
- $F_{M,j0}^C$ = flujo molar de entrada del componente j en el gas calefactor o de combustión, Nm³/h.
- F_0 = flujo volumétrico de entrada total del lado proceso, Nm³/h.
- F_L = flujo volumétrico de salida total del lado proceso, Nm³/h.
- $F_{C,0}$ = flujo volumétrico de entrada total del lado calefactor o combustión, Nm³/h.
- $F_{C,L}$ = flujo volumétrico de salida total del lado calefactor o combustión, Nm³/h.
- $F_{M,j}$ = flujo molar del componente j en la corriente de proceso, mol/s.

- F_M = flujo molar del gas de proceso, mol/s.
- F_M^C = flujo molar del gas calefactor o de combustión, mol/s.
- $F_{M,j}^C$ = flujo molar del componente j en la corriente calefactora o de combustión, mol/s.
- F'_M = flujo molar de la corriente de proceso fría que circula por el intercambiador de calor, mol/s.
- $F'_{M,C}$ = flujo molar de la corriente de combustión fría que circula por el intercambiador de calor, mol/s.
- G_C = caudal másico del lado combustión, g/s.
- h = coeficiente de transferencia de calor del lado proceso, $W/(m^2 K)$.
- h_C = coeficiente de transferencia de calor del lado calefactor o combustión, unidades, $W/(m^2 K)$.
- h' = coeficiente de transferencia de calor de la corriente de proceso fría que circula por el intercambiador de calor, $W/(m^2 K)$.
- h'_C = coeficiente de transferencia de calor de la corriente de combustión fría que circula por el intercambiador de calor, $W/(m^2 K)$.
- ΔH_i = calor de la reacción i del lado proceso, kJ/mol.
- ΔH_i^C = calor de la reacción i del lado combustión, kJ/mol.
- J = constante obtenida mediante cálculos según Tabla A.3, kJ/kmol.
- k = conductividad térmica de la pared metálica, $W/(m K)$.
- k_i = constante cinética de la reacción i del lado proceso, $mol/(m^3 s bar^n)$.
- k_i^C = constante cinética de la reacción i del lado combustión, $mol/(m^2 s bar)$.
- $k_{i,ref}^C$ = constante cinética de la reacción i a la temperatura de referencia i , $mol/(m^2 s bar)$.
- k_B = constante de Boltzmann, Apéndice A.
- $k_{g,i}$ = coeficiente de transferencia de masa del componente i , m/s.
- $K_{eq i}$ = constante de equilibrio de la reacción i .
- L = longitud del canal, m.
- L_C = longitud característica ($wc/2$), m.
- L_C' = longitud característica (wc), m.
- L_{IP} = longitud del intercambiador de calor del lado proceso, m.
- L_{IC} = longitud del intercambiador de calor del lado combustión, m.
- N = número total de componentes.

NC	= número de canales.
Nu	= número de Nusselt.
P	= presión total, Pa.
p_j	= presión parcial del componente j en el seno del fluido del lado proceso, bar.
p_j^C	= presión parcial del componente j en el seno del fluido del lado combustión, bar.
$p_{j,S}^C$	= presión parcial del componente j en el sólido del lado combustión, bar.
PM	= peso molecular promedio de la mezcla gaseosa, kg/kmol.
PM_j	= peso molecular del componente j , kg/kmol.
Pr	= número de Prandtl.
q	= flujo local de calor, kW/m.
q_z	= flujo calórico conductivo específico en la coordenada axial (z), W/m ² .
Q	= Calor total transferido, W.
r_i	= velocidad de la reacción i en la corriente de proceso, mol/(m ³ s).
r_i^C	= velocidad de reacción i en la corriente de combustión, mol/(m ² s).
r_{ef}^C	= velocidad de reacción efectiva de combustión, mol/(m ³ _{cat} s).
R	= constante universal de los gases, J/mol K.
R_i	= reacción número i del lado proceso.
R_i^C	= reacción número i del lado combustión.
Re	= número de Reynolds.
R_v	= relación entre el volumen de catalizador y el volumen del reactor, cm ³ _{cat} /cm ³ _r .
S/C	= relación vapor-carbono.
Sc_j	= número de Schmidt para el componente j .
Sh_j	= número de Sherwood para el componente j .
T	= temperatura de la corriente de proceso del reactor, K.
T_C	= temperatura de la corriente calefactora o de combustión del reactor, K
T_{MAX}	= temperatura máxima del lado proceso del reactor, °C.
T_0	= temperatura de entrada de la corriente de proceso al reactor, K.
T_L	= temperatura de salida de la corriente de proceso del reactor, K.
$T_{C,0}$	= temperatura de entrada de la corriente calefactora al reactor, K.
$T_{C,L}$	= temperatura de salida de la corriente calefactora del reactor, K.
T_S	= temperatura del sólido del reactor, K.

- T' = temperatura de la corriente de proceso fría que circula por el intercambiador de calor, K.
- T'_C = temperatura de la corriente de combustión fría que circula por el intercambiador de calor, K.
- T_e = temperatura de entrada de la corriente de proceso fría al intercambiador de calor, K.
- T_s = temperatura de salida de la corriente de proceso del intercambiador de calor, K.
- $T_{C,e}$ = temperatura de entrada de la corriente de combustión fría al intercambiador de calor, K.
- $T_{C,s}$ = temperatura de salida de la corriente de combustión del intercambiador de calor, K.
- $T_{C,ref i}$ = temperatura de referencia de la reacción i de combustión, K.
- ΔT_S = incremento de temperatura del sólido, K.
- ΔT = incremento de temperatura de la corriente de proceso, K.
- U = coeficiente global de transferencia de calor, $W/(m^2 K)$.
- u = velocidad lineal del lado proceso, m/s.
- u_C = velocidad lineal del lado calefactor, m/s.
- wc = espesor de *washcoat*, m.
- X_{Et} = conversión de etanol, %.
- y_j = fracción molar del componente j en la corriente de proceso.
- y_j^C = fracción molar del componente j en el gas calefactor o de combustión.
- $y_{Et,0}^C$ = fracción molar de etanol en la entrada en la corriente de combustión.
- z = coordenada axial del reactor, m.
- z' = coordenada axial del intercambiador de calor del lado proceso, m.
- z'' = coordenada axial del intercambiador de calor del lado combustión, m.

Letras Griegas

- σ = diámetro de esfera, nm.
- Δ = indica la diferencia entre los coeficientes A_{Cp} , B_{Cp} , C_{Cp} y D_{Cp} de los productos y reactivos de cada reacción, afectados por los correspondientes coeficientes estequiométricos, ecuación (A.4) para el cálculo de ΔH .
- η_{H_2} =rendimiento a hidrógeno (mol H_2 /mol C_2H_5OH).

η_{CH_4}	=rendimiento a metano (mol CH_4 /mol C_2H_5OH).
λ	= conductividad térmica del gas, W/(m K).
λ_j	= conductividad térmica del componente j , W/(m K).
ε_c	= energía característica para el cálculo de Ω mediante la ecuación (A.15).
ρ	= densidad del gas, kg/m ³ .
ρ_j	= densidad del componente j , kg/m ³ .
Ω	= parámetro para el cálculo de μ_j mediante la ecuación (A.15), "collision integral".
μ	= viscosidad de la mezcla gaseosa, Pa s.
μ_j	= viscosidad del componente j , Pa s.

Sub-índices

Ac	= acetaldehído.
C	= corriente calefactora o de combustión.
Et	= etanol.
e	= entrada al intercambiador de calor.
ef	= efectiva.
eq	= equilibrio.
i	= número de reacción i .
IC	= intercambiador del lado combustión.
IP	= intercambiador del lado proceso.
j	= componente j .
k	= componente k .
L	= salida del micro-reactor.
m	= molecular.
M	= molar.
MAX	=máximo.
Ref	= referencia.
s	=salida del intercambiador.
S	= sólido.
T	= transversal.
TR	= transferencia.
z	= coordenada axial.

0 = entrada del micro-reactor.

Supra-índices

C = corriente calefactora.

BIBLIOGRAFIA

- Aboudheir A, Akande A., Idem R., Dalai A., Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (6) (2006) 752-761.
- Adrover M.E., Tesis Doctoral: Diseño y Simulación de reactores de membrana para la obtención y purificación de gas de síntesis. Universidad Nacional del Sur (2012).
- Akande A., Aboudheir A., Idem R., Dalai A., Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (12) (2006) 1707-1715.
- Akpan E., Akande A., Aboudheir A., Ibrahim H., Idem R., Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor. *Chemical Engineering Science* 62 (12) (2007) 3112-3126.
- Alves H.J., Junior C.B., Niklevicz R.R., Frigo E.P., Frigo M.S., Coimbra-Araujo C.H., Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 5215-5225.
- Anzola A.M., Bruschi Y.M., López E., Schbib N.S., Pedernera M.N., Borio D.O., Heat Supply and Hydrogen Yield in an Ethanol Microreformer. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (5) (2011) 2698–2705.
- Arzamendi G., Diéguez P.M., Montes M., Centeno M.A., Odriozola J.A., Gandía L.M., Integration of methanol steam reforming and combustion in a microchannel reactor for H₂ production: a CFD simulation study. *Catalysis Today* 143 (2009) 25–31.
- Arteaga L.E., Peralta L.M., Kafarov V., Casas Y., Gonzales E., Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. *Chemical Engineering Journal* 136 (2-3) (2008) 256-266.
- Banisharifdehkordi F., Baghalha M., Catalyst deactivation in industrial combined steam and dry reforming of natural gas. *Fuel Processing Technology* 120 (2014) 96–105.
- Barbir F., PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* 78 (5) (2005) 661–669.

- Barbieri G., Marigliano G., Perri G., Drioli E., Conversion–Temperature Diagram for a Palladium Membrane Reactor. Analysis of an Endothermic Reaction: □ Methane Steam Reforming. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (9) (2001) 2017–2026.
- Bruschi Y.M., López E., Schbib N.S., Pedernera M.N., Borio D.O., Theoretical study of the ethanol steam reforming in a parallel channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (1) (2012) 14887–14894.
- Bruschi Y.M., López E., Schbib N.S., Pedernera M.N., Borio D.O., Theoretical study of the ethanol steam reforming in a parallel channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (19) (2012) 14887–14894.
- Bshish A., Yaako Z., Narayanan B., Ramakrishnan R., Ebshish A., Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. *Chemical Papers* 65 (3) (2011) 251–266.
- Cai W., Wang F., van Veen A., Descorme C., Schuurman Y., Shen W., Mirodatos C., Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (3) (2010) 1152–1159.
- Campesi M.A., Mariani N.J., Bressa S.P., Pramparo M.C., Barbero B.P., Cadús L.C., Barreto G.F., Martínez O.M., Kinetic study of the combustion of ethanol and ethyl acetate mixtures over a MnCu catalyst. *Fuel Processing Technology* 103 (2012) 84–90
- Casanovas A., Saint-Gerons M., Griffon F., Llorca J., Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1827 – 1833
- Casanovas A., Roig M., de Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J., Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (15) (2010) 7690–7698.
- Cavallaro S., Chiodo V., Vita A., Freni S., Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Power Sources* 123 (1) (2003) 10–16.
- Cavallaro S., Chiodo V., Freni S., Mondello N., Frusteri F., Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 119–128.

- Chaubey R., Sahu S., James O., Maity S., A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23 (2013) 443–462.
- Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M., Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 160 (1) (2006) 490–499.
- Chen Z, Grace JR, Lim CJ, Li A. Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2359-2366.
- Cybulski A., Moulijn J.A., Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews Science and Engineering* 36 (1994) 179-270.
- Cybulski A., Moulijn J.A., Structured catalysts and reactors. New York: Mercel Dekker, Inc. (1998).
- Comas J., Mariño F., Laborde M., Amadeo N., Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 61–68.
- Coronas J., Santamaría J., Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. *Catalysis Today* 51 (1999) 377-389.
- Deluga G.A., Salge J.R., Schmidt L.D., Verykios X.E., Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. *Science* 303 (2004) 993-997.
- Denis A., Grzegorzczak W., Gac W., Machocki A., Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications. *Catalysis Today* 137 (2-4) (2008) 453-459.
- Ehrfeld W., Hessel S., Löwe H., *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH (2000).
- Faghri A, Guo Z. Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling: review. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 3891-3920.
- Frauhammer J., Eigenberger G., Hippel L.V., Arntz D., A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions. *Chemical Engineering Science* 54 (15-16) (1999) 3661-3670.
- Fuller E.N, Schettler P.D., Giddings J.C., A new Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry* 58 (5) (1966) 19-27.

- Galvita V.V., Semin G.L., Belyaev V.D., Semikolenov V.A., Tsiakaras P., Sobyenin V.A., Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General* 220 (1-2) (2001) 123-127.
- Giunta P., Mosquera C., Amadeo N., Laborde M., Simulation of a hydrogen production and purification system for a PEM fuel-cell using bioethanol as raw material. *Journal of Power Sources* 164 (1,10) (2007) 336-343.
- Gonzo E.E., Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea. Salta: EUNSa (2011).
- Görke O., Pfeifer P., Schubert K., Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor *Applied Catalysis A: General* 360 (2,1) (2009) 232-241.
- Goula M., Kontou S., Tsiakaras P., Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2) (2004) 135-144.
- Gritsch A. Kolios G., Eigenberger G., Reaktorkonzepte zur autothermen führung endothermer hoch temperatur reaktionen. *Chemie Ingenieur Technik* 76 (6) (2004) 722-725.
- Hayes R.E., Kolaczowski S.T., Introduction to catalytic combustion. The Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers (1997).
- Hernández L., Kafarov V., Use of bioethanol for sustainable electrical energy production. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 7041 – 7050.
- Hessel V., Hardt S., Löwe H., Chemical micro process engineering. Fundamentals, modelling and reactions. Weinheim: Wiley-Vch (2004).
- Hotza D., Diniz da Costa J.C., Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (19) (2008) 4915–4935.
- Hyman M.P., Vohs J.M., An investigation of the interaction between catalyst and support in Pd/ZnO and Co/ZnO catalyzed alcohol decomposition, 2009 AIChE Annual Meeting Nashville (2009) 560a.
- Karakaya M., Avci A.K., Comparison of compact reformer configurations for on-board fuel processing. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (6) (2010) 2305-2316.
- Kolios G., Frauhammer J., Eigenberger G. Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions. *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1505 – 1510.

- Kolios G., Gritsch A., Glöckler B., Eigenberger G. Enhancing Productivity and Thermal Efficiency of High-Temperature Endothermic Processes in Heat-Integrated Fixed-Bed Reactors. En: Sundmacher K., Kienle A., Seidel-Morgenstern (Eds.), *Integrated Chemical Processes*. Magdeburg: WILEY-VCH, Inc. (2005).
- Krumpelt M., Krause T.R., Carter J.D., Kopasz J.P., Ahmed S. Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. *Catalysis Today* 77 (2002) 3–16.
- Izquierdo U., Barrio V.L., Cambra J.F., J. Requies J., Güemez M.B., Arias P.L., Kolb G., Zapf R., Gutiérrez A.M., Arraibi J.R., Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (8) (2012) 7026–7033.
- Laborde M.A., González F.R., Introducción: La economía del hidrógeno. En: Laborde M.A., González F.R. (Eds.), *La energía del hidrógeno*. Buenos Aires: CYTED (2010).
- Lerou J.J., Tonkovich A.L., Silva L., Perry S., McDaniel J., Microchannel reactor architecture enables greener processes. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 380 – 385.
- Li M.S., Wang X.D., Li S.R., Wang S.P., Ma X.B., Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming over Nickel Based Catalyst Derived from Ni/Mg/Al Hydrotalcite-Like Compounds. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (13) (2010) 6699-6708.
- Liguras D.K., Kondarides D.I., Verykios X.E., Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 345–354
- Llorca J., Homs N., Sales J., Ramírez de la Piscina P.. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 306–317.
- Llorca J., Ramírez de la Piscina P., Dalmon J-A., Sales J., Homs N., CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 355–369.
- Llorca J., *El hidrógeno y nuestro futuro energético*. Barcelona: UPC (2010).
- Llorca J., Cortés Corberán V., Divins N., Olivera Fraile R., Taboada E.. Hydrogen from Bioethanol. En: Gandia L.M., Arzamendi G., Diéguez P.M. (Eds.), *Renewable*

- hydrogen technologies: Production, purification, storage, applications and safety. Poland: Elsevier (2013).
- López E., Irigoyen A., Trifonov T., Rodríguez A., Llorca J., A million-channel reformer on a fingertip: Moving down the scale in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (8) (2010) 3472-3479.
- López E., Gepert V., Gritsch A., Nieken U., Eigenberger G., Ethanol Steam Reforming Thermally Coupled with Fuel Combustion in a Parallel Plate Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(11) (2012) 4143–4151.
- Mallada R., Menéndez M., Santamaría J., Use of membrane reactors for the oxidation of butane to maleic anhydride under high butane concentrations. *Catalysis Today* 56 (1–3) (2000) 191–197.
- Mariño F., Boveri M., Baronetti G., Laborde M., Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (7) (2001) 665-668.
- Martínez H., La importancia de los biocombustibles en Colombia. Bucaramanga: Ministry of Mines and Energy (2007).
- Mas V., Baronetti G., Amadeo, N., Laborde, M., Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor. Kinetic study. *Chemical Engineering Journal* 138 (1-3) (2008) 602-607.
- Mas V., Bergamini M.L., Baronetti G., Amadeo, N., Laborde, M., A kinetic study of ethanol steam reforming using a nickel based catalyst. *Topics in Catalysis* 51 (1-4) (2008b) 39-48.
- Moharana M.K., Peela N.R., Khandekar S., Kunzru D., Distributed hydrogen production from ethanol in a microfuel processor: Issues and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 524–533.
- Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G., Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* 107 (2007) 3952-3991.
- Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A., Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega(1.8)$ for the Lennard-Jones (12-6) potential. *Journal of Chemical Physics* 57 (1972) 1100-1102.
- Olah G.H., Goeppert A., Prakash G.K.S. In *beyond oil and gas: the methanol economy*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (2006).

- Outokumpu (Ed.), Steel grades, properties and global standards, Outokumpu Stainless, Avesta Research Centre, Sweden (2004).
- Perry R.H., Chilton C.H., Chemical Engineering Handbook. New York: McGraw-Hill (1973).
- Piña J., Schbib N.S., Bucalá V., Borio D.O., Influence of the heat-flux profiles on the operation of primary steam reformers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (23) (2001) 5215-5221.
- Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., The properties of Gases and Liquids. México: McGraw-Hill (2001).
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., The Properties of Gases and Liquids. México: McGraw-Hill (1987).
- Rostrup-Nielsen J.R., Christensen T.S., Dybkjaer I. Steam reforming of liquid hydrocarbons. En: Prasada Rao T.S.R., Murali Dhar G. (Eds.), *Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis*. Amsterdam: Elsevier (1998).
- Sahoo D.R., Vajpai S., Patel S., Pant K.K., Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal* 125 (3) (2007) 139-147.
- Scott M., Goeffroy M., Chiu W., Blackford, M.A., Idriss H., Hydrogen production from ethanol over Rh-Pd/CeO₂ catalysts. *Topics in Catalysis* 51 (1-4) (2008) 13-21.
- Simson A., Waterman E., Farrauto R., Castaldi M., Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (1-2) (2009) 58-64.
- Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. Mexico: McGraw Hill (2004).
- Song Ch., Introduction to hydrogen and syngas production and purification technologies. En: Liu K., Song Ch., Subramani V. (Eds.), *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. New Jersey: Wiley & Sons, Inc. (2010).
- Song Ch., Ma X., Desulfurization technologies. En: Liu K., Song Ch., Subramani V. (Eds.), *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. New Jersey: Wiley & Sons, Inc. (2010).
- Soyal-Baltacio F., Aksoylu A.E., Önsan Z.I. Steam reforming of ethanol over Pt-Ni Catalysts. *Catalysis Today* 138 (3-4) (2008) 183-186.

- Subramani V., Sharma P., Zhang L., Liu K. Catalytic Steam Reforming Technology for the production of hydrogen and syngas. En: Liu K., Song Ch., Subramani V. (Eds.), Hydrogen and syngas production and purification technologies. New Jersey: Wiley & Sons, Inc. (2010).
- Tellez C., Menéndez M., Santamaría J., Oxidative dehydrogenation of butane using membrane reactors. *AIChE Journal* 43 (3) (1997) 777-784.
- Torres J.A., Llorca J., Casanovas A., Domínguez M., Salvadó J., Montané D. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts. *Journal of Power Sources* 169 (1) (2007) 158-166.
- Tosti S., Basile A., Chiappetta G., Rizzello C., Violante V. Pd-Ag membrane reactors for water gas shift reaction. *Chemical Engineering Journal* 93 (2003) 23-30.
- Trimm D.L., Önsan Z.I., Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel cell- driven vehicles. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 43 (1-2) (2001) 31-84.
- Vaidya P.D., Rodrigues A.E., Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal* 117 (2006) 39-49.
- Vaidya P.D., Rodrigues A.E., Kinetics of steam reforming of ethanol over a Ru/Al₂O₃ catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (19) (2006b) 6614-6618.
- Valdés T., Iglesias S., Producción de hidrógeno a partir de alcoholes. En: Laborde M.A., González F.R. (Eds.), La energía del hidrógeno. Buenos Aires: CYTED (2010).
- Vargas J.C., Libs S., Roger A.-C., Kiennemann A., Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol. *Catalysis Today* 107-108(2005) 417-425.
- Velu S., Song C., Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming. *Catalysis* 20 (2007) 65-106.
- Wang W., Production of Hydrogen by Steam Reforming of Bioethanol over Copper-Nickel Bimetallic Catalysts. *International Journal Green Energy* 6 (1) (2009) 92-103.
- Wei W., Kulkarni P., Liu K., Integration of H₂/Syngas production technologies with future energy systems. En: Liu K., Song Ch., Subramani V. (Eds.), Hydrogen and syngas production and purification technologies. New Jersey: Wiley & Sons, Inc. (2010).

Wilke C.R., Diffusional properties of multicomponent gases. *Chemical Engineering Progress* 46 (1950) 95-104.

Yang Y., Mac J., Wu F., Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over aNi/ZnO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 877 – 882

**PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTIFICAS INTERNACIONALES
DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS**

Bruschi Y.M., López E., Schbib N.S., Pedernera M.N., Borio D.O.. Theoretical study of the ethanol steam reforming in a parallel channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (19) (2012) 14887–14894.

Anzola A.M., Bruschi Y.M., López E., Schbib N.S., Pedernera M.N., Borio D.O.. Heat Supply and Hydrogen Yield in an Ethanol Microreformer. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (5) (2011) 2698–2705.