



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO DE REACTORES DE CANALES PARALELOS
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE
ETANOL**

Eduardo Miguel Izurieta

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019

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 de la Universidad Nacional del Sur y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas durante el período comprendido entre el 25 de febrero de 2014 y el 1 de febrero de 2019, bajo la dirección del Dr. Eduardo López y la Dra. Marisa N. Pedernera.

Eduardo Miguel Izurieta



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

AGRADECIMIENTOS

Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes.

Sir Isaac Newton

Quiero agradecer particularmente a Eduardo López y Marisa Pedernera por su incesante tarea de directores, sin la cual nada de lo aquí expuesto podría haberse llevado a cabo. Cada palabra, consejo o directiva hoy se ven plasmados en realidades y resultados. La cita de Isaac Newton es dedicada a ustedes.

Agradezco a la Universidad Nacional del Sur y al CONICET por el financiamiento y hospedaje en la Planta Piloto de Ingeniería Química para la realización del presente trabajo de Tesis Doctoral en el marco de estas instituciones de gran prestigio internacional. Sumo en este agradecimiento al jurado de la Tesis por tomarse el tiempo para leer y corregir mi manuscrito.

Quiero agradecer también a Silvana, mi compañera de vida, quien cada día me inspira a ser mejor persona y a seguir progresando a la vez que crecemos y progresamos juntos. Su apoyo constante ha sido mi energía para alcanzar mis metas.

A los grupos de Reactores Químicos y de Tecnología de Partículas, como a mis amigos de los demás grupos de PLAPIQUI, por los grandes momentos vividos durante este tiempo en los que he compartido ayudas mutuas, charlas, mates, almuerzos y cenas con todos ellos. Realmente gracias a todos, sin su apoyo y compañerismo esta Tesis no sería realidad.

A Daniel Borio por su desinteresada ayuda en tareas de simulación durante el inicio de mis estudios y por su aporte de ojo crítico de experto que nunca dudó en colaborar para lograr los resultados aquí expuestos.

A Adriana Brandolín en la dirección de PLAPIQUI, como también a mi grupo de trabajo en particular, a quienes les debo muchísimo por haber recibido su apoyo tanto en lo anímico como en lo laboral durante un momento muy difícil mío y de mi familia en el inicio de mi formación doctoral. Sumo en este agradecimiento a mi familia y a mis amigos y compañeros, tanto del Instituto como externos, que se hicieron presentes y no nos dejaron sentirnos solos.

A Silvana.

*Bendito el hombre que confía en el Señor,
y pone su confianza en él.
Será como un árbol plantado junto al agua,
que extiende sus raíces hacia la corriente;
no teme que llegue el calor,
y sus hojas están siempre verdes.
En época de sequía no se angustia,
y nunca deja de dar fruto.*

Jeremías 17:7-8

RESUMEN

En la presente Tesis Doctoral se analiza el comportamiento de un reactor de placas paralelas para la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. El reactor se diseña para una producción de hidrógeno de 1 kW equivalente. Además, se estudia la integración del sector de producción con el de purificación para obtener una corriente de hidrógeno en las condiciones para alimentar una celda de combustible tipo PEM.

Se presentan los resultados de la simulación del reactor de placas paralelas cargado con monolitos catalíticos, tanto para el reformado de etanol como para su combustión. Se demuestra que el acoplamiento térmico de estas reacciones es factible y que se obtienen niveles de rendimiento a hidrógeno que cumplen con los objetivos impuestos. Además, se incorpora la hipótesis de no adiabaticidad en los modelos estudiados y se demuestra que su omisión conduce a resultados no conservativos.

Se verifica la generación de un punto caliente en el reactor producto de las diferentes velocidades de generación y consumo de calor de las reacciones involucradas. Se proponen alternativas para la reducción de su magnitud, variando las condiciones de operación de la zona de combustión, sin disminuir el rendimiento de la reacción de reformado. Por otra parte, se estudia disminuir su intensidad distribuyendo la alimentación de combustible en diferentes posiciones axiales a lo largo del reactor. Además, esta alternativa permite incrementar el nivel térmico del reactor, con el fin de alcanzar mayores rendimientos a hidrógeno, sin sobrepasar la temperatura máxima preestablecida.

Se reporta el estudio experimental de la reacción de reformado de etanol sobre un catalizador monolítico comercial basado en níquel en las condiciones de reacción necesarias para la operación del reactor de placas paralelas. Se analiza la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Además, se propone un esquema de reacciones que satisface las observaciones experimentales y se ajustan los parámetros cinéticos de la velocidad de las reacciones involucradas en el sistema. Adicionalmente, el catalizador monolítico se ensayó en un reactor de lecho plano a las condiciones operativas y de diseño utilizadas en las simulaciones del reactor de placas paralelas tanto para el reformado de etanol con vapor de agua como para la combustión catalítica de etanol.

Por último, se estudian dos diseños del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro a partir de etanol. En estos se integra el concepto de reactores de placas paralelas junto con los

demás equipos involucrados y se incorpora la expresión cinética ajustada para cuantificar la reacción de reformado de etanol. El primer sistema presenta menor grado de intensificación, pero establece las bases para demostrar una integración térmica factible. Mediante optimización se obtienen las condiciones de máxima eficiencia que son usadas como base del segundo diseño. Esta nueva versión incorpora al proceso general el reactor con acoplamiento térmico de reacciones y muestra un sistema robusto y con mejores eficiencias térmicas que el primer diseño.

ABSTRACT

This Thesis presents results regarding the performance of a parallel-plates reactor for hydrogen production from ethanol steam reforming. The reactor is designed to produce a hydrogen stream equivalent to 1 kW. Moreover, the integration of the production section with the purification section is studied to achieve the adequate conditions to feed a PEM-type fuel cell.

Simulation results are presented for the parallel-plates reactor, which is loaded with catalytic monoliths to conduct both ethanol steam reforming and ethanol combustion. Thermal coupling between these reactions is demonstrated and satisfactory hydrogen yields are achieved, fulfilling the imposed objectives. Non-adiabatic hypothesis is incorporated in the studied models proving that its omission leads to non-conservative results.

Due to the difference in the rates of reforming and combustion reactions, a hot spot is observed near the reactor entrance. Alternatives towards the reduction of the magnitude of the hot spot are proposed while the performance of the reforming reaction is maintained. Furthermore, fuel feed distribution along the axial coordinate was studied. Along with a reduction of the magnitude of the hot spots, this alternative proved interesting as a tool to increase the reactor temperature, improving hydrogen yields while maintaining the thermal level below the maximum allowable.

This work reports on experiences regarding ethanol steam reforming carried out on a nickel-based commercial monolithic catalyst. The operating conditions were selected to match the corresponding in the simulations of the parallel-plates reactor mentioned above. In a first series of experiments, proper levels of activity, selectivity and stability were measured for the catalytic system. In addition, a reactions scheme representing the experimental observations was proposed and kinetic parameters for these reactions were fitted aiming its implementation in the reactor simulation. The monolithic catalyst was also evaluated in a flat-bed reactor under the operative and design conditions tested in the parallel-plates reactor simulations for both ethanol reforming and combustion reactions.

To address the production of ultra-pure hydrogen from ethanol, two different process designs were presented. Here, the studied parallel-plates reactor using the adjusted kinetic expression was integrated along with the other units in the process (heat exchangers, membrane reactor, combustion and separation chambers). The performance of the overall process is described in terms of the hydrogen yield, thermal efficiency, and hydrogen production rate. The

first system exhibits a lower degree of intensification but proved adequate in establishing the bases to demonstrate a feasible thermal integration. Through optimization, maximum thermal efficiency conditions are achieved. These conditions were used as the base towards the modelling of the second design. This improved version incorporates a higher degree of thermal integration in the units devoted to adequation of the process stream and in the reforming reactor itself. The system showed a robust behavior, presenting higher thermal efficiencies than the first design.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción general | 1 |
| 1.1. Actualidad del sistema energético | 1 |
| 1.2. Celdas de combustible | 3 |
| 1.3. Hidrógeno: Características y usos | 6 |
| 1.3.1. Vías para la producción de hidrógeno | 8 |
| 1.3.2. Reformado de etanol | 13 |
| 1.3.3. Purificación de hidrógeno | 17 |
| 1.4. Intensificación de equipos y procesos | 21 |
| 1.4.1. Reactores estructurados | 22 |
| 1.4.2. Reactores de membrana | 24 |
| 1.5. Alcance de la Tesis | 25 |
| 1.6. Organización general de la Tesis | 27 |
| 2. Diseño de un reactor de placas paralelas autotérmico | 29 |
| 2.1. Introducción | 29 |
| 2.2. Marco teórico | 31 |
| 2.2.1. Termodinámica del reformado de etanol con vapor | 31 |
| 2.2.2. Geometría del reactor de placas paralelas | 37 |
| 2.2.3. Descripción del sistema de reacciones | 38 |
| 2.2.4. Modelo matemático | 39 |
| 2.2.5. Implementación | 45 |
| 2.2.6. Evaluación del desempeño del reactor | 45 |
| 2.3. Resultados y discusión | 46 |
| 2.3.1. Caso base | 46 |
| 2.3.2. Influencia de la temperatura de entrada al reactor | 51 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 2.3.3. | Influencia del caudal de la corriente de combustión | 53 |
| 2.3.4. | Evaluación de la dispersión axial de masa y energía | 54 |
| 2.4. | Conclusiones | 55 |
| 3. | Diseño avanzado del reactor de placas paralelas y su periferia | 57 |
| 3.1. | Introducción | 57 |
| 3.2. | Marco teórico | 58 |
| 3.2.1. | Descripción del sistema estudiado | 58 |
| 3.2.2. | Modelo matemático | 60 |
| 3.2.3. | Implementación | 66 |
| 3.2.4. | Evaluación del desempeño del sistema | 66 |
| 3.3. | Resultados y discusión | 67 |
| 3.3.1. | Influencia de la aislación térmica | 67 |
| 3.3.2. | Distribución axial de combustible | 69 |
| 3.3.3. | Integración térmica del sistema completo | 76 |
| 3.3.4. | Influencia de la carga de combustible | 79 |
| 3.3.5. | Influencia de la carga de reformado | 82 |
| 3.4. | Conclusiones | 84 |
| 4. | Estudio experimental del reformado de etanol con vapor de agua | 87 |
| 4.1. | Introducción | 87 |
| 4.2. | Materiales y métodos | 89 |
| 4.2.1. | Caracterización del catalizador | 89 |
| 4.2.2. | Equipamiento utilizado | 91 |
| 4.2.3. | Analítica | 95 |
| 4.2.4. | Modelado cinético y ajuste de parámetros | 99 |
| 4.3. | Resultados y discusión | 101 |
| 4.3.1. | Caracterización del catalizador | 101 |
| 4.3.2. | Ensayos en reacción | 103 |
| 4.3.3. | Estudio de la deposición de carbono | 115 |
| 4.4. | Conclusiones | 117 |
| 5. | Estudio del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro | 119 |
| 5.1. | Introducción | 119 |

| | |
|---|------------|
| 5.2. Marco teórico | 120 |
| 5.2.1. Diseño del proceso | 121 |
| 5.2.2. Modelo matemático | 122 |
| 5.2.3. Implementación | 134 |
| 5.2.4. Evaluación del desempeño del sistema | 135 |
| 5.3. Resultados y discusión | 137 |
| 5.3.1. Caso base de simulación | 137 |
| 5.3.2. Influencia de la carga de reformado | 143 |
| 5.3.3. Influencia de la temperatura de reformado | 145 |
| 5.3.4. Influencia de las condiciones operativas del reactor de membrana | 151 |
| 5.3.5. Optimización del proceso | 156 |
| 5.4. Conclusiones | 160 |
| | |
| 6. Intensificación del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro | 163 |
| 6.1. Introducción | 163 |
| 6.2. Marco Teórico | 165 |
| 6.2.1. Diseño del proceso | 165 |
| 6.2.2. Modelo matemático | 167 |
| 6.2.3. Implementación | 169 |
| 6.2.4. Evaluación del desempeño del sistema | 170 |
| 6.2.5. Mezclado de corrientes laterales | 171 |
| 6.3. Resultados y discusión | 173 |
| 6.3.1. Mezclado de corrientes laterales | 173 |
| 6.3.2. Caso base de simulación | 176 |
| 6.3.3. Influencia de la temperatura de reformado | 182 |
| 6.3.4. Influencia de la carga de reformado | 184 |
| 6.3.5. Aumento de la demanda | 188 |
| 6.4. Conclusiones | 191 |
| | |
| 7. Conclusiones generales | 193 |
| 7.1. Principales resultados | 193 |
| 7.2. Trabajos a futuro | 197 |
| 7.3. Publicaciones extraídas de esta Tesis | 199 |

| | |
|---|------------|
| A. Propiedades fisicoquímicas y coeficientes de transporte | 201 |
| A.1. Ecuación de estado | 201 |
| A.2. Capacidad calorífica | 202 |
| A.3. Variables de estado | 203 |
| A.4. Constantes de equilibrio | 204 |
| A.5. Conductividad térmica | 205 |
| A.6. Viscosidad | 205 |
| A.7. Difusividad | 206 |
| A.8. Coeficientes de transferencia de calor y masa | 208 |
| B. Fotos y planos del reactor de lecho plano | 209 |
| Nomenclatura | 214 |
| Bibliografía | 222 |

Capítulo 1

Introducción general

Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor, de una intensidad de la que el carbón no es capaz.

La Isla Misteriosa (1874), Jules G. Verne

1.1. Actualidad del sistema energético

El uso racional de fuentes de energía renovables ha sido promovido desde hace algunas décadas con el objetivo de resolver los problemas de disponibilidad de energía, de protección medioambiental y de desarrollo regional. El gran impacto que ocasiona el uso de los combustibles fósiles como fuente de energía sobre el planeta, sumado al incremento del precio del petróleo y la dependencia energética del mismo, son factores que aceleran el interés en modificar y diversificar las fuentes de energía (Santilli y Shillady, 1999). Los gobiernos de los países industrializados intentan implementar políticas energéticas que aseguren un suministro de energía menos nocivo para el planeta. Para esto, ya sea desde un punto de vista económico o político, se buscan alternativas a mediano y largo plazo en desarrollos tecnológicos que permitan una reestructuración de los sistemas de energía actuales (Momirlan y Veziroglu, 2005). Un futuro asociado a una energía sostenible es una parte fundamental del actual debate mundial sobre el cambio climático debido a las emisiones de dióxido de carbono, principal gas de efecto invernadero resultante de las actividades humanas (Mills, 2000). En consecuencia, hoy en día se proponen acciones para reducir las emisiones y garantizar el suministro de energía,

las cuales incluyen la reducción y optimización de los procesos que emplean los combustibles fósiles, el desarrollo de tecnologías de captura de CO₂ y la producción de energía alternativas a partir de fuentes renovables.

Las fuentes de gases de efecto invernadero antropogénicas (es decir, producidas por el hombre) son numerosas, siendo una parte muy importante la que corresponde al uso de la energía. En un planeta que se mueve alimentado por los combustibles fósiles (80% del consumo energético mundial), actividades como el transporte, la generación eléctrica, la industria y las prestaciones de confort residenciales contribuyen a la generación de emisiones, lo que desafía a buscar soluciones para reducirlas (Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 2017).

La matriz energética argentina (Fig. 1.1) está dominada actualmente por el uso de combustibles fósiles y presenta dos particularidades: la elevada contribución del gas natural (52%) y la muy baja participación del carbón mineral (~ 2%). A su vez, el petróleo contribuye con aproximadamente un 33%, por lo cual los combustibles fósiles constituyen el 87% del total. La participación de las otras fuentes de energía es mucho menor (materia prima para biodiésel o bioetanol como aceites y polisacáridos 4%, hidráulica 4%, nuclear 3%, y leña y bagazo 2%) (Propato y Verón, 2015).

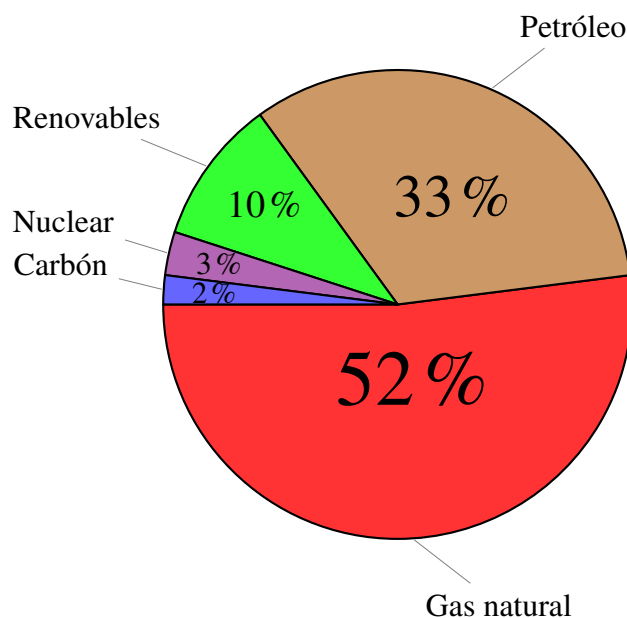


Figura 1.1: Matriz energética de Argentina (Ministerio de Energía y Minería, 2016).

En la búsqueda de una diversificación armoniosa de fuentes de energía renovables para diferentes sectores y a diferentes escalas se señala al hidrógeno como un sustituto natural para los hidrocarburos. El H₂ es un excelente combustible (Dodds *et al.*, 2015), capaz de proporci-

nar más energía por unidad de masa que cualquier otro combustible conocido, entregando 33,3 kWh/kg frente a los 13,9 kWh/kg que provee el gas natural y los 12,4 kWh/kg del petróleo (Asensio, 2007). El hidrógeno es un combustible limpio, ya que su combustión solo produce vapor de agua, evitándose la generación de óxidos de carbono, principales responsables del efecto invernadero. Otro aspecto para recalcar es que el hidrógeno, a diferencia del calor y la electricidad, es un vector energético de gran versatilidad que no solo permite transportar energía, sino también almacenarla de manera eficiente (Llorca Piqué, 2010).

Las pilas de combustible para fuentes de generación de energía tanto móviles como estacionarias son dispositivos altamente eficientes ya que transforman la energía química en energía eléctrica, eliminando el proceso de quemado del combustible, mejorando así los rendimientos energéticos por no contar con la restricción del ciclo de Carnot. Son dispositivos que presentan una contaminación asociada muy baja y, además, por su característica modular, pueden adaptarse fácilmente a diferentes requerimientos. Se espera que las celdas de combustible jueguen un papel importante en el proceso de implementación de fuentes renovables de energía y en la mitigación de algunos de los principales problemas asociados a las fuentes actuales. Una buena proporción de estas celdas requiere una alimentación de hidrógeno como combustible, tal como se detallará en la próxima sección.

1.2. Celdas de combustible

La historia de las pilas de combustible comenzó hace casi dos siglos con los primeros estudios del científico Christian Friedrich Schönbein en Suiza (Schönbein, 1839). Paralelamente, el físico y jurista galés sir William Grove desarrolló en 1839 un nuevo tipo de celda eléctrica, la célula de Grove, utilizando cinc y electrodos de platino expuestos a dos ácidos y separados por un material cerámico poroso, publicando sus resultados en 1843. A lo largo de los años, su desarrollo ha atravesado periodos de olvido debido a las numerosas dificultades técnicas que presentan estos dispositivos en comparación con otros métodos de obtención de electricidad. El tardío desarrollo de la ciencia de los materiales y la falta de búsqueda de fuentes de energía renovables imposibilitaron la comercialización de las celdas de combustible con anterioridad. Por otro lado, la disponibilidad del petróleo y sus derivados para la generación de potencia contribuyó a que no se preste mayor importancia tanto a las bajas eficiencias del motor de combustión interna debidas a las limitaciones del ciclo de Carnot como a las altas tasas de generación de

1. Introducción general

CO₂. Sin embargo, en la actualidad se está avanzando en forma sostenida en el empleo de las celdas de combustible en diversas aplicaciones, tanto portátiles como estacionarias, así como en diversos medios de transporte.

Larminie y Dicks (2003) definen la celda de combustible como un dispositivo electroquímico que transforma la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Por ejemplo, de acuerdo con el esquema presentado en la Fig. 1.2, la celda puede generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión de acuerdo al par de semirreacciones siguientes:

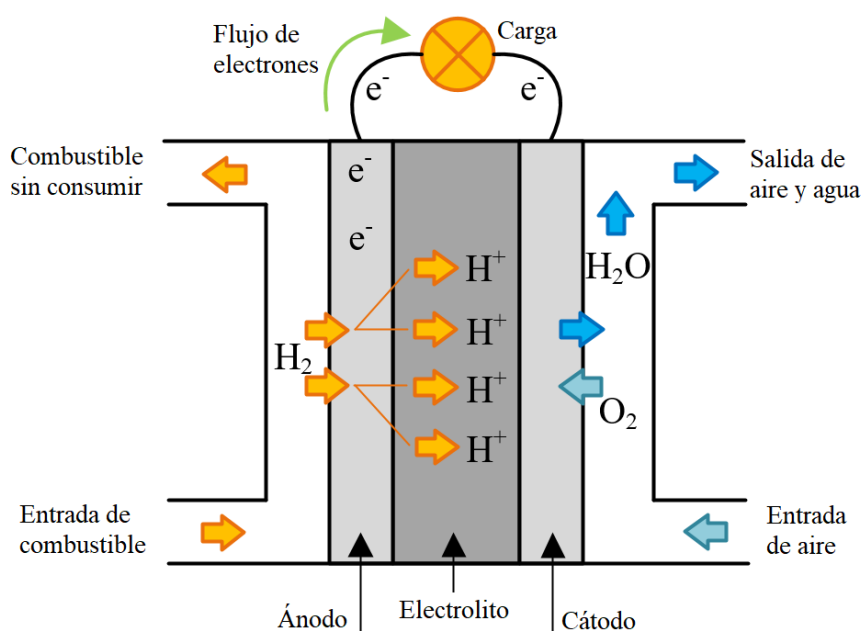


Figura 1.2: Diagrama esquemático de una celda de combustible.

La alimentación de hidrógeno ingresa a la sección anódica de la pila, donde se oxida el H_2 aunque no en su totalidad. Los electrones liberados en la oxidación del H_2 viajan desde el ánodo hasta el cátodo a través de un circuito externo, generando una corriente eléctrica. El hidrógeno sin oxidar suele reciclarse hacia la sección de combustión para generar calor útil. Los protones son transportados a través de un electrolito hacia el cátodo para reaccionar con el oxígeno proveniente usualmente de una corriente de aire. El electrolito actúa simultáneamente como aislante eléctrico, conductor protónico y separador de las reacciones que tienen lugar en

el cátodo respecto a las que tienen lugar en el ánodo.

El uso directo de hidrógeno claramente es el modo preferido para la alimentación de las celdas de combustible. Sin embargo, la ausencia de una red de distribución de H_2 y el riesgo y las dificultades asociadas con su almacenamiento y transporte dificultan una amplia utilización de esta estrategia directa. Como alternativa, la implementación exitosa de las celdas de combustible en el corto plazo puede ser realizada mediante el procesamiento de combustibles líquidos mediante reformado de los mismos *in situ*.

Las celdas de combustible no poseen partes móviles lo cual implica que no pierden energía por fricción, elevando su eficiencia energética. La eficiencia teórica ideal es la relación entre la energía de combustión del hidrógeno y la energía eléctrica que se genera mediante el uso de la pila, es decir, el cociente entre la energía útil generada y la energía térmica almacenada ($\Delta G/\Delta H$). Este valor alcanza el 83% teórico y es algo menor en la operación real, pero aún mayor que si el hidrógeno se utilizara en un motor de combustión. Estas celdas no se agotan como lo haría una batería (no precisan recarga) y producen energía en forma de electricidad y calor en tanto se les provea de combustible (H_2). En la práctica, la corrosión y la degradación de los materiales y componentes de la celda son factores que limitan su vida útil.

Los sistemas de celdas de combustible están siendo actualmente utilizados en un amplio rango de aplicaciones que van desde grandes estaciones centralizadas de potencia, generadores distribuidos que pueden ser utilizados en edificios y residencias de áreas urbanas, y hasta pequeños sistemas localizados en zonas remotas. La inclinación de centrales de potencia hacia la implementación de sistemas de celdas de combustible se debe a la necesidad de mejorar la eficiencia y durabilidad, así como también disminuir las emisiones de dióxido de carbono.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, presentando diferentes ventajas, limitaciones y potenciales aplicaciones. Las celdas de combustible son clasificadas de acuerdo con el electrolito empleado (EG&G Technical Services, 2002). Esto determina los tipos de reacción química que tienen lugar en la celda, los catalizadores requeridos en cada electrodo, el rango de temperatura en el cual la celda puede operar, y el combustible necesario. Esta clasificación identifica celdas de combustible alcalina (AFC), celdas de ácido fosfórico (PAFC), celdas de polímero sólido (SPFC o PEMFC), celdas de carbonato fundido (MCFC), y celdas de óxido sólido (SOFC). En la Tabla 1.1 se resumen las principales características de cada una.

1. Introducción general

| | PEMFC | AFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|----------------------|-----------------------------------|----------|-----------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Electrolito | Membrana de intercambio protónico | KOH | Ácido fosfórico | Carbonatos de Li/Na/K | Óxidos de zirconio con óxido de itrio |
| Temp. operación [°C] | 70–90 | 90–100 | 180–220 | 650–700 | 800–1000 |
| Electrodo | Platino | Níquel | Platino | Níquel | Níquel |
| Eficiencia eléctrica | 40–50 | 40–50 | 40–50 | 50–60 | 50–60 |
| Tolerancia al CO | < 10 ppm | < 10 ppm | < 0,5 % | combustible | combustible |

Tabla 1.1: Clasificación de las celdas de combustible (Song, 2002).

Mientras las celdas de combustible de altas temperaturas MCFC y SOFC están siendo aplicadas para centrales de potencia, las celdas PEM predominan entre los generadores de potencia más pequeños como los de unidades residenciales y para aplicaciones móviles (por ejemplo, automóviles). La baja temperatura de operación de las celdas PEM implica el uso de materiales más económicos en su manufactura, simplicidad en la operación y procedimientos de arranque más rápidos, característica de suma importancia en aplicaciones móviles.

Si bien las PEMFC trabajan de modo ideal con alimentaciones de hidrógeno puro como combustible, son capaces de procesar corrientes provenientes de una mezcla gaseosa rica en este compuesto con una leve disminución en su rendimiento (por ejemplo, gas de reformado, que puede ser generado a partir de varios combustibles primarios). Sin embargo, las PEMFC utilizan platino como electrocatalizador del ánodo el cual se envenena fácilmente a bajas temperaturas por monóxido de carbono (reversiblemente) y por azufre (irreversiblemente), así como otras especies químicas tales como el amoníaco. Si el gas rico en hidrógeno alimentado a la celda proviene del reformado de combustibles debe estar libre de estas especies contaminantes.

1.3. Hidrógeno: Características y usos

El hidrógeno es un gas biatómico, incoloro, inodoro y no tóxico. El átomo de hidrógeno es el más liviano existente (casi 15 veces más liviano que el aire) y se encuentra presente en el 75 % de la materia del universo. No se encuentra puro en la Tierra ya que, dado su poco peso, no logra ser capturado por la gravedad de nuestro planeta. Sin embargo, es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre en estado combinado debido a que está presente en el agua, la biomasa y los hidrocarburos.

Históricamente se habló del hidrógeno como una fuente potencial de explosiones e incen-

dios altamente severos. La realidad indica que este gas no es más peligroso que otros combustibles tradicionales (Llorca Piqué, 2010). Un 4,1 % en volumen de hidrógeno en aire lo convierte en inflamable, mientras que el gas natural es inflamable desde los 5,3 %, pero la nafta lo es desde el 1,0 %. Además, la temperatura de autoignición del hidrógeno es de unos 520 °C mientras que para la nafta es de 240 °C. El hidrógeno es explosivo desde un 13 % en aire, valor muy superior al del gas natural (6,3 %) y al de la nafta (1,1 %). Por otra parte, la explosión del hidrógeno es mucho menos intensa: el hidrógeno produce 2 kT/m³, mientras que el gas natural produce 7 kT/m³ y la nafta 44 kT/m³. Si a esto se suma el hecho de que la difusión de hidrógeno en aire es mucho más rápida que la de los demás combustibles, resulta más difícil que se forme acumulación de H₂ en aire por un escape en espacios abiertos. Sin embargo, cabe destacar que la misma facilidad del H₂ para difundir lo convierte en un compuesto mucho más difícil de almacenar en fase gas, requiriendo sistemas más herméticos para evitar su fuga y, por lo tanto, implicando un mayor desarrollo tecnológico y mayores costos.

El hidrógeno puede utilizarse para fines energéticos o bien como reactivo en procesos industriales. Sin embargo, una de las propiedades más destacables es su capacidad como portador de energía. Cada año se producen alrededor del mundo casi 50 millones de toneladas de hidrógeno molecular (H₂) y la mayor parte de la producción se consume dentro del mismo proceso donde se genera (Laborde y Rubiera González, 2010). De esta producción, el 96 % es obtenido a partir de combustibles fósiles, en particular de gas natural (Ewan y Allen, 2005). Tal como se presenta en la Figura 1.3, el 72 % de la producción mundial de hidrógeno se destina a la industria química y petroquímica, de los cuales la mayor parte se utiliza para la generación de fertilizantes basados en amoníaco, aunque también se utiliza para producir metanol, agua oxigenada, hidrogenación de aceites, hidrogenación de compuestos en los procesos de refinación y para la refrigeración de motores y generadores, entre otros. Solo una mínima parte de la producción de hidrógeno se utiliza para la generación de energía.

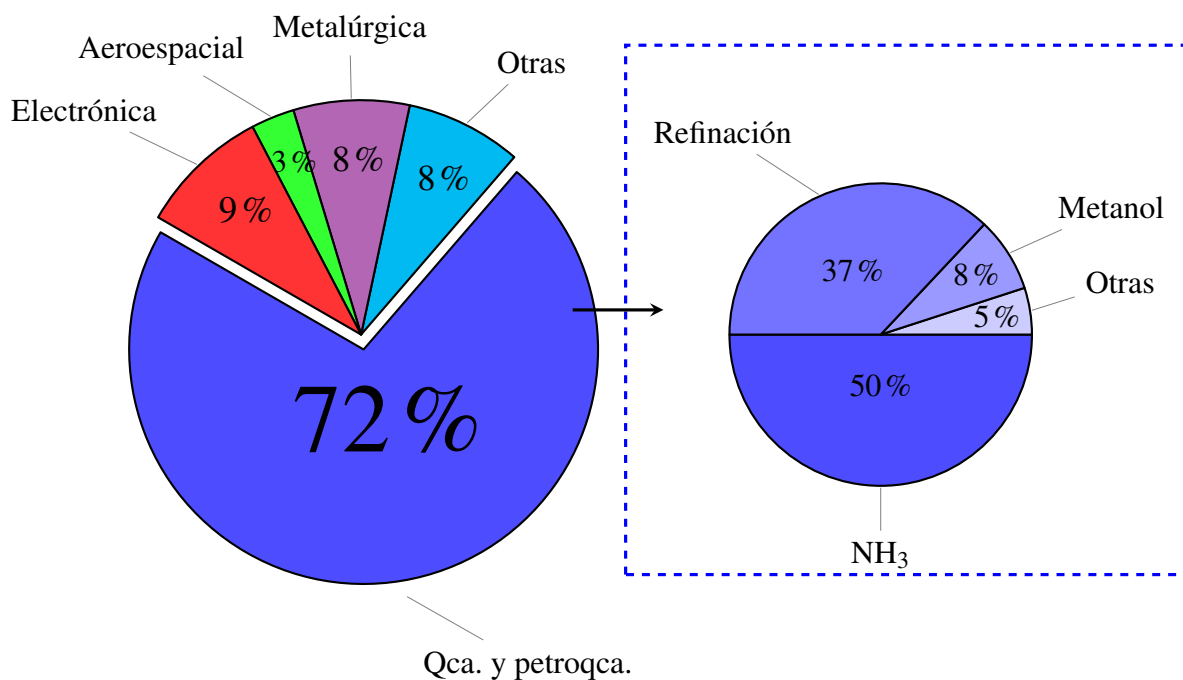


Figura 1.3: Uso de la producción de hidrógeno global (Laborde y Rubiera González, 2010).

1.3.1. Vías para la producción de hidrógeno

Como se ha mencionado, las celdas de combustible de baja temperatura requieren una alimentación de hidrógeno para su operación. El hidrógeno puede obtenerse a partir de fuentes renovables (eólica, solar, biomasa, etc.) y no renovables (combustibles fósiles, energía nuclear) mediante diversos métodos, siendo los procesos de reformado y la electrólisis del agua los más comunes. Se debe asegurar la suficiente pureza del H₂ obtenido para evitar el envenenamiento del catalizador del ánodo de la celda, como también se debe lograr una integración energética adecuada procurando un consumo de energía externa mínimo. Dentro de las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno reseñadas en la literatura, resulta interesante en el marco de esta Tesis discutir brevemente las alternativas siguientes:

Reformado de hidrocarburos con vapor

El reformado de hidrocarburos con vapor de agua es uno de los procesos más importantes para la producción de gas de síntesis, una mezcla de H_2 , CO y CO_2 en diferentes proporciones dependiendo del proceso de producción del que provenga (Rostrup-Nielsen, 2000). El gas natural es la principal materia prima si se busca conseguir una corriente rica en hidrógeno debido a que el CH_4 presenta la mayor relación H/C de todos los hidrocarburos, con lo cual se minimiza la formación de óxidos de carbono. De todas maneras, también se logra obtener hidrógeno y gas de síntesis a partir de otras sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, alcoholes o biomasa). El sistema de reacciones en el reformado con vapor de agua del gas natural y otros hidrocarburos es globalmente endotérmico y se basa principalmente en las siguientes reacciones:



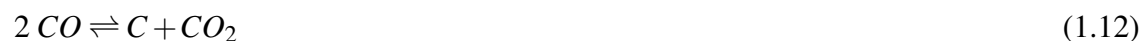
Además, dependiendo de la escala de producción y del objetivo de síntesis para el que se produce la mezcla gaseosa, puede utilizarse el reformado autotérmico, el cual incorpora la oxidación de parte del metano con oxígeno proveniente, generalmente, del aire:



Por otra parte, el gas de síntesis puede producirse en ausencia de vapor a través de la oxidación parcial de metano. Este es un proceso exotérmico sin requerimiento de energía externa. Sin embargo, se desarrolla a altas temperaturas y el control del grado de avance de la combustión resulta complejo. Además, provee menores cantidades de hidrógeno que el reformado con vapor de agua. Por esto, solo se lo utiliza bajo circunstancias geográficas y/o económicas especiales. La reacción de oxidación parcial se describe a continuación:



La formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador es común y suele incluirse junto al esquema de reacciones involucrado en el reformado con vapor:



En corrientes con alto contenido de hidrocarburos superiores se utilizan reactores pre-reformadores para evitar la formación de coque. Así es posible aprovechar la rápida descomposición de estos compuestos y la alta flexibilidad en la composición de la corriente, optimizando la utilización de vapor e incrementando la eficiencia de la producción (Gupta, 2008).

En la industria, las reacciones de reformado de hidrocarburos se realizan habitualmente en reactores catalíticos multitubulares a temperaturas entre 800 y 950 °C. Los tubos son dispuestos en un horno con una sección radiante que incluye quemadores y una sección convectiva para la recuperación de calor. En estos hornos, alrededor del 50 % del calor producido por la combustión se transfiere a los tubos. La otra mitad del calor se recupera en etapas de precalentamiento y producción de vapor. El proceso de reformado presenta serias limitaciones a la transferencia de calor, debido a la alta endotermicidad de la reacción. Por lo tanto, para asegurar un buen rendimiento del reactor, se realizan grandes esfuerzos para optimizar el flujo de calor a través de la pared de los tubos, el espesor del tubo, la carga de catalizador, etc.

Si bien estos procesos de producción de hidrógeno utilizando hidrocarburos se han desarrollado históricamente a partir de fuentes fósiles (es decir, pozos de gas/petróleo), se han reportado últimamente procesos similares provenientes de recursos renovables. Entre ellos se destaca el uso de biogás o biometano (biogás purificado) (Braga *et al.*, 2013). Como se ha mencionado, el reformado con vapor de hidrocarburos (por ejemplo, metano) se realiza a altas temperaturas y esto ha sido señalado como un inconveniente al aplicarse a sistemas de generación de energía eléctrica en celdas PEM ya que estas operan a temperaturas mucho más bajas. Este hecho tiende a hacer complejo el diseño del proceso global.

Producción de hidrógeno por electrólisis

Este tipo de proceso se basa en la utilización de una fuente eléctrica para la formación de hidrógeno de alta pureza a partir de la descomposición de la molécula de agua como única materia prima. Aproximadamente el 5% del hidrógeno producido en el mundo se genera a través de la electrólisis de disoluciones acuosas. La mayor parte de este hidrógeno se obtiene como subproducto cuando se lleva a cabo la electrólisis de las disoluciones del cloruro de sodio.

En la práctica, la electrólisis puede llegar a consumir por lo menos 50 kWh/kg_{H₂}, con un adicional de unos 15 kWh/kg_{H₂} si el hidrógeno se comprime, por ejemplo, para su uso en automóviles. Además del costo de la energía invertida en el proceso (el cual se trata de disminuir a través del uso de energías renovables como fotovoltaica, eólica, hidroeléctrica, geotérmica, etc.), otro de los inconvenientes a enfrentar en los procesos de electrólisis es la descomposición gradual que sufren los electrodos (Barbir, 2005).

Hidrógeno mediante vías biológicas

Como se ha señalado, actualmente el hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, la tendencia creciente a reemplazarlos por fuentes de energía renovables ha conducido al estudio de procesos biológicos y el uso de microorganismos en la generación de hidrógeno. Es importante puntualizar que estos estudios se hallan en sus primeras etapas y, si bien en principio resultan prometedores, las velocidades de producción de hidrógeno obtenidas son aún de órdenes de magnitud inferiores a las requeridas para considerar estas tecnologías como comercialmente viables.

Se presentan a continuación algunas de las rutas biológicas para la producción de hidrógeno (Gómez Barrios, 2010):

- **Biofotólisis de agua mediante algas:** Este proceso involucra la absorción de luz mediante dos sistemas que descomponen el agua junto a la generación de oxígeno y la reducción de dióxido de carbono. La producción es adaptada para prevenir la excesiva formación de biomasa. En las microalgas la presencia de hidrogenasas permite la generación de hidrógeno en ciertas condiciones de anaerobiosis (Vijayaraghavan y Soom, 2006).
- **Fotodescomposición de compuestos orgánicos:** Algunas bacterias foto-heterotróficas son capaces de convertir ácidos orgánicos a hidrógeno y dióxido de carbono bajo condiciones anaeróbicas y en presencia de luz.
- **Fermentación de compuestos orgánicos:** La fermentación se realiza a partir de compues-

tos orgánicos en ausencia de luz. Estos procesos ofrecen facilidades para mantener una producción continua de gas (Valdez-Vazquez *et al.*, 2005). Los compuestos orgánicos pueden provenir de residuos de sistemas productivos, por lo que puede utilizarse este proceso como valorización de dichos desperdicios.

- **Electrólisis biocatalítica:** En el proceso de electrólisis biocatalítica se utilizan microorganismos electro-activos capaces de convertir, mediante la aplicación de corriente eléctrica, la materia orgánica biodegradable en hidrógeno de alta pureza sin necesidad de tratamientos de purificación posteriores (Kapdan y Kargi, 2006).

Producción de hidrógeno a partir de alcoholes

La producción indirecta de hidrógeno a partir de biomasa posee uno de los mayores potenciales para la generación de este combustible ya que se pueden obtener productos intermedios líquidos, más fáciles de transportar y almacenar que el hidrógeno, generándolo a demanda y con significativas reducciones en los costos. Los principales bioalcoholes utilizados son los siguientes:

- **Metanol:** Considerando que la gasificación de biomasa da lugar a gas de síntesis, puede aplicarse el proceso de producción de metanol tradicional para la generación del llamado biometanol. A partir de este combustible líquido puede producirse hidrógeno por reformado con vapor de agua, craqueo, oxidación parcial o reformado oxidativo y/o autotérmico. El reformado de metanol es la alternativa al reformado de gas natural más estudiada ya que este compuesto presenta una alta relación H/C y se reforma a bajas temperaturas (~ 300 °C). A pesar de esto, esta tecnología aún no está implementada comercialmente. Las principales ventajas del metanol están relacionadas con su elevada densidad energética, estabilidad química y biodegradabilidad. Además, presenta un bajo punto de ebullición y la mezcla metanol/agua presenta un bajo punto de congelamiento, lo que permite el arranque en condiciones de bajas temperaturas. Sin embargo, el metanol es altamente tóxico y debe ser manipulado con precaución. A pesar de que su reformado es más sencillo que otras alternativas, el hecho de que el biometanol provenga de gas de síntesis (de gasificación de biomasa) para volver a ser convertido en hidrógeno por reformado hace que todo el ciclo deba optimizarse muy bien para que resulte económicamente atractivo.

- Etanol: El etanol es otra fuente interesante para la producción de hidrógeno debido a que también presenta una alta relación H/C. Este alcohol es de muy baja toxicidad, de fácil transporte y alta densidad energética (Gardemann *et al.*, 2014). Su producción por fermentación es un proceso industrial establecido hace décadas. Se produce con una alta cantidad de agua que no debe ser removida como en el caso de su uso para motores de combustión interna. La presencia de enlaces C – C en la estructura molecular hace que se requieran mayores temperaturas para su reformado que para el caso del metanol, y dicha ruptura genera una mayor probabilidad de formación de coque y posibilita un mayor número de reacciones con compuestos intermediarios. En la próxima sección se discute esta alternativa en mayor profundidad.
- Glicerol: El glicerol se genera en grandes cantidades como subproducto de la producción de biodiesel. Presenta baja volatilidad y sus vapores poseen baja toxicidad. Los principales medios para la producción de hidrógeno son el reformado con vapor o el reformado oxidativo. Sin embargo, presenta limitaciones del tipo termodinámicas, ya que se debe trabajar a muy altas relaciones agua/glicerol y temperaturas para obtener buenos rendimientos en la reacción. Por otro lado, generalmente la implementación práctica presenta dificultades relacionadas con altos niveles de deposiciones carbonosas en el catalizador.

1.3.2. Reformado de etanol

Tal como se mencionó, el etanol puede constituir una fuente renovable de buena disponibilidad y costo razonable para la generación de hidrógeno y gas de síntesis. Una alternativa sustentable plantea la utilización de bioetanol, el cual puede obtenerse a partir de recursos renovables (biomasa y residuos orgánicos). El bioetanol de primera generación se obtiene en un proceso industrial maduro por fermentación de cereales, caña de azúcar o remolacha, entre otros (Hernández y Kafarov, 2009; Zabed *et al.*, 2017). El bioetanol de segunda generación puede obtenerse a partir de biomasa lignocelulósica o también a partir de los llamados cultivos energéticos (no aptos para alimentación y cultivados generalmente en tierras marginales, inadecuadas para otros fines). Estos desarrollos de segunda generación son mucho más atractivos que los de primera generación en términos de aspectos medioambientales, éticos y de salud humana (Wiloso *et al.*, 2012). Por otra parte, como se representa en la Figura 1.4, el reformado de bioetanol implicaría un ciclo casi cerrado de dióxido de carbono ya que el CO₂ liberado es de proporciones similares al consumido previamente en el crecimiento de la biomasa (Vaidya

y Rodrigues, 2006). De esta manera, su introducción como vector energético podría reducir las emisiones actuales de CO₂ hasta en un 30% (Manzolini y Tosti, 2008).

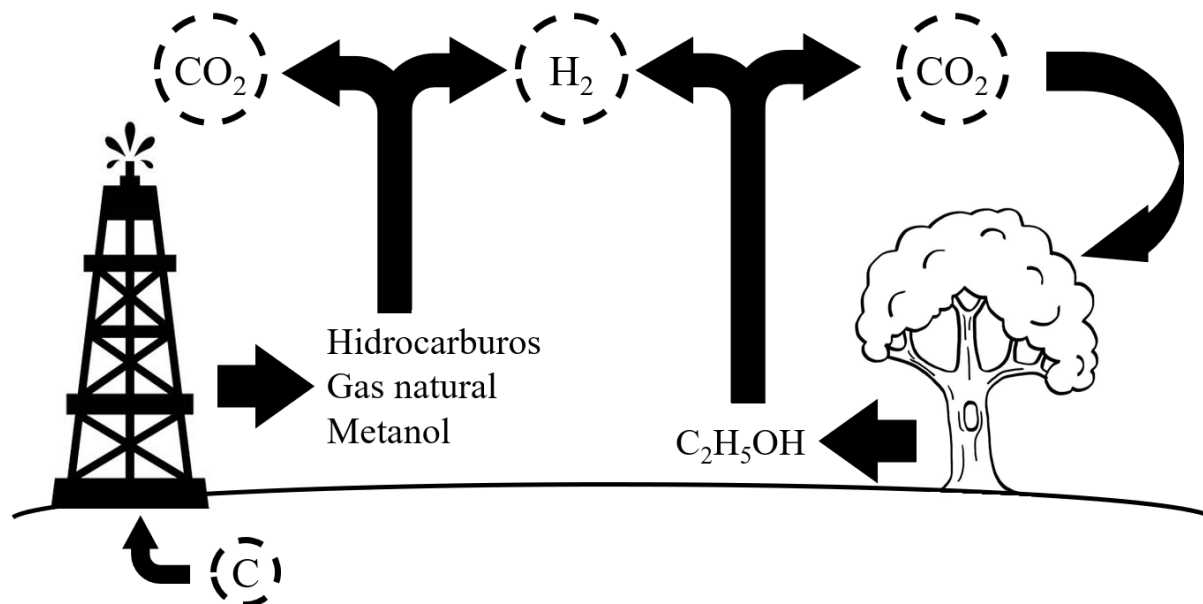


Figura 1.4: Ciclo del carbono en el reformado de etanol comparado con el correspondiente al de los hidrocarburos fósiles. Adaptación de Laborde et al. (2006).

El reformado catalítico de etanol con vapor de agua se puede considerar una ruta promisoría para la producción de hidrógeno/gas de síntesis con miras a la disminución del uso de fuentes no renovables como el gas natural. Globalmente, la reacción se representa según la siguiente ecuación:



La reacción global indica una producción máxima de 6 moles de H₂ por mol de etanol alimentado. El desempeño del reformado de etanol con vapor de agua ha sido analizado recientemente por diversos autores utilizando una amplia gama de catalizadores. De acuerdo con la revisión realizada por Contreras *et al.* (2014), los catalizadores con metales nobles tales como Rh, Ru, Pd, Pt o Ir presentan las más altas selectividades a hidrógeno. Si bien el Rh aparece como el más activo y selectivo entre los metales nobles, el Pt aparece como una opción importante por su actividad catalítica en la reacción de WGS, lo cual favorece la remoción de CO.

1. Introducción general

Por otra parte, entre los catalizadores basados en metales no nobles se destacan el Ni, Co y Cu, entre los cuales el Ni presenta la mayor actividad y selectividad. Entre los soportes habituales se incluyen CeO_2 , ZnO , MgO , Al_2O_3 , zeolitas-Y, TiO_2 , SiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e hidrotalcitas. Dependiendo del catalizador empleado se pueden verificar diferentes mecanismos de reacción para el reformado de etanol con vapor de agua. La Fig. 1.5 presenta algunas de estas reacciones (Haryanto *et al.*, 2005).

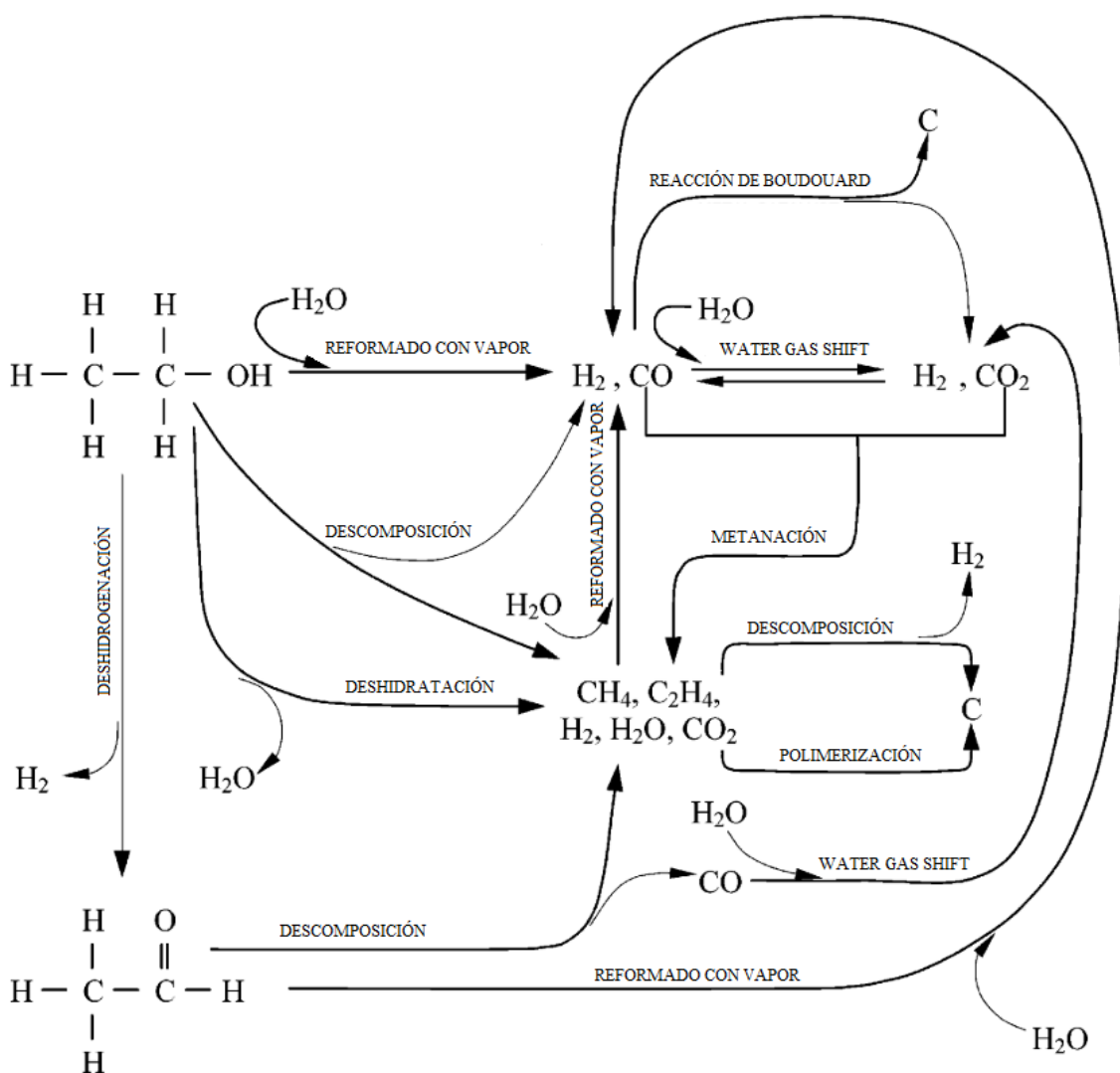


Figura 1.5: Rutas involucradas en el reformado de etanol con vapor de agua sobre catalizadores metálicos. Adaptación de Haryanto *et al.* (2005).

Como se aprecia en la Fig. 1.5, se han propuesto diferentes caminos de reacción que conducen a diversos productos finales y/o intermediarios (dependiendo del tipo de catalizador utilizado y las condiciones operativas). De acuerdo con este esquema, las siguientes reacciones podrían estar involucradas en el reformado de etanol con vapor de agua:



Por otro lado, es importante puntualizar ciertos inconvenientes relacionados con la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Uno de ellos es que muchas de las reacciones involucradas proceden limitadas por el equilibrio químico (Mas *et al.*, 2006), hecho que impone fuertes restricciones en el rendimiento a hidrógeno máximo alcanzable. Por otra parte, la alta endotermicidad global del proceso implica la operación a elevadas temperaturas. Esto determina la necesidad de conseguir una alta capacidad de transferencia de calor al reformador para no perder eficiencia térmica, tarea que se dificulta en sistemas de pequeña escala.

1.3.3. Purificación de hidrógeno

La corriente de gas de síntesis que se obtiene como producto del reactor reformador (por ejemplo, del reformado de etanol con vapor de agua) presenta una alta concentración de CO, la cual debe disminuirse en mayor o menor medida para poder alimentar una celda de combustible (véase Tabla 1.1). La purificación del hidrógeno (es decir, la eliminación del CO) suele llevarse a cabo en un equipo (o un conjunto de ellos) aguas abajo del reformador, tal como se presenta en la Figura 1.6.

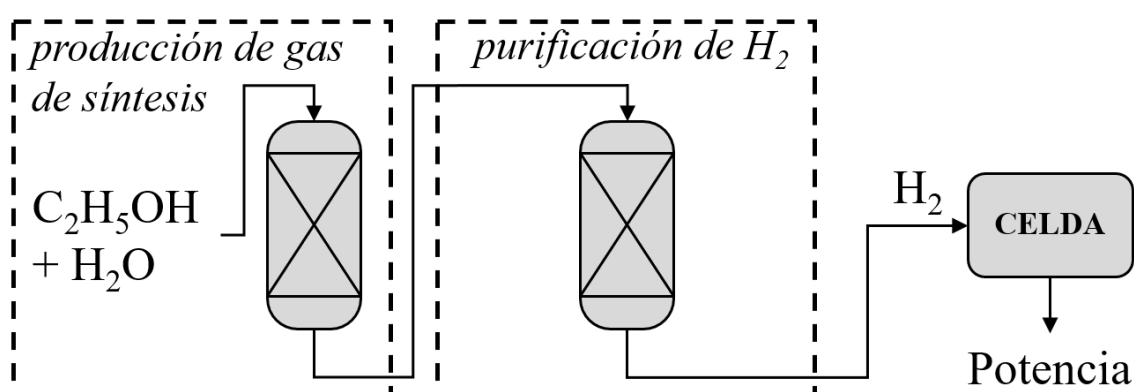


Figura 1.6: Esquema simplificado del proceso de producción de hidrógeno a partir de etanol para celdas de combustible.

Reacción de desplazamiento de gas de agua

Tradicionalmente, el primer paso para la eliminación del CO de la corriente rica en hidrógeno proveniente del reformador es la reacción de desplazamiento de gas de agua (*water gas shift*, WGS), la cual convierte el monóxido de carbono junto con agua en dióxido de carbono e hidrógeno:



La reacción de WGS es levemente exotérmica y limitada por el equilibrio químico. Suele trabajarse en dos etapas, la primera a alta temperatura, típicamente 350 – 500 °C, habitualmente con un catalizador de Fe/Cr/Cu mientras que la segunda opera entre 150 – 280 °C, con un catalizador de Cu/Zn/Al. Estos dos reactores de WGS consiguen disminuir la concentración de monóxido de carbono a aproximadamente 0,3% en volumen. Estos niveles de CO, sin embargo,

no son admisibles aún para una celda de baja tolerancia al CO como las del tipo PEM y se hace necesaria una purificación posterior hasta alcanzar menos de 10 – 20 ppm de CO.

Oxidación preferencial de monóxido de carbono

La oxidación preferencial de CO (CO-PrOx) es una de las tecnologías utilizadas para alcanzar los niveles de monóxido de carbono necesarios para el ingreso a la celda de combustible PEM (<10 – 20 ppm de CO), previo intercambio de calor intermedio que permite condensar el vapor en exceso y bajar la temperatura hasta la requerida por la reacción. La salida del reactor de WGS de baja temperatura se encuentra normalmente entre 180 y 280 °C, mientras que la corriente de hidrógeno de ingreso a la celda PEM debe tener una temperatura de alrededor de 80–100 °C, por lo que se busca que el reactor de oxidación preferencial opere en este rango para evitar la excesiva incorporación de intercambiadores de calor. El catalizador que se seleccione debe ser activo y selectivo en las temperaturas deseadas, y debe evitar la WGS reversa.

Se promueve aquí la oxidación de CO con aire, en competencia con la oxidación de hidrógeno, la cual debe ser evitada o al menos minimizada. Las reacciones que proceden en esta etapa son las siguientes:



Se deben alimentar cantidades controladas de O₂ al reactor para llevar a cabo la reacción de CO-PrOx (Ec. 1.29) hasta muy altas conversiones de CO. Se requiere, por lo tanto, un catalizador altamente selectivo hacia la reacción deseada, que minimice el avance de la combustión de hidrógeno (Ec. 1.30) para evitar pérdidas de producto y aumentos indeseados en la temperatura del reactor. Tradicionalmente se ha trabajado esta reacción sobre metales nobles, principalmente platino, soportados sobre alúmina, aunque se sigue investigando acerca de la adición de promotores o el uso de soportes reducibles y el remplazo del platino por otros metales.

Se consiguen altas selectividades a CO₂ siempre que el CO esté presente en la mezcla en cierta proporción (más de 200 ppm). En la zona de salida del reactor, en cambio, el CO tiende a su agotamiento y la selectividad se deteriora, lo que conduce a pérdidas de producto (H₂) e impide un adecuado control de la temperatura de reacción. En consecuencia, el diseño del reactor de CO-PrOx se ha vuelto un desafío importante, no del todo resuelto.

Metanación de monóxido de carbono

La reacción de metanación de CO es una alternativa factible para la purificación de la corriente de ingreso a la celda de combustible ya que el CH₄ no envenena los electrocatalizadores del ánodo. Esta reacción es reversible y exotérmica y procede según:



En los casos donde el contenido de CO es muy bajo (por ejemplo, la salida del reactor de WGS de baja temperatura), el consumo de hidrógeno en términos absolutos sería tolerable. Además, cuenta con la ventaja de que no se introduce ningún gas a la mezcla de reacción (a diferencia de la reacción de CO-PrOX). Sin embargo, si en la alimentación, además de CO existe CO₂, puede ocurrir también la reacción de metanación de CO₂, la cual implica un consumo aun mayor de hidrógeno:



Este es el caso del efluente del reformado de etanol con vapor de agua o de la reacción de WGS. En esos casos, previo a la metanación debe producirse una etapa de separación del CO₂ de la mezcla reactiva (por ejemplo, a través de la absorción con aminas).

Un requisito indispensable del catalizador de metanación es que debe inhibir la reacción de WGS reversa. En general, los metales de transición (Co, Ni, Ru, Rh) son buenos catalizadores para la metanación de CO, y no así el Pt, el cual cataliza también la WGS reversa.

Adsorción por oscilación de presión (PSA)

La tecnología PSA (*pressure swing adsorption*) permite obtener hidrógeno con una pureza superior al 99,999%, con un contenido de CO menor a 10 ppm y, por lo tanto, apto para su uso en cualquier tipo de celda de combustible. El proceso se basa en la capacidad de ciertos materiales como el carbón activado, los tamices moleculares y las zeolitas para adsorber (y desorber) ciertos gases selectivamente a alta (y a baja) presión, respectivamente.

El proceso típico consiste en una operación cíclica de la presión del sistema a temperatura ambiente, donde en una serie de lechos se produce la adsorción de las impurezas (por ejemplo, CO), y en otra serie de lechos se produce su desorción. A pesar de ser una opera-

ción intrínsecamente discontinua, con una disposición de múltiples lechos se logra alcanzar la operación continua. Usualmente se emplean entre 4 y 16 lechos con una frecuencia de 0,05–0,5 ciclos/minuto. Cabe resaltar que la purificación de hidrógeno mediante esta tecnología es costosa y solo se rentabiliza en producciones a gran escala.

Separación de hidrógeno a través de membranas

Una membrana puede definirse como una interfase que separa dos zonas y/o actúa como barrera activa o pasiva para el transporte de materia a través de la misma gracias a una fuerza impulsora. La corriente que abandona el módulo de membrana luego de haber atravesado la membrana recibe el nombre de permeado, mientras que la corriente que es rechazada por la membrana recibe el nombre de retenido. La separación de hidrógeno mediante el uso de membranas permite obtener una corriente de alta pureza como para ser alimentada a una celda de combustible tipo PEM.

Las membranas sintéticas se dividen en dos tipos: orgánicas (fabricadas con polímeros) e inorgánicas (realizadas con alúmina, metales, etc.). Las principales ventajas de las membranas inorgánicas frente a las poliméricas son su estabilidad térmica y química, su resistencia a grandes diferencias de presión y su carácter inerte a la degradación microbiológica. Dentro de las membranas inorgánicas podemos mencionar: las membranas densas, las zeolíticas y las membranas inorgánicas basadas en sol gel. Las membranas densas ofrecen altas selectividades a gases específicos pero bajas permeabilidades, entre las densas metálicas puede citarse las aleaciones de Pd (selectivas a H₂) o plata (selectivas a O₂). Una alternativa para aumentar el flujo consiste en utilizar membranas compuestas. En ellas, un sustrato de alta porosidad con baja resistencia al flujo y estabilidad mecánica (alúmina, sílice, carbón, zeolita) se recubre de una delgada capa metálica, que es la que proporciona la selectividad (Gallucci *et al.*, 2011).

Las membranas densas metálicas son el tipo de membrana más ampliamente utilizado para la separación del H₂ de mezclas de gases. El Pd y sus aleaciones son los materiales dominantes para la preparación de estas membranas debido a la alta solubilidad y permeabilidad del H₂. Desafortunadamente, su manufactura resulta costosa dada la baja disponibilidad del Pd en la naturaleza.

1.4. Intensificación de equipos y procesos

La intensificación de los procesos (IP) es una de las principales estrategias de Ingeniería Química para hacer frente a las demandas cada vez mayores de diseñar y operar un proceso químico tan eficiente y sustentablemente como sea posible. Los pioneros en el tema (Rams-haw, 1995) definieron la IP como una estrategia para reducir drásticamente el tamaño de una planta química para alcanzar un determinado objetivo de producción. Sin embargo, los requerimientos actuales de procesos sustentables y competitivos han llevado a una ampliación de los conceptos de la IP (Dautzenberg y Mukherjee, 2001; Lutze *et al.*, 2010; Utikar y Ranade, 2017). Se han propuesto distintas definiciones, sin embargo, la interpretación formulada por Stankiewicz y Moulijn (2000), ha sido ampliamente aceptada: *“la IP consiste en el desarrollo de equipos y técnicas novedosas que conduzcan a tecnologías limpias, más eficientes energéticamente y con equipamiento substancialmente más pequeño”*. Siguiendo estos lineamientos, la intensificación de procesos y el desarrollo de nuevas aplicaciones requieren una mejora significativa en el diseño y el desempeño de las unidades de reacción. Los reactores multifuncionales se vislumbran como una alternativa interesante en la búsqueda de alcanzar la intensificación de procesos a través de la integración de la reacción química con otros tipos de operaciones unitarias en una única unidad. Los reactores estructurados y de membrana, son alternativas prometedoras para lograr la multifuncionalidad en reactores.

Los reactores catalíticos estructurados de canales paralelos con intercambio de calor entre secciones contiguas ofrecen elevadas relaciones área/volumen y muy altos coeficientes de transferencia de calor (Hayes y Kolaczowski, 1998) lográndose unidades compactas con una eficiente integración reacción/transferencia de calor. Además, el carácter modular de estos diseños hace particularmente simple el escalado del reactor.

Por otro lado, los reactores de membrana son unidades que permiten combinar el efecto catalítico dado por el catalizador y el efecto de separación aportado por la membrana. La integración de estos tipos de unidades ofrece ventajas no sólo en términos de simplificación del equipamiento, sino que también introduce mejoras en la selectividad y producción del reactor (Adrover *et al.*, 2007), impactando además sobre el desempeño del proceso global en el cual están insertos.

1.4.1. Reactores estructurados

Los reactores catalíticos estructurados ofrecen una forma interesante de aproximación a la IP. En estos reactores el fluido circula por canales de geometría definida y el catalizador se encuentra generalmente depositado sobre estructuras dispuestas dentro de los canales o directamente sobre la pared misma de los canales. En este caso, la multifuncionalidad se consigue integrando la reacción química con propiedades de transporte en la interfase mejoradas. 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 en el recubrimiento (*washcoat*) depositado en la estructura.

El tipo de reactor estructurado industrialmente más establecido lo constituyen los reactores monolíticos o monolitos (Cybulski y Moulijn, 2006). La estructura interna de los monolitos puede ser de material cerámico o metálico. Consiste en un cierto número de pasajes en paralelo a través de los cuales el reactivo fluye y reacciona sobre el catalizador impregnado en las paredes del canal. En general, estas paredes no son permeables a las especies que circulan por los canales. La estructura tipo monolito ofrece ciertas ventajas interesantes a la hora de diseñar un reactor (Hayes y Kolaczowski, 1998; Saber *et al.*, 2010):

- El monolito posee una alta área frontal abierta, lo que brinda 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.
- Si la corriente tuviese material particulado más pequeño que el tamaño del canal, este atraviesa fácilmente el reactor.
- La uniformidad de la matriz de canales evita que se formen desvíos en el flujo por *bypass*.
- Permiten un fácil escalado del reactor, sin cambiar las condiciones de flujo.

Con respecto a la uniformidad del flujo entre los distintos canales, este hecho será real siempre y cuando se distribuya apropiadamente la corriente en cada pasaje, ya que la baja caída de presión puede contribuir negativamente en este aspecto. A diferencia de lo que sucede en los lechos empacados, el monolito no puede redistribuir el flujo no uniforme una vez que este ingresa al reactor (paredes no permeables), efecto que generalmente aparece en las entradas a los reactores debido al gran cambio en los diámetros entre la línea y el equipo (Cybulski y Moulijn, 2006). Dependiendo de los requerimientos del diseño, los monolitos pueden tener geometrías muy variadas de uno a otro, tanto en la forma como en el tamaño de los canales.

Algunos tipos de estructuras clásicas pueden verse en la Figura 1.7.

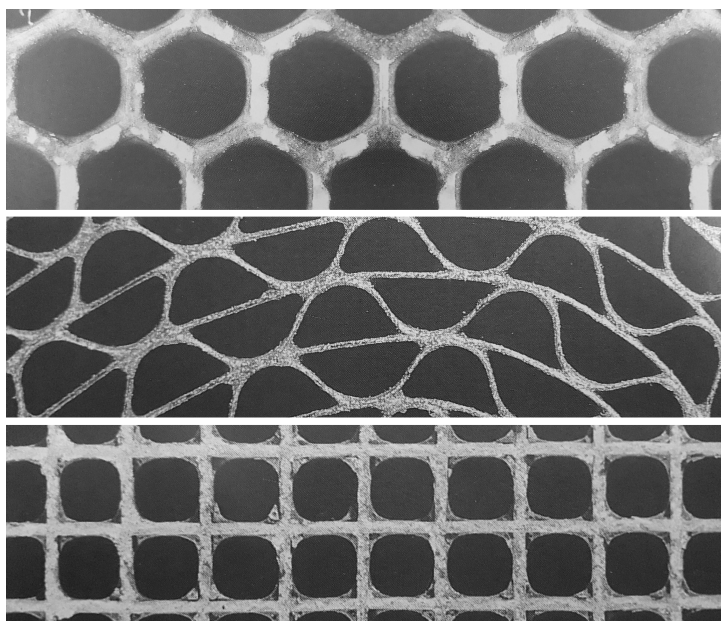


Figura 1.7: Estructuras monolíticas de diferentes geometrías (Hayes y Kolaczkowski, 1998).

Numerosos procesos en la industria que incluyen reacciones químicas están fuertemente limitados por el requerimiento de energía o por la generación excesiva de la misma. Con el objetivo de la intensificación reacción/transferencia de calor, se plantean conceptos de diseño que impliquen la reducción de la distancia entre la fuente de remoción o entrega de calor y el lugar donde la reacción procede (Anxionnaz *et al.*, 2008). En este sentido, en el año 1997 el grupo BHR, originario del Reino Unido, desarrolló los denominados reactores-intercambiadores de calor (reactores HEX) para su aplicación a reacciones en fase gas altamente exotérmicas (Phillips *et al.*, 1997). Los reactores HEX son esencialmente intercambiadores de calor utilizados como reactores. En estos diseños, en un lado del intercambiador compacto se dispone el material catalítico mediante *washcoating* o incorporando elementos catalíticos (*pellets* o empaques estructurados). Del otro lado circula el fluido de servicio y también pueden disponerse estructuras (inertes) para facilitar el mezclado y favorecer las condiciones de transferencia de calor. Como resultado de esta integración no sólo se consiguen equipos más compactos sino también un mejor control de la temperatura, lo cual podría redundar en una operación más segura y en mejoras en la selectividad y rendimiento hacia el producto deseado (Cabassud y Gourdon, 2010).

Los microreactores, por su parte, son reactores estructurados constituidos por canales paralelos de pequeñas dimensiones (del orden de 50–500 μm). Ofrecen así 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. Estas características convierten a los microreactores en unidades potencialmente aptas para su implementación en procesos controlados por la transferencia de calor hacia la corriente de proceso. Los elevados coeficientes de transferencia de calor y masa alcanzados permiten niveles de producción muy altos por unidad de volumen. Los reducidos volúmenes de reacción implican además una operación inherentemente más segura. La alta reproducibilidad de estas microestructuras permite lograr tiempos de residencia y homogeneidad de flujos previamente inaccesibles en sistemas de mayor escala (Kolb y Hessel, 2004).

Los “minireactores” o “milireactores” se asemejan mucho al diseño de los microreactores, aunque en este caso las dimensiones de los canales (dimensión característica) son algo superiores, alcanzando unos pocos milímetros. Estos diseños constituyen un compromiso muy conveniente entre la disminución de costo de fabricación con respecto a un microreactor 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. Los Reactores de Placas Paralelas (RPP), donde una repetición de platos (usualmente metálicos) separa secciones del reactor en las cuales circulan fluidos diferentes, son normalmente diseñados como milireactores. Más aún, pueden aplicarse para llevar a cabo el acoplamiento térmico de reacciones endo- y exotérmicas en secciones vecinas (Frauhammer *et al.*, 1999). El calor generado por estas últimas es fácilmente transferido a la reacción endotérmica a través de la pared metálica. Se extiende de este modo el concepto de intensificación reacción/intercambio de calor. En particular, el estructuramiento del material catalítico dentro de las secciones definidas por los platos del reactor se dispone de modo tal de favorecer el acoplamiento térmico, es decir, se fuerza el solapamiento de las zonas de generación y consumo de calor. El sentido del flujo por las diferentes secciones también puede seleccionarse con simplicidad a co- o contracorriente o en flujo cruzado según convenga. Por otro lado, la concepción geométrica de estos reactores simplifica en gran medida la implementación de alimentaciones laterales o dispositivos de muestreo o medición (Kolios *et al.*, 2002, 2007).

1.4.2. Reactores de membrana

Una manera de sortear los problemas inherentes al tren de purificación de hidrógeno discutidos en la sección 1.3.3 se basa en llevar adelante la reacción de WGS (Ec. 1.28) en una única

unidad a partir de la cual se obtenga una corriente de H₂ de muy alta pureza compatible con los requerimientos de la celda de combustible que se desee utilizar. De esta manera se prescindiría de la instalación aguas abajo de un reactor de CO-PrOx, de metanación, o de un sistema PSA. La alternativa sugerida implica llevar a cabo la reacción de WGS dentro de un reactor de membrana, intensificando el proceso de producción de H₂.

Los reactores de membrana se presentan como una alternativa interesante para el acoplamiento de los procesos de reacción/separación. A través de este tipo de intensificación de proceso se consiguen mejoras significativas en la selectividad y/o conversión de ciertas reacciones (Coronas y Santamaría, 2004). En estudios recientes se han utilizado los reactores de membrana para aumentar la conversión en reacciones limitadas por el equilibrio mediante la permeación preferencial de alguno/s de los productos de la reacción (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 (Cornaglia *et al.*, 2013) o bien con la adición controlada de un reactivo a través de la membrana (Rodríguez *et al.*, 2011, 2012). Una de las aplicaciones más promisorias de los reactores de membrana es la remoción *in situ* de hidrógeno del medio de reacción en procesos destinados a la alimentación de celdas de combustión tipo PEM. Se persiguen en este caso dos objetivos: superar las limitaciones termodinámicas por desplazamiento del equilibrio químico y evitar la necesidad de un tren de purificación y separación de los compuestos (por ejemplo, CO) que podrían envenenar el electrocatalizador del ánodo de la celda de combustible (Adrover *et al.*, 2017; Espinal *et al.*, 2014).

1.5. Alcance de la Tesis

Como se mencionó, en la actualidad la mayor parte del hidrógeno producido proviene de materias primas de origen fósil. Con el objetivo de modificar esta situación, en junio de 2008 la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de Argentina (ANPCYT) lanzó un programa llamado “Producción, Purificación y Aplicaciones del Hidrógeno como Combustible y Vector de Energía” en el marco del Programa de Áreas Estratégicas (PAE), basado en la Ley Argentina 26123 de promoción del hidrógeno. El proyecto se formó con la colaboración de numerosos grupos de I+D de diferentes instituciones argentinas, orientados hacia un objetivo común, tendiente al dominio de la tecnología del hidrógeno para insertar a la Argentina en el reducido grupo de países que actualmente intervienen en el mercado energético asociado a

esta tecnología (Aguirre *et al.*, 2009). El Grupo de Reactores Químicos de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) ha formado parte de este programa coordinado por el Dr. M. Laborde (UBA). Esto ha permitido avanzar en el estudio de reactores estructurados y de membrana para la generación y purificación de hidrógeno utilizando etanol a partir de la concreción de tres tesis doctorales (Adrover, 2012; Anzola, 2014; Bruschi, 2014) y la correspondiente divulgación de los resultados en revistas científicas de alto impacto y en congresos nacionales e internacionales.

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral se puede desdoblar en dos: por un lado, se busca contribuir al avance del conocimiento en el diseño y estudio de reactores multifuncionales con alto grado de integración energética, aplicados aquí a la generación de corrientes con alto contenido de hidrógeno a partir materias primas renovables (etanol). Por otro lado, se aborda el análisis del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro para la alimentación de celdas de combustible de tipo PEM. En consecuencia, se han planteado los objetivos específicos que se detallan a continuación:

- Realizar estudios teóricos mediante el modelado matemático de un reactor estructurado de placas paralelas con acoplamiento térmico de las reacciones de reformado de etanol con vapor de agua y la combustión catalítica de etanol.
- Analizar la factibilidad de acoplar térmicamente dichas reacciones de manera satisfactoria en un reactor tendiente a una producción de hidrógeno de 1 kW_{th} equivalente.
- Evaluar el desempeño en reacción a escala laboratorio de un catalizador estructurado comercial tanto para la generación de hidrógeno por reformado de etanol con vapor de agua como para la combustión catalítica de etanol.
- Realizar un estudio cinético con el catalizador utilizado tendiente a la obtención de expresiones de velocidad de reacción del reformado de etanol con vapor de agua para ser implementado en el modelo matemático del reactor de placas paralelas.
- Estudiar la integración del reactor de placas paralelas con la periferia del mismo, incluyendo los intercambiadores de calor requeridos para acondicionar las corrientes de entrada a la unidad de reacción, y un reactor de membrana multitubular para purificar la corriente de hidrógeno obtenida.
- Optimizar las condiciones operativas del proceso de producción de hidrógeno de alta pureza para la alimentación de celdas de combustible tipo PEM.

1.6. Organización general de la Tesis

En el capítulo 2 se presenta el análisis de un reactor de placas paralelas para la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor de agua con acoplamiento térmico con la reacción de combustión catalítica de etanol. Se exploran aquí diferentes variables de diseño mediante el modelado matemático del equipo. Se presenta la influencia de variables operativas de interés como las temperaturas del reactor y la concentración del etanol combustible.

El capítulo 3 continúa con el análisis de la integración energética del reactor de placas paralelas operando de manera autotérmica. Se discute la importancia de la inclusión de los términos de pérdida de calor al medioambiente y se incorpora la simulación de dos intercambiadores de calor utilizados para precalentar las corrientes de entrada al reactor. Por último, se explora la distribución de combustible al reactor bajo diferentes políticas de inyección para minimizar la magnitud de los puntos calientes y/o maximizar la producción de hidrógeno.

El capítulo 4, por su parte, expone resultados experimentales de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua en un catalizador monolítico comercial bajo condiciones de operación realistas en términos de temperatura, presión, concentración y tiempo de residencia. Se estudia la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Se propone aquí un esquema de reacciones que satisface las observaciones experimentales y se ajustan parámetros cinéticos de expresiones de velocidad de reacción del tipo ley de la potencia. Además, se estudia la velocidad de deposición de coque sobre el catalizador. Por último, dicho catalizador monolítico se ensaya en condiciones que representan una sección del reactor de placas paralelas estudiado anteriormente.

El capítulo 5 presenta resultados de la integración energética de un procesador de etanol para la producción de hidrógeno ultrapuro para alimentación de celdas de combustible tipo PEM. La reacción de reformado de etanol con vapor de agua se simula utilizando la expresión cinética obtenida en el capítulo 4. Se estudia en este capítulo el desempeño del sistema analizando la sensibilidad del proceso ante cambios en la temperatura del reactor de reformado, condiciones operativas del reactor de membrana y para diferentes cargas alimentadas al proceso. Se realizan además tareas de optimización en la búsqueda del punto operativo que provea la máxima eficiencia térmica.

El capítulo 6 amplía el análisis anterior del procesador de etanol para la producción de hidrógeno a través de la simulación de un sistema con mayor grado de intensificación que el presentado en el capítulo 5. Se estudia aquí la sensibilidad de este nuevo diseño a ciertas

1. Introducción general

variables operativas como la temperatura del reactor y la carga de proceso, y se exploran las mejores condiciones para satisfacer diferentes demandas de hidrógeno exigidas por la celda de combustible.

Por último, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas en el marco de esta Tesis y los trabajos a futuro que se desprenden a partir de las investigaciones abordadas.

Capítulo 2

Diseño de un reactor de placas paralelas autotérmico

He permanecido aquí durante cuatro años. Me he analizado en profundidad.

He cambiado en aquello que no me gustaba; o, al menos, hice el intento.

Una Canción para Lya (1974), George R. R. Martin

2.1. Introducción

El reformado de etanol con vapor de agua se ha presentado como una propuesta interesante para la producción de hidrógeno a partir de etanol ya que, según la estequiometría de la reacción, se podrían obtener 6 moles de hidrógeno por mol de etanol alimentado. Como contraparte, los procesos de reformado presentan un carácter altamente endotérmico. Por lo tanto, el reactor reformador debe ser diseñado cuidadosamente para optimizar las condiciones de transferencia de calor desde una fuente externa al medio de reacción. Una implementación práctica de este proceso a escalas medianas/pequeñas requiere reactores altamente eficientes, capaces de transferir elevados flujos de calor por unidad de área. Para alcanzar este objetivo, en la literatura se han propuesto los reactores de placas paralelas (RPP) con acoplamiento térmico de reacciones endo- y exotérmicas (Frauhammer *et al.*, 1999). Tal como se describe en el capítulo 1, este tipo de reactores está basado en la idea de secciones paralelas donde se llevan a cabo las reacciones endotérmicas y exotérmicas. Estas secciones están divididas por separadores metálicos a través

de los cuales se transfiere el calor. Dentro de cada sección se disponen catalizadores estructurados, ya que estos brindan la posibilidad de operar con bajas caídas de presión y presentan un escalado más sencillo por repetición de unidades iguales (Cybulski y Moulijn, 1994; Saber *et al.*, 2010).

La factibilidad de esta tecnología aplicada al reformado de etanol fue estudiada de manera experimental por López *et al.* (2012), usando la combustión de hidrógeno para proveer el calor requerido por la corriente de proceso. Se utiliza a estos efectos un modelo de un RPP formado por una única sección de combustión entre dos secciones de reformado. Los autores demuestran una operación satisfactoria en términos de acoplamiento térmico y producción de hidrógeno. Sin embargo, la combustión de H₂ presentó serias complicaciones en la operación a las altas temperaturas requeridas.

Casanovas *et al.* (2008) propusieron la generación de hidrógeno a partir de etanol bajo un régimen autotérmico, acoplando el reformado con vapor de etanol con la combustión de etanol en un microreactor estructurado. Los autores registraron un buen desempeño en términos de acoplamiento térmico y mostraron que se producían menores puntos calientes para un esquema de flujo a cocorriente.

Bruschi *et al.* (2012, 2016) reportaron estudios teóricos del reformado de etanol en microreactores metálicos. Se propuso aquí el acoplamiento del reformado con gases calientes provenientes de una cámara externa de combustión o con combustión catalítica de etanol, mostrando la necesidad de evitar los puntos de calientes dentro de los canales de este sistema y la importancia de que las corrientes de entrada al reactor ingresen precalentadas para lograr resultados satisfactorios.

Este capítulo presenta el análisis de un reactor de placas paralelas para la producción de hidrógeno a partir de etanol. Se propone, en este caso, la combustión catalítica de etanol como reacción exotérmica que provee el calor necesario a la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. El estudio se lleva a cabo usando un modelo matemático para explorar diferentes variables de diseño de una unidad de reacción térmicamente eficiente y capaz de operar bajo condiciones autotérmicas. Se presta especial atención a la influencia de variables operativas como las temperaturas del reactor y la concentración del etanol combustible para analizar el desempeño del reactor. Se analizan la distribución de productos, el rendimiento a hidrógeno, magnitud y posición de puntos calientes y la generación o consumo de calor para diferentes escenarios operativos.

2.2. Marco teórico

2.2.1. Termodinámica del reformado de etanol con vapor

El análisis termodinámico de una reacción brinda información fundamental acerca de las condiciones para la operación apropiada de un proceso ya que el equilibrio químico dicta los límites a los cuales está sujeto el sistema en estudio. Para el cálculo de las composiciones de equilibrio de la reacción de reformado de etanol, se deben tomar en cuenta los cuatro componentes finales (CO, CH₄, H₂ y CO₂), junto con las dos especies reactivas (C₂H₅OH y H₂O). Tanto el etileno como el acetaldehído se observan en estos sistemas reactivos solo cuando se opera a tiempos de residencia muy bajos, a baja temperatura, o cuando se emplean catalizadores no adecuados. Por este motivo, estas especies no son consideradas en el marco de esta investigación.

El modelo matemático utilizado para el cálculo de las composiciones de equilibrio es el correspondiente al método de minimización de la energía libre de Gibbs. Este no requiere conocer cuáles son las reacciones involucradas (las cuales pueden variar dependiendo del catalizador utilizado). Solo deben proveerse las especies (reactivos, productos e inertes) presentes en el medio de reacción. Según este procedimiento, el equilibrio químico se corresponde con el estado en el cual la energía libre total del sistema es mínima. Para una mezcla isotérmica e isobárica, la energía libre de Gibbs está dada por:

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot n_i \quad (2.1)$$

donde μ_i es el potencial químico de la especie i y n_i el número de moles de dicha especie. Para el caso de una mezcla de gases ideales, el potencial químico puede ser expresado como:

$$\mu_i = G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(y_i \cdot P) = G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot P\right) \quad (2.2)$$

Por lo tanto, la energía libre de Gibbs queda definida de la siguiente manera:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \cdot \left[G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot P\right) \right] \quad (2.3)$$

o su equivalente:

$$\frac{G}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^N n_i \cdot \left[\frac{G_i^0}{R \cdot T} + \ln \left(\frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot P \right) \right] \quad (2.4)$$

La Ecuación 2.4 debe ser minimizada sujeta a las restricciones impuestas por el balance atómico de las especies existentes:

$$\sum_{i=1}^N a_{i,k} \cdot n_i = b_k \quad (2.5)$$

donde $a_{i,k}$ representa el número de átomos de k en el compuesto i , mientras que b_k indica el número de átomos de k totales alimentados al sistema.

La minimización de la Ec. 2.4, con las restricciones impuestas por el conjunto de Ecuaciones 2.5 fueron resueltas mediante el ambiente de simulación gPROMS 3.6™ (PSE, 2004a), buscando determinar los valores de las variables desconocidas, n_i .

Un hecho bien conocido en el reformado de etanol con vapor es la deposición de especies carbonosas sobre el catalizador, lo que conduce a la desactivación del mismo. La deposición de carbón es una restricción muy fuerte en este proceso, por lo que debería ser tomada en cuenta en el análisis termodinámico. A los efectos del modelado de este proceso se ha considerado aquí el carbono depositado como grafito (Vasudeva *et al.*, 1996). El grafito presenta una presión de vapor lo suficientemente baja como para permitir que se considere el cambio en la energía libre de Gibbs de esta especie nulo a cualquier temperatura de reacción. Sin embargo, debe ser incluido como una especie más en el balance elemental de carbón de la Ec. 2.5. De esta manera, se obtiene la composición de la mezcla en equilibrio considerando los moles de grafito en fase sólida y el resto de los componentes en fase gaseosa.

A partir de la minimización de la energía de Gibbs, se construyó la curva presentada en la Fig. 2.1 para diferentes relaciones molares agua a carbono (*steam-to-carbon*, STC) y sin el agregado de inertes. La Figura 2.1 presenta el límite mínimo de exceso de agua en la alimentación para cada temperatura sobre el cual se debe operar para evitar la zona donde los depósitos de carbono sobre el catalizador se hallan termodinámicamente favorecidos. A partir de esta Figura se concluye que, para todo el rango de temperaturas estudiadas, se requiere una cantidad de agua mayor que la correspondiente al valor estequiométrico ($STC \geq 1,5$) para poder operar en la zona libre de deposición de carbono.

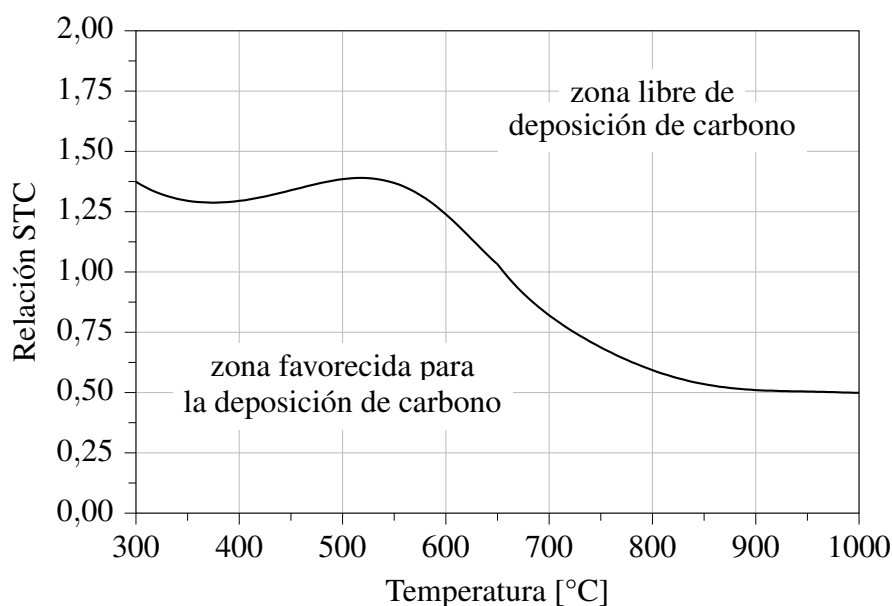


Figura 2.1: Límite de la zona favorecida para la deposición de carbono como función de la temperatura y la relación STC (agua:carbono, molar) de alimentación. $P = 1$ bar.

A partir de los resultados anteriores y con el propósito de fijar las condiciones operativas del caso base sobre las cuales realizar el análisis termodinámico del reformado de etanol con vapor de agua se seleccionó una relación STC de 3, una presión de 1 bar y una alimentación sin dilución con inerte (Comas *et al.*, 2004; Ni *et al.*, 2007; Bruschi *et al.*, 2012; López *et al.*, 2013).

A continuación, se presenta la influencia de las principales variables operativas en la distribución de las especies en equilibrio. Cabe destacar que, para todos los casos en estudio, la concentración de etanol en la mezcla en equilibrio resultó despreciable (es decir, la conversión de etanol fue del 100%).

Efecto de la relación STC

La Figura 2.2 presenta las composiciones de los productos de reacción, en base seca, para cuatro diferentes valores de STC como función de la temperatura de equilibrio. Se puede apreciar, en este caso, que con el aumento de la relación STC se obtienen mayores fracciones molares de hidrógeno, ya que se promueven las reacciones de reformado de metano y de desplazamiento de gas de agua por desplazamiento del equilibrio químico (véanse las ecuaciones de la sección 1.3.2). Una desventaja práctica del aumento del agua en la alimentación (es decir, mayor STC) es que esto implica un mayor gasto energético en términos de evaporación y sobrecalentamiento del agua necesaria hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada, lo que

se suma a un mayor volumen de los equipos para el mismo caudal de etanol procesado.

Además, se observa que el metano alcanza mayor conversión a mayores temperaturas ya que se consume por reformado, reacción fuertemente endotérmica que se ve favorecida por el aumento de esta variable. El incremento de la temperatura por encima de 700 °C conduce, por otro lado, a mayores niveles de monóxido de carbono de salida y a un consumo indeseado de hidrógeno, dado que en estas condiciones se favorece la reacción exotérmica de desplazamiento de gas de agua (*water-gas shift*, Ec. 1.27).

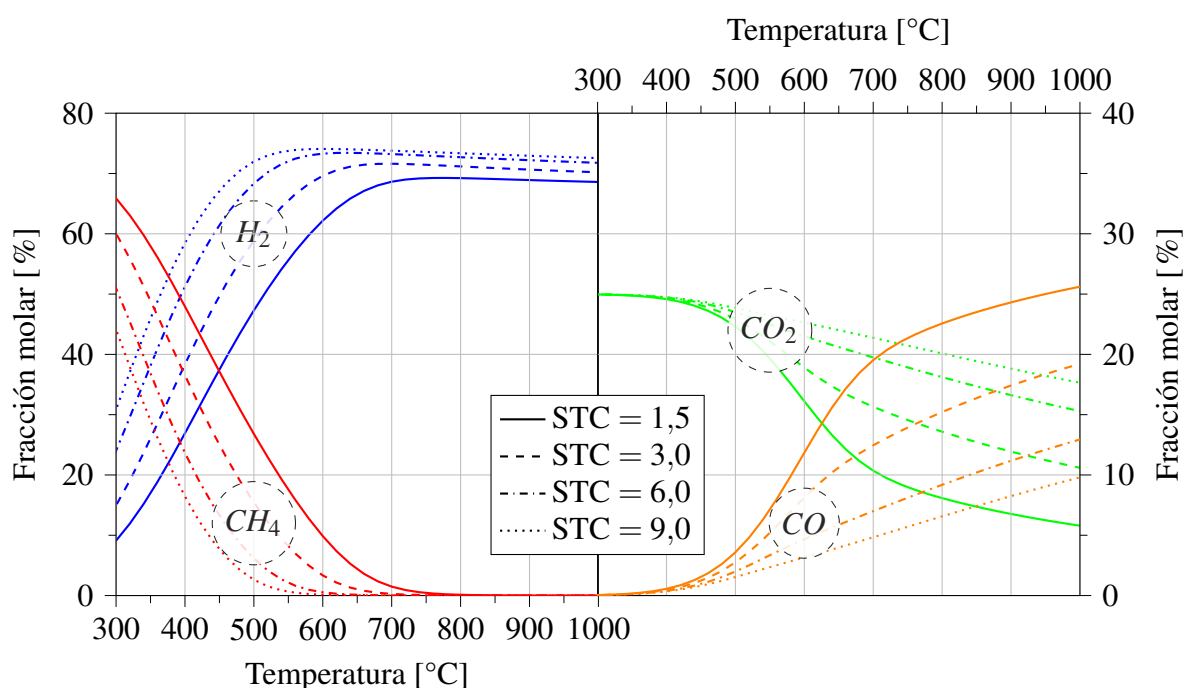


Figura 2.2: Composición de equilibrio en base seca de los productos del reformado de etanol con vapor de agua como función de la temperatura y para diferentes relaciones molares STC (agua:carbono) de alimentación. $P = 1$ bar.

Efecto de la presión de operación

La influencia de la presión en el equilibrio químico del reformado de etanol se reporta en los gráficos de la Figura 2.3. Se evidencia que la conversión de metano se ve desfavorecida por el incremento en la presión de operación, ya que la reacción de reformado se produce con un aumento del número de moles del sistema. Contrariamente, la producción de dióxido de carbono, el cual se produciría como producto de la reacción de WGS, no evidencia un cambio significativo debido al carácter equimolar de esta reacción. Desde el punto de vista de la implementación práctica, presiones crecientes implicarían mayor complejidad en el diseño y construcción de los equipos y, por lo tanto, mayores costos fijos y de operación (por compre-

sión). Si bien los equipos resultarían de menor tamaño dada la mayor densidad de la mezcla reactiva, para este sistema reactivo el incremento de la presión no es recomendada ya que se incrementa la velocidad de deposición de carbono sobre el catalizador (Espinal *et al.*, 2014).

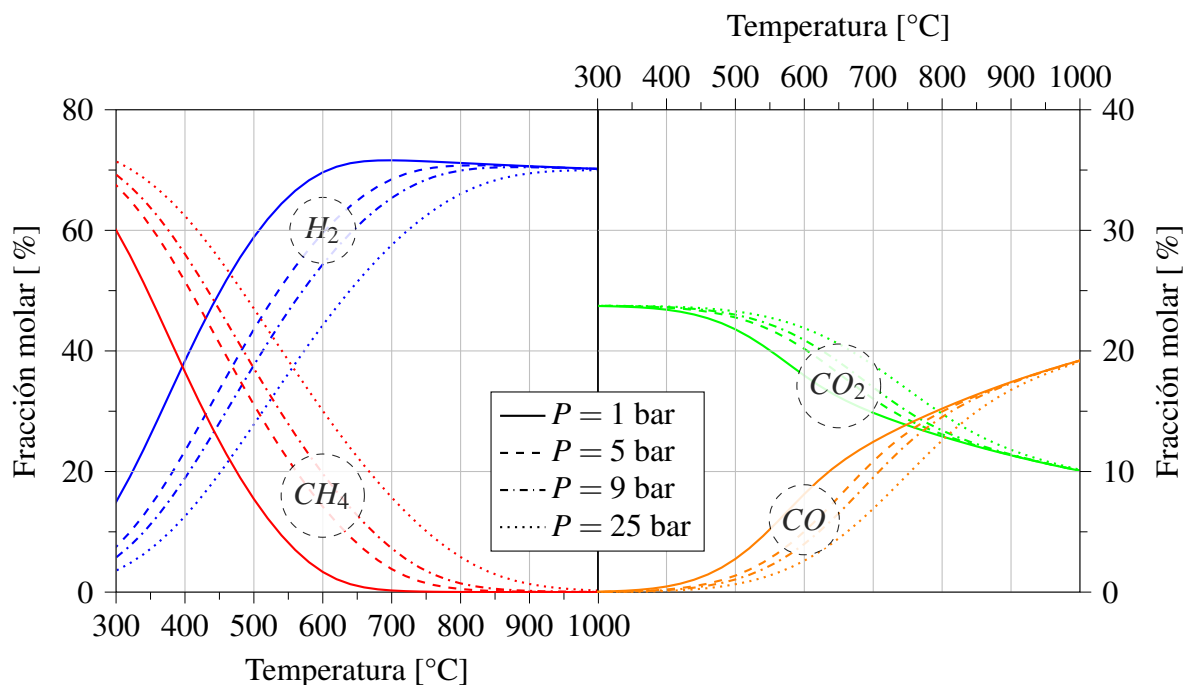


Figura 2.3: Composición de equilibrio en base seca de los productos del reformado de etanol con vapor de agua como función de la temperatura y para diferentes presiones. $STC = 3$.

Efecto de la dilución con inertes

En numerosos reportes bibliográficos (particularmente los enfocados a estudios experimentales de catalizadores de reformado de etanol) se consideran mezclas de alimentación diluidas en un compuesto inerte. Para analizar su influencia en el equilibrio químico en estudio, la Fig. 2.4 presenta resultados para diferentes niveles de inerte en la alimentación (por ejemplo, nitrógeno). Las fracciones molares obtenidas para los productos se presentan en base seca y sin considerar al inerte. Como es de esperarse, el rendimiento a hidrógeno aumenta por la disminución de las presiones parciales de los componentes al ensayarse un sistema más diluido (es decir, a mayores fracciones molares de nitrógeno). Además, se observa que a altas temperaturas ($T > 700$ °C), una vez consumido el metano, el efecto de la dilución se vuelve nulo. Si bien el análisis termodinámico sugiere el agregado de inertes a la alimentación como un camino para aumentar el rendimiento a hidrógeno, estas especies provocan una dilución de los productos, con la consecuente necesidad de incluir equipos de purificación aguas abajo del reactor.

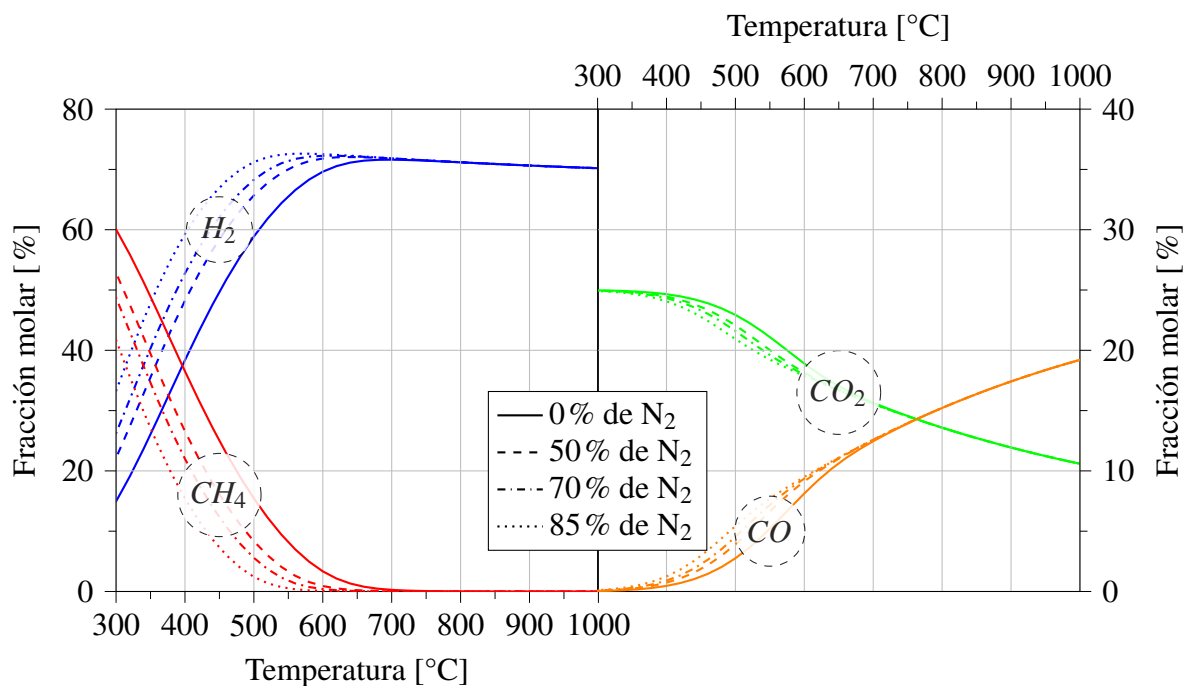


Figura 2.4: Composición de equilibrio en base seca (y sin N_2) de los productos del reformado de etanol con vapor de agua como función de la temperatura y para diferentes grados de dilución en inerte. $P = 1$ bar, $STC = 3$.

Del análisis de los resultados de sensibilidad paramétrica realizados para el reformado de etanol en equilibrio químico, se concluye que el desempeño óptimo en términos de rendimiento a hidrógeno se alcanza al trabajar a temperaturas cercanas a los 675 °C y a bajas presiones. El agregado de inertes se mostró favorable como una vía para lograr un aumento del rendimiento a hidrógeno, pero traería consigo mayores gastos de purificación de la corriente de salida. Debe notarse que altas temperaturas producen un aumento considerable de la producción de monóxido de carbono, sobre todo una vez agotado el CH_4 . Dependiendo del grado de pureza requerido en la corriente de H_2 (en términos de concentración de CO), el sistema requeriría mayores volúmenes y/o complejidad en los equipos de purificación aguas abajo del reformador para mayores fracciones molares de CO . Para decidir acerca de la relación STC óptima es preciso realizar una evaluación técnico – económica para balancear el mayor gasto energético que supone operar con mayores niveles de agua en términos de energía para evaporación y sobrecalentamiento con el aumento de la producción de hidrógeno y la disminución de los niveles de CO de salida, predichos por el equilibrio químico. Además, como se presentó en la Fig. 2.1, se debe considerar también una mínima cantidad de vapor que asegure la ausencia de formación de coque sobre el catalizador.

2.2.2. Geometría del reactor de placas paralelas

En esta Tesis se propone el diseño de un reactor de placas paralelas (RPP) para la producción de H_2 acoplando el reformado de etanol con vapor de agua con la combustión catalítica de etanol. El RPP adoptado para este estudio se presenta en la Fig. 2.5.

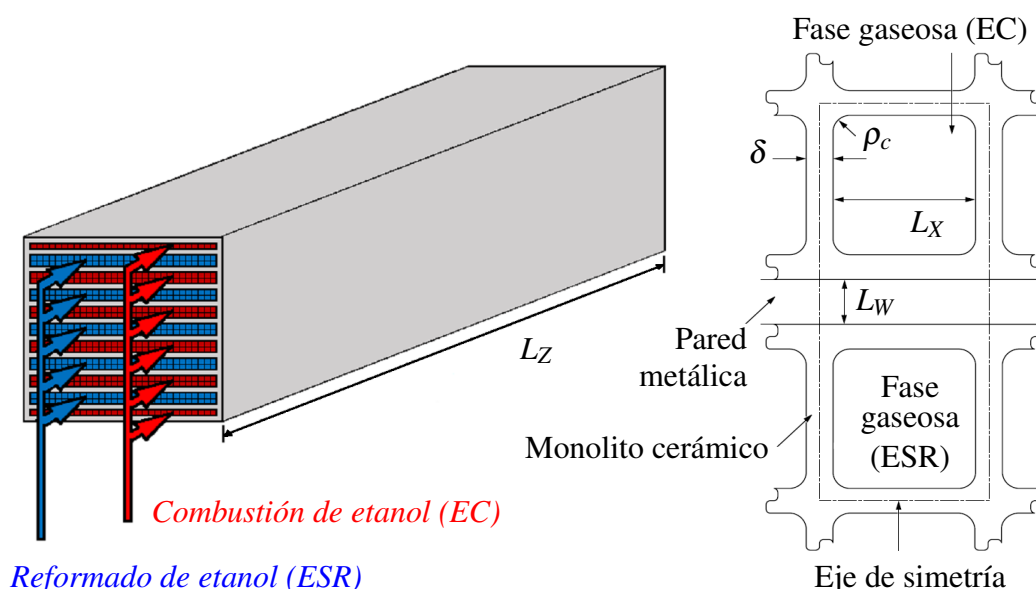


Figura 2.5: A) Esquema del reactor de placas paralelas con las secciones de reformado (azul) y de combustión (rojo) conteniendo los catalizadores monolíticos. B) Ampliación del dominio modelado.

Como ya se ha mencionado, esta clase de reactor se basa en la idea de secciones alternadas, cada una llevando a cabo una reacción (endo- o exotérmica). Las secciones se dividen por separadores metálicos a través de los cuales se transfiere calor. Cada sección se rellena, a su vez, con un catalizador estructurado sobre el cual se lleva a cabo la reacción de interés, siendo posible ubicar diferentes catalizadores en secciones vecinas o no. Se ha seleccionado disponer soportes monolíticos cerámicos comerciales (cordierita) de 400 cspi en todas las secciones.

La selección de un monolito comercial en el marco del presente trabajo de investigación obedece a que estas estructuras catalíticas presentan un bajo costo y alta disponibilidad debido a su empleo en el mercado de autopartes. Además, estos catalizadores poseen buen desempeño general tanto en la reacción de reformado como en la combustión de etanol. Como se ha mencionado en el capítulo anterior, esta Tesis se encuentra incluida en una línea de investigación que viene siendo desarrollada desde hace más de una década por el grupo de Reactores Químicos de PLAPIQUI y que engloba estudios acerca del diseño, construcción y operación de un reactor de placas paralelas para la producción de hidrógeno a partir de etanol a escala banco.

Dado que el desarrollo y preparación de catalizadores se encuentra fuera de la experticia general de nuestro grupo de trabajo, la construcción del reactor de placas paralelas mencionado sería factible solo si se contara con catalizadores adecuados, disponibles y a un costo razonable, como es el caso de las estructuras monolíticas utilizadas.

Cada sección del reactor posee una estructura que se encuentra separada de sus vecinas por una pared metálica de acero inoxidable. Mientras que las zonas azules de la Fig. 2.5 representan las secciones de reformado del reactor, las rojas corresponden a las de combustión. El número de secciones asignadas a cada reacción se define como n_S , mientras que n_T es el número de canales totales de la estructura monolítica para cada reacción. n_F es el número de filas de canales en cada sección y, por lo tanto, el número de canales en cada fila será $n_C = n_T / (n_S \cdot n_F)$. L_Z , L_X y L_W son el largo del reactor, el ancho de cada canal del monolito y el espesor de la pared metálica, respectivamente. δ es el espesor de las paredes de los monolitos cerámicos cuyo valor para las estructuras de 400 cspi es de 0,0065 in (0,1651 mm), mientras que ρ_c es el radio de la curvatura de las esquinas de los canales del monolito. Para todos los casos estudiados durante esta Tesis se tomará un radio $\rho_c = 0$ (es decir, el *washcoat* sigue perfectamente la sección cuadrada del canal). Por otra parte, se seleccionó un diseño con 2 filas de canales de monolito en cada sección del reactor ($n_F = 2$) como un compromiso razonable entre la estabilidad mecánica del monolito cerámico y conseguir condiciones de transferencia de calor adecuadas entre ambas zonas catalíticas.

Con estas consideraciones, quedan definidos tres nuevos parámetros fundamentales para el modelado matemático del reactor, el área transversal de paso de flujo total (A_{TR}), el perímetro para la transferencia de masa y de energía gas-catalizador (σ_R^s), y el perímetro de transferencia de calor catalizador-pared metálica (σ_R^w):

$$A_{TR} = n_T \cdot L_X^2 \quad (2.6)$$

$$\sigma_R^s = n_T \cdot 4 \cdot L_X \quad (2.7)$$

$$\sigma_R^w = (L_X + \delta) \cdot n_T \quad (2.8)$$

2.2.3. Descripción del sistema de reacciones

En una primera etapa de estudio de esta Tesis (capítulos 2 y 3), sobre las estructuras monolíticas planteadas se supone depositado (*washcoat*) un catalizador comercial basado en Pd/Al₂O₃, el cual es capaz de llevar a cabo tanto las reacciones de reformado de etanol con

vapor de agua (López *et al.*, 2012) como la combustión catalítica de etanol (Bruschi, 2014).

Como se describió en el capítulo 1, el sistema de reacciones que representa el reformado de etanol con vapor de agua depende fuertemente del catalizador seleccionado, obteniéndose distintos compuestos intermediarios bajo diferentes condiciones operativas (Haryanto *et al.*, 2005). En este caso, según lo reportado por López *et al.* (2012) para el catalizador de Pd/Al₂O₃, el reformado de etanol procede según el siguiente esquema de reacciones:



Por otro lado, la combustión catalítica de etanol se representa usualmente como una reacción de dos pasos en serie (Peluso *et al.*, 2008; Campesi *et al.*, 2012), con el acetaldehído como intermediario. Este esquema fue reportado también por Bruschi (2014), sobre el mismo catalizador de Pd/Al₂O₃ utilizado para el reformado de etanol:



2.2.4. Modelo matemático

Se seleccionó un modelo heterogéneo unidimensional para representar el comportamiento del reactor de placas paralelas. Este modelo es válido para ambas secciones constituyentes del RPP, es decir, reformado de etanol con vapor de agua (ESR) y combustión catalítica de etanol (EC). Se asume operación en estado estacionario, junto con las siguientes consideraciones:

- Los efectos de entrada en los monolitos son usualmente muy pequeños. Para las dimensiones de los canales seleccionados, el perfil de velocidades se desarrolla en una longitud despreciable frente a la propia de los canales, así como también lo hacen los perfiles de concentración y temperatura (Irandoost y Anersson, 1988). Por lo tanto, se asume flujo completamente desarrollado en toda la longitud del canal.
- El flujo en los canales de los reactores monolíticos es laminar bajo las condiciones estudiadas en esta Tesis. Sin embargo, una hipótesis usualmente aceptada que se adopta en este trabajo es el empleo del flujo pistón para representar el transporte convectivo de la

corriente gaseosa a través de los canales, teniendo en cuenta el pequeño tamaño de cada canal (Hayes y Kolaczkowski, 1998).

- Se asume operación isobárica dado que se disponen catalizadores monolíticos de canales cuadrados de 1,105 mm de ancho entre las placas paralelas del reactor. La caída de presión en reactores monolíticos es entre dos y tres órdenes de magnitud menor que la correspondiente a lechos fijos con diámetros de partícula semejantes a las dimensiones de los canales (Groppi *et al.*, 1995).
- En esta etapa de modelado se asumen despreciables las pérdidas de calor del reactor al medioambiente debido a que el equipo se considera perfectamente aislado.
- Se consideran las dispersiones axiales de masa y energía en las fases gaseosas. Se verificará la importancia de los términos relacionados con esta hipótesis en base a los resultados del modelo.
- El flujo se considera perfectamente distribuido en todos los canales del reactor. En base a esta hipótesis y a la suposición de que todos los canales son exactamente del mismo tamaño, se considera que cada canal se comporta térmica y fluidodinámicamente igual que sus canales vecinos (dentro de una misma sección).
- La conducción de calor a través de las paredes metálicas se considera tanto axial como transversalmente, basada en su alta conductividad térmica.
- Los monolitos catalíticos se asumen isotérmicos en cada coordenada axial basado en el bajo espesor de sus paredes.
- Las reacciones homogéneas se consideraron despreciables para ambas secciones (combustión y reformado). Por el lado de la reacción de ESR, se han reportado en la literatura (Llorca Piqué *et al.*, 2008; Nedyalkova *et al.*, 2009; Cai *et al.*, 2010) estudios en los que se llevó a cabo la reacción en reactores de acero inoxidable, sin catalizador. Estos reportes mostraron que en todos los casos la conversión de etanol era lo suficientemente baja para poder despreciar la reacción homogénea. Por otro lado, se ha reportado que, si bien la autoignición de etanol se produce por encima de los 420 °C, debe verificarse una concentración en aire por encima del 3,5 % (Chem-supply, 2015), lo cual es un valor superior al utilizado en toda la Tesis.

La Figura 2.6 muestra una ampliación del dominio modelado.

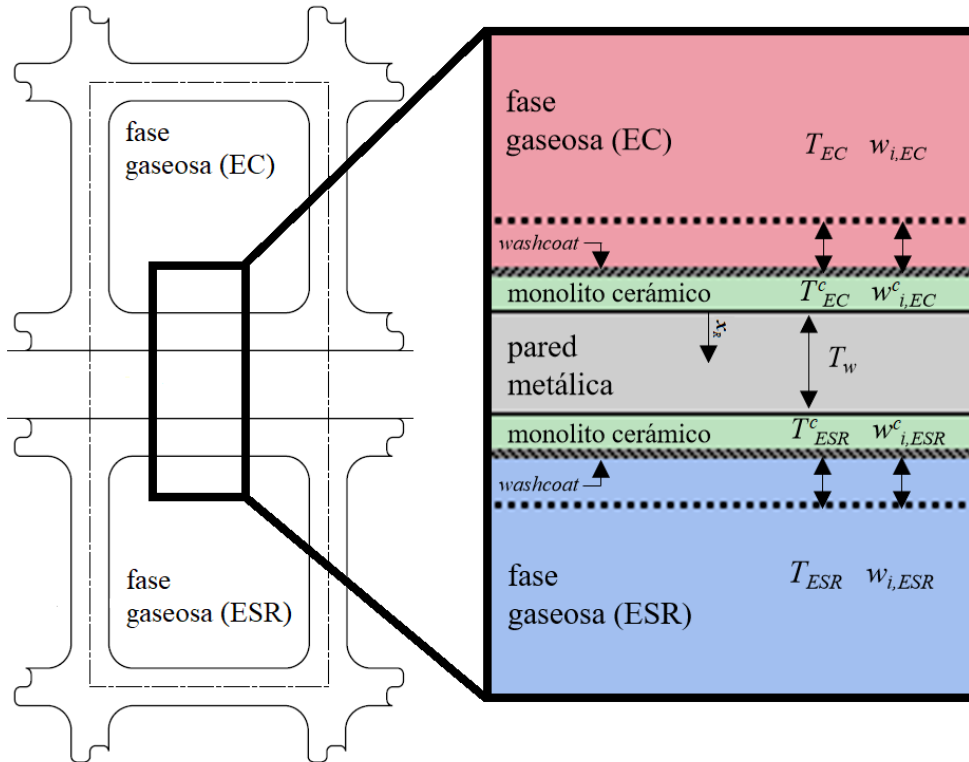


Figura 2.6: Dominio representativo del modelo del reactor de placas paralelas. La Figura ampliada muestra una fracción de canal de cada sección separados por la pared metálica.

Basado en las consideraciones descritas, el modelo matemático incluye las siguientes ecuaciones utilizadas para representar las cinco fases del RPP de acuerdo a la Figura 2.6 (dos fases gaseosas, dos fases sólidas catalíticas y una fase sólida metálica a través de la cual se conduce el calor):

Balance de masa en la fase gaseosa

$$\dot{m}_j \cdot A_{TR} \cdot \frac{dw_{i,j}}{dz_R} = A_{TR} \cdot \frac{d}{dz_R} \left(\rho_j \cdot D_{i,j} \cdot \frac{dw_{i,j}}{dz_R} \right) + \sigma_R^s \cdot k_{g,i,j} \cdot \rho_j \cdot (w_{i,j}^c - w_{i,j}) \quad (2.14)$$

donde el subíndice i representa las diferentes especies involucradas en el sistema (C_2H_5OH , H_2O , H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , O_2 , N_2 , C_2H_4O) mientras que j indica las diferentes secciones del reactor (ESR: sección de reformado; EC: sección de combustión).

Balance de masa en la fase sólida (catalizador)

En estado estacionario, el transporte de especies desde o hacia el catalizador es igual a la velocidad de reacción efectiva correspondiente a cada sección:

$$k_{g,i,j} \cdot \rho_j \cdot (w_{i,j}^c - w_{i,j}) = PM_j \cdot \sum_k (v_{i,j,k} \cdot r_{j,k}) \quad (2.15)$$

Balance de energía en la fase gaseosa

De manera análoga al balance de masa, el balance de energía en la fase gaseosa en cada sección j queda determinado por la siguiente expresión:

$$\dot{m}_j \cdot A_{TR} \cdot \frac{C_{Pj}}{PM_j} \cdot \frac{dT_j}{dz_R} = A_{TR} \cdot \frac{d}{dz_R} \left(\lambda_j \cdot \frac{dT_j}{dz_R} \right) + \sigma_R^s \cdot h_j \cdot (T_j^c - T_j) \quad (2.16)$$

Balance de energía en la fase sólida (catalizador)

El balance de energía en el catalizador considera el transporte de energía desde o hacia el catalizador, la velocidad de generación o consumo de energía debido a las reacciones correspondientes a cada sección ($\sum_k (r_{j,k} \cdot \Delta H_{j,k})$) y el calor transportado a través de las paredes metálicas ($q_{w,j}$):

$$\sigma_R^s \cdot h_j \cdot (T_j^c - T_j) + \sigma_R^w \cdot q_{w,j} = -\sigma_R^s \cdot \sum_k (r_{j,k} \cdot \Delta H_{j,k}) \quad (2.17)$$

Balance de energía en la pared metálica

Para el balance de energía en la pared metálica que divide las secciones del reactor se considera el transporte conductivo a través del sólido sin generación de calor. Por lo tanto, se obtiene la ecuación de Laplace de segundo orden:

$$\frac{\partial^2 T_w}{\partial z_R^2} + \frac{\partial^2 T_w}{\partial x_R^2} = 0 \quad (2.18)$$

Calor transferido a través de la pared metálica

Para el cálculo de $q_{w,j}$ se utiliza la ecuación de Fourier de transferencia de calor, en ambas caras de la pared metálica:

$$\begin{cases} q_{w,EC} = \lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_R} & \forall z_R, x_R = 0 \\ q_{w,ESR} = -\lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_R} & \forall z_R, x_R = L_W \end{cases} \quad (2.19)$$

Condiciones de borde

En base a los modelos planteados para los balances de masa y energía, se seleccionaron condiciones de borde del tipo Danckwerts (Fogler, 2008):

$$z_R = 0 \rightarrow \begin{cases} \dot{m}_j \cdot (w_{i,j}^0 - w_{i,j}) = -\rho_j \cdot D_{i,j} \cdot \frac{dw_{i,j}}{dz_R} \\ \dot{m}_j \cdot \frac{C_{Pj}}{PM_j} \cdot (T_j^0 - T_j) = -\lambda_j \cdot \frac{dT_j}{dz_R} \\ \frac{dT_w}{dz_R} = 0, \quad \forall x_R \end{cases} \quad (2.20)$$

$$z_R = L_Z \rightarrow \begin{cases} \frac{dw_{i,j}}{dz_R} = 0 \\ \frac{dT_j}{dz_R} = 0 \\ \frac{dT_w}{dz_R} = 0, \quad \forall x_R \end{cases} \quad (2.21)$$

$$\forall z_R \rightarrow \begin{cases} T_w(x_R = 0) = T_{EC}^c \\ T_w(x_R = L_W) = T_{ESR}^c \end{cases} \quad (2.22)$$

Velocidades de reacción

Las expresiones de velocidad de reacción para el reformado catalítico de etanol con vapor de agua (Ecuaciones 2.23 a 2.25) se adoptaron de acuerdo a lo reportado por López *et al.* (2012):

$$r_{ESR,1} = k_1^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_1}{R \cdot T}\right) \cdot (p_{C_2H_5OH} \cdot p_{H_2O}) \quad (2.23)$$

$$r_{ESR,2} = k_2^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_2}{R \cdot T}\right) \cdot \left(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{K_{eq,2}}\right) \quad (2.24)$$

$$r_{ESR,3} = k_3^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_3}{R \cdot T}\right) \cdot \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_{eq,3}}\right) \quad (2.25)$$

Los parámetros cinéticos para las tres reacciones propuestas se reportan en la Tabla 2.1. Las expresiones de velocidad de reacción presentadas son evaluadas en las condiciones de la fase sólida catalítica (temperatura, presiones parciales).

Las constantes de equilibrio $K_{eq,2}$ y $K_{eq,3}$ se evaluaron en función de la temperatura, de acuerdo a los conceptos de la termodinámica clásica. Más detalles acerca del cálculo correspondiente pueden encontrarse en el Apéndice A.

2. Diseño de un reactor de placas paralelas autotérmico

| Reacción | $k^0 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}^n} \right]$ | $Ea \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$ |
|--------------|--|---|
| 1 (Ec. 2.23) | $9,40 \cdot 10^8$ | 148000 |
| 2 (Ec. 2.24) | $8,22 \cdot 10^5$ | 107300 |
| 3 (Ec. 2.25) | $3,01 \cdot 10^2$ | 59900 |

Tabla 2.1: Parámetros cinéticos para la reacción de reformado catalítico de etanol con vapor de agua sobre un catalizador estructurado de Pd/Al₂O₃ (López et al., 2012).

Con respecto a la combustión catalítica de etanol, la velocidad de reacción se evalúa mediante las expresiones reportadas por Bruschi (2014), las cuales se obtuvieron con el mismo catalizador de Pd/Al₂O₃ utilizado para el reformado de etanol con vapor de agua. Los parámetros de estas expresiones se muestran en la Tabla 2.2.

$$r_{EC,1} = k_1^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_1}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^{ref}}\right)\right) \cdot p_{C_2H_5OH} \quad (2.26)$$

$$r_{EC,2} = k_2^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_2}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^{ref}}\right)\right) \cdot p_{C_2H_4O} \quad (2.27)$$

| Reacción | $k^0 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}} \right]$ | $Ea \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$ | $T^{ref} [K]$ |
|--------------|--|---|---------------|
| 1 (Ec. 2.26) | 0,661 | 169100 | 598 |
| 2 (Ec. 2.27) | 1,233 | 135900 | 723 |

Tabla 2.2: Parámetros cinéticos para la reacción de combustión catalítica de etanol sobre un catalizador estructurado de Pd/Al₂O₃ (Bruschi, 2014).

Es importante recalcar que los modelos cinéticos aquí reportados incluyen las limitaciones por transferencia de masa dentro del *washcoat* por lo que todo el estudio se realiza considerando el mismo espesor de recubrimiento catalítico utilizado en los ensayos cinéticos correspondientes.

Las expresiones utilizadas para el cálculo de C_p , μ , λ y $D_{i,j}$, junto con las reglas de mezclado correspondientes a cada propiedad, se obtuvieron de la literatura. El detalle del cálculo de estas propiedades, así como de los coeficientes de transferencia de calor y masa (h y k_g) se presenta en el Apéndice A.

2.2.5. Implementación

El sistema diferencial-algebraico compuesto por las Ecuaciones 2.14 a 2.27 fue resuelto mediante el *solver* BDNLSOL implementado en gPROMS 3.6™ (Oh y Pantelides, 1996; PSE, 2004b). Se seleccionó un método de diferencias finitas centrales de segundo orden para discretizar las ecuaciones diferenciales. El sistema obtenido, con un total de 16645 ecuaciones alcanza una convergencia satisfactoria en aproximadamente 10 segundos de CPU en una computadora Intel® Core™ i7-4702MQ con 8 GB de RAM. Para alcanzar la convergencia del sistema de ecuaciones, las constantes preexponenciales de las velocidades de reacción son elevadas progresivamente desde 0 hasta su valor real en sucesivas simulaciones. Para cada iteración, el conjunto de variables obtenidas es utilizado como punto inicial de la siguiente evaluación. De la resolución del sistema de ecuaciones descrito, junto con las propiedades fisicoquímicas y de transporte de los fluidos involucrados, se obtienen los perfiles axiales de temperatura y concentración para las cinco fases modeladas y el perfil de temperatura transversal en la pared metálica.

2.2.6. Evaluación del desempeño del reactor

El desempeño del reactor fue evaluado a través de la distribución de productos (fracciones molares, $y_{i,j}$), las temperaturas de las fases gaseosas (T_{ESR} y T_{EC}), de las fases sólidas (T_{ESR}^c y T_{EC}^c) y de la pared metálica (T_w), la conversión de etanol (X_j) y el rendimiento a hidrógeno ($\eta_{H_2}^{ESR}$ y $\eta_{H_2}^{Global}$). Estas variables se definen según:

$$y_{i,j} = \frac{w_{i,j}/PM_{i,j}}{\sum_h (w_{h,j}/PM_{h,j})} \cdot 100 \quad (2.28)$$

$$X_j = \frac{F_{C_2H_5OH,j}^0 - F_{C_2H_5OH,j}}{F_{C_2H_5OH,j}^0} \cdot 100 \quad (2.29)$$

$$\eta_{H_2}^{ESR} = \frac{F_{H_2,ESR}}{F_{C_2H_5OH,ESR}^0} \quad (2.30)$$

$$\eta_{H_2}^{Global} = \frac{F_{H_2,ESR}}{F_{C_2H_5OH,ESR}^0 + F_{C_2H_5OH,EC}^0} \quad (2.31)$$

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Caso base

Se seleccionó un caso base para la simulación del RPP adoptando los parámetros reportados en la Tabla 2.3. El flujo másico específico de alimentación a las secciones de reformado (\dot{m}_{ESR}) se ajustó de manera de alcanzar una producción de hidrógeno $\dot{W}_{H_2} = 1 \text{ kW}_{th}$ equivalente evaluado en términos del poder calorífico inferior, LHV ($\sim 15 \text{ mol}_{H_2}/\text{h}$) en condiciones de equilibrio a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Para este fin, se propuso un diseño de reactor de 15 cm de largo, con dimensiones frontales de $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$. El equipo comprende 5 secciones (tanto para reformado con vapor como para combustión) dentro de las cuales se disponen monolitos de 2 filas de 30 canales de ancho (es decir, un total de 300 canales de reformado y 300 de combustión). El caudal de agua de reformado se determinó con el fin de obtener una relación agua-carbono (*steam-to-carbon*, STC) de 3, el doble del valor estequiométrico de la reacción global.

| | |
|----------------------|--|
| $T_{ESR/EC}^0$ | $500 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| $P_{ESR/EC}$ | 113 kPa |
| \dot{m}_{ESR} | $0,400 \text{ kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2) (24,0 \text{ mol}/\text{h})$ |
| \dot{m}_{EC} | $1,602 \text{ kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2) (72,8 \text{ mol}/\text{h})$ |
| $y_{C_2H_5OH,ESR}^0$ | $14,29 \% (\text{STC} = 3)$ |
| $y_{C_2H_5OH,EC}^0$ | $1,03 \%$ |

Tabla 2.3: Condiciones operativas del caso base de simulación.

El flujo másico y la composición de la corriente de entrada a la sección de combustión (\dot{m}_{EC} y $y_{C_2H_5OH,EC}^0$, respectivamente) se ajustaron con el fin de lograr proveer el calor necesario a los canales de reformado para alcanzar los objetivos especificados previamente.

Adicionalmente, se fijó un incremento en la temperatura de ambas corrientes de $+100 \text{ }^\circ\text{C}$ (es decir, $\Delta T_{salida-entrada} = +100 \text{ }^\circ\text{C}$). Esta última restricción se impone con el objetivo de asegurar una operación apropiada de los intercambiadores de calor ubicados fuera del reactor ya que, como se discutirá en el capítulo 3, se planea precalentar cada corriente de entrada hasta las condiciones de reacción mediante el calor provisto por las corrientes de salida (Gritsch, 2008).

De manera de evitar la extrapolación del rango de aplicabilidad de la cinética de las reaccio-

nes de reformado de etanol se adopta una temperatura máxima admisible de 770 °C. Además, esta restricción es conveniente con el propósito de prevenir la desactivación del catalizador, el daño de los materiales, o el desprendimiento del recubrimiento catalítico debido a la generación de puntos calientes. En todos los casos bajo estudio en este capítulo, tanto la corriente de reformado como la de combustión entran al reactor a la misma temperatura.

Los resultados del caso base de simulación se presentan en las Figuras 2.7 a 2.11. Las evoluciones axiales de las conversiones de etanol en cada sección (ESR y EC), junto con los rendimientos a hidrógeno ($\eta_{H_2}^{ESR}$ y $\eta_{H_2}^{Global}$) se exponen en la Fig. 2.7, mientras que en la Fig. 2.8 se muestra la distribución de productos en la sección de reformado. Por otra parte, en la Fig. 2.9 se presentan los perfiles axiales de temperatura en las dos secciones, tanto para la fase gaseosa (T_{ESR} y T_{EC}), como para la fase sólida catalítica (T_{ESR}^c y T_{EC}^c).

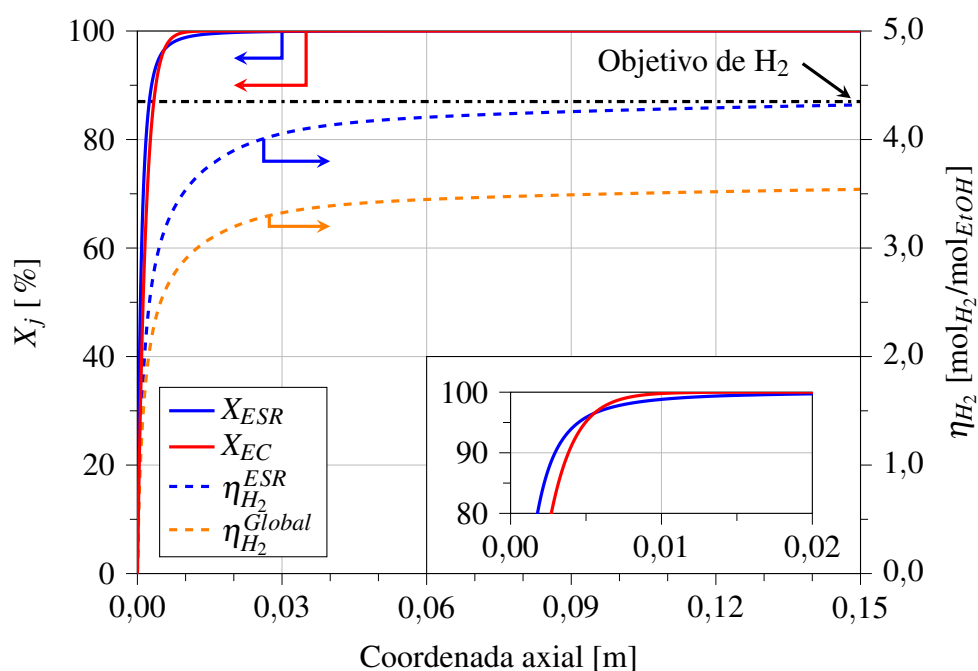


Figura 2.7: Perfiles axiales de conversión de etanol tanto en la sección de ESR como en la de EC y de rendimientos a hidrógeno. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 2.3.

Incluso cuando la conversión de etanol en ambas corrientes se completa a solo 2 cm de la entrada (Fig. 2.7, ampliación), la distribución de productos continúa variando axialmente debido a que la reacción de desplazamiento de gas de agua (Ec. 2.11) no alcanza el equilibrio químico (Fig. 2.8). Por otra parte, la producción de hidrógeno objetivo se alcanza en la corriente de ESR (15 mol_{H₂}/h, equivalente a $\eta_{H_2}^{ESR} = 4,35$). El uso de etanol como combustible en la sección de combustión provoca una caída en el rendimiento global con respecto al de reformado, con un valor final de $\eta_{H_2}^{Global} = 3,66$ (Fig. 2.7).

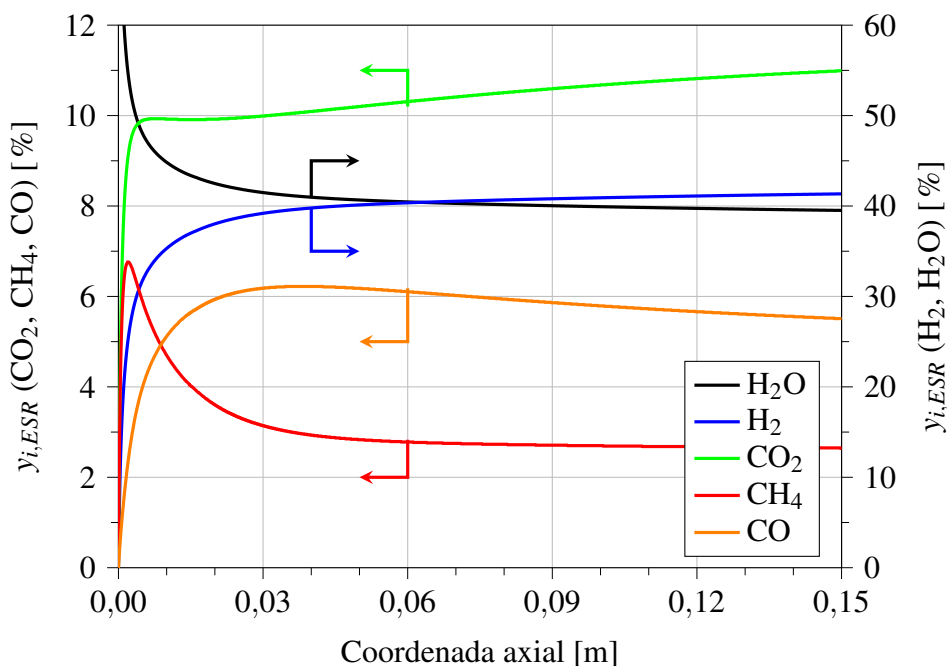


Figura 2.8: Perfiles axiales de fracción molar de los productos de reacción de reformado. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 2.3.

Tal como se ve en la Fig. 2.8, la rápida descomposición de etanol se ve acompañada de un rápido incremento de las concentraciones de H_2 , CO_2 y CH_4 , productos de la reacción dada por la Ec. 2.9. Seguidamente, el metano se reforma debido a su carácter intermediario provocando un aumento en el CO e incrementando la fracción de H_2 (Ec. 2.10). La máxima concentración de monóxido de carbono se corresponde con el inicio de un nuevo aumento de la fracción de CO_2 por medio de la reacción de WGS (Ec. 2.11). El otro reactivo del sistema, H_2O , presenta una fuerte caída al comienzo que acompaña la descomposición de etanol. Debe recordarse que el agua se presenta como reactivo en las tres ecuaciones involucradas en el sistema (Ec. 2.9 a 2.11) por lo que su descenso se mantiene hasta el final del reactor. La conversión incompleta de H_2O se debe al gran exceso con el que se alimenta al reactor, junto con las limitaciones impuestas por el equilibrio químico. La Tabla 2.4 presenta la composición final de salida del reactor (lado reformado, $y_{i,ESR}^s$) para el presente caso base de estudio.

| | C_2H_5OH | H_2O | H_2 | CO_2 | CH_4 | CO |
|---------------|------------|---------|---------|---------|--------|--------|
| $y_{i,ESR}^s$ | 0.00 % | 39.51 % | 41.34 % | 10.99 % | 2.64 % | 5.51 % |

Tabla 2.4: Composición de salida de la corriente de reformado, $y_{i,ESR}^s$. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 2.3.

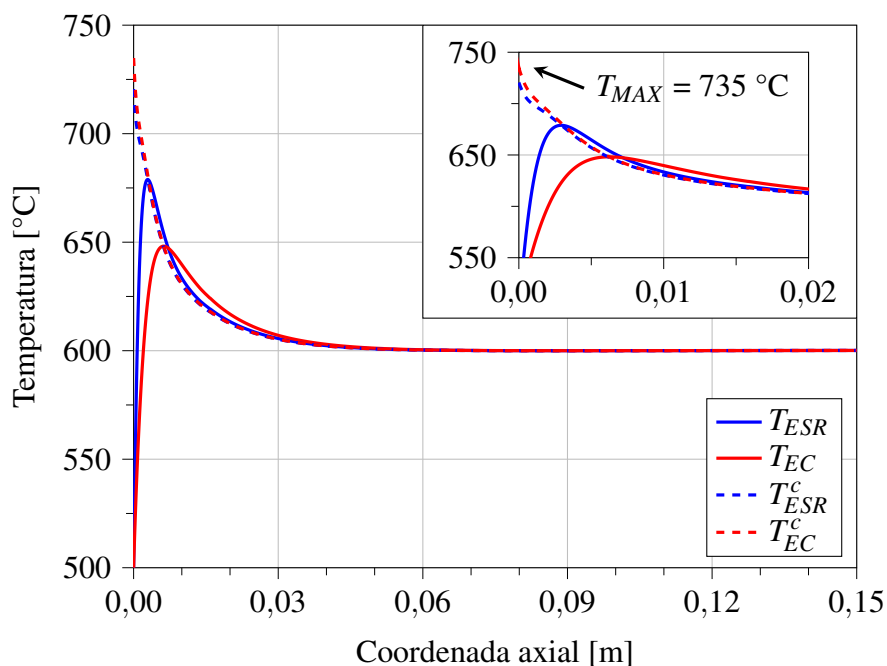


Figura 2.9: Perfiles axiales de temperatura en las fases gaseosa y catalítica, tanto en la sección de ESR como en la de EC. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 2.3.

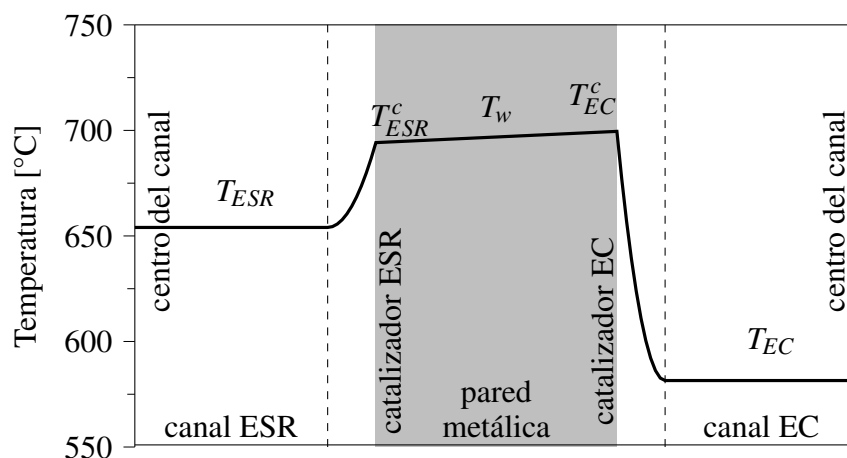


Figura 2.10: Perfil semicualitativo transversal de temperatura. $z_R = 0,15$ cm. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 2.3.

En la Fig. 2.9 se puede notar la existencia de un punto caliente en la zona de entrada al reactor. El máximo de temperatura se verifica en la fase sólida de la sección de combustión, con un valor $T_{EC}^c = 735$ °C ($z_R = 0$). Para una mejor comprensión de lo que sucede en la zona de entrada del RPP, la Fig. 2.10 presenta un perfil transversal de temperatura semicualitativo, para la coordenada axial $z_R = 0,15$ cm. El punto caliente existente se produce debido a que las reacciones de combustión poseen valores de ΔH^o mucho mayores que los de la corriente de reformado (es decir, es mayor el calor que se libera que el que se consume). Luego, este

exceso de energía liberada es consumido gradualmente por la endotermicidad de las reacciones de reformado, como se muestra en la Fig. 2.11 en la cual se visualiza la distribución axial de generación o consumo de calor en cada sección. Sin embargo, la corriente gaseosa de reformado se calienta más rápido que la de combustión en la zona de entrada (Fig. 2.9). Esto se debe a la selección de un flujo molar aproximadamente 3 veces mayor para la corriente de combustión, lo que implica una mayor capacidad calorífica, moderando así su velocidad de calentamiento.

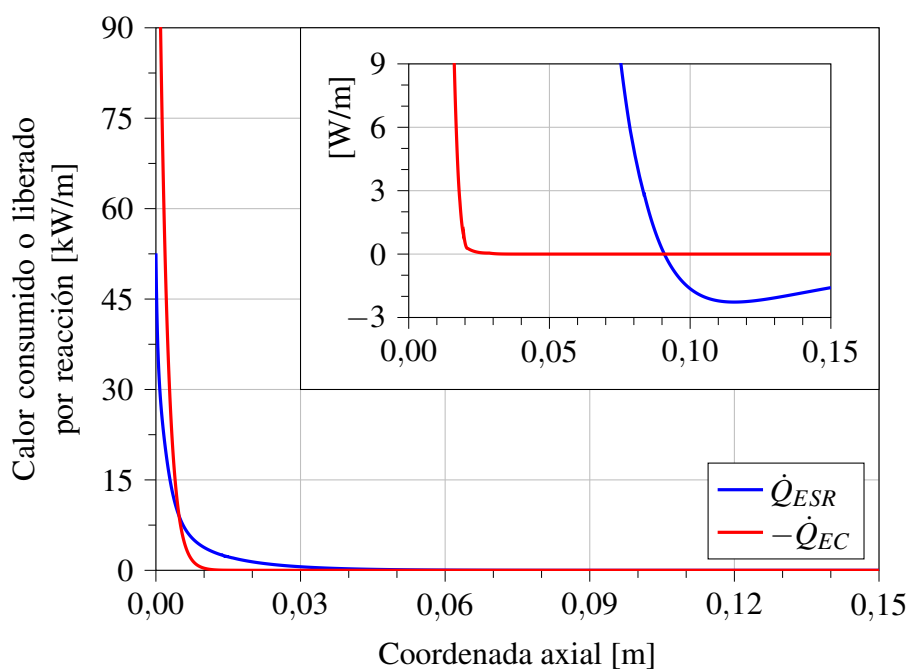


Figura 2.11: Perfiles axiales de velocidad de generación/consumo de calor por reacción. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 2.3.

Como puede observarse en el gráfico ampliado de la Fig. 2.11, para $z_R \geq 0,09$ m, el proceso de reformado de etanol con vapor de agua muestra una ligera exotermicidad debida a la preponderancia de la reacción de desplazamiento de gas de agua (Ec. 2.11). De todas maneras, este efecto es leve, resultando en un perfil prácticamente isotérmico en la última parte del reactor (Fig. 2.9). Tanto la reacción de reformado de metano (Ec. 2.10), como la de desplazamiento de gas de agua (Ec. 2.11) se encuentran desplazadas hacia los productos, lo cual se refleja en un aumento sostenido de la producción de hidrógeno hasta la salida del reactor, tal como se muestra en la Fig. 2.8.

2.3.2. Influencia de la temperatura de entrada al reactor

Una vez analizado el desempeño del RPP en el punto de operación seleccionado para el caso base, se extiende el estudio a otras condiciones operativas. En esta sección se analiza el efecto del nivel térmico del reactor sobre su comportamiento, a través, en este caso, del cambio en la temperatura de entrada de ambas corrientes en simultáneo. Se analiza la factibilidad de la operación autotérmica con especial atención a las temperaturas máximas alcanzadas. Con el fin de mantener la condición de $\Delta T_{salida-entrada} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, se regula la concentración de etanol en la corriente de combustión para cada temperatura de entrada estudiada. Los demás parámetros y condiciones operativas corresponden a los detallados en la Tabla 2.3. Los resultados se muestran en las Figuras 2.12 y 2.13. La Fig. 2.12 reporta las fracciones molares de salida de CH_4 y CO en la sección de reformado junto con la fracción molar de etanol alimentado a la corriente de combustión, para diferentes temperaturas de entrada. Complementariamente, para las mismas condiciones, la Fig. 2.13 presenta los rendimientos a hidrógeno alcanzados (de reformado y global) y la temperatura máxima observada en el reactor para cada temperatura de alimentación.

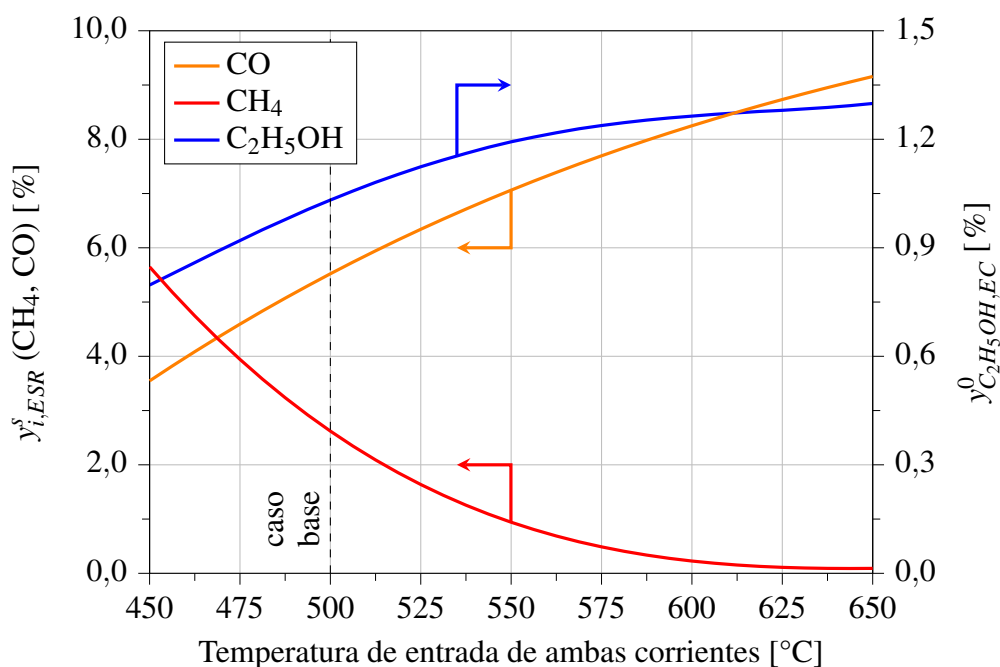


Figura 2.12: Influencia de la temperatura de entrada de ambas corrientes sobre las fracciones molares de salida de CO y CH_4 y sobre la concentración requerida de etanol. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 2.3.

Como se muestra en la Fig. 2.12, se observa una fracción residual de metano en la corriente de salida del ESR a todas las temperaturas analizadas debido a las limitaciones impuestas por el equilibrio químico. El contenido de CH_4 disminuye significativamente a altas temperaturas ya que el equilibrio de la reacción de reformado de metano (Ec. 2.10) se desplaza hacia los productos. Como consecuencia, los rendimientos a hidrógeno, tanto en las secciones de ESR como el global, también aumentan conforme lo hace la temperatura hasta alcanzar un máximo debido a la limitación que impone la reacción de WGS reversa (Fig. 2.13). Se debe prestar especial atención a la fracción molar de salida de CO (Fig. 2.12), la cual crece al consumirse el CH_4 y, además, se ve promovida por el equilibrio de la reacción de WGS reversa, la cual, como se ha mencionado, se favorece a altas temperaturas. Esto podría implicar mayores volúmenes en las unidades de purificación de H_2 aguas abajo del reformador si se operase el reactor a mayores temperaturas de alimentación.

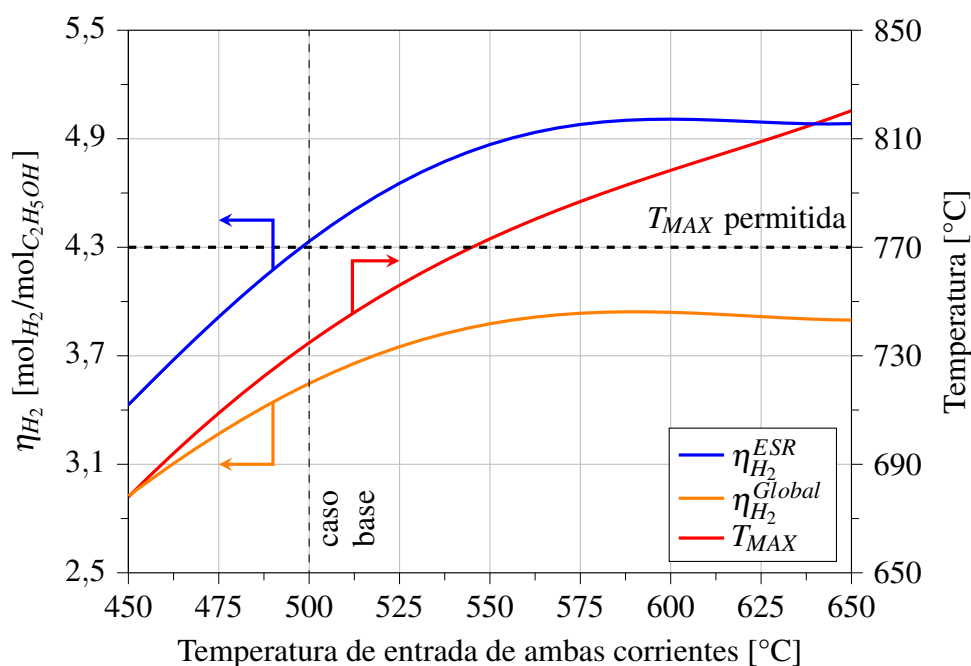


Figura 2.13: Influencia de la temperatura de entrada de ambas corrientes sobre el rendimiento a hidrógeno (ESR y global) y sobre la máxima temperatura del reactor. $y_{C_2H_5OH,EC}^0$ según lo reportado en la Fig. 2.12. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 2.3.

Con el fin de cumplir con los niveles térmicos impuestos, se verifica una demanda de etanol combustible creciente a medida que la temperatura de entrada aumenta (Fig. 2.12). Este hecho causa una clara separación entre las curvas de rendimiento a hidrógeno en la sección de reformado y de rendimiento a hidrógeno global (véase Fig. 2.13). Por otra parte, el aumento en la concentración del etanol en la sección de combustión conduce a mayores cantidades totales de

calor generado (y, además, a mayores tasas de generación), lo que ocasiona picos de temperatura de magnitud creciente (Fig. 2.13). El máximo de temperatura permitido, impuesto en 770 °C, se alcanza en este estudio a temperaturas de entrada mayores a 544 °C. Para todos los casos analizados se observa que los máximos de temperatura se verifican sobre la boca del reactor, tal como se discutió para el caso base (Fig. 2.9).

2.3.3. Influencia del caudal de la corriente de combustión

El nivel térmico del RPP también puede alterarse modificando la capacidad calorífica de la corriente de combustión a partir de la variación su caudal de alimentación. Se presentan en este apartado resultados de simulaciones del RPP para diferentes relaciones de caudales de combustión y reformado, manteniendo fija la especificación de la producción de hidrógeno. Se reportan en la Fig. 2.14 las temperaturas máximas alcanzadas (correspondiente a T_{EC}^c) y la concentración de etanol requerida en la corriente de combustión ($y_{C_2H_5OH,EC}^0$).

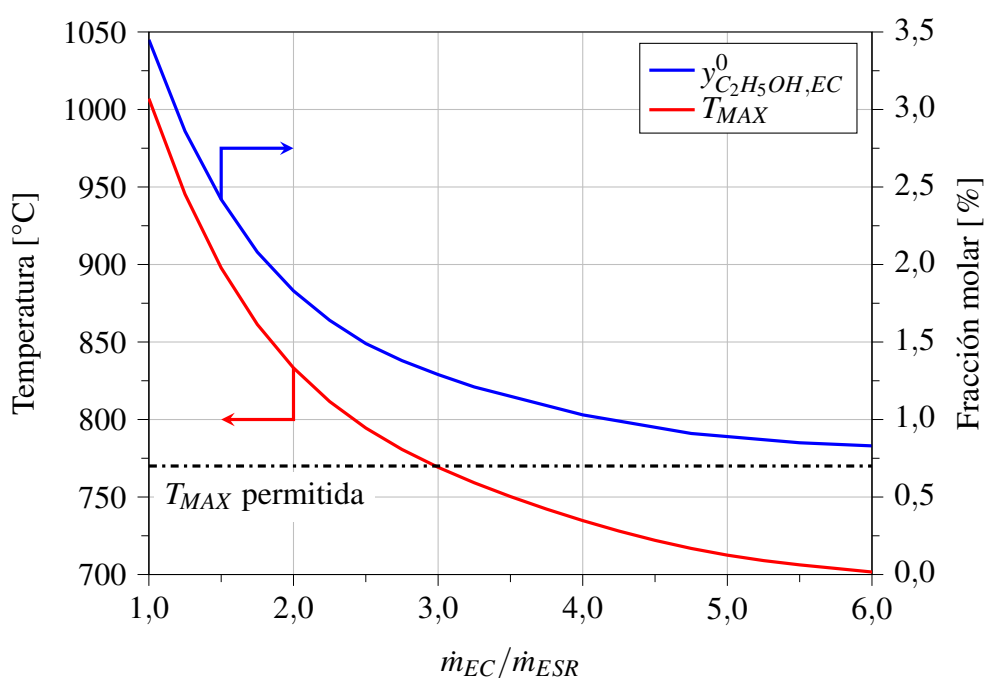


Figura 2.14: Influencia del flujo total de combustión sobre la concentración de etanol requerida en la combustión y la máxima temperatura alcanzada. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 2.3.

Dado que el caudal de etanol combustible debe mantenerse constante para entregar la misma cantidad de calor a la sección de reformado, la concentración de etanol de alimentación a las secciones de combustión disminuye a medida que crece el caudal total de la corriente de combustión. Como se ve en la Fig. 2.14, las magnitudes de los puntos calientes también dis-

minuyen a medida que el caudal total a las secciones de combustión aumenta. Para valores de $\dot{m}_{EC}/\dot{m}_{ESR}$ por encima de 3 se consigue operar el reactor con temperaturas máximas menores al límite admisible. Sin embargo, los altos caudales podrían conducir a caídas de presión restrictivas en la corriente de combustión, lo cual será materia de estudios futuros y no se abordará en esta Tesis.

2.3.4. Evaluación de la dispersión axial de masa y energía

El modelo matemático planteado para la descripción del reactor incluye tanto la convección como la dispersión axial de masa y energía en los balances de las fases gaseosas. Este tipo de modelos es típico de sistemas que operan bajo un régimen de flujo laminar en el cual los perfiles transversales de concentración no presentan un mezclado perfecto. Esta característica lleva al sistema de ecuaciones a pasar de ser de primer a segundo orden, con condiciones de borde en ambos extremos del reactor del tipo Danckwerts. Según Levenspiel (1999), un número de Peclet axial mayor a 100 podría asegurar que el término dispersivo es despreciable frente al convectivo, pudiéndose así suprimir los términos de difusión axial.

Utilizando las simulaciones realizadas en este capítulo, se calculó el número de Peclet de cada compuesto en cada fase, con la idea de evaluar si para alguna de las especies involucradas la dispersión axial era significativa. Los resultados hallados se muestran en la Tabla 2.5. Para cada compuesto en cada canal (reformado o combustión), los números de Peclet másicos ($Pe_{m\ i,j}$) o calóricos ($Pe_{c\ j}$), se calcularon de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$Pe_{m\ i,j} = \frac{L_Z \cdot \dot{m}_j}{\rho_j \cdot D_{i,j}} \quad (2.32)$$

$$Pe_{c\ j} = \frac{L_Z \cdot \dot{m}_j \cdot C_{P\ j}}{\lambda_j \cdot PM_j} \quad (2.33)$$

De acuerdo a los resultados expuestos en la Tabla 2.5, de todos los valores calculados, el número de Peclet másico mínimo es 133, correspondiente al hidrógeno. Esto es lógico, ya que la de hidrógeno es la molécula más liviana del sistema y, por lo tanto, la más propensa a difundir axialmente. Con respecto al Peclet calórico, se encontraron valores de 1455 y 5294 para el reformado y la combustión, respectivamente. Del análisis realizado, se concluye que la dispersión axial no es realmente significativa para el sistema y será omitida desde el próximo capítulo, introduciendo una simplificación importante en el problema estudiado.

| especie i | $Pe_{m i,ESR}$ | $Pe_{m i,EC}$ |
|----------------------------------|----------------|---------------|
| C ₂ H ₅ OH | 768 | 975 |
| H ₂ O | 230 | - |
| H ₂ | 133 | - |
| CO ₂ | 529 | 1035 |
| CH ₄ | 511 | 971 |
| CO | 493 | - |
| O ₂ | - | 990 |
| N ₂ | - | 400 |
| C ₂ H ₄ O | - | 988 |
| | $Pe_{c ESR}$ | $Pe_{c EC}$ |
| | 1455 | 5294 |

Tabla 2.5: Valores promedios de Pe calculados para las simulaciones de este capítulo.

2.4. Conclusiones

El presente capítulo reporta los resultados de la simulación del desempeño de un reactor de placas paralelas para la generación autotérmica de hidrógeno a partir de etanol. Se introduce el estudio con un análisis termodinámico de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua para analizar el comportamiento del sistema en equilibrio químico a diferentes condiciones operativas (temperatura, presión, relación STC y dilución en inerte). Se determina la región de operación que favorece la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador a modo de conocer las condiciones operativas que deben ser evitadas. Los mejores rendimientos a hidrógeno se alcanzan a temperaturas cercanas a los 675 °C y a bajas presiones. No se recomienda la dilución en inertes ya que, si bien estos promueven el aumento del rendimiento a hidrógeno, su remoción en etapas posteriores sería dificultosa. Por otra parte, mayores cantidades de agua favorecerían la reacción en términos del equilibrio químico, pero traerían consigo un mayor gasto energético en términos de evaporación y sobrecalentamiento de los reactivos.

Se diseñó un reactor de placas paralelas con secciones alternadas de reformado de etanol con vapor de agua y combustión catalítica de etanol. Se utilizan catalizadores estructurados dentro del reactor para llevar a cabo ambas reacciones. En el marco de este capítulo, se asume operación adiabática del reactor de placas paralelas. Se demuestra que el acoplamiento térmico de las reacciones de reformado y de combustión es posible y se predice un comportamiento

satisfactorio del reactor en términos de rendimiento a hidrógeno y conversión de etanol.

Para el objetivo preestablecido de producir una corriente de hidrógeno de 1 kW_{th} equivalente ($\sim 15 \text{ mol}_{H_2}/\text{h}$), se seleccionó un diseño de reactor de 15 cm de largo conteniendo 300 canales cuadrados de aproximadamente 1,1 mm de lado, dispuestos en secciones alternadas de 2 filas de 30 canales cada una, tanto para las secciones de reformado como para las de combustión. Se impuso una restricción de $\Delta T_{salida-entrada} = +100 \text{ }^\circ\text{C}$ para asegurar la operatividad de los intercambiadores de calor externos requeridos para precalentar las corrientes de entrada hasta las condiciones de reacción de ambas secciones.

El caso base presenta, sobre la boca del reactor, un máximo de temperatura de $735 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre la fase sólida catalítica de las secciones de combustión, $235 \text{ }^\circ\text{C}$ por encima del nivel térmico de las corrientes de entrada ($500 \text{ }^\circ\text{C}$). La importancia del precalentamiento de las corrientes antes de entrar al reactor se evidencia en términos de rendimiento a hidrógeno y en temperatura máxima alcanzada. Mientras que para el caso base el rendimiento a hidrógeno es de $4,35 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{C_2H_5OH}$, una temperatura de entrada de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ podría conducir a valores de tan solo $3,42 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{C_2H_5OH}$. Temperaturas mayores a $544 \text{ }^\circ\text{C}$ provocan puntos calientes por encima del máximo impuesto de $770 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo que deben ser evitadas para este diseño. En el límite de temperatura de ingreso a $544 \text{ }^\circ\text{C}$ el rendimiento alcanza un valor de $4,82 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{C_2H_5OH}$.

Los valores elevados de concentración de etanol en la corriente de combustión también pueden llevar a puntos calientes de gran magnitud si no son balanceados adecuadamente ajustando el caudal de esta corriente. Para las simulaciones ensayadas es necesario operar con un caudal de combustión al menos tres veces superior al caudal de reformado. Sin embargo, el flujo total del lado de la combustión no puede ser aumentado arbitrariamente ya que caídas de presión prohibitivas podrían imponer restricciones adicionales.

Capítulo 3

Diseño avanzado del reactor de placas paralelas y su periferia

Medir, es comparar. Sólo son, sin embargo, susceptibles de medida las magnitudes que admiten un elemento como base de comparación. ¿Será posible medir la extensión del espacio? De ninguna manera. El espacio es infinito, y siendo así, no admite término de comparación. ¿Será posible medir la Eternidad? De ninguna manera. Dentro de las posibilidades humanas, el tiempo es siempre infinito y en el cálculo de la Eternidad no puede lo efímero servir de unidad de medida.

El Hombre que Calculaba (1938), Malba Tahan

3.1. Introducción

En el capítulo 2 se reportaron los resultados del diseño de un reactor de placas paralelas (RPP) para el acoplamiento energético entre el reformado de etanol con vapor de agua y la combustión catalítica de etanol. Se diseñó una unidad de reacción con alto rendimiento a hidrógeno capaz de operar bajo condiciones autotérmicas. Además, la importancia de minimizar los puntos calientes se hizo evidente como un factor clave que impone límites al incremento de la producción de hidrógeno (y, eventualmente, pondría en riesgo los materiales de la unidad).

La integración energética global del proceso representa otro aspecto clave a analizar en el diseño de sistemas de generación de hidrógeno para celdas de combustible para la producción descentralizada a pequeñas o medianas escalas. Con la idea de disminuir el uso de recursos externos, se debe conseguir una alta integración energética para lograr un buen desempeño del

proceso (Francesconi *et al.*, 2017). Dicho proceso consiste, en general, de un reactor reformador, de unidades de purificación, un combustor externo y una red de intercambiadores de calor (Viviente *et al.*, 2017). Típicamente, estas unidades se modelan como equipos adiabáticos, perfectamente aislados del medioambiente. Esta suposición es válida para grandes equipos. Sin embargo, en sistemas de pequeña/mediana escala donde las relaciones área:volumen de los equipos es muy alta, esta hipótesis podría dejar de cumplirse. Trabajos recientes (Rodríguez *et al.*, 2018; Uriz Doray *et al.*, 2014) presentan estudios de la influencia de las pérdidas de calor sobre el desempeño de reactores estructurados y cómo estos se ven afectados por la pérdida de eficiencia energética. De acuerdo con Rodríguez *et al.* (2018), la conversión en los diferentes canales de los reactores monolíticos varía significativamente debido a los gradientes radiales de temperatura que se generan en el reactor por las pérdidas de energía al medioambiente. Por otra parte, Uriz Doray *et al.* (2014) demostraron a través de modelado con CFD que las pérdidas de calor al medioambiente podrían alcanzar un 80–90% de la energía suministrada al equipo, especialmente en reactores con baja velocidad espacial.

Este capítulo continúa con el análisis de la integración energética de un reactor de placas paralelas para la producción de hidrógeno operando de manera autotérmica. En este caso se demuestra la importancia de la inclusión del término de pérdida de calor al medioambiente y el efecto de esta hipótesis sobre el desempeño del reactor. Adicionalmente, se incorpora la simulación de dos intercambiadores de calor utilizados para precalentar las corrientes de entrada al reactor hasta las condiciones de reacción, utilizando el calor de las corrientes de salida. De esta manera, se analiza la influencia del acoplamiento reactor–intercambiadores de calor sobre el rendimiento global del sistema. Por otra parte, se explora también la distribución de combustible bajo diferentes políticas de inyección para minimizar la magnitud de los puntos calientes y/o maximizar la producción de hidrógeno.

3.2. Marco teórico

3.2.1. Descripción del sistema estudiado

Como ya se ha mencionado, los estudios reportados en este capítulo toman el diseño del reactor de placas paralelas (RPP) descrito en el capítulo 2. Este reactor se compone de dos tipos de secciones alternadas, en unas de ellas se lleva a cabo la reacción endotérmica (reformado de etanol con vapor de agua) mientras que en las otras procede la reacción exotérmica (com-

bustión catalítica de etanol). Las secciones se rellenan con un catalizador estructurado de tipo monolítico y se separan de las contiguas por medio de láminas metálicas a través de las cuales se transfiere el calor. En este capítulo, se incluyen al esquema en estudio dos intercambiadores de calor operando con flujo a contracorriente con el fin de precalentar las alimentaciones al RPP hasta las condiciones de reacción. Cada corriente de alimentación se calienta utilizando la corriente correspondiente de salida del reactor (es decir, reformado o combustión) de modo de maximizar la eficiencia térmica del intercambiador (Kolios *et al.*, 2007). La Figura 3.1 muestra una representación esquemática del sistema estudiado (IC1 e IC2 representan a cada uno de los intercambiadores de calor).

Como se muestra en la Figura 3.1, puertos de alimentación extra de etanol pueden ser implementados en las secciones de combustión del RPP, dividiendo su longitud en dos o más zonas. A través de esta modificación en el diseño, el flujo total de combustible puede ser dividido entre la boca del reactor y las alimentaciones laterales, buscando atenuar la magnitud de los puntos calientes. En este caso, se consideran diseños con uno o dos puertos laterales, además de la alimentación por boca, y se comparan los resultados con los presentados en el capítulo 2.

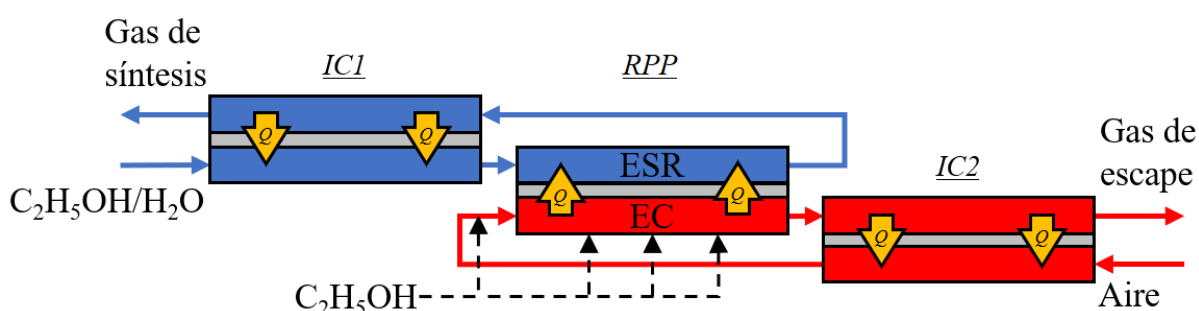


Figura 3.1: Esquema del reactor de placas paralelas integrado con los intercambiadores de calor.

Los intercambiadores de calor se planearon siguiendo el mismo esquema que el reactor, es decir, un diseño de platos paralelos. Estas unidades están formadas por secciones alternadas de corrientes frías y calientes separadas por una pared metálica. En este caso, los equipos no cuentan con la presencia de las estructuras monolíticas dentro de las secciones. Para el caso del intercambiador encargado de precalentar la corriente de combustión (IC2), las dimensiones del equipo en la sección transversal al flujo son similares a las del reactor (5 secciones alternadas de cada corriente, de 2 mm de alto y 30 mm de ancho cada una). Por otra parte, el intercambiador de calor para el precalentamiento de la corriente de reformado (IC1) presenta un área frontal menor. Este equipo se diseñó con 3 secciones de cada corriente, de 3,7 mm de alto y 15 mm de ancho. Esta modificación en el diseño tuvo por objeto disponer de un equi-

po (IC1) de tamaño comparable (al menos en longitud) al RPP y al IC2 ya que el caudal de la corriente de reformado es sensiblemente menor que el de combustión. Un equipo excesivamente pequeño llevaría a gradientes axiales de temperatura muy elevados con una consecuente baja efectividad térmica (Kolios *et al.*, 2007) y una mayor dificultad constructiva. La longitud de ambos intercambiadores fue obtenida realizando simulaciones iterativas para lograr que el reactor cumpla los requerimientos del caso base del capítulo 2 ($F_{H_2}^S = 15 \text{ mol/h}$ a 600 °C , junto con un $\Delta T_{\text{salida-entrada}} = 100 \text{ °C}$).

3.2.2. Modelo matemático

Se seleccionaron modelos heterogéneos unidimensionales para representar el comportamiento en estado estacionario tanto del reactor de placas paralelas como de los intercambiadores de calor. El modelo del reactor presentado a continuación es similar al ya expuesto en el capítulo 2, con la salvedad de poseer condiciones de borde conectadas con los modelos de los intercambiadores de calor y el agregado del término correspondientes a las pérdidas de calor al medio ambiente. Tal como en el capítulo anterior, se asumen aquí las siguientes consideraciones para el planteo de los modelos de los equipos:

- Estado estacionario.
- Flujo desarrollado.
- Operación isobárica.
- Equipos no adiabáticos. En este capítulo se incorpora la cuantificación de las pérdidas de calor al medioambiente.
- Se considera despreciable la dispersión axial de masa y energía en la fase gaseosa.
- Flujo perfectamente distribuido.
- Conducción de calor a través de las paredes metálicas tanto axial como transversal.
- Reacciones homogéneas despreciables.

Reactor de placas paralelas (RPP)

Basado en las consideraciones enunciadas, el modelo matemático que describe el RPP se plantea con los balances de masa y energía de las especies i en las fases gaseosas o sólidas catalíticas, j ($j = ESR, EC$):

Balance de masa en la fase gaseosa

$$\dot{m}_j \cdot A_{TR} \cdot \frac{dw_{i,j}}{dz_R} = \sigma_R^s \cdot k_{g\ i,j} \cdot \rho_j \cdot (w_{i,j}^c - w_{i,j}) \quad (3.1)$$

Balance de masa en la fase sólida (catalizador)

$$k_{g\ i,j} \cdot \rho_j \cdot (w_{i,j}^c - w_{i,j}) = PM_j \cdot \sum_k (v_{i,j,k} \cdot r_{j,k}) \quad (3.2)$$

Balance de energía en la fase gaseosa

$$\dot{m}_j \cdot A_{TR} \cdot \frac{C_{P\ j}}{PM_j} \cdot \frac{dT_j}{dz_R} = \sigma_R^s \cdot h_j \cdot (T_j^c - T_j) \quad (3.3)$$

Balance de energía en la fase sólida (catalizador)

$$\sigma_R^s \cdot h_j \cdot (T_j^c - T_j) + \sigma_R^w \cdot q_{w\ j} = -\sigma^s \cdot \sum_k (r_{j,k} \cdot \Delta H_{j,k}) \quad (3.4)$$

Balance de energía en la pared metálica

$$\lambda_w \cdot \left(\frac{\partial^2 T_w}{\partial z_R^2} + \frac{\partial^2 T_w}{\partial x_R^2} \right) = \frac{-q_{lost}}{A_{TWR}} \quad (3.5)$$

Calor transferido a través de la pared metálica

$$\begin{cases} q_{w\ EC} = \lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_R} & \forall z_R, x_R = 0 \\ q_{w\ ESR} = -\lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_R} & \forall z_R, x_R = L_W \end{cases} \quad (3.6)$$

Condiciones de borde

$$z_R = 0 \rightarrow \begin{cases} w_{i,j} = w_{i,j}^0 \\ T_{ESR} = T_{lf}^s (IC1) \\ T_{EC} = T_{lf}^s (IC2) \\ \frac{dT_w}{dz_R} = 0, \quad \forall x_R \end{cases} \quad (3.7)$$

$$z_R = L_Z \rightarrow \begin{cases} \frac{dT_w}{dz_R} = 0, \quad \forall x_R \end{cases} \quad (3.8)$$

$$\forall z_R \rightarrow \begin{cases} T_w(x_R = 0) = T_{EC}^c \\ T_w(x_R = L_W) = T_{ESR}^c \end{cases} \quad (3.9)$$

donde T_{lf}^s es la temperatura de salida de la corriente fría de cada intercambiador de calor (véase Fig. 3.1).

Velocidades de reacción

Se utilizan aquí las expresiones de velocidad de reacción para ambas secciones presentadas en el capítulo 2, las cuales deben ser evaluadas en las condiciones de la fase sólida catalítica (temperatura, presiones parciales).

$$r_{ESR,1} = k_1^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_1}{R \cdot T}\right) \cdot (p_{C_2H_5OH} \cdot p_{H_2O}) \quad (3.10)$$

$$r_{ESR,2} = k_2^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_2}{R \cdot T}\right) \cdot \left(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{K_{eq,2}}\right) \quad (3.11)$$

$$r_{ESR,3} = k_3^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_3}{R \cdot T}\right) \cdot \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_{eq,3}}\right) \quad (3.12)$$

$$r_{EC,1} = k_1^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_1}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^{ref}}\right)\right) \cdot p_{C_2H_5OH} \quad (3.13)$$

$$r_{EC,2} = k_2^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_2}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^{ref}}\right)\right) \cdot p_{C_2H_4O} \quad (3.14)$$

Los parámetros cinéticos tanto de las reacciones de reformado como de las de combustión se reportaron previamente en el capítulo 2 (Tablas 2.1 y 2.2, respectivamente).

Intercambiadores de calor (IC1/IC2)

Para el caso de los intercambiadores de calor, el modelo matemático que los describe está compuesto por los balances de energía en las fases gaseosas y en la pared metálica. En este caso, $j = lf$ (lado frío) y $j = lc$ (lado caliente):

Balance de energía en la fase gaseosa

$$\dot{m}_{lc} \cdot A_{TI} \cdot \frac{C_{P_{lc}}}{PM_{lc}} \cdot \frac{dT_{lc}}{dz_I} = \sigma_I^w \cdot h_{lc} \cdot (T_w(x_I = 0) - T_{lc}) \quad (3.15)$$

$$-\dot{m}_{lf} \cdot A_{TI} \cdot \frac{C_{P_{lf}}}{PM_{lf}} \cdot \frac{dT_{lf}}{dz_I} = \sigma_I^w \cdot h_{lf} \cdot (T_w(x_I = L_W) - T_{lf}) \quad (3.16)$$

Balace de energa en la pared metlica

$$\lambda_w \cdot \left(\frac{\partial^2 T_w}{\partial z_I^2} + \frac{\partial^2 T_w}{\partial x_I^2} \right) = \frac{-q_{lost}}{A_{TWI}} \quad (3.17)$$

Calor transferido a travs de la pared metlica

$$\begin{cases} q_{w\ lc} = \lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_I} & \forall z_I, x_I = 0 \\ q_{w\ lf} = -\lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_I} & \forall z_I, x_I = L_W \end{cases} \quad (3.18)$$

Condiciones de borde para el IC1

$$z_I = 0 \rightarrow \begin{cases} T_{lf} = T_{lf}^0 (IC1) \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \quad \forall x_I \end{cases} \quad (3.19)$$

$$z_I = L_{I1} \rightarrow \begin{cases} T_{lc} = T_{ESR}^s \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \quad \forall x_I \end{cases} \quad (3.20)$$

$$\forall z_I \rightarrow \begin{cases} h_{lc} \cdot (T_w(x_I = 0) - T_{lc}) + q_{w\ lc} = 0 \\ h_{lf} \cdot (T_w(x_I = L_W) - T_{lf}) + q_{w\ lf} = 0 \end{cases} \quad (3.21)$$

Condiciones de borde para el IC2

$$z_I = 0 \rightarrow \begin{cases} T_{lc} = T_{EC}^s \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \quad \forall x_I \end{cases} \quad (3.22)$$

$$z_I = L_{I2} \rightarrow \begin{cases} T_{lf} = T_{lf}^0 (IC2) \\ \frac{dT_w}{dz_H} = 0, \quad \forall x_I \end{cases} \quad (3.23)$$

$$\forall z_I \rightarrow \begin{cases} h_{lc} \cdot (T_w(x_I = 0) - T_{lc}) + q_{w\ lc} = 0 \\ h_{lf} \cdot (T_w(x_I = L_W) - T_{lf}) + q_{w\ lf} = 0 \end{cases} \quad (3.24)$$

Pérdidas de calor

Las pérdidas de calor al medioambiente (q_{lost}) se calcularon teniendo en cuenta tanto el flujo de calor por conducción a través de una capa de material aislante que rodea cada equipo como la convección libre hacia la atmósfera circundante a 1 bar y 25 °C (véase Fig. 3.2), de acuerdo con procedimientos reportados en la literatura (Bergman *et al.*, 2011). A modo de comparación, se presentarán también cálculos bajo la hipótesis de adiabaticidad, estableciendo $q_{lost} = 0$.

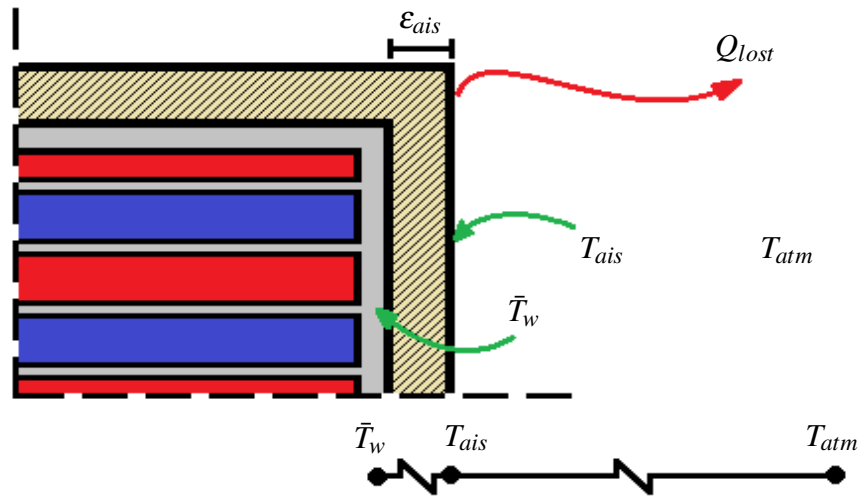


Figura 3.2: Esquema de las resistencias en serie que configuran las pérdidas de calor al medioambiente.

El calor perdido total es calculado como la suma de los calores perdidos por cada cara del equipo:

$$q_{lost} = \sum q_i = q_{sup} + q_{inf} + 2 \cdot q_{lat} \quad (3.25)$$

$$Q_{lost} = \int_0^L q_{lost} \cdot dz \quad (3.26)$$

De acuerdo con lo mostrado en la Fig. 3.2, la pérdida de calor en cada cara se calcula como una resistencia a la transferencia de energía en serie:

$$q_i = A_i \cdot \lambda_{ais} \cdot \frac{\overbrace{\bar{T}_w - T_{ais}}^{conducción}}{\epsilon_{ais}} = A_i \cdot h_i \cdot \overbrace{(T_{ais} - T_{atm})}^{convección libre} \quad (3.27)$$

donde \bar{T}_w representa la temperatura media de T_w para cada coordenada axial, mientras que λ_{ais}

y ϵ_{ais} representan la conductividad térmica y el espesor de la capa aislante, respectivamente.

El coeficiente de transferencia de calor por convección libre para cada cara, h_i , es función de la geometría, características y condiciones de dichas caras y se calcula a partir del número adimensional de Nusselt para convección libre, Nu_i . El número de Nusselt, a su vez, se calcula a partir de una correlación del número de Rayleigh, Ra :

$$Nu_i = \frac{h_i \cdot L_i}{\lambda} \quad (3.28)$$

$$Ra_i = \frac{g \cdot \beta \cdot (T_{ais} - T_{atm}) \cdot L_i^3}{\nu \cdot \alpha} \quad (3.29)$$

donde g es la constante gravitatoria, β es el coeficiente volumétrico de expansión térmica, L_i es la longitud característica de cada superficie, ν es la viscosidad cinemática y α es la difusividad térmica. Las propiedades del aire (β , λ , ν y α) deben evaluarse para la temperatura promedio entre T_{ais} y T_{atm} . Para el caso de gases ideales, $\beta = 1/T$. Las correlaciones adoptadas para el cálculo del número de Nusselt en cada caso se presentan a continuación:

Cara superior del equipo

Esta cara se considera como a una placa caliente con el aire atmosférico por encima de ella. La fuerza de empuje actúa para inducir un movimiento del fluido en dirección ascendente, normal a la superficie.

$$Nu_{sup} = 0,54 \cdot Ra_{sup}^{1/4} \quad (10^4 \leq Ra_{sup} \leq 10^7) \quad (3.30)$$

Cara inferior del equipo

En este caso, la tendencia del fluido a ascender es impedida por la placa. El flujo se debe mover horizontalmente antes de que pueda subir por los extremos del equipo.

$$Nu_{inf} = 0,27 \cdot Ra_{inf}^{1/4} \quad (10^5 \leq Ra_{inf} \leq 10^{10}) \quad (3.31)$$

Caras laterales del equipo

Aquí, el flujo se mueve en dirección vertical, paralelo a la superficie, generando una capa límite en los laterales de la unidad. Para el cálculo del número de Nusselt, no solo se utiliza el número de Rayleigh, sino también el número de Prandtl, Pr , para el aire.

$$Nu_{lat} = 0,68 + \frac{0,670 \cdot Ra_{lat}^{1/4}}{\left[1 + (0,492/Pr)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (Ra_{lat} \leq 10^9) \quad (3.32)$$

3.2.3. Implementación

El sistema diferencial-algebraico resultante de los balances planteados en este capítulo (RPP, IC1 e IC2) fue resuelto mediante el *solver* BDNLSOL de gPROMS 3.6™. Se seleccionó un método de diferencias finitas centrales de segundo orden para discretizar las ecuaciones diferenciales. El sistema de ecuaciones obtenido, en este caso, está compuesto de un total de 21080 ecuaciones. Para alcanzar la convergencia del sistema de ecuaciones se utilizaron los resultados del capítulo 2 como punto inicial. De la resolución del sistema de ecuaciones presentado se obtienen los perfiles axiales de temperatura y concentración para las cinco fases modeladas en el RPP y las tres fases de los intercambiadores de calor IC1 e IC2.

3.2.4. Evaluación del desempeño del sistema

El desempeño del sistema compuesto por el reactor y los intercambiadores de calor fue evaluado a través de las variables presentadas en el capítulo 2 (T_{MAX} , y_i , $\eta_{H_2}^{ESR}$ y $\eta_{H_2}^{Global}$), junto con 3 nuevos parámetros: la producción de hidrógeno en términos de potencia disponible (\dot{W}_{H_2}), el calor recuperable de la corriente de reformado tras su salida del intercambiador de calor (Q_{rec} (IC1)), y su equivalente para la corriente de combustión (Q_{rec} (IC2)). \dot{W}_{H_2} se definió en base al poder calorífico inferior (LHV). Las variables analizadas se definen como sigue:

$$\dot{W}_{H_2} = F_{H_2,ESR}^s \cdot LHV_{H_2} \quad (3.33)$$

$$Q_{rec} = \sum_i F_{i,ic}^s \cdot \left(\hat{H}_i(T_{ic}^s) - \hat{H}_i(T_{if}^0) \right) \quad \text{para IC1 e IC2} \quad (3.34)$$

Q_{rec} (IC1) y Q_{rec} (IC2) representan las diferencias entre las entalpías de las corrientes de salida caliente de cada intercambiador de calor y la correspondiente para la misma composición y una

temperatura de 100 °C (temperatura de entrada de la corriente fría). De esta manera se obtiene el calor potencialmente recuperable al enfriar estas corrientes hasta la temperatura de entrada al sistema.

3.3. Resultados y discusión

En los primeros dos incisos de esta sección se reportan resultados que involucran la simulación del RPP sin considerar los intercambiadores de calor asociados. La discusión se centra aquí en la comparación de los resultados discutidos en el capítulo 2 con dos situaciones nuevas: la consideración de las pérdidas de calor al medioambiente (sección 3.3.1) y la distribución del etanol combustible a lo largo de la coordenada axial del reactor (sección 3.3.2).

3.3.1. Influencia de la aislación térmica

En esta sección se presenta el estudio de la importancia de considerar el efecto de las pérdidas de calor al medioambiente comparando los resultados con los ya reportados en el capítulo 2 para el caso adiabático. Para este fin se simuló el desempeño del reactor en términos del espesor de la capa de aislante utilizada (aislante industrial, $\lambda_{ais} = 0,08$ W/m·K). Las condiciones operativas se detallan en la Tabla 3.1. Los parámetros adoptados coinciden con los correspondientes al capítulo 2 (Tabla 2.3), excepto $y_{C_2H_5OH,EC}^0$ la cual, en este caso, debe ser ajustada para cumplir con el objetivo $\Delta T_{salida-entrada} = 100$ °C, de modo de permitir la comparación entre los resultados de ambos capítulos.

| | |
|----------------------|---|
| $T_{ESR/EC}^0$ | 500 °C |
| $P_{ESR/EC}$ | 113 kPa |
| \dot{m}_{ESR} | 0,400 kg/(s·m ²) (24,0 mol/h) |
| \dot{m}_{EC} | 1,602 kg/(s·m ²) (72,8 mol/h) |
| $y_{C_2H_5OH,ESR}^0$ | 14,29 % |

Tabla 3.1: Condiciones operativas del caso base de simulación.

Las Figuras 3.3 y 3.4 presentan los principales resultados de la comparación entre el caso adiabático y el no adiabático. Para diferentes espesores de aislación, en la Fig. 3.3 se visualizan las temperaturas máximas alcanzadas y las fracciones de etanol necesarias a alimentar en la corriente de combustión mientras que en la Fig. 3.4 se presentan los rendimientos a hidrógeno

alcanzados. Como se ve en la Fig. 3.3, la concentración de etanol necesaria en la corriente de combustión ($y_{C_2H_5OH,EC}^0$) está fuertemente influenciada por el espesor de la capa de aislante del reactor. En efecto, para todos los espesores analizados, la operación no adiabática conlleva a mayores requerimientos de etanol combustible. Estas diferencias se acentúan a medida que los espesores son menores y, por lo tanto, las pérdidas de calor aumentan. Incluso en diseños con grandes espesores de aislación (por encima de 3 cm), la concentración de combustible es aún considerablemente mayor que la correspondiente al caso adiabático. Este incremento del etanol combustionado produce un máximo de temperatura del reactor (T_{MAX}) considerablemente mayor que el observado en la operación adiabática. Al igual que en el caso adiabático, el punto caliente se verifica en la boca del reactor, sobre la fase sólida (catalizador) de la sección de combustión (T_{EC}^c). Como se ha discutido en el capítulo 2, en esta zona del RPP el calor liberado por la combustión es notablemente mayor que el consumido por la reacción de reformado.

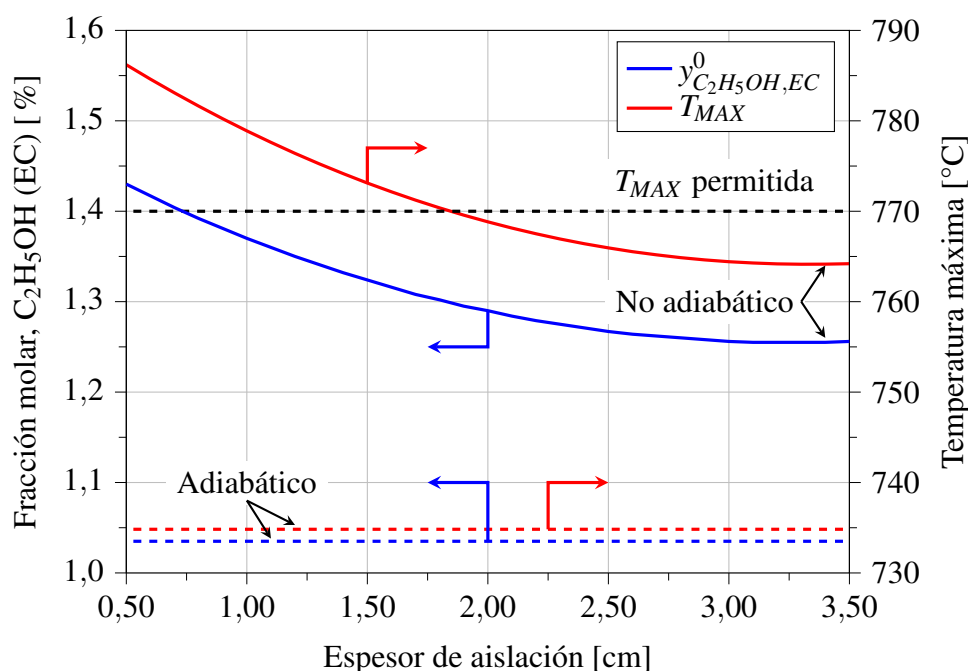


Figura 3.3: Fracción molar de etanol combustible requerida y máxima temperatura alcanzada en el reactor en función del espesor de la capa de aislación. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 3.1.

Por otra parte, la Fig. 3.4 muestra que el aumento del nivel térmico del reactor para mantener la operación de manera no adiabática y satisfacer los requerimientos impuestos conduce a una mayor velocidad de la reacción del reformado de metano y, por lo tanto, a un rendimiento a hidrógeno de la corriente de ESR ($\eta_{H_2}^{ESR}$) levemente mejorado comparado con la operación adiabática. Sin embargo, este aumento en la producción de hidrógeno no es suficiente para ba-

lançar el etanol extra requerido en las secciones de combustión para compensar las pérdidas de calor al medioambiente. Esto provoca una caída en el rendimiento a hidrógeno global ($\eta_{H_2}^{Global}$). Como se aprecia en la Fig. 3.4, este efecto se mitiga con la selección de capas de aislante de mayor espesor.

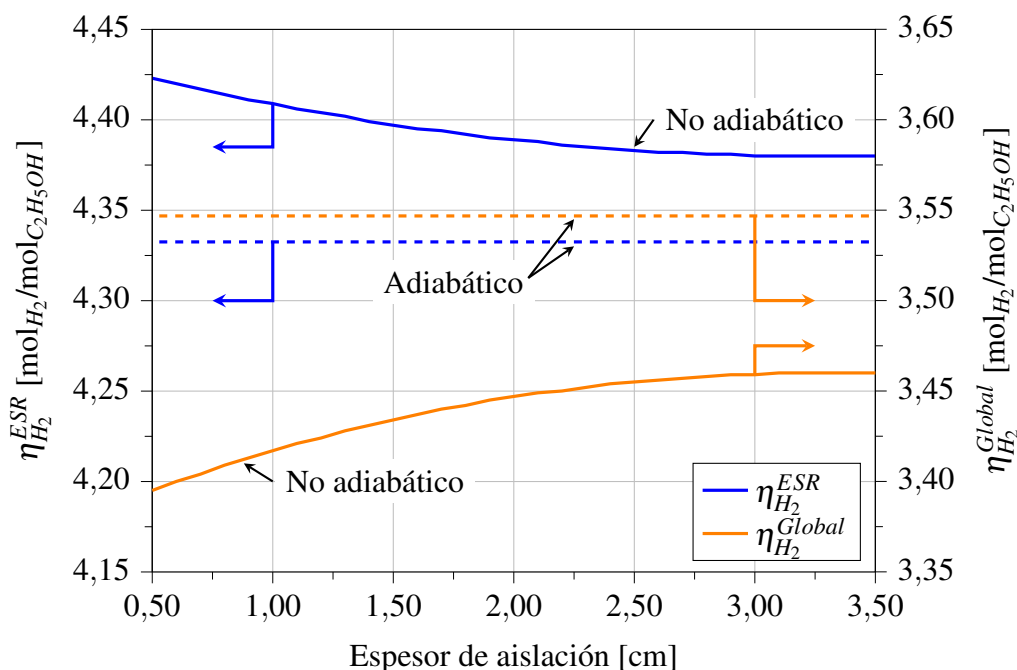


Figura 3.4: Rendimientos a hidrógeno ($\eta_{H_2}^{ESR}$ y $\eta_{H_2}^{Global}$) en función del espesor de la capa de aislación. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 3.1.

A partir de los resultados de la Fig. 3.3, se concluye que es necesario un espesor de aislación mínimo de 2 cm para la correcta operación del reactor (es decir, sin superar la temperatura máxima permitida). Se seleccionó este valor para los estudios siguientes. Este nuevo caso base considerando pérdidas de calor al medioambiente y con una aislación de 2 cm de espesor requiere un $y_{C_2H_5OH,EC}^0$ de 1,29%, es decir, 25% por encima del utilizado de base en el capítulo 2 (véase Fig. 3.3). En estas condiciones, la temperatura máxima verificada es muy cercana a la máxima admitida.

3.3.2. Distribución axial de combustible

Como se ha visto hasta aquí, los puntos calientes ocurren en las cercanías de la entrada al reactor y alcanzan magnitudes muy elevadas, llegando incluso a superar los límites admisibles bajo determinadas condiciones operativas. Este hecho, sumado a la limitación en el rendimiento que impone el equilibrio químico, evita que pueda mejorarse el desempeño del reactor más allá

de lo estudiado en las secciones anteriores tratando de operar el reactor a niveles térmicos superiores. De hecho, en el estudio de simulación presentado en el capítulo 2 se demostró que el aumento en la temperatura de entrada conducía a mayores rendimientos a hidrógeno (Fig. 2.13). Sin embargo, para $T^0 > 550$ °C, la T_{MAX} superaba el máximo nivel permitido (770 °C). Otro aspecto a destacar de los resultados presentados en el capítulo 2 es la no homogeneidad de la transferencia de calor entre las corrientes en términos axiales. De hecho, las altas velocidades de combustión de etanol en la entrada del reactor generan la aparición de los puntos calientes. Por el contrario, en los últimos 9 cm de reactor, el nivel térmico de las corrientes desciende considerablemente y se mantiene prácticamente constante (Fig. 2.9).

En la búsqueda de una distribución axial más homogénea del calor de combustión, se proponen diseños alternativos donde se alimenta el total de combustible de manera distribuida entre dos o tres puertos de inyección ubicados a lo largo del reactor. Una parte del etanol de combustión ingresará por la entrada del reactor junto a la corriente total de aire mientras que el resto es dividido e inyectado en diferentes puntos de la coordenada axial. La temperatura de las corrientes laterales de etanol se asume al mismo nivel térmico que la corriente principal de combustión para evitar efectos de enfriamiento por mezclado. La posición axial de cada puerto de inyección lateral está pensada de modo tal de dividir en partes iguales la cantidad de catalizador en cada zona axial resultante. Sin embargo, la posición de dichos puertos de inyección es claramente una variable sujeta a estudios de optimización que escapan al alcance de esta Tesis. Se analizan a continuación dos políticas de operación diferentes en lo que respecta a la distribución de la alimentación de etanol combustible y su influencia en el desempeño del RPP.

Caso 1: Cantidad de combustible total constante

De los resultados presentados en la sección 3.3.1 se concluyó que, con la selección de un espesor de aislación de 2 cm, la concentración total de etanol combustible debe ser equivalente a 1,29% molar de la corriente total de combustión (véase Fig. 3.3).

La Figura 3.5 presenta resultados de los perfiles térmicos obtenidos por simulación de tres diseños de RPP que difieren en la forma en que se alimenta el etanol de combustión: alimentación única por boca del reactor, alimentación dividida en partes iguales entre la boca y una inyección lateral y, por último, alimentación dividida en partes iguales entre la boca y dos inyecciones laterales. El caudal de aire total ingresante al reactor mantiene en todos los casos el valor según lo reportado en la Tabla 3.1. Por otra parte, en los tres diseños propuestos el caudal

3. Diseño avanzado del reactor de placas paralelas y su periferia

de etanol combustible total alimentado también se mantiene constante, con un valor equivalente al 1,29% molar de la corriente total de combustión, como se mencionó en el párrafo anterior. Los demás parámetros operativos se mantienen como en la Tabla 3.1.

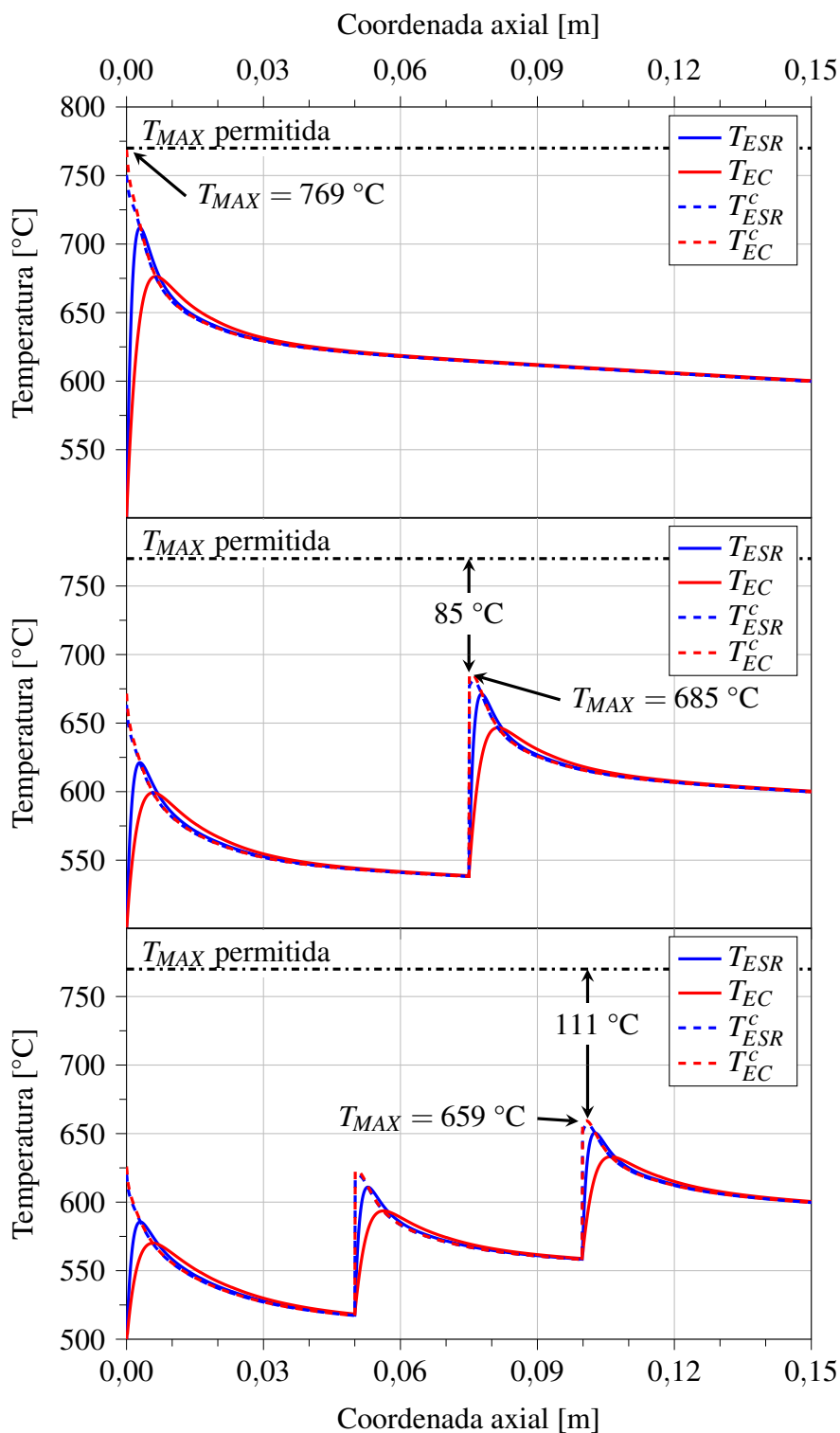


Figura 3.5: Perfiles axiales de temperatura para diferentes políticas de inyección de combustible. Se utiliza la misma cantidad total de etanol en cada caso, alimentada por boca o distribuida con una o dos inyecciones laterales. Las demás condiciones operativas mantienen los valores de la Tabla 3.1.

La Fig. 3.5 muestra cómo la magnitud de los puntos calientes desciende considerablemente con la implementación de las inyecciones laterales. Se observa un máximo de 685 °C para el caso de una única inyección lateral, 84 °C por debajo del caso original sin distribución axial de combustible. Al utilizar dos inyecciones laterales, la temperatura máxima verificada es de 659 °C. Para los tres casos analizados, la cantidad total de combustible inyectado es la misma y, por lo tanto, el calor total generado y transferido a la sección de reformado se mantiene constante. Como consecuencia, las temperaturas de salida de ambas corrientes del RPP (600 °C) se encuentran 100 °C por encima de las temperaturas de entrada, cumpliendo con el objetivo de $\Delta T_{salida-entrada}$.

Para complementar el análisis de este caso de estudio, la Figura 3.6 presenta perfiles axiales de los rendimientos a hidrógeno (en el reformado y global) para las diferentes políticas de alimentación consideradas. Los resultados muestran que mientras que los perfiles de temperatura han cambiado sensiblemente con cada política de alimentación (véase Fig. 3.5), el reactor posee la longitud adecuada como para obtener el mismo rendimiento a hidrógeno, tanto en el reformado como el global. Este resultado se encuentra auspicioso, permitiendo disminuir las temperaturas máximas observadas a la vez que se mantienen la producción y distribución de productos planteados originalmente.

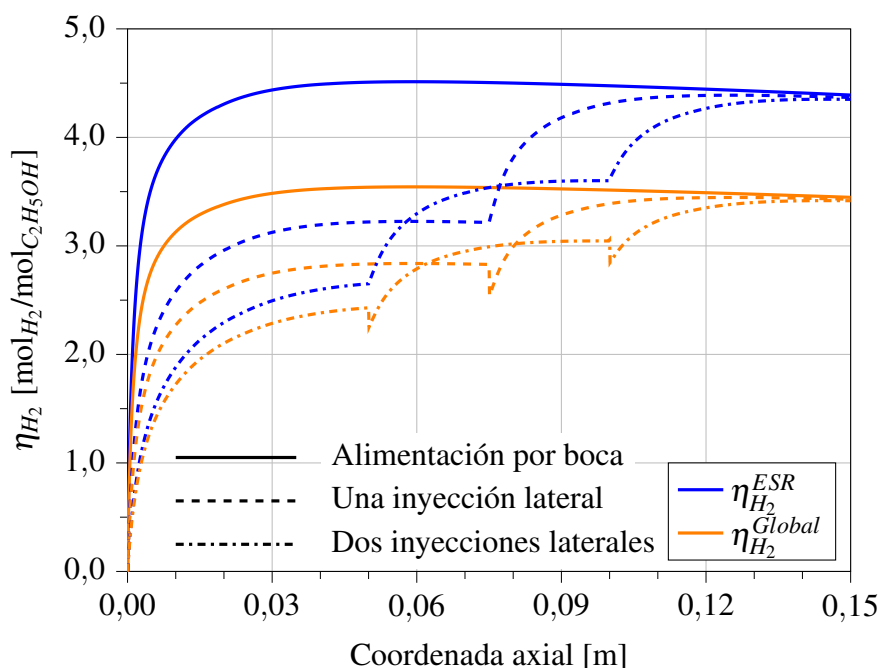


Figura 3.6: Perfiles axiales de rendimientos a hidrógeno ($\eta_{H_2}^{ESR}$ y $\eta_{H_2}^{Global}$) para diferentes políticas de inyección de etanol combustible. Se utiliza la misma cantidad de etanol en cada caso, alimentada por boca o distribuida con una o dos inyecciones laterales. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

Un resultado en particular para resaltar es el hecho de que el rendimiento a hidrógeno presenta un máximo a aproximadamente 6 cm de la entrada del reactor, en el caso de alimentación solo por boca (véase Fig. 3.6). Esto se debe a las pérdidas de calor al medioambiente, las cuales provocan una caída de temperatura en la región del reactor en la cual el etanol combustible ya se encuentra completamente consumido. Obviamente, este efecto no era observado en los análisis correspondientes al capítulo 2 en el cual se asumía adiabaticidad en el reactor (véanse las Figuras 2.8 y 2.9). Aquí, la caída de temperatura hacia la salida del RPP desplaza el equilibrio de las reacciones involucradas, provocando una leve disminución en el rendimiento a hidrógeno.

Caso 2: Igual magnitud de los puntos calientes

La disminución de la magnitud de los puntos calientes al implementar una alimentación distribuida del etanol combustible indica la factibilidad de operar con la adición de etanol combustible extra. De esta manera se podría operar el reactor a un mayor nivel térmico general verificando no sobrepasar el nivel máximo de temperatura permitido. Esta alternativa se discute en esta sección donde se considera como restricción el hecho de que la adición de etanol en cada puerto de inyección (por boca y laterales) debe ser tal que se alcance exactamente la temperatura máxima permitida (770 °C) en cada punto caliente generado. Los resultados se presentan en las Figuras 3.7 y 3.8.

La Fig. 3.7 muestra una comparación de los perfiles de temperatura del caso base discutido en la sección 3.3.1 (alimentación por boca) con aquellos diseños que consideran la adición de una o dos inyecciones laterales. Por otra parte, los perfiles axiales de la fracción molar de CH₄ y del rendimiento a H₂ (tanto en el reformado como el global) se presentan en la Fig. 3.8.

Para obtener el mismo máximo de temperatura en cada punto caliente (igual a la temperatura máxima permitida), en el caso de una única inyección lateral se adiciona una cantidad de etanol combustible equivalente al 51 % del alimentado a la entrada. Por otro lado, en el caso de poseer dos inyecciones laterales, la primera requiere una cantidad de etanol combustible equivalente al 50 % del alimentado a la entrada, mientras que la segunda aporta un 16 % extra (también con respecto al de entrada). En este caso (con dos inyecciones laterales), la cantidad total de etanol en la corriente de combustión alcanza un 166 % de la carga original (66 % más). Para los casos de alimentación de etanol distribuida, el $\Delta T_{salida-entrada}$ alcanza 204 °C con una única alimentación lateral, mientras que con la inclusión de la segunda inyección el valor se eleva hasta 242 °C.

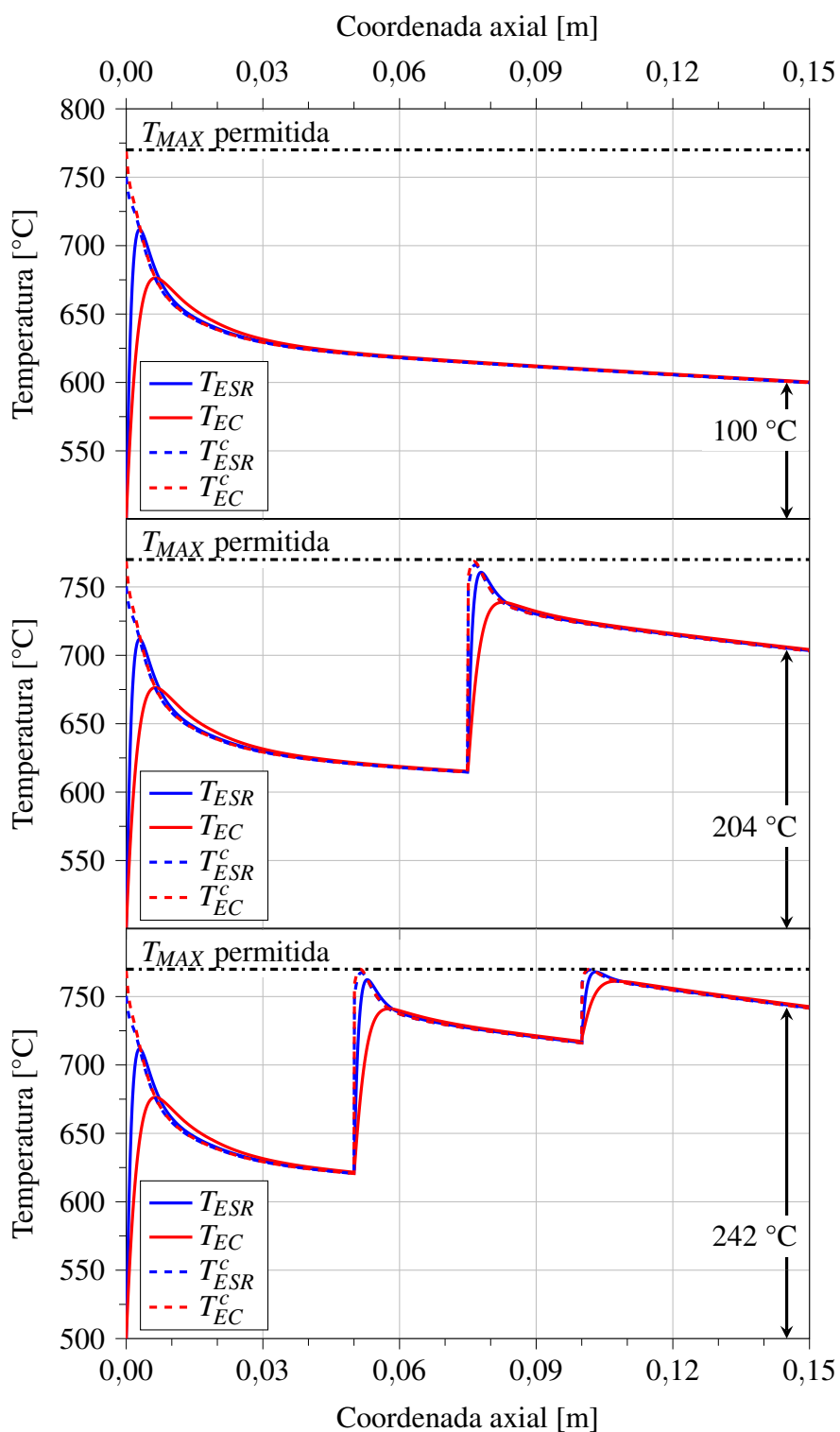


Figura 3.7: Perfiles axiales de temperatura para diferentes políticas de inyección de combustible (alimentada por boca o distribuida con una o dos inyecciones laterales), alcanzando la misma temperatura máxima en cada punto caliente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

Como puede verse en la Fig. 3.8, el rendimiento a hidrógeno a la salida del ESR aumenta con la adición de combustible extra a través de las inyecciones laterales debido a un fuerte consumo de metano por reformado. Dicho rendimiento presenta un incremento pronunciado con una única inyección lateral con respecto al valor del caso base ($\eta_{H_2}^{ESR} = 4,39 \rightarrow 4,98$), consecuencia de la importante caída en la fracción molar de metano ($y_{CH_4}^s = 2,4\% \rightarrow 0,2\%$). Sin embargo, el uso de dos inyecciones lateral prácticamente no mejora el $\eta_{H_2}^{ESR}$ debido a que la concentración de metano se encuentra ya en valores muy bajos. Más aún, la segunda inyección lateral presenta un impacto negativo en el rendimiento global a hidrógeno, el cual cae con respecto al valor alcanzado con una única inyección lateral ($\eta_{H_2}^{Global} = 3,92 \rightarrow 3,42$), para un gasto de combustible 16% más alto que para una única inyección lateral.

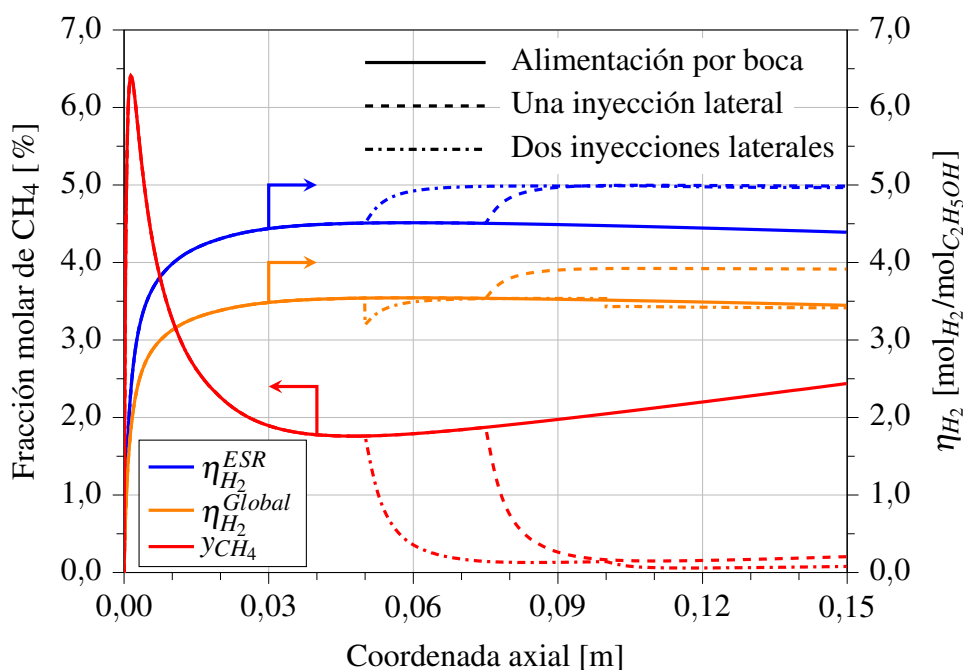


Figura 3.8: Perfiles axiales de fracción molar de CH_4 y rendimiento a hidrógeno ($\eta_{H_2}^{ESR}$ y $\eta_{H_2}^{Global}$) para diferentes políticas de inyección de combustible (alimentada por boca o distribuida con una o dos inyecciones laterales), alcanzando la misma temperatura máxima en cada punto caliente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

Por lo hasta aquí expuesto, la implementación de una única inyección lateral extra para el etanol combustible parece ser la mejor alternativa de compromiso considerando la mejora en el desempeño del reactor sin sobrepasar los límites impuestos de temperatura y la complejidad en la manufactura del RPP asociada a la implementación de alimentaciones laterales múltiples.

3.3.3. Integración térmica del sistema completo

En esta sección se presentan resultados del acoplamiento térmico del reactor de placas paralelas con los intercambiadores de calor asociados (véase Fig. 3.1) con vistas a avanzar en la integración del proceso global de producción de hidrógeno a partir de etanol. El sistema RPP + ICs se simuló mediante la resolución de las ecuaciones 3.1 a 3.32. Se utiliza aquí la hipótesis de no-adiabaticidad para los intercambiadores de calor adoptando un espesor de aislación de sólo 1 cm ya que estos equipos poseen una temperatura media menor que el reactor y por lo tanto llevan consigo menores pérdidas de calor. El espesor de la aislación del reactor se mantiene en 2 cm.

Las condiciones operativas adoptadas para la simulación del proceso son las mismas que las reportadas en la Tabla 3.1, salvo en la especificación de las temperaturas de entrada al RPP. En el presente diseño, T_{ESR}^0 y T_{EC}^0 (es decir, las temperaturas de entrada al RPP) no se fijan explícitamente, sino que estas variables son ahora un producto de la simulación global y se encuentran atadas al comportamiento tanto de los intercambiadores de calor, como del reactor en sí mismo. En su lugar, la temperatura de entrada para ambos intercambiadores de calor (T_{If}^0) se especificó en 100 °C, tal como se mencionó en la sección 3.2.1. Este valor de temperatura conlleva a que los componentes líquidos a temperatura ambiente (etanol/agua) ingresen evaporados al intercambiador de calor IC1. Se utiliza también esta condición en el IC2 para operar ambas unidades de la misma manera. Cabe aclarar que en capítulos posteriores se incorporará la alimentación de reactivos a temperatura ambiente. Con el fin de contar con un caso base para el sistema RPP + ICs en el cual el RPP funcione tal como se reportó en las secciones anteriores, se diseñaron los intercambiadores de calor de modo que sus longitudes provean las corrientes de entrada al reactor (T_{ESR}^0 y T_{EC}^0) a 500 °C. Las simulaciones subsecuentes mantendrán estas longitudes definidas para los ICs y, por lo tanto, las temperaturas de entrada al RPP resultarán como consecuencia del cálculo integrado de todo el sistema.

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran los perfiles axiales de temperatura en fase gaseosa a partir de los resultados de simulación del reactor y los intercambiadores de calor para dos políticas diferentes de alimentación de combustible: un único ingreso por la boca del reactor o la alimentación fraccionada en dos partes (alimentación por boca y una única inyección lateral).

En la Fig. 3.9 se aprecia la corriente fría del IC1, T_{If} , ingresando a 100 °C y abandonando el equipo a 500 °C. Para lograr este sobrecalentamiento se requiere un intercambiador de calor de 9 cm de longitud. La salida del IC1 ingresa al RPP (T_{ESR}^0), del cual sale a 600 °C y se

retroalimenta al IC1, funcionando como corriente caliente (T_{lc}). Por su parte, la corriente fría que ingresa al IC2 sigue un camino similar, alimentando el equipo a 100 °C y calentándose hasta 500 °C, en un intercambiador de 12 cm de longitud. La salida de la corriente fría del IC2 ingresa a la sección de combustión del RPP (T_{EC}^0). Al igual que en el IC1, la salida de la corriente de combustión se utiliza en el lado caliente del IC2. Los perfiles de la fase gaseosa en el RPP se corresponden con los ya presentados en la Fig. 3.5, para una única alimentación de combustible.

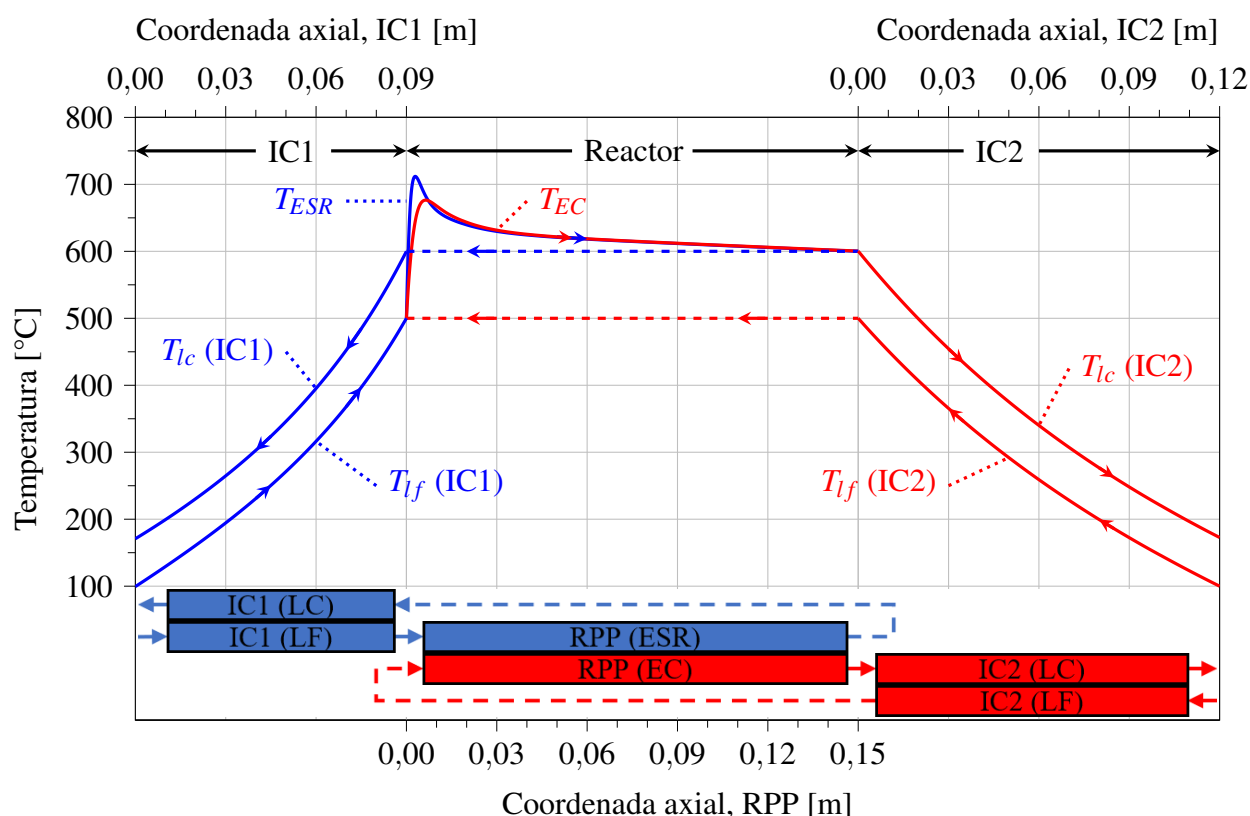


Figura 3.9: Perfiles axiales de temperatura del sistema incluyendo el reactor y los intercambiadores de calor. Este caso presenta una única alimentación de combustible. T_{lf}^0 (IC1/IC2) = 100 °C. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

La Fig. 3.10 presenta el comportamiento de un diseño con alimentación de combustible distribuida en dos entradas (por boca y una inyección lateral). Nuevamente, las curvas que representan al RPP se corresponden con las presentadas en la Fig. 3.5 para dos alimentaciones. Los perfiles mostrados para las corrientes fría y caliente de los intercambiadores de calor son coincidentes con los reportados en la Fig. 3.9. Resulta interesante remarcar que, a pesar del cambio en la política de alimentación de combustible, las corrientes de ingreso y salida a los intercambiadores se encuentran a las mismas temperaturas. Esto demuestra nuevamente

3. Diseño avanzado del reactor de placas paralelas y su periferia

la ventaja de un diseño con alimentación distribuida del combustible. Este diseño se muestra independiente de la periferia del equipo (los intercambiadores de calor).

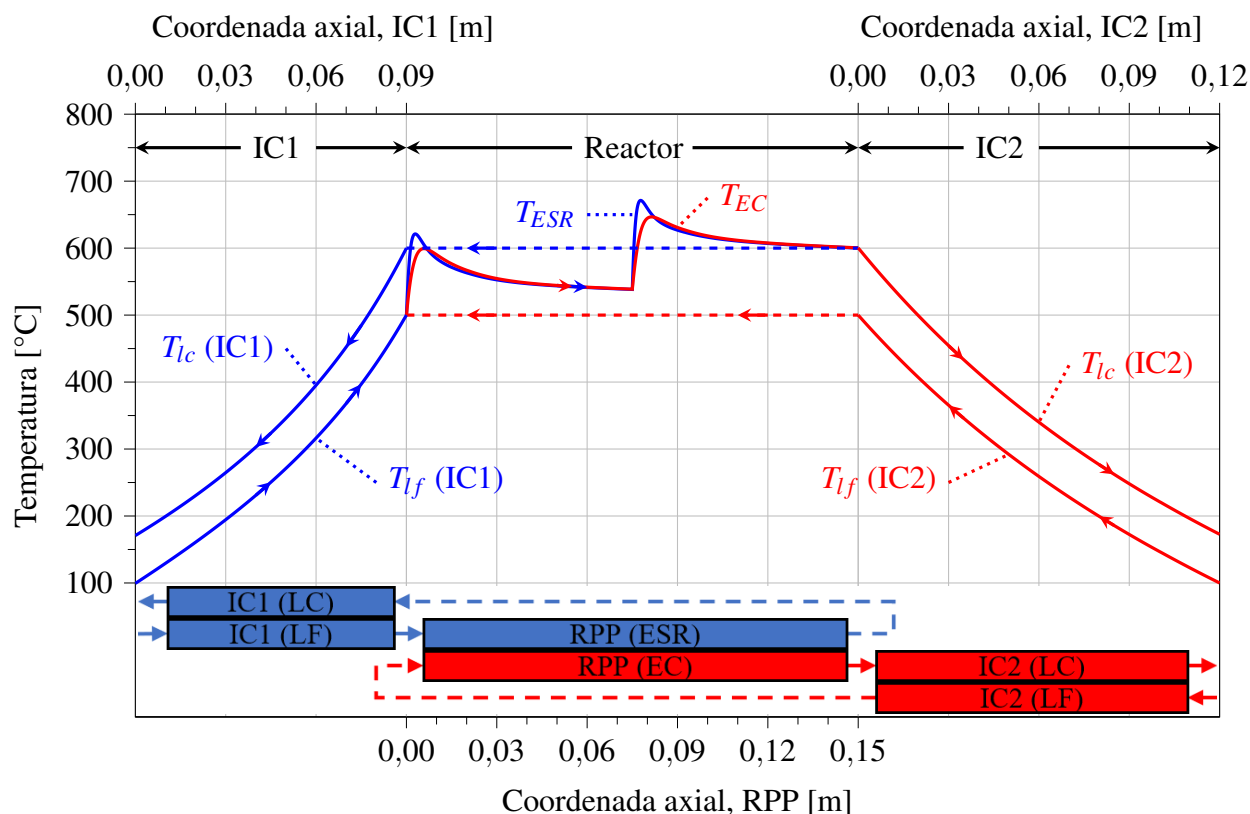


Figura 3.10: Perfiles axiales de temperatura del sistema incluyendo el reactor y los intercambiadores de calor. Este caso presenta alimentación de combustible distribuida en dos puertos de inyección (por boca y una alimentación lateral). T_{lf}^0 (IC1/IC2) = 100 °C. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

De acuerdo con lo expuesto, se verifica una operación autotérmica satisfactoria del sistema, tanto en un diseño con alimentación de etanol combustible por la boca del reactor o en uno con la alimentación distribuida, tal como se discutió en la sección 3.3.2. Las dimensiones requeridas para los intercambiadores de calor (9 cm y 12 cm para el IC1 e IC2, respectivamente) se encuentran en el mismo orden de magnitud que las del reactor. Estos valores son mantenidos a lo largo del resto de los estudios presentados.

Para este sistema con 3 unidades, el 33,8% (~ 112 W) del calor total liberado por la reacción de combustión (~ 331 W) se pierde hacia el medioambiente (IC1: 23 W, RPP: 60 W, IC2: 29 W), lo cual remarca la importancia de considerar un modelo no-adiabático en el diseño de sistemas de pequeña escala. Las corrientes de salida de los intercambiadores de calor presentan una temperatura de 170,8 °C para la corriente del IC1 y 171,5 °C para la del IC2. Estos

valores corresponden a $Q_{rec} \sim 23$ y 43 W, respectivamente (7% y 13% del calor generado en la combustión). Estos análisis se extienden en la próxima sección.

3.3.4. Influencia de la carga de combustible

Considerando el comportamiento complejo de este sistema (reactor + intercambiadores de calor) con un alto grado de acoplamiento térmico, es importante asegurar que el desempeño global sea satisfactorio bajo diferentes condiciones de proceso. Uno de los posibles requerimientos podría ser el aumento del rendimiento a hidrógeno en la corriente de reformado. En consecuencia, resulta de interés estudiar la influencia de la concentración de etanol combustible como un medio para incrementar la cantidad de calor transferido desde los canales de combustión, para así mejorar el desempeño del reformado.

Las Figuras 3.11 a 3.13 presentan los resultados de las simulaciones del sistema completo (RPP + ICs) para diferentes fracciones molares de etanol en la corriente de combustión (considerando tanto una única alimentación por boca como una alimentación dividida en dos inyecciones con el mismo caudal de combustible). Las demás condiciones operativas y de diseño permanecen constantes como en las secciones previas. La Fig. 3.11 describe los resultados en términos de las temperaturas máximas alcanzadas en el reactor, la temperatura de salida del reactor y los rendimientos a hidrógeno (tanto en el reformado como el global).

Para la concentración de etanol combustible $y_{C_2H_5OH,EC}^0 = 1,29\%$ (caso base), y considerando una única alimentación por la boca del reactor, la temperatura máxima observada se encuentra muy cercana a la máxima admisible de 770 °C, como se mostró previamente en la Fig. 3.5. A su vez, se ha demostrado que una división del caudal de combustible producto de la implementación de un puerto de alimentación lateral implica que la magnitud de los puntos calientes decrezca significativamente, dando lugar a la posibilidad de que el sistema admita una carga extra de combustible (hasta $y_{C_2H_5OH,EC}^0 = 1,57\%$). Para esta concentración de etanol se ve en la Fig. 3.11 que se obtiene un rendimiento a hidrógeno de $4,96 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{C_2H_5OH}$, muy cercano al máximo presentado en el rango de estudio ($4,99 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{C_2H_5OH}$). Este valor implica un rendimiento 13,2% más alto que el del caso base ($4,39 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{C_2H_5OH}$), causado por un incremento de 84 °C en la temperatura de salida del reactor con respecto a dicho caso. A mayores $y_{C_2H_5OH,EC}^0$, el η_{H_2} decae aún cuando la T_{ESR}^s aumenta debido a la preponderancia de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua a altas temperaturas.

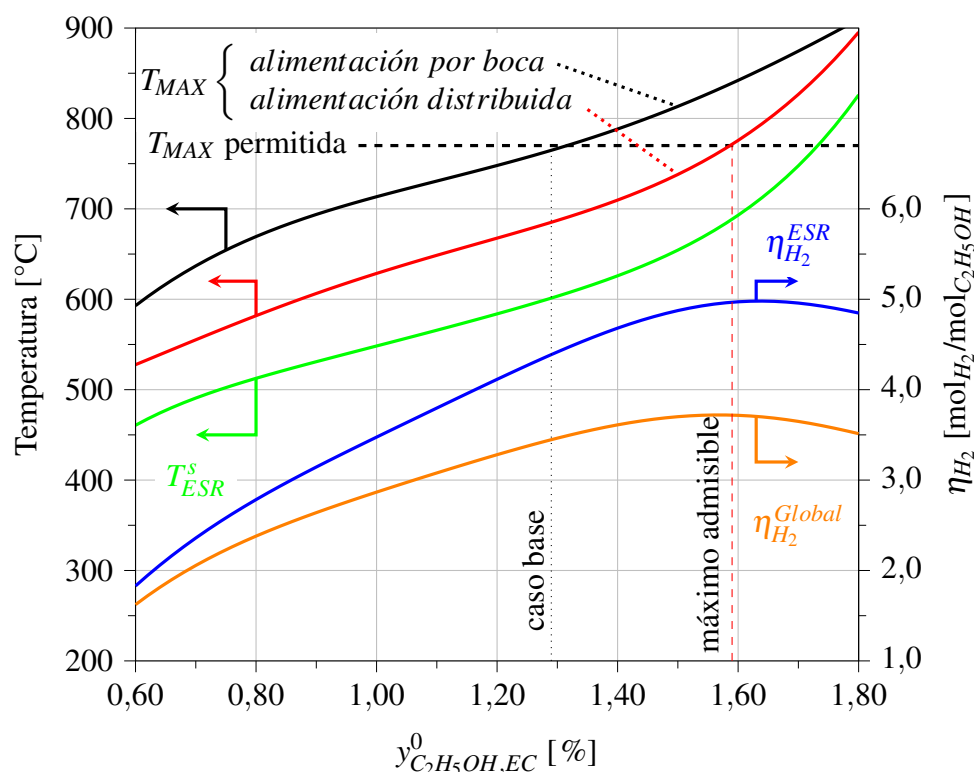


Figura 3.11: Rendimientos a hidrógeno ($\eta_{H_2}^{ESR}$ y $\eta_{H_2}^{Global}$), temperatura de salida del reactor y máximos de temperatura para alimentación de combustible por boca y distribuida en dos puertos de inyección (por boca y una alimentación lateral), en función de $y_{C_2H_5OH,EC}^0$. T_{lf}^0 (IC1/IC2) = 100 °C. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

La Figura 3.12 reporta el comportamiento de la temperatura de salida de la corriente caliente del IC1 (T_{lc}^s) y la fracción molar de CO de la corriente salida del RPP ($y_{CO,ESR}^s$) en función de la concentración del etanol de combustión. Aunque estas temperaturas son relativamente bajas, poseen cierto contenido entálpico que podría ser recuperado. Por otra parte, tras la salida del reformador, disminuir la concentración de CO suele ser un requerimiento indispensable. Para este fin, se emplean usualmente reactores de desplazamiento de gas de agua los cuales, además, presentan la ventaja de aumentar la producción de hidrógeno. Como resultado de esta serie de simulaciones, los valores de T_{lc}^s (IC1) y $y_{CO,ESR}^s$ en los rangos en que no se sobrepasa el límite de T_{MAX} admisible ($T_{lc}^s = 148 - 183$ °C y $y_{CO,ESR}^s = 0,02 - 8,19$ %) aparecen como condiciones factibles para la operación de un reactor de WGS (Francesconi *et al.*, 2007a).

La Figura 3.13 completa este estudio con un reporte de la influencia de la fracción molar de etanol combustible sobre el calor total generado por la combustión (Q_{EC}) y su distribución porcentual. El calor total se reparte entre el calor perdido al medioambiente (Q_{lost}), el consumido por el reformado (Q_{ESR}) y los calores residuales potencialmente recuperables de las corrientes de salida de ambos intercambiadores de calor, Q_{rec} (IC1) y Q_{rec} (IC2). Se aprecia que el calor

generado presenta un comportamiento lineal con la fracción molar de etanol combustible alimentado, $y_{C_2H_5OH,EC}^0$, siempre que este se combustione totalmente a CO_2 y H_2O , hecho que se verifica en todas las simulaciones realizadas

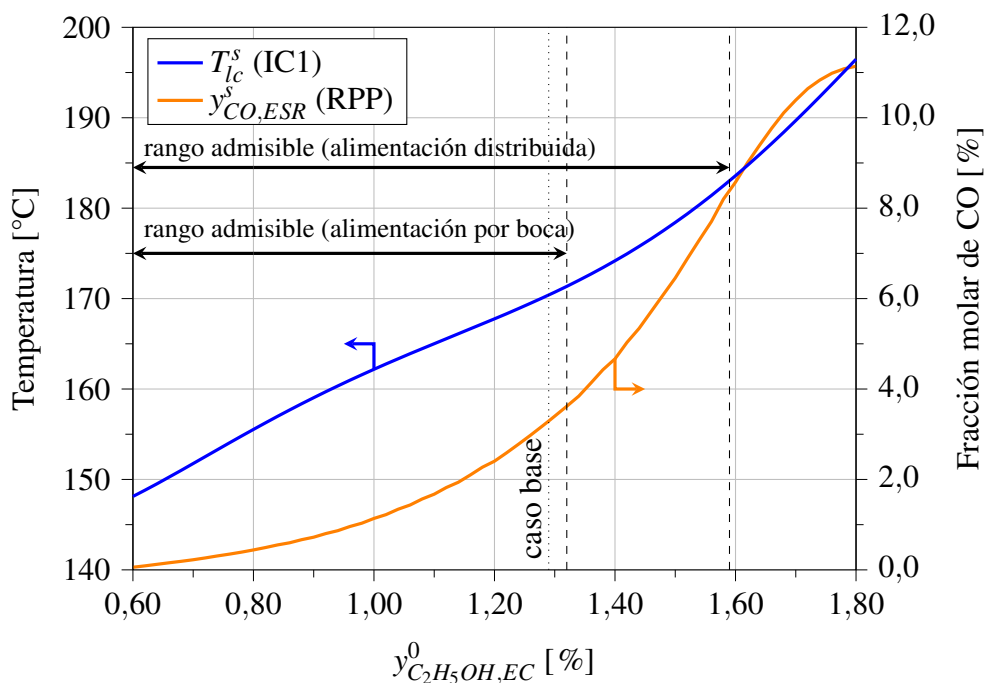


Figura 3.12: Temperatura de salida de las corriente caliente del IC1 y fracción molar de CO de la corriente de salida de reformado del RPP en función de $y_{C_2H_5OH,EC}^0$. T_{Ic}^0 (IC1/IC2) = 100 °C. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

Aunque el Q_{lost} neto se incrementa monótonamente con la concentración de combustible, en términos porcentuales decrece hasta llegar a un mínimo ($\sim 32\%$ de Q_{EC}) que se corresponde con el caso de rendimiento a hidrógeno máximo (a valores de $y_{C_2H_5OH,EC}^0 = 1,62\%$, véase Fig. 3.11) y, por lo tanto, con el máximo calor consumido por el reformado de etanol (Q_{ESR}).

En la Fig. 3.13 también se reportan Q_{rec} (IC1) y Q_{rec} (IC2). Como se ha dicho anteriormente, estas cantidades de energía, potencialmente recuperables, no deben ser despreciadas ya que en su conjunto representan entre un 20 y un 30% del calor liberado por la combustión de etanol.

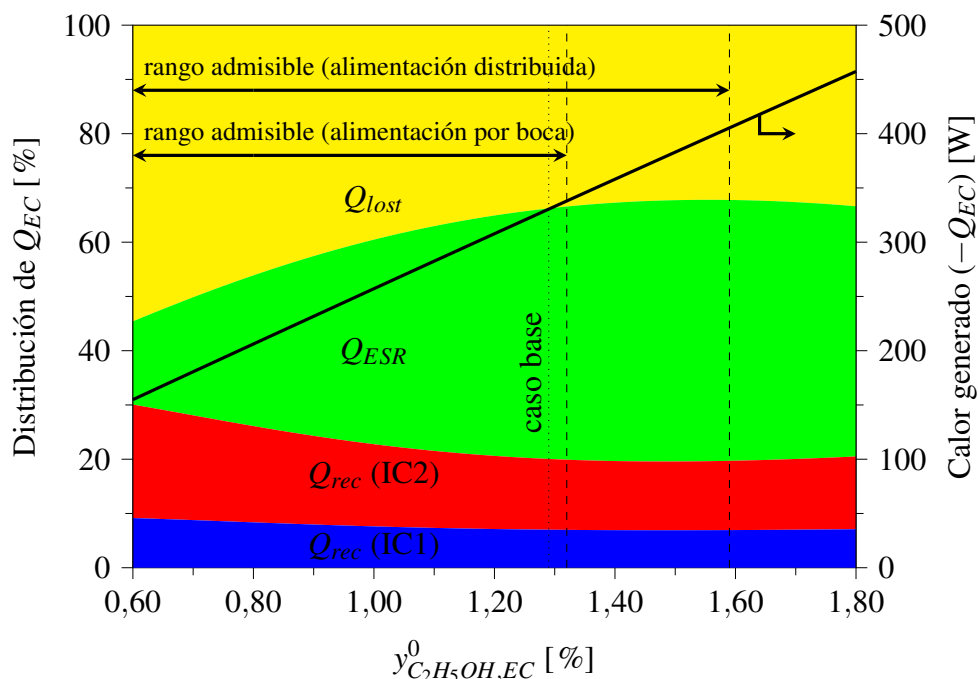


Figura 3.13: Distribución de Q_{EC} entre las pérdidas de calor al medioambiente, consumo por reformado y salidas calientes de los intercambiadores de calor, en función de $y_{C_2H_5OH,EC}^0$. T_{lf}^0 (IC1/IC2) = 100 °C. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

3.3.5. Influencia de la carga de reformado

En esta sección se discute la influencia del caudal de la mezcla de alimentación etanol/agua al reformado sobre las principales variables del proceso. Para este fin, se realizaron simulaciones fijando la composición de etanol combustible según el caso base estudiado hasta aquí ($y_{C_2H_5OH,EC}^0 = 1,29\%$), y manteniendo las temperaturas de entrada a los intercambiadores de calor T_{lf}^0 (IC1) = T_{lf}^0 (IC2) = 100°C. El flujo másico de la corriente de reformado (\dot{m}_{ESR}) fue variado en el rango de -30% a $+20\%$ con respecto al caudal del caso base (0,4 kg/(s·m²), equivalente a 24,0 mol/h). Las demás condiciones operativas y de diseño fueron mantenidas constantes tal como se han descrito previamente. Los resultados de este análisis se muestran en las Figuras 3.14 y 3.15. La Fig. 3.14 presenta el rendimiento a hidrógeno (tanto en el reformado como el global) junto a la potencia neta equivalente obtenible a partir del H₂ generado, \dot{W}_{H_2} . Por otra parte, la Fig. 3.15 reporta los cambios en la temperatura máxima observada en el reactor, para los casos con alimentación única por boca o alimentación distribuida del etanol combustible.

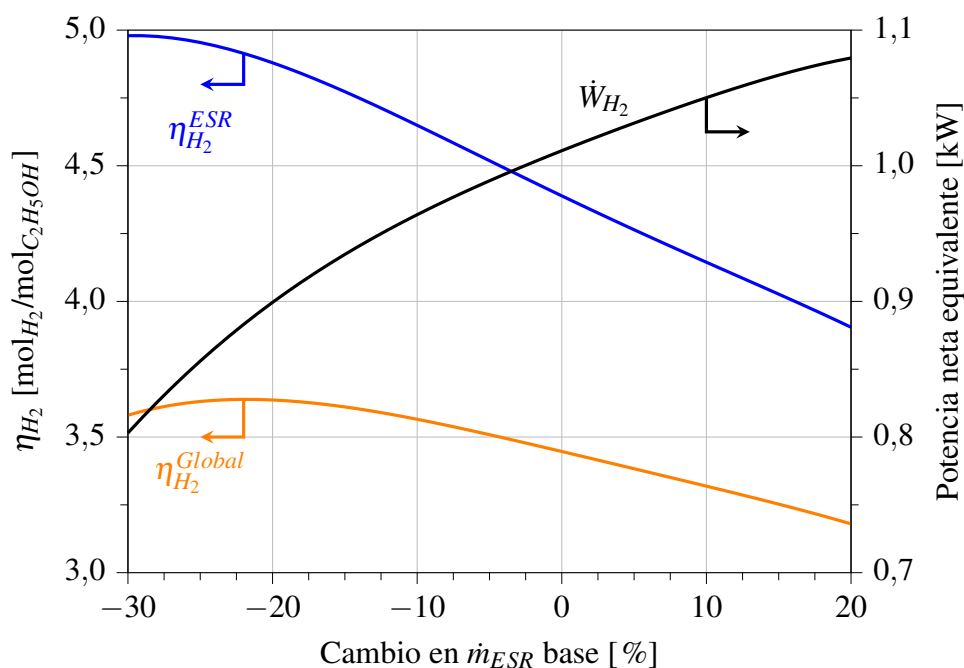


Figura 3.14: Rendimiento a hidrógeno y potencia equivalente, en función del caudal de reformado (como porcentaje del valor del caso base). $y_{C_2H_5OH,EC}^0 = 1.29\%$, $T_{I_f}^0$ (IC1/IC2) = 100 °C. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

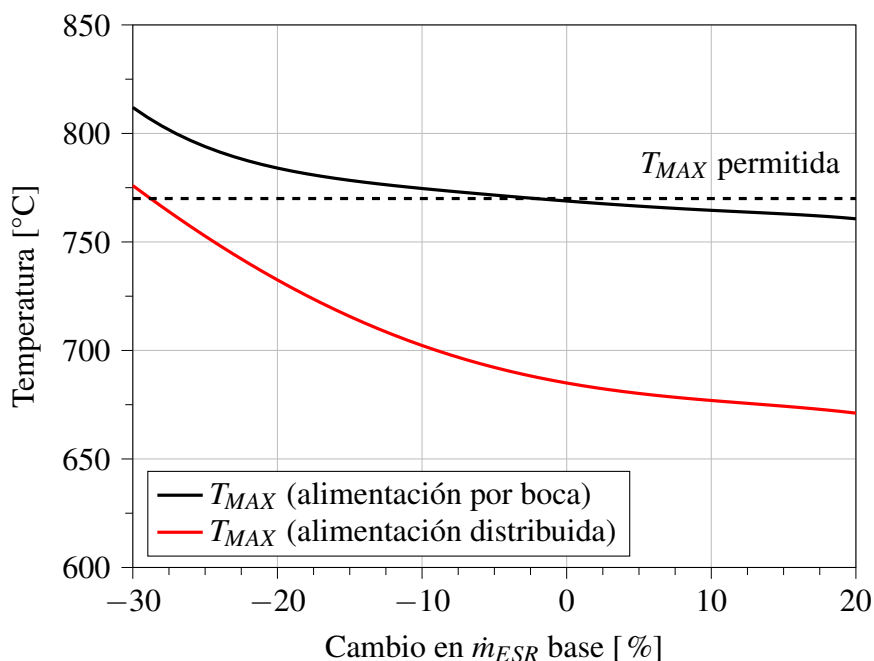


Figura 3.15: Temperatura máxima del reactor para el caso con y sin distribución de combustible, en función del caudal de reformado (como porcentaje del valor del caso base). $y_{C_2H_5OH,EC}^0 = 1.29\%$, $T_{I_f}^0$ (IC1/IC2) = 100 °C. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 3.1.

Como se muestra en la Figura 3.14, un incremento de hasta 20% en la carga de reformado produce tan solo un aumento de 6,8% en la potencia equivalente obtenida, con respecto al caso base. Esto se basa en una caída en el rendimiento a hidrógeno a cargas mayores ya que tanto el tiempo de residencia como la temperatura de salida del reactor son menores, tal como se esperaba. En este caso, el rendimiento global a hidrógeno acompaña la disminución del rendimiento en el reformado. Además, caudales mayores en la corriente de proceso conducen a la generación de puntos calientes de menor magnitud para las dos políticas de alimentación de combustible seleccionadas (véase la Fig. 3.15), debido a la mayor cantidad de calor que debe absorber la reacción de reformado que se suma a la mayor capacidad calorífica de esta corriente.

En el sentido contrario, una disminución de la carga de reformado requiere un porcentaje menor del calor liberado por la combustión, el cual se convierte en calor sensible, elevando la temperatura máxima observada en el proceso. Este hecho, eventualmente, lleva a sobrepasar el límite impuesto de temperatura máxima permitida. La Fig. 3.15 muestra que con caudales levemente por debajo del establecido como caso base, el sistema se encuentra operando por encima del límite de temperatura impuesto para el diseño de una única alimentación de combustible por boca. En cambio, para el caso con una alimentación distribuida, la carga de proceso podría disminuirse hasta aproximadamente un 28% con una T_{MAX} aceptable y un aumento del rendimiento a hidrógeno, tanto en el reformado como global, significativamente superior al original. Sin embargo, se verifica en este caso una clara disminución de la potencia producida ya que este parámetro se ve más afectado por la disminución de la carga que por el aumento del rendimiento.

3.4. Conclusiones

En este capítulo se presentan los principales resultados de la simulación de un reactor de placas paralelas para la producción de hidrógeno con acoplamiento térmico de las reacciones de reformado de etanol con vapor de agua y combustión catalítica de etanol. El sistema incluye los intercambiadores de calor involucrados en el calentamiento de las corrientes de reformado y combustión hasta las condiciones de reacción. Tanto el reactor como los intercambiadores de calor se modelaron como unidades no adiabáticas, es decir, se cuantificaron las pérdidas de calor al medioambiente. Los resultados demuestran que la integración de los tres equipos es

factible y que el sistema posee un comportamiento satisfactorio en términos de rendimiento a hidrógeno y acoplamiento térmico.

Con el fin de satisfacer la restricción de no sobrepasar el máximo de temperatura impuesto, y cumplir simultáneamente con el objetivo de producción de hidrógeno, se estudió un diseño alternativo al presentado en el capítulo 2 en el cual la alimentación del etanol combustible puede estar distribuida en diferentes posiciones de la coordenada axial. Este diseño reduce significativamente la magnitud de los puntos calientes observados, manteniendo el desempeño del reactor en términos de producción de hidrógeno y acoplamiento térmico. Por otro lado, si se plantea incrementar el nivel térmico del reactor sin sobrepasar el máximo impuesto, las alimentaciones laterales permiten elevar la temperatura de las corrientes salida, mejorando el rendimiento a hidrógeno al permitir que más etanol sea quemado en las secciones de combustión. Bajo este concepto, el uso de una única inyección lateral adicional resulta la mejor opción para este diseño en particular, ya que puertos laterales extras no aportan mejoras de desempeño significativas. Sin embargo, el número de inyecciones laterales necesarias se encuentra fuertemente ligado a las restricciones de temperatura impuestas en el equipo.

En las investigaciones realizadas en este capítulo se demostró que la inclusión de los términos cuantificando las pérdidas de calor al medio ambiente es claramente necesaria. De hecho, seleccionando un espesor de aislación de 2 cm para el reactor se mostró que las pérdidas de calor pueden alcanzar valores de entre un 32 y un 54% del calor generado por la combustión de etanol. Además, las corrientes calientes que abandonan los intercambiadores de calor llevan consigo entre un 20 y un 30% del calor de combustión y podrían ser candidatas interesantes para ser usadas en posteriores recuperos de calor.

Con respecto a las variaciones en la carga de etanol a reformar, se mostró que el sistema puede aumentar su caudal hasta en un 20% manteniendo la corriente de combustión constante. En cambio, si se quiere bajar la carga de reformado, el sistema debería trabajar con el diseño con distribución de combustible para no sobrepasar el límite impuesto de temperatura.

Capítulo 4

Estudio experimental del reformado de etanol con vapor de agua

Contaré fielmente los hechos que he presenciado entre ayer a la tarde y la mañana de hoy, hechos inverosímiles, que no sin trabajo habrá producido la realidad.

La Invención de Morel (1940), Adolfo Bioy Casares

4.1. Introducción

De acuerdo con lo mencionado en capítulos anteriores, el reformado de bioetanol se ha mencionado como una alternativa promisorio para la producción de hidrógeno a partir de materias primas renovables. Los primeros estudios de esta reacción se reportaron a principio de los años 90 (García y Laborde, 1991; Iwasa y Takezawa, 1991) y, desde entonces, se ha realizado un gran esfuerzo para intensificar el conocimiento acerca de diferentes sistemas catalíticos, mecanismos de reacción, mejoras en la estabilidad, soporte de catalizadores sobre estructuras, etc. Tal como se presentó en el capítulo 1, el reformado de etanol con vapor de agua puede producirse a través de diferentes vías de reacción, las cuales dependen fuertemente del tipo de catalizador utilizado y de las condiciones operativas de reacción. Dentro de los numerosos reportes existentes en la literatura, se destacan las revisiones realizadas por Vaidya y Rodrigues (2006), Contreras *et al.* (2014) o Sharma *et al.* (2017). Entre los trabajos publicados que resultan de particular interés en el marco de esta Tesis se destacan los trabajos de Casanovas *et al.* (2008), López *et al.* (2012, 2013), Patel *et al.* (2013) y Santander *et al.* (2017).

Casanovas *et al.* (2008) reportan el primer estudio del uso de un microreactor para la generación de hidrógeno a partir del reformado de etanol bajo un régimen autotérmico. Los autores utilizan un microreactor con un separador metálico a través del cual se transfiere calor generado por la oxidación catalítica de etanol a cocorriente. Como catalizador para el reformado de etanol se utiliza Co/ZnO depositado sobre la pared metálica.

López *et al.* (2012) utilizan un reactor modelo tipo *sandwich* como representación de un reactor de placas paralelas para estudiar el reformado de etanol en un catalizador de Pd/Al₂O₃ soportado sobre estructuras corrugadas metálicas. Los autores realizan un estudio cinético y ensayan el reformado de etanol acoplado con la combustión catalítica de hidrógeno.

Por otro lado, López *et al.* (2013) presentan un estudio teórico/experimental del reformado de etanol sobre un catalizador de Rh–Pd/CeO₂ soportado sobre una estructura monolítica de cordierita. Los autores exploran un amplio rango de temperaturas, presiones y composiciones de la alimentación. Adicionalmente, se estudia la estabilidad del catalizador. Los autores obtienen expresiones cinéticas con el fin de modelar un reactor monolítico en condiciones realistas de operación. Este estudio reporta que el uso de catalizadores monolíticos se presenta como una opción tecnológicamente interesante para la producción de hidrógeno a través de la reacción de reformado.

Patel *et al.* (2013) presentan por primera vez un estudio cinético experimental de la reacción de reformado de etanol sobre un catalizador de Ni/CeO₂–ZrO₂, en el rango de temperaturas entre 600 y 700 °C. Los autores consiguen altos rendimientos a hidrógeno y muy bajas selectividades a CH₄ y CO.

El trabajo de Santander *et al.* (2017) se enfoca en el estudio de catalizadores de níquel soportados sobre CeO₂–MgO. Los autores presentan la comparación entre el desempeño de la reacción de reformado sobre el catalizador en polvo y depositado sobre placas metálicas corrugadas. Se demuestra que el método de deposición no afecta las propiedades catalíticas del material particulado.

En este capítulo se reporta un estudio experimental de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua empleando un catalizador monolítico comercial. Como se mencionó en el capítulo 2, la selección de este sistema catalítico se basa en su bajo costo, alta disponibilidad y buen desempeño general tanto en la reacción de reformado como en la combustión de etanol. Se seleccionaron condiciones de operación realistas para evaluar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Se analiza el comportamiento en reacción de este sistema frente a

la variación de la temperatura de reacción y el tiempo de residencia y se propone un esquema de reacciones que satisface las observaciones experimentales obtenidas. Se seleccionó un grupo de resultados de los ensayos realizados para ajustar parámetros cinéticos de expresiones de velocidad de reacción tipo ley de la potencia, las cuales se implementarán en los modelos matemáticos de los capítulos siguientes. Se complementa el estudio experimental con una cuantificación de la velocidad de deposición de coque sobre el catalizador. Por último, el catalizador monolítico se ensaya tanto para el reformado como para la combustión de etanol bajo las condiciones operativas requeridas para la producción de hidrógeno de 1 kW_{th} equivalente, siguiendo los lineamientos planteados como objetivo de esta Tesis.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Caracterización del catalizador

Se seleccionó un catalizador monolítico comercial de 400 cpsi (*channels per square inch*, canales por pulgada cuadrada), con canales de sección cuadrada para llevar a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Al tratarse de un catalizador comercial, se realizó una caracterización preliminar para conocer algunas características del sistema catalítico en estudio. Entre los análisis efectuados, se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM), de fluorescencia de rayos X (XRF), de difracción de rayos X (XRD), de distribución de tamaño de partícula, de área específica y de volumen y radio de poros.

El análisis SEM se ha utilizado para observar la morfología superficial del catalizador monolítico (textura, grado de porosidad, defectos, etc.). Esta técnica se basa en el bombardeo de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar. Esta interacción proporciona una serie de señales que son registradas y analizadas por el equipo. Los electrones secundarios o de baja energía ($< 50 \text{ eV}$) emitidos desde la superficie de la muestra son la principal señal que recoge el SEM como respuesta. En este caso, se obtiene una imagen topográfica de la superficie de la muestra, proporcionada por estos electrones de baja energía. El equipo empleado para esta técnica es un microscopio electrónico de barrido JEOL 35 CF, con un voltaje de aceleración de 15 kV y una presión de operación de 10^{-6} Torr .

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los

electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. Se trabajó aquí con un equipo Magi X con ánodo de Rodio. Se utilizó una atmósfera de helio, cristales de FLi 200, LiF220, Ge, PX1, PX4, PE y detectores de flujo y centelleo.

Por su parte, la difracción de rayos X permite obtener información sobre las propiedades estructurales, tamaño y orientación de los cristales. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Los espectros de rayos X fueron obtenidos mediante un equipo Rigaku D/Max-C con una radiación de $\text{CuK}\alpha = 1,5405$. Se realizó un barrido en el rango de 10° a 60° de 2θ durante 60 minutos para determinar la composición de la estructura cerámica del monolito. Además, se llevaron a cabo análisis de XRD realizados particularmente sobre el *washcoat* extraído del monolito por medio de un difractor Philips PW 1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito. Se identificaron aquí los compuestos cristalinos con concentración cercana o mayor al 1 %.

Para las demás caracterizaciones, así como para la evaluación de la cinética de la reacción de reformado sobre este catalizador, el *washcoat* fue extraído del monolito por medios mecánicos (raspado).

Mediante isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K se determinaron el área específica, el volumen y el radio de poros del catalizador en polvo. El equipo utilizado fue un Quantachrome Autosorb IQ.

La técnica que se ha utilizado para la determinación del área específica se fundamenta en la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La información experimental obtenida del análisis de la muestra se emplea para el cálculo de la cantidad de gas adsorbido en una monocapa. A partir de este dato se obtiene el área específica del catalizador.

Por otra parte, se utilizó el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) para determinar la distribución de tamaños de poro empleando la isoterma de desorción de nitrógeno a 77 K. A partir de este método se obtiene la distribución tanto de volumen específico como de radio

específico de poro de la muestra estudiada.

La distribución de tamaño de las partículas obtenidas se determinó en suspensión utilizando un equipo de difracción de rayos láser Horiba LA - 950 V2. En esta técnica se miden las distribuciones de tamaño de partícula a partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, mientras que las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos mayores. El tamaño de partícula se registra como un diámetro volumétrico medio de esfera equivalente.

La morfología del carbón depositado sobre el catalizador en polvo fue estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta técnica utiliza los fenómenos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Dependiendo del grosor y del tipo de átomos que forman la muestra, parte de los electrones que colisionan con ella son dispersados selectivamente y luego son conducidos y modulados por unas lentes para finalmente formar una imagen que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden con el grado de dispersión de los electrones incidentes. En este caso, la muestra se examinó en un equipo JEOL 100 CX.

Por último, una muestra de catalizador usado (luego de reacción) fue sometida a un análisis termogravimétrico (TGA). En esta técnica, se mide continuamente la masa de una muestra mientras que la temperatura de esta se cambia en el tiempo de modo controlado. Se empleó aquí una balanza TA Instruments modelo Discovery para determinar la cantidad de carbono depositado en el catalizador a través de su oxidación. Se utilizó una alícuota de 26,5 mg de lecho catalítico (catalizador, cuarzo y carbón) previamente sometido a la reacción de reformado de etanol. El ensayo se realizó en atmósfera controlada de aire, con un caudal de 20 cm³/min, desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

4.2.2. Equipamiento utilizado

Ensayos de actividad, selectividad y estabilidad

La evaluación del desempeño en reacción del catalizador monolítico para el reformado de etanol con vapor de agua se realizó en el equipo de laboratorio esquematizado en la Figura

4.1. El sistema incluye la inyección y evaporación de la mezcla líquida (etanol/agua), el reactor con calentamiento eléctrico y la recolección de efluentes, tanto líquidos como gaseosos. La alimentación líquida fue dosificada mediante una bomba jeringa (Cole Parmer 74900). La evaporación y sobrecalentamiento de la mezcla reactiva hasta las condiciones de reacción se efectuó mediante cintas calefactoras fijadas a 150 °C. Un horno eléctrico (INDEF) con control electrónico de temperatura se utilizó para albergar el reactor de acero inoxidable donde se dispuso el catalizador monolítico. El registro de la temperatura de reacción se realizó mediante una termocupla tipo K localizada directamente en uno de los canales del monolito. Los compuestos condensables a la salida del reactor fueron separados y recolectados en un condensador refrigerado mediante un baño externo a 0 °C.

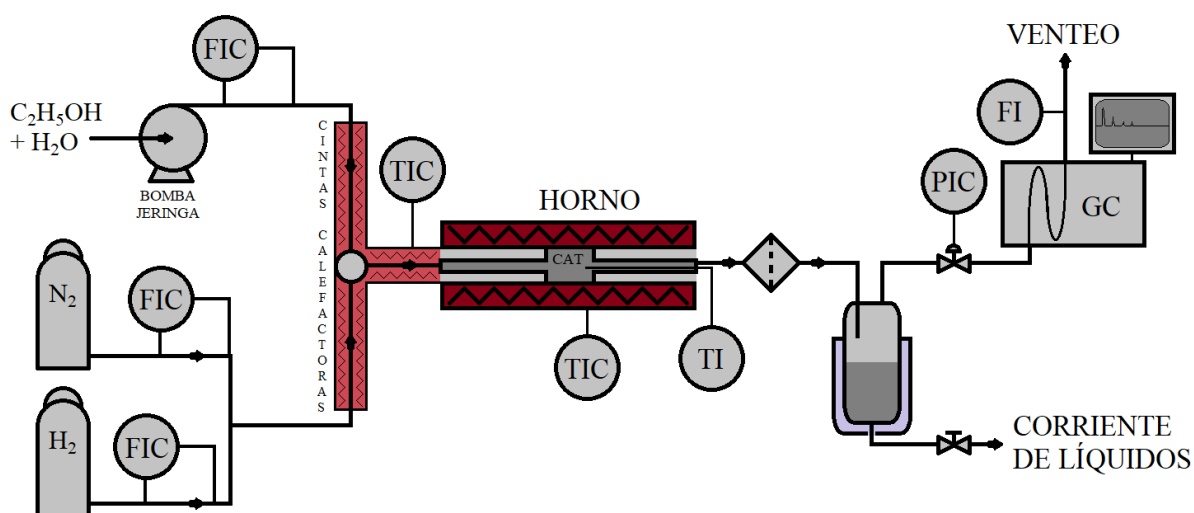


Figura 4.1: Esquema del sistema de reacción para ensayos de desempeño del catalizador monolítico en el reformado de etanol con vapor de agua.

Ensayos cinéticos

Esta clase de experiencias fueron realizadas en una unidad completamente automatizada Microactivity Effi (Micromeritics Instrument Corporation) esquematizada en la Figura 4.2. En la Fig. 4.3A se presenta una fotografía del sistema experimental completo mientras que en la Fig. 4.3B se detalla el interior de la unidad. Se trata de un equipo de gran versatilidad, ya que puede acomodarse a un amplio rango de reacciones, totalmente instrumentado, programable y con control automático por computadora. Este equipamiento ha sido diseñado como una unidad básica universal que puede ser modificada. Cuenta con un gran número de configuraciones

4. Estudio experimental del reformado de etanol con vapor de agua

principales y opciones para la mejora de la unidad de manera de adaptar el sistema a los requerimientos del usuario. Permite trabajar con alimentaciones líquidas y/o gaseosas: los líquidos son alimentados con una bomba de HPLC (Gilson 307), mientras que las corrientes gaseosas se dosifican mediante tres controladores de flujo másico (MFC) independientes.

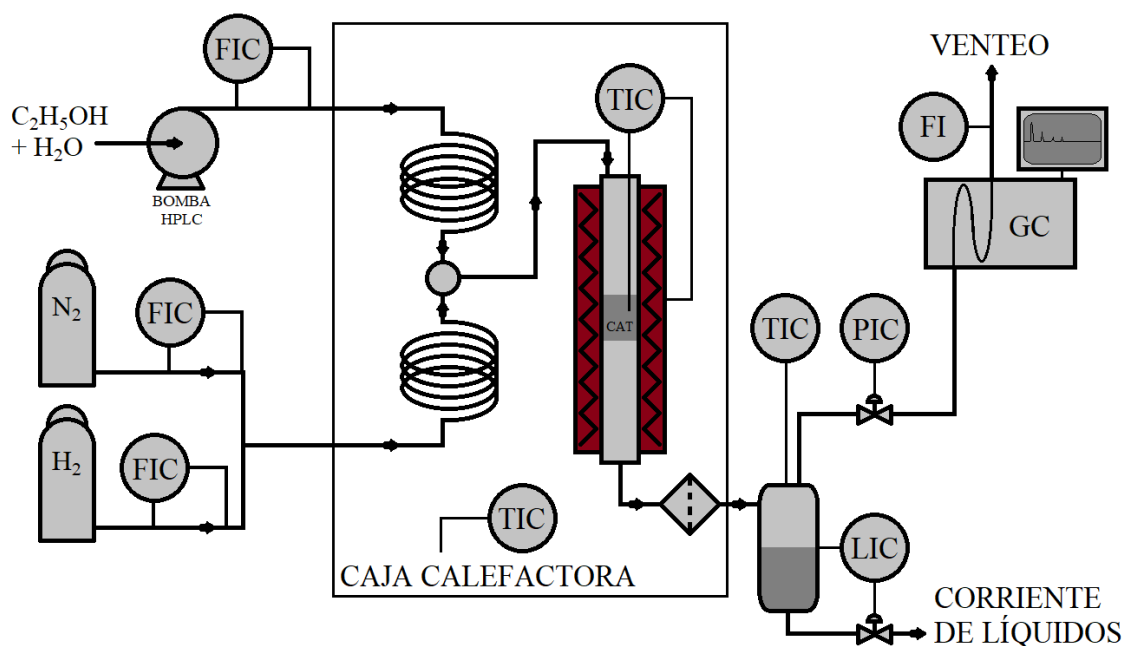


Figura 4.2: Esquema del sistema de reacción para los ensayos de obtención de datos cinéticos.

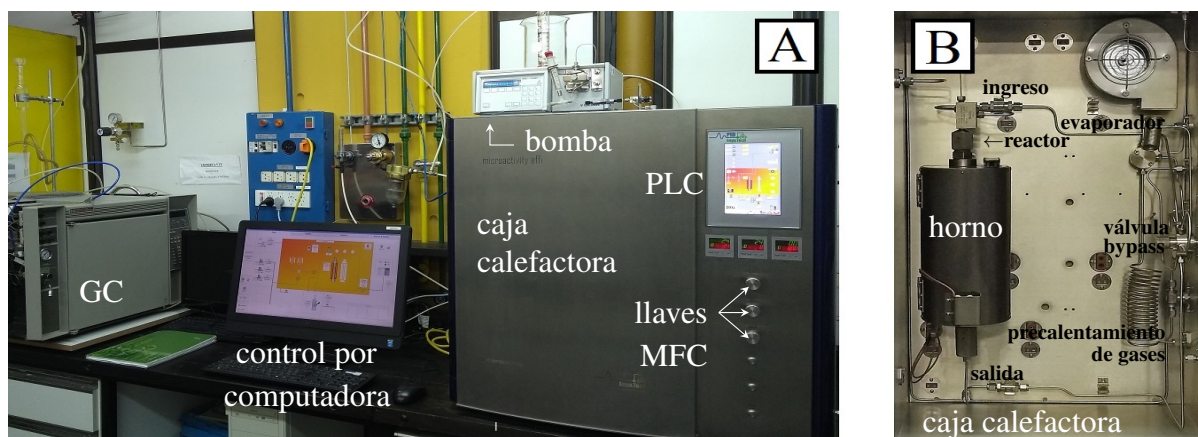


Figura 4.3: Sistema de reacción Microactivity Effi, fotografía. A) Equipo principal y periferia utilizada para su operación. B) Detalle del interior de la caja calefactora.

El equipo consiste en un reactor catalítico en flujo con capacidad para trabajar a altas temperaturas (hasta $670^{\circ}C$) y altas presiones (hasta 100 bar). Se utiliza un horno eléctrico con control de temperatura que aloja el reactor de acero inoxidable 316 (diámetro interno 9 mm) en el cual se ubica el lecho catalítico. El sistema horno+reactor se ubica a su vez dentro de una “caja

calefactora” (Fig. 4.3B). Este diseño evita la condensación de productos volátiles y permite el precalentamiento de los reactivos de manera eficiente. El equipo consta además de un sistema de control de presión basado en una válvula micrométrica que brinda un excelente control en corrientes multifásicas (líquidas, gas o ambas simultáneamente) y un flujo muy estable a la salida del reactor, sin pulsaciones. También dispone de un microseparador líquido/gas de alta presión que incluye el condensador enfriado por efecto Peltier, el separador y el sensor de nivel con un muy bajo volumen muerto (menos de 0,5 cm³). El registro y control de la temperatura de reacción se realiza mediante una termocupla tipo K localizada directamente en el lecho catalítico. El proceso se completa con un sistema de control PLC-Siemens que incluye una pantalla táctil que permite acceder al control de las variables, la configuración del sistema y las alarmas de seguridad. Todas las variables del equipo son registradas en línea en la computadora anexa, contándose así con el detalle de los eventos que suceden durante la operación. Además, el control computarizado de la unidad permite la implementación de series de experiencia programadas. Estas características le confieren al equipo un alto grado de reproducibilidad en los datos obtenidos.

Ensayos en un reactor de lecho plano

Se presenta en esta sección el reactor utilizado para la verificación experimental de las simulaciones reseñadas en el capítulo 2 para las reacciones de reformado y combustión de etanol. Para realizar dicha validación experimental, se utilizó un reactor de lecho plano manufacturado en acero inoxidable. El reactor está constituido por dos mitades, las cuales al unirse dan lugar a una cámara central donde se disponen las muestras catalíticas a evaluar (en este caso, estructuras monolíticas). Esta cámara central tiene dimensiones de 28 mm de ancho, 250 mm de largo, y 3 mm de altura. Se utiliza una lámina de cobre y cemento resistente a altas temperaturas para sellar las dos mitades del reactor. La Fig. 4.4 muestra fotografías del reactor y el catalizador monolítico evaluado en el mismo. El apéndice B presenta los planos del reactor en detalle, el cual fue construido en los talleres del CCT Bahía Blanca (Santander *et al.*, 2017). Cabe destacar que este formato permite reproducir exactamente las secciones del reactor de placas paralelas estudiado en los capítulos anteriores. De esta manera, tanto las secciones de reformado de etanol con vapor de agua como la combustión catalítica de etanol pueden ensayarse en este reactor.

Como puede verse en la Fig. 4.4, el reactor está equipado con toma muestras intermedias

para la verificación del avance de la reacción, por lo que puede contener hasta 3 estructuras catalíticas en serie. La primera zona del equipo se destina para la incorporación de mezcladores de flujo para asegurar un buen mezclado de la corriente alimentada a los diferentes canales catalíticos. Se utilizó un cemento inerte para adherir las estructuras cerámicas al cuerpo del reactor y evitar efectos de *bypass* por fuera de los canales. Además, el equipo posee termocuplas en contacto directo con el monolito para corroborar la temperatura local, junto con una termocupla pasante para registrar el perfil térmico axial. El calor requerido para llevar a cabo la reacción fue suministrado por un horno eléctrico. Toda la periferia del reactor fue la misma que para los ensayos de prueba de actividad del catalizador, tal como se describió en la sección 4.2.2.

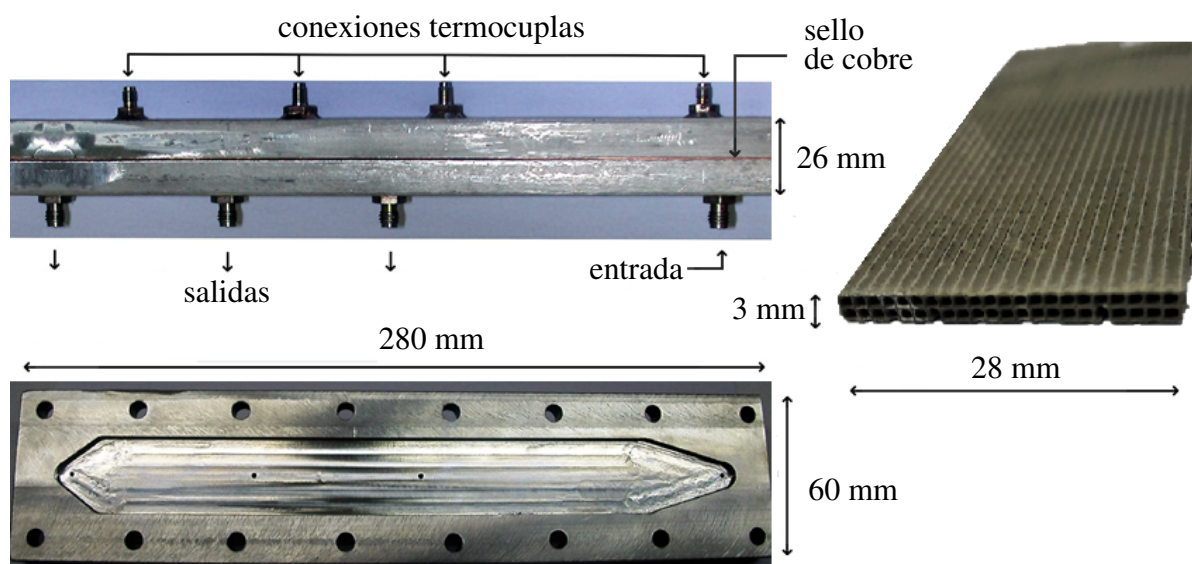


Figura 4.4: Reactor de lecho plano para los ensayos con estructuras monolíticas.

4.2.3. Analítica

Las corrientes gaseosas y líquidas obtenidas en los sistemas experimentales detallados fueron analizadas mediante técnicas de cromatografía gaseosa calibradas de acuerdo a las especies involucradas en la reacción. Para las condiciones experimentales seleccionadas, los productos de reacción en la fase gaseosa de salida fueron H_2 , CO_2 , CH_4 y CO . En todos los ensayos realizados no se detectó etileno en esta corriente. Con respecto al acetaldehído, también se verificó la completa ausencia de esta especie en el caso de los experimentos con altas temperaturas y/o altos tiempos de residencia. Por otra parte, unos pocos experimentos (a muy bajos T y τ)

evidenciaron trazas de acetaldehído por lo que se despreció en la cuantificación de los productos gaseosos. Además, para las condiciones de operación seleccionadas (elevada temperatura y gran exceso de agua), no se esperaba una deposición significativa de carbono.

La fracción de gases no condensables de salida se cuantificó mediante la medición del flujo volumétrico total de la corriente, combinado con cromatografía gaseosa (HP 4890D). Se utilizaron columnas metálicas empacadas de 1/8" de tipo Porapak QS-AW y Molecular Sieve 5Å, inyección por lazo toma muestras y un único detector de conductividad térmica (TCD). La utilización de dos columnas permitió lograr una clara separación de los productos de reacción. Para lograr este objetivo con un único detector se utiliza una válvula automática Valco de 10 vías implementada según la configuración presentada en la Fig. 4.5.

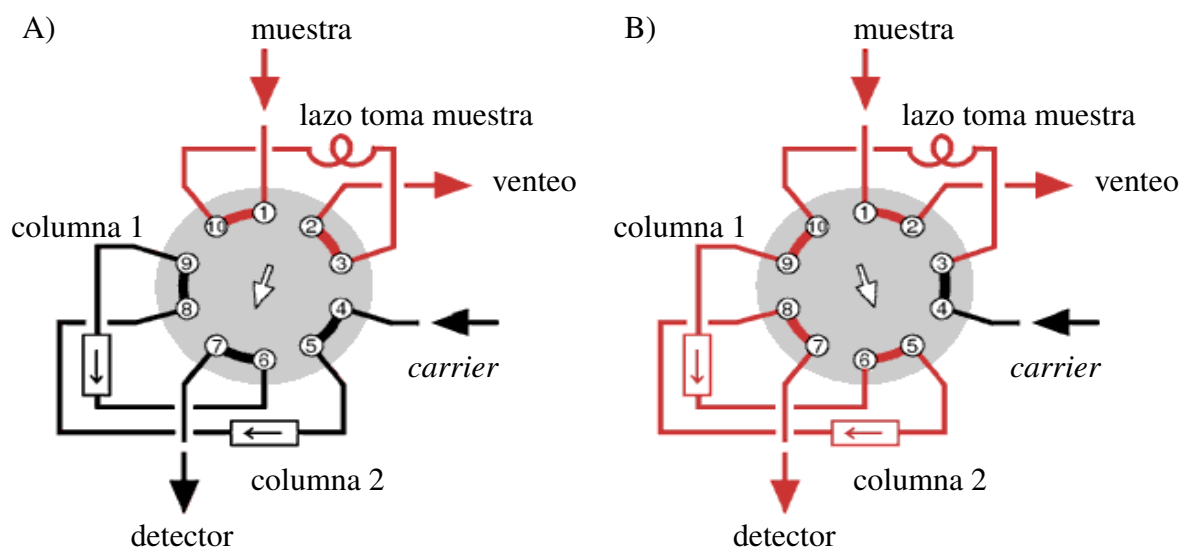


Figura 4.5: Disposición de la válvula de 10 vías. A) Carga del lazo toma muestra. B) Inyección de la muestra. Columna 1: Porapak QS-AW, columna 2: Molecular Sieve 5Å

La muestra gaseosa luego del separador de condensado fluye a través del lazo toma muestras en la posición A de la Figura 4.5. Cuando se acciona la válvula y cambia a la posición B, la muestra contenida en el lazo se inyecta a la columna 1 (Porapak QS-AW) donde se retienen el CO_2 , agua y C_2+ . Los gases permanentes no son retenidos por esta columna y pasan directamente a la columna 2 (Molecular Sieve 5 Å) donde sí son retenidos. Antes de que eluyan los compuestos retenidos por la columna 1, la válvula es accionada nuevamente volviendo a la posición A, lo cual invierte la serie de columnas, llevando la columna 1 a una posición posterior a la de la columna 2, sin invertir el sentido de flujo. De esta manera, los gases salientes de la columna 1 van directamente al detector. Los que se encontraban retenidos en la columna 2 (es

decir, los gases permanentes) pasan nuevamente por la columna 1 sin ser retenidos y también van al detector. Regulando el tiempo de cambio de la válvula de 10 vías, el perfil de temperatura del horno y el caudal de *carrier*, se consigue una adecuada separación de los picos.

La Figura 4.6 muestra un cromatograma clásico de la reacción de reformado de etanol, para los gases producto de reacción ($\tau = 25 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$, $\text{STC} = 3$). Cada análisis de los gases se realiza con el TCD a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de inyección de $74 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de columna comienza a $33 \text{ }^\circ\text{C}$ por un período de 11 minutos, siguiendo con una rampa de $16 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura final de $160 \text{ }^\circ\text{C}$, mantenida por 4 minutos, obteniéndose una duración total de 23 minutos para cada análisis cromatográfico. El cambio de posición de la válvula de B a A se realiza luego de 1,90 min.

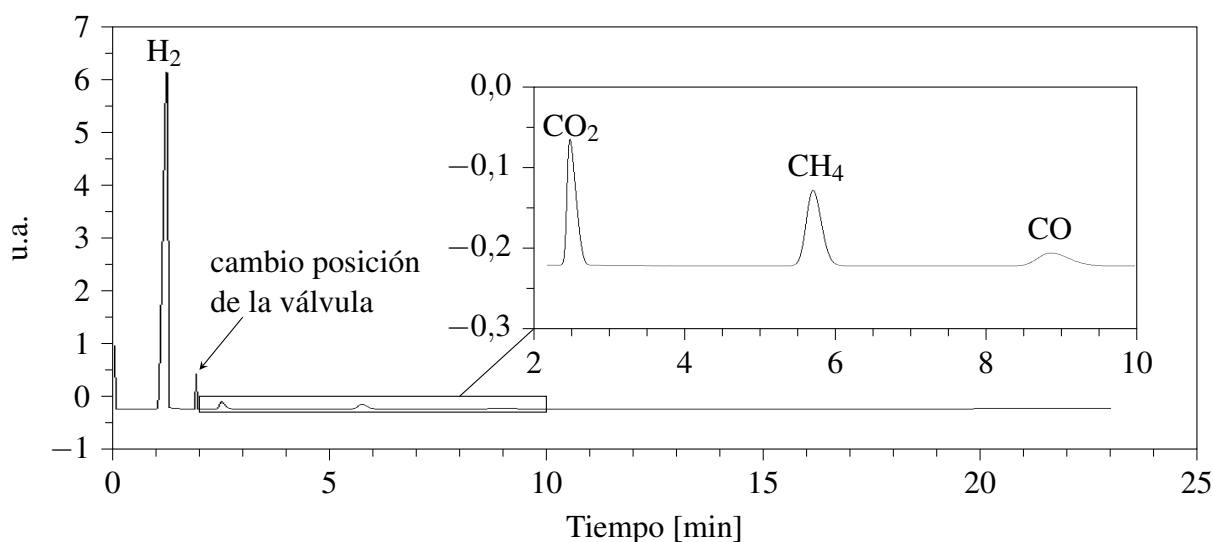


Figura 4.6: Cromatografía gaseosa de salida de la reacción de reformado de etanol. $\tau = 25 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$, $\text{STC} = 3$.

A partir del cromatograma de cada experiencia se obtienen las áreas de los picos correspondientes a cada uno de los componentes presentes. Dichas áreas se calibraron a partir de las mezclas patrones de composición conocida, los cuales se detallan en la Tabla 4.1. De esta forma, se obtiene para cada especie i un factor de respuesta (FR_i) que relaciona la concentración de un componente con el área que tiene su correspondiente pico en el cromatograma. Como la respuesta del cromatógrafo es lineal en el rango de concentraciones utilizado en la calibración, se obtiene un único factor de respuesta para cada componente. La fracción molar de cada especie, y_i , se obtiene del producto de FR_i por el área medida en el cromatograma:

$$y_i = FR_i \cdot \text{Area}_i \quad (4.1)$$

4. Estudio experimental del reformado de etanol con vapor de agua

Por otra parte, se midieron la tasa de condensación de líquido y su composición, para cerrar los balances de masa y así poder asegurar la confiabilidad de los experimentos. Tanto la composición de la alimentación al reactor como la del condensado producto de la reacción se cuantificaron por cromatografía gaseosa (HP 5890) con una columna Porapak N y TCD. Los análisis se realizaron con el TCD a 200 °C y una temperatura de inyección de 170 °C. Los análisis tienen una duración de 9 minutos. La temperatura de columna se mantuvo isotérmica a 150 °C. La Figura 4.7 presenta un cromatograma de la mezcla alimentada al reactor con una relación molar agua:etanol 6:1 (STC = 3).

| Mezcla | He [%] | H ₂ [%] | O ₂ [%] | CO ₂ [%] | N ₂ [%] | C ₂ H ₄ [%] | CH ₄ [%] | C ₂ H ₆ [%] | CO [%] |
|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------|
| Patrón 1 | 97,43 | - | - | 1,00 | - | 0,12 | 0,81 | 0,15 | 0,49 |
| Patrón 2 | - | 74,23 | - | 24,33 | - | - | - | - | 1,44 |
| Patrón 3 | 90,23 | - | 4,85 | - | - | - | - | 4,92 | - |
| Patrón 4 | - | 1,08 | 5,50 | 2,07 | 88,29 | - | - | - | 3,06 |
| Patrón 5 | - | - | - | - | - | 87,00 | 13,00 | - | - |
| Nitrógeno | - | - | - | - | 100,0 | - | - | - | - |
| Aire | - | - | 21,00 | - | 79,00 | - | - | - | - |
| Hidrógeno | - | 100,0 | - | - | - | - | - | - | - |

Tabla 4.1: Composición molar de las mezclas patrón utilizadas para la realización de las curvas de calibración para cromatografía gaseosa de los productos no condensables.

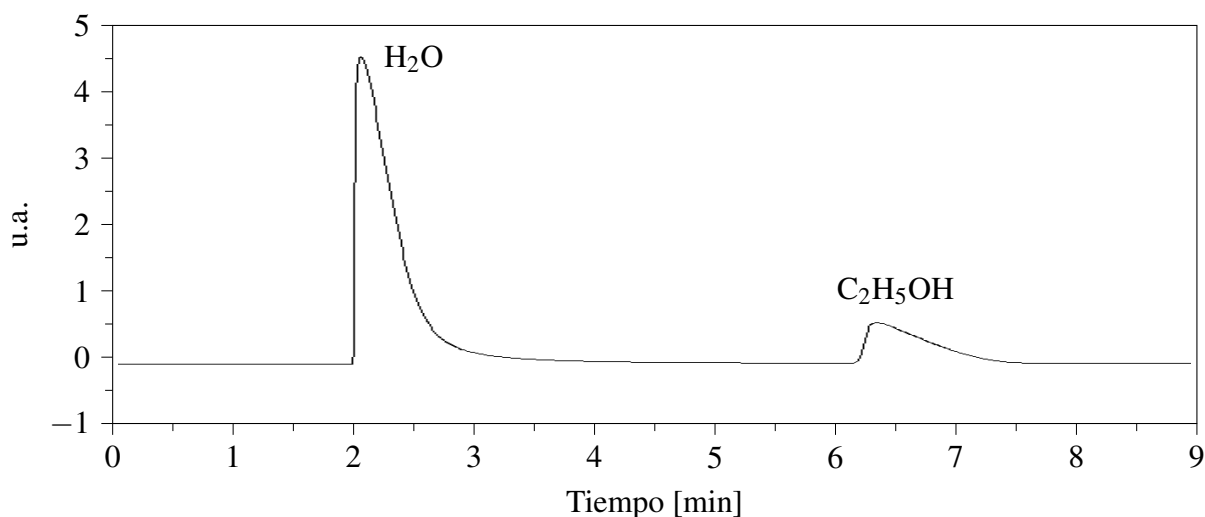
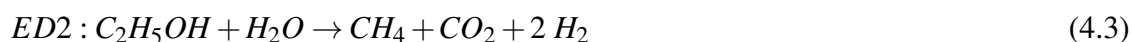


Figura 4.7: Cromatografía gaseosa de la alimentación líquida utilizada para la reacción de reformado de etanol. STC = 3.

4.2.4. Modelado cinético y ajuste de parámetros

De acuerdo a lo expuesto en la literatura (Llera *et al.*, 2012), los resultados experimentales del reformado de etanol con vapor de agua sobre catalizadores basados en níquel, como el aquí seleccionado (véase Tabla 4.2 de la sección 4.3.1) pueden ser representados por las reacciones irreversibles de descomposición de etanol sin agua (*ED1*) y con agua (*ED2*), seguida del reformado de metano con vapor para dar dióxido de carbono e hidrógeno (*MSR*) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (*WGS*):



Se seleccionó un modelo matemático unidimensional pseudohomogéneo para representar el reactor cinético de laboratorio, con el fin de ajustar los parámetros cinéticos de expresiones de velocidad de las reacciones descritas (Ecs. 4.2 a 4.5). Para todos los casos ensayados el número de Peclet se encuentra muy por encima de 100, por lo que la dispersión de masa axial puede ser despreciada (Levenspiel, 1999). Las limitaciones por transferencia de masa externa e interna se asumieron despreciables inicialmente al momento de realizar el ajuste cinético. Una vez que las velocidades de reacción estuvieron disponibles, se verificó esta suposición, de acuerdo con los criterios teóricos desarrollados por Gonzo (1993). El modelo del reactor asume un comportamiento isotérmico e isobárico, y está representado por las siguientes ecuaciones diferenciales que representan los balances de masa para cada componente *i*:

$$\frac{dF_i}{dW_{cat}} = \sum_k (v_{i,k} \cdot r_k) \quad k : ED1, ED2, MSR, WGS \quad (4.6)$$

Además, se seleccionaron expresiones del tipo ley de la potencia para representar las velocidades de las reacciones involucradas (Ecuaciones 4.2 a 4.5):

$$r_{ED1} = k_{ED1} \cdot p_{C_2H_5OH} \quad (4.7)$$

$$r_{ED2} = k_{ED2} \cdot p_{C_2H_5OH} \cdot p_{H_2O} \quad (4.8)$$

$$r_{MSR} = k_{MSR} \cdot \left(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}{K_{eq,MSR}} \right) \quad (4.9)$$

$$r_{WGS} = k_{WGS} \cdot \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_{eq,WGS}} \right) \quad (4.10)$$

$$k_k = k_k^0 \cdot \exp \left(\frac{-Ea_k}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}} \right) \right) \quad k : ED1, ED2, MSR, WGS \quad (4.11)$$

La temperatura de referencia T^{ref} se seleccionó como 873,15 K. Como se ha mencionado en capítulos previos, el cálculo de las constantes de equilibrio para las reacciones reversibles involucradas se presenta en el apéndice A.

Las constantes cinéticas y las energías de activación fueron ajustadas con gPROMS™ (PSE, 2004a). La función objetivo utilizada por gPROMS para el procedimiento de ajuste de parámetros es la siguiente:

$$\Phi = \frac{N}{2} \cdot \ln(2\pi) + \frac{1}{2} \cdot \min_{\theta} \left\{ \sum_{a=1}^{NE} \sum_{b=1}^{NV_a} \sum_{c=1}^{NM_{ab}} \left[\ln(\sigma_{abc}^2) + \frac{(\hat{z}_{abc} - z_{abc})^2}{\sigma_{abc}^2} \right] \right\} \quad (4.12)$$

Los parámetros de la Ecuación 4.12 tienen las siguientes definiciones:

- N : Número total de mediciones tomadas en los experimentos.
- θ : Conjunto de parámetros del modelo a ser estimados. Los valores aceptables podrían estar sujetos a límites superiores e inferiores, es decir, $\theta^{inf} \leq \theta \leq \theta^{sup}$.
- NE : Número de experimentos realizados.
- NV_a : Número de variables medidas en el experimento a .
- NM_{ab} : Número de mediciones de la variable b en el experimento a .
- σ_{abc}^2 : Varianza de la medición c , de la variable b , en el experimento a .
- \hat{z}_{abc} : Valor de la variable b en la medición c del experimento a .
- z_{abc} : Valor de la variable b predicha por el modelo para el experimento a .

La función objetivo implementada por el software asume errores en las mediciones, ϵ_{abc} , normalmente distribuidos, con media cero y desviación estándar σ_{abc} .

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Caracterización del catalizador

A partir de la micrografía SEM del catalizador (Fig. 4.8), se tomaron medidas de la estructura monolítica y del *washcoat*, identificándose una diferencia clara entre la porosidad de ambos materiales. Se observan mayores espesores de *washcoat* en las esquinas de los canales, con máximos de 200 μm frente a los 40 μm correspondientes al centro del canal.

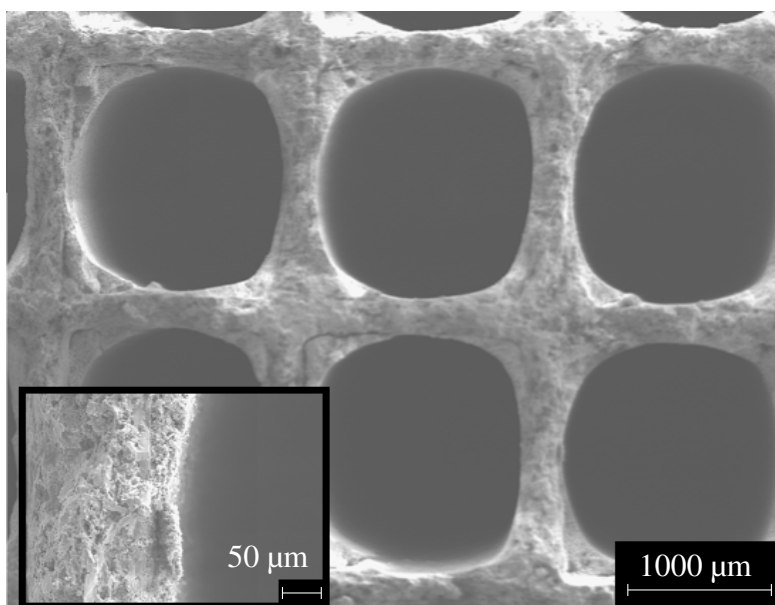


Figura 4.8: Micrografía SEM del catalizador monolítico utilizado.

Los picos obtenidos por XRD fueron asignados de acuerdo con la base de datos del equipo coincidiendo con la fórmula química $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, correspondiente a la cordierita del soporte monolítico. Las Tablas 4.2 y 4.3 muestran los elementos y los compuestos cristalinos detectados en los análisis de XRF y XRD, respectivamente, para un estudio realizado sobre el recubrimiento catalítico. Se pudo identificar que el *washcoat* cuenta con CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 y una elevada presencia de Ni que lo exhibe como el metal activo preponderante ($\sim 23\%$ en masa).

4. Estudio experimental del reformado de etanol con vapor de agua

| Elemento | % p/p |
|----------|-------|
| Cerio | 41,1 |
| Níquel | 23,7 |
| Aluminio | 11,5 |
| Lantano | 1,20 |
| Silicio | 0,46 |
| Cloro | 0,68 |
| Zirconio | 0,29 |
| Titanio | 0,15 |
| Magnesio | 0,13 |

Tabla 4.2: Análisis de espectrometría por fluorescencia de rayos X (XRF) del washcoat del catalizador monolítico.

| Compuestos cristalinos | |
|--------------------------------|-------------------|
| CeO ₂ | Óxido de cerio |
| Al ₂ O ₃ | Óxido de aluminio |
| Ni | Níquel |
| SiO ₂ | Óxido de silicio |

Tabla 4.3: Análisis de difracción de rayos X (XRD) del washcoat del catalizador monolítico.

El tamaño promedio de las partículas obtenido por difracción de rayos láser se expresó como el diámetro volumétrico medio con un valor de 10,83 μm y un D90 de 14,36 μm (es decir, el 90% de la muestra se encuentra por debajo de este valor).

La carga de *washcoat* en el monolito original fue calculada en 4 mg/cm^2 , estimación realizada a partir de la diferencia de peso entre el monolito comercial original y una muestra de cordierita fresca (con las mismas características geométricas). Este valor resultará de utilidad a los efectos de diseñar y/o simular el reactor monolítico.

A partir de los datos obtenidos de la isoterma que se reporta en la Fig. 4.9A, se calcula un área específica de 39,47 m^2/g utilizando el método BET. Por otro lado, como se ve en la Fig. 4.9B, a partir de la técnica de BJH el radio de poro medio presenta un valor de 4,81 nm. Este valor se corresponde con un volumen de poro medio de 0,0732 cm^3/g .

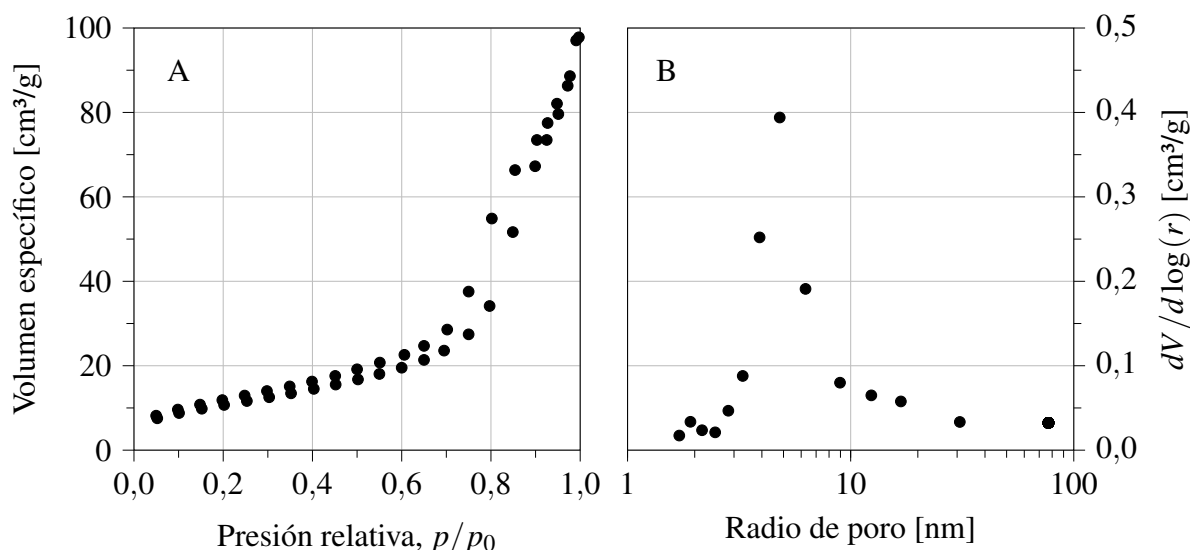


Figura 4.9: Polvo extraído del washcoat del catalizador monolítico. (A) Isotherma de adsorción. (B) Distribución de tamaño de poro.

4.3.2. Ensayos en reacción

Previo a cada experiencia en cualquiera de los sistemas experimentales detallados, el catalizador se redujo a 600 °C (10 °C/min) por 1 hora, en una atmósfera de 10% de H₂ en N₂, con un flujo total de 100 mL/min. Para todos los casos, las reacciones se llevaron a cabo fijando una relación molar de alimentación agua:etanol de 6:1 (STC = 3) para minimizar la posible formación de depósitos carbonosos.

Los resultados de las pruebas catalíticas se expresan en términos de la conversión de etanol o de agua (X_i , Ec. 4.14) y de los rendimientos a productos (η_i , Ec. 4.15):

$$\tau = \frac{W_{cat}}{\dot{V}^0} \quad (4.13)$$

$$X_i = \frac{F_i^0 - F_i}{F_i^0} \cdot 100 \quad i = C_2H_5OH, H_2O \quad (4.14)$$

$$\eta_i = \frac{F_i}{F_{C_2H_5OH}^0} \quad i = H_2, CO_2, CH_4, CO \quad (4.15)$$

donde F_i es el flujo molar de la especie i (mol/min), W_{cat} es la masa de catalizador empleada (g), y \dot{V}^0 es el flujo volumétrico gaseoso de la corriente de entrada (Nm³/h).

Ensayos de actividad, selectividad y estabilidad

Los ensayos de actividad y selectividad se realizaron en estado estacionario, en condiciones isotérmicas e isobáricas. Se utilizó un monolito cilíndrico de 14 mm de diámetro y 20 mm de longitud. Los ensayos se realizaron en el rango de temperatura de 500 a 700 °C y a una presión de 1,13 bar_a. Se seleccionó un tiempo de residencia de 100 h·g/Nm³. Para cada ensayo, se alcanzó el estado estacionario luego de aproximadamente 45 minutos y la operación se mantuvo por al menos 2 horas para asegurar la estabilidad y repetibilidad. La Figura 4.10 reporta la influencia de la temperatura de reacción en la distribución de productos en la corriente de salida en términos de rendimiento a cada especie.

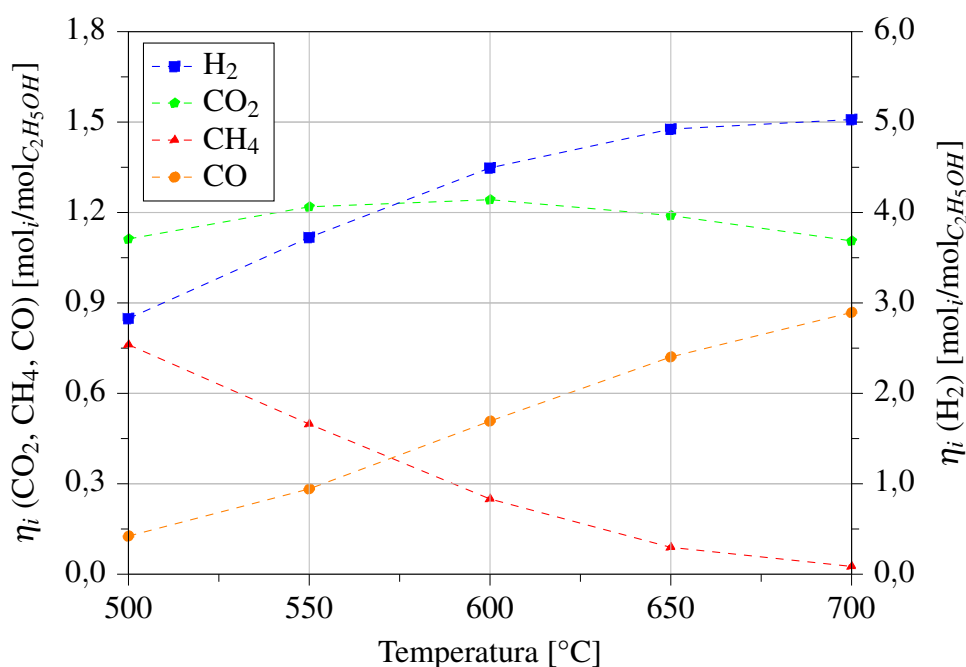


Figura 4.10: Influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos en términos de rendimiento a cada especie. Los marcadores indican los datos experimentales. $\tau = 100 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$, $P = 1,13 \text{ bar}$, $STC = 3$.

Para todas las temperaturas ensayadas la conversión de etanol fue del 100%. Asimismo, el balance de carbono cerró satisfactoriamente por lo que se estima despreciable la deposición de coque sobre el catalizador. A la temperatura más baja ensayada (es decir, $T = 500 \text{ °C}$) se detecta el máximo de metano, el cual se forma por descomposición de etanol, según las Ecuaciones 4.2 y 4.3. A medida que la temperatura se incrementa, el reformado de metano toma lugar, según la reacción dada por la Ec. 4.4. Las cantidades de metano a la temperatura de 700 °C son mínimas, en concordancia con el máximo nivel de producción de hidrógeno. El rendimiento a hidrógeno en estas condiciones muestra un valor muy satisfactorio, considerando que el máxi-

mo estequiométrico es de $6 \text{ mol/mol}_{C_2H_5OH}$. La reacción de WGS (Ec. 4.5) se ve desfavorecida con el aumento de temperatura, conduciendo a mayores niveles de CO en detrimento del CO_2 , efecto no deseado ya que, como se ha mencionado, el CO es un veneno para el electrocatalizador del ánodo de la celda de combustible tipo PEM. La operación a mayores temperaturas que las aquí ensayadas no es aconsejable ya que la reacción de WGS reversa provocaría un consumo de H_2 junto con un mayor aumento de la producción de CO.

Los estudios de actividad y selectividad conducidos anteriormente fueron complementados con un ensayo de estabilidad de 24 horas de duración. Se utilizó un catalizador monolítico cilíndrico de las mismas dimensiones utilizadas para los estudios anteriores (14 mm de diámetro y 20 mm de longitud), a un tiempo de residencia menor que el ensayado anteriormente ($\tau = 18,0 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$) y una temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. La experiencia se realizó en 4 etapas de 6 horas cada una, manteniendo una atmósfera inerte de nitrógeno entre cada día operativo.

El análisis de la estabilidad del catalizador en 24 horas de operación se expone en la Figura 4.11. Los resultados muestran que la conversión de etanol fue completa durante todo el ensayo y que los rendimientos a los productos gaseosos presentaron una dispersión mínima. Las líneas continuas en la Fig. 4.11 representa la predicción del modelo matemático propuesto en la sección 4.2.4, con los parámetros obtenidos en la próxima sección.

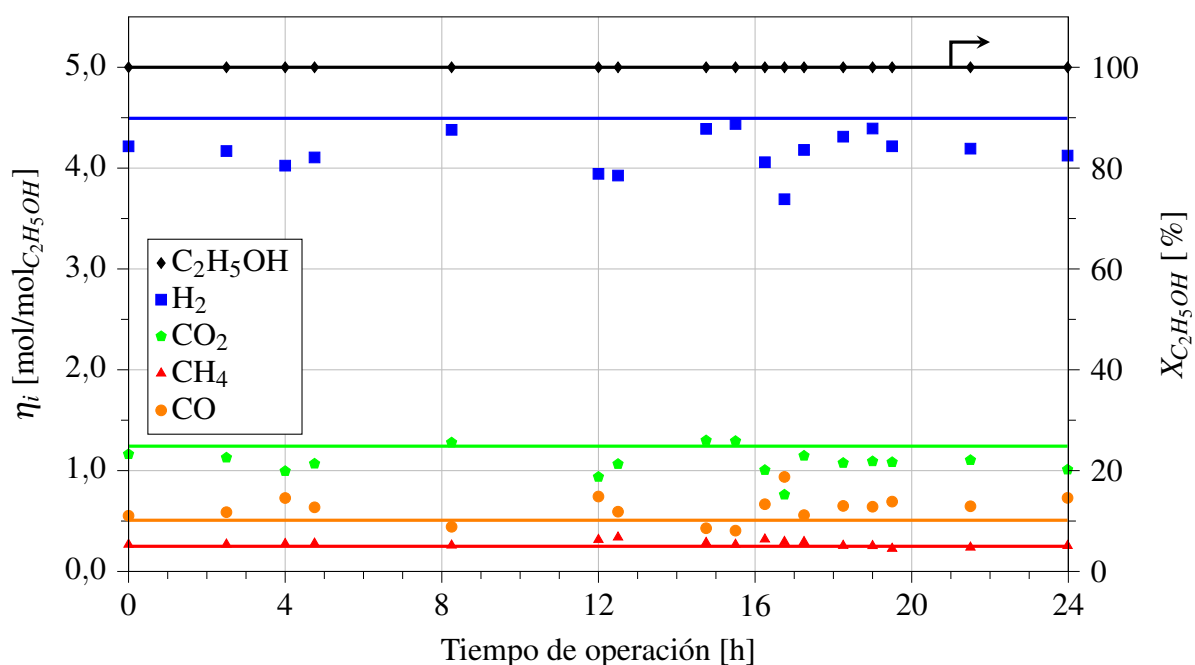


Figura 4.11: Ensayo de estabilidad del catalizador monolítico en 24 horas de operación. Los marcadores indican los datos experimentales mientras que las líneas continuas representan los resultados del modelado matemático del reactor. $\tau = 18,0 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$, $STC = 3$.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que el catalizador monolítico comercial seleccionado presenta una muy buena actividad y una selectividad apropiada en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Además, el sistema muestra una adecuada estabilidad en el período ensayado.

Obtención de datos cinéticos y ajuste de parámetros

Se utilizaron muestras de 50 mg de catalizador en polvo para recolectar los datos experimentales necesarios para conducir el ajuste cinético de la reacción de reformado de etanol. Las muestras se diluyeron con cuarzo en una relación 7:1 (cuarzo:catalizador, en peso) con el fin de atenuar los efectos térmicos de la reacción. Todas las experiencias se desarrollaron a una presión de 1,13 bar_a. Los ensayos se realizaron en el rango de temperatura de 550 a 650 °C. Se seleccionaron tiempos de residencia en el rango 1,67 – 25 h·g/Nm³. Para cada ensayo, se alcanzó el estado estacionario luego de aproximadamente 45 minutos y la operación se mantuvo por al menos 2 horas para asegurar la estabilidad y repetibilidad. Las mediciones fueron replicadas entre 2 y 4 veces, encontrándose desviaciones menores al 5 % en los resultados obtenidos. En ningún caso se utilizó un catalizador por más de 6 horas de operación para evitar su eventual desactivación. La vaporización y el sobrecalentamiento de la alimentación se efectuó con la caja calefactora a 150 °C. Los compuestos condensables a la salida del reactor fueron separados y recolectados en el microseparador a 10 °C.

Las Figuras 4.12 y 4.13 exponen los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos de la reacción de reformado de etanol. La Fig. 4.12 presenta la conversión de los reactivos (A: etanol, B: agua) en función del tiempo de residencia y para diferentes temperaturas de reacción. Por otra parte, la Fig. 4.13 presenta los rendimientos a productos para las mismas experiencias (A: H₂, B: CO₂, C: CH₄, D: CO). En ambas Figuras, los marcadores indican los datos experimentales, mientras que las líneas continuas representan los resultados del modelado matemático del reactor propuesto en la sección 4.2.4.

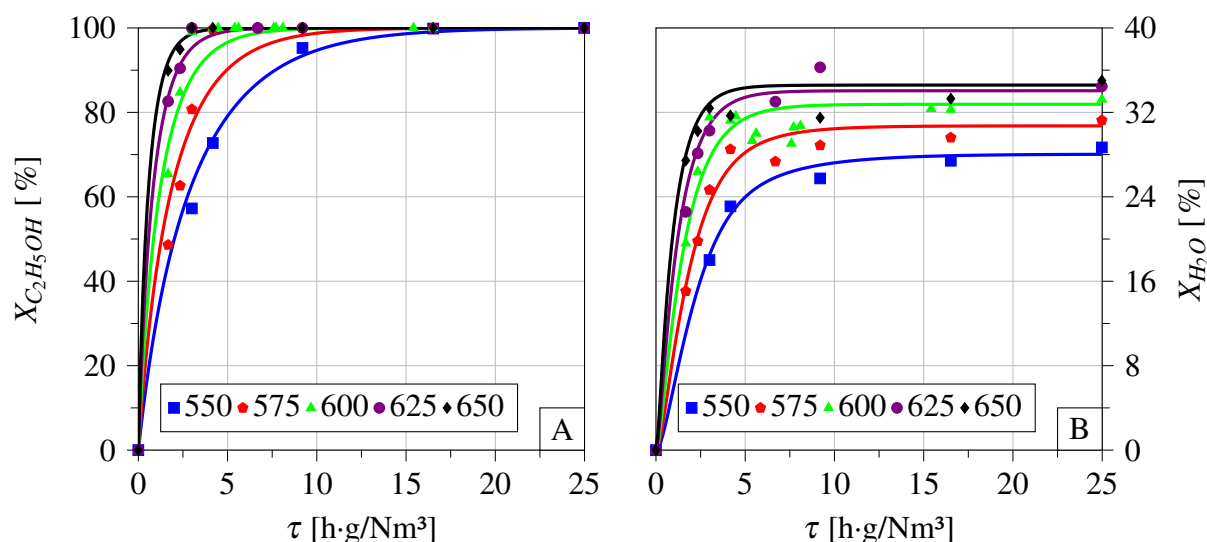


Figura 4.12: Conversión de etanol (A) y agua (B) en función del tiempo de residencia. Los marcadores indican los datos experimentales a diferentes temperaturas (550 – 650 °C). Las líneas continuas representan los resultados del modelado matemático del reactor. $P = 1,13 \text{ bar}$, $STC = 3$.

Los resultados presentados en la Fig. 4.12 muestran que tanto la conversión de etanol como la de agua aumentan con la temperatura y con el tiempo de residencia. La conversión de etanol es completa para todas las temperaturas estudiadas a tiempos de residencia suficientemente altos ($\tau > 15 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$) mientras que la conversión de agua se encuentra limitada debido al exceso que esta especie presenta sobre el valor estequiométrico, no superando el 35% en ningún caso.

La Figura 4.13 muestra que mientras el η_{H_2} se incrementa monótonamente con ambas variables (τ y T), el η_{CH_4} presenta un máximo con respecto a τ (para $T \geq 600 \text{ °C}$ y τ muy bajos) coincidente con las experiencias en las que la conversión de etanol no es completa ya que, según las reacciones 4.2 y 4.3, la descomposición de etanol genera CH_4 como producto. Por otra parte, el máximo en η_{CO} con respecto a τ a baja temperatura se debe a la formación de CO por la reacción ED1 (Ec. 4.2) y su consumo por la reacción de WGS (Ec. 4.5). A temperaturas mayores, el rendimiento a CO aumenta monótonamente ya que el equilibrio de la reacción de desplazamiento de gas de agua evoluciona hacia los reactivos debido a su naturaleza exotérmica. Este efecto se aprecia también en el rendimiento a CO_2 , el cual presenta un máximo con respecto a la temperatura a aproximadamente 625 °C. Todos estos comportamientos se encuentran también reflejados por el modelo cinético propuesto, tal como puede verse en las líneas continuas de las Figuras 4.12 y 4.13.

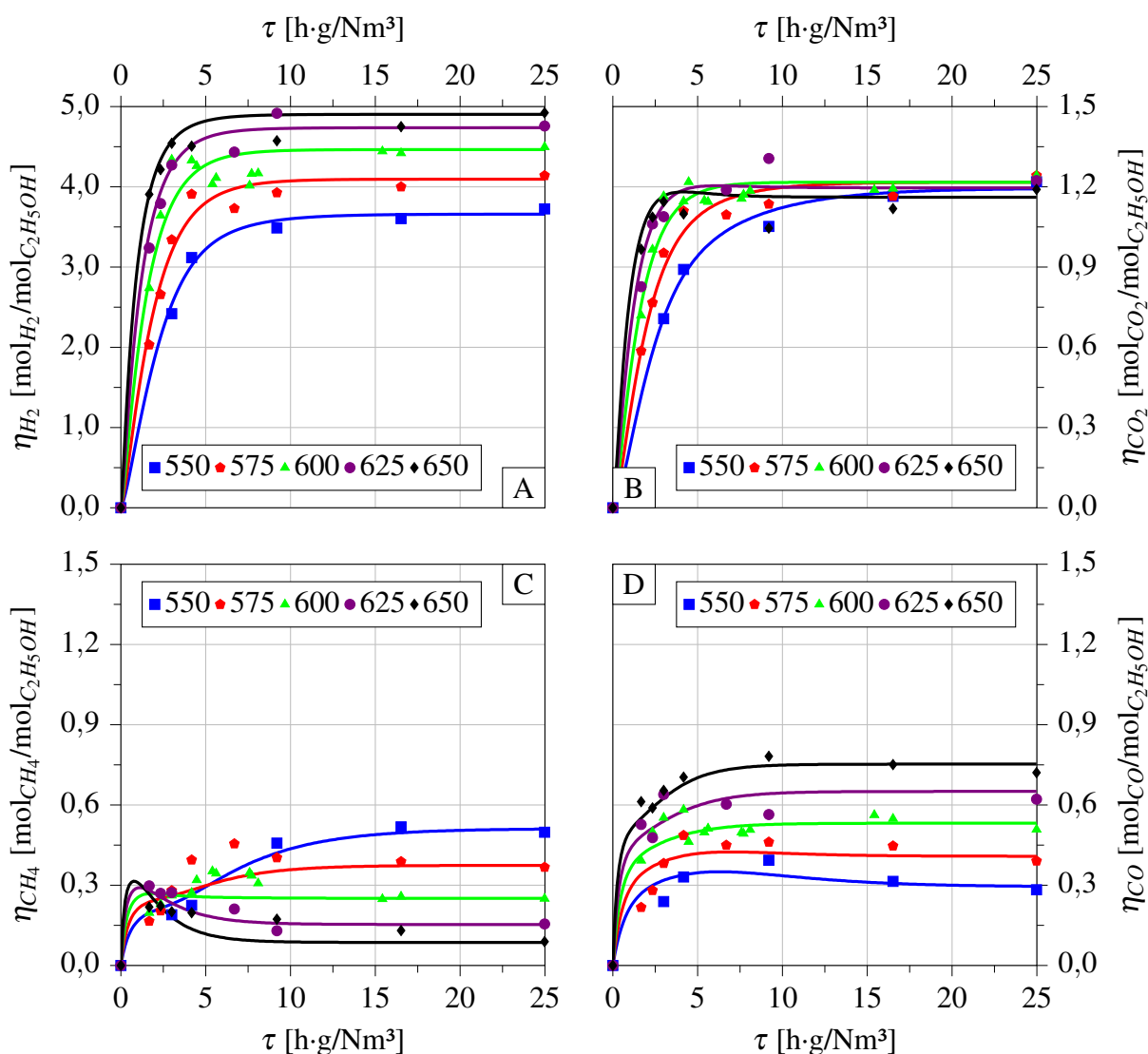


Figura 4.13: Rendimiento a H₂ (A), CO₂ (B), CH₄ (C) y CO (D) en función del tiempo de residencia. Los marcadores indican los datos experimentales a diferentes temperaturas (550 – 650 °C). Las líneas continuas representan los resultados del modelado matemático del reactor. $P = 1,13$ bar, $STC = 3$.

Los gráficos de paridad de los flujos molares de reactivos y productos (calculados vs. medidos) se muestran en la Figura 4.14. Además, los resultados del procedimiento de estimación de parámetros, junto con sus desviaciones estándar, se presentan en la Tabla 4.4. Una de las reacciones propuestas (ED2, Ec. 4.3) fue omitida en el esquema final ya que los valores de la constante preexponencial, k_k^0 , no fueron estadísticamente distintos de cero luego del proceso de estimación de parámetros.

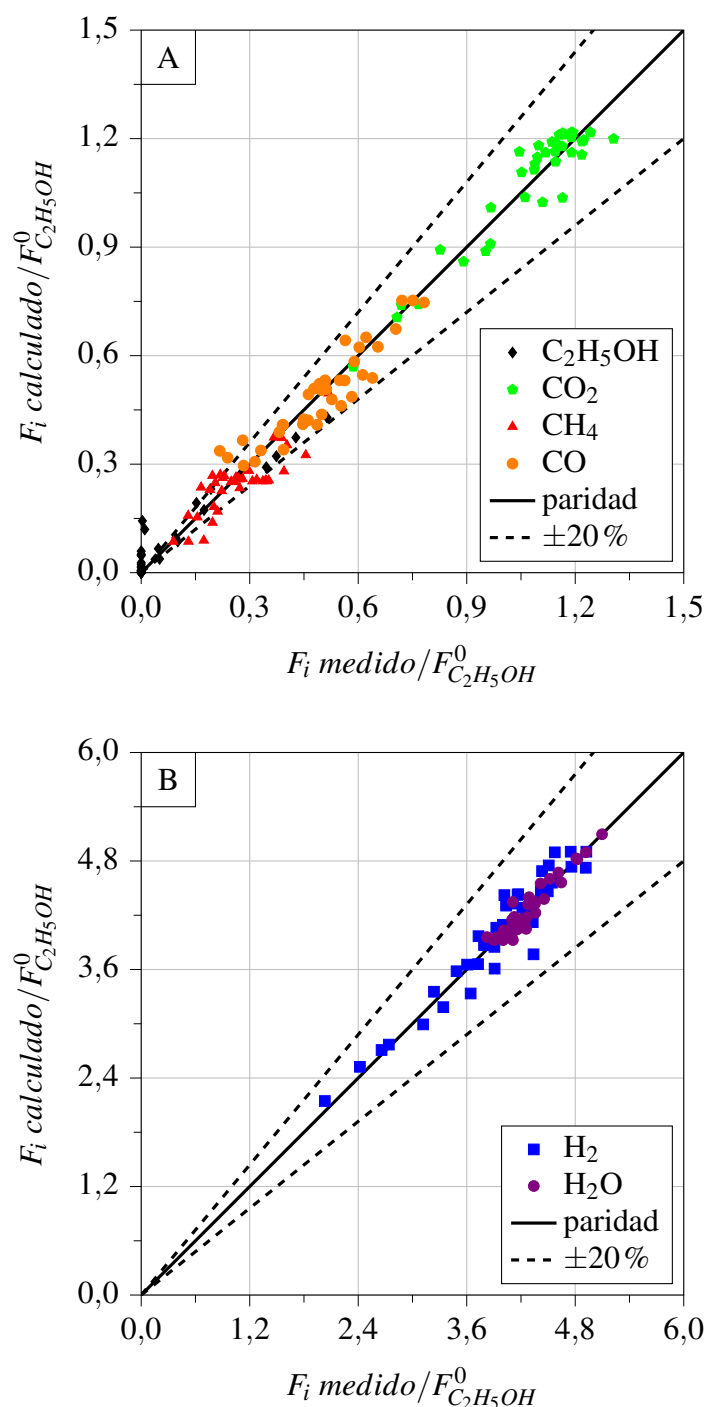


Figura 4.14: Gráficos de paridad de C_2H_5OH , CO , CH_4 y CO_2 (A), H_2 y H_2O (B) para los ensayos correspondientes a la obtención de datos cinéticos con catalizador en polvo.

Como se ve en las Figuras 4.12 a 4.14, los ajustes obtenidos permiten una representación muy razonable de los datos experimentales. Los valores de las energías de activación ajustadas son del orden de las reportadas en la literatura, como se expone en las Tablas 4.5 a 4.7.

| Reacción | k_k^0 [mol/(h·g·bar ⁿ)] | Ea_k [kJ/mol] |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| ED1 | $35,75 \pm 1,04$ | $102,51 \pm 6,09$ |
| MSR | $118,92 \pm 6,75$ | $81,88 \pm 9,46$ |
| WGS | $52,29 \pm 3,72$ | $60,78 \pm 8,52$ |
| $R^2 = 0,988$ | | |

Tabla 4.4: Resultados de la estimación de parámetros cinéticos (k^0 y Ea) de acuerdo al esquema de reacciones propuesto en la sección 4.2.4.

| $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$ | Catalizador | Ea [kJ/mol] |
|--|---|---------------|
| Esta Tesis | Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ | 102,51 |
| Llera <i>et al.</i> (2012) | Ni-Al-O | 122,90 |
| Sahoo <i>et al.</i> (2007) | Co/Al ₂ O ₃ | 71,30 |
| Patel <i>et al.</i> (2013) | Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ | 66,60 |

Tabla 4.5: Comparación de la Ea_{ED1} obtenida por diferentes autores.

| $CH_4 + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4 H_2$ | Catalizador | Ea [kJ/mol] |
|---|---|---------------|
| Esta Tesis | Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ | 81,88 |
| Llera <i>et al.</i> (2012) | Ni-Al-O | 174,0 |
| Hou y Hughes (2001) | Ni/Al ₂ O ₃ | 109,40 |
| Mas <i>et al.</i> (2008) | Ni-Al-O | 213,90 |

Tabla 4.6: Comparación de la Ea_{MSR} obtenida por diferentes autores.

| $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ | Catalizador | Ea [kJ/mol] |
|---|---|---------------|
| Esta Tesis | Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ | 60,78 |
| Hou y Hughes (2001) | NiAl ₂ O ₃ | 88,00 |
| Xu y Froment (1989) | Ni/MgAl ₂ O ₄ | 67,13 |
| Jun <i>et al.</i> (2011) | Ni-CeO ₂ /MgAl ₂ O ₄ | 81,40 |

Tabla 4.7: Comparación de la Ea_{WGS} obtenida por diferentes autores.

Con el fin de verificar la operación en régimen cinético, se seleccionó el ensayo con la mayor velocidad de reacción ($T = 650 \text{ °C}$ y $\tau = 1,67 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$). Se propone corroborar el criterio que permitiría despreciar las limitaciones tanto externas como internas a la transferencia de masa, situación que, como ya se ha mencionado, se supuso al realizar el ajuste de los parámetros cinéticos. La velocidad de reacción más rápida encontrada fue la correspondiente al reformado de metano (MSR, Ec. 4.4). El criterio desarrollado por Gonzo (1993) establece que el control cinético frente a la transferencia de masa interna se satisface al cumplirse la siguiente relación:

$$\frac{r_{MSR} \cdot R_0^2}{D_e \cdot C_{CH_4}} \leq \frac{0,05 \cdot (n+1) \cdot (n+3)}{\sigma} \quad (4.16)$$

donde r_{MSR} es la velocidad de reacción de MSR en las condiciones estudiadas, R_0 es el radio de una partícula de catalizador, D_e es la difusividad efectiva de CH_4 en el catalizador y C_{CH_4} es la concentración molar de CH_4 . Por su parte, n es un factor para indicar la geometría del catalizador ($n = 2$ indica geometría esférica) y σ corresponde a un parámetro utilizado por el criterio para adimensionalizar la velocidad de reacción con respecto a la velocidad de transferencia de masa. Sustituyendo estos valores en la inecuación:

$$\frac{470,48 \frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^3} \cdot (0,0000054 \text{ m})^2}{1,30 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 0,347 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} \leq \frac{0,75}{0,8284} \quad (4.17)$$

Para este caso, el primer término de la inecuación posee un valor de 0,30 mientras que el segundo término es 0,91, verificándose el cumplimiento del criterio.

Por otra parte, Gonzo (1993) indica que las limitaciones a la transferencia de masa externa pueden evaluarse a partir de la relación de concentraciones de cada especie entre la fase gas y la fase catalítica según la relación:

$$\frac{C_i^c}{C_i} = 1 + \frac{R_0 \cdot \sum_k (v_{i,k} \cdot r_k)}{(n+1) \cdot k_{g_i} \cdot C_i} \quad (4.18)$$

Evaluando este criterio para cada una de las especies involucradas se obtienen los resultados presentados en la Tabla 4.8. Claramente, los gradientes de concentración de todas las especies involucradas en la reacción de reformado permiten asegurar que las limitaciones a la transferencia de masa externa son despreciables. Por lo tanto, a partir de estos criterios puede concluirse que las limitaciones debidas al transporte de masa (tanto las internas como las externas) pueden

ser efectivamente despreciadas en el marco de estas experiencias cinéticas.

| | C ₂ H ₅ OH | H ₂ O | H ₂ | CO ₂ | CH ₄ | CO |
|-------------|----------------------------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|--------|
| C_i^c/C_i | 0.9942 | 0.9999 | 1.0001 | 1.0004 | 0.9996 | 1.0004 |

Tabla 4.8: Evaluación de la relación de concentraciones (catalizador/gas) de las especies reaccionantes de acuerdo a Gonzo (1993).

Ensayos en el reactor de lecho plano

Se describen aquí los resultados de la implementación del reactor de lecho plano utilizado para la verificación experimental de las simulaciones reseñadas en el capítulo 2, tanto para la reacción de reformado de etanol como para la de combustión de etanol. Como se comentó previamente, este formato reproduce una de las secciones del reactor de placas paralelas (ESR o EC) estudiado previamente.

Reformado de etanol

De acuerdo con lo planteado en las simulaciones del capítulo 2, el reactor de placas paralelas disponía de 5 secciones de reformado con estructuras monolíticas de dos filas de 30 canales cada una, con 15 cm de largo. Considerando la carga de *washcoat* de 4 mg/cm² estimada para el catalizador monolítico estudiado, esta cantidad y dimensiones de canales implicaría 7875 mg de *washcoat* catalíticamente activo. Este valor, junto con el flujo total de reformado utilizado en las simulaciones del capítulo 2, conducen a un tiempo de residencia $\tau = 14,7 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$.

Se utilizó una pieza de monolito con 2 filas de 22 canales y 9 cm de largo (véase Fig. 4.4). Se dividió la estructura en 3 zonas de 3 cm cada una, con el fin de poder registrar el avance de la reacción utilizando las salidas intermedias del reactor. Por lo tanto, el flujo necesario para alcanzar el tiempo de residencia $\tau = 14,7 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$ debe ser de 2,12 mol/h (0,0475 Nm³/h, 50,4 mL_{liq}/h).

Con el fin de validar el modelo matemático del reactor de placas paralelas con los resultados experimentales registrados con el reactor de lecho plano, se implementó el modelo del capítulo 2 adaptado al presente sistema experimental, es decir, considerando solo la sección de reformado bajo operación isotérmica:

Balance de masa en la fase gaseosa

$$\dot{m} \cdot A_{TR} \cdot \frac{dw_i}{dz_R} = \sigma_R^s \cdot k_{g,i} \cdot \rho \cdot (w_i^c - w_i) \quad (4.19)$$

Balance de masa en el catalizador

$$k_{g,i} \cdot \rho \cdot (w_i^c - w_i) = PM \cdot \sum_k (v_{i,k} \cdot r_k) \quad (4.20)$$

Como se mencionó previamente, los parámetros cinéticos ajustados, basados en masa de catalizador, deben ser adaptados a la geometría de los canales monolíticos para poder ser implementados en la Ec. 4.20. Considerando el valor de 4 mg/cm² estimado para la carga de *washcoat* en la estructura monolítica, la Tabla 4.9 presenta los parámetros cinéticos k^0 equivalentes en unidades de área de pared de catalizador monolítico. Dichos valores equivalentes asumen limitaciones internas a la transferencia de masa despreciables debido al bajo espesor del recubrimiento catalítico en el centro de los lados de los canales (Mbodji *et al.*, 2014), y despreciando los efectos debidos a los mayores espesores de recubrimiento sobre las esquinas.

| Reacción | k_k^0 [mol/(s·m ² ·bar ⁿ)] |
|----------|---|
| ED1 | 0,3933 |
| MSR | 1,3081 |
| WGS | 0,5752 |

Tabla 4.9: Parámetros cinéticos de la Tabla 4.4 modificados para su implementación en la Ec. 4.20.

Los resultados de la experiencia de reformado de etanol se muestran en la Fig. 4.15 en términos de rendimientos a los diferentes productos de reacción y de la conversión de etanol en diferentes posiciones axiales del reactor de lecho plano. Las líneas continuas representan los resultados del modelo matemático del reactor. Mediante el uso de las termocuplas en contacto con las muestras monolíticas como de la termocupla pasante instalada en el reactor de lecho plano se corroboró la operación isotérmica. A partir de estas experiencias se puede concluir que el sistema catalítico presenta un desempeño adecuado bajo esta geometría y condiciones operativas. Además, se aprecia que el modelo matemático planteado provee resultados acordes con las observaciones experimentales, a pesar de que el monolito utilizado presenta un espesor de recubrimiento catalítico variable, factor no contemplado en las ecuaciones.

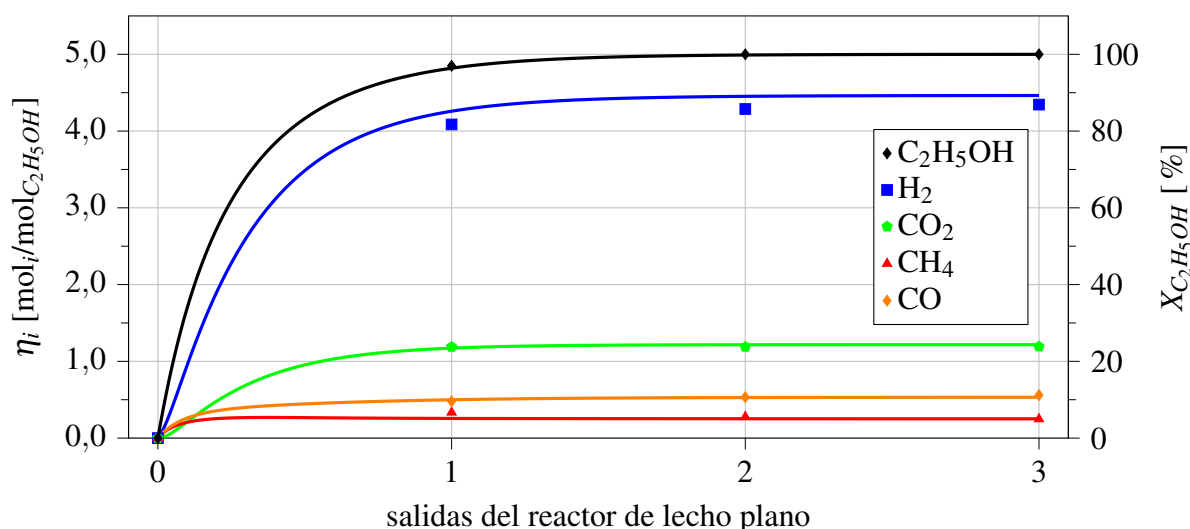


Figura 4.15: Ensayo de la reacción de reformado de etanol en el reactor plano. $\tau = 14,7 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$, $STC = 3$. Los marcadores indican los datos experimentales obtenidos de cada salida. Las líneas continuas representan los resultados del modelado matemático del reactor.

Combustión catalítica de etanol

Las estructuras monolíticas ensambladas en el reactor de lecho plano se emplearon además para llevar a cabo la combustión de etanol y así corroborar la aplicabilidad de este sistema catalítico en ambas secciones del reactor de placas paralelas, tal como se asumió en los capítulos 2 y 3. Dado que en este caso la alimentación requería concentraciones de etanol muy inferiores a las implementadas en el reformado, se utilizó para este ensayo un recipiente con etanol a $17 \text{ }^\circ\text{C}$ en el cual se burbujeó aire a un caudal de $600 \text{ mL}/\text{min}$. Para disminuir aún más la concentración del etanol combustible, la salida del recipiente saturador fue mezclada con una segunda corriente de aire de $1800 \text{ mL}/\text{min}$. Con este caudal total, la corriente de combustión presentó el tiempo de residencia adecuado según lo expuesto en los estudios presentados en los capítulos anteriores ($4,8 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$).

La mezcla se hizo reaccionar en el reactor de lecho plano albergando el catalizador monolítico en el rango de temperaturas de 130 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. En todas las experiencias se alcanzó conversión total de etanol, siendo los únicos productos de reacción detectados dióxido de carbono y agua (evaluados por cromatografía gaseosa). Por otra parte, la misma mezcla ($2400 \text{ mL}/\text{min}$ de aire, $y_{C_2H_5OH}^0 \sim 1 \%$) fue alimentada en un tubo de cuarzo vacío, dispuesto dentro del horno. Se midieron aquí conversiones de etanol inferiores al 2% para todas las temperaturas estudiadas por lo que se asume así despreciable la contribución de la combustión homogénea.

4.3.3. Estudio de la deposición de carbono

El estudio del desempeño del catalizador utilizado se completó con un análisis de formación de carbono, a partir de la verificación de la cantidad y la morfología de las deposiciones producidas durante la reacción de reformado. En este caso, se llevó a cabo la experiencia en el equipo Microactivity Effi descrito anteriormente con una muestra del catalizador en polvo diluido en cuarzo, tal como se utilizó para la obtención de los datos cinéticos (50 mg de catalizador en 350 mg de cuarzo). La operación se prolongó durante 6 horas bajo las mismas condiciones operativas utilizadas para el ensayo de reformado en el reactor de lecho plano ($\tau = 14,7 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$, $\text{STC} = 3$).

La morfología del carbón depositado sobre el catalizador en polvo fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), tal como se muestra en la Figura 4.16. A partir de estas imágenes se aprecia que los depósitos de carbón presentan una estructura tipo filamentososa donde la partícula metálica se encuentra en el extremo del filamento. Si bien la formación de estos depósitos no se encuentra favorecida bajo las condiciones operativas de reacción de acuerdo con los estudios termodinámicos (véase sección 2.2.1), tal como se ve en la Fig. 4.16, los resultados muestran que las deposiciones efectivamente se producen sobre el catalizador. En la literatura se reporta esta desviación entre el comportamiento experimental y las predicciones termodinámicas (Alberton *et al.*, 2007). Manning *et al.* (1982) y de Bokx *et al.* (1985) proponen la formación de una fase intermedia cuando se producen estas desviaciones respecto a las predicciones, con propiedades termodinámicas diferentes que conducirían a la formación de los depósitos. Por otra parte, el análisis termodinámico no puede predecir correctamente la formación de carbón dentro del reactor debido a que la composición de la mezcla a lo largo del equipo podría no encontrarse en equilibrio químico. La formación de los depósitos carbonosos podría estar asociada a restricciones cinéticas en competencia entre la generación y la remoción por gasificación del coque sobre el catalizador (Ginsburg *et al.*, 2005).

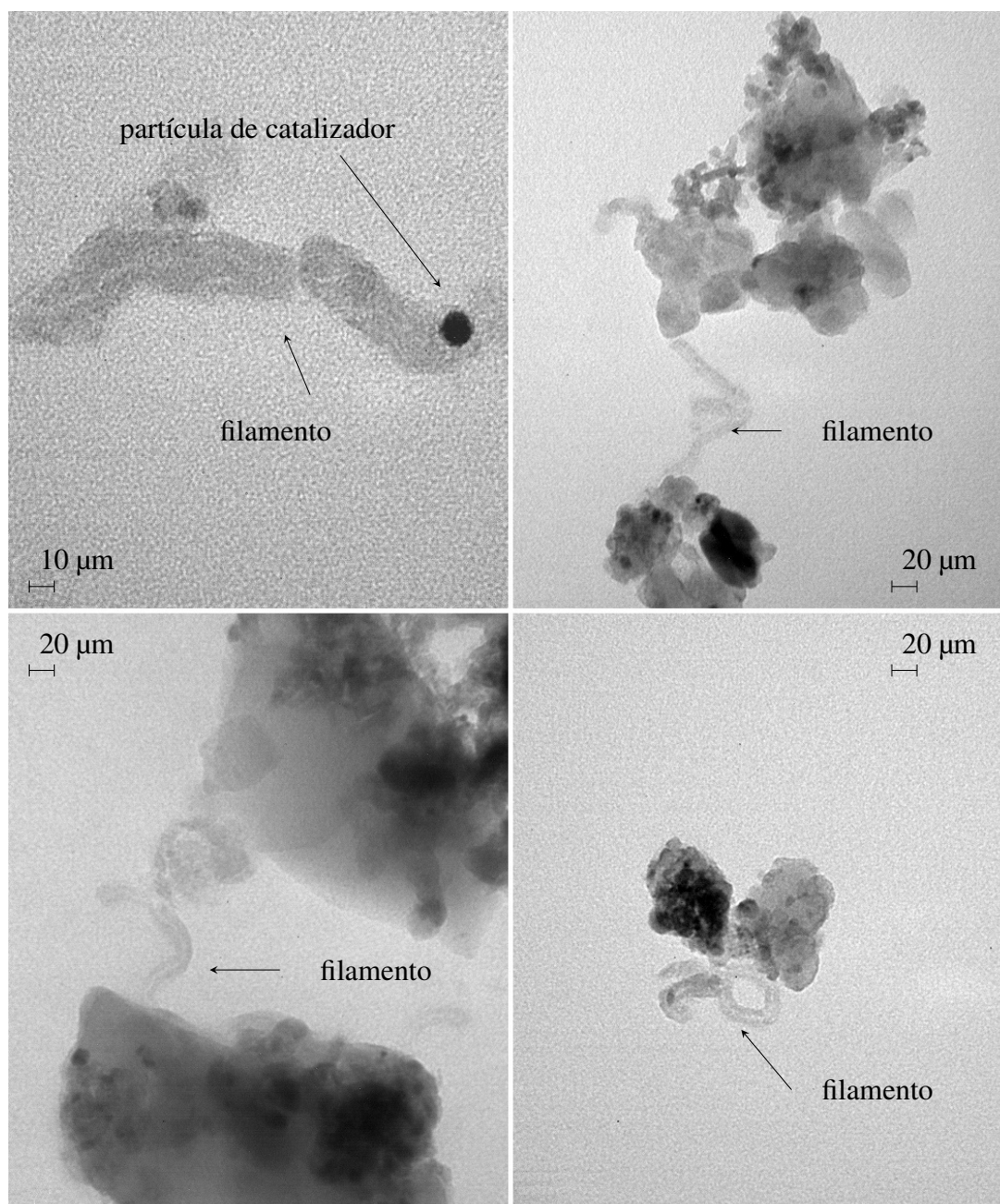


Figura 4.16: Imagen TEM de los filamentos de carbono sobre el catalizador utilizado. 6 horas de operación, $\tau = 14,7 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$, $STC = 3$.

A pesar de la presencia de los filamentos encontrados a partir de las imágenes TEM, la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador es relativamente baja en las condiciones de reacción estudiadas. La Figura 4.17 reporta tanto la pérdida de peso porcentual como su derivada, registradas en los análisis de TGA. A partir de los datos de la Fig. 4.17, se calcula una tasa de deposición sobre el catalizador de $56,6 \text{ mg}_C/(\text{g}_{cat}\cdot\text{h})$, lo que representa un 0,45 % del carbono alimentado al reactor. Este valor es coherente con el buen cierre del balance atómico de carbono durante los ensayos realizados. Además, la Figura 4.17 presenta un único pico

de oxidación de carbono en el análisis de la derivada de la pérdida de peso, indicando que existiría un único tipo de carbón depositado, correspondiente a los filamentos mencionados anteriormente. En este caso, la temperatura del pico de oxidación es a aproximadamente 565 °C, correspondiéndose con valores reportados en la literatura para este tipo de carbón (Chen *et al.*, 2007; Alberton *et al.*, 2007).

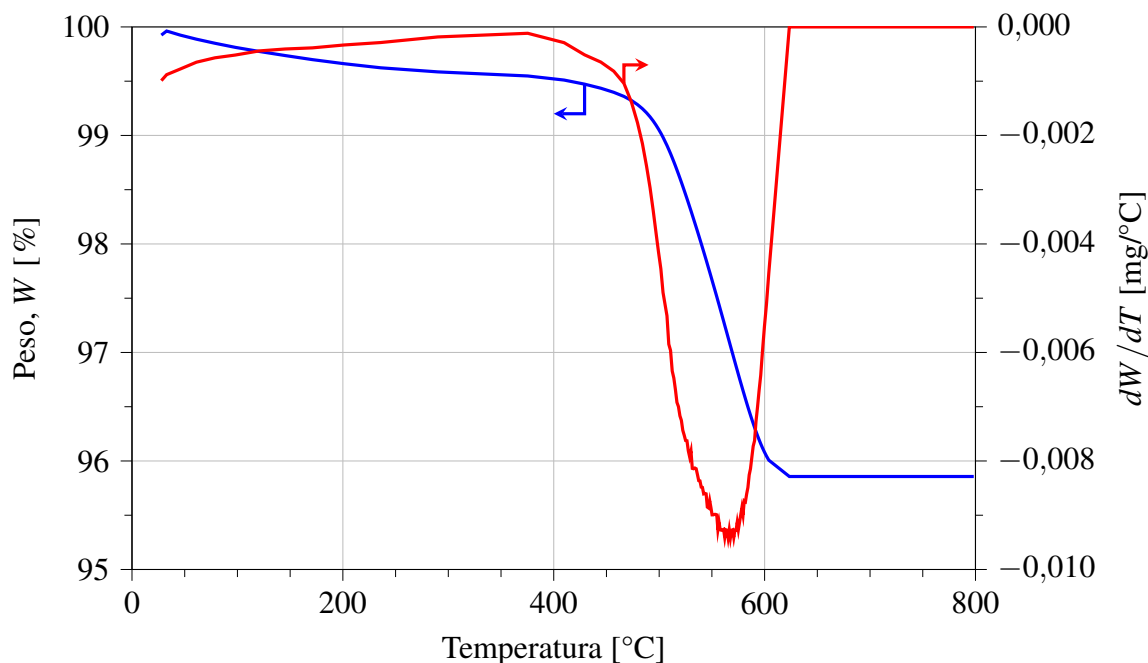


Figura 4.17: Peso porcentual y derivada del peso de la muestra ensayada en TGA.

4.4. Conclusiones

Este capítulo presentó el estudio experimental de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno empleando un catalizador monolítico comercial. En una primera instancia se estudió la actividad y selectividad del catalizador, demostrándose un buen desempeño en reacción, con altos rendimientos a hidrógeno. Además, se probó una buena estabilidad del sistema a lo largo del tiempo en una operación de 24 horas de duración.

Una vez verificado el correcto funcionamiento, se realizaron estudios cinéticos tendientes al modelado y ajuste de parámetros de expresiones de velocidad de reacción que serán utilizadas en los capítulos siguientes. Se utilizó para estos estudios polvo extraído del *washcoat* del monolito. Los ensayos cinéticos se realizaron en condiciones realistas de reacción ($P = 1,13 \text{ bar}_a$, $T = 550 - 650 \text{ °C}$, $\text{STC} = 3$, sin dilución en inertes) en un sistema experimental Microactivity Effi de alta reproducibilidad. En todas las experiencias realizadas, las cantidades observadas de

acetaldehído o etileno fueron nulas o despreciables. Además, se verificó un correcto cierre de los balances de carbono lo cual refleja una deposición de carbón despreciable sobre el catalizador. Este hecho fue corroborado por análisis termogravimétrico en el que se comprobó que la deposición de carbono sobre el catalizador era menor al 0,5 % del total alimentado.

Se utilizaron expresiones cinéticas tipo ley de la potencia para modelar las velocidades de las reacciones involucradas en este sistema. El esquema de reacciones propuesto está compuesto por la descomposición de etanol para dar H_2 , CO y CH_4 , seguida por el reformado de metano a H_2 y CO_2 , y la reacción de desplazamiento de gas de agua. Los datos experimentales recolectados fueron utilizados para el ajuste de los parámetros cinéticos (constantes preexponenciales y energías de activación), los cuales resultaron del orden de los reportados en la literatura.

En el marco de este capítulo, se ensayaron estructuras monolíticas de geometrías similares a las propuestas en las simulaciones de capítulos anteriores. Estos ensayos se realizaron en un reactor de lecho plano a las condiciones operativas correspondientes a las simulaciones y para las reacciones tanto de ESR como de EC. Se verificó un adecuado comportamiento del monolito comercial seleccionado. En particular, para la reacción de reformado se verificó el esquema cinético ajustado, implementándolo en un modelo del reactor de lecho plano. Los resultados de la simulación de este modelo proveen una aproximación razonable a las observaciones experimentales.

Capítulo 5

Estudio del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro

Al nadar por un oscuro túnel, llega un momento en el que ya no tienes suficiente aire para deshacer el camino. La única posibilidad es seguir nadando hacia lo desconocido...

y rezar para encontrar una salida.

Inferno (2013), Dan Brown

5.1. Introducción

En los capítulos 2 y 3 se ha estudiado el reformado de etanol con vapor de agua en un reactor de placas paralelas y su integración energética con la combustión catalítica de etanol. Se detallaron diferentes estrategias de alimentación de combustible y se hizo especial énfasis en la cuantificación de las pérdidas de calor al medioambiente. Además, en el capítulo 3 se incorporaron los intercambiadores de calor necesarios para el precalentamiento de las corrientes de alimentación al reactor hasta las condiciones de reacción, demostrando la complejidad que implica la intensificación de procesos dentro de sistemas de reacción e intercambio de calor acoplados.

Tal como se expuso, la integración energética global representa un punto clave en el diseño de sistemas autosustentables en general y, particularmente, para la generación de hidrógeno para celdas de combustible. Con la idea de lograr un diseño óptimo, estos procesos deben presentar una alta integración en la búsqueda de minimizar el uso de recursos externos (Fran-

cesconi *et al.*, 2017). Se ha reportado que, a través de metodologías avanzadas de integración, el proceso completo puede alcanzar eficiencias de hasta un 38 % en términos de potencia eléctrica obtenible con respecto al poder calorífico del etanol alimentado (Francesconi *et al.*, 2007b). Los procesos de producción de hidrógeno por reformado para su alimentación en celdas de combustible constan del reactor reformador, de unidades de purificación de H₂, equipos de combustión e intercambiadores de calor (Viviente *et al.*, 2017). Además, se ha reportado en la literatura que la eficiencia del proceso podría aumentarse hasta un 5 % si la purificación del hidrógeno se realiza a través de sistemas de permeación en membranas (Salemme *et al.*, 2010) y hasta un 8 % por encima del valor del proceso tradicional si el reactor de membrana es el que lleva a cabo la reacción de reformado (Manzolini y Tosti, 2008). Sin embargo, y dependiendo de las condiciones de operación del reformador, la remoción de hidrógeno del medio de reacción podría aumentar el riesgo de formación de carbón sobre el catalizador a través del craqueo de metano (Pedernera *et al.*, 2007).

Este capítulo retoma el concepto de integración energética de un procesador de etanol para la producción de hidrógeno presentado en el capítulo 3. Se plantea aquí la simulación y optimización de un proceso que incluye, además del reactor de placas paralelas, la evaporación y sobrecalentamiento de la mezcla de reacción, la purificación de la corriente de hidrógeno, la generación de gases calientes para la calefacción de las unidades y los intercambiadores de calor necesarios para maximizar la integración energética. A diferencia de las simulaciones realizadas en los capítulos 2 y 3, la reacción de reformado de etanol con vapor de agua se simula de acuerdo con el modelo cinético obtenido en el capítulo 4. Nuevamente, se demuestra la importancia de considerar las pérdidas de calor al medioambiente en los equipos considerados.

5.2. Marco teórico

A continuación, se estudia el diseño, la simulación y la optimización de un sistema completo para la producción de hidrógeno ultrapuro a partir de etanol que sea energéticamente autosuficiente. Al igual que en los capítulos anteriores, se plantea como objetivo producir una corriente de aproximadamente 15 mol_{H₂}/h en el reactor reformador. Además del reactor reformador, el proceso incluye unidades de reacción y purificación de hidrógeno (reactor de membrana, cámara de separación), y los equipos necesarios para el acondicionamiento, la evaporación y sobrecalentamiento de las corrientes de alimentación. Todas las corrientes ingresantes al siste-

ma (agua/etanol/aire) se alimentan a 25 °C. Esto implica una diferencia sustancial frente a lo simulado en el capítulo 3 ya que los compuestos líquidos a 25 °C (es decir, etanol/agua) deben atravesar ahora un proceso de evaporación con una alta demanda de energía. Además, todo el proceso se considera isobárico a una presión de 113 kPa. Cabe resaltar que, al igual que en el capítulo 3, se consideran las pérdidas de calor al medioambiente en todas las unidades que componen el sistema.

5.2.1. Diseño del proceso

La Figura 5.1 presenta un esquema del diagrama de flujo para el proceso propuesto.

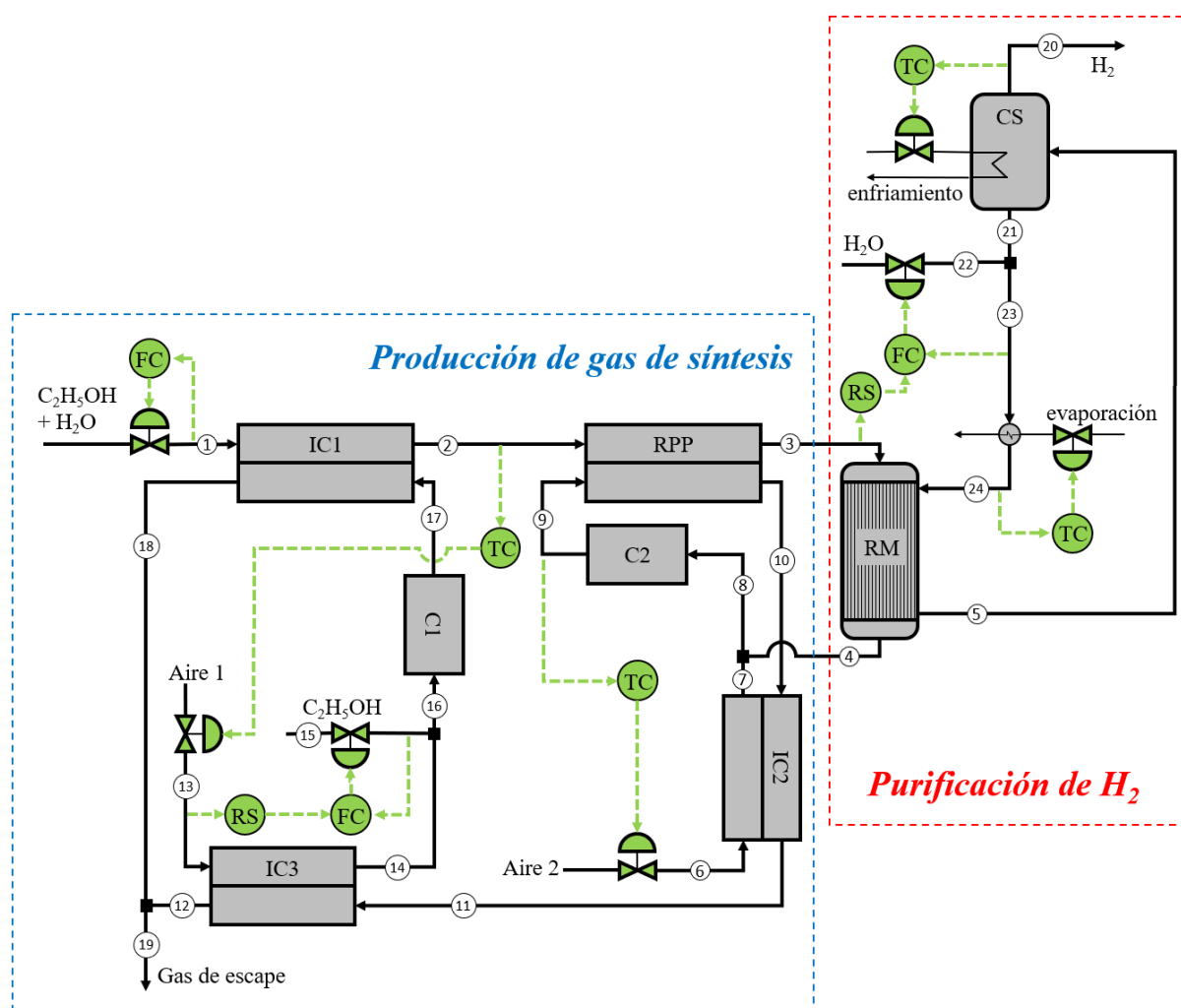


Figura 5.1: Diagrama de flujo del proceso propuesto.

En línea con lo propuesto a lo largo de esta Tesis, se utiliza un reactor de placas paralelas (RPP) para llevar a cabo el reformado de etanol con vapor de agua (ESR). Se incluyen tres intercambiadores de calor (IC1, IC2 y IC3) y dos cámaras de combustión para la generación de

gases calientes (C1 y C2) que contribuirán al acondicionamiento térmico de la mezcla reactiva que ingresa al RPP y a proveer el calor necesario para el reformado.

Para la purificación de la corriente de gas de síntesis que abandona el reformador se seleccionó un reactor de membrana basada en Pd, con selectividad a H₂ infinita. En este equipo se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua (*water-gas-shift*, WGS) la cual procede con producción de hidrógeno adicional.

La cámara C1 genera gases calientes a través de la combustión de etanol mientras que la C2 combustiona los gases retenidos (no permeados) en el reactor de membrana. Se incorpora además una cámara de separación (CS) para la recuperación parcial del agua usada como gas de arrastre en el reactor de membrana. La corriente de hidrógeno obtenida en esta cámara de separación se halla en las condiciones de pureza, temperatura y saturación de humedad ideales para alimentar una celda de combustible tipo PEM.

5.2.2. Modelo matemático

Reactor de placas paralelas

El reactor de placas paralelas planteado en este capítulo es una adaptación del presentado en los capítulos 2 y 3. Como ya se ha explicado, este equipo está constituido por secciones alternadas de estructuras monolíticas separadas por paredes metálicas. En este capítulo, la integración no se plantea mediante un acoplamiento de reacciones exo- y endotérmicas, sino que el calor necesario para llevar a cabo el reformado de etanol proviene de una corriente de gases calientes. La combustión catalítica en conjunto con el reformado de etanol dentro del mismo reactor, en el marco de su integración en el proceso global se abordará en el capítulo 6. Para las secciones correspondientes a la reacción de ESR se utiliza el catalizador monolítico basado en níquel estudiado en el capítulo 4. Como se expuso en el capítulo 4, este catalizador presenta una adecuada actividad, selectividad y estabilidad para la reacción de reformado de etanol. Los parámetros geométricos del reactor son los mismos que los detallados en el capítulo 2. Por su parte, los gases calientes de combustión que abandonan la cámara C2 fluyen a cocrriente a través de secciones sin monolito alternadas a las de reformado. Las secciones de gases calientes se modelaron utilizando las ecuaciones del lado caliente de un intercambiador de calor. De esta manera, solo son necesarias las ecuaciones de balance de energía ya que tanto la composición como el flujo de esta corriente permanecen constantes.

A continuación, se presenta el modelo matemático del reactor de placas paralelas. Dado

que solo se verifica reacción en las secciones de ESR, se presentan separadamente los balances para cada sección, los cuales coinciden con los detallados en el capítulo 3.

Sección de reformado (ESR)

Balance de masa en la fase gaseosa

$$\dot{m}_{ESR} \cdot A_{TR} \cdot \frac{dw_{i,ESR}}{dz_R} = \sigma_R^s \cdot k_{g,i,ESR} \cdot \rho_{ESR} \cdot (w_{i,ESR}^c - w_{i,ESR}) \quad (5.1)$$

Balance de masa en la fase sólida (catalizador)

$$k_{g,i,ESR} \cdot \rho_{ESR} \cdot (w_{i,ESR}^c - w_{i,ESR}) = PM_{ESR} \cdot \sum_k (v_{i,k} \cdot r_k) \quad (5.2)$$

Balance de energía en la fase gaseosa

$$\dot{m}_{ESR} \cdot A_{TR} \cdot \frac{C_{P,ESR}}{PM_{ESR}} \cdot \frac{dT_{ESR}}{dz_R} = \sigma_R^s \cdot h_{ESR} \cdot (T_{ESR}^c - T_{ESR}) \quad (5.3)$$

Balance de energía en la fase sólida (catalizador)

$$\sigma_R^s \cdot h_{ESR} \cdot (T_{ESR}^c - T_{ESR}) + \sigma_R^w \cdot q_{w,ESR} = -\sigma_R^s \cdot \sum_k (r_k \cdot \Delta H_k) \quad (5.4)$$

Cinética de la reacción de reformado de etanol

En este caso se implementa el modelo cinético obtenido en el capítulo 4, compuesto por las siguientes expresiones, en donde T y p_i se evalúan en las condiciones del catalizador:

$$r_1 = k_1^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_1}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \cdot p_{C_2H_5OH} \quad (5.5)$$

$$r_2 = k_2^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_2}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \cdot \left(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}{K_{eq,2}}\right) \quad (5.6)$$

$$r_3 = k_3^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_3}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \cdot \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_{eq,3}}\right) \quad (5.7)$$

Sección de gases calientes (GC)

Como se ha mencionado, el calor necesario para la reacción de ESR es suministrado aquí

por una corriente de gases calientes provenientes de una cámara de combustión externa (cámara C2, véase Fig. 5.1).

Balance de energía en la fase gaseosa

$$\dot{m}_{GC} \cdot A_{TI} \cdot \frac{C_{P\ GC}}{PM_{GC}} \cdot \frac{dT_{GC}}{dz_R} = \sigma_I^w \cdot h_{GC} \cdot (T_w(x_R = 0) - T_{GC}) \quad (5.8)$$

Paredes metálicas

Balance de energía

$$\lambda_w \cdot \left(\frac{\partial^2 T_w}{\partial z_R^2} + \frac{\partial^2 T_w}{\partial x_R^2} \right) = \frac{-q_{lost}}{A_{TWR}} \quad (5.9)$$

Calor transferido a través de la pared metálica

$$\begin{cases} q_{w\ GC} = \lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_R} & \forall z_R, x_R = 0 \\ q_{w\ ESR} = -\lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_R} & \forall z_R, x_R = L_W \end{cases} \quad (5.10)$$

Condiciones de borde

$$z_R = 0 \rightarrow \begin{cases} w_{i,ESR} = w_{i,ESR}^0 \\ T_{ESR} = T_{ESR}^0 (T_{\textcircled{2}}) \\ T_{GC} = T_{GC}^0 (T_{\textcircled{9}}) \\ \frac{dT_w}{dz_R} = 0, \quad \forall x_R \end{cases} \quad (5.11)$$

$$z_R = L_Z \rightarrow \begin{cases} \frac{dT_w}{dz_R} = 0, \quad \forall x_R \end{cases} \quad (5.12)$$

$$\forall z_R \rightarrow \begin{cases} h_{GC} \cdot (T_w(x_R = 0) - T_{GC}) + q_{w\ GC} = 0 \\ T_w(x_R = L_W) = T_{ESR}^c \end{cases} \quad (5.13)$$

Reactor de membrana

La corriente de salida del reformador debe purificarse antes de ser alimentado a una celda de combustible tipo PEM para evitar el envenenamiento del catalizador del ánodo de la misma. Tal como se describió en el capítulo 1, para llegar a los niveles de CO requeridos de < 10 ppm (Song, 2002), en una configuración clásica son necesarias dos etapas de purificación. En la primera etapa de lleva a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), en la

que no sólo se consume CO sino que también se genera H_2 adicional (véase Ec. 5.14), seguida de una segunda etapa de oxidación preferencial de CO o de metanación. Una estrategia de intensificación de proceso podría implicar el reemplazo de estas dos etapas de purificación por una única etapa en la que se lleva a cabo la reacción de WGS en un reactor de membrana (RM). El grupo de Reactores Químicos de PLAPIQUI ha desarrollado fuertes antecedentes en el estudio de diferentes aspectos de la operación de un RM para la producción y separación de hidrógeno empleando una membrana selectiva al mismo (por ejemplo, Pd o Pd-Ag) con énfasis en los efectos térmicos del proceso.

En base a estos conocimientos, se plantea aquí la purificación del hidrógeno producido en un reactor/separador de membrana como el mostrado en la Figura 5.2. Sin embargo, es importante remarcar que el diseño del reactor de membrana no es objeto de estudio de esta Tesis y, por lo tanto, se seguirán los lineamientos generales reportados por Adrover (2012). El equipo presenta una configuración con tubos de membrana dentro de una carcasa por la cual circula vapor de agua sobrecalentado a modo de gas de arrastre (proveniente de la corriente (24), véase Fig. 5.1).

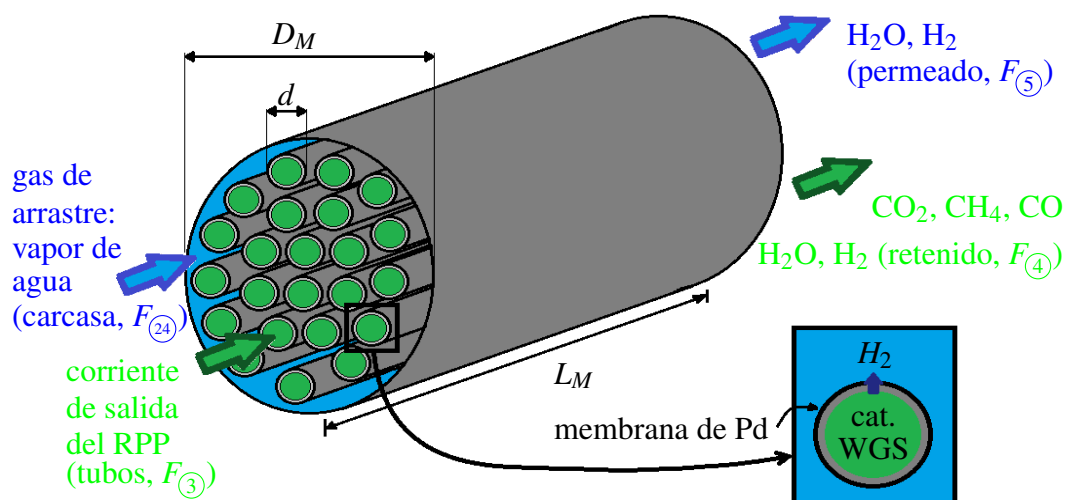


Figura 5.2: Reactor de membrana multitubular. Se referencian las corrientes de entrada y salida según el diagrama de flujo de la Fig. 5.1.

La unidad consta de 30 tubos (n_T) de 13,4 mm de diámetro externo y 8 mm de diámetro interno, contenidos en una carcasa de 10 cm de diámetro interno. Los tubos son de 18 cm de largo y se ubican en un arreglo triangular. Dichos tubos de membrana consisten en un soporte cerámico poroso sobre cuya superficie externa se deposita una capa densa de paladio. Dentro de los tubos se dispone un catalizador para llevar a cabo la reacción de desplazamiento de gas

de agua (*water gas shift*, WGS, Ec. 5.14), en búsqueda de mejorar el rendimiento del proceso:



El uso de agua como gas de arrastre posibilita un modo sencillo de separar el hidrógeno permeado frente a la utilización de N₂ como se propone frecuentemente. En efecto, la separación del H₂O de la corriente de permeado, $F_{(5)}$, se puede realizar por condensación, lo que permite obtener una corriente de hidrógeno de alta pureza. Con la implementación del sistema de refrigeración y separación en la cámara CS (véase Fig. 5.1), una cantidad significativa del agua requerida como gas de arrastre puede ser recuperada y reutilizada en el circuito, debiéndose reponer únicamente la fracción de agua que sale por la corriente (20) (saturación en agua del hidrógeno de salida). Sin embargo, la utilización de agua como gas de arrastre implica un gran gasto energético en concepto de evaporación que podría disminuir significativamente la eficiencia energética. Por otro lado, una parte de esta energía podría recuperarse con la condensación del agua. Este tema será posteriormente referenciado en la sección de resultados.

Se seleccionó un modelo unidimensional pseudohomogéneo para simular la operación de esta unidad de reacción/permeación en estado estacionario con evolución axial isobárica. Es importante remarcar que el modelo es no isotérmico y no adiabático, lo cual no es una suposición frecuente en modelos de reactores de membrana. Al igual que en el resto de las unidades, el modelo considera las pérdidas de calor al medioambiente desde la carcasa. Además, se consideran las siguientes hipótesis (Adrover, 2012):

- Los gradientes de composición y temperatura en la dirección radial se asumen despreciables basado en la selección de un diámetro pequeño para los tubos del RM.
- Se desprecian los fenómenos de dispersión axial y radial de masa y energía.
- Se desprecian las resistencias externas e internas a la transferencia de masa en el catalizador.
- El proceso de permeación se asume infinitamente selectivo a hidrógeno (Edlund, 2010).

De acuerdo con las hipótesis planteadas, el modelo matemático que representa esta unidad comprende las siguientes ecuaciones:

Sección de retenido (RET, tubos)

En esta sección del reactor se lleva a cabo la reacción de WGS (Ec. 5.14). Dado que esta reacción es única se requiere el balance de un único componente (CO). Además, se incluye el

balance de H₂ debido a que este compuesto es el que permea a través de la membrana.

Balance de masa

$$\frac{dF_{CO,RET}}{dz_M} = A_{TM} \cdot (-r_{CO}) \cdot \rho_B \quad (5.15)$$

$$\frac{dF_{H_2,RET}}{dz_M} = A_{TM} \cdot (r_{CO}) \cdot \rho_B - \sigma_M^t \cdot J_{H_2} \quad (5.16)$$

donde J_{H_2} es el flujo de hidrógeno permeado a través de la membrana. Además, A_{TM} es el área frontal de los tubos y σ_M^t es el perímetro total de permeación de los tubos, definidos según:

$$A_{TM} = n_T \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \quad (5.17)$$

$$\sigma_M^t = n_T \cdot \pi \cdot d \quad (5.18)$$

Balance de energía

$$F_{RET} \cdot C_{P,RET} \cdot \frac{dT_{RET}}{dz_M} = A_{TM} \cdot r_{CO} \cdot (-\Delta H_{WGS}) \cdot \rho_B - \sigma_M^t \cdot U_M \cdot (T_{RET} - T_{PER}) \quad (5.19)$$

Permeación de hidrógeno

La permeación de hidrógeno a través de la membrana se cuantifica mediante la ley de Sievert (Barbieri *et al.*, 2005):

$$J_{H_2} = \frac{Q_0}{\delta_M} \cdot \exp\left(\frac{-E_{aM}}{R \cdot T_{RET}}\right) \cdot (\sqrt{p_{H_2,RET}} - \sqrt{p_{H_2,PER}}) \quad (5.20)$$

Los parámetros de la membrana (Q_0 , E_{aM} y δ_M), junto con el valor del coeficiente de transferencia de calor global U_M se evaluaron de acuerdo con los datos reportados en el trabajo de Adrover *et al.* (2010).

| | |
|------------|--|
| Q_0 | $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{atm}^{0.5})$ |
| δ_M | $60 \text{ } \mu\text{m}$ |
| E_{aM} | 16300 J/mol |
| U_M | $20 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ |

Tabla 5.1: Parámetros de la ley de permeación de Sievert (Ec. 5.20) y coeficiente global de transferencia de calor del reactor de membrana.

Cinética de la reacción de desplazamiento de gas de agua

La velocidad de la reacción de desplazamiento de gas de agua se calcula mediante la expresión propuesta por Podolski y Kim (1974) para un catalizador de Fe/Cr/Cu:

$$r_{CO} = \frac{k}{60} \cdot \frac{K_{CO} \cdot K_{H_2O} \cdot \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_{eq,M}} \right)}{(1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})^2} \quad (5.21)$$

La constante cinética (k) y las constantes de equilibrio de adsorción (K_i) se calculan a partir de las siguientes expresiones cuyos parámetros se reportan en la Tabla 5.2:

$$k = \exp \left(\frac{-\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (5.22)$$

$$K_i = \exp \left(\frac{-\Delta H_i}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_i}{R} \right) \quad i = CO, CO_2, H_2O \quad (5.23)$$

| | ΔH [cal/mol] | ΔS [cal/mol·K] |
|---------------------------------|----------------------|------------------------|
| k [mol/g·min] | 29364 | 40,32 |
| K_{CO} [atm ⁻¹] | -3064 | -6,74 |
| K_{CO_2} [atm ⁻¹] | -12542 | -18,45 |
| K_{H_2O} [atm ⁻¹] | 6216 | 12,77 |

Tabla 5.2: Parámetros de la velocidad de reacción de WGS propuesta por Podolski y Kim (1974) para un catalizador de Fe/Cr/Cu (Ec. 5.21).

Sección de permeado (PER, carcasa)

En esta sección circula el H₂ permeado a través de la membrana y el vapor de agua que actúa como gas de arrastre.

Balance de masa

$$\frac{dF_{H_2O,PER}}{dz_M} = 0 \quad (5.24)$$

$$\frac{dF_{H_2,PER}}{dz_M} = \sigma_M^t \cdot J_{H_2} \quad (5.25)$$

Balance de energía

$$F_{PER} \cdot C_{P\ per} \cdot \frac{dT_{PER}}{dz_M} = \sigma_M^t \cdot U_M \cdot (T_{RET} - T_{PER}) - q_{lost} \quad (5.26)$$

Condiciones de borde

$$z_M = 0 \rightarrow \begin{cases} F_{i,RET} = F_{i,ESR}^s (F_{\textcircled{3}}) \\ T_{RET} = T_{ESR}^s (T_{\textcircled{3}}) \\ F_{H_2,PER} = 0 \\ F_{H_2O,PER} = F_{PER}^0 (F_{\textcircled{24}}) \\ T_{PER} = T_{PER}^0 (T_{\textcircled{24}}) \end{cases} \quad (5.27)$$

Como restricción operativa, debe considerarse que el catalizador de WGS no debe exponerse a temperaturas superiores a 550 °C (Adrover, 2012). Por este motivo, se dispuso una primera zona inerte de 5 mm a la entrada de los tubos del RM (lado retenido) con el fin de que la corriente proveniente del reactor, $F_{\textcircled{3}}$, alcance el catalizador luego de un leve enfriamiento provocado por el intercambio de calor con el gas de arrastre, $F_{\textcircled{24}}$, que ingresa a la carcasa a menor temperatura.

Cámaras de combustión

En el diseño global propuesto se incluyen dos cámaras de combustión cuyos gases calientes de salida son utilizados para evaporar y sobrecalentar la alimentación al reactor de placas paralelas (cámara C1) y para proveer el calor requerido por la reacción de reformado (cámara C2). Mientras que la unidad C1 es alimentada con una corriente de etanol extra como combustible, $F_{\textcircled{15}}$, la C2 utiliza el poder calorífico de los componentes de la corriente de retenido que sale del reactor de membrana, $F_{\textcircled{4}}$ (es decir, CH₄, H₂, CO y C₂H₅OH sin convertir). Se considera que en ambas cámaras se produce la combustión homogénea de los reactivos. Las reacciones de combustión que se asumen en las cámaras son las siguientes:



Las unidades de combustión se modelan como un recipiente con mezclado perfecto y pérdidas de calor a través de sus paredes. Con el fin de modelar las pérdidas de calor al medioambiente de estas cámaras, se dimensionaron utilizando geometrías cilíndricas de 15 cm de largo y 7,5 cm de diámetro. El calor perdido se calcula considerando que toda la pared de cada cámara se encuentra a su temperatura de salida correspondiente. Las ecuaciones que representan estas unidades son las siguientes:

Balance de masa

$$F_i^s = F_i^0 + \sum_k (v_{i,k} \cdot \zeta_k) \quad (5.32)$$

donde ζ_k es el grado de avance de cada una de las reacciones k de combustión. El valor de ζ_k correspondiente a cada reacción se calcula considerando que en cada cámara la combustión del combustible alimentado es completa.

Balance de energía

$$\sum_i (F_i^s \cdot \hat{H}_i^s) = \sum_i (F_i^0 \cdot \hat{H}_i^0) - Q_{lost} \quad (5.33)$$

Exceso de aire

El caudal de aire requerido en cada cámara se obtiene a partir de fijar el exceso de aire en la combustión, ξ , a partir del cual se calcula la conversión de O_2 en dicha cámara, $X_{O_2}^{Comb}$.

$$\xi = \frac{100}{X_{O_2}^{Comb}} - 1 \quad (5.34)$$

$$X_{O_2}^{Comb} = 100 \cdot \frac{F_{O_2}^0 - F_{O_2}^s}{F_{O_2}^0} \quad (5.35)$$

Cámara de separación

La cámara de separación (CS) se simula considerando que solo el H_2O es un compuesto condensable en la mezcla hidrógeno-agua ingresante ($F_{(3)}$, salida del permeado del RM). Por lo tanto, el total del hidrógeno proveniente del separador de membrana sale por la corriente vaporizada del equipo ($F_{(20)}$), mientras que la cantidad de agua en cada línea de salida es función

de la presión y temperatura a la que opere la unidad. El equilibrio de fases del agua se modela según la ley de Raoult, utilizando la ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor. El modelo matemático de la cámara no posee un término de pérdida de calor al medioambiente ya que este último está contemplado en la variable $Q_{enfriamiento}$ que evalúa la cantidad de energía que debe extraerse de la unidad para alcanzar la temperatura deseada en la misma. El modelo matemático empleado para el cálculo de las corrientes de vapor (vap , (20)) y líquido (liq , (21)) comprende las siguientes ecuaciones:

Balances molares

$$F_{vap} + F_{liq} = F^0 \quad (5.36)$$

$$F_{vap} \cdot y_{H_2O,vap} + F_{liq} \cdot y_{H_2O,liq} = F^0 \cdot y_{H_2O}^0 \quad (5.37)$$

$$y_{H_2,liq} = 1 - y_{H_2O,liq} \quad (5.38)$$

$$y_{H_2,vap} = 1 - y_{H_2O,vap} \quad (5.39)$$

$$y_{H_2O,liq} = 1 \quad (5.40)$$

Equilibrio de fases

$$y_{H_2O,vap} \cdot P = P_{H_2O}^{sat} \quad (5.41)$$

$$\log_{10} (760 \cdot P_{H_2O}^{sat} [bar]) = 8,07131 - \frac{1730,63}{T [^{\circ}C] + 233,426} \quad (5.42)$$

Balace de energía

$$\sum_i (F_i^0 \cdot \hat{H}_i^0) = \sum_i (F_{i,vap} \cdot \hat{H}_{i,vap}) + \sum_i (F_{i,liq} \cdot \hat{H}_{i,liq}) + Q_{enfriamiento} \quad (5.43)$$

Intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor del proceso fueron modelados tal y como se presentó en el capítulo 3. La única diferencia introducida es en el balance de energía del fluido, el cual se realizó en términos de derivada de la entalpía, en lugar de la habitual derivada de la temperatura. Esta modificación se basa en el hecho de que en el intercambiador de calor IC1 la corriente de proceso ingresa en fase líquida y el sistema debe considerar su calentamiento hasta el punto de burbuja y su posterior evaporación hasta conseguir una fase completamente gaseosa, luego

prosigue su sobrecalentamiento hasta la temperatura de ingreso al reactor de placas paralelas.

Para el cálculo de las propiedades termodinámicas, tanto de la fase líquida como del equilibrio líquido - vapor, se utilizó el modelo de actividad de Wilson (1964) incorporado en Multi-flash™ (ICS, 2012), un *software* para el cálculo de propiedades físicas que corre bajo el entorno de gPROMS. Las siguientes ecuaciones componen el modelo matemático de los intercambiadores de calor:

Balance de energía en el fluido

$$F_{lc} \cdot \frac{d\hat{H}_{lc}}{dz_I} = \sigma_I^w \cdot h_{lc} \cdot (T_w(x_I = 0) - T_{lc}) \quad (5.44)$$

$$-F_{lf} \cdot \frac{d\hat{H}_{lf}}{dz_I} = \sigma_I^w \cdot h_{lf} \cdot (T_w(x_I = L_W) - T_{lf}) \quad (5.45)$$

Balance de energía en la pared metálica

$$\lambda_w \cdot \left(\frac{\partial^2 T_w}{\partial z_I^2} + \frac{\partial^2 T_w}{\partial x_I^2} \right) = \frac{-q_{lost}}{A_{TWI}} \quad (5.46)$$

Calor transferido a través de la pared metálica

$$\begin{cases} q_w \text{ hs} = \lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_I} & \forall z_I, x_I = 0 \\ q_w \text{ cs} = -\lambda_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial x_I} & \forall z_I, x_I = L_W \end{cases} \quad (5.47)$$

Condiciones de borde para el IC1

$$z_I = 0 \rightarrow \begin{cases} T_{lf} = T^0 (T_{\text{①}}) \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \forall x \end{cases} \quad (5.48)$$

$$z_I = L_{I1} \rightarrow \begin{cases} T_{lc} = T^s (C1) (T_{\text{⑰}}) \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \forall x_I \end{cases} \quad (5.49)$$

$$\forall z_I \rightarrow \begin{cases} h_{lc} \cdot (T_w(x_I = 0) - T_{lc}) + q_w \text{ lc} = 0 \\ h_{lf} \cdot (T_w(x_I = L_W) - T_{lf}) + q_w \text{ lf} = 0 \end{cases} \quad (5.50)$$

Condiciones de borde para el IC2

$$z_I = 0 \rightarrow \begin{cases} T_{lc} = T_{GC}^s (T_{\textcircled{10}}) \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \quad \forall x_I \end{cases} \quad (5.51)$$

$$z_I = L_{I2} \rightarrow \begin{cases} T_{lf} = T^0 (T_{\textcircled{6}}) \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \quad \forall x_I \end{cases} \quad (5.52)$$

$$\forall z_I \rightarrow \begin{cases} h_{lc} \cdot (T_w(x_I = 0) - T_{lc}) + q_{w\ lc} = 0 \\ h_{lf} \cdot (T_w(x_I = L_W) - T_{lf}) + q_{w\ lf} = 0 \end{cases} \quad (5.53)$$

Condiciones de borde para el IC3

$$z_I = 0 \rightarrow \begin{cases} T_{lc} = T_{lc}^s (IC2) (T_{\textcircled{11}}) \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \quad \forall x \end{cases} \quad (5.54)$$

$$z_I = L_{I3} \rightarrow \begin{cases} T_{lf} = T^0 (T_{\textcircled{13}}) \\ \frac{dT_w}{dz_I} = 0, \quad \forall x \end{cases} \quad (5.55)$$

$$\forall z_I \rightarrow \begin{cases} h_{lc} \cdot (T_w(x_I = 0) - T_{lc}) + q_{w\ lc} = 0 \\ h_{lf} \cdot (T_w(x_I = L_W) - T_{lf}) + q_{w\ lf} = 0 \end{cases} \quad (5.56)$$

Sistema de control

Si bien el proceso se estudió exclusivamente en estado estacionario, la Fig. 5.1 muestra los esquemas de control propuestos con la idea de establecer cuáles son las variables impuestas y cuáles se podrían operar para alcanzar los objetivos establecidos. La Tabla 5.3 muestra las variables controladas para satisfacer los diferentes *set-points* del proceso de interés. Las variables operativas impuestas para cada simulación, además del caudal molar de la corriente 1 ($F_{\textcircled{1}}$), son las temperaturas de las corrientes 2, 9, 20 y 24 ($T_{\textcircled{2}}$, $T_{\textcircled{9}}$, $T_{\textcircled{20}}$ y $T_{\textcircled{24}}$), el exceso de aire en el combustor 1 (ξ_{C1}) y la relación de caudales entre las corrientes de gas de arrastre y de proceso en el reactor de membrana ($F_{\textcircled{24}}/F_{\textcircled{3}}$).

| Variable controlada | Variable manipulada |
|--|---------------------|
| $T_{(2)} = T_{lf}^s$ (IC1) | $F_{(15)}$ |
| $T_{(9)} = T^s$ (C2) | $F_{(6)}$ |
| $T_{(20)} = T_{vap}$ (CS) | $Q_{enfriamiento}$ |
| $T_{(24)} = T_{PER}^0$ (RM) | $Q_{evaporación}$ |
| ξ_{C1} | $F_{(14)}$ |
| $F_{(24)}/F_{(3)} = F_{PER}^0/F_{ESR}^s$ | $F_{(22)}$ |

Tabla 5.3: Variables controladas y manipuladas del proceso propuesto.

5.2.3. Implementación

Al igual que en los capítulos anteriores, el sistema de ecuaciones generado fue resuelto con el *solver* BDNLSOL de gPROMS 3.6™. Este *software* brinda la posibilidad de desarrollar diagramas de flujo de procesos incorporando los modelos de cada unidad y resolviendo en simultáneo el total de las ecuaciones conformantes del sistema. Se incorporó el modelo matemático de cada equipo discretizando las ecuaciones diferenciales mediante un método de diferencias finitas centrales de segundo orden. El sistema de ecuaciones final está compuesto de un total de 51866 ecuaciones algebraicas. Para facilitar el procedimiento de resolución, las unidades fueron incorporadas de a una por vez. Por ejemplo, se incorpora el intercambiador de calor IC1 en el proceso y se simula utilizando valores aproximados de las corrientes (17) y (18). Cuando esta simulación alcanza la convergencia se incorpora una segunda unidad, por ejemplo, el RPP y sus corrientes auxiliares ((9) y (10)). Se toma el resultado de su simulación como punto inicial conveniente para la siguiente incorporación. Una vez incluidos los modelos de todos los equipos involucrados se obtiene un punto inicial para los subsiguientes cálculos que asegura la convergencia de la simulación.

Como puede verse en la Fig. 5.1, las 5 corrientes de entrada al proceso son la alimentación al reactor ($F_{(1)}$), el ingreso de agua de reposición ($F_{(22)}$), el ingreso de etanol extra ($F_{(15)}$), y las corrientes de aire 1 y 2 necesarias para los combustores ($F_{(13)}$ y $F_{(6)}$, respectivamente). De acuerdo con las condiciones impuestas en los capítulos anteriores, el sistema se alimenta con una corriente $F_{(1)}$ de 24 mol/h de una solución de agua y etanol en relación 6:1 molar, presión

de 1,13 bar y temperatura de 25 °C. Tanto la corriente de agua de reposición como las dos corrientes de aire se alimentan al proceso también a 1,13 bar de presión absoluta y 25 °C de temperatura.

En capítulos anteriores se fijó una temperatura máxima admisible en el RPP de 770 °C. Si bien este valor se impuso para cumplir con el rango de aplicabilidad de la cinética de reformado de etanol utilizada para esas simulaciones, tal limitación aseguraba además preservar las propiedades físicas de los materiales con los que se construiría el equipo. La expresión cinética empleada en este diseño se obtuvo mediante experiencias con temperaturas de hasta 650 °C. Admitiéndose una desviación de hasta 25 °C con respecto a dicho límite, se usa aquí 675 °C como valor máximo permitido de operación para el catalizador de reformado de etanol. Cabe aclarar que, a diferencia de los casos estudiados anteriormente, este diseño no presenta combustión catalítica dentro de los canales contiguos a los de reformado y, por lo tanto, la temperatura máxima del equipo no estará dada en la superficie sólida, sino a la entrada de la corriente de gases calientes (salida del combustor C2, corriente ⑨).

En el resto de los equipos involucrados, la temperatura máxima podrá aumentar hasta la máxima admisible dada por el material de los equipos. Se seleccionó aquí acero inoxidable 316 para todos los equipos. AZo Materials (AZoM, 2001) reporta una temperatura máxima admisible de 925 °C para operaciones continuas con este acero. Por este motivo, los caudales de las corrientes de aire entrantes a los combustores deberán considerar la posibilidad de absorber el calor liberado por los combustibles y evitar el sobrecalentamiento excesivo de los equipos por encima de este límite. Tal como se describió en el modelo matemático de cada equipo, se incluyen las pérdidas de calor al medioambiente. Se asume un espesor de aislación constante de 2 cm en cada unidad del proceso.

5.2.4. Evaluación del desempeño del sistema

El desempeño del sistema se evalúa en base a las conversiones de etanol en el reactor de reformado y de CO en el reactor de membrana ($X_{C_2H_5OH}^{RPP}$ y X_{CO}^{RM} , respectivamente), el caudal de hidrógeno disponible para la eventual celda de combustible en términos de la potencia obtenible (producción neta de hidrógeno equivalente, \dot{W}_{H_2}), la eficiencia térmica del proceso (η_{th}), la recuperación porcentual de H₂ alcanzada en el reactor de membrana (R_{H_2}) y el calor residual potencialmente recuperable de la corriente de *offgas*, Q_{rec} . En este capítulo, no solo se contabilizará el rendimiento a hidrógeno del reactor RPP, sino también el obtenido en el RM, el cual

podría ser diferente del anterior ya que la permeación de la membrana influye significativamente sobre la producción neta de H_2 . El rendimiento a hidrógeno global (incluyendo el etanol extra necesario como combustible en la cámara C1) se contabiliza considerando el caudal de salida de hidrógeno de la cámara de separación.

$$\eta_{H_2}^{ESR} = \frac{F_{H_2,3}}{F_{C_2H_5OH,1}} \quad (5.57)$$

$$\eta_{H_2}^{RM} = \frac{F_{H_2,5}}{F_{C_2H_5OH,1}} \quad (5.58)$$

$$\eta_{H_2}^{Global} = \frac{F_{H_2,20}}{F_{C_2H_5OH,1} + F_{C_2H_5OH,15}} \quad (5.59)$$

La eficiencia térmica del proceso se definió como el cociente entre la potencia obtenible de la corriente de hidrógeno (\dot{W}_{H_2}) que sale de la cámara CS ($F_{H_2,20}$) y el poder calorífico del etanol alimentado ($F_{C_2H_5OH,1} + F_{C_2H_5OH,15}$) más el calor necesario extra para evaporar el agua utilizada como gas de arrastre ($Q_{evaporación}$). El poder calorífico de las corrientes se define en base al poder calorífico inferior (LHV). Por lo tanto, \dot{W}_{H_2} y η_{th} quedan definidas por las siguientes ecuaciones:

$$\dot{W}_{H_2} = F_{H_2,20} \cdot LHV_{H_2} \quad (5.60)$$

$$\eta_{th} = \frac{100 \cdot \dot{W}_{H_2}}{\text{energía invertida}} = \frac{100 \cdot F_{H_2,20} \cdot LHV_{H_2}}{(F_{C_2H_5OH,1} + F_{C_2H_5OH,15}) \cdot LHV_{C_2H_5OH} + Q_{evaporación}} \quad (5.61)$$

La recuperación de la membrana de purificación de hidrógeno es una medida de la efectividad de esta unidad del proceso y representa la relación entre el hidrógeno permeado con respecto al total disponible:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2,5}}{F_{H_2,4} + F_{H_2,5}} \cdot 100 \quad (5.62)$$

De manera similar a como se presentó en el capítulo 3, el calor recuperable a partir del *offgas* se define como el calor disponible que se obtendría refrigerando esta corriente (19) hasta la temperatura de referencia de la atmósfera (25 °C):

$$Q_{rec} = \sum_i (F_{i,19} \cdot \hat{H}_{i,19}(T_{19})) - \sum_i (F_{i,19} \cdot \hat{H}_i(T^0)) \quad (5.63)$$

Además, la corriente de permeado a la salida del reactor de membrana debe ser refrigerada para acondicionar el hidrógeno a ser alimentado a la celda de combustible y para condensar, a su vez, el agua que retorna al circuito de gas de arrastre. Este calor $Q_{enfriamiento}$, al igual que el Q_{rec} , podría ser utilizado en una instancia de mayor integración energética del proceso, mejorando su eficiencia térmica.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Caso base de simulación

En esta sección se presenta el estudio del proceso completo de producción de hidrógeno a partir de etanol para un caso base de simulación. A estos efectos, se fijan las variables controladas según se detalla en la Tabla 5.4. Además, tal como se mencionó anteriormente, el proceso se alimenta con un caudal de 24 mol/h de la solución etanol/agua (corriente ①). La temperatura de entrada de la corriente de reformado se fija en 600 °C (100 °C por encima de la estudiada en los capítulos 2 y 3) considerando que el perfil axial de temperatura será descendente ya que en este caso se planea la entrega de calor a las reacciones de reformado mediante gases calientes (no se opera con combustión catalítica acoplada). Consecuentemente, la temperatura de entrada de los gases calientes debe ser fijada por encima de la de reformado para poder proveer el calor necesario a la reacción. Si bien se introdujo la posibilidad de que esta sea mayor, se seleccionó 770 °C como temperatura de entrada de los gases calientes en el caso base siguiendo los lineamientos de los capítulos 2 y 3. El impacto de esta variable será estudiada posteriormente en este capítulo.

| | |
|---------------|--------|
| $T_{②}$ | 600 °C |
| $T_{⑨}$ | 770 °C |
| $T_{⑳}$ | 80 °C |
| $T_{⑳}$ | 300 °C |
| ξ_{C1} | 3,70 |
| $F_{⑳}/F_{③}$ | 1,50 |

Tabla 5.4: Condiciones operativas del caso base de simulación.

Las Figuras 5.3 a 5.5 muestran los principales resultados de la simulación del proceso. La Fig. 5.3 expone las distribuciones axiales de los productos de reacción tanto en el reactor de

reformado (a la izquierda) como en el reactor de membrana (a la derecha). La Fig. 5.4, por su parte, presenta la integración energética del sistema a partir de los perfiles térmicos axiales de las corrientes en los diferentes equipos. Por último, la Fig. 5.5 exhibe la distribución de las pérdidas de calor en cada unidad.

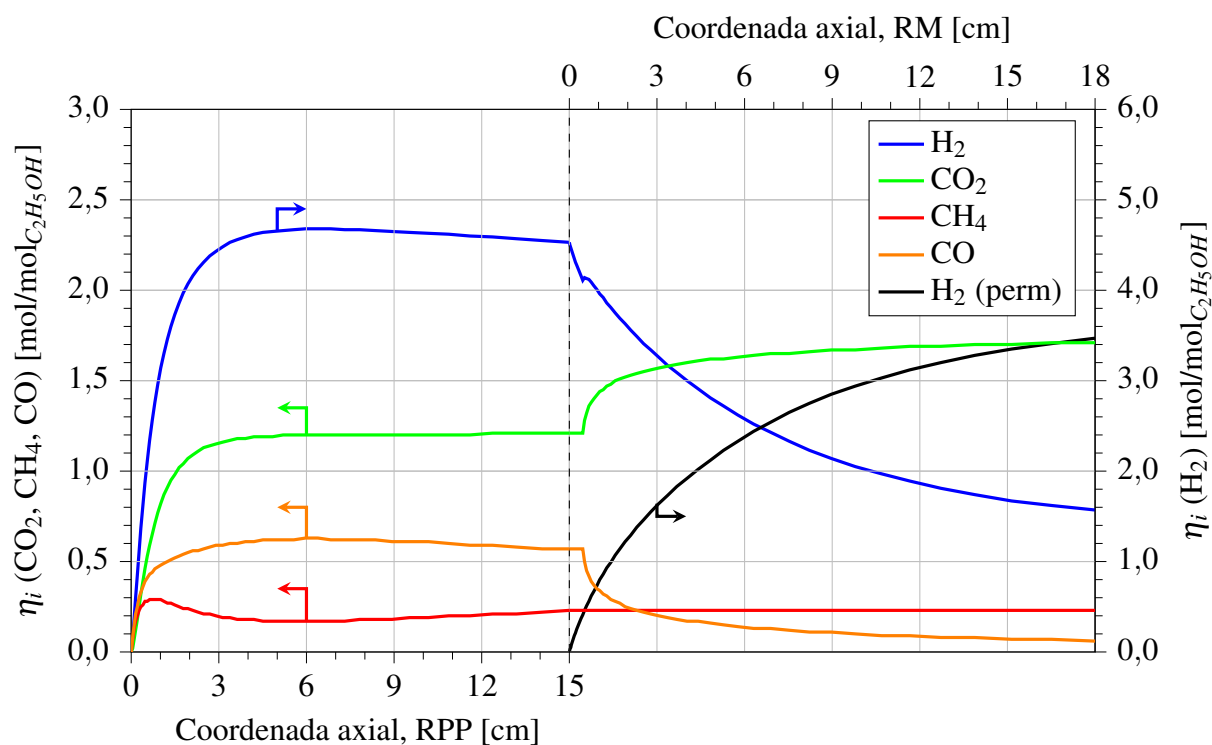


Figura 5.3: Perfiles axiales de rendimiento a productos en el RPP y el RM. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 5.4.

En la Fig. 5.3 se puede apreciar que el rendimiento a hidrógeno cae levemente sobre el final del reactor, a la vez que se detecta un leve aumento del rendimiento a metano. Este efecto es debido a la disminución de la temperatura del reactor que se verifica por las pérdidas de calor al medioambiente (véase Fig. 5.4). La producción de hidrógeno en el RPP presenta un comportamiento similar al encontrado anteriormente, con un rendimiento, $\eta_{H_2} = 4,5 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{C_2H_5OH}$ y conversión completa de etanol. Por su parte, el CH_4 que no logra ser reformado en cantidades significativas producto de dicha disminución del nivel térmico, se utiliza como combustible en la cámara C2, previo paso por el RM.

En la parte derecha de la Fig. 5.3 se aprecia la distribución de productos en el reactor de membrana (dentro de los tubos) junto al rendimiento a hidrógeno por permeación (es decir, del lado de la carcasa). En la zona de ingreso al RM se aprecia la zona inerte de 0,5 cm dispuesta debido a que el catalizador de WGS no puede operar por encima de los $550 \text{ }^\circ\text{C}$. El perfil de hidrógeno en el lado retenido presenta un muy leve aumento al entrar en la zona catalítica,

cayendo posteriormente debido a los efectos de la permeación a través de la membrana. La caída en el flujo de CO (o aumento del CO₂) indican el grado de conversión de CO en el RM, la cual alcanza un 88,77%. Este es un valor razonablemente alto considerando las fuertes limitaciones que esta reacción presenta debido al equilibrio químico.

En cuanto al desempeño de la membrana, se encontró que la recuperación de hidrógeno, R_{H_2} , alcanza en este caso un 68,9%. Si bien los perfiles de rendimiento a H₂ en la Fig. 5.3 presentan un cruce, no debe confundirse estos valores con la fuerza impulsora de la permeación, la cual está dada por las diferencias en las presiones parciales de hidrógeno a ambos lados de la membrana. Sobre la salida del RM la fuerza impulsora aún no es nula y esto sugiere la posibilidad de aumentar la longitud del equipo, L_M , para lograr permear mayores cantidades de H₂. Sin embargo, mayor longitud en los tubos también conducirían a una mayor pérdida de calor al medioambiente, disminuyendo la actividad de la membrana de Pd. Por otra parte, el área de permeación del equipo podría asimismo aumentarse mediante cambios en el número o el diámetro de tubos. Sin embargo, aunque potencialmente beneficiosos, estos estudios de optimización están fuera del alcance de este trabajo de Tesis.

Para analizar la integración energética del proceso completo, la Figura 5.4 presenta en forma conjunta los perfiles axiales de temperatura en los tres intercambiadores de calor y en los reactores de placas paralelas y de membrana. Las líneas continuas representan las temperaturas de las corrientes en cada equipo, mientras que las líneas discontinuas se utilizan para indicar el traslado de una corriente desde un equipo a otro no adyacente de acuerdo con el esquema presentado en la Fig. 5.1, el cual se sintetiza al pie de la Fig. 5.4.

La curva azul en la Figura 5.4 muestra los perfiles axiales de la corriente de proceso ingresando a 25 °C (etanol/agua de alimentación, corriente ①). Puede verse la evolución de la temperatura en el IC1, la cual abarca la zona de calentamiento de la alimentación líquida, de la evaporación y del sobrecalentamiento de la mezcla gaseosa hasta las condiciones de ingreso al reactor RPP (corriente ②). Esta corriente de proceso atraviesa el intercambiador de calor IC1 a contracorriente con los gases calientes salientes de la cámara de combustión C1, los cuales ingresan a 671 °C (curva naranja, corriente ⑰). La curva roja, por su parte, representa inicialmente la corriente de aire 2 precalentándose en el IC2 desde 25 °C hasta 414 °C (corrientes ⑥ a ⑦), para ingresar luego a la cámara C2. En la C2, los gases se calientan por combustión hasta alcanzar los 770 °C. La evolución axial de las cámaras no se muestra. En su lugar, se presentan los saltos de temperatura en estas unidades (ΔT_{C1} y ΔT_{C2}). La corriente de gases calientes de

salida del C2 ingresa al RPP y suministra el calor necesario para la reacción de reformado de etanol (corrientes ⑨ a ⑩).

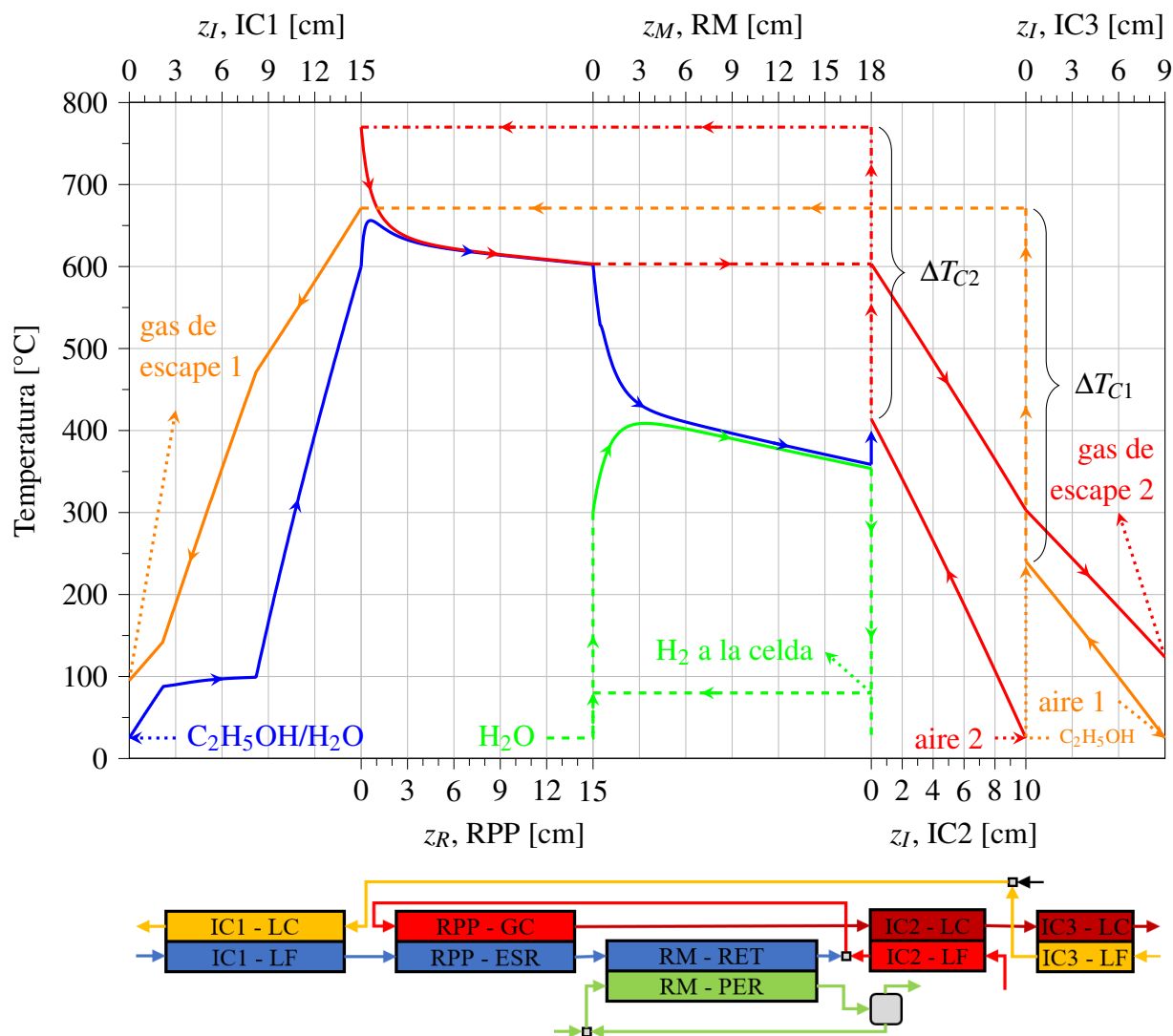


Figura 5.4: Perfiles axiales de temperatura de las corrientes en los diferentes equipos. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 5.4.

El perfil de temperatura del lado de reformado del RPP (curva azul) presenta una evolución axial con un máximo debido al calentamiento provisto por los gases calientes, seguido de un enfriamiento continuo hacia la salida, producto de la endotermicidad de la reacción y las pérdidas de calor (corrientes ② a ③). La salida de los gases calientes del RPP (a 603 °C) atraviesa en serie los lados calientes de los intercambiadores de calor IC2 (corrientes ⑩ a ⑪) e IC3 (⑪ a ⑫), precalentando las corrientes de entrada de aire de combustión 1 (corriente ⑬) y aire de combustión 2 (⑥). Por otro lado, la salida del reformado se conduce hacia el RM en el cual entra a los tubos a aproximadamente 600 °C. El perfil axial de temperatura de la corriente

de retenido presenta una evolución descendente provocada por la refrigeración que ocasiona el vapor de agua empleado como gas de arrastre. Esta corriente de gas de arrastre (corriente (24)) ingresa a 300 °C y fluye a cocorriente con la corriente de proceso. A pesar de las pérdidas de calor al medioambiente, la exotermicidad de la reacción de WGS impide una mayor disminución de la temperatura en el equipo. Los gases de salida de los tubos del RM (retenido) son utilizados como combustible en la cámara C2 (corriente (4)).

Por último, la línea verde representa el circuito semi-cerrado de agua utilizada para la purificación de hidrógeno. Como ya se mencionó, vapor de agua a 300 °C se alimenta como gas de arrastre al reactor de membrana (lado carcasa) disminuyendo la presión parcial de hidrógeno del lado permeado y, por lo tanto, aumentando la fuerza impulsora para la permeación. La salida de la carcasa del RM a 354 °C (corriente (5)) es conducida a la cámara CS en donde se separa el hidrógeno (saturado en agua a 80 °C) de una corriente de agua pura que retorna al RM. La corriente de agua a 25 °C se introduce en el ciclo para reponer la evacuada junto con la corriente de hidrógeno. Esta alimentación equivale al 15,9% del total que ingresa como gas de arrastre al RM.

La Figura 5.5 muestra las pérdidas de calor al medioambiente en cada uno de los equipos involucrados: reactores, intercambiadores de calor y combustores. De acuerdo con lo observado en este caso base, las cámaras de combustión presentan las mayores pérdidas de calor debido a sus altas temperaturas de operación. Este efecto se traduce directamente en pérdidas de la eficiencia global del sistema por la necesidad de suministrar mayores cantidades de etanol extra. En la sección 5.3.5 se ampliará la discusión sobre este punto. Por su parte, el RPP presenta pérdidas de calor moderadas ya que este equipo también opera a altas temperaturas. Cabe recordar que los gases calientes ingresan al RPP con la temperatura de salida del combustor C2, aunque las pérdidas se ven atenuadas aquí por la disminución del nivel térmico provocada por la transferencia de calor a la reacción altamente endotérmica de ESR. Por su parte, el RM presenta pérdidas de calor algo más elevadas que las del RPP, aquí no por la elevada temperatura de pared, ya que la carcasa del equipo se encuentra a un nivel térmico mucho menor, sino por presentar un área externa total aproximadamente 3 veces mayor que la del reactor reformador. El diseño optimizado de las dimensiones del RM se vislumbra como un punto clave a la hora de minimizar las pérdidas de calor.

5. Estudio del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro

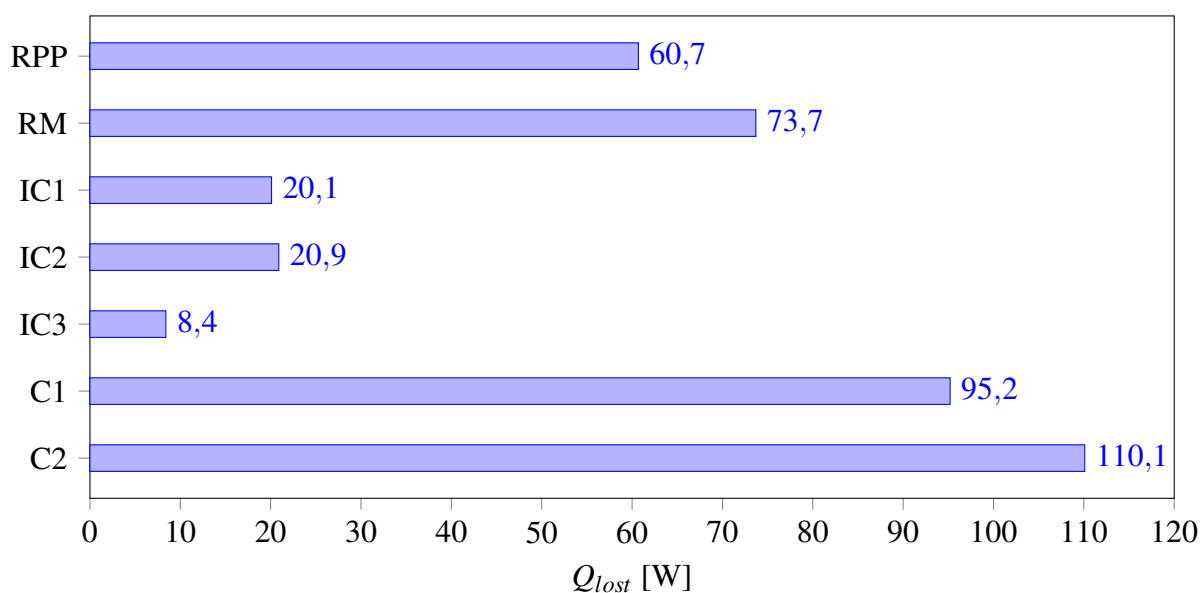


Figura 5.5: Pérdidas de calor al medioambiente en las diferentes unidades del proceso propuesto. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 5.4

El proceso planteado en este diseño muestra una integración energética satisfactoria, superando la producción deseada de hidrógeno en el RPP ($15,6 \text{ mol}_{H_2}/\text{h}$) y logrando purificar casi el 70% de esta a hidrógeno ultra puro. Los principales resultados obtenidos bajo las condiciones operativas expuestas en la Tabla 5.4 (caso base) se muestran en la Tabla 5.5.

| | | | |
|-----------------------------------|--------------|--|---------|
| $T_{ESR}^s = T_{\textcircled{3}}$ | 602,5 °C | \dot{W}_{H_2} | 799,3 W |
| $X_{C_2H_5OH}^{RPP}$ | 100,0 % | η_{th} | 32,3 % |
| $\eta_{H_2}^{ESR}$ | 4,54 mol/mol | Q_{lost} | 392,1 W |
| $\eta_{H_2}^{RM}$ | 3,47 mol/mol | Q_{rec} | 359,7 W |
| $\eta_{H_2}^{Global}$ | 2,47 mol/mol | H ₂ O de reposición | 15,9 % |
| R_{H_2} | 68,9 % | C ₂ H ₅ OH extra para C1 | 40,8 % |
| X_{CO}^{RM} | 88,8 % | | |

Tabla 5.5: Principales resultados del caso base de simulación.

En este caso de estudio, el rendimiento a hidrógeno se encuentra claramente debajo del máximo estequiométrico del reformado de etanol, como es de esperarse debido a las limitaciones impuestas por el equilibrio químico. Sin embargo, cabe destacar que la corriente que se obtiene es de H₂ puro a las condiciones necesarias para la operación de la celda PEM (es decir, a 80 °C y saturado en vapor de agua). Por su parte, la eficiencia térmica del ciclo ($\eta_{th} = 32,3 \%$)

se encuentra en el orden de los valores reportados en la literatura para condiciones de proceso similares (Francesconi *et al.*, 2007b; Manzolini y Tosti, 2008). Se debe aclarar que en este estudio no se está incluyendo la celda de combustible, con lo cual el rendimiento final podría ser levemente diferente, dependiendo del grado de conversión de hidrógeno en el ánodo y del uso del hidrógeno sin convertir de la corriente saliente del mismo como combustible recuperable.

5.3.2. Influencia de la carga de reformado

Los resultados del caso base muestran un desempeño satisfactorio de todo el proceso en su conjunto, acorde con los objetivos propuestos de producción de H_2 y autosuficiencia energética. Resulta interesante investigar la flexibilidad del sistema frente a diferentes cargas de alimentación, analizando la producción de hidrógeno y el rendimiento térmico del proceso. Las Figuras 5.6 a 5.8 muestran los principales resultados de la simulación del proceso global frente a modificaciones en la carga de alimentación de $\pm 30\%$ respecto al valor adoptado en el caso base (24 mol/h de etanol/agua, 1:6 molar). La Figura 5.6 presenta la producción de hidrógeno neta del sistema, en términos de \dot{W}_{H_2} , junto con el calor total perdido al medioambiente y la eficiencia térmica del proceso. Luego, la Figura 5.7 introduce las tendencias del rendimiento a hidrógeno y la recuperación de hidrógeno en el RM. Por último, la Figura 5.8 reporta las temperaturas de salida del RPP y el RM, junto con la temperatura máxima que se alcanza en la corriente de reformado en el RPP (T_{ESR}^c).

La producción neta de hidrógeno (Fig. 5.6) presenta un comportamiento aproximadamente lineal en el rango de variación de $\pm 30\%$ del caudal de carga del caso base. Este desempeño es interesante ya que permite estimar fácilmente la cantidad de reactivo necesario para satisfacer una demanda de hidrógeno a requerimiento de la celda de combustible. Cabe notar que a mayores caudales la eficiencia térmica disminuye (véase Ec. 5.61) debido a un mayor consumo de etanol extra utilizado para evaporar la mezcla de reacción y un mayor $Q_{evaporación}$ (el caudal de gas de arrastre en el RM no es fijo, sino que es proporcional al de salida del RPP). Además, η_{th} cae debido a menores recuperaciones de hidrógeno en el RM producto de dos efectos simultáneos: los tiempos de residencia más cortos no permiten una permeación satisfactoria y, por otro lado, temperaturas de salida del RM más altas desfavorecen la reacción de WGS (Fig. 5.7).

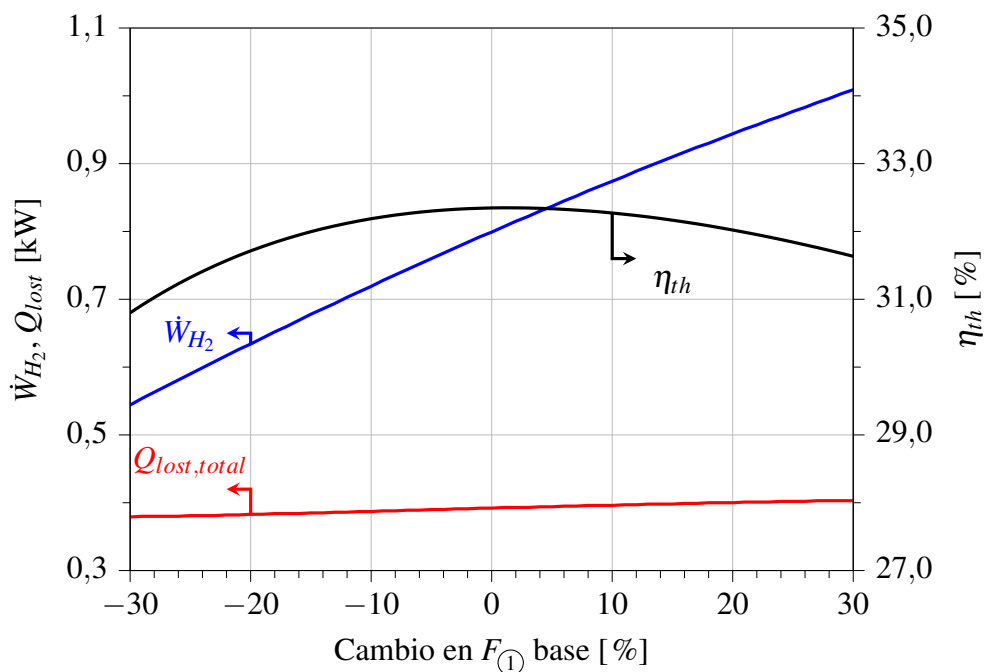


Figura 5.6: Influencia de la carga procesada sobre la eficiencia térmica, la producción neta de hidrógeno y el calor perdido total al medioambiente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

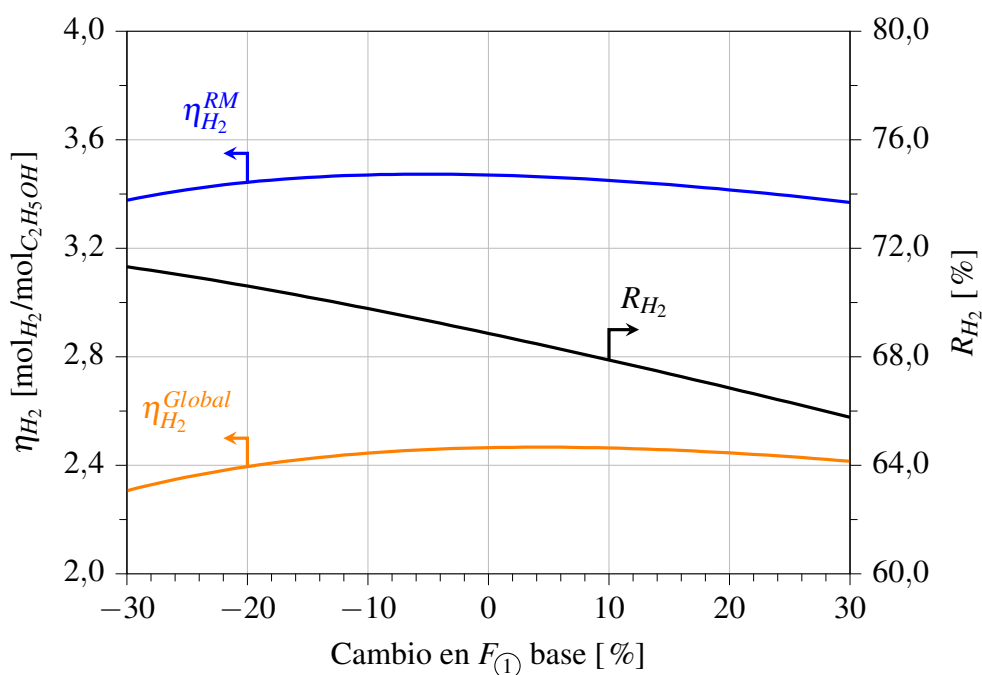


Figura 5.7: Influencia de la carga procesada sobre el rendimiento a hidrógeno y la recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

De manera similar, disminuyendo la carga del proceso la eficiencia térmica también se ve reducida. Esto se debe a que la temperatura de salida del reactor es menor a menores cargas (Fig. 5.8) debido que bajo estas condiciones las pérdidas de calor se vuelven más significativas frente a la capacidad calorífica de la corriente influyendo directamente en el nivel térmico del RPP. Este efecto se traduce en rendimientos a hidrógeno más bajos en el reformador y, como consecuencia, menores rendimientos globales (Fig. 5.7). El máximo de eficiencia se encuentra a $\sim 1\%$ de carga por encima del caso base. El calor total perdido al medioambiente por el proceso también presenta un comportamiento aproximadamente lineal, aunque su cambio con la carga es prácticamente nulo.

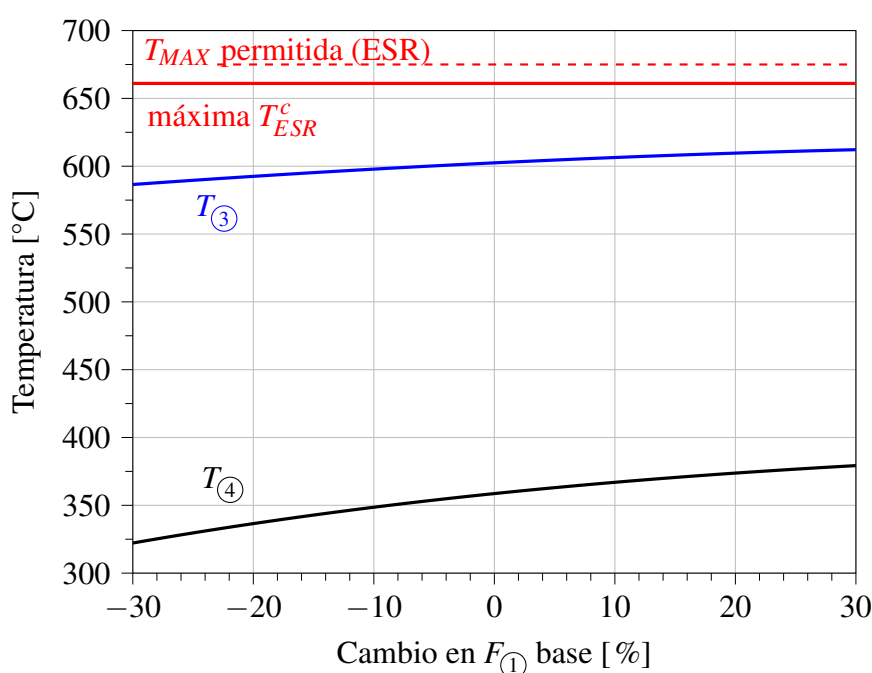


Figura 5.8: Influencia de la carga procesada sobre la temperatura máxima en las secciones de reformado y las temperaturas de salida de los reactores de reformado y de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

5.3.3. Influencia de la temperatura de reformado

A partir del estudio anterior y en línea con lo ya mencionado en la sección 2.2.1, se visualiza una correlación entre la temperatura de salida del reactor y la producción de hidrógeno alcanzada. Esto se debe a la cercanía al equilibrio químico que presenta la reacción a la salida del reactor reformador. Por lo tanto, en esta sección se analiza el efecto de la temperatura en el RPP y su impacto sobre el proceso global. Las Figuras 5.9 a 5.14 muestran la influencia de la temperatura de entrada de la sección de reformado, $T_{(2)}$, variada en el rango de 550 a 640

°C y de la temperatura de entrada de la sección de gases calientes, $T_{⑨}$ (650 a 850 °C) sobre las temperaturas de salida de los reactores (RPP y RM) y las variables más importantes del proceso global. Debe recordarse que en este diseño la temperatura de los gases calientes debe ser significativamente mayor a la de la corriente de reformado para poder proveer de calor a la reacción ya que no se utiliza combustión catalítica acoplada en el RPP.

Las Figuras 5.9 y 5.10 presentan las temperaturas de salida de las corrientes de proceso del RPP y el RM ($T_{③}$ y $T_{⑤}$, respectivamente), junto con la temperatura máxima de la corriente de reformado en el RPP, para cambios en $T_{②}$ o $T_{⑨}$, respectivamente. Por su parte, las Figuras 5.11 y 5.12 exhiben la influencia de estas temperaturas de entrada sobre el rendimiento a hidrógeno y la recuperación de hidrógeno en el RM. De manera similar, las Figuras 5.13 y 5.14 describen como se ven afectadas la eficiencia térmica del sistema, la producción neta de hidrógeno equivalente y el calor perdido al medioambiente.

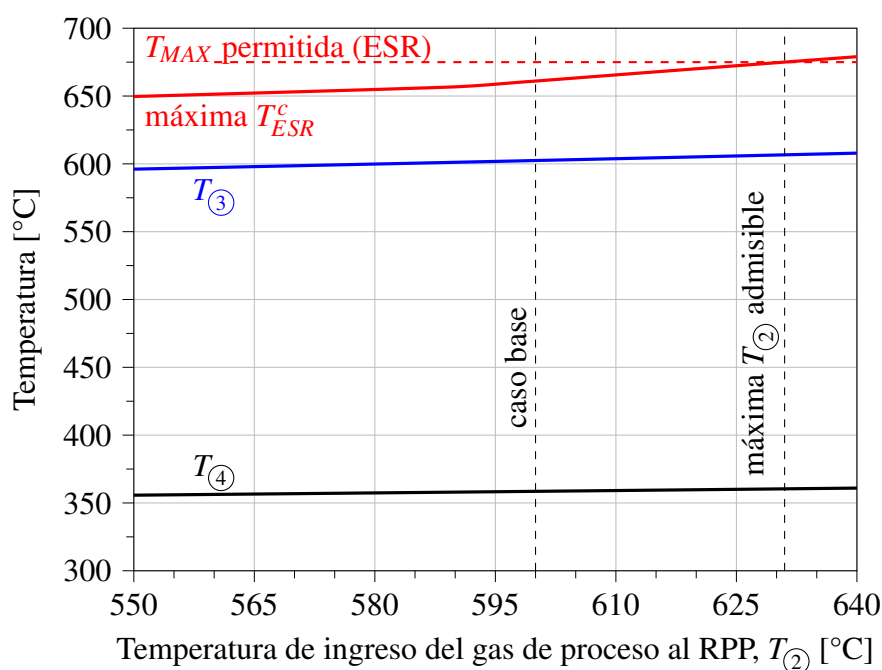


Figura 5.9: Influencia de la temperatura de entrada del gas de proceso al reactor reformador sobre la temperatura máxima en las secciones de reformado y las temperaturas de salida de los reactores de reformado y de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

A partir de las Fig. 5.9 y 5.10 se observa que un aumento en el nivel térmico de cualquiera de las dos corrientes de entrada al RPP ($T_{②}$ o $T_{⑨}$) provoca que la temperatura de salida se eleve, tanto la del RPP como la del RM, aunque el efecto es mucho más pronunciado cuando se modifica la temperatura de entrada de los gases calientes. Se debe notar que temperaturas

de entrada en el reformado mayores a 631 °C conducen a una violación del máximo admisible impuesto de 675 °C para la T_{ESR}^c y, por lo tanto, no debería operarse el reactor por encima de ese nivel (Fig. 5.9). Por otro lado, esta restricción se sobrepasa cuando la corriente de gases calientes ingresa a más de 808 °C (Fig. 5.10).

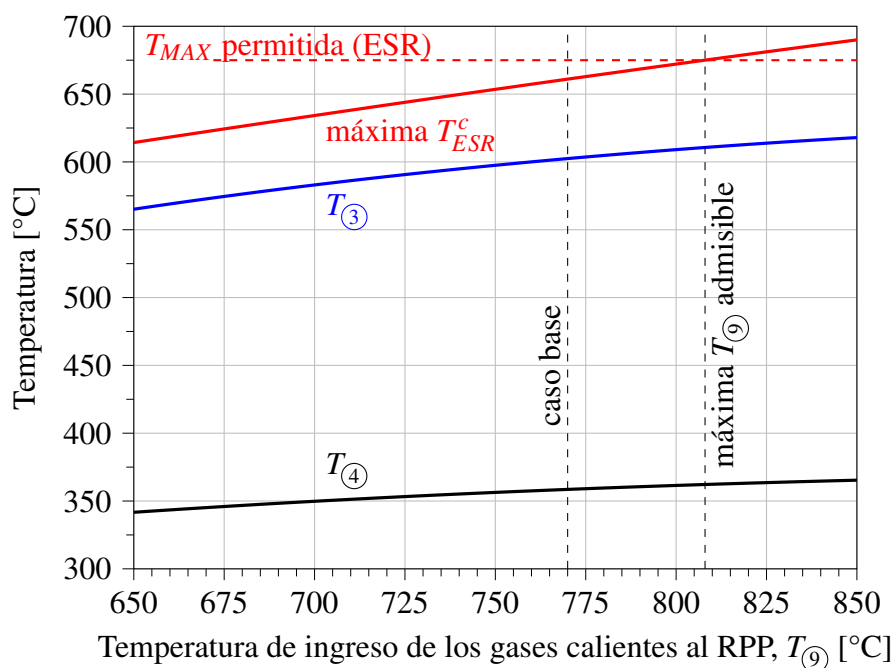


Figura 5.10: Influencia de la temperatura de ingreso de los gases calientes al reactor reformador sobre la temperatura máxima en las secciones de reformado y las temperaturas de salida de los reactores de reformado y de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

Como se ve en las Fig. 5.11 y 5.12, aumentos de los niveles térmicos de las dos corrientes de entrada al reactor conducen a incrementos en el rendimiento y la recuperación de hidrógeno que se obtiene en la membrana. Sin embargo, el rendimiento a hidrógeno global muestra un comportamiento más complejo. Para el caso del cambio en la corriente de gases calientes, mayor temperatura de entrada provoca un aumento en la temperatura de salida del reactor, conduciendo a un rendimiento global más elevado (Fig. 5.12). Sin embargo, cuando se considera aumentar la temperatura de entrada de la corriente de reformado, la producción de hidrógeno acompaña este incremento (véase Fig. 5.13), pero el rendimiento global disminuye debido a que el aumento del nivel térmico de salida del intercambiador de calor IC1 requiere mayor etanol extra en la cámara C1 (véase Fig. 5.1).

5. Estudio del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro

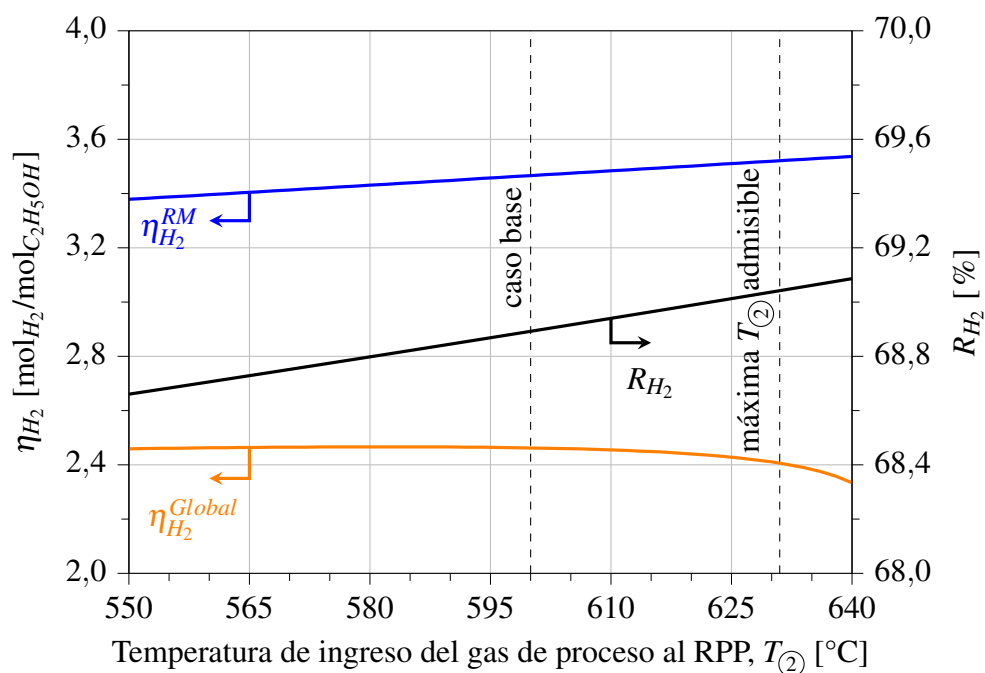


Figura 5.11: Influencia de la temperatura de ingreso del gas de proceso al reactor reformador sobre el rendimiento a hidrógeno y la recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

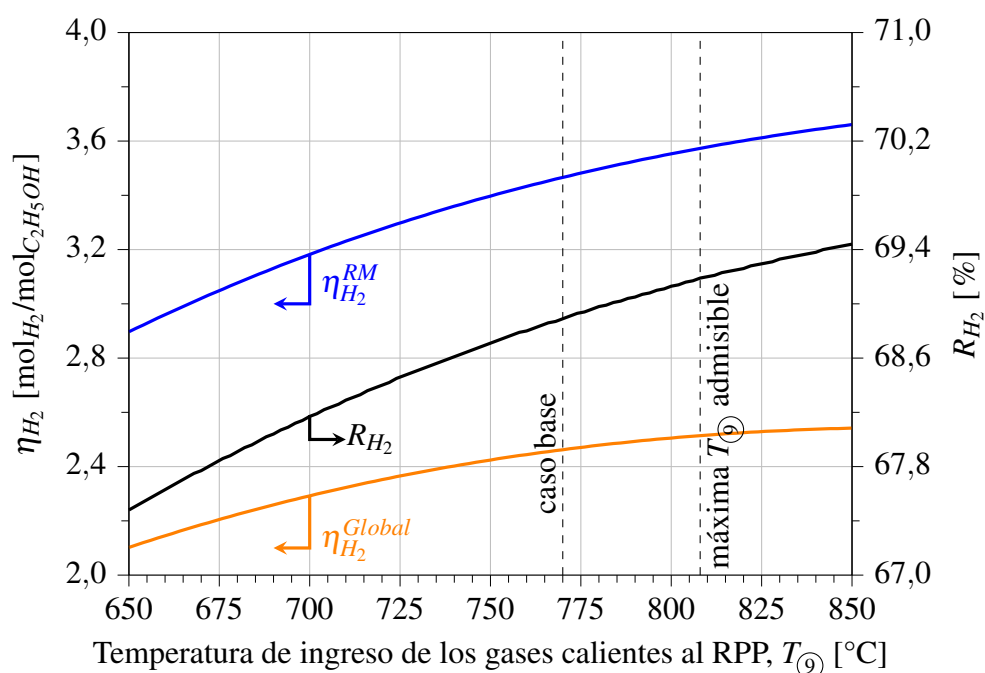


Figura 5.12: Influencia de la temperatura de ingreso de los gases calientes al reactor reformador sobre el rendimiento a hidrógeno y la recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

Puede apreciarse en las Fig. 5.13 y 5.14 que mayores temperaturas de entrada al reactor conducen a aumentos en la producción de hidrógeno (\dot{W}_{H_2}). Para el caso del cambio del nivel térmico de entrada de la corriente de reformado, \dot{W}_{H_2} presenta una tendencia aproximadamente lineal con la temperatura (Fig. 5.13). Por otra parte, en caso de que se varíe la temperatura de los gases calientes, se aprecia una caída significativa de la producción a bajas temperaturas (Fig. 5.14) ya que el calor entregado a las secciones de reformado disminuye en estas condiciones y, por lo tanto, el rendimiento a hidrógeno cae (Fig. 5.12). Un aumento en la temperatura de los gases calientes produce un incremento tanto en la producción neta de hidrógeno como en la eficiencia térmica, debido a la menor necesidad de etanol extra en el proceso, como se detalló anteriormente. Es importante recordar que la temperatura de los gases calientes no puede elevarse indiscriminadamente debido a los límites impuestos (675 °C para T_{ESR}^c y 925 °C para las demás unidades del proceso).

En el caso de la eficiencia térmica, el comportamiento presenta una caída significativa a altas temperaturas de ingreso al RPP en el sector de reformado y un aumento sostenido para incrementos en la temperatura de entrada de los gases calientes. Este comportamiento se encuentra en línea con el presentado para $\eta_{H_2}^{Global}$ ya que, para el caso del cambio en la corriente de gases calientes, mayor temperatura de entrada conducen a un rendimiento global más elevado, aumentando la eficiencia térmica. Por otro lado, al elevar la temperatura de entrada de la corriente de reformado, se incrementa también la producción de hidrógeno a expensas de un mayor consumo de etanol extra en la cámara C1, lo que hace disminuir de manera pronunciada la eficiencia.

La máxima eficiencia térmica alcanzada en este estudio, sin sobrepasar las restricciones de temperatura, es de 33 %, con una producción neta de hidrógeno equivalente a 823 W (Fig. 5.14). Este valor se obtiene operando a una temperatura de entrada de los gases calientes de 808 °C, el máximo admitido. En ambos casos bajo estudio en esta sección se aprecia un leve aumento lineal de Q_{lost} con la temperatura, con valores variando entre 385 y 403 W.

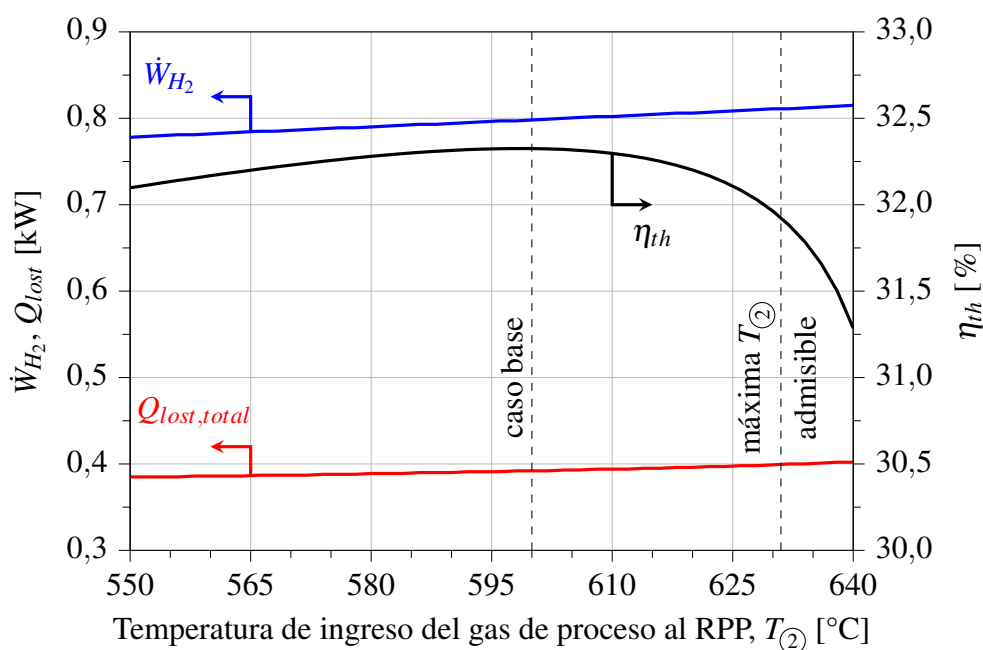


Figura 5.13: Influencia de la temperatura de ingreso del gas de proceso al reactor reformador sobre la eficiencia térmica, la producción neta de hidrógeno y el calor perdido total al medioambiente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

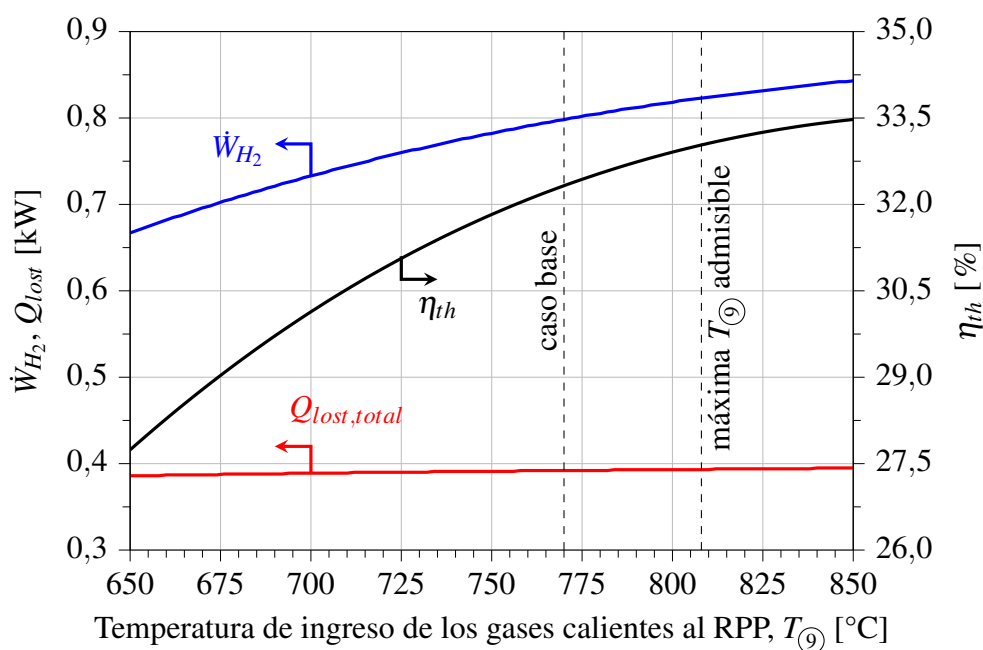


Figura 5.14: Influencia de la temperatura de ingreso de los gases calientes al reactor reformador sobre la eficiencia térmica, la producción neta de hidrógeno y el calor perdido total al medioambiente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

5.3.4. Influencia de las condiciones operativas del reactor de membrana

El reactor de membrana (RM) es un equipo importante en el marco del comportamiento del proceso ya que es el proveedor de la corriente purificada de hidrógeno y condiciona la calidad y el caudal del combustible alimentado a la cámara C2, la cual, a su vez, provee la corriente de gases calientes al RPP. Las condiciones operativas del RM, para el caso base, están planteadas de acuerdo con el desarrollo de Adrover *et al.* (2017) y mayor detalle puede encontrarse en su trabajo. Se estudia aquí el impacto de las principales variables operativas del RM sobre los parámetros globales del proceso. En particular, se evalúa la influencia del caudal de gas de arrastre (vapor de agua, F_{24}) y de la temperatura de entrada de dicho gas al equipo (T_{24}).

Las Figuras 5.15 a 5.17 presentan el comportamiento de los indicadores de desempeño más relevantes frente a cambios en la temperatura de entrada del gas de arrastre al RM, T_{24} . De manera similar, las Figuras 5.18 a 5.20 reportan el efecto del caudal de gas de arrastre a través de variaciones en la relación F_{24}/F_3 . La Fig. 5.15 muestra las temperaturas de salida del RPP y del RM para cambios en la temperatura de entrada del gas de arrastre T_{24} en el rango de 300 a 400 °C. De modo complementario, la Fig. 5.16 muestra la influencia de T_{24} sobre el rendimiento y la recuperación de hidrógeno y, finalmente, la Fig. 5.17 expone los resultados de eficiencia térmica, calor perdido total y producción neta de hidrógeno.

Se aprecia en la Fig. 5.15 que la temperatura de salida del gas de proceso del RPP (T_3) no se ve afectada por T_{24} debido a que la temperatura de entrada de ambas corrientes del RPP están controladas y, considerando que la carga alimentada al proceso se mantiene en su nivel de base, el efecto aquí estudiado no presenta influencia. Por el lado del RM, claramente el aumento en la temperatura de entrada de la corriente de vapor se traslada en un incremento de la temperatura de salida de la corriente de retenido (T_4). Este efecto se traslada directamente al nivel de recuperación de hidrógeno (Fig. 5.16) el cual se logra aumentar $\sim 2\%$ (desde 68,9% hasta 71,0%) en el rango estudiado de T_{24} . Por otra parte, la mejora en el R_{H_2} debido a las mayores temperaturas (la permeación es un proceso activado térmicamente, véase Ec. 5.20) se ve levemente atenuada por un retroceso en la extensión de la reacción de desplazamiento de gas de agua dado su carácter exotérmico y reversible, disminuyendo la X_{CO}^{RM} desde 88,8% hasta 87,2%. El rendimiento a hidrógeno obtenido final presenta un aumento neto que se traslada en una suba del \dot{W}_{H_2} de 799 a 818 W (Fig. 5.17). La eficiencia térmica presenta un leve incremento en sintonía con el aumento de la producción de hidrógeno hasta una temperatura T_{24} de 368 °C donde alcanza un máximo de 32,43% con una producción de hidrógeno neta equivalente de

813,5 W. Por encima de esta $T_{(24)}$ el η_{th} disminuye debido al calor involucrado en el calentamiento del vapor utilizado como gas de arrastre sumado a un leve incremento del etanol extra necesario para compensar las pérdidas de calor al medioambiente.

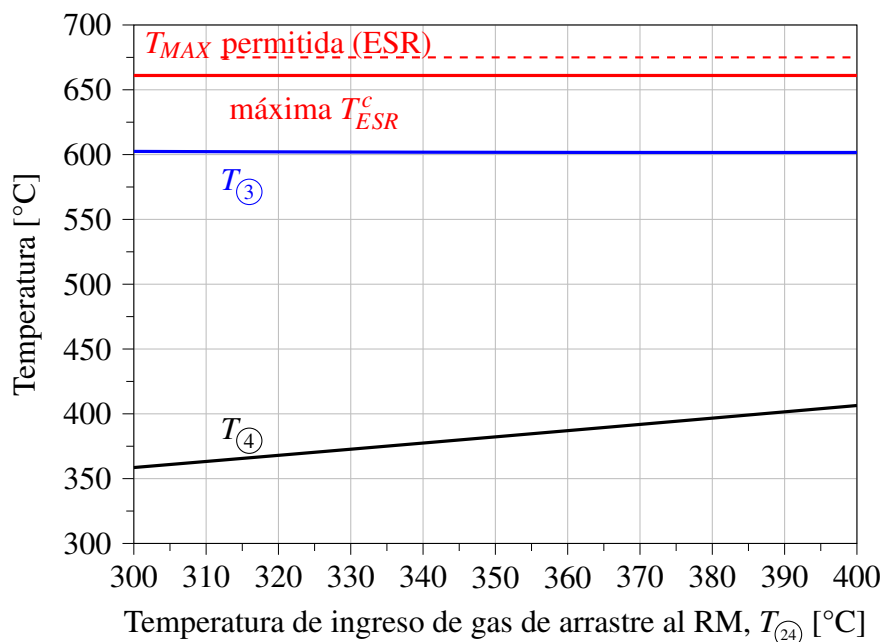


Figura 5.15: Influencia de la temperatura de ingreso del gas de arrastre al RM sobre la temperatura máxima en las secciones de reformado y las temperaturas de salida de los reactores de reformado y de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

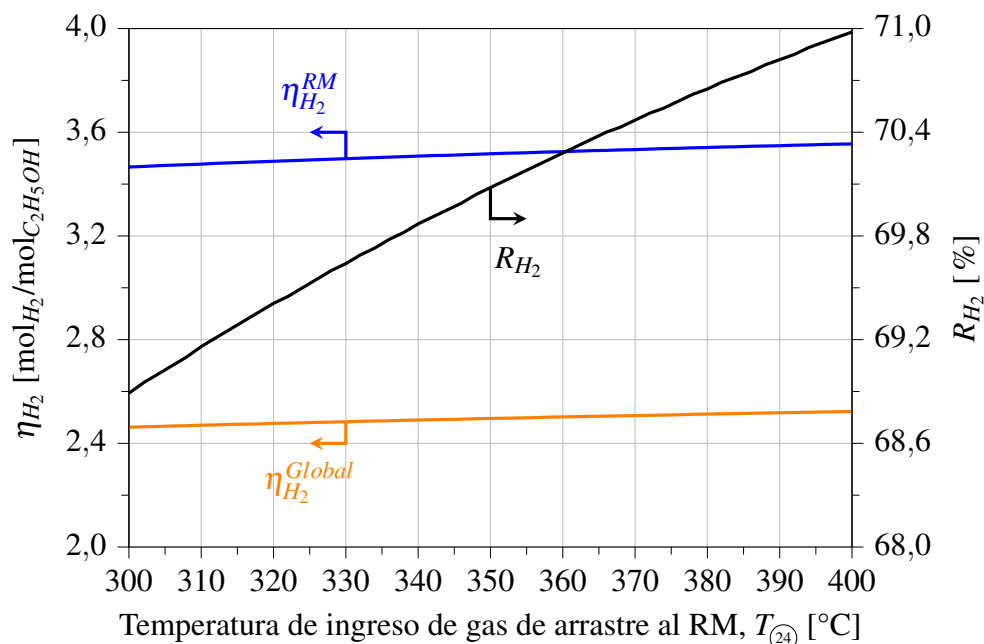


Figura 5.16: Influencia de la temperatura de ingreso del gas de arrastre al RM sobre el rendimiento a hidrógeno y la recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

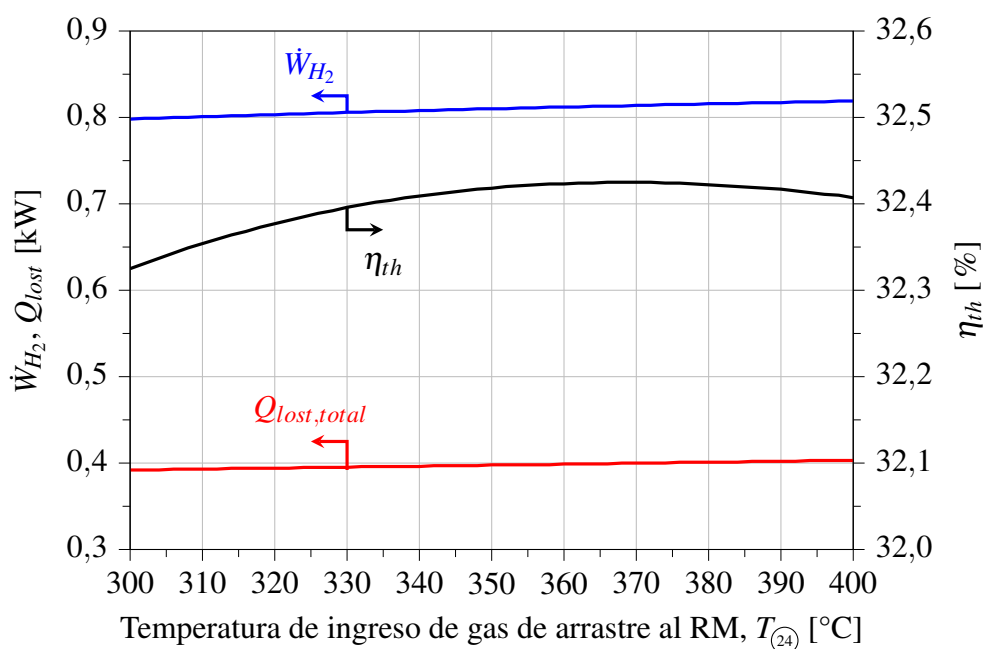


Figura 5.17: Influencia de la temperatura de ingreso del gas de arrastre al RM sobre la eficiencia térmica, la producción neta de hidrógeno y el calor perdido total al medioambiente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

El efecto de la variación del caudal de gas de arrastre se estudió especificando para cada caso de simulación la relación entre este caudal y el de entrada al lado retenido (F_{24}/F_3). Los principales resultados se presentan en las Figuras 5.18 a 5.20. Al igual que en el análisis anterior, la Fig. 5.18 muestra los niveles térmicos de salida del RPP y del RM, la Fig. 5.19 expone la influencia sobre los rendimientos a H_2 y la recuperación de hidrógeno, y la Fig. 5.20 exhibe los resultados de eficiencia térmica, calor perdido total y producción neta de hidrógeno.

En la Fig. 5.18 se aprecia que, a diferencia de lo sucedido con el aumento del nivel térmico del gas de arrastre, un incremento en la relación de caudales F_{24}/F_3 provoca una disminución de la temperatura de salida del RPP y del RM. En el RM, esto se debe a que mayores caudales de vapor de agua absorben mayor cantidad de calor a través de las paredes de los tubos de membrana, actuando como una corriente refrigerante. Esta disminución de la temperatura del RM conlleva a un aumento en la conversión de CO, X_{CO}^{RM} , desde 78,5% hasta 82,7% producto del desplazamiento en el equilibrio del WGS al bajar la temperatura de reacción. Por otra parte, la Fig. 5.19 muestra que el aumento del caudal de vapor influye mucho más fuertemente en la recuperación de hidrógeno, la cual registra valores desde el 47,8% hasta el 82,7%. En este caso, este aumento se produce por la disminución de la presión parcial de hidrógeno en el lado permeado, lo que incrementa significativamente la fuerza impulsora de la permeación, a pesar de que la disminución en la temperatura del retenido disminuya con la consecuente pérdida de

actividad en la membrana (véase Ec. 5.20).

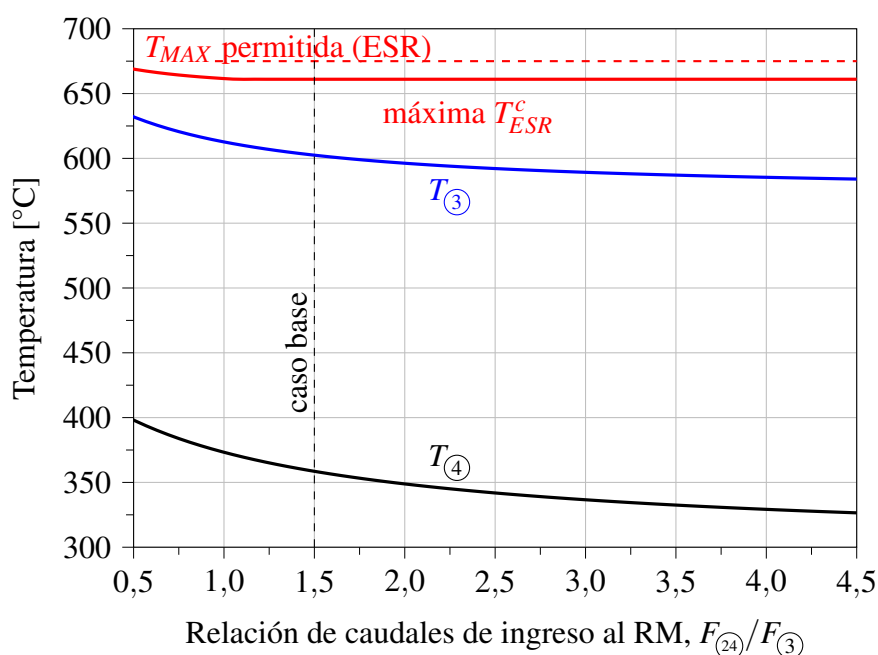


Figura 5.18: Influencia de la relación entre el caudal de gas de arrastre con respecto al gas de proceso en el reactor de membrana sobre la temperatura máxima en las secciones de reformado y las temperaturas de salida de los reactores de reformado y de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

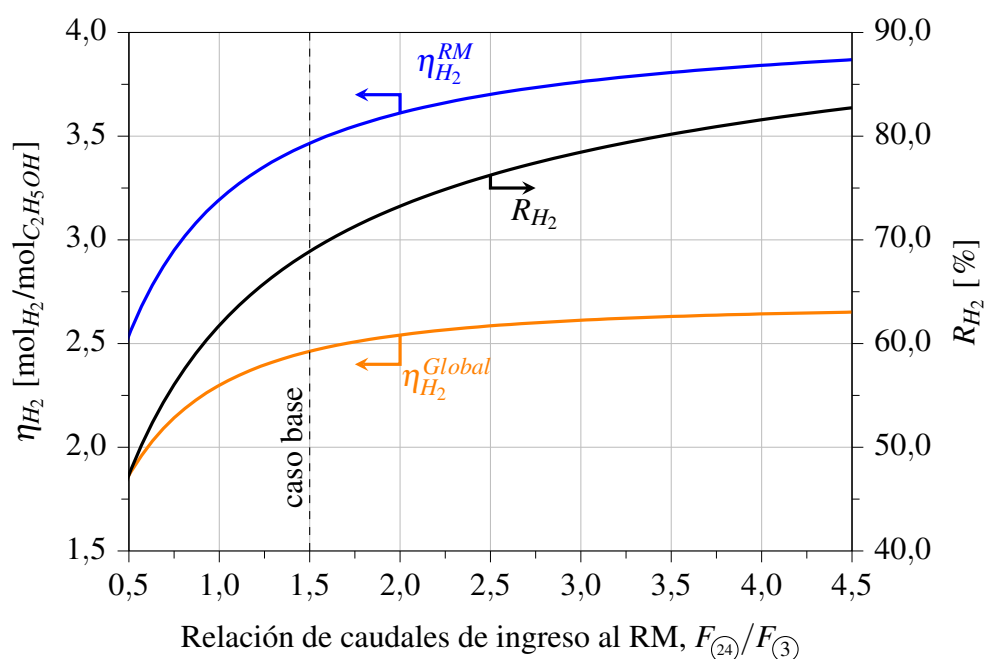


Figura 5.19: Influencia de la relación entre el caudal de gas de arrastre con respecto al gas de proceso en el reactor de membrana sobre el rendimiento a hidrógeno y la recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

A su vez, el aumento generado en la recuperación de hidrógeno al incrementar el caudal de gas de arrastre influye fuertemente en el rendimiento a hidrógeno, tal como se ve en la Fig. 5.19. Dado que un aumento en $F_{(24)}/F_{(3)}$ provoca mayor permeación de hidrógeno, la corriente de retenido, a la salida del RM, posee un calor de combustión menor como consecuencia del menor contenido de H_2 disponible. Esto implica, a su vez, el requerimiento de un menor caudal de aire en la cámara C2 (véase Fig. 5.1) para cumplir con la temperatura impuesta a los gases calientes que alimentan al RPP ($T_{(9)} = 770 \text{ }^\circ\text{C}$). Por lo tanto, esta corriente de gases calientes ingresantes al RPP posee un poder calorífico disminuido por lo que el reactor de reformado opera a un menor nivel térmico para $F_{(24)}/F_{(3)}$ mayores al del caso base (Fig. 5.18).

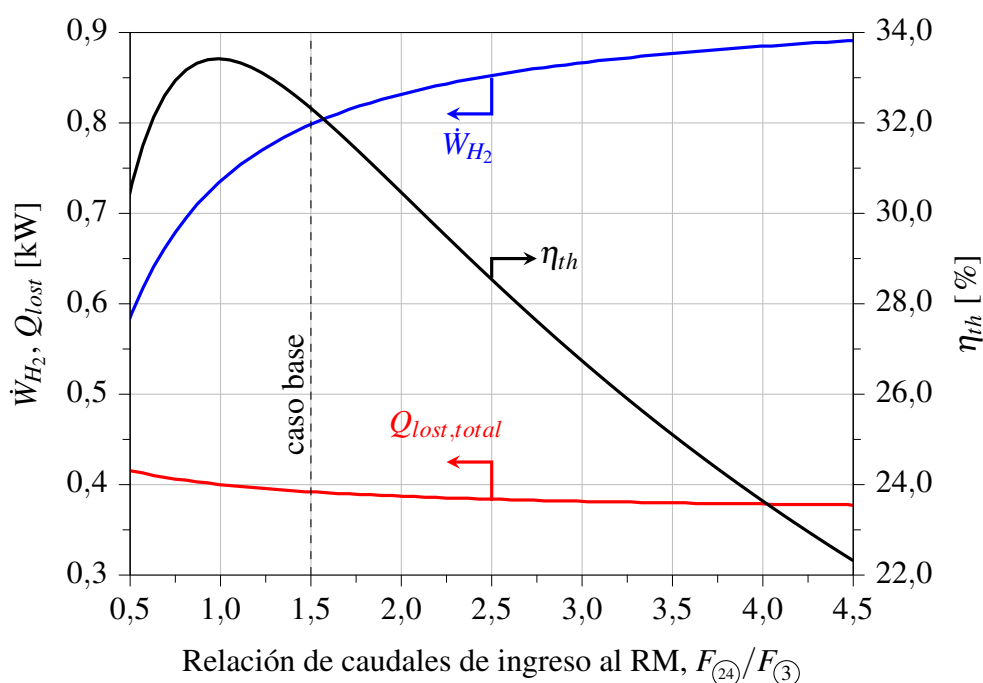


Figura 5.20: Influencia de la relación entre el caudal de gas de arrastre con respecto al gas de proceso en el reactor de membrana sobre la eficiencia térmica, la producción neta de hidrógeno equivalente y el calor perdido total al medioambiente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 5.4.

El efecto de la disminución de la temperatura de salida del reformador se traslada a un menor $\eta_{H_2}^{ESR}$ (no mostrado en las Figuras) que es compensado con un mejor desempeño del RM. El aumento de la relación de caudales en el RM como estrategia para incrementar la producción neta de hidrógeno se ve reflejado en la Fig. 5.20. En el rango de relaciones de caudales $F_{(24)}/F_{(3)}$ estudiado se aprecia que la producción de hidrógeno equivalente (\dot{W}_{H_2}) aumenta desde 590 hasta 891 W. Además, se produce una disminución de las pérdidas de calor al medioambiente de hasta un 10% en el rango estudiado, que se traduce en un menor consumo de etanol extra. Sin

embargo, esta política presenta significativas desventajas en términos de eficiencia energética. El aumento en el caudal de gas de arrastre implica mayores gastos de evaporación y sobrecalentamiento del agua, el cual es uno de los factores más influyentes al momento de evaluar la eficiencia térmica del proceso (véase Ec. 5.61). Según el análisis realizado, la máxima η_{th} se obtiene con una relación de caudales de 0,99, donde se alcanza un 33,42 %, con una producción neta de hidrógeno equivalente de 733,9 W. Por encima de esta relación, la eficiencia térmica del proceso cae fuertemente, incluso para la condición del caso base ($F_{\textcircled{24}}/F_{\textcircled{3}} = 1,5$).

5.3.5. Optimización del proceso

En las secciones anteriores se ha analizado la influencia de variables operativas seleccionadas sobre el desempeño del proceso de reformado de etanol con vapor de agua para la producción y purificación de hidrógeno. En estos estudios precedentes, estas variables operativas se han modificado, de una por vez, respecto de un punto operativo tomado como caso base. En particular, se analizó el efecto de la carga alimentada, la temperatura de ambas corrientes ingresantes al reactor de placas paralelas, y la temperatura y el caudal de ingreso del gas de arrastre al reactor de membrana. Esta sección propone implementar las herramientas de optimización disponibles en gPROMS para variar todas estas variables operativas en simultáneo con el fin de cumplir un determinado objetivo planteado. Se utilizó para esta tarea el *solver* CVP_SS de gPROMS, cuyo potencial recae en poder resolver tanto problemas de optimización en estado estacionario como dinámicos, con variables de decisión tanto discretas como continuas. En este caso, se propuso como función objetivo la maximización de la eficiencia térmica del proceso, η_{th} . Por otra parte, se agregaron al modelo de optimización las restricciones de temperatura ya discutidas (es decir, 675 °C para T_{ESR}^c y 925 °C para los demás equipos). El proceso de optimización conduce a un valor de η_{th} máxima de 34,9% para las condiciones operativas reportadas en la Tabla 5.6. La Tabla 5.7 presenta los resultados más relevantes de la simulación del proceso en el punto de máxima eficiencia térmica.

5. Estudio del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro

| | |
|--|---------------------|
| $F_{\textcircled{1}}$ | 28,7 mol/h (+19,6%) |
| $T_{\textcircled{2}}$ | 300,1 °C |
| $T_{\textcircled{9}}$ | 925,0 °C |
| $T_{\textcircled{24}}$ | 388,2 °C |
| $F_{\textcircled{24}}/F_{\textcircled{3}}$ | 0,974 |

Tabla 5.6: Condiciones óptimas de operación del proceso.

| | | | |
|-----------------------------------|--------------|--|----------|
| $T_{ESR}^s = T_{\textcircled{3}}$ | 618,9 °C | $T_{RET}^s = T_{\textcircled{4}}$ | 426,8 °C |
| $X_{C_2H_5OH}^{RPP}$ | 100,0% | X_{CO}^{RM} | 81,0% |
| $\eta_{H_2}^{ESR}$ | 4,71 mol/mol | R_{H_2} | 61,1% |
| $\eta_{H_2}^{RM}$ | 3,20 mol/mol | \dot{W}_{H_2} | 880,1 W |
| $\eta_{H_2}^{Global}$ | 2,49 mol/mol | η_{th} | 34,9% |
| Q_{lost} | 420,4 W | H ₂ O de reposición | 22,3% |
| Q_{rec} | 394,6 W | C ₂ H ₅ OH extra para C1 | 28,5% |

Tabla 5.7: Principales resultados de la optimización de las condiciones operativas.

Los resultados de la optimización muestran algunas características importantes a destacar. Por un lado, el valor mencionado de 34,9% para la eficiencia térmica (función objetivo) implica una mejora significativa en comparación con el mejor caso reportado en las secciones precedentes cuando se modificó una única variable por vez. Además, este aumento de la eficiencia no implica una disminución de la producción de hidrógeno ya que este hecho se compensa con el aumento de la carga al proceso ($F_{\textcircled{1}}$). El aumento de esta variable (casi +20% con respecto al caso base) afecta la eficiencia térmica debido a que la cantidad de etanol alimentado interviene en el denominador de la definición de la variable objetivo (véase Ec. 5.61). Sin embargo, este efecto se ve compensado en la simulación de este caso optimizado ya que se requiere una cantidad de etanol extra bastante inferior. De hecho, la temperatura de salida del intercambiador de calor IC1 (entrada al RPP) se encuentra en un nivel térmico mucho más bajo ($T_{\textcircled{2}} = 300,1$ °C) que el impuesto en el caso base (600 °C). El calentamiento adicional de la corriente de proceso hasta la temperatura de reacción se completa en el propio RPP, a expensas de una temperatura de los gases calientes mayor, sobre el máximo admitido de 925 °C (frente a 770 °C del caso base). El otro término que afecta a la eficiencia térmica es el calor de evaporación del agua utilizada como gas de arrastre en el RM. Tal como se estudió en la sección anterior, una

disminución de la relación de caudales con respecto al valor del caso base ($F_{\textcircled{24}}/F_{\textcircled{3}} = 1,5$) aumenta la eficiencia hasta alcanzar un máximo (véase Fig. 5.20). Por otro lado, la disminución del caudal de gas de arrastre no podría ser ilimitada ya que este es el promotor de la fuerza impulsora del proceso de permeación de hidrógeno, el cual se ve más atenuado cuanto menor sea el caudal de vapor. En este caso, este efecto se compensó con un aumento de la temperatura de entrada del gas de arrastre ya que, como ya se ha mencionado, la permeación es un proceso activado por temperatura.

No debe pasarse por alto que el calor potencialmente recuperable (desechado con la corriente de *offgas*) es solo levemente inferior al calor perdido al medioambiente. Para los estudios de simulación realizados en el marco de este capítulo, el máximo valor de Q_{lost} total calculado fue de 417 W, el cual se verifica al trabajar con bajas relaciones de $F_{\textcircled{24}}/F_{\textcircled{3}}$ ($\sim 0,5$). A pesar de realizar una simulación del proceso en modo optimización, intentando maximizar la eficiencia térmica, se encuentra aquí que el calor perdido total supera los 420 W. En el capítulo 3 se estudió la importancia de considerar las pérdidas de calor al medioambiente, concluyéndose que dichas pérdidas implican un aumento considerable en el combustible necesario para mantener el nivel térmico del proceso. Por ello, y a modo de ejemplificar nuevamente la importancia de esta hipótesis, se simuló el caso óptimo (es decir, con las mismas condiciones operativas presentadas en la Tabla 5.6), en un proceso donde todos los equipos involucrados se consideraron bajo operación adiabática (es decir, $Q_{lost} = 0$). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.8.

| | | | |
|-----------------------------------|--------------|--|----------|
| $T_{ESR}^s = T_{\textcircled{3}}$ | 687,5 °C | $T_{RET}^s = T_{\textcircled{4}}$ | 548,0 °C |
| $X_{C_2H_5OH}^{RPP}$ | 100,0% | X_{CO}^{RM} | 65,5 % |
| $\eta_{H_2}^{ESR}$ | 5,00 mol/mol | R_{H_2} | 64,1 % |
| $\eta_{H_2}^{RM}$ | 3,57 mol/mol | \dot{W}_{H_2} | 981,9 W |
| $\eta_{H_2}^{Global}$ | 2,97 mol/mol | η_{th} | 40,9 % |
| Q_{lost} | 0,0 W | H ₂ O de reposición | 24,3 % |
| Q_{rec} | 511,8 W | C ₂ H ₅ OH extra para C1 | 20,3 % |

Tabla 5.8: Principales resultados de la simulación del proceso bajo la hipótesis de adiabaticidad, en las condiciones operativas del caso óptimo.

Los resultados de este caso de simulación con un modelo adiabático muestran una clara diferencia con respecto al caso optimizado no adiabático (Tabla 5.7). Bajo la hipótesis de adiabaticidad, se obtiene una producción neta de hidrógeno equivalente aproximadamente 100 W mayor, con una eficiencia casi 6 % mayor, lo que se traduce en un menor consumo de combustible extra (8,2 % menor). Si bien las pérdidas de calor son nulas en este caso, el calor recuperable es mayor que en el caso no adiabático debido a que el tamaño de los intercambiadores de calor debería readecuarse para mejorar el uso de la energía y así disminuir el gasto de combustible aún más. Además, debe señalarse que la temperatura de la corriente de reformado en el RPP supera los 675 °C (véase Tabla 5.8), infringiendo el máximo impuesto para esta unidad.

De esta manera, se demuestra nuevamente que la hipótesis de adiabaticidad no es conservativa, al menos en la escala de producción aquí propuesta. Cabe recordar que todas las simulaciones presentadas en este capítulo bajo la suposición de no adiabaticidad se realizaron con un espesor de capa aislante de 2 cm, y sería objeto de estudio la búsqueda de la mejor alternativa de aislación con el fin de intentar acercar el proceso real a los resultados presentados en la Tabla 5.8.

Por último, bajo las condiciones óptimas halladas en esta sección (Tabla 5.6), se realizó una simulación comparativa volviendo a la hipótesis de sistema no adiabático, pero omitiendo en este caso la existencia del catalizador de WGS dentro de los tubos del reactor de membrana. De esta manera, este equipo funcionaría exclusivamente como permeador de hidrógeno.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.9 e indican que el principal cambio con la ausencia del catalizador de WGS en el RM se encuentra justamente en el sector de purificación de hidrógeno. La falta de conversión de CO en la unidad hace disminuir en más de 100 W la producción de hidrógeno, impactando directamente en la eficiencia térmica global. Sin embargo, una menor permeación a través de la membrana, sumado a que el calor de combustión del CO es relativamente similar al del H₂ (283 kJ/mol contra 242 kJ/mol), lleva a que el poder calorífico de la corriente de retenido no varíe de manera muy significativa, evitándose así que los cambios en el RM se retroalimenten hacia el RPP a través de la combustión en la cámara C2.

5. Estudio del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro

| | | | |
|-----------------------|--------------|--|----------|
| $T_{ESR}^S = T_{(3)}$ | 617,9 °C | $T_{RET}^S = T_{(4)}$ | 405,6 °C |
| $X_{C_2H_5OH}^{RPP}$ | 100,0 % | X_{CO}^{RM} | 0,0 % |
| $\eta_{H_2}^{ESR}$ | 4,70 mol/mol | R_{H_2} | 59,9 % |
| $\eta_{H_2}^{RM}$ | 2,82 mol/mol | \dot{W}_{H_2} | 775,0 W |
| $\eta_{H_2}^{Global}$ | 2,20 mol/mol | η_{th} | 31,1 % |
| Q_{lost} | 419,2 W | H ₂ O de reposición | 19,7 % |
| Q_{rec} | 464,8 W | C ₂ H ₅ OH extra para C1 | 27,8 % |

Tabla 5.9: Principales resultados de la simulación del proceso sin catalizador de WGS en los tubos del reactor de membrana, en las condiciones operativas del caso óptimo.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se estudió el diseño, la simulación y la optimización de un proceso para la producción de hidrógeno grado PEM a partir de etanol. El desempeño del proceso se analizó modificando las variables operativas más importantes: carga alimentada, temperatura de las corrientes ingresantes al reactor de placas paralelas, y temperatura y caudal de ingreso del vapor de agua actuando como gas de arrastre en el reactor de membrana. Se concluye a partir del estudio realizado que el sistema presenta un alto grado de integración energética y es robusto para soportar cambios en el requerimiento de hidrógeno alimentado a la celda de combustible.

Dentro del rango de las variables estudiadas, altas temperaturas de salida del reactor impactan favorablemente en la producción de hidrógeno. Sin embargo, si este nivel térmico se eleva mediante la utilización de combustible extra para el precalentamiento de la corriente de proceso ingresante al reactor, la eficiencia térmica alcanza un máximo y luego cae de manera pronunciada.

Con respecto a la operación del reactor de membrana se puede concluir que es de mayor provecho para el proceso global la utilización de menores caudales de gas de arrastre que el propuesto en el caso base debido al gasto calórico que implica su evaporación y sobrecalentamiento, admitiendo la pérdida de fuerza impulsora en el permeado. Dicha pérdida puede ser compensada elevando la temperatura de entrada del vapor.

Finalmente, estas variables operativas estudiadas de manera individual se implementaron en un modelo de optimización con el fin de buscar la máxima eficiencia térmica posible, la cual alcanzó un valor de 34,9 % (véase Ec. 5.61 para la definición), con una producción neta de hidrógeno equivalente a 880,1 W. Este caso optimizado se comparó con los resultados que

se obtendrían bajo la hipótesis de un proceso totalmente adiabático. Se demuestra nuevamente que esta hipótesis no es conservativa para el análisis del sistema. Por último, a modo comparativo, el conjunto de condiciones óptimas se implementó en una simulación en la que se omitió el catalizador de WGS en el reactor de membrana. Se probó aquí que la ausencia de dicho catalizador afecta al rendimiento a hidrógeno lo que se traslada en una clara disminución de la producción neta final y, por lo tanto, en una disminución de la eficiencia energética.

Capítulo 6

Intensificación del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro

Las especies evolucionan para ajustarse al medio. Una especie inteligente cambia el medio para ajustarlo a ella. Tan pronto como una especie se hace inteligente, debe dejar de evolucionar.

La Paja en el Ojo de Dios (1974), Jerry Pournelle y Larry Niven

6.1. Introducción

El análisis del balance global de energía en un proceso sienta las condiciones básicas para la recuperación de calor y la minimización de las pérdidas de energía a través de las corrientes de salida y de las paredes de los equipos (Sundmacher *et al.*, 2005). Sin embargo, el balance de energía en sí mismo no es suficiente para determinar si la energía es bien utilizada dentro de un sistema. Dos procesos podrían tener las mismas corrientes de energía entrante al entorno estudiado y, asimismo, uno de ellos podría ser mucho más eficiente que el otro. Esto se debe a las formas de utilizar la energía. Una de las principales fuentes de ineficiencia térmica de los procesos se encuentra en los equipos de transferencia de calor con grandes gradientes térmicos entre las corrientes. Mediante la máxima reducción posible de dichos gradientes térmicos se logra minimizar el desaprovechamiento de la energía utilizada (Moran *et al.*, 2010). Hedayati *et al.* (2015, 2016) estudiaron la intensificación del proceso de reformado de etanol, tanto teórica como experimentalmente en un sistema con reacción y separación con membranas, a través de

análisis energéticos y exergéticos. Allí, los autores prueban que las pérdidas de calor son una de las principales fuentes de destrucción de exergía y, por lo tanto, de ineficiencia del proceso.

La integración de procesos surgió en la segunda mitad del siglo 20 como una nueva disciplina de la ingeniería química con énfasis en el uso eficiente de la energía. Mediante técnicas de integración global se ha encontrado que es posible ahorrar grandes cantidades de energía analizando el problema desde el contexto de todo el proceso, en lugar de tratar de optimizar cada unidad por separado (Dimian, 2003). Por otra parte, la intensificación de procesos surge por la necesidad de minimizar los espacios y el uso de los recursos, simultáneamente con la maximización del rendimiento y de la eficiencia de estos procesos (Reay *et al.*, 2008). La intensificación de procesos no solo es un caso límite de alta integración, sino que, además, se ha demostrado que los casos intensificados conducen a respuestas dinámicas más rápidas para las mismas condiciones de estado estacionario de partida (Baldea, 2015).

Los reactores multifuncionales proporcionan un medio interesante en la búsqueda de alcanzar la intensificación en procesos químicos y biológicos. En estos reactores se plantea mejorar el desempeño del proceso integrando en una misma unidad la reacción química con al menos una “función” o proceso que podría realizarse en un equipo separado. Las funciones a ser combinadas con la reacción podrían ser operaciones de transferencia de cantidad de movimiento, masa y calor. Dautzenberg y Mukherjee (2001) proponen distintas alternativas para alcanzar la integración óptima de funcionalidades en reactores. Entre ellas, se puede destacar la multifuncionalidad a nivel de la interfaz de la reacción, esto es integrando la reacción química con propiedades de transporte interfaciales mejoradas, y la multifuncionalidad a nivel de reactor acoplando la reacción química con procesos de transferencia de calor o de separación. Como ya se ha presentado, los reactores de placas paralelas con secciones donde circulan fluidos diferentes llevando a cabo el acoplamiento térmico de reacciones endo- y exotérmicas aplican el concepto de intensificación reacción/intercambio de calor. Por otro lado, en la búsqueda de la intensificación de los procesos reacción/separación, los reactores de membrana se presentan como una opción promisoría ya que no solo ofrecen ventajas en términos de purificación de un producto, sino que también incorporan mejoras en la selectividad y/o conversión del proceso.

El capítulo anterior presentó el estudio de la integración energética de un proceso de obtención de hidrógeno ultrapuro a partir de etanol para la alimentación de celdas de combustible tipo PEM. Se demostró la factibilidad del sistema y se optimizaron las condiciones de operación. En este capítulo, se expone un segundo diseño de proceso que ahonda en el concepto de

intensificación de procesos mediante el uso de reactores de placas paralelas con acoplamiento de reacciones tal como se estudió en los capítulos 2 y 3 y en la utilización de un reactor de membrana en la etapa de purificación. Se exponen los resultados de la sensibilidad de este nuevo diseño a los cambios en la temperatura del reactor y a la carga de proceso. En base a dichos resultados, se exploran las mejores condiciones para satisfacer diferentes demandas de hidrógeno exigidas por la celda de combustible, maximizando la eficiencia térmica en cada caso.

6.2. Marco Teórico

Como se ha mencionado, se presenta a continuación un diseño de proceso alternativo al estudiado en el capítulo 5 cimentado en los conceptos de integración energética e intensificación de procesos. Se propone aquí la simulación y optimización de un proceso para la obtención de hidrógeno a partir de etanol que incluye la evaporación y sobrecalentamiento de la mezcla reactiva, las unidades de producción y purificación de hidrógeno, y los intercambiadores de calor involucrados en la integración energética del circuito. Al igual que en el capítulo anterior, todas las corrientes ingresantes al sistema (agua/etanol/aire) se alimentan a 25 °C. Además, todo el proceso se considera isobárico a una presión absoluta de 113 kPa. Se mantiene aquí la hipótesis de que ninguna de las unidades que componen el proceso es adiabática (es decir, se consideran las pérdidas de calor al medioambiente).

6.2.1. Diseño del proceso

La Figura 6.1 presenta el diagrama de flujo del proceso propuesto en este capítulo. Este nuevo esquema difiere del presentado en el capítulo 5 (véase Fig. 5.1) fundamentalmente en la integración energética propuesta en el sector de producción de gas de síntesis. En particular, en este diseño las unidades IC1 y C1 de la Fig. 5.1 se encuentran reemplazadas por un reactor de placas paralelas que actúa como intercambiador de calor (RIC). En este equipo, la evaporación y sobrecalentamiento de la mezcla reactiva se lleva a cabo gracias al calor entregado por la combustión catalítica de la corriente de retenido que sale del reactor de membrana, (corriente ④). El aire de combustión (corriente ⑧) ingresa por la boca de entrada del equipo mientras que la corriente de combustible es incorporada en diferentes proporciones a lo largo del reactor con el fin de obtener un adecuado control sobre la reacción de combustión. Asimismo, la cámara de

6. Intensificación del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro

combustión C2 de la Fig. 5.1 también se encuentra integrada, esta vez en el reactor de placas paralelas por lo que se retoma el diseño del capítulo 3, es decir, el acoplamiento térmico de las reacciones de reformado y combustión de etanol. En este equipo, la corriente de gases de combustión salientes del evaporador/sobrecalentador (corriente ⑨) ingresa al RPP junto con una alimentación de etanol extra (corriente ⑥), distribuida axialmente, según lo presentado en el capítulo 3.

Mediante la intensificación propuesta e implementada en este capítulo se eliminan las dos cámaras de combustión del esquema presentado en el capítulo 5. Además, se omite también la necesidad de un intercambiador de calor extra, debido a que se utiliza una única corriente de aire. Por su parte, el sector de purificación se mantiene tal como se presentó el capítulo 5 (es decir, un reactor de membrana para la purificación de la corriente de hidrógeno (RM) y una cámara de separación (CS) para la recuperación parcial del agua usada como gas de arrastre en dicho reactor) buscando sostener la propuesta de intensificación del proceso también en la sección de purificación.

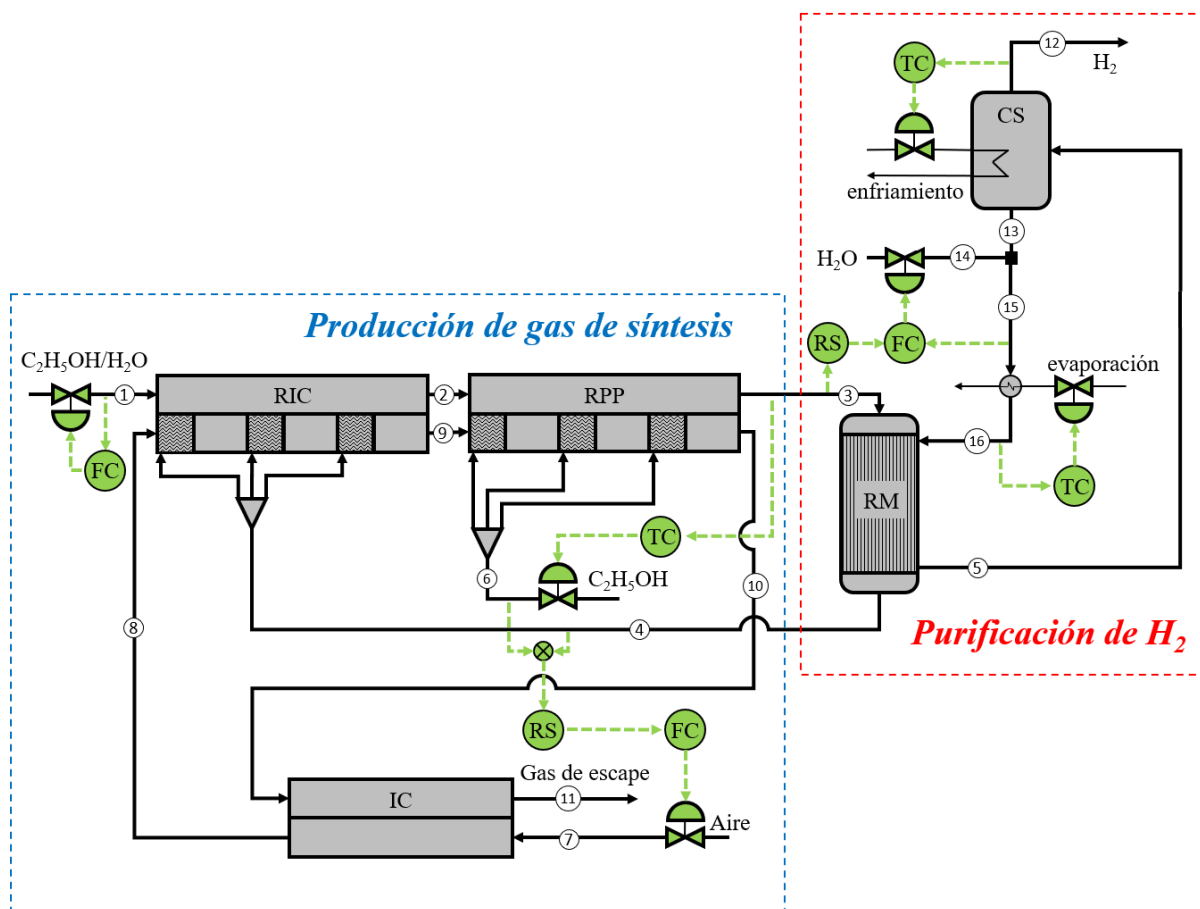


Figura 6.1: Diagrama de flujo del proceso propuesto.

6.2.2. Modelo matemático

El modelado matemático de los equipos del sector de purificación y del intercambiador de calor se corresponde con lo presentado en el capítulo anterior (véase Ecs. 5.15 a 5.27 y 5.36 a 5.50). En este caso, las condiciones de borde que implican conexiones entre las diferentes unidades que forman el proceso se adaptan al esquema presentado en la Fig. 6.1. La diferencia más significativa respecto al capítulo 5 se presenta en el reactor de placas paralelas para evaporación y sobrecalentamiento, RIC, y en el reactor de placas paralelas de reformado, RPP.

En el primer caso, y a diferencia del modelo utilizado para el intercambiador IC2 del capítulo 5, en el RIC del presente diseño las corrientes fluyen a cocorriente. Además, en este caso, las secciones en las cuales circulaban los gases calientes se asumen ahora rellenas con un catalizador estructurado de combustión de Pd/Al₂O₃, tal como se estudió en los capítulos 2 y 3. Para el RIC se implementaron las mismas dimensiones que en el RPP, considerando a los canales de evaporación como secciones sin monolitos (5 secciones de 38,3 mm de ancho y 2,7 mm de alto cada una). Se realiza aquí la combustión de los compuestos no permeados en el reactor de membrana (corriente ④, véase Fig. 6.1), CO, H₂ y CH₄, con posible presencia de C₂H₅OH en los casos en que no se alcance conversión total en el reformador. Debe recordarse que la combustión catalítica de etanol se produce con la aparición de acetaldehído como compuesto intermediario. Por lo tanto, las posibles reacciones de combustión catalítica involucradas en este caso son:



Las cinéticas de combustión de hidrógeno y de metano fueron modeladas de acuerdo a lo reportado por Gritsch (2008) para un catalizador estructurado de Pd/Al₂O₃. Para la combustión de etanol se adoptó el modelo cinético propuesto por Bruschi (2014), el cual considera al acetaldehído como un compuesto intermediario. Por falta de información acerca de la combustión catalítica de monóxido de carbono a altas temperaturas, y considerando que la composición de este compuesto en la corriente de retenido es baja (alcanza altas conversiones en el reactor de

membrana, véase Tabla 5.7), sumado a que los calores de combustión son similares, se asumen aquí de manera preliminar los parámetros cinéticos y la expresión de velocidad de reacción para la combustión catalítica de H₂ como propias para el CO. De esta manera, las expresiones de velocidad de reacción para las reacciones de combustión de las diferentes especies son expresadas según:

$$r_{Comb,1} = k_{Comb,1}^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{Comb,1}}{R \cdot T_{Comb}^s}\right) \cdot p_{CH_4} \quad (6.6)$$

$$r_{Comb,2} = k_{Comb,2}^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{Comb,2}}{R \cdot T_{Comb}^s}\right) \cdot p_{CO} \quad (6.7)$$

$$r_{Comb,3} = k_{Comb,3}^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{Comb,3}}{R \cdot T_{Comb}^s}\right) \cdot p_{H_2} \quad (6.8)$$

$$r_{Comb,4} = k_{Comb,4}^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{Comb,4}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{Comb}^s} - \frac{1}{T_{Comb,4}^{ref}}\right)\right) \cdot p_{C_2H_5OH} \quad (6.9)$$

$$r_{Comb,5} = k_{Comb,5}^0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{Comb,5}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{Comb}^s} - \frac{1}{T_{Comb,5}^{ref}}\right)\right) \cdot p_{C_2H_4O} \quad (6.10)$$

La Tabla 6.1 presenta los parámetros cinéticos para la evaluación de las velocidades de reacción de combustión.

| Reacción | $k^0 \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot bar}\right]$ | $Ea \left[\frac{J}{mol}\right]$ | $T^{ref} [K]$ |
|----------|--|---------------------------------|---------------|
| 1 | 20000 | 74000 | - |
| 2 | 130000 | 41570 | - |
| 3 | 130000 | 41570 | - |
| 4 | 0,661 | 169100 | 598 |
| 5 | 1,233 | 135900 | 723 |

Tabla 6.1: Parámetros cinéticos para las reacciones de combustión catalítica sobre catalizadores estructurados de Pd/Al₂O₃ (Gritsch, 2008; Bruschi, 2014).

Con respecto al reactor de placas paralelas, se retoma aquí el modelo matemático con acoplamiento de reacciones de reformado y combustión ya estudiado en el capítulo 3. Sin embargo, al igual que en el capítulo 5, en las secciones donde se lleva a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (ESR) se utiliza el catalizador monolítico basado en níquel y, por lo tanto, la expresión cinética obtenida en el capítulo 4.

El sector de combustión del RPP es alimentado con la corriente de salida del lado combustión del RIC (corriente ⑨), junto con las alimentaciones extras de etanol (corriente ⑥). Por lo

tanto, las reacciones posibles en este sector (sector de combustión del RPP) son las mismas que se proponen para el intercambiador evaporador/sobrecalentador RIC (Ecuaciones 6.1 a 6.5).

Sistema de control

Al igual que para el capítulo 5, la Fig. 6.1 presenta los esquemas de control propuestos con la idea de establecer cuáles son las variables impuestas y cuáles se podrían operar para alcanzar los objetivos establecidos. La Tabla 6.2 muestra las variables controladas para satisfacer los diferentes *set-points* del proceso de este capítulo. Las variables operativas impuestas para cada simulación, además del caudal molar de la corriente 1 ($F_{\textcircled{1}}$), son las temperaturas de las corrientes 3, 12 y 16 ($T_{\textcircled{3}}$, $T_{\textcircled{12}}$ y $T_{\textcircled{16}}$), el exceso de aire disponible para las secciones de combustión (ξ_{Comb}) y la relación de caudales entre las corrientes de gas de arrastre y de proceso en el reactor de membrana ($F_{\textcircled{16}}/F_{\textcircled{3}}$).

| Variable controlada | Variable manipulada |
|--|------------------------|
| $T_{\textcircled{3}} = T_{ESR}^s$ (RPP) | $F_{\textcircled{6}}$ |
| $T_{\textcircled{12}} = T_{vap}$ (CS) | $Q_{enfriamiento}$ |
| $T_{\textcircled{16}} = T_{PER}^0$ (RM) | $Q_{evaporación}$ |
| ξ_{Comb} | $F_{\textcircled{7}}$ |
| $F_{\textcircled{16}}/F_{\textcircled{3}} = F_{PER}^0/F_{ESR}^s$ | $F_{\textcircled{14}}$ |

Tabla 6.2: Variables controladas y manipuladas del proceso propuesto.

6.2.3. Implementación

Al igual que en el capítulo 5, se desarrolló el diagrama de flujo del proceso en gPROMS 3.6™. Se incorporó el modelo matemático de cada equipo discretizando sus ecuaciones diferenciales mediante un método de diferencias finitas centrales de segundo orden. El sistema de ecuaciones está compuesto de un total de 83187 ecuaciones. Como puede notarse, el número de ecuaciones involucradas aumentó drásticamente con respecto al del capítulo anterior debido a la fuerte necesidad de captar los picos de temperatura que se generan tras cada inyección de combustible en el RIC y en el RPP. Siguiendo la estrategia mencionada en el capítulo 5, para facilitar la implementación y resolución, las unidades fueron incorporadas de a una a la vez, tomando el resultado de su simulación como punto inicial para el siguiente caso. Una

vez incorporados los modelos de todos los equipos involucrados se obtiene un punto inicial lo suficientemente robusto para asegurar la convergencia de la simulación. De la resolución del sistema de ecuaciones presentado se obtienen los perfiles axiales de temperatura y concentración para cada uno de los equipos involucrados.

En línea con lo discutido en el capítulo 5, se mantiene el límite impuesto de 675 °C para la operación del reactor de placas paralelas (límite impuesto a T_{ESR}^c). Por otra parte, la temperatura máxima admisible para el resto de los equipos se mantiene fija en 925 °C, la cual se reporta como la máxima admisible cuando se utiliza acero inoxidable 316 (AZoM, 2001). Además, según los modelos de los equipos presentados en los capítulos anteriores, se consideraron las pérdidas de calor al medioambiente en todos los equipos, asumiendo un espesor de 2 cm de aislación en todos ellos.

6.2.4. Evaluación del desempeño del sistema

En este capítulo se mantienen los criterios y parámetros para la evaluación del desempeño del sistema definidos en la sección 5.2.4 del capítulo 5. Se calculan las conversiones de etanol en el reactor de reformado ($X_{C_2H_5OH}^{RPP}$), de monóxido de carbono en el reactor de membrana (X_{CO}^{RM}), la recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana (R_{H_2}), el caudal de hidrógeno disponible para alimentar la celda de combustible en términos de la potencia neta obtenible (\dot{W}_{H_2}) y el rendimiento a hidrógeno en el RPP y en el RM ($\eta_{H_2}^{ESR}$ y $\eta_{H_2}^{RM}$, respectivamente). Se incorpora en este capítulo la conversión de metano total ($X_{CH_4}^{Comb}$) en la sección de combustión catalítica de los equipos RIC y RPP:

$$X_{CH_4}^{Comb} = \frac{100 \cdot (F_{CH_4,4} - F_{CH_4,10})}{F_{CH_4,4}} \quad (6.11)$$

De manera equivalente al capítulo 5, la eficiencia térmica del proceso (η_{th}) se definió como el cociente entre el poder calorífico disponible en la corriente de hidrógeno que abandona la cámara de separación CS ($F_{H_2,12}$), y la suma del poder calorífico del etanol alimentado ($F_{C_2H_5OH,1} + F_{C_2H_5OH,6}$) y el calor necesario extra para evaporar el agua utilizada como gas de arrastre ($Q_{evaporación}$):

$$\eta_{th} = \frac{100 \cdot \dot{W}_{H_2}}{\text{energía invertida}} = \frac{100 \cdot F_{H_2,12} \cdot LHV_{H_2}}{(F_{C_2H_5OH,1} + F_{C_2H_5OH,6}) \cdot LHV_{C_2H_5OH} + Q_{evaporación}} \quad (6.12)$$

6.2.5. Mezclado de corrientes laterales

En el capítulo 3 quedó demostrado el efecto beneficioso de la incorporación de inyecciones distribuidas de combustible sobre el desempeño del RPP. De esta manera se reducen significativamente los puntos calientes, manteniendo una operación satisfactoria del reactor en términos de producción de hidrógeno y acoplamiento térmico.

Los resultados alcanzados con la incorporación de las inyecciones laterales se sustentan en la suposición de una distribución homogénea del combustible en cada punto de inyección. Para efectuar un mezclado efectivo en un régimen laminar, el fluido tiene que ser continuamente dividido y recombinado para lograr una buena homogeneización, ya que, debido a las altas fuerzas viscosas, el flujo no posee los típicos remolinos generados por la turbulencia, los cuales producen sucesivos mezclados de la corriente (Ehrfeld *et al.*, 2000).

En el caso de implementar alimentaciones laterales como las estudiadas en la sección 3.3.2, es preciso contar con sistemas de mezclado capaces de lidiar con corrientes de flujo laminar de gran caudal, interactuantes con inyecciones de caudales pequeños de otro compuesto (por ejemplo, el combustible). Dado que el escalado de los reactores estructurados se efectúa por replicación de unidades y no por aumento de las dimensiones, resulta clave que todos los canales tengan un comportamiento similar para asegurar que el equipo se comporte según lo predicho por las simulaciones (Uriz Doray *et al.*, 2014). Esto requiere que cada canal tenga igual composición de entrada, lo cual implica, a su vez, un mezclado perfecto luego de cada inyección lateral de combustible.

En esta sección se plantea el diseño preliminar de diferentes alternativas de mezcladores a partir de la simulación de estas zonas del reactor utilizando el *software* comercial Ansys Fluent. Esta metodología está basada en la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes sobre elementos finitos generados a partir de la discretización del dominio en estudio. Aquí, el número de volúmenes de control es igual al número de elementos totales (sistema centrado en la celda).

Como ya se ha mencionado, el problema en estudio se basa en el mezclado de pequeñas corrientes de combustible (etanol/retenido de la membrana) con las provenientes de las zonas de combustión anteriores al ingreso lateral. Por esta razón, se seleccionó un sistema bidimensional para llevar a cabo el estudio, basado en la baja estatura (alto) de los canales en comparación con el ancho o el largo de la zona de mezclado. Las geometrías se desarrollaron con el programa de diseño asistido ANSYS DesignModeler, incorporando diferentes tipos de mezcladores en búsqueda de la mejor opción. La Figura 6.2 muestra los esquemas de las cuatro alternativas

planteadas para este estudio.

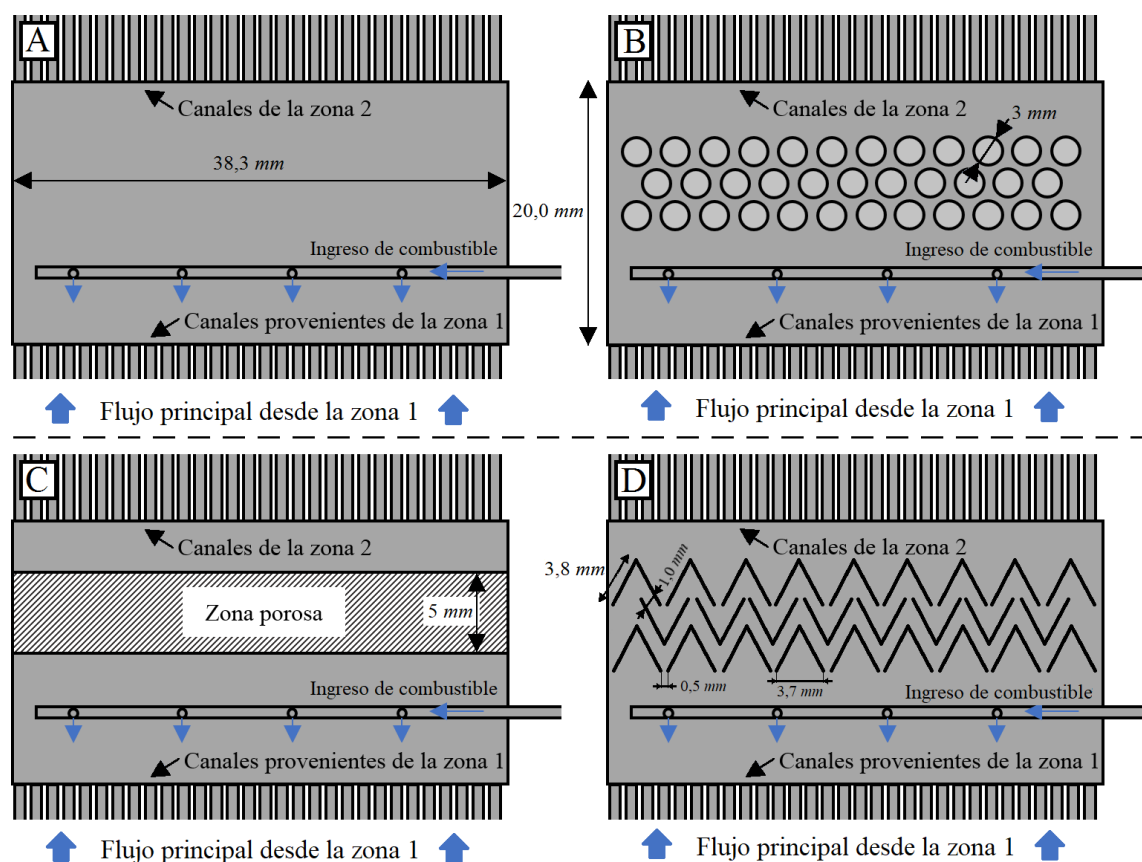


Figura 6.2: Diferentes opciones de diseño estudiadas para el mezclado de corrientes laterales: A) Cámara vacía; B) Lecho de esferas; C) Matriz porosa; D) Cuñas alternadas.

En cada caso, la zona de mezclado simulada tiene un ancho de 38,3 mm y un largo de 20,0 mm. La opción A presenta una alimentación del etanol combustible distribuida a través de cuatro boquillas, con flujo ingresando a contracorriente de la corriente principal del proceso, y una cámara posterior abierta para el mezclado de ambas corrientes. Dichas boquillas son de 0,28 mm, las cuales se realizan por microerosión (López *et al.*, 2005, 2007). El número seleccionado de 4 boquillas de combustible surge como un compromiso entre lograr calidad del mezclado en la zona siguiente y la dificultad constructiva asociada a un mayor número de orificios de ingreso. Los diseños B, C y D mantienen las 4 boquillas e introducen adicionalmente diferentes dispositivos promotores del mezclado. Por un lado, la opción B incorpora un lecho de esferas de 3 mm (alto del canal) con el fin de promover la división y el remezclado de la corriente. La opción C presupone el uso de una matriz de 5 mm de longitud y una porosidad del 50%, con la intención de generar una caída de presión que induzca un mayor mezclado de las corrientes antes de atravesar la matriz porosa. Por último, la opción D incorpora tres filas de cuñas alter-

nadas (3,8 mm de lado, 3,7 mm de apertura frontal, 0,5 mm de separación lateral, 1,0 mm de separación entre filas) con el objetivo de generar mayor grado de turbulencia y, de esta manera, facilitar también la homogeneización de las corrientes.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Mezclado de corrientes laterales

Las Figuras 6.3 a 6.6 muestran las distribuciones de velocidad (izquierda) y de fracción molar de combustible (derecha) para los cuatro diseños de mezclador propuestos. En este caso, se supuso etanol como combustible.

Tal como se ve en la Figura 6.3, en la opción A el flujo laminar impide que el etanol inyectado se mezcle homogéneamente con la corriente principal de combustión proveniente de la zona anterior del reactor. A pesar de la inyección lateral, la corriente principal continúa su dirección, casi inalterada, produciendo una distribución de velocidades equitativa en cada canal de la zona posterior. Por otra parte, se genera en este caso una alta concentración de etanol en los canales enfrentados con las boquillas de inyección y una concentración casi nula en los demás.

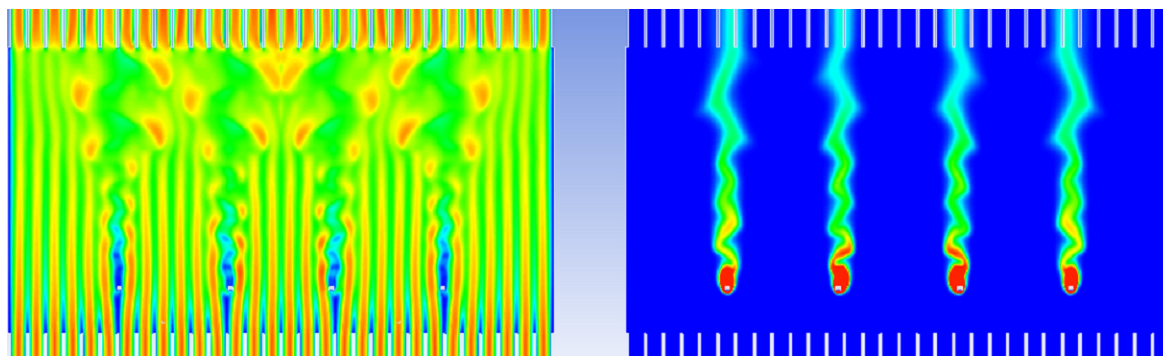


Figura 6.3: Diseño de mezcladores. Opción A: Alimentación distribuida, canal libre. Izquierda: perfil de velocidades. Derecha: concentración de etanol. $F_{aire}^0 = 7,25 \text{ mol/h}$, $F_{C_2H_5OH}^0 = 0,05 \text{ mol/h}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$.

En el caso de la opción B, presentado en la Fig. 6.4, se aprecia que el agregado de las esferas dentro de la cámara de mezclado mejora en algún grado la distribución de etanol. Por otra parte, el bajo caudal de etanol alimentado provoca un flujo reptante sobre la superficie de las esferas más cercanas a las boquillas de inyección. En este caso, el caudal que ingresa a cada canal es más irregular que para la opción A, presentando canales con caudales muy bajos (aquellos

enfrentados a la zona posterior de las esferas), mientras que otros poseen un ingreso más libre, sobre todo los de los extremos. Se concluye aquí que para los caudales en juego no se logra el efecto de turbulencia/mezclado esperado por la presencia de las esferas.

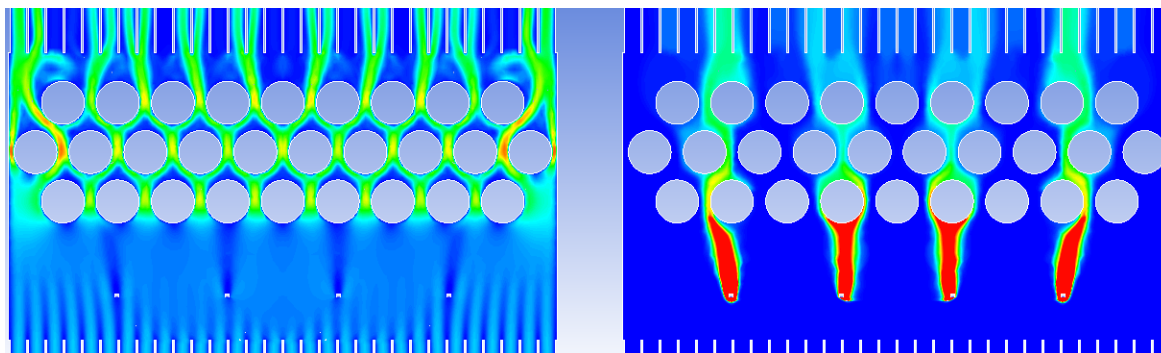


Figura 6.4: Diseño de mezcladores. Opción B: Cámara de mezclado rellena con esferas (3 mm de diámetro). Izquierda: perfil de velocidades. Derecha: concentración de etanol. $F_{\text{aire}}^0 = 7,25 \text{ mol/h}$, $F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = 0,05 \text{ mol/h}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$.

La opción C, mostrada en la Fig. 6.5, presenta un perfil muy homogéneo en la velocidad del flujo. Esto se debe a que, según el modelo de lecho poroso, la dirección del flujo dentro de esta zona es normal a la cara de ingreso haciendo que el flujo se uniformice para atravesarla. Con respecto a la concentración de etanol, al no existir mezclado transversal al flujo dentro de la zona porosa, la concentración que posee el fluido al ingresar se mantiene hasta la salida.

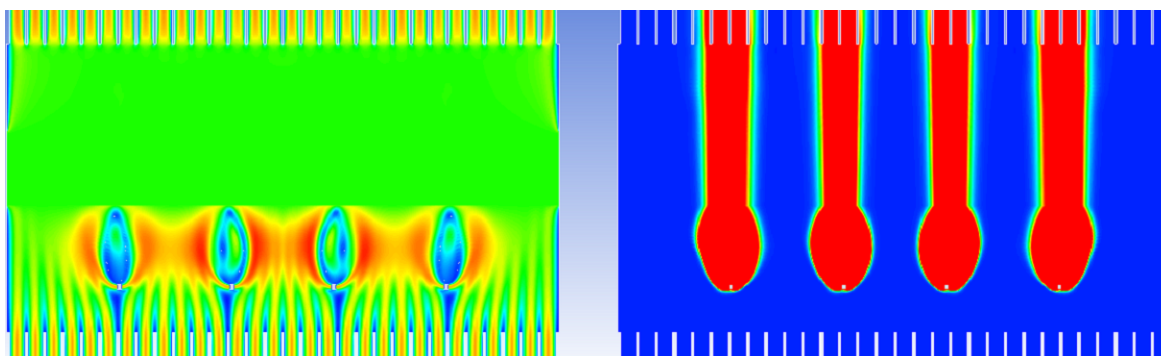


Figura 6.5: Diseño de mezcladores. Opción C: Utilización de un lecho poroso (5 mm de longitud, 50% de porosidad). Izquierda: perfil de velocidades. Derecha: concentración de etanol. $F_{\text{aire}}^0 = 7,25 \text{ mol/h}$, $F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = 0,05 \text{ mol/h}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$.

Por último, la operación con la opción D se muestra en la Fig. 6.6. En este caso se buscó generar mezclado por cambios bruscos de dirección en el fluido. Como se ve en la Figura, tanto la distribución de velocidades como la de concentración de etanol presentan perfiles más homogéneos en la entrada de los canales de la zona superior. Tal como sucede para la opción B, los canales de los extremos poseen un flujo más alto debido a un efecto de *bypass*. Dicho

efecto es compensado con una menor concentración de etanol, lo que implica caudales netos de combustible similares en todos los canales. Entre las diferentes geometrías de mezcladores ensayadas, se recomienda la adopción de un sistema con filas de cuñas en serie (opción D). De todos modos, este aspecto del diseño es claramente susceptible de optimización y se encuentra fuera del alcance del presente trabajo de Tesis.

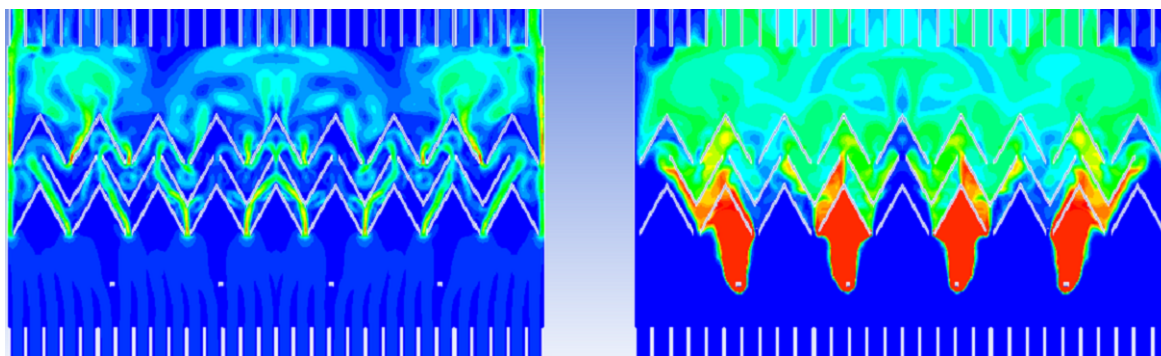


Figura 6.6: Diseño de mezcladores. Opción D: Cámara de mezclado rellena con cuñas entrecruzadas (3,8 mm de lado, 3,7 mm de apertura frontal, 0,5 mm de separación lateral, 1,0 mm de separación entre filas). Izquierda: perfil de velocidades. Derecha: concentración de etanol. $F_{aire}^0 = 7,25 \text{ mol/h}$, $F_{C_2H_5OH}^0 = 0,05 \text{ mol/h}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1,13 \text{ bar}$.

Los resultados presentados hasta aquí muestran que, si bien la incorporación de inyecciones laterales conduce a una mejora significativa en cuanto al desempeño global del equipo, también implica un problema serio a la hora de lograr una distribución uniforme de esta alimentación en todos los canales del monolito (es decir, en la sección transversal al flujo principal). Por otro lado, la necesidad de disponer de una zona inerte (sin reacción) para mezclado luego de cada inyección lateral implica una mayor longitud de reactor, con las problemáticas que esto conlleva (por ejemplo, mayor área externa implica mayor pérdida de calor). Visto de otra manera, para la misma longitud del equipo se tiene una cantidad significativamente menor de catalizador disponible, con la posibilidad de que este hecho afecte la conversión final de reactivos.

Según los resultados de esta sección, las restantes simulaciones del RIC y el RPP se realizaron considerando el agregado de una zona inerte de 2 cm tras cada inyección de combustible, según se ejemplifica en el esquema presentado en la Fig. 6.7A y B. Cabe aclarar que las zonas inertes solo aparecen en el lado combustión, debido a que las secciones alternadas (evaporación y sobrecalentamiento en el RIC o reformado de etanol en el RPP) no requieren alimentaciones laterales.

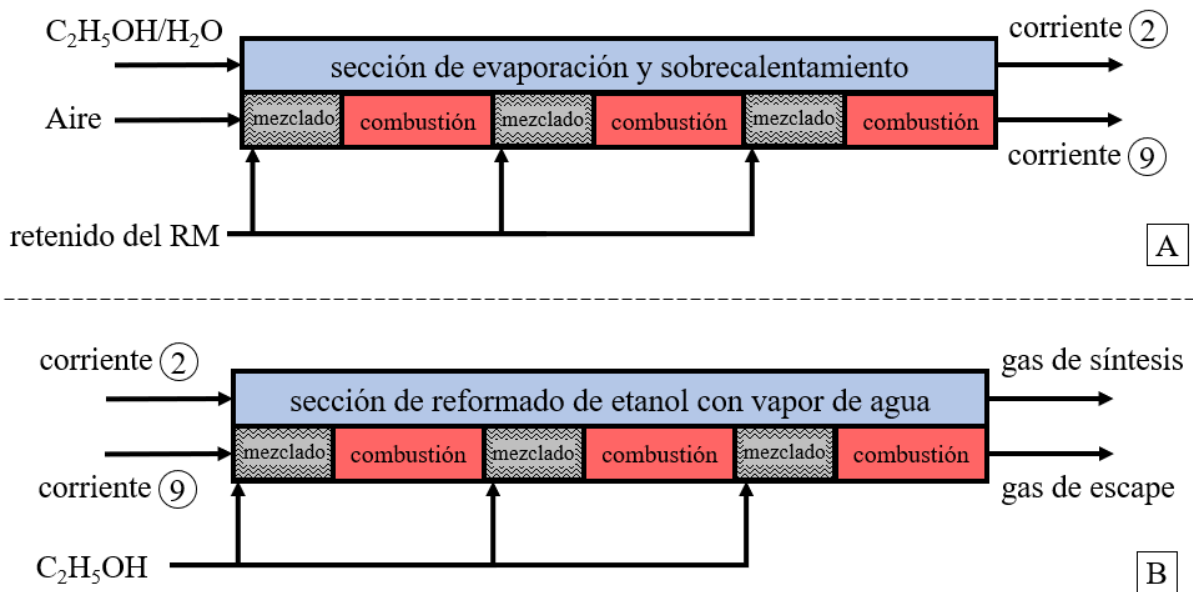


Figura 6.7: Esquema del reactor intercambiador de calor (RIC, A) y del reactor de reformado de etanol (RPP, B) con alimentaciones múltiples de combustible. Se presentan las zonas de mezclado alternadas con las zonas de combustión catalítica.

6.3.2. Caso base de simulación

El caso base de simulación del proceso propuesto se determina fijando valores para las variables controlables según se detalla en la Tabla 6.3. En este caso, se seleccionaron los valores de las variables de acuerdo con el caso óptimo hallado en la sección 5.3.5.

Luego de varias iteraciones para lograr un comportamiento adecuado del sistema, se decidió dividir el ingreso de combustible al RIC y al RPP en tres alimentaciones en cada unidad (véase Fig. 6.7) con el fin de evitar que la magnitud de los puntos calientes sea restrictiva. Por un lado, se dividió la alimentación al RIC ($F_{④}$ de la Fig. 6.1, retenido del reactor de membrana) en 12,5, 75,0 y 12,5 %, para la primera, segunda y tercera alimentación, respectivamente. Por otro lado, el etanol extra usado como combustible en el RPP ($F_{⑥}$) se dividió en 50,0, 25,0 y 25,0 %, para la primera, segunda y tercera inyección, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, para cada alimentación lateral se disponen 2 cm de zona sin combustión, representando el mezclador de la corriente principal con la de inyección lateral. Cabe aclarar que la primera alimentación de combustible se corresponde con la boca del reactor ($z_R = 0$) y no con una coordenada axial posterior (véase Fig. 6.7).

El caudal de aire ingresante al sistema, $F_{⑦}$, define el exceso de aire en la corriente de

combustión. En este capítulo, dicho exceso de aire se fija con respecto al combustible total ingresante al RIC + RPP (retenido + etanol extra), manteniendo el valor utilizado en el caso óptimo del capítulo 5.

| | |
|---------------|------------|
| $F_{①}$ | 28,7 mol/h |
| $T_{③}$ | 618,9 °C |
| $T_{⑫}$ | 80,0 °C |
| $T_{⑯}$ | 388,2 °C |
| $F_{⑯}/F_{③}$ | 0,974 |
| ξ_{Comb} | 2,06 |

Tabla 6.3: Condiciones operativas seleccionadas para el caso base de simulación.

Las Figuras 6.8 a 6.11 muestran los principales resultados de la simulación del proceso. Se incluyen barras en las abscisas de los gráficos de los equipos con inyecciones laterales para diferenciar las zonas inertes de las zonas con reacción. La Fig. 6.8 exhibe los perfiles axiales correspondientes a la conversión de etanol en el RPP junto con la conversión de monóxido de carbono en el RM. Por otro lado, la Fig. 6.9 presenta la evolución axial de la distribución de productos del RPP y el RM, dispuestos en serie. La Fig. 6.10 reporta los perfiles axiales de temperatura en el RIC y el RPP y, por último, la Fig. 6.11 presenta la evolución de los caudales de los diferentes combustibles en los mismos equipos.

En la Figura 6.8 se puede apreciar que la conversión de etanol de salida es completa en el RPP. Se distingue una primera zona en la cual la reacción es más lenta debido a que esta se lleva a cabo consumiendo únicamente el calor sensible disponible (no consume calor de combustión). Luego de los primeros 2 cm, se inyecta el 50% del combustible de esta unidad. La reacción de combustión de etanol libera una gran cantidad de calor que se transfiere al reformado provocando mayores velocidades de reacción de ESR. Este efecto se repite a los 7 cm de coordenada axial, en la que nuevamente se inicia la combustión luego de una zona de mezclado de combustible. Por último, a los 12 cm de coordenada axial se inicia la última zona de combustión, aunque este efecto no es aquí tan acentuado en el perfil de conversión de etanol debido a que su concentración se encuentra ya por debajo del 2% de su nivel inicial.

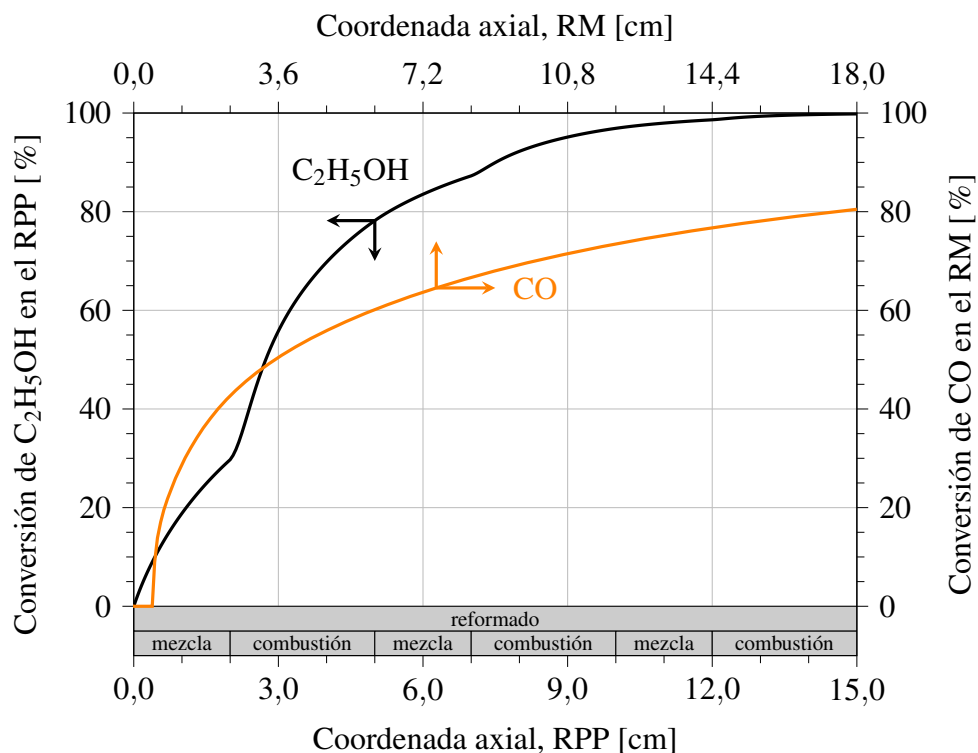


Figura 6.8: Perfiles axiales de conversión de etanol y monóxido de carbono en las unidades RPP y RM, respectivamente. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 6.3. En la zona inferior se detalla las diferentes secciones del RPP (reformado, inyección y mezcla de combustible, combustión).

En la Fig. 6.9 se aprecia que el efecto de las inyecciones laterales en el lado combustión también impacta en la distribución de productos en el RPP, verificándose un claro cambio en la pendiente de las evoluciones axiales de los productos. En el primer sector del reformado ($z_R \leq 2$ cm), donde la descomposición de etanol es más lenta, puede apreciarse que la producción de H_2 , CO y CH_4 comienzan en simultáneo, mientras que la generación de CO_2 muestra una demora. Este hecho se debe a que esta especie se produce por las reacciones de reformado de metano y de desplazamiento de gas de agua mientras que las restantes se forman directamente desde la descomposición de etanol. Por su parte, se ve el carácter intermediario del CH_4 el cual alcanza un máximo cerca de los 7 cm del reactor, comenzando a descender desde allí.

Por otro lado, en el RM se alcanza una conversión de salida de CO de 80,5% (Fig. 6.8), junto con un rendimiento a hidrógeno de 3,1 mol/mol (Fig. 6.9), muy similares al caso de estudio óptimo del capítulo anterior (81,0% y 3,2 mol/mol, respectivamente). Se aprecia que la conversión de CO en el RM comienza luego de 0,5 cm de zona inerte en el lado permeado (Fig. 6.8), debido a la necesidad de iniciar la reacción a menores temperaturas que las de salida del RPP. Tal como se detalló en el capítulo 5, la T_{RET} no puede superar los 550 °C para preservar la

6. Intensificación del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro

vida útil del catalizador de WGS. Con respecto a la permeación de hidrógeno en la membrana, los resultados obtenidos arrojan una recuperación del 60,9% del hidrógeno disponible. Esta recuperación podría incrementarse con un aumento en el área de la membrana o bien con un incremento de la fuerza impulsora (mayores presiones de operación/mayor caudal de gas de arrastre).

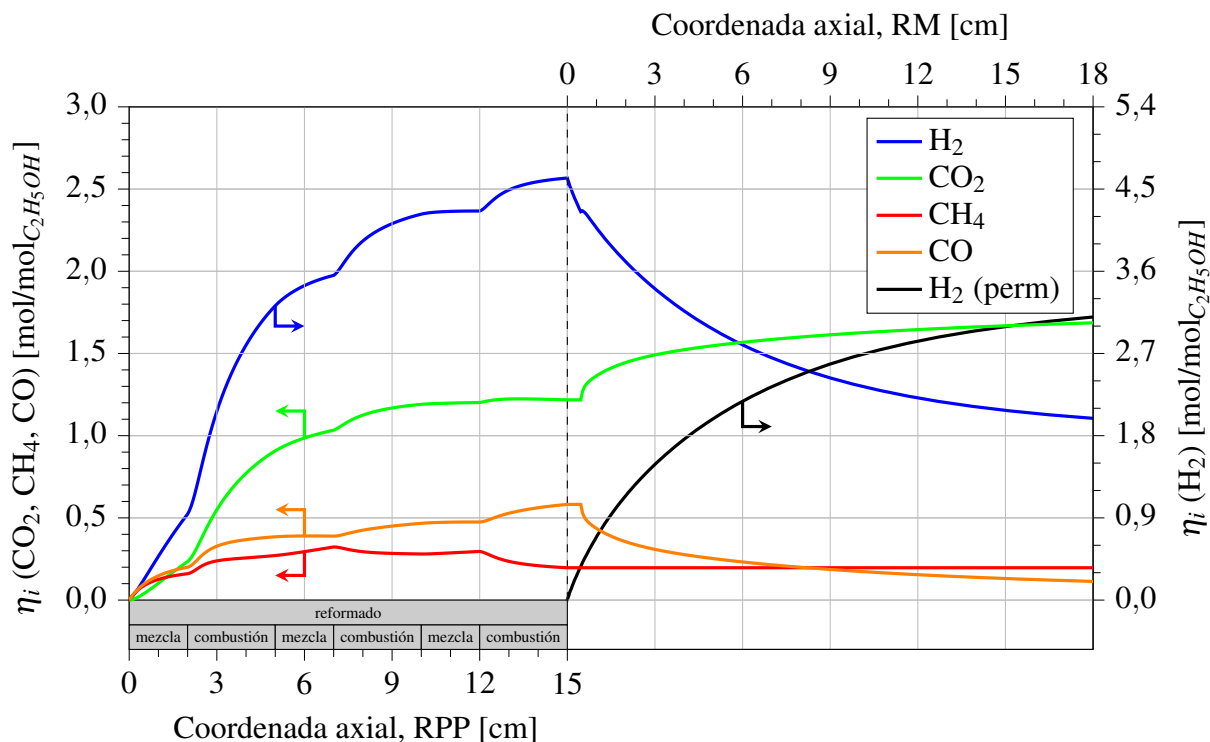


Figura 6.9: Perfiles axiales de rendimiento a productos en las unidades RPP y RM. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 6.3. En la zona inferior se detalla las diferentes secciones del RPP (reformado, inyección y mezcla de combustible, combustión).

Las Figuras 6.10 y 6.11 exhiben la integración energética lograda mediante el acoplamiento evaporación/sobrecalentamiento con la combustión en el RIC y reformado de la mezcla etanol-agua con la combustión en el RPP. La Figura 6.10 muestra los perfiles axiales de temperatura de las corrientes frías y calientes en el RIC (T_{lf} y T_{lc} , respectivamente) y a continuación las temperaturas alcanzadas en las secciones de reformado y combustión en el RPP (T_{ESR} y T_{EC}). Se incorporan además las temperaturas medias alcanzadas en la pared metálica de cada equipo (\bar{T}_w).

Por un lado, los niveles térmicos del evaporador/sobrecalentador RIC presentan dos grandes picos de temperatura de 830 y 820 °C en la pared metálica del equipo, tras la segunda y la tercera entrada de combustible, respectivamente. Estos máximos de temperatura son producto de la combustión de CO y de H₂, principalmente, mientras que la combustión de CH₄ presenta

tasas de conversión mucho más graduales y despreciables a baja temperatura (véase Fig. 6.11). De todas maneras, en ningún sector del equipo se alcanza el máximo de temperatura impuesto en 925 °C.

En lo que refiere al RPP, la magnitud de los picos de temperatura es mucho menor que los presentados en el RIC. La temperatura máxima de la unidad se verifica sobre el catalizador de combustión, luego de la tercera entrada de combustible, con un valor de 651 °C. El sector de combustión de este equipo no recibe alimentación ni de CO ni de H₂ debido a que estos compuestos logran conversión total en el RIC. Sin embargo, el CH₄ presenta una conversión de salida del 36,8 % en el RIC, quedando una gran cantidad de metano disponible como combustible para el RPP. De todas maneras, debido a la restricción impuesta de $T_{MAX} \leq 675$ °C para el RPP (Fig. 6.11), la conversión final de CH₄ alcanza un valor total de 92,3 %, desaprovechándose una pequeña parte del poder calorífico de este compuesto (~ 15 W).

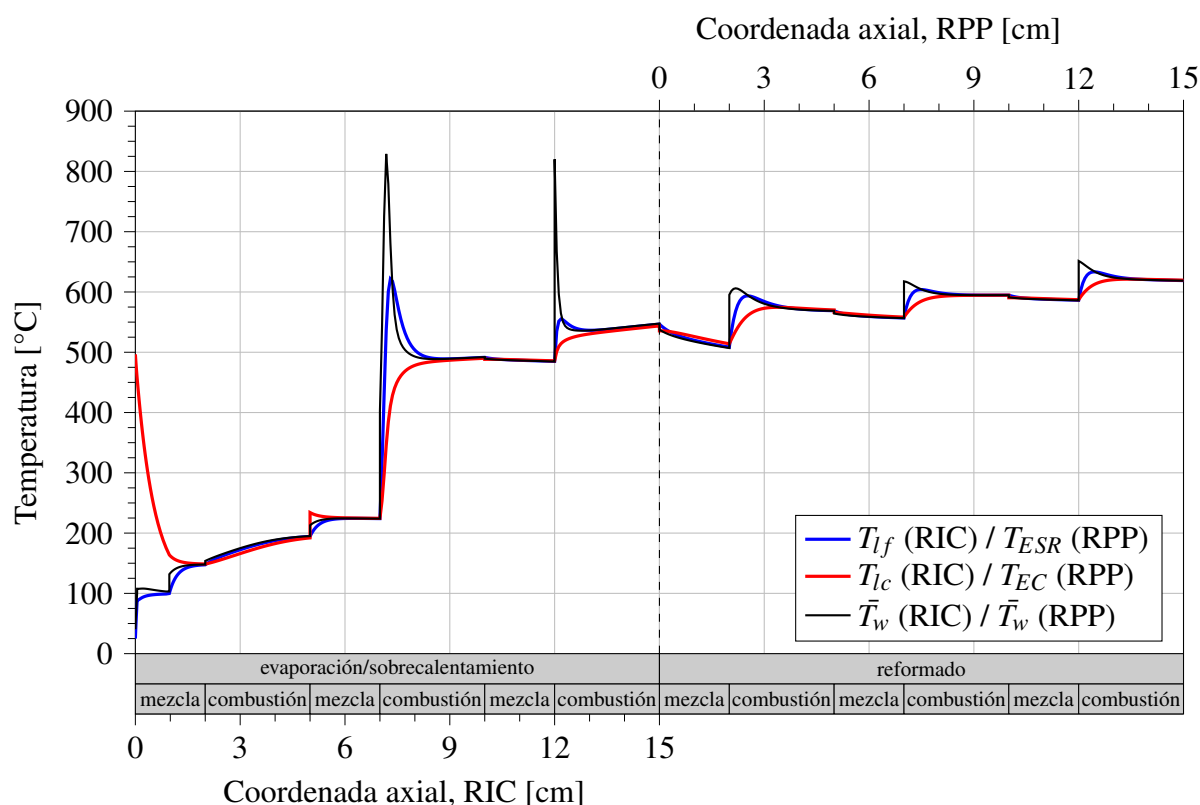


Figura 6.10: Perfiles axiales de temperatura en las unidades RIC y RPP. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 6.3. La distribución de combustibles está dividida en relación 12,5/75,0/12,5 % molar para el RIC y 50,0/25,0/25,0 % molar para el RPP. En la zona inferior se detalla las diferentes secciones del RIC (evaporación/sobrecalentamiento, inyección y mezcla de combustible, combustión) y del RPP (reformado, inyección y mezcla de combustible, combustión).

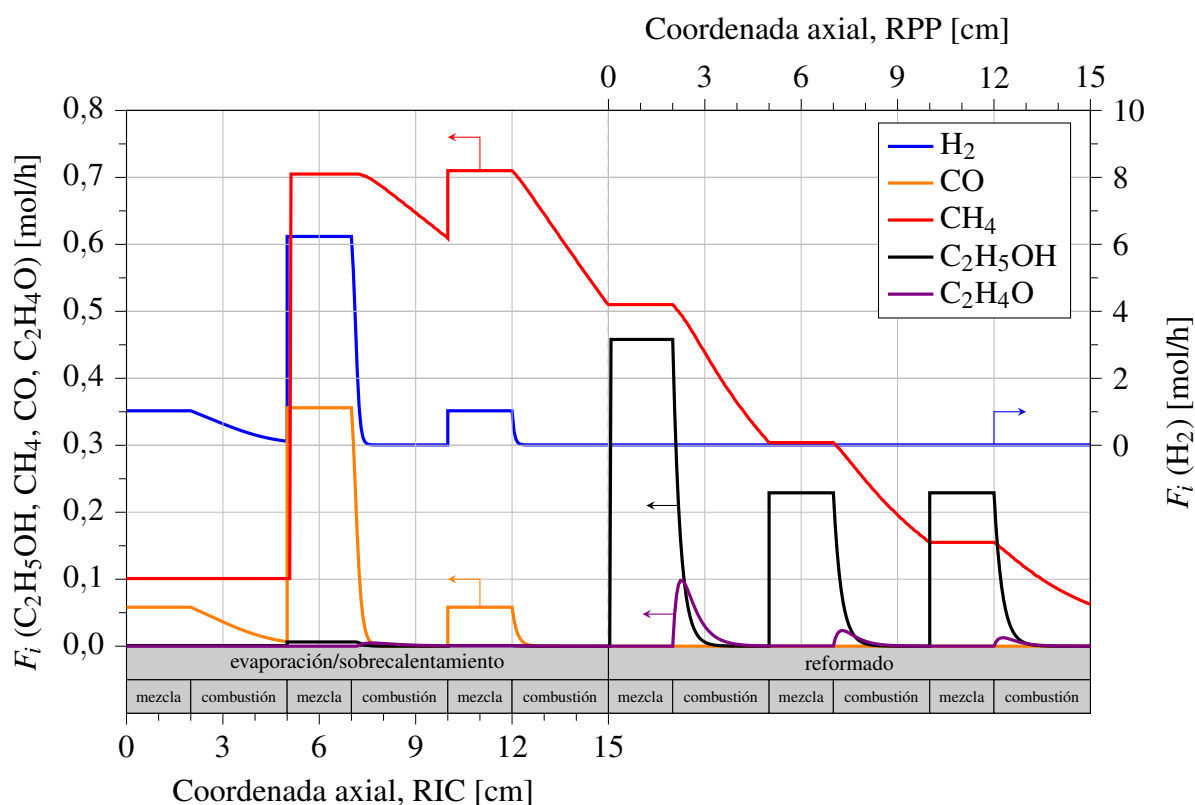


Figura 6.11: Perfiles axiales de flujo molar de combustible en las unidades RIC y RPP. Condiciones operativas según los valores reportados en la Tabla 6.3. La distribución de combustibles está dividida en relación 12,5/75,0/12,5% molar para el RIC y 50,0/25,0/25,0% molar para el RPP. En la zona inferior se detalla las diferentes secciones del RIC (evaporación/sobrecalentamiento, inyección y mezcla de combustible, combustión) y del RPP (reformado, inyección y mezcla de combustible, combustión).

| | | | |
|-----------------------|--------------|-----------------|---------|
| $X_{C_2H_5OH}^{RPP}$ | 100,0% | \dot{W}_{H_2} | 853,4 W |
| $\eta_{H_2}^{ESR}$ | 4,62 mol/mol | η_{th} | 35,4% |
| $\eta_{H_2}^{RM}$ | 3,10 mol/mol | Q_{lost} | 211,9 W |
| $\eta_{H_2}^{Global}$ | 2,53 mol/mol | R_{H_2} | 60,9% |
| C_2H_5OH extra | 22,3% | X_{CO}^{RM} | 80,5% |

Tabla 6.4: Principales resultados del caso base de simulación.

La Tabla 6.4 presenta los valores de los principales parámetros del caso base de simulación. En la Tabla se aprecia que el rendimiento a hidrógeno en la membrana ($\eta_{H_2}^{RM}$) y, por lo tanto, la producción de hidrógeno neta equivalente (\dot{W}_{H_2}) son menores que los obtenidos para el caso óptimo del capítulo anterior ($-3,1\%$ y $-3,0\%$, respectivamente). Sin embargo, las pérdidas de calor al medioambiente se redujeron $\sim 50\%$ y la cantidad de etanol extra en más de 6%,

indicando una mejora en la intensificación energética buscada. La eficiencia térmica final del proceso alcanzó un valor de 35,4%, lo que implica un leve aumento de 0,5% por encima del caso óptimo del capítulo 5.

Las próximas secciones exploran las condiciones operativas del proceso con el objetivo de incrementar aún más la eficiencia térmica juntamente con la producción de hidrógeno neta. Específicamente, se reportan estudios sobre la influencia de la temperatura de salida de la corriente de reformado del RPP y de la carga de la mezcla etanol/agua alimentada sobre el desempeño del proceso global. Además, se presentan estudios de las condiciones óptimas de operación de estas variables ($T_{\textcircled{3}}$ y $F_{\textcircled{1}}$) para diferentes demandas de producción neta de hidrógeno para ser alimentado a la celda de combustible (\dot{W}_{H_2}).

6.3.3. Influencia de la temperatura de reformado

El presente análisis expone los resultados de la influencia de la temperatura de salida del reactor sobre los principales parámetros del proceso. En el diseño propuesto, la temperatura de salida del reformado es controlada regulando la cantidad de etanol extra para la combustión. Los demás parámetros del sistema se mantuvieron según el caso base de simulación (véase Tabla 6.3). En el capítulo 5 se probó que mayores temperaturas en el reactor pueden conducir a mayores rendimientos a hidrógeno en el reformado. Para este diseño de proceso, el rango de variación de la temperatura de salida del RPP se encuentra restringido por el máximo permitido para los puntos calientes dentro de los equipos (675 °C para el RPP, 925 °C para las demás unidades). La Figura 6.12 muestra los valores de temperatura máxima alcanzada dentro del RPP, a medida que aumenta la $T_{\textcircled{3}}$. Además, a modo de referencia, se incluye el máximo valor de temperatura permitida en el reactor.

A partir de la Fig. 6.12 se encuentra que la temperatura máxima admisible como salida del RPP, $T_{\textcircled{3}}$, es 633,5 °C ya que mayores valores implican sobrepasar el límite impuesto en el RPP para la validez de la expresión cinética del reformado de etanol. En todo el rango de temperaturas estudiadas, la temperatura máxima alcanzada en los puntos calientes en el RIC se mantuvo por debajo de los 925 °C (resultados no presentados en las Figuras).

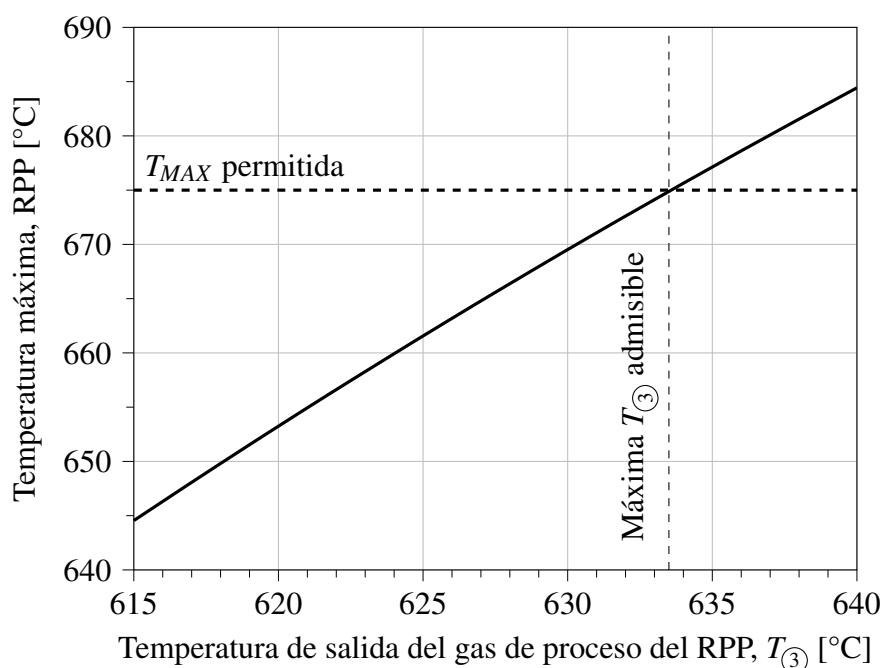


Figura 6.12: Influencia de la temperatura de salida del gas de proceso del RPP sobre la temperatura máxima alcanzada en el RPP. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 6.3.

La Fig. 6.13 complementa los resultados de este análisis con valores de eficiencia térmica y producción de hidrógeno. En este caso, se encuentran perfiles crecientes en todo el rango de temperatura estudiado, tanto para η_{th} como para \dot{W}_{H_2} . Esto se debe a que a mayores temperaturas las mejoras obtenidas por el desplazamiento del equilibrio químico en el RPP hacia rendimientos a hidrógeno más altos son significativamente mayores que el gasto requerido para elevar la temperatura. Considerando 633,5 °C como la máxima temperatura evaluable en este análisis (por encima de este valor se infringe la T_{MAX} permitida), de la Fig. 6.13 se concluye que el sistema puede alcanzar una producción neta de hidrógeno equivalente de 892 W, con una eficiencia térmica de 36,0%, valores superadores a los obtenidos en el caso óptimo del capítulo anterior (880,1 W y 34,9, respectivamente). Si bien la eficiencia del proceso tan solo mejoró un 1,1%, cabe indicar que el grado de integración de masa y energía del proceso es tal que cada punto porcentual aumentado podría ser realmente significativo.

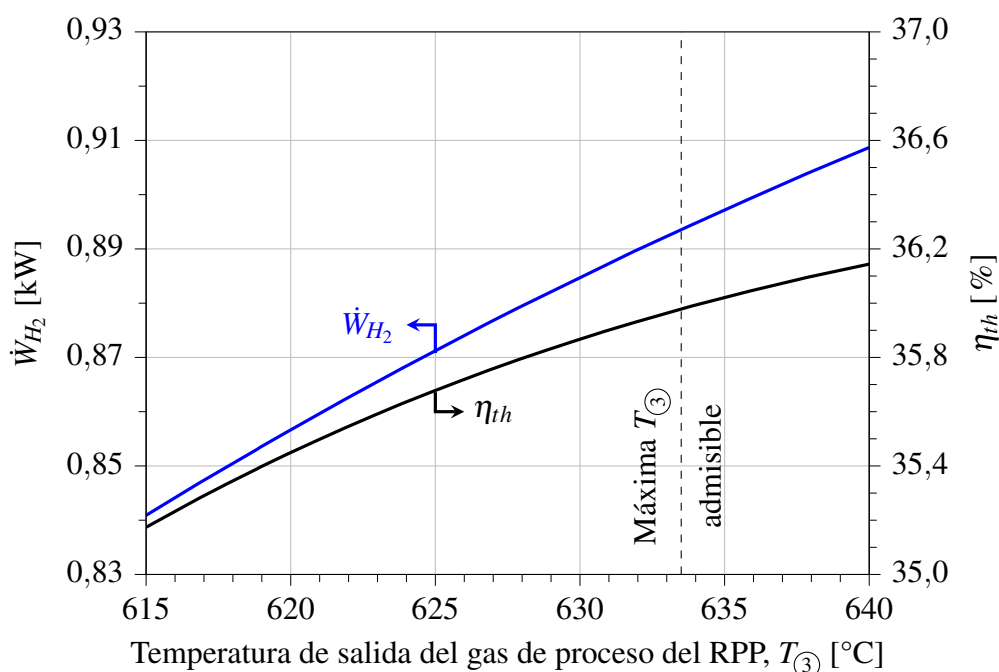


Figura 6.13: Influencia de la temperatura de salida del gas de proceso del reactor de placas paralelas sobre la eficiencia térmica y la producción de hidrógeno neta equivalente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 6.3.

6.3.4. Influencia de la carga de reformado

En el capítulo anterior se estudió la factibilidad de incrementar la carga de alimentación como un medio para obtener mejores producciones de hidrógeno admitiendo una leve caída en la eficiencia térmica del proceso. Las Figuras 6.14 a 6.17 muestran los resultados de la influencia de la variación de la carga en $\pm 30\%$ respecto al valor del caso base del diseño de proceso propuesto en este capítulo ($F_{\text{①}} = 28,7$ mol/h). Para este análisis, la temperatura de salida del RPP se mantuvo fija en su valor de caso base ($618,9$ °C).

La Fig. 6.14 presenta la temperatura máxima alcanzada en el catalizador de reformado del RPP, mientras que la Fig. 6.15 muestra la temperatura de entrada de la corriente de reformado al RPP y la cantidad de etanol extra requerido en la zona de combustión. Por otra parte, la Fig. 6.16 presenta la influencia de la carga de proceso en las conversiones de etanol en el RPP, de CO en el RM, y de CH_4 como combustible en RIC + RPP. Además, se informa el rendimiento a hidrógeno alcanzado por el sistema RPP + RM. Por último, la Fig. 6.17 exhibe resultados correspondientes a la eficiencia térmica y la producción neta de hidrógeno equivalente.

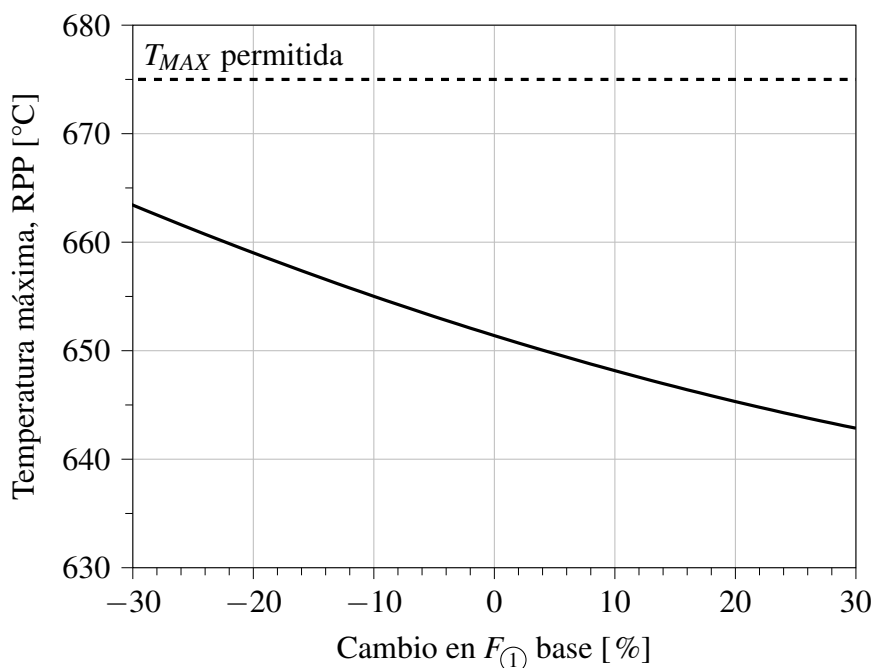


Figura 6.14: Influencia de la carga alimentada al proceso sobre la temperatura máxima alcanzada en el catalizador de reformado del RPP. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 6.3.

A partir de la Fig. 6.14 se ve que para las variaciones en la carga alimentada ensayadas no se viola la restricción impuesta de 675 °C para los puntos calientes en el catalizador de reformado del RPP. La T_{MAX} alcanzada presenta un perfil descendente al aumentar el caudal alimentado. Esto se debe a que se requieren menores cantidades de etanol extra en la combustión (Fig. 6.15), generando puntos calientes de menor magnitud. Es importante mencionar que en todo el rango estudiado la temperatura máxima obtenida en el RIC (valores no graficados) presenta una tendencia creciente con la carga, pero no supera los 845 °C, valor muy por debajo del límite impuesto de 925 °C. Dicho aumento en la T_{MAX} del RIC conduce a mayores temperaturas de salida de esta unidad, coincidentes con el aumento de temperatura de entrada al RPP (Fig. 6.15). Una mayor T_{ESR}^0 ($T_{②}$) genera un perfil más isotérmico del reactor (menor $\Delta T_{salida-entrada}$) requiriendo menores cantidades de etanol en la combustión. Adicionalmente, los menores tiempos de residencia (a mayores cargas) conducen a la disminución de la conversión de etanol en el RPP y de monóxido de carbono en el RM (Fig. 6.16) y, por lo tanto, a menores requerimientos de etanol extra (Fig. 6.15). Además, mayores caudales conducen a menores recuperaciones de hidrógeno por permeación en la membrana (fenómeno estudiado en el capítulo 5, véase Fig. 5.7). Esto conlleva a la existencia de una mayor cantidad de combustible disponible retornando por $F_{④}$ para su combustión tanto en el RIC como en el RPP y,

por lo tanto, a un menor requerimiento de C_2H_5OH extra.

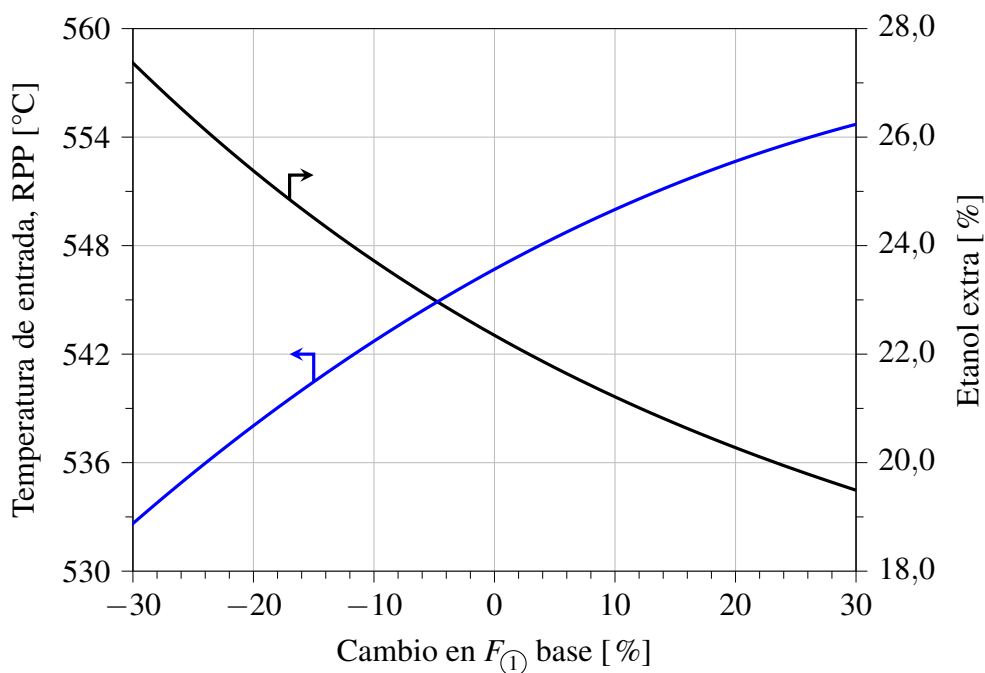


Figura 6.15: Influencia de la carga alimentada al proceso sobre la temperatura de entrada al RPP y sobre la carga de etanol combustible extra necesaria. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 6.3.

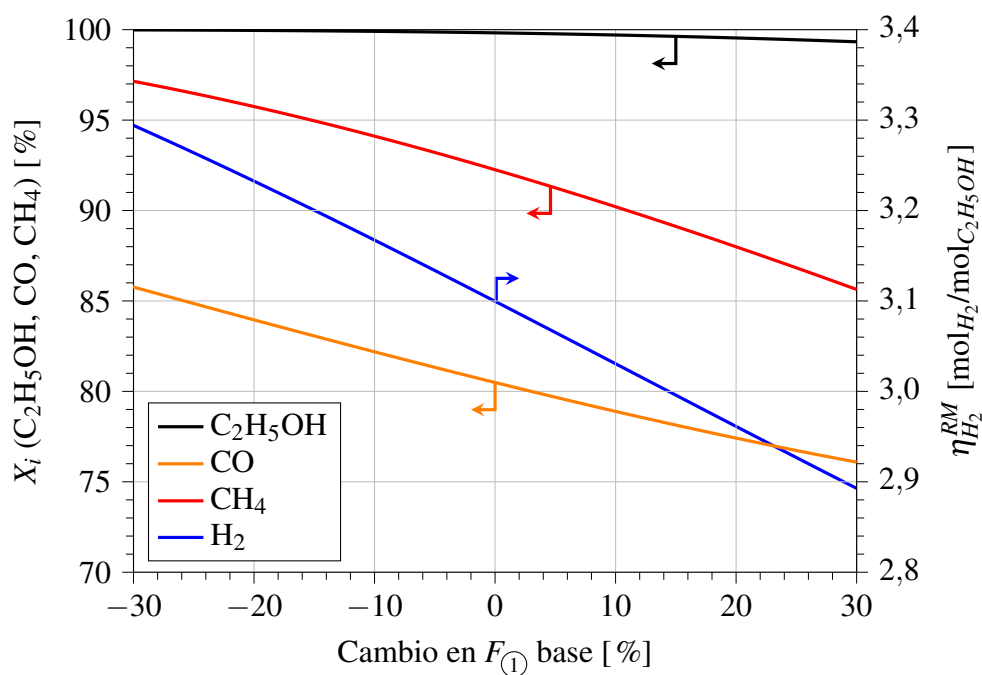


Figura 6.16: Influencia de la carga alimentada al proceso sobre la conversión de etanol en el RPP, de CO en el RM y de CH_4 en la combustión (RIC + RPP), y sobre el rendimiento a H_2 en el RM. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 6.3.

Si bien la conversión de etanol es completa tanto para el caso base como para cargas de alimentación inferiores debido al mayor tiempo de residencia (Fig. 6.16), caudales de reformado mayores conducen al sistema a operar con conversión de etanol por debajo del 100%. Debido a esto, si bien la descomposición de etanol fue modelada como una reacción irreversible, el sistema de reacciones del reformado de etanol se desvía en términos de acercamiento al equilibrio químico. De la misma manera, la conversión de CO en el RM disminuye en acuerdo con los menores tiempos de residencia asociados al aumento de la carga. Estos hechos impactan fuertemente en el rendimiento a hidrógeno en el RM, tal como se aprecia en la Fig. 6.16. Como consecuencia de este hecho, la eficiencia térmica del proceso cae fuertemente al aumentar la carga, como lo muestra la Fig. 6.17. De todas maneras, el caudal neto de hidrógeno ($F_{(12)}$) aumenta conforme lo hace la carga al proceso, pero de manera mucho menor. La Figura 6.16 presenta, además, la conversión de CH_4 como combustible del RIC/RPP. Se aprecia que el aumento de la carga conduce a una pérdida de conversión significativa, alcanzando tan solo un 86% para la máxima carga analizada, lo que equivale a una pérdida de poder calorífico de combustión de ~ 37 W.

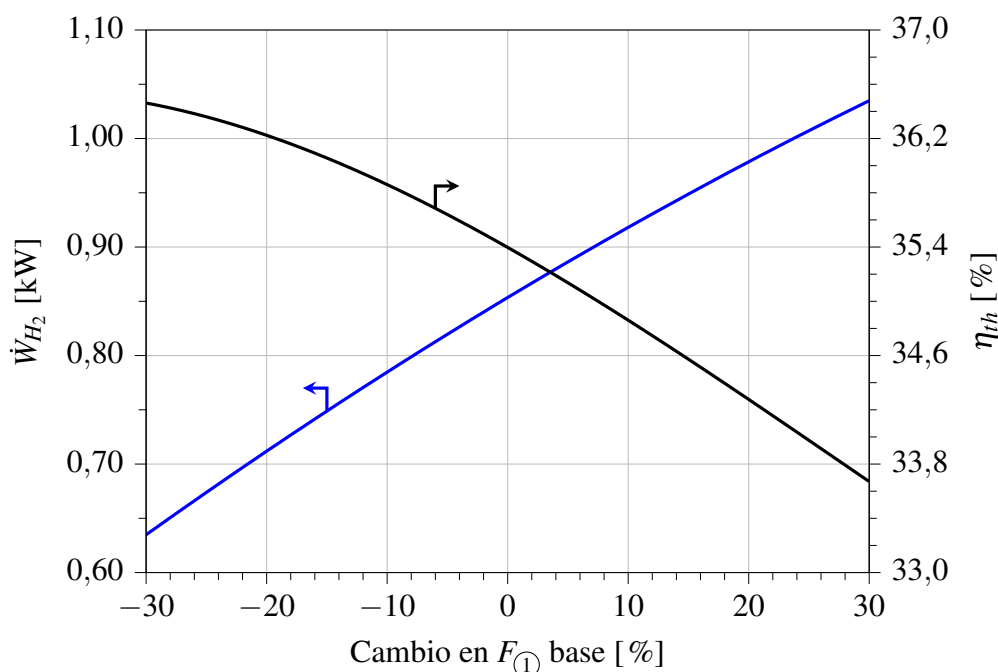


Figura 6.17: Influencia de la carga alimentada al proceso sobre la eficiencia térmica y la producción de hidrógeno neta equivalente. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 6.3.

6.3.5. Aumento de la demanda

En la sección 6.3.3 se demostró que un aumento en la temperatura de salida del RPP conduce a un aumento en la capacidad neta de producción de hidrógeno, en conjunto con un claro incremento en la eficiencia térmica del proceso. Sin embargo, dichos aumentos se encuentran limitados por el máximo de temperatura impuesto en el marco de esta investigación para la operación del catalizador de reformado del RPP (validez de la expresión cinética hallada en el capítulo 4). Además, en la sección 6.3.4 se demostró que un aumento en la carga conduce a la disminución de los puntos calientes observados en el RPP y a una caída en la eficiencia térmica del proceso.

En esta sección se presentan resultados de la simulación del proceso cuando ambas variables son modificadas en simultáneo (temperatura de salida del RPP y carga al proceso) con el fin de responder a un dado aumento en la producción de hidrógeno neta equivalente, operando en el máximo de eficiencia térmica. Para ello, se realizaron simulaciones del proceso en gPROMS en modo optimización, fijando diferentes valores para la producción neta de hidrógeno y buscando el máximo de eficiencia en cada caso.

Los resultados obtenidos en esta sección se reportan en las Figuras 6.18 a 6.20. La Figura 6.18 muestra los valores óptimos obtenidos de las variables controladas (carga al proceso y temperatura de salida del reactor) para conseguir la máxima eficiencia térmica bajo demandas crecientes de producción de hidrógeno equivalente, \dot{W}_{H_2} , partiendo del valor del caso base (0,85 kW). La máxima eficiencia térmica para cada punto operativo se presenta, a su vez, en la Fig. 6.19. Por último, la Fig. 6.20 expone el aumento en el requerimiento de la carga de alimentación (etanol/agua) respecto del caso base, para cada demanda de producción neta de hidrógeno, en términos porcentuales.

En la Fig. 6.18 se puede apreciar que tanto la temperatura de salida del RPP como la carga que debe alimentarse al proceso deben elevarse en simultáneo para satisfacer el aumento en la producción de H_2 requerida, operando con la máxima eficiencia térmica. Menores tiempos de residencia en el reactor, producto de mayores caudales alimentados conducen a menores conversiones de etanol, tal como se mostró en la Fig. 6.16. Para contrarrestar este efecto no deseado es necesario aumentar en simultáneo el nivel térmico del reactor.

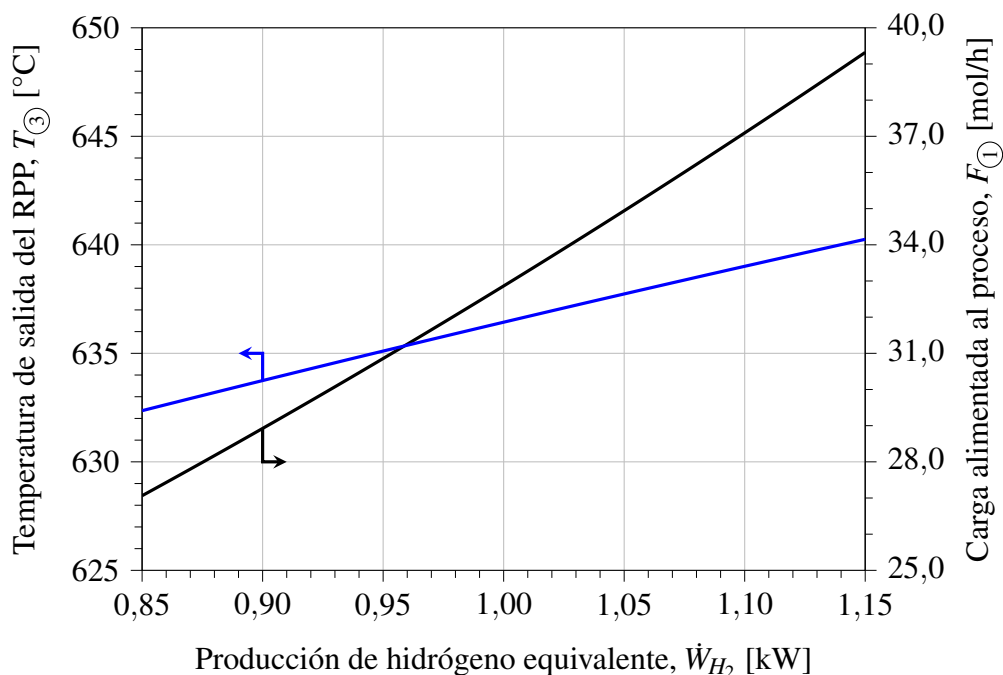


Figura 6.18: Condiciones de operación óptimas (carga alimentada al proceso y temperatura de salida del RPP) en función de la demanda de hidrógeno requerida. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 6.3.

En la sección 6.3.4 se expuso que η_{th} disminuye conforme aumenta la producción de H_2 debido a la caída en el rendimiento a hidrógeno por la operación a menores tiempos de residencia. Esta misma tendencia se encuentra también en este caso optimizado. Sin embargo, los valores de eficiencia hallados en este caso resultan mayores que los alcanzados en la sección 6.3.4 (Fig. 6.17), para una operación con el mismo \dot{W}_{H_2} . Esto se debe a que temperaturas mayores que la del caso base conducen a mayores conversiones de etanol y, por lo tanto, a mayores rendimientos a hidrógeno.

Además, tal como se expuso en la sección 6.3.3, la eficiencia térmica aumenta conforme lo hace la producción de hidrógeno. Sin embargo, a altos niveles térmicos, existe un límite impuesto por la magnitud de los picos de temperatura dentro de las unidades que impiden un mayor aumento de η_{th} .

En todos los casos bajo estudio, el optimizador condujo al sistema hacia la máxima temperatura posible en el catalizador de reformado del RPP (675 °C), la cual aparece como el cuello de botella que limita la mejora de la eficiencia térmica. Por su parte, la máxima temperatura en el RIC presenta una tendencia creciente que alcanza su máximo permitido para $\dot{W}_{H_2} \geq 1,15$ kW (no graficado).

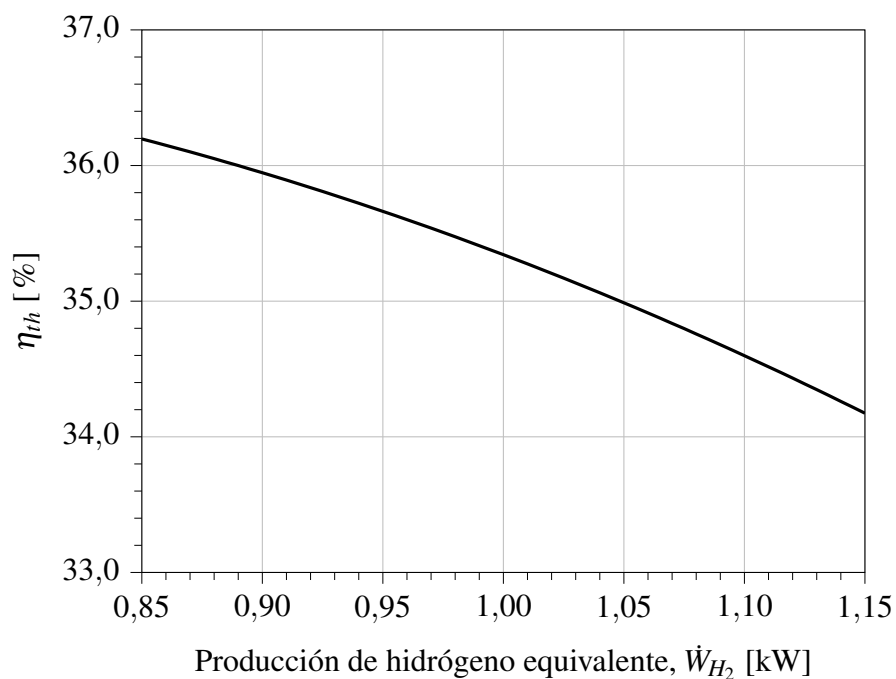


Figura 6.19: Máxima eficiencia térmica en función de la demanda de hidrógeno requerida. Caudal de alimentación y temperatura de salida en el reformador fijadas de acuerdo a lo expuesto en la Fig. 6.18. Las demás condiciones operativas mantienen los valores reportados en la Tabla 6.3.

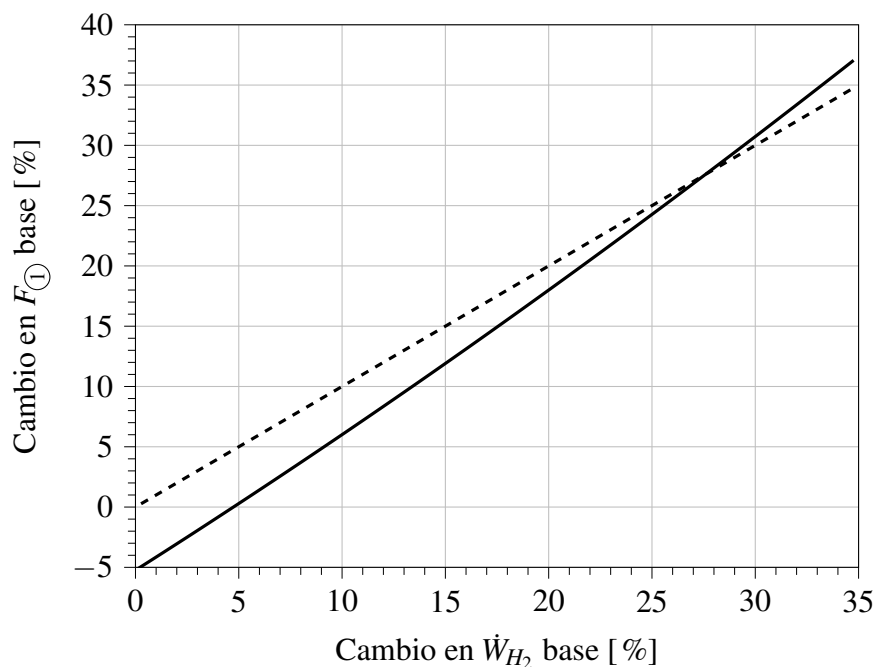


Figura 6.20: Pérdida de eficiencia térmica del proceso bajo diferentes niveles de producción de hidrógeno expresada en términos de cambio porcentual en el caudal de alimentación al reformador, con respecto al caso base.

Por último, la Fig. 6.20 presenta otra manera de apreciar la pérdida de eficiencia del sistema. Conforme aumenta la demanda de hidrógeno puede verse que el requerimiento de caudal de entrada se incrementa con una pendiente superior a la unidad debido a la caída de la eficiencia térmica, tal como se presentó en la Fig. 6.19. La línea discontinua en la Fig. 6.20 indica la identidad (es decir, para un cierto aumento porcentual de producción de hidrógeno se requiere el mismo aumento porcentual de caudal de entrada). Cabe destacar que para la producción de hidrógeno base ($\dot{W}_{H_2} = 853,4 \text{ W}$) la demanda de caudal de entrada al proceso es inferior al del caso base debido a que el presente análisis se trata de un estudio optimizado, con una temperatura de salida del RPP aproximadamente $13,5 \text{ }^\circ\text{C}$ por encima de la establecida como caso base de diseño.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se presentó el estudio de un proceso de producción de hidrógeno ultrapuro partir del reformado de etanol con vapor para la alimentación de celdas de combustible tipo PEM. Se retomó aquí el concepto de intensificación de procesos aplicado al acoplamiento térmico de reacciones en el reactor de placas paralelas en el cual se llevan a cabo las reacciones de reformado junto con la combustión catalítica de etanol. A su vez, el evaporador/sobrecalentador que acondiciona las corrientes de entrada al reactor de placas paralelas incorpora la combustión catalítica del combustible retenido en el reactor de membrana. El sector de purificación de hidrógeno se mantuvo con la misma configuración que fue reportada en el capítulo 5.

Tanto el reactor de placas paralelas como en el reactor evaporador/sobrecalentador estudiados en este capítulo incorporan alimentación distribuida de combustible a través de puertos de inyección laterales. Sin embargo, el problema de homogeneizar una corriente pequeña ingresando transversalmente a una corriente mucho mayor bajo condiciones de flujo laminar está lejos de ser trivial. Se presenta en este capítulo el estudio preliminar de cuatro diseños diferentes para los mezcladores de estas alimentaciones laterales. Estos procesos de mezclado fueron estudiados mediante simulaciones de mecánica de fluidos computacional (CFD). Entre los diferentes tipos de mezcladores estudiados, el de mejor desempeño resultó el que promueve cambios bruscos en la dirección del flujo (diseño D, cuñas alternadas). Se remarca la posibilidad de existencia de efectos de *bypass* en la zona cercana a las paredes del reactor por lo que es necesario estudiar en mayor detalle estas u otras alternativas de mezclado.

El caso base de simulación del proceso completo muestra buenos resultados en términos de producción de hidrógeno, eficiencia térmica e integración energética, encontrándose resultados superadores con respecto a los hallados para el diseño del capítulo 5 en su caso optimizado. La mayor problemática que presenta este nuevo diseño se centra en la magnitud de los picos de temperatura debidos a la alta velocidad de reacción de la combustión de hidrógeno en el reactor evaporador/sobrecalentador (véase Fig. 6.10).

A partir del caso base de simulación se presentaron dos análisis de sensibilidad analizando la influencia de la temperatura de salida del reactor RPP (a través del ingreso de etanol extra en las secciones de combustión), y del caudal de entrada de la mezcla etanol/agua de reformado. Se demostró que el aumento de ambas variables conduce a una mejora en la producción de hidrógeno. El aumento en la temperatura del reactor mejora incluso la eficiencia térmica del proceso ya que conduce a mejores rendimientos a hidrógeno en la reacción de reformado. Sin embargo, este aumento está limitado por las restricciones en el nivel térmico del equipo.

De acuerdo a los resultados de sensibilidad anteriores, se realizó un estudio de optimización de la eficiencia térmica para diferentes producciones de hidrógeno demandadas por la celda de combustible. En este caso se demostró que aumentando la temperatura del RPP y la carga de reformado de manera simultánea se consiguen eficiencias térmicas mayores que las obtenidas anteriormente y se probó que el sistema diseñado admite una demanda de hasta 1150 W sin superar los límites establecidos en las temperaturas máximas de los equipos.

Capítulo 7

Conclusiones generales

Cuanto más se acercaba a su sueño, más difíciles se tornaban las cosas. Ya no funcionaba aquello que el viejo rey había llamado “suerte del principiante”. Lo único que él sabía que funcionaba era la prueba de la persistencia y del coraje de quien busca su Leyenda Personal.

El Alquimista (1988), Paulo Coelho

7.1. Principales resultados

En esta Tesis Doctoral se presentó el estudio de la producción de hidrógeno para celdas de combustible tipo PEM a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Esta reacción se llevó a cabo en un reactor de placas paralelas integrado térmicamente con la combustión catalítica de etanol o, alternativamente, con una corriente de gases calientes. Además, el reactor de placas paralelas se analizó junto con su periferia con el fin de hallar la máxima eficiencia térmica posible. Los principales resultados y conclusiones de esta Tesis se resumen a continuación.

En los capítulos 2 y 3 se presentaron los resultados de la simulación de un reactor de placas paralelas diseñado con secciones alternadas de reformado de etanol con vapor de agua y combustión catalítica de etanol, para una producción de hidrógeno de 1 kW_{th} equivalente ($\sim 15 \text{ mol}_{H_2}/\text{h}$). Para esto se consideró que el reactor estaba cargado con catalizadores estructurados monolíticos de Pd/Al₂O₃, para llevar a cabo ambas reacciones. El capítulo 3, además, incorporó parte de la periferia del reactor mediante dos intercambiadores de calor para el precalentamiento de las corrientes desde los 100 °C hasta las condiciones de reacción. Por este motivo, en

ambos capítulos se busca como objetivo secundario que el $\Delta T_{salida-entrada}$ sea de al menos 100 °C para garantizar que cada una de las corrientes de salida pueda precalentarse a sí misma.

En el capítulo 2 se demuestra que el acoplamiento térmico de las reacciones de reformado y de combustión es posible y se predice un comportamiento satisfactorio del reactor en términos de rendimiento a hidrógeno y conversión de etanol. Se verifica que en este tipo de diseño el reactor se opera con generación de un punto caliente. Se observa que menores temperaturas de entrada conducen a picos de temperatura de menor magnitud. Sin embargo, este hecho impulsa menores rendimientos a hidrógeno.

Otra alternativa para disminuir la magnitud de los puntos calientes es la operación con menores concentraciones de etanol en la corriente de combustión. Esto debe ser complementado con mayores caudales de esta corriente, de modo tal de mantener la cantidad de calor provisto al reformado. Bajo esta metodología podría disminuirse significativamente la magnitud de los picos de temperatura, pero los caudales de aire requeridos podrían ser restrictivos operacionalmente.

El capítulo 3 continúa con el análisis de la integración energética del reactor de placas paralelas operando de manera autotérmica. Tanto el reactor como los intercambiadores de calor incorporados en este capítulo se modelaron con pérdidas de calor al medioambiente debido a que al tratarse de sistemas de pequeña escala los equipos presentan un gran área superficial externa con respecto a su volumen. Los resultados demuestran que la integración de los tres equipos es factible y que el sistema posee un comportamiento satisfactorio en términos de rendimiento a hidrógeno y acoplamiento térmico.

Se aprecia la necesidad de operar con mayor concentración del etanol combustible que en el caso adiabático para compensar las pérdidas de calor en los tres equipos, lo que conduce a la generación de puntos calientes de mayor magnitud dentro del reactor que los observados en el capítulo 2. Se demostró que seleccionando un espesor de aislación de 2 cm para el reactor las pérdidas de calor pueden alcanzar valores de entre un 32 y un 54% del calor generado por la combustión de etanol. Por otra parte, las corrientes calientes que abandonan los intercambiadores de calor llevan consigo aproximadamente un 25% del calor de combustión y podrían ser candidatas interesantes a ser usadas en posteriores recuperos de calor.

Con el fin de lograr evitar los aumentos en la magnitud de los picos de temperatura cumpliendo simultáneamente con el objetivo de producción de hidrógeno, se estudió un diseño en el cual la alimentación del etanol combustible está distribuida en diferentes posiciones de la

coordinada axial. Este diseño reduce significativamente la magnitud de los puntos calientes observados, manteniendo el desempeño del reactor en términos de producción de hidrógeno y acoplamiento térmico. Además, esta alternativa brinda la posibilidad de incrementar el nivel térmico del reactor sin sobrepasar el máximo impuesto, mejorando el rendimiento a hidrógeno al permitir que más etanol sea quemado en las secciones de combustión.

El capítulo 4 presentó estudios experimentales de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua en un catalizador monolítico comercial de Ni/Al₂O₃-CeO₂. Se estudió la actividad y selectividad del catalizador, demostrándose un buen desempeño en reacción y altos rendimientos a hidrógeno. Además, se probó la estabilidad a lo largo del tiempo en una operación de 24 horas de duración.

Una vez verificado el funcionamiento adecuado del sistema catalítico estructurado, se realizaron estudios tendientes al modelado y ajuste de una expresión cinética de la reacción de reformado para ser utilizada en los capítulos posteriores. Se realizaron ensayos en condiciones realistas de reacción ($P = 1,13 \text{ bar}_a$, $T = 550 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{STC} = 3$, sin dilución en inertes). Se operó un reactor de laboratorio con tiempos de residencia τ hasta $25 \text{ h}\cdot\text{g}/\text{Nm}^3$. Se propuso un esquema de reacciones para satisfacer las observaciones experimentales y se ajustaron parámetros cinéticos de expresiones de velocidad de reacción del tipo ley de la potencia. Mediante análisis termogravimétrico e imágenes TEM se probó que la tasa de deposición de carbono sobre el catalizador era despreciable, al menos bajo las condiciones de reacción implementadas.

En un reactor de lecho plano se ensayaron estructuras monolíticas de geometrías similares a las propuestas en las simulaciones de capítulos anteriores. Se verificó un adecuado comportamiento del monolito comercial basado en níquel para las reacciones tanto de reformado de etanol con vapor de agua como de combustión catalítica de etanol. Para la reacción de reformado se validó el esquema cinético ajustado mediante un modelo matemático del reactor de lecho plano. Los resultados muestran que el modelo provee una buena predicción de las observaciones experimentales.

El capítulo 5 presentó los resultados de la integración energética de un proceso de producción de hidrógeno ultrapuro para alimentación de celdas de combustible tipo PEM a partir de etanol. Se implementó aquí la expresión cinética obtenida en el capítulo 4 para la evaluación de la velocidad de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Se estudió el diseño de proceso propuesto modificando las variables operativas más importantes: carga alimentada, temperatura de las corrientes de ingreso al reactor de placas paralelas, y temperatura y caudal de

ingreso del vapor de agua empleado como gas de arrastre en el reactor de membrana. El sistema bajo estudio presentó un alto grado de integración energética y demostró ser robusto frente a cambios en el requerimiento del caudal de hidrógeno a alimentar a la celda de combustible.

Se concluye en este capítulo que altas temperaturas de salida del reactor reformador impactan favorablemente en la producción de hidrógeno. Sin embargo, si este nivel térmico se eleva mediante la utilización de combustible extra, la eficiencia térmica del proceso alcanza un máximo y luego cae de manera pronunciada. Con respecto a la operación del reactor de membrana se demostró que la utilización de bajos caudales de gas de arrastre favorecen el proceso global debido al gasto calórico que implica la evaporación y sobrecalentamiento del vapor de agua utilizado para este fin, admitiendo la pérdida de fuerza impulsora en el permeado. Por otra parte, la permeación puede ser elevada utilizando mayores temperaturas de entrada de este vapor.

Las variables operativas estudiadas de manera individual se implementaron en un modelo de optimización con el fin de buscar la máxima eficiencia térmica posible. De esta manera, se lograron resultados significativamente mejores que los obtenidos por la variación individual de cada variable.

En el capítulo 6 se propuso un segundo diseño del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro a partir de etanol, utilizando un sistema con mayor grado de intensificación que el presentado en el capítulo 5. Se incorporó el acoplamiento térmico de reacciones de reformado y combustión catalítica de etanol en el reactor de placas paralelas y se propuso la combustión catalítica del combustible retenido en el reactor de membrana para acondicionar las corrientes de entrada al reactor reformador. Se estudió aquí la sensibilidad de este nuevo diseño a ciertas variables operativas como la temperatura del reactor de reformado y la carga de proceso, y se exploraron las mejores condiciones para satisfacer diferentes demandas de hidrógeno ultrapuro exigidas por la celda de combustible.

Tanto el reactor de placas paralelas como el reactor evaporador/sobrecalentador estudiados en el capítulo 6 incorporaron la alimentación axial distribuida de combustible a través de puertos de inyección laterales. El proceso de mezclado entre estas alimentaciones laterales y la corriente principal de combustión fue estudiado mediante simulaciones de mecánica de fluidos computacional para diferentes diseños de mezcladores a ser implementados en los reactores. Se determinó que, entre los diseños propuestos, el mezclador con cuñas alternadas presenta una buena distribución de flujo en los canales posteriores al punto de inyección.

Con respecto a los resultados de la simulación del proceso, el sistema muestra buenos resultados en términos de producción de hidrógeno, eficiencia térmica e integración energética, encontrándose resultados superadores con respecto a los hallados para el diseño del capítulo 5 en su caso optimizado. La mayor problemática que presenta este nuevo diseño se centra en la magnitud de los picos de temperatura debidos a la alta velocidad de reacción de la combustión de hidrógeno en el reactor evaporador/sobrecalentador. Tanto el aumento de la carga de alimentación al proceso como la temperatura del reactor reformador condujeron a una mejora en la producción de hidrógeno. Además, el aumento en la temperatura del reactor mejora la eficiencia térmica del proceso ya que conduce a rendimientos a hidrógeno más altos en la reacción de reformado. Sin embargo, este aumento se encuentra limitado por las restricciones en el nivel térmico del equipo.

Mediante el estudio de optimización de la eficiencia térmica para diferentes producciones de hidrógeno demandadas por la celda de combustible se demostró que aumentando la temperatura del reactor reformador y la carga de reformado de manera simultánea se consiguen eficiencias térmicas mayores que las obtenidas debido a las variaciones individuales de estas variables. Se probó que el sistema diseñado admite una demanda de hasta 1150 W sin superar los límites establecidos en las temperaturas máximas de los equipos.

Finalmente, se puede concluir que esta Tesis Doctoral presentó un diseño factible para la producción de hidrógeno ultrapuro para la alimentación de celdas de combustible tipo PEM a partir de una materia prima renovable como es el etanol. Se cumplieron los objetivos planteados y se demostró que el proceso propuesto es robusto para soportar cambios en la demanda de producción de hidrógeno.

7.2. Trabajos a futuro

A partir de los resultados y conclusiones de esta Tesis Doctoral se pueden formular los trabajos futuros que se exponen a continuación:

Por un lado, el capítulo 2 se introduce con un estudio termodinámico de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. De este estudio se desprende la conclusión de que a diferentes grados de dilución de la mezcla reactiva (es decir, diferentes relaciones molares agua:etanol) el rendimiento de la reacción puede variar significativamente. Luego de haber diseñado un procesador de etanol completo resulta de interés evaluar su desempeño con diferentes

cantidades de agua en la alimentación a modo conseguir el mejor rendimiento del sistema.

Por otra parte, los equipos involucrados en el proceso de producción de hidrógeno (reactores de placas paralelas, reactores de membrana e intercambiadores de calor) fueron modelados bajo la hipótesis de evolución isobárica. Si bien esta suposición es frecuente para los equipos estructurados debido a su gran área frontal abierta, la incorporación de los términos de pérdida de carga arrojarían valores más certeros y permitirían incorporar los gastos de bombeo y compresión de las corrientes alimentadas.

Para conducir las tareas propuestas en los dos párrafos superiores, la cinética de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua debería ensayarse a diferentes valores de presión y relación STC con el fin de no extrapolar las predicciones provistas por las expresiones de velocidad de reacción. Además, una ampliación del rango de temperatura estudiado permitiría eliminar uno de los principales cuellos de botella del proceso intensificado del capítulo 6, permitiendo al sistema operar a mayores niveles térmicos con un consecuente aumento en la producción de hidrógeno.

El capítulo 3 presenta la alternativa de diseño del reactor de placas paralelas con distribución axial de la alimentación de combustible. Bajo este concepto, las diferentes inyecciones laterales se especificaron dividiendo el equipo en zonas catalíticas de la misma longitud. Si bien se planteó esta alternativa como un diseño básico, la exploración de diferentes posiciones axiales para dichas inyecciones podría conducir a un mejor desempeño del reactor.

La incorporación de la celda de combustible en el modelo del proceso completo brindaría la posibilidad de explorar otras alternativas de operación con mayor grado de integración energética, por ejemplo, utilizar el hidrógeno rechazado por el ánodo de la celda de y/o precalentar el aire alimentado al cátodo. Además, la evaporación y condensación del agua utilizada como gas de arrastre en el reactor de membrana presenta otro punto en el cual la integración energética conduciría a un mayor nivel de eficiencia térmica. Asimismo, el estudio de la dinámica del proceso completo podría conducir a resultados interesantes en términos de controlabilidad y velocidad de respuesta del sistema.

Por último, como se mencionó en el capítulo 5, el diseño del reactor de membrana (arreglo de tubos, diámetro de tubos, largo de la unidad) presenta otra alternativa de optimización del proceso. Este punto es importante sobre todo bajo la hipótesis de pérdidas de calor al medioambiente, ya que este equipo cuantifica pérdidas de calor moderadas/altas con respecto a las del reactor de placas paralelas o de los intercambiadores de calor.

7.3. Publicaciones extraídas de esta Tesis

Algunos de los resultados discutidos en esta Tesis Doctoral permitieron la publicación de los siguientes trabajos en revistas internacionales de divulgación científica indexadas:

- Izurieta, E. M., Borio, D. O., Pedernera, M. N., y López, E. (2017). Parallel plates reactor simulation: Ethanol steam reforming thermally coupled with ethanol combustion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(30):18794–18804.
- Izurieta, E. M., Adrover, M. E., Pedernera, M. N., y López, E. (2018). Ethanol processor design for hydrogen production. Kinetic analysis and process integration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(41):13615-13626.
- Izurieta, E. M., Pedernera, M. N., y López, E. (2019). Study of a thermally integrated parallel plates reactor for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 196:344-353.

Se destaca que una cuarta publicación adicional se encuentra en proceso de escritura. En esta se expone el análisis de los resultados reportados principalmente en el capítulo 6 del presente trabajo de Tesis Doctoral.

Por otra parte, se publicaron los siguientes trabajos en congresos científicos internacionales:

- Izurieta, E. M., Maidana, Y. P., Pedernera, M. N., y López, E. (2015). Obtención de hidrógeno por reformado de etanol con vapor en un catalizador monolítico comercial: Estudio experimental. *VIII Congreso de Catálisis del Mercosur*.
- Izurieta, E. M., Bruschi, Y. M., Borio, D. O., Pedernera, M. N., y López, E. (2015). Estudio teórico del acoplamiento térmico de reacciones de reformado y combustión de etanol en un reactor de placas paralelas: influencia de las condiciones operativas del sector de combustión. *VIII Congreso de Catálisis del Mercosur*.
- Izurieta, E. M., Borio, D. O., Pedernera, M. N., y López, E. (2016). Simulación de un reactor de placas paralelas: Reformado de etanol con vapor acoplado térmicamente con combustión de etanol. *VIII Congreso Iberoamericano de Catálisis*.

Los siguientes trabajos fueron publicados en congresos científicos nacionales:

- Izurieta, E. M., Maidana, Y. P., López, E., y Pedernera, M. N., (2015). Ensayo en reacción de un catalizador monolítico comercial para el reformado de etanol con vapor. *VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química*.

- Izurieta, E. M., Pedernera, M. N., y López, E. (2017). Análisis de la producción de hidrógeno a partir de etanol en un reactor catalítico autotérmico. *IX Congreso Argentino de Ingeniería Química*.
- Izurieta, E. M., Pedernera, M. N., y López, E. (2017). Reformado de etanol con vapor de agua en un catalizador monolítico comercial. Estudio cinético. *IX Congreso Argentino de Ingeniería Química*.
- Izurieta, E. M., Pedernera, M. N., y López, E. (2017). Integración energética de la producción de hidrógeno a partir de etanol en un reactor estructurado de placas paralelas. *XX Congreso Argentino de Catálisis*.

Apéndice A

Propiedades fisicoquímicas y coeficientes de transporte

A continuación se presentan las expresiones que fueron utilizadas para el cálculo de las propiedades fisicoquímicas y los coeficientes de transporte necesarios en los modelos matemáticos implementados durante la Tesis.

A.1. Ecuación de estado

Basado en las condiciones de temperatura y presión utilizadas durante la Tesis, se consideró apropiada la utilización del modelo de gases ideales, en la corriente j , en todos los casos en los que se trató con fases gaseosas.

$$\rho_j = \frac{P_j \cdot PM_j}{R \cdot T_j} \quad (\text{A.1})$$

Los capítulos 5 y 6 consideran el calentamiento y la evaporación de una mezcla de etanol y agua. Todas las propiedades tanto de la fase líquida, como del equilibrio líquido – vapor fueron calculadas mediante el *software* Multiflash (ICS, 2012), incorporado en el entorno de simulación de gPROMS. De esta manera, los coeficientes de actividad fueron corregidos mediante el modelo de Wilson para el cálculo de la energía libre de Gibbs de exceso (Wilson, 1964), el cual fue probado satisfactoriamente para el cálculo de las propiedades de mezclas agua–etanol (Voutsas *et al.*, 2011).

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = \sum_i n_i \cdot \ln \left(\frac{\sum_h G_{ih} \cdot n_h}{\sum_h n_h} \right) \quad (\text{A.2})$$

donde

$$G_{ih} = \frac{V_h^*}{V_i^*} \cdot \exp \left(-\frac{A_{ih}}{R \cdot T} \right) \quad (\text{A.3})$$

V_h^*/V_i^* es la relación de volúmenes molares de líquido saturado del par de especies $i - h$, evaluado a la temperatura de referencia de 298,15 K. Los parámetros de interacción binaria A_{ih} fueron provistos por la base de datos INFOBIPS, incorporada dentro del *software*.

A.2. Capacidad calorífica

La capacidad calorífica, $C_{P i,j}$ (en J/mol·K) de cada compuesto i en la corriente j , se expresa como un polinomio de la temperatura (en K). Los coeficientes utilizados fueron extraídos de la literatura (Yaws, 1999) y se reportan en la Tabla A.1.

$$C_{P i,j} = A_{i,j} + B_{i,j} \cdot T_j + C_{i,j} \cdot T_j^2 + D_{i,j} \cdot T_j^3 + E_{i,j} \cdot T_j^4 \quad (\text{A.4})$$

| Especie | A | B | C | D | E |
|----------------------------------|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| C ₂ H ₅ OH | 27,091 | 1,1055 · 10 ⁻¹ | 1,0957 · 10 ⁻⁴ | -1,5046 · 10 ⁻⁷ | 4,6601 · 10 ⁻¹¹ |
| H ₂ O | 33,933 | -8,4186 · 10 ⁻³ | 2,9906 · 10 ⁻⁵ | -1,7825 · 10 ⁻⁸ | 3,6934 · 10 ⁻¹² |
| H ₂ | 25,399 | 2,0178 · 10 ⁻² | -3,8549 · 10 ⁻⁵ | 3,1880 · 10 ⁻⁸ | -8,7585 · 10 ⁻¹² |
| CO ₂ | 27,437 | 4,2315 · 10 ⁻² | -1,9555 · 10 ⁻⁵ | 3,9968 · 10 ⁻⁹ | -2,9872 · 10 ⁻¹³ |
| CH ₄ | 34,942 | -3,9957 · 10 ⁻² | 1,9184 · 10 ⁻⁴ | -1,5303 · 10 ⁻⁷ | 3,9321 · 10 ⁻¹¹ |
| CO | 29,556 | -6,5807 · 10 ⁻³ | 2,0130 · 10 ⁻⁵ | -1,2227 · 10 ⁻⁸ | 2,2617 · 10 ⁻¹² |
| O ₂ | 29,526 | -8,8999 · 10 ⁻³ | 3,8083 · 10 ⁻⁵ | -3,2629 · 10 ⁻⁸ | 8,8607 · 10 ⁻¹² |
| N ₂ | 29,342 | -3,5395 · 10 ⁻³ | 1,0076 · 10 ⁻⁵ | -4,3116 · 10 ⁻⁹ | 2,5935 · 10 ⁻¹³ |
| C ₂ H ₄ O | 34,140 | 4,0020 · 10 ⁻² | 1,5634 · 10 ⁻⁴ | -1,6445 · 10 ⁻⁷ | 4,7248 · 10 ⁻¹¹ |

Tabla A.1: Parámetros para el cálculo de $C_{P i,j}$ (Yaws, 1999).

La capacidad calorífica media de la corriente j , $C_{P j}$, se calculó según el promedio molar de las capacidades caloríficas de los compuestos puros (Poling *et al.*, 2001).

$$C_{P j} = \sum_i (y_{i,j} \cdot C_{P i,j}) \quad (\text{A.5})$$

A.3. Variables de estado

Las propiedades de estado de los compuestos puros ($\hat{H}_{i,j}$, $\hat{S}_{i,j}$ y $\hat{G}_{i,j}$) fueron calculadas a partir de los valores de referencia a 25 °C y 1 bar, y el $C_{P i,j}$ (Yaws, 1999).

$$\hat{H}_{i,j} = \hat{H}_{i,j}^0 + \int_{298,15 \text{ K}}^{T_j} C_{P i,j} dT \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{S}_{i,j} = \hat{S}_{i,j}^0 + \int_{298,15 \text{ K}}^{T_j} C_{P i,j} \frac{dT}{T} - R \cdot \ln \left(\frac{P_j}{1 \text{ bar}} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$\hat{G}_{i,j} = \hat{H}_{i,j} - T \cdot \hat{S}_{i,j} \quad (\text{A.8})$$

| Espece | $\hat{H}_{i,j}^0$ [J/mol] | $\hat{S}_{i,j}^0$ [J/mol·K] |
|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| C ₂ H ₅ OH | -234810 | 282,59 |
| H ₂ O | -241800 | 188,72 |
| H ₂ | 0 | 130,57 |
| CO ₂ | -393510 | 213,69 |
| CH ₄ | -74850 | 186,27 |
| CO | -110540 | 197,54 |
| O ₂ | 0 | 205,04 |
| N ₂ | 0 | 191,50 |
| C ₂ H ₄ O | -166360 | 250,20 |

Tabla A.2: Parámetros para el cálculo de $\hat{H}_{i,j}$ y $\hat{S}_{i,j}$ (Yaws, 1999).

A partir de los valores de $\hat{H}_{i,j}$ y $\hat{S}_{i,j}$ para compuestos puros (Tabla A.2) en las condiciones de temperatura y presión de operación, los valores \hat{H}_j y \hat{S}_j de las corrientes se calculan a partir de reglas de mezclado para gases ideales (Elliott y Lira, 2012).

$$\hat{H}_j = \sum_i (y_{i,j} \cdot \hat{H}_{i,j}) \quad (\text{A.9})$$

$$\hat{S}_j = \sum_i (y_{i,j} \cdot \hat{S}_{i,j}) - R \cdot \sum_i (y_{i,j} \cdot \ln(y_{i,j})) \quad (\text{A.10})$$

$$\hat{G}_j = \hat{H}_j - T \cdot \hat{S}_j \quad (\text{A.11})$$

Para cada una de las reacciones k involucradas tanto en el reformado de etanol con vapor de agua como en la combustión de etanol, las entalpías, entropías y energías libres de reacción se calculan a partir de las expresiones siguientes en función de las variables individuales de cada compuesto puro y los coeficientes estequiométricos de cada reacción (Elliott y Lira, 2012):

$$\Delta H_{j,k} = \sum_i (v_{j,k} \cdot \hat{H}_{i,j}) \quad (\text{A.12})$$

$$\Delta S_{j,k} = \sum_i (v_{j,k} \cdot \hat{S}_{i,j}) \quad (\text{A.13})$$

$$\Delta G_{j,k} = \sum_i (v_{j,k} \cdot \hat{G}_{i,j}) \quad (\text{A.14})$$

A.4. Constantes de equilibrio

Algunas de las reacciones involucradas en el reformado de etanol con vapor de agua se encuentran fuertemente limitadas por el equilibrio químico. Las constantes de equilibrio involucradas se calculan como función de la temperatura a partir de los valores de ΔG para cada reacción en el estado de referencia (1 bar):

$$K_{eq\ k} = \exp\left(\frac{-\Delta G_k}{R \cdot T}\right) \quad (\text{A.15})$$

A.5. Conductividad térmica

La conductividad térmica, $\lambda_{i,j}$ (en W/m·K) de cada compuesto i en la corriente j , se expresa como polinomio de la temperatura (en K). Los coeficientes utilizados fueron extraídos de la literatura (Yaws, 1999) y se presentan en la Tabla A.3.

$$\lambda_{i,j} = A_{i,j} + B_{i,j} \cdot T_j + C_{i,j} \cdot T_j^2 \quad (\text{A.16})$$

| Especie | A | B | C |
|----------------------------------|----------|---------------------------|----------------------------|
| C ₂ H ₅ OH | -0,00556 | 4,3620 · 10 ⁻⁵ | 8,5033 · 10 ⁻⁸ |
| H ₂ O | 0,00053 | 4,7093 · 10 ⁻⁵ | 4,9551 · 10 ⁻⁸ |
| H ₂ | 0,03951 | 4,5918 · 10 ⁻⁴ | -6,4933 · 10 ⁻⁸ |
| CO ₂ | -0,01200 | 1,0208 · 10 ⁻⁴ | -2,2403 · 10 ⁻⁸ |
| CH ₄ | -0,00935 | 1,4028 · 10 ⁻⁴ | 3,3180 · 10 ⁻⁸ |
| CO | 0,00158 | 8,2511 · 10 ⁻⁵ | -1,9081 · 10 ⁻⁸ |
| O ₂ | 0,00121 | 8,6157 · 10 ⁻⁵ | -1,3346 · 10 ⁻⁸ |
| N ₂ | 0,00309 | 7,5930 · 10 ⁻⁵ | -1,1014 · 10 ⁻⁸ |
| C ₂ H ₄ O | -0,00181 | 2,1187 · 10 ⁻⁵ | 8,0192 · 10 ⁻⁸ |

Tabla A.3: Parámetros para el cálculo de $\lambda_{i,j}$ (Yaws, 1999).

La conductividad térmica media de la corriente j , λ_j , se calculó según la siguiente regla de mezclado que considera las conductividades de los compuestos puros (Poling *et al.*, 2001):

$$\lambda_j = \frac{\sum_i (y_{i,j} \cdot \sqrt{PM_{i,j}} \cdot \lambda_{i,j})}{\sum_i (y_{i,j} \cdot \sqrt{PM_{i,j}})} \quad (\text{A.17})$$

A.6. Viscosidad

La viscosidad, $\mu_{i,j}$ (en Pa·s) de cada compuesto i en la corriente j , se expresa como polinomio de la temperatura (en K). Los coeficientes utilizados fueron extraídos de la literatura (Yaws, 1999).

$$\mu_{i,j} = (A_{i,j} + B_{i,j} \cdot T_j + C_{i,j} \cdot T_j^2) \cdot 10^{-7} \quad (\text{A.18})$$

La viscosidad media de la corriente j , μ_j , se calculó según la expresión propuesta por Wilke (1950).

$$\mu_j = \frac{\sum_i (y_{i,j} \cdot \sqrt{PM_{i,j}} \cdot \mu_{i,j})}{\sum_i (y_{i,j} \cdot \sqrt{PM_{i,j}})} \quad (\text{A.19})$$

| Especie | A | B | C |
|----------------------------------|---------|---------------------------|----------------------------|
| C ₂ H ₅ OH | 1,499 | 3,0741 · 10 ⁻¹ | -4,4479 · 10 ⁻⁵ |
| H ₂ O | -36,826 | 4,2900 · 10 ⁻¹ | -1,6200 · 10 ⁻⁵ |
| H ₂ | 27,758 | 2,1200 · 10 ⁻¹ | -3,2800 · 10 ⁻⁵ |
| CO ₂ | 11,811 | 4,9838 · 10 ⁻¹ | -1,0851 · 10 ⁻⁴ |
| CH ₄ | 3,844 | 4,0112 · 10 ⁻¹ | -1,4303 · 10 ⁻⁴ |
| CO | 23,811 | 5,3944 · 10 ⁻¹ | -1,5411 · 10 ⁻⁴ |
| O ₂ | 44,224 | 5,6200 · 10 ⁻¹ | -1,1300 · 10 ⁻⁴ |
| N ₂ | 42,606 | 4,7500 · 10 ⁻¹ | -9,8800 · 10 ⁻⁵ |
| C ₂ H ₄ O | 0,069 | 3,0246 · 10 ⁻¹ | -4,2372 · 10 ⁻⁵ |

Tabla A.4: Parámetros para el cálculo de $\mu_{i,j}$ (Yaws, 1999).

A.7. Difusividad

La difusividad binaria entre los diferentes pares $i - h$ de compuestos de una corriente j en las condiciones de temperatura (K) y presión (bar) de operación se calculan según la siguiente expresión (Poling *et al.*, 2001):

$$D_{i-h,j} = \frac{1,43 \cdot 10^{-7} \cdot T_j^{1,45} \cdot \left(\frac{1}{PM_{i,j}} + \frac{1}{PM_{h,j}} \right)^{1/2}}{2 \cdot P_j \cdot \left((\sum v)_{i,j}^{1/3} + (\sum v)_{h,j}^{1/3} \right)^2} \quad (\text{A.20})$$

Los incrementos en los volúmenes difusionales, $(\sum v)$, se reportan en la Tabla A.5.

| Especie | Σv |
|----------------------------------|------------|
| C ₂ H ₅ OH | 50,36 |
| H ₂ O | 13,10 |
| H ₂ | 6,12 |
| CO ₂ | 29,90 |
| CH ₄ | 25,14 |
| CO | 18,00 |
| O ₂ | 16,30 |
| N ₂ | 18,50 |
| C ₂ H ₄ O | 46,40 |

Tabla A.5: Incrementos de los volúmenes difusionales, Σv (Poling *et al.*, 2001).

La difusividad de un componente i en la corriente j se calcula a partir de la relación siguiente (Poling *et al.*, 2001), la cual se deriva estrictamente para sistemas diluidos, pero es una buena aproximación para sistemas multicomponentes en general:

$$D_{i,j} = \sum_{\substack{i \\ i \neq h}} \left(\frac{y_{i,j}}{D_{i-h,j}} \right)^{-1} \quad (\text{A.21})$$

Por otra parte, la difusividad efectiva de una especie en un catalizador, D_e , se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{D_{i,j}} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (\text{A.22})$$

ε es la porosidad del catalizador, τ es la tortuosidad de los poros y D_K es la difusividad de Knudsen la cual, a su vez, se define según:

$$D_K = \frac{4}{3} \cdot R_0 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot PM}} \quad (\text{A.23})$$

donde R_0 es el radio medio de poro.

A.8. Coeficientes de transferencia de calor y masa

Los coeficientes de transferencia de calor y masa gas-sólido dentro de los canales del catalizador monolítico se definen a partir de los lineamientos reportados por Cybulski y Moulijn (1994) para monolitos de canales cuadrados y flujo completamente desarrollado.

$$Nu_j = 2,978 \cdot \left(1 + 0,095 \cdot Re_j \cdot Pr_j \cdot \frac{d_h}{LZ} \right)^{0,45} \quad (\text{A.24})$$

$$Sh_{i,j} = 2,978 \cdot \left(1 + 0,095 \cdot Re_j \cdot Sc_{i,j} \cdot \frac{d_h}{LZ} \right)^{0,45} \quad (\text{A.25})$$

donde los números de Nusselt, Nu , y de Sherwood, Sh , están definidos según:

$$Nu_j = \frac{h_j \cdot d_h}{\lambda_j} \quad (\text{A.26})$$

$$Sh_{i,j} = \frac{k_{g,j} \cdot d_h}{D_{i,j}} \quad (\text{A.27})$$

Además, las correlaciones utilizan los siguientes números adimensionales:

Número de Reynolds

$$Re_j = \frac{\rho_j \cdot u_j \cdot d_h}{\mu_j} \quad (\text{A.28})$$

Número de Prandtl

$$Pr_j = \frac{C_{P,j} \cdot \mu_j}{\lambda_j} \quad (\text{A.29})$$

Número de Schmidt

$$Sc_{i,j} = \frac{\mu_j}{\rho_j \cdot D_{i,j}} \quad (\text{A.30})$$

Apéndice B

Fotos y planos del reactor de lecho plano

A continuación se presentan como material adicional algunas fotografías y planos en detalle del reactor de lecho plano utilizado en el capítulo 4 para evaluar secciones monolíticas de geometría similar a las simuladas en los estudios del reactor de placas paralelas. Se evaluó el sistema catalítico tanto para la reacción de reformado de etanol con vapor de agua como la de combustión catalítica de etanol.

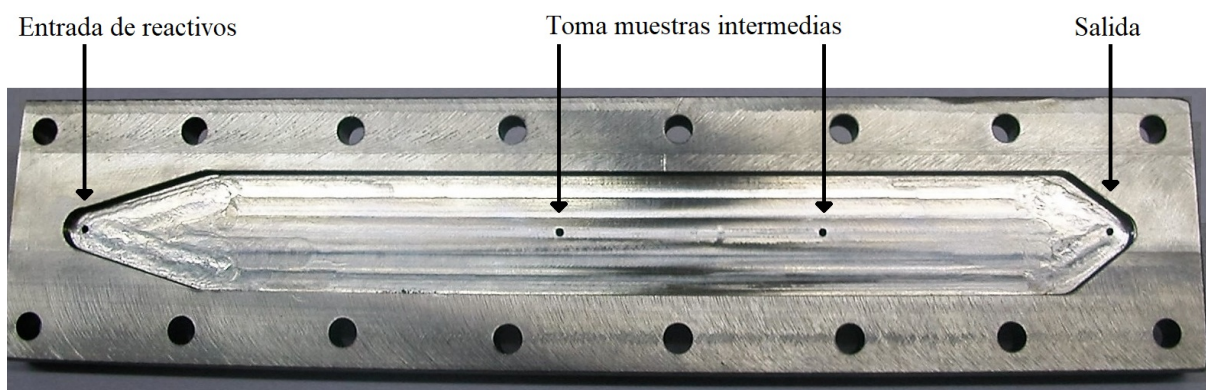


Figura B.1: Reactor de lecho plano utilizado en el capítulo 4: Base, vista interna. Plano en la Fig. B.5.

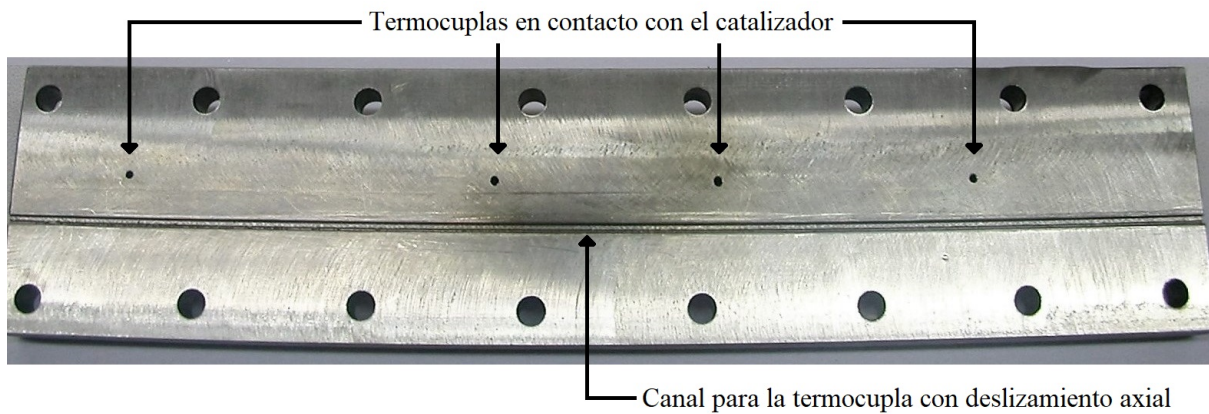


Figura B.2: Reactor de lecho plano utilizado en el capítulo 4: Tapa, vista interna. Plano en la Fig. B.6.

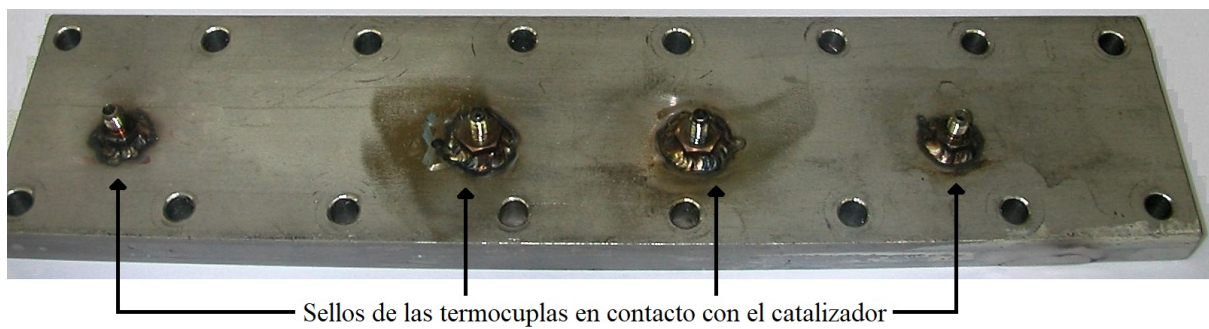


Figura B.3: Reactor de lecho plano utilizado en el capítulo 4: Tapa, vista externa.

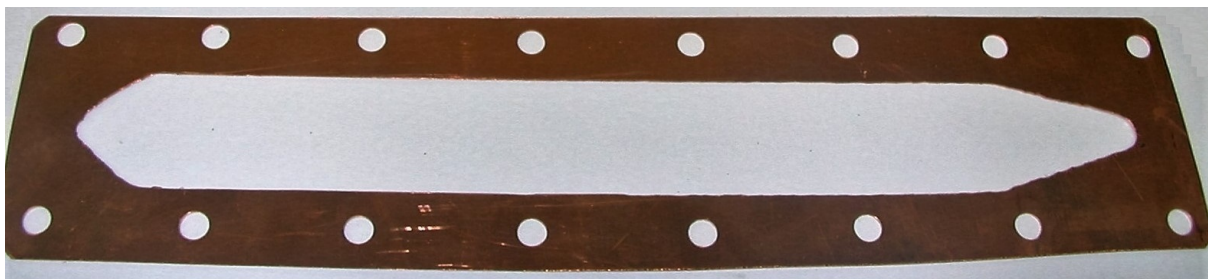


Figura B.4: Reactor de lecho plano utilizado en el capítulo 4: Junta de cobre (sello). Plano en la Fig. B.7.

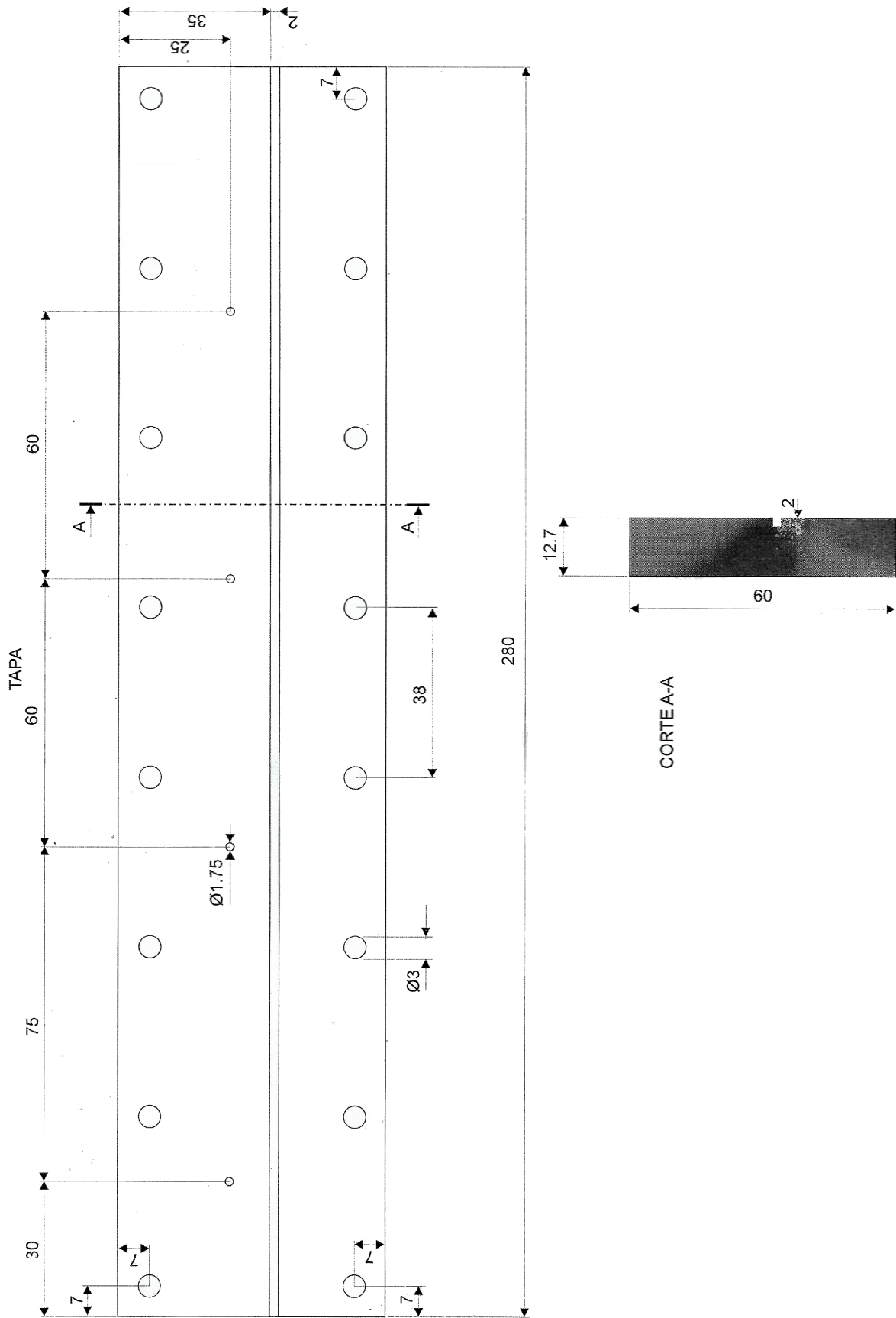


Figura B.6: Tapa del reactor de lecho plano.

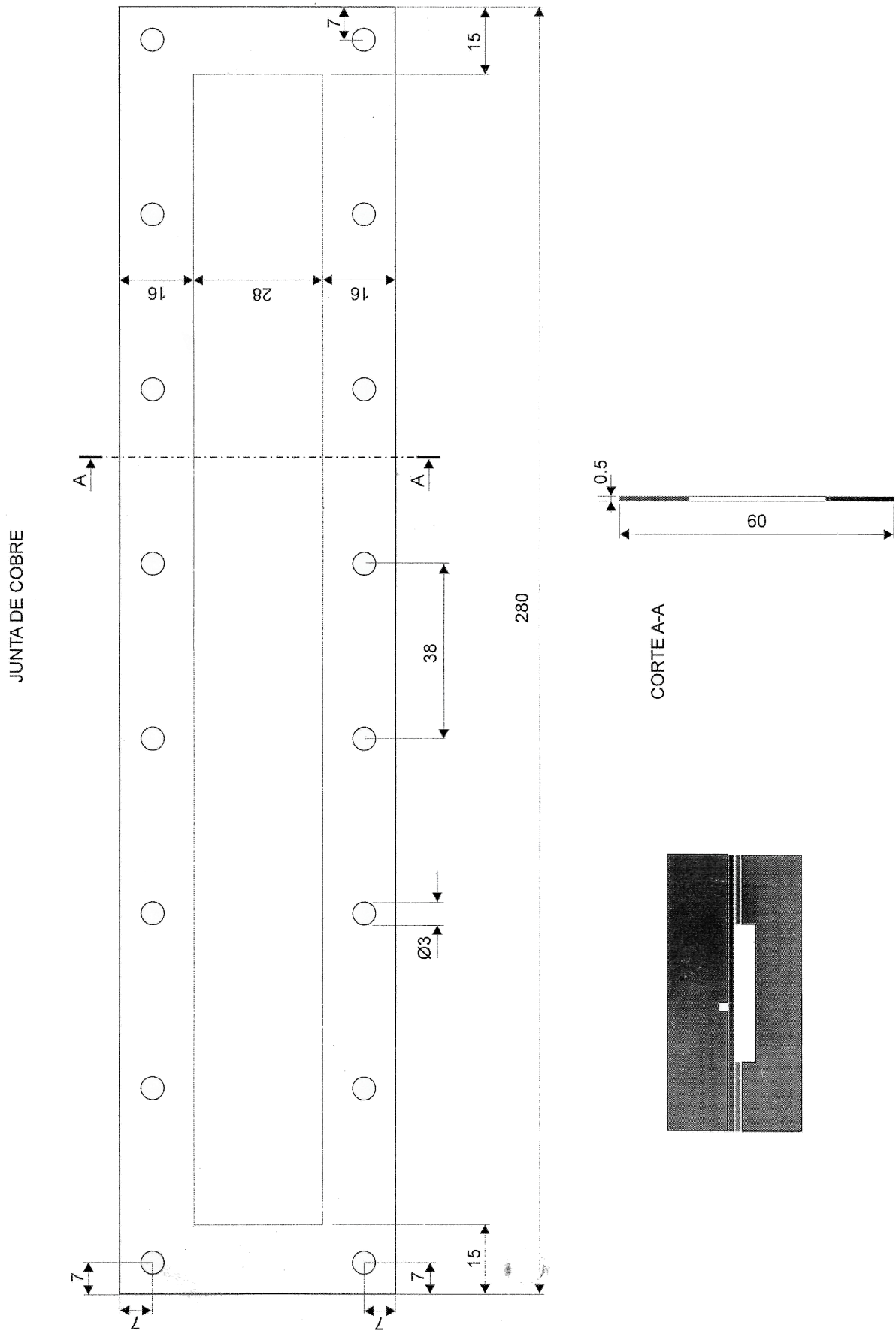


Figura B.7: Junta de cobre (sello) del reactor de lecho plano.

Nomenclatura

Variables (*letras latinas*)

| | | |
|-----------|---|---|
| A | Área externa de la capa aislante | m^2 |
| A_{TI} | Área transversal total de flujo en cada sección de un intercambiador de calor | m^2 |
| A_{TM} | Área transversal total de flujo en cada sección del reactor de membrana | m^2 |
| A_{TR} | Área transversal total de flujo en cada sección del reactor de placas paralelas | m^2 |
| A_{TWI} | Área transversal total de la pared metálica en un intercambiador de calor | m^2 |
| A_{TWR} | Área transversal total de la pared metálica del reactor de placas paralelas | m^2 |
| C | Concentración molar de una especie en la fase gaseosa | mol/m^3 |
| C_p | Capacidad calorífica media de una corriente | $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ |
| D | Difusividad de una especie en la fase gaseosa | m^2/s |
| d | Diámetro de un tubo del reactor de membrana | m |
| D_e | Difusividad efectiva de una especie dentro del catalizador | m^2/s |
| D_M | Diámetro de carcasa del reactor de membrana | m |
| E_a | Energía de activación de una reacción química | J/mol |
| E_{aM} | Energía de activación del proceso de permeación en el reactor de membrana | J/mol |
| F | Caudal molar | mol/s o mol/h |
| F^0 | Caudal molar de ingreso a un equipo | mol/s o mol/h |
| F^s | Caudal molar de salida de un equipo | mol/s o mol/h |

Nomenclatura

| | | |
|--------------|--|---|
| FR | Factor de respuesta de una especie en cromatografía gaseosa | - |
| g | Constante gravitatoria | m/s^2 |
| G^0 | Energía libre de Gibbs molar de una especie en condiciones estándar | J/mol |
| J_{H_2} | Flujo de permeación de hidrógeno en el reactor de membrana | $mol/(m^2 \cdot s)$ |
| K | Constante de equilibrio de adsorción de la reacción en el reactor de membrana | - |
| k | Constante cinética de una reacción química | $mol/(s \cdot m^2 \cdot bar^n)$ |
| k^0 | Constante preexponencial de una reacción química | $mol/(s \cdot m^2 \cdot bar^n)$ o $mol/(h \cdot g \cdot bar^n)$ |
| k_g | Coeficiente de transferencia de masa de una especie | m/s |
| K_{eq} | Constante de equilibrio de una reacción química | - |
| L | Longitud característica de una superficie | m |
| L_M | Largo del reactor de membrana | m |
| L_W | Espesor de la pared metálica del reactor de placas paralelas o de un intercambiador de calor | m |
| L_X | Ancho de un canal de monolito | m |
| L_Z | Largo del reactor de placas paralelas | m |
| L_I | Largo de un intercambiador de calor | m |
| LHV | Poder calorífico inferior | J/mol |
| \hat{G} | Energía libre de Gibbs molar específica | J/mol |
| G^E | Energía libre de Gibbs de exceso | J/mol |
| ΔH | Cambio de entalpía de una reacción en condiciones de operación | J/mol |
| ΔH^o | Cambio de entalpía de una reacción en condiciones estándar | J/mol |
| \hat{H} | Entalpía molar específica | J/mol |
| \hat{H}^0 | Entalpía molar específica de entrada en una corriente a un equipo | J/mol |

Nomenclatura

| | | |
|-------------|--|-------------------------------|
| \hat{H}^s | Entalpía molar específica de salida de una corriente a un equipo | J/mol |
| h | Coeficiente de transferencia de calor | W/m ² ·K |
| \dot{m} | Flujo másico específico | kg/(m ² ·s) |
| n | número de moles de una especie en el sistema | mol |
| n_C | Número de columnas de canales de monolito en cada sección del reactor de placas paralelas | - |
| n_F | Número de filas de canales de monolito en cada sección del reactor de placas paralelas | - |
| n_S | Número de secciones alternadas de monolito en el reactor de placas paralelas o en un intercambiador de calor | - |
| n_T | Número de canales totales de cada sección del reactor de placas paralelas | - |
| n_T | Número de tubos en el reactor de membrana | - |
| Nu | Número adimensional de Nusselt | - |
| P | Presión absoluta de operación | bar |
| p | presión parcial de una especie en fase gas | bar |
| P^{sat} | Presión de saturación de una especie | bar |
| Pe_c | Número adimensional de Peclet calórico | - |
| Pe_m | Número adimensional de Peclet másico | - |
| PM | Peso molecular | kg/mol |
| Pr | Número adimensional de Prandtl | - |
| \dot{Q} | Calor consumido o liberado por una reacción | W/m |
| Q_0 | Constante preexponencial del flujo de permeación de hidrógeno en el reactor de membrana | mol/(m·s·atm ^{0,5}) |
| q_w | Calor transportado a través de la pared metálica | W/m ² |

Nomenclatura

| | | |
|--------------------|--|-------------------------|
| $Q_{enfriamiento}$ | Calor intercambiado para refrigerar el gas de arrastre a la salida del reactor de membrana | W |
| $Q_{evaporación}$ | Calor intercambiado para acondicionar el gas de arrastre a la salida del reactor de membrana | W |
| Q_{lost} | Calor perdido al medioambiente en el equipo | W |
| q_{lost} | Calor perdido al medioambiente en cada posición axial | W |
| Q_{rec} | Calor recuperable por enfriamiento de las corrientes de salida del proceso | W |
| R | Constante universal de los gases | J/(mol·K) |
| r | Velocidad de reacción en el reactor de placas paralelas | mol/(m ² ·s) |
| R_0 | Radio de poro del catalizador | m |
| r_{CO} | Velocidad de reacción en el reactor de membrana | mol/(g·s) |
| R_{H_2} | Recuperación porcentual de hidrógeno por permeado en el reactor de membrana | % |
| Ra | Número adimensional de Rayleigh | - |
| Re | Número adimensional de Reynolds | - |
| \hat{S} | Entropía molar específica | J/mol·K |
| Sc | Número adimensional de Schmidt | J/mol·K |
| Sh | Número adimensional de Sherwood | J/mol·K |
| T | Temperatura de una corriente | K o °C |
| T^0 | Temperatura de entrada de una corriente a un equipo | K o °C |
| T^c | Temperatura del catalizador en el reactor de placas paralelas | K o °C |
| T^s | Temperatura de salida de una corriente de un equipo | K o °C |
| T^{ref} | Temperatura de referencia en una expresión cinética | K |
| T_w | Temperatura de la pared metálica | K o °C |

Nomenclatura

| | | |
|--|---|-----------------------------|
| T_{MAX} | Temperatura máxima alcanzada en un equipo | K o °C |
| \bar{T}_w | Temperatura media de la pared metálica en cada coordenada axial | K o °C |
| U_M | Coeficiente global de transferencia de calor en el reactor de membrana | W/m ² ·K |
| \dot{V}^0 | Flujo volumétrico gaseoso de entrada al reactor | mL/min o Nm ³ /h |
| \dot{W}_{H_2} | Potencia neta obtenible a partir de la corriente de hidrógeno generada | W o kW |
| w | Fracción másica de una especie en fase gas | - |
| w^0 | Fracción másica de entrada de una especie en una corriente a un equipo | - |
| w^c | Fracción másica de una especie en la superficie catalítica | - |
| w^s | Fracción másica de salida de una especie en una corriente a un equipo | - |
| W_{cat} | Masa de catalizador | g o mg |
| X^{Comb} | Conversión porcentual de un reactivo en la combustión | % |
| X^{RM} | Conversión porcentual de un reactivo en el reactor de membrana | % |
| X^{RPP} | Conversión porcentual de un reactivo en el reactor de placas paralelas | % |
| x_I | Coordenada transversal de la pared metálica del intercambiador de calor | m |
| x_R | Coordenada transversal de la pared metálica del reactor de placas paralelas | m |
| y | Fracción molar de una especie en fase gas | % |
| y^0 | Fracción molar de entrada de una especie en una corriente a un equipo | % |
| y^s | Fracción molar de salida una especie | % |
| z_I | Coordenada axial de cada intercambiador de calor | m o cm |
| z_M | Coordenada axial del reactor de membrana | m o cm |
| z_R | Coordenada axial del reactor de placas paralelas | m o cm |
| Variables (<i>letras griegas</i>) | | |
| α | Difusividad térmica | m ² /s |

Nomenclatura

| | | |
|-----------------|--|-------------|
| β | Coeficiente de expansión térmica | K^{-1} |
| δ | Espesor de pared de monolito cerámico | m |
| δ_M | Espesor de la capa de permeación de hidrógeno en el reactor de membrana | μm o m |
| η | Rendimiento a una especie con respecto a los moles de etanol alimentados al reformador | mol/mol |
| η^{ESR} | Rendimiento a hidrógeno producido en el reformado de etanol: moles de hidrógeno con respecto a los moles de etanol alimentados al reformador | mol/mol |
| η^{Global} | Rendimiento a hidrógeno en el proceso global: moles de hidrógeno a la salida del proceso con respecto a los moles totales de etanol alimentados al proceso | mol/mol |
| η^{RM} | Rendimiento a hidrógeno a la salida del reactor de membrana: moles de hidrógeno con respecto a los moles de etanol alimentados al reformador | mol/mol |
| η_{th} | Eficiencia térmica porcentual | % |
| λ | Conductividad térmica | W/m·K |
| μ | Potencial químico de una especie | J/mol |
| μ | Viscosidad dinámica | Pa·s |
| ν | Coeficiente estequiométrico | - |
| ν | Viscosidad cinemática | m^2/s |
| ρ | Densidad de la fase gaseosa | kg/m^3 |
| ρ_B | Densidad del lecho catalítico del reactor de membrana | kg/m^3 |
| ρ_c | Radio de curvatura de las esquinas de cada canal de monolito | kg/m^3 |
| σ_R^s | Perímetro total de intercambio de energía y masa entre las fases gas – catalizador del reactor de placas paralelas | m |
| σ_M^t | Perímetro total de permeación en el reactor de membrana | m |
| σ_I^w | Perímetro total de intercambio de energía entre las fases gas – pared metálica del intercambiador de calor | m |

Nomenclatura

| | | |
|---------------|---|---------------------|
| σ_R^w | Perímetro total de intercambio de energía entre los sólidos monolito – pared metálica del reactor de placas paralelas | m |
| τ | Tiempo de residencia | h·g/Nm ³ |
| ε | Espesor de capa aislante | m |
| ξ | Exceso de aire en la combustión | - |
| ζ | Grado de avance de una reacción | mol o mol/s |

Subíndices

- j* Secciones de cada equipo de los procesos estudiados (ESR: sección de reformado en el RPP, EC: sección de combustión en el RPP, HG: sección de gases calientes en el RPP, w: sección de pared metálica en el RPP o en los IC1/2/3, RET: sección de retenido en el RM, PER: sección de permeado en el RM, lc: lado caliente en los IC1/2/3, lf: lado frío en los IC1/2/3, vap: corriente de vapor en la CS, liq: corriente de líquido en la CS, Comb: sección de combustión en el RIC, ais: sección de aislante recubriendo cada equipo, atm: atmósfera externa al sistema).
- i* Especies de cada sección *j* (C₂H₅OH, H₂O, H₂, CO₂, CH₄, CO, O₂, N₂, C₂H₄O).
- k* Reacción de cada sección *j*.
- p* Número de corriente en los esquemas de proceso planteado (véanse Figuras 5.1 y 6.1).

Bibliografía

- Adrover, M. E. (2012). *Diseño y simulación de reactores de membrana para la obtención y purificación de gas de síntesis*. Ph.D. Thesis (Universidad Nacional del Sur, Argentina), Bahía Blanca.
- Adrover, M. E., Anzola, A. M., Schbib, N. S., Pedernera, M. N., y Borio, D. O. (2010). Effect of flow configuration on the behavior of a membrane reactor operating without sweep gas. *Catalysis Today*, 156(3-4):223–228.
- Adrover, M. E., Borio, D. O., y Pedernera, M. N. (2017). Comparison between WGS membrane reactors operating with and without sweep gas: Limiting conditions for co-current flow. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42:5139–5149.
- Adrover, M. E., López, E., Borio, D. O., y Pedernera, M. N. (2007). Heat effects in a membrane reactor for the water gas shift reaction. *Natural Gas Conversion VIII*, pp. 183–188.
- Aguirre, P. A., Baruj, A., Corti, H. R., Laborde, M. Á., Lombardo, E. A., y Meyer, G. (2009). El hidrógeno como combustible y vector energético: un proyecto de desarrollo tecnológico argentino. *Petrotecnia*, pp. 54–62.
- Alberton, A. L., Souza, M. M., y Schmal, M. (2007). Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 123:257–264.
- Anxionnaz, Z., Cabassud, M., Gourdon, C., y Tochon, P. (2008). Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47:2029–2050.
- Anzola, A. M. (2014). *Estudio de reacciones catalíticas para la producción de hidrógeno a partir de etanol*. Ph.D. Thesis (Universidad Nacional del Sur, Argentina), Bahía Blanca.
- Asensio, P. (2007). *Hidrógeno y pila de combustible*. FENERCOM.

- AZoM (2001). Stainless Steel - Grade 316. Technical report.
- Baldea, M. (2015). From process integration to process intensification. *Computers and Chemical Engineering*, 81:104–114.
- Barbieri, G., Brunetti, A., Granato, T., Bernardo, P., y Drioli, E. (2005). Engineering evaluations of a catalytic membrane reactor for the water gas shift reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:7676–7683.
- Barbieri, G., Marigliano, G., Perri, G., y Drioli, E. (2001). Conversion-temperature diagram for a palladium membrane reactor. Analysis of an endothermic reaction: Methane steam reforming. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(9):2017–2026.
- Barbir, F. (2005). PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, 78:661–669.
- Bergman, T. L., Lavine, A. S., Incropera, F. P., y Dewitt, D. P. (2011). *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons.
- Braga, L. B., Silveira, J. L., Da Silva, M. E., Tuna, C. E., Machin, E. B., y Pedroso, D. T. (2013). Hydrogen production by biogas steam reforming: A technical, economic and ecological analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28:166–173.
- Bruschi, Y. M. (2014). *Estudio de micro-reactores para la generación de gas de síntesis*. Ph.D. Thesis (Universidad Nacional del Sur, Argentina), Bahía Blanca.
- Bruschi, Y. M., López, E., Pedernera, M. N., y Borio, D. O. (2016). Coupling exothermic and endothermic reactions in an ethanol microreformer for H₂ production. *Chemical Engineering Journal*, 294:97–104.
- Bruschi, Y. M., López, E., Schbib, N. S., Pedernera, M. N., y Borio, D. O. (2012). Theoretical study of the ethanol steam reforming in a parallel channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:14887–14894.
- Cabassud, M. y Gourdon, C. (2010). Intensification of heat transfer in chemical reactors: Heat exchanger reactors. En Cybulski, A. y Moulijn, J. A., editores, *Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors: Improving the Efficiency for the Future*, capítulo 12, pp. 261–287. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

- Cai, W., Wang, F., van Veen, A. C., Descorme, C., Schuurman, Y., Shen, W., y Mirodatos, C. (2010). Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3):1152–1159.
- Campesi, M. A., Mariani, N. J., Bressa, S. P., Pramparo, M. C., Barbero, B. P., Cadús, L. E., Barreto, G. F., y Martínez, O. M. (2012). Kinetic study of the combustion of ethanol and ethyl acetate mixtures over a MnCu catalyst. *Fuel Processing Technology*, 103:84–90.
- Casanovas, A., Saint-Gerons, M., Griffon, F., y Llorca Piqué, J. (2008). Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:1827–1833.
- Chem-supply (2015). Ethanol safety data sheet. Technical Report October.
- Chen, X., Tadd, A. R., y Schwank, J. W. (2007). Carbon deposited on Ni/Ce-Zr-O isooctane autothermal reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, 251(2):374–387.
- Comas, J., Mariño, F. J., Laborde, M. Á., y Amadeo, N. E. (2004). Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 98:61–68.
- Contreras, J. L., Salmenes, J., Colín-Luna, J. A., Nuño, L., Quintana, B., Córdova, I., Zeifert, B., Tapia, C., y Fuentes, G. A. (2014). Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:18835–18853.
- Cornaglia, C. A., Adrover, M. E., Múnera Agudelo, J. F., Pedernera, M. N., Borio, D. O., y Lombardo, E. A. (2013). Production of ultrapure hydrogen in a Pd-Ag membrane reactor using noble metals supported on La-Si oxides. Heterogeneous modeling for the water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:10485–10493.
- Coronas, J. y Santamaría, J. (2004). State-of-the-art in zeolite membrane reactors. *Topics in Catalysis*, 29(1-2):29–44.
- Cybulski, A. y Moulijn, J. A. (1994). Monoliths in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 36(2):179–270.
- Cybulski, A. y Moulijn, J. A. (2006). *Structured Catalysts and Reactors*, volumen 2006. CRC Press. Taylor & Francis Group.

- Dautzenberg, F. M. y Mukherjee, M. (2001). Process intensification using multifunctional reactors. *Chemical Engineering Science*, 56:251–267.
- de Bokx, P. K., Kock, A. J., Boellaard, E., Klop, W., y Geus, J. W. (1985). The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. I. Thermodynamics. *Journal of Catalysis*, 96(2):454–467.
- Dimian, A. C. (2003). *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*. Elsevier, Amsterdam.
- Dodds, P. E., Staffell, I., Hawkes, A. D., Li, F., Grünewald, P., McDowall, W., y Ekins, P. (2015). Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40:2065–2083.
- Edlund, D. (2010). Hydrogen membrane technologies and application in fuel processing. En Liu, K., Song, C., y Subramani, V., editores, *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, capítulo 8. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- EG&G Technical Services (2002). Fuel Cell Handbook. Technical report, U.S. Department of Energy.
- Ehrfeld, W., Hessel, V., y Löwe, H. (2000). *Microrreactors: New technology for modern chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Elliott, J. R. y Lira, C. T. (2012). *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Prentice Hall, 2nd edición.
- Espinal, R., Anzola, A. M., Adrover, M. E., Roig, M., Chimentao, R., Medina, F., López, E., Borio, D. O., y Llorca Piqué, J. (2014). Durable ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor at moderate temperature over cobalt hydrotalcite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21):10902–10910.
- Ewan, B. C. y Allen, R. W. (2005). A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(8):809–819.
- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Prentice Hall, México, 4ta edición.

- Francesconi, J. A., Mussati, M. C., y Aguirre, P. A. (2007a). Analysis of design variables for water-gas-shift reactors by model-based optimization. *Journal of Power Sources*, 173:467–477.
- Francesconi, J. A., Mussati, M. C., Mato, R. O., y Aguirre, P. A. (2007b). Analysis of the energy efficiency of an integrated ethanol processor for PEM fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 167:151–161.
- Francesconi, J. A., Oliva, D. G., y Aguirre, P. A. (2017). Flexible heat exchanger network design of an ethanol processor for hydrogen production. A model-based multi-objective optimization approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(5):2736–2747.
- Frauhammer, J., Eigenberger, G., Hippel, L. V., y Arntz, D. (1999). A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions. *Chemical Engineering Science*, 54:3661–3670.
- Gallucci, F., Basile, A., y Hai, F. I. (2011). Introduction - A review of membrane reactors. En Basile, A. y Gallucci, F., editores, *Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection*, pp. 1–61. John Wiley & Sons, London.
- García, E. Y. y Laborde, M. Á. (1991). Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16(5):307–312.
- Gardemann, U., Steffen, M., y Heinzl, A. (2014). Design and demonstration of an ethanol fuel processor for HT-PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31):18135–18145.
- Ginsburg, J. M., Piña, J., El Solh, T., y De Lasa, H. I. (2005). Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: Thermodynamic and kinetic models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(14):4846–4854.
- Gómez Barrios, X. (2010). Producción de hidrógeno por vía biológica. En Laborde, M. Á. y Rubiera González, F., editores, *La Energía del Hidrógeno*, capítulo 3, pp. 23–32. Ediciones CYTED, Madrid.
- Gonzo, E. E. (1993). Criteria for estimation of transport effects in a network of heterogeneous catalytic reactions. *Latin American Applied Research*, 23(1):1–9.

- Gritsch, A. (2008). *Wärmeintegrierte Reaktorkonzepte für katalytische Hochtemperatur-Synthesen am Beispiel der dezentralen Dampfreformierung von Methan*. Ph.D. Thesis (Universität Stuttgart, Germany), Stuttgart.
- Groppi, G., Belloli, A., Tronconi, E., y Forzatti, P. (1995). A comparison of lumped and distributed models of monolith catalytic combustors. *Chemical Engineering Science*, 50(17):2705–2715.
- Gupta, R. B. (2008). *Hydrogen fuel. Production, transport, and storage*. CRC Press. Taylor & Francis Group.
- Haryanto, A., Fernando, S. D., Murali, N., y Adhikari, S. (2005). Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy and Fuels*, 19(11):2098–2106.
- Hayes, R. E. y Kolaczkowski, S. T. (1998). *Introduction to catalytic combustion*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- Hedayati, A., Le Corre, O., Lacarrière, B., y Llorca, J. (2015). Exergetic study of catalytic steam reforming of bio-ethanol over Pd-Rh/CeO₂ with hydrogen purification in a membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(8):3574–3581.
- Hedayati, A., Le Corre, O., Lacarrière, B., y Llorca, J. (2016). Experimental and exergy evaluation of ethanol catalytic steam reforming in a membrane reactor. *Catalysis Today*, 268:68–78.
- Hernández, L. y Kafarov, V. (2009). Use of bioethanol for sustainable electrical energy production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:7041–4050.
- Hou, K. y Hughes, R. (2001). The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 82(May 2000):311–328.
- ICS (2012). *User Guide for Multiflash Models and Physical Properties*. Infochem Computer Services Ltd., London.
- Instituto Argentino del Petroleo y del Gas (2017). *Energía, ambiente y mitigación de emisiones de CO₂*. Technical report.
- Irlandoust, S. y Anersson, B. (1988). Monolithic Catalysts for Nonautomobile Applications. *Catalysis Reviews*, 30(3):341–392.

- Iwasa, N. y Takezawa, N. (1991). Reforming of Ethanol-Dehydrogenation to Ethyl Acetate and Steam Reforming to Acetic Acid over Copper-Based Catalysts.pdf. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64:2619–2623.
- Jun, H. J., Park, M. J., Baek, S. C., Bae, J. W., Ha, K. S., y Jun, K. W. (2011). Kinetics modeling for the mixed reforming of methane over Ni-CeO₂/MgAl₂O₄ catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(1):9–17.
- Kapdan, I. K. y Kargi, F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38:569–582.
- Kolb, G. y Hessel, V. (2004). Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chemical Engineering Journal*, 98:1–38.
- Kolios, G., Frauhammer, J., y Eigenberger, G. (2002). Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions. *Chemical Engineering Science*, 57:1505–1510.
- Kolios, G., Gritsch, A., Morillo, A., Tuttlies, U., Bernnat, J., Opferkuch, F., y Eigenberger, G. (2007). Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70:16–30.
- Laborde, M. Á., Abello, M. C., Aguirre, P. A., Amadeo, N. E., Bussi, J., Corti, H. R., González Suarez, E., Gutiérrez-Ortiz, M. Á., Kafarov, V., y Rodrigues, A. E. (2006). *Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible*. Ediciones CYTED, Buenos Aires, Argentina.
- Laborde, M. Á. y Rubiera González, F. (2010). *La Energía del Hidrógeno*. Ediciones CYTED.
- Larminie, J. y Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. John Wiley & Sons, New York, 2nd edición.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 3rd edición.
- Llera, I., Mas, V., Bergamini, M. L., Laborde, M. Á., y Amadeo, N. E. (2012). Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study. *Chemical Engineering Science*, 71:356–366.
- Llorca Piqué, J. (2010). *El hidrógeno y nuestro futuro energético*. Ediciones UPC, Catalunya.

- Llorca Piqué, J., Casanovas, A., Trifonov, T., Rodríguez, Á., y Alcubilla, R. (2008). First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: A microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming. *Journal of Catalysis*, 255:228–233.
- López, E., Divins, N. J., Anzola, A. M., Schbib, N. S., Borio, D. O., y Llorca Piqué, J. (2013). Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:4418–4428.
- López, E., Gepert, V., Gritsch, A., Nieken, U., y Eigenberger, G. (2012). Ethanol steam reforming thermally coupled with fuel combustion in a parallel plate reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:4143–4151.
- López, E., Kolios, G., y Eigenberger, G. (2005). Structured folded-plate reactor for CO preferential oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:9659–9667.
- López, E., Kolios, G., y Eigenberger, G. (2007). Preferential oxidation of CO in a folded-plate reactor. *Chemical Engineering Science*, 62:5598–5601.
- Lutze, P., Gani, R., y Woodley, J. M. (2010). Process intensification: A perspective on process synthesis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(6):547–558.
- Manning, M. P., Garmirian, J. E., y Reid, R. C. (1982). Carbon Deposition Studies Using Nickel and Cobalt Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21(3):404–409.
- Manzolini, G. y Tosti, S. (2008). Hydrogen production from ethanol steam reforming: energy efficiency analysis of traditional and membrane processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:5571–5582.
- Mas, V., Bergamini, M. L., Baronetti, G., Amadeo, N. E., y Laborde, M. Á. (2008). A kinetic study of ethanol steam reforming using a nickel based catalyst. *Topics in Catalysis*, 51:39–48.
- Mas, V., Kipreos, R., Amadeo, N. E., y Laborde, M. Á. (2006). Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:21–28.

- Mbodji, M., Commenge, J. M., y Falk, L. (2014). Preliminary design and simulation of a microstructured reactor for production of synthesis gas by steam methane reforming. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(9):1728–1739.
- Mills, R. L. (2000). The hydrogen atom revisited. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25:1171–1183.
- Ministerio de Energía y Minería (2016). La energía en la Argentina. Technical report, Ministerio de Energía y Minería, Buenos Aires, Argentina.
- Momirlan, M. y Veziroglu, T. N. (2005). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(7):795–802.
- Moran, M. J., Shapiro, H. N., Boettner, D. D., y Bailet, M. B. (2010). *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 7th edición.
- Nedyalkova, R., Casanovas, A., Llorca Piqué, J., y Montané, D. (2009). Electrophoretic deposition of Co-Me/ZnO (Me = Mn,Fe) ethanol steam reforming catalysts on stainless steel plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(6):2591–2599.
- Ni, M., Leung, D. Y. C., y Leung, M. K. H. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:3238–3247.
- Oh, M. y Pantelides, C. C. (1996). A modelling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems. *Computers and Chemical Engineering*, 20(6-7):611–633.
- Patel, M., Jindal, T. K., y Pant, K. K. (2013). Kinetic study of steam reforming of ethanol on Ni-based ceria-zirconia catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(45):15763–15771.
- Pedernera, M. N., Piña, J., y Borio, D. O. (2007). Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming. *Chemical Engineering Journal*, 134:138–144.
- Peluso, M. A., Pronsato, E., Sambeth, J. E., Thomas, H. J., y Busca, G. (2008). Catalytic combustion of ethanol on pure and alumina supported K-Mn oxides: An IR and flow reactor study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78:73–79.

- Phillips, C. H., Lauschke, G., y Peerhossaini, H. (1997). Intensification of batch chemical processes by using integrated chemical reactor-heat exchangers. *Applied thermal engineering*, 17:809–824.
- Podolski, W. F. y Kim, Y. G. (1974). Modeling the water-gas shift reaction. *Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development*, 13(4):415–421.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., y O’Connell, J. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, 5th edición.
- Propato, T. S. y Verón, S. R. (2015). La matriz energética argentina y su impacto ambiental. *Ciencia Hoy*, 144:31–36.
- PSE (2004a). *gPROMS Advanced User Guide*. Process Systems Enterprise Ltd., London.
- PSE (2004b). *gPROMS Introductory User Guide*. Process Systems Enterprise Ltd., London.
- Ramshaw, C. (1995). The incentive for process intensification. En *1st International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*, Antwerp.
- Reay, D., Ramshaw, C., y Harvey, A. (2008). *Process Intensification. Engineering for Efficiency, Sustainability and Flexibility*. Elsevier, Amsterdam.
- Rodríguez, M. L., Ardisson, D. E., López, E., Pedernera, M. N., y Borio, D. O. (2011). Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:2690–2697.
- Rodríguez, M. L., Cadús, L. E., y Borio, D. O. (2018). Effect of heat losses on monolithic reactors for VOC abatement. *Chemical Engineering Journal*.
- Rodríguez, M. L., Pedernera, M. N., y Borio, D. O. (2012). Two dimensional modeling of a membrane reactor for ATR of methane. *Catalysis Today*, 193(1):137–144.
- Rostrup-Nielsen, J. R. (2000). New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, 63:159–164.
- Saber, M., Commenge, J. M., y Falk, L. (2010). Microreactor numbering-up in multi-scale networks for industrial-scale applications: Impact of flow maldistribution on the reactor performances. *Chemical Engineering Science*, 65(1):372–379.

- Sahoo, D. R., Vajpai, S., Patel, S., y Pant, K. K. (2007). Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 125:139–147.
- Salemme, L., Menna, L., y Simeone, M. (2010). Thermodynamic analysis of ethanol processors - PEM fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8):3480–3489.
- Santander, J. A., Tonetto, G. M., Pedernera, M. N., y López, E. (2017). Ni/CeO₂-MgO catalysts supported on stainless steel plates for ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42:9482–9492.
- Santilli, R. M. y Shillady, D. D. (1999). A new iso-chemical model of the hydrogen molecule. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24:943–956.
- Schönbein, C. F. (1839). On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14(85):43–45.
- Sharma, Y. C., Kumar, A., Prasad, R., y Upadhyay, S. N. (2017). Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74:89–103.
- Song, C. (2002). Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*, 77:17–49.
- Stankiewicz, A. I. y Moulijn, J. A. (2000). Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, pp. 22–34.
- Sundmacher, K., Kienle, A., y Seidel-Morgenstern, A. (2005). *Integrated Chemical Processes. Synthesis, Operation, Analysis, and Control*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Uriz Doray, I., Arzamendi, G., Diéguez, P. M., Echave, F. J., Sanz, O., Montes, M., Gandía, L. M., Edashige, Y., Sanz, O., Montes, M., y Gandía, L. M. (2014). CFD analysis of the effects of the flow distribution and heat losses on the steam reforming of methanol in catalytic (Pd/ZnO) microreactors. *Chemical Engineering Journal*, 238:37–44.
- Utikar, R. P. y Ranade, V. V. (2017). Intensifying multiphase reactions and reactors. Strategies and examples. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(5):3607–3622.

- Vaidya, P. D. y Rodrigues, A. E. (2006). Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 117(1):39–49.
- Valdez-Vazquez, I., Ríos-Leal, E., Esparza-García, F., Cecchi, F., y Poggi-Varaldo, H. M. (2005). Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production from organic waste: Mesophilic versus thermophilic regime. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13-14):1383–1391.
- Vasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P., y Dhingra, S. C. (1996). Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(I):13–18.
- Vijayaraghavan, K. y Soom, M. A. (2006). Trends in bio-hydrogen generation - A review. *Environmental Sciences*, 3(4):255–271.
- Viviente, J. L., Meléndez, J., Pacheco Tanaka, D. A., Gallucci, F., Spallina, V., Manzoloni, G., Foresti, S., Palma, V., Ruocco, C., y Roses, L. (2017). Advanced m-CHP fuel cell system based on a novel bio-ethanol fluidized bed membrane reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19):13970–13987.
- Voutsas, E. C., Pamouktis, C., Argyris, D., y Pappa, G. D. (2011). Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol-water system with emphasis to the azeotropic region. *Fluid Phase Equilibria*, 308(1-2):135–141.
- Wilke, C. R. (1950). A viscosity equation for gas mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 18(4):517–519.
- Wiloso, E. I., Heijungs, R., y De Snoo, G. R. (2012). LCA of second generation bioethanol: A review and some issues to be resolved for good LCA practice. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7):5295–5308.
- Wilson, G. M. (1964). A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2):127–130.
- Xu, J. y Froment, G. F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift .1. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, 35(1):88–96.
- Yaws, C. L. (1999). *Chemical properties handbook*. McGraw-Hill.

Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N., y Faruq, G. (2017). Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71:475–501.