

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de DOCTOR en el campo de
INGENIERÍA QUÍMICA

**Modelado, Síntesis y Optimización del
Proceso de Reformado de Bioetanol para la
Producción de Hidrógeno Grado PEM**

INGAR - Instituto de Desarrollo y Diseño

Javier Andrés Francesconi

Director: Dr. Pio A. Aguirre
Co-Director: Dr. Nicolás J. Scenna

Miembros del Jurado:
Dr. Miguel A. Laborde
Dr. Daniel O. Borio
Dr. Carlos A. Marozzi

A mis padres, Ángel y Ana

A mis hermanos, Diego y Hernán

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a los Dres. Pío A. Aguirre y Nicolás J. Scenna, por su inestimable tarea como directores de la presente Tesis; y aprovecho para manifestarles mi más sincero reconocimiento por sus cualidades académicas y humanas mostradas durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Miguel C. Mussati por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo doctoral.

Al Ing. Roberto Mato por su predisposición a escuchar mis consultas y por su valioso asesoramiento en los temas relacionados con la presente Tesis.

Quisiera extender mi gratitud a mis compañeros de INGAR; Susana, Lorena, Gabriela, Mauren, Marian, Noelia, Karina, Diego, Sergio y Javier, por su apoyo y colaboración y, sobre todo, por su amistad de todos los días.

A la Dra. Sonia Benz y el Dr. Alejandro Santa Cruz quienes fueron mis guías e inspiración durante mis primeros pasos dentro de la actividad académica y científica.

A mi Familia un agradecimiento muy especial por su apoyo constante e incondicional, el cual resultó decisivo para que esta importante etapa de mi vida esté llegando a buen término. A Guadalupe por estar siempre a mi lado y tenerme tanta paciencia en la última etapa de la Tesis.

Finalmente, deseo agradecer al INGAR y a su personal, y al CONICET por el apoyo económico brindado como beca de estudios para la realización de esta tesis.

RESUMEN

Esta Tesis presenta resultados vinculados al análisis y diseño de un procesador de etanol para la producción de hidrógeno grado celda; es decir que cumpla con los requisitos de pureza necesarios para alimentar una celda de polímero sólido (PEMFC). El procesador considerado consiste de un reactor de reformado de etanol con vapor de agua, seguido de un tren de reactores catalíticos para la purificación de los gases; reactores *water-gas-shift* (WGS) y reactor de oxidación preferencial de monóxido de carbono (CO-PrOx). Se aborda el análisis e integración energética en pro de obtener la síntesis del proceso y por otra parte el diseño de los reactores catalíticos.

En el **Capítulo 1** se realiza una introducción a la tecnología de celdas de combustible y al procesador de etanol como fuente generadora de hidrógeno. Se describe la importancia de obtener hidrógeno a partir de una fuente renovable. Así como los beneficios y las tecnologías en desarrollo para alcanzar hidrógeno grado celda. Se presenta la estructura general de la Tesis, dejando establecidos los objetivos y la organización de la misma.

En el **Capítulo 2** se propone un esquema de procesador autónomo de etanol considerando los reactores junto a los equipos auxiliares para alimentar una celda de baja temperatura como ser la de membrana de intercambio protónico (PEM). Se analiza la integración energética del sistema evaluando la performance del procesador y de la celda PEMFC acoplada. Los gases de escape de la celda que aún contienen hidrógeno se envían a combustión para calefacción del reformador. A partir de la implementación del proceso en el entorno de simulación de procesos HYSYS[®] se integra energéticamente el sistema utilizando la operación LNG. Mediante la definición de las corrientes frías y calientes del sistema se construyen las curvas compuestas permitiendo identificar la ubicación del punto "*pinch*". A partir del esquema integrado se analiza el efecto de la performance del sistema bajo las siguientes variables: (a) influencia de la

relación molar Agua/Etanol, (b) influencia de la temperatura de reformado, (c) determinación de los límites de un sistema auto-sustentado en el caso en que el hidrógeno remanente de la celda sea suficiente para lograr la demanda energética del reactor de reformado, (d) construcción de las curvas compuestas, comparación con distintos niveles Agua/Etanol, (e) efecto de las temperaturas de entrada a los reactores del tren de purificación, (f) efecto de la temperatura de precalentamiento del combustible al quemador, (g) procesador alimentado mediante bioetanol crudo, (h) la recuperación parcial o total del trabajo de compresión mediante la incorporación de una turbina, (i) efecto del camino de reacción del reactor de reformado.

En el **Capítulo 3** se presentan los aspectos de modelado de una celda PEMFC para su implementación en el simulador de procesos. Se realiza una revisión de las correlaciones que permiten evaluar los sobrepotenciales de la celda. Se obtiene la curva de polarización de la misma.

En el **Capítulo 4** se presenta un resumen de los distintos modelos presentes en la bibliografía utilizados en la simulación de reactores catalíticos de lecho fijo. Se detallan también las ecuaciones que modelan la transferencia de calor al acoplar el reactor con una cámara de gases calientes, así como también la presencia de materiales como refractarios y aislaciones. Se muestra la reformulación del problema original para su implementación y solución en un entorno de modelado orientado a ecuaciones. Particularmente se utiliza gPROMS en esta Tesis. Se desarrolla una metodología basada en optimización mediante programación matemática que permite obtener las condiciones operativas y de diseño que minimizan el volumen o peso del sistema

En el **Capítulo 5** se analiza el reactor de reformado. Se determina una expresión cinética a partir de datos experimentales provistos por el Grupo de Pilas de Combustible del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (Madrid-España). El reactor de reformado se modela en forma conjunta con la cámara de gases permitiendo evaluar los tamaños relativos de las secciones presentes. Se contemplan dos alternativas: reactor

monotubular y reactor anular. Además se analiza el efecto producido por un cambio de escala de producción.

En el **Capítulo 6** se aborda el diseño de los reactores WGS y CO-PrOx. El modelo heterogéneo 1D considerando gradientes extrapartícula e intrapartícula permite determinar en el entorno de optimización el diámetro de catalizador, longitud y diámetro del reactor, así como también los espesores de materiales aislantes. La metodología mostró ser robusta permitiendo evaluar los diferentes reactores con distintos grados de complejidad a diversas escalas de producción. Así mismo los modelos contemplan restricciones de diseño como temperaturas operativas.

Finalmente, en el **Capítulo 7**, se realiza un resumen de los aspectos más relevantes y novedosos de la tesis y aquellos que pueden resultar de interés para continuar trabajando; entre ellos: abordar la síntesis conjunta del proceso y la red de intercambiadores de calor, analizar el proceso para una celda PEMFC con PBI (polibenzimidazole) como electrólito; abordar el modelado de reactores no convencionales tales como reactores monolíticos, micro reactores, reactores de placas y reactores de membrana.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	v
TABLA DE CONTENIDOS	viii
INDICE DE FIGURAS	xiii
INDICE DE TABLAS	xv
Capítulo 1: Introducción a la Tecnología de Celdas de Combustible	1
1.1 Introducción	3
1.2 Celdas de Combustibles y sus Aplicaciones	5
1.3 Combustibles para Celdas	8
1.3.1 Métodos para la producción de hidrógeno	9
1.3.2 Etanol como combustible primario	9
1.4 Procesador de Etanol	12
1.5 Requerimientos del Procesador de Combustible	14
1.6 Identificación del Problema	17
1.6.1 Objetivos del trabajo de Tesis	18
1.7 Organización del Trabajo de Tesis	19
Capítulo 2: Análisis de Eficiencia e Integración Energética del Proceso	23
2.1 Introducción. Definición del Problema de Síntesis del Proceso	25
2.2 Antecedentes del Análisis y Estudio del Proceso Reformado de Etanol	26
2.3 Procesador de Bioetanol	27
2.3.1 Reformador de Bioetanol	29
2.3.2 Reactores WGS	31
2.3.3 Reactor de Oxidación Preferencial	32
2.3.4 Celda de Combustible (PEMFC)	33
2.3.5 Sistema de Post-Combustión	35
2.3.6 Modelado de la red de intercambio calórico	36
2.4 Definición de Eficiencias	38
2.5 Metodología de Cálculo	39
2.6 Resultados y Discusión	40
2.6.1 Influencia de la relación molar Agua/Etanol (R)	40
2.6.2 Influencia de la temperatura de reformado (T_{Ref})	42
2.6.3 Sistema auto-sustentado	45

2.6.4	Curvas Compuestas.....	46
2.6.5	Efecto de las temperaturas de entrada a los reactores del tren de purificación.....	49
2.6.6	Efecto de la temperatura de precalentamiento en el ingreso al quemador.....	50
2.6.7	Procesador alimentado mediante etanol crudo.....	51
2.6.8	Efecto de la presencia de la turbina en el sistema.....	52
2.6.9	Efecto del camino de reacción del reactor de reformado.....	53
2.7	Conclusiones	56
Capítulo 3: Modelado de la Celda de Combustible Tipo PEM.....		59
3.1	Introducción	61
3.2	Operación Básica de una Celda de Combustible	61
3.3	Teoría de Operación de la Celda.....	65
3.3.1	Voltaje reversible de la Celda.....	67
3.3.2	Sobrepotencial de activación	68
3.3.3	Caída óhmica de potencial.....	72
3.3.4	Sobrepotencial de concentración	73
3.3.5	Hidratación de la membrana	74
3.4	Generación de Potencia	75
3.5	Implementación del Modelo en el Entorno de Simulación	76
3.6	Simulación y Resultados.....	78
3.7	Análisis de la Influencia de las Variables Operativas de la Celda	81
3.7.1	Efecto de la presión del sistema	81
3.7.2	Utilización de combustible en la celda	82
3.7.3	Influencia de la temperatura de la celda	83
3.7.4	Influencia del agente oxidante.....	84
3.8	Conclusiones	85
Capítulo 4: Modelado y Optimización de Reactores de Lecho Fijo.....		87
4.1	Introducción	89
4.2	Modelados de Reactores Catalíticos Heterogéneos de Lecho Fijo	90
4.2.1	Ecuaciones de transporte puntuales.....	91
4.2.2	Teorema del promedio volumétrico. Propiedades efectivas	92
4.2.3	Modelos del continuo	96
4.2.3.1	Modelo pseudo-homogéneo 1D	98

4.2.3.2 Modelo pseudo-homogéneo 1D con dispersión axial	98
4.2.3.3 Modelo pseudo-homogéneo 2D	99
4.2.3.4 Modelo heterogéneo 1D (extrapartícula)	99
4.2.3.5 Modelo considerando difusión extrapartícula e interpartícula	100
4.2.3.6 Concepto de factor de efectividad.....	101
4.2.3.7 Modelo heterogéneo 2D.....	103
4.2.4 Descripción del campo de flujo	103
4.2.4.1 Condiciones de contorno	105
4.2.4.2 Coeficientes de permeabilidad e inercial	105
4.2.5 Modelos que contemplan la distribución radial de porosidad	107
4.3 Aspectos de Transferencia Energética.....	110
4.3.1 Modelado de la cámara de gases calientes del sistema de reformado	111
4.3.1.1 Modelo Flujo Pistón.....	112
4.3.2 Pérdida de calor hacia el medio ambiente.....	115
4.4 Optimización Basada en Modelos de Reactores Catalíticos	117
4.4.1 Formulación del problema de optimización	117
4.4.2 Métodos de optimización	119
4.4.2.1 Enfoque Secuencial	120
4.4.2.2 Enfoque Simultáneo.....	120
4.4.3 Ejemplo de Implementación (Sistema HTS-LTS-PrOx).....	121
4.4.3.1 Reformulación del modelo matemático.....	123
4.5 Conclusiones	132
Capítulo 5: Reactor de Reformado.....	135
5.1 Introducción	137
5.2 Reformado de Etanol con Vapor	137
5.2.1 Aspectos termodinámicos.....	139
5.2.2 Catalizadores para el reformado del etanol con vapor de Agua.....	143
5.2.2.1 Catalizadores de cobalto.....	144
5.2.2.2 Catalizadores basados en Niquel	145
5.2.2.3 Catalizadores de metales nobles	149
5.2.3 Aspectos cinéticos	152
5.3 Determinación de los Parámetros Cinéticos para el Reformado de Etanol.....	154
5.3.1 Esquemas de reacción analizados	155
5.3.2 Función objetivo para determinar los parámetros del sistema.	156

5.3.3	Análisis de resultados	157
5.4	Diseño del Reactor de Reformado.....	161
5.4.1	Reactor monotubular.....	163
5.4.1.1	Reactor monotubular para 1kW de Potencia.....	166
5.4.1.2	Cambio de escala de producción	169
5.4.2	Alternativas geométricas. Reactor anular	172
5.4.2.1	Reactor anular 1 kW.....	173
5.4.2.2	Diseño reactor anular sistema integrado (10 kW)	175
5.5	Conclusiones	178
CAPÍTULO 6: Purificación Catalítica: Water-Gas-Shift y CO-PrOx		181
6.1	Introducción	183
6.2	Reacción Water-gas-shift.....	183
6.2.1	Aspectos cinéticos.....	186
6.2.2	Formulación del problema de optimización.....	188
6.2.3	Resultados y discusión.....	191
6.2.3.1	Reactor adiabático.....	192
6.2.3.2	Dos reactores adiabáticos en serie	194
6.2.3.3	Reactor con aislante térmico	196
6.2.3.4	Efecto de la desactivación del catalizador.....	201
6.2.3.5	Cambio de escala de producción	203
6.2.3.6	Efecto de la presión sobre el diseño del reactor	207
6.2.3.7	Efectos de cabezales y material inerte	208
6.3	Oxidación Preferencial de Monóxido de Carbono (Co-PrOx)	211
6.3.1	Aspectos cinéticos.....	216
6.3.2	Modelo del reactor para la etapa de diseño	219
6.3.2.1	Formulación del problema de optimización.....	219
6.3.3	Resultados y discusión.....	220
6.3.3.1	Diseño para 0.3% CO.....	221
6.3.3.2	Diseño para 0.7% CO.....	223
6.3.3.3	Diseño para 1% CO.....	225
6.4	Tren de Purificación HTS + LTS + CO-PrOx	226
6.5	Conclusiones	229

CAPÍTULO 7: Conclusiones Generales y Trabajos Futuros.....	233
7.1 Conclusiones Generales	235
7.2 Trabajos Futuros	241
7.3 Artículos Publicados y en Revisión Relacionados con el Tema de la Tesis	243
Nomenclatura	245
Referencias Bibliográficas.....	251
ANEXO A Predicción de Propiedades Físico-Químicas.	261
ANEXO B Revisión de Parámetros de Transporte para Reactores de Lecho Fijo.	267
ANEXO C Propiedades de Tubos Metálicos y Materiales Aislantes.....	275

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Matriz energética primaria año 2004.....	3
Fig. 1.2 Rendimiento de Materias Primas (Fuente: Worldwatch Institute)	10
Fig. 1.3 Ciclo de CO ₂ y ciclo energético asociado a la producción de etanol.	11
Fig. 1.4 Esquema del procesador de etanol. Usos y aplicaciones.....	13
Fig. 2.1 Diagrama de flujo del sistema procesador de bioetanol.	28
Fig. 2.2 Rendimientos del reactor de reformado.	30
Fig. 2.3 Composiciones de salida del reformador.	31
Fig. 2.4 Esquema del sistema implementado en HYSYS [®] utilizando la operación LNG. .	37
Fig. 2.5 Influencia de la relación molar Aguar/Etanol sobre la eficiencia del sistema (Procesador+Celda).....	40
Fig. 2.6 Rendimiento de los reactores vs. la relación molar Aguar/Etanol.....	41
Fig. 2.7 Rendimiento referido por mol de etanol que ingresa al procesador.....	42
Fig. 2.8 Influencia de la temperatura de reformado sobre la eficiencia del sistema (Procesador+Celda).....	42
Fig. 2.9 Efecto de la temperatura sobre el rendimiento.	43
Fig. 2.10 Eficiencia del sistema en función de T _{Ref} y R.	44
Fig. 2.11 Región donde el sistema puede trabajar en forma auto-sustentada.....	46
Fig. 2.12 Curvas compuestas para T _{Ref} =709 °C y R=4.	46
Fig. 2.13 Comparativa de las curvas compuestas para R=10 y R=4	48
Fig. 2.14 Eficiencia neta del sistema empleando etanol “crudo”.....	51
Fig. 2.15 Rendimiento de un reactor termodinámico con diferentes esquemas de reacción.	54
Fig. 2.16 Eficiencia neta del sistema para el esquema de reacción sin metano como intermediario.	55
Fig. 2.17 Comparativa de las demandas energéticas para los esquemas de reacción A y B.	56
Fig. 3.1 Principio de funcionamiento de una pila de combustible de hidrógeno y oxígeno.	62
Fig. 3.2 Ensamble de una Pila o “stack” de celdas.	64
Fig. 3.3 Curva de polarización típica de una celda PEM.....	66
Fig. 3.4 Sistema de generación PEMFC con equipos auxiliares.	75
Fig. 3.5 “Sub-FlowSheet” correspondiente al modelo PEM.	77
Fig. 3.6 Curva de polarización (Ballard Mark VI).....	80
Fig. 3.7 Efecto de la presión sobre la eficiencia neta del sistema.....	82
Fig. 3.8 Influencia de la utilización de hidrógeno sobre la eficiencia.....	83
Fig. 3.9 Variación de la temperatura de operación de la celda.	84
Fig. 3.10 Eficiencia neta del sistema utilizando O ₂ puro como agente oxidante.	85
Fig. 4.1 Reactor Heterogéneo Catalítico	96
Fig. 4.2 Clasificación de los modelos de reactores heterogéneos.	97
Fig. 4.3 Factor de fricción considerando una porosidad del lecho $\varepsilon_b = 0.4$	106
Fig. 4.4 a) Fracción de huecos en la dirección radial. b) Perfil de velocidad radial adimensional; $D_t/D_p = 5.92$, $Re = 780$	107
Fig. 4.5 Diagrama esquemático del modelo de flujo pistón.....	112
Fig. 4.6 Refractario y aislaciones presentes en el reactor de reformado.	116
Fig. 4.7 Sistema HTS+LTS+CO-PrOx.....	121
Fig. 4.8 Esquema de reactor con sus componentes.	122
Fig. 4.9 Perfiles axiales. a) Temperatura y fracción molar de CO b) Variables de decisión.	128
Fig. 4.10 a) Almacenar valores en un determinado valor de la variable de integración b) Penalización en la trayectoria.....	129
Fig. 4.11 Evaluación del método de discretización. a) Diferencia Finitas Centrales b) Colocación Ortogonal sobre Elementos Finitos.....	130
Fig. 4.12 Comparación de Algoritmos de optimización.	131
Fig. 5.1 Comparación de los datos experimentales con los valores estimados.....	160
Fig. 5.2 Esquema de reformador tubular.....	163

Fig. 5.3 Perfiles de Composición.	166
Fig. 5.4 Perfiles de Temperatura Reactor Tubular.....	167
Fig. 5.5 Factor de efectividad para las reacciones involucradas.	168
Fig. 5.6 Perfiles intrapartícula del metano.	169
Fig. 5.7 Comparación de los perfiles axiales para el modelo 2D y el modelo 1D.....	171
Fig. 5.8 Esquema reactor anular.....	172
Fig. 5.9 Perfiles de composición a lo largo del eje del reactor. Reactor anular.	174
Fig. 5.10 Perfiles de temperatura a lo largo del eje del reactor. Reactor anular.....	174
Fig. 5.11 Perfiles de temperatura intra-partícula. Reactor anular.	175
Fig. 5.12 Perfiles de composición reactor anular (10 kW).	177
Fig. 5.13 Perfiles de temperatura reactor anular (10 kW).....	178
Fig. 6.1 Simulación del reactor. Diseño para una concentración final del 0.3% de CO.....	193
Fig. 6.2 Resultados considerando dos lechos en serie.	194
Fig. 6.3 Temperatura y fracción molar de CO en función de la longitud de los reactores.	195
Fig. 6.4 Esquema del sistema reactor+aislación.	197
Fig. 6.5 Perfiles de temperatura y fracción molar de CO. a) $T_{\text{ais}} < 50 \text{ }^\circ\text{C}$ b) $T_{\text{ais}} < 120 \text{ }^\circ\text{C}$	199
Fig. 6.6 Comparación modelos heterogéneo 1D y pseudohomogéneo 2D.	201
Fig. 6.7 Variación del perfil de CO para distintos niveles de desactivación del catalizador.	202
Fig. 6.8 Porcentajes relativos de los componentes del reactor.	204
Fig. 6.9 Factor de efectividad vs. eje del reactor.	205
Fig. 6.10 Perfiles de temperatura y velocidad de reacción para los diseños de 1kW y 10 kW... ..	206
Fig. 6.11 Perfiles de temperatura para los diferentes objetivos de potencia.	210
Fig. 6.12 r_{co} vs T para 1% CO con $\text{O}_2=2 \text{ CO}$	217
Fig. 6.13 Comparación de las expresiones cinéticas para distintos valores de ξ	218
Fig. 6.14 Velocidad de Reacción (WGS) a lo largo del reactor.	224

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Tipos de celdas de combustible y características principales.....	6
Tabla 2.1	Corrientes del procesador de combustible conectadas a la unidad de LNG. ...	36
Tabla 2.2	Condiciones de entrada y salida de las principales unidades del proceso.	45
Tabla 2.3	Valores de las corrientes asociadas a la red de intercambio.	47
Tabla 2.4	Efecto de las temperaturas de entrada de los reactores de purificación.	49
Tabla 2.5	Efecto de la temperatura de precalentamiento al quemador.	50
Tabla 2.6	Influencia de la presencia de la turbina sobre la eficiencia neta del sistema. ...	53
Tabla 3.1	Parámetros semiempíricos para el sobrepotencial de activación.	71
Tabla 3.2	Parámetros de pilas comerciales.	79
Tabla 4.1	Factores de efectividad	102
Tabla 4.2	Correlaciones para el factor de fricción en medios porosos.	106
Tabla 4.3	Opciones de discretización en gPROMS.	129
Tabla 4.4	Tiempos de cálculo y resultados (CVP_SS vs CVP_MS).	132
Tabla 5.1	Modelos de reacción analizados.	154
Tabla 5.2	Condiciones diseño reformador 1 kW.	162
Tabla 5.3	Resultados diseño para 1 kW reactor tubular.	166
Tabla 5.4	Efecto en el cambio de escala de producción. Función objetivo volumen.	169
Tabla 5.5	Efecto en el cambio de escala de producción. Función objetivo peso.....	170
Tabla 5.6	Resultados optimización reactor anular (1 kW).....	173
Tabla 5.7	Resultados optimización reactor anular (10 kW).....	176
Tabla 6.1	Propiedades físicas de catalizadores comerciales.....	187
Tabla 6.2	Datos del catalizador utilizados en el reactor LTS.	188
Tabla 6.3	Condiciones de entrada al reactor WGS.....	191
Tabla 6.4	Resultados optimización reactor adiabático.....	193
Tabla 6.5	Resultados para el sistema reactor-aislante (solo aislación lateral).	198
Tabla 6.6	Influencia de las secciones de aislación (frontal, final y lateral).....	200
Tabla 6.7	Diseño considerando desactivación del catalizador.....	202
Tabla 6.8	Diseños para diferentes objetivos energéticos (aislación lateral solamente).....	203
Tabla 6.9	Diseño para dos etapas para 1 kW y 50 kW (aislaciones presentes).	205
Tabla 6.10	Resultados obtenidos para diferentes valores de presión.	207
Tabla 6.11	Diseño del reactor considerando cabezales.	209
Tabla 6.12	Calores de adsorción sobre platino.....	213
Tabla 6.13	Expresiones cinéticas para la oxidación de CO.....	215
Tabla 6.14	Datos del catalizador utilizados en el reactor CO-PrOx.	219
Tabla 6.15	Condiciones de diseño para el reactor CO-PrOx.	220
Tabla 6.16	Diseño reactor CO-PrOx para 0.3% molar de CO al ingreso.....	221
Tabla 6.17	Diseño reactor CO-PrOx para 0.3% CO (reactor+aislante).	222
Tabla 6.18	Diseño considerando los cabezales y la sección de inerte.	223
Tabla 6.19	Diseño reactor CO-PrOx para 0.7% de CO al ingreso.....	224
Tabla 6.20	Diseño reactor CO-PrOx para 1% de CO al ingreso.....	225
Tabla 6.21	Condiciones de entrada al sistema HTS+LTS+CO-PrOX.....	226
Tabla 6.22	Diseño individual de los reactores del sistema HTS+LTS+CO-PrOx (10 kW). .	227
Tabla 6.23	Diseño conjunto de los reactores (10 kW).	228

CAPÍTULO 1

Introducción a la Tecnología de Celdas de Combustible

1.1 Introducción

La mayor parte de la demanda energética actual se satisface mediante la combustión de fuentes de energía no renovables tales como combustibles fósiles, lo que trae asociado la producción de grandes cantidades de gases generadores del efecto invernadero (GEI), especialmente dióxido de carbono (CO_2) y otras emisiones nocivas a la atmósfera. La disminución gradual de las reservas de combustibles fósiles y los esfuerzos para combatir la polución y emisiones de gases GEI han despertado un considerable interés en el uso de fuentes de energía alternativas en las últimas décadas. En la Argentina solo el 8% de la matriz energética se sustenta en recursos renovables, mientras que a nivel planeta este porcentaje mejora levemente alcanzado el 13.1% (Figura 1.1).

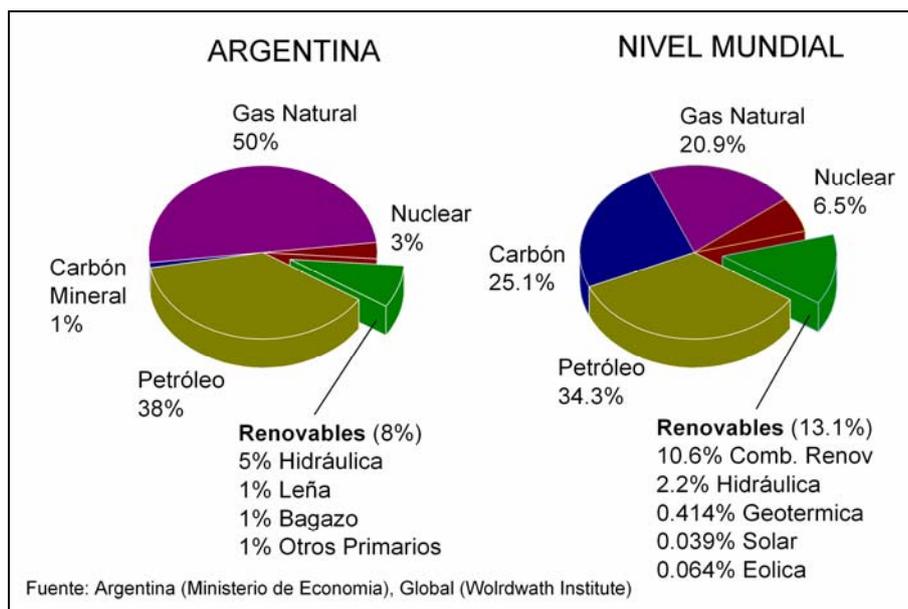


Fig. 1.1 Matriz Energética Primaria año 2004.

Por otro lado, se están realizando importantes esfuerzos para comercializar el uso de pilas de combustible tales como las de membrana de intercambio protónico (PEM) para la generación de energía eléctrica para su aplicación tanto en vehículos eléctricos como en sistemas de generación distribuidos (Bos, 1996; Clark II y col., 2003; Lattin y Utgikar, 2007). El principal interés en estos dispositivos radica en su alta eficiencia energética (Larminie y Dicks, 2000). También, existe un creciente interés en el uso de hidrógeno (H_2) como

combustible, es decir, el H₂ tiene un significativo potencial futuro como vector energético capaz de resolver los problemas de emisiones de CO₂ para lo cual muchos países se han comprometido en conferencias globales tales como la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático en Kyoto, Japón (1992) y Buenos Aires, Argentina (1998). Las celdas de combustible también generarán menores niveles de otras sustancias contaminantes atmosféricas como ser monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), y óxidos de azufre (SO_x).

El uso directo de hidrógeno claramente es el modo preferido para la operación de las celdas de combustible. Sin embargo, la ausencia de una red de distribución de H₂ y el riesgo y las dificultades asociadas con el almacenamiento y transporte del mismo dificultan una amplia utilización de esta estrategia directa. Por otro lado, 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. Metano, metanol, y gasolina, todos derivados de los combustibles fósiles, han sido estudiados como posibles materias primas para producir H₂ para celdas de combustible aplicadas a automóviles (Ahmed y Krumpelt, 2001). En contraste, el proceso de reformado de etanol ha sido estudiado en menor extensión.

Dentro de este marco la presente Tesis aborda el estudio integral del proceso de reformado de bioetanol para la obtención de hidrógeno y su aplicación a celdas de combustible, a los efectos de generar herramientas para la síntesis, simulación y optimización, con el objeto de utilizarlas en las tareas de diseño. En el campo tecnológico, ante la actual crisis energética, se contribuirá con el estudio y planteo de una nueva alternativa como fuente de generación energética que minimice las emisiones nocivas. El mundo se encuentra a las puertas de iniciar una transición en el uso de recursos energéticos al pasar de una economía mundial sustentada en combustibles fósiles a una sustentada en el uso de múltiples recursos energéticos en donde el hidrógeno jugará un papel importante. El estudio presente apunta a la generación de herramientas en pro de diseñar e impulsar

prototipos y plantas demostrativas que permitan el afianzamiento tecnológico y el desarrollo de conocimientos relativos a nuevos recursos energéticos tales como bioetanol e hidrógeno; situándolos como vectores de energía.

1.2 Celdas de Combustible y sus Aplicaciones

Larminie y Dicks (2000) definen la celda de combustible como un dispositivo electroquímico que transforma la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Por ejemplo, puede generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. Estas celdas no se agotan como lo haría una batería, ni precisan recarga, ya que producirán energía en forma de electricidad y calor en tanto se les provea de combustible. En la práctica, la corrosión y la degradación de materiales y componentes de la celda pueden limitar su vida útil. Las celdas de combustible no poseen partes móviles y no pierden energía por fricción. De esta manera las celdas de combustible son altamente eficientes energéticamente permitiendo alcanzar en teoría una eficiencia global del orden del 83%.

La manera en que operan es mediante una celda electroquímica consistente en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrólito. El oxígeno proveniente del aire pasa sobre un electrodo y el hidrógeno gas pasa sobre el otro. Cuando el hidrógeno es ionizado en el ánodo se oxida y pierde un electrón; al ocurrir esto, el hidrógeno oxidado (ahora en forma de protón) y el electrón toman diferentes caminos migrando hacia el segundo electrodo llamado cátodo. El hidrógeno lo hará a través del electrólito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor externo (carga). Al final de su camino ambos se vuelven a reunir en el cátodo donde ocurre la reacción de reducción o ganancia de electrones del oxígeno gas para formar agua junto con el hidrógeno oxidado. Así, este proceso produce agua, corriente eléctrica y calor útil.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, cada una con diferentes ventajas, limitaciones y potenciales aplicaciones. Las celdas de combustible son clasificadas de

acuerdo al electrólito empleado (EG & G Services Parsons, 2000). Esto determina los tipos de reacción química que tienen lugar en la celda, el tipo de catalizador requerido, el rango de temperatura en el cual la celda puede operar, y el combustible necesario. Estas son: celda de combustible alcalina (AFC), celda de ácido fosfórico (PAFC); celda de polímero sólido (SPFC o PEMFC); celda de carbonato fundido (MCFC), y la celda de óxido sólido (SOFC). En la Tabla 1.1 se resumen las principales características de cada celda.

Tabla 1.1 Tipos de celdas de combustible y características principales.

	PEM	PAFC	MCFC	SOFC
Electrólito	Membrana de intercambio protónico	Ácido fosfórico	Carbonato fundido (sal fundida "inmóvil")	Óxido sólido (cerámico)
Aplicación inmediata	Generación distribuida, transporte y aplic. móviles	Generación distribuida, cogeneración y transporte	Generación distribuida y centralizada, cogeneración.	Generación Distribuida y centralizada.
(MW)	Hasta 0.25	0.2-10	0.25-100	1-50
Eficiencia eléctrica (cogeneración)	>40% (>70%)	40% (80%)	45% (70%)	> 50% (> 80 %)
Temperatura de operación	40-80 °C	200 °C	650 °C	600-000 °C
Electrocatalizador	Platino	Platino	Níquel	Perovskitas
Reformador externo para combustibles hidrocarbonados	Si	Si	No, para algunos combustibles	No, para algunos combustibles y diseño de celdas.
Convertor WGS externo para CO	Si, más removedor de trazas de CO	Si	No	No

Las celdas de combustible alcalinas utilizan soluciones de álcalis tales como hidróxidos de potasio acuoso o hidróxido de sodio como electrólito, e hidrógeno como combustible. Operan a bajas temperaturas dentro de los 20 a 90 °C y de esta manera son muy sensibles a las impurezas presentes con el hidrógeno. Las celdas AFC son utilizadas en satélites espaciales. Las celdas de carbonato fundido (MCFC) utilizan como electrólito carbonato fundido que usualmente consiste de carbonato de potasio o sodio (K_2CO_3 o Na_2CO_3), el cuál es mezclado con carbonato de litio (Li_2CO_3) para disminuir su punto de fusión. Operan a altas temperaturas (> 500 °C) permitiendo el uso de combustibles como gas natural, gases derivados del carbón, gases de refinería o metanol directamente en la sección

anódica de la celda. La MCFC es capaz de tolerar altos niveles de impurezas. La celda SOFC utiliza como electrólito un óxido sólido como zirconia (ZrO_2), de propiedades refractarias, las cuales habilitan la operación a temperaturas tan altas como $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A estas temperaturas, este óxido tiene la propiedad única de conducir iones oxígenos en cambio de electrones. Esta propiedad es esencial para la operación de la celda. Debido a la temperatura extremadamente alta, la celda SOFC puede también utilizar combustibles líquidos en forma directa como gasolina, diesel y kerosén. Esta celda también tolera niveles altos de impurezas en el combustible.

La celda PAFC utiliza ácido fosfórico como electrólito operando típicamente entre 150 a $220\text{ }^\circ\text{C}$. Estas celdas son menos sensitivas al CO que las celdas SPFC y AFC, tolerando cerca del 1% de CO como diluyente. A bajas temperaturas, el ácido fosfórico es un mal conductor iónico por lo que el envenenamiento por CO del electrocatalizador de Pt se torna severo. A la temperatura de operación de $120\text{ }^\circ\text{C}$ solamente hidrógeno puede ser usado directamente como combustible. Las celdas PAFC se encuentran mayormente desarrolladas para aplicaciones estacionarias y es una de las más avanzadas en su etapa comercial. Tanto en EEUU como en Japón, cientos de sistemas PAFC fueron producidos, vendidos y utilizados en trabajos de campo y demostraciones.

El tipo de membrana de intercambio protónico (PEMFC) o también denominada celda de combustible de polímero sólido (SPFC) utiliza una membrana sólida intercambiadora de protones, tal como el ácido poliperfluorosulfónico, como electrólito. La temperatura de operación es cercana a los $80\text{ }^\circ\text{C}$. El combustible utilizado en la PEMFC es usualmente hidrógeno. Debido a que la temperatura de operación es inferior a la PAFC, el nivel de tolerancia de este tipo de celda a las impurezas de los combustibles es aún menor.

Los sistemas de celdas de combustible están siendo considerados para un amplio rango de aplicaciones que van desde grandes estaciones centrales 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 sistemas de celdas de combustible se debe a la necesidad de mejorar la eficiencia y durabilidad (las celdas de combustible están compuestas de pocas partes móviles), así como también disminuir las emisiones. Un aumento en la eficiencia energética conducirá, por sí misma, a la reducción de emisiones de dióxido de carbono (CO₂).

Mientras las celdas de combustible de altas temperaturas, como ser MCFC y SOFC están siendo evaluadas para plantas centrales de potencia, las celdas PEMFC predominan entre los generadores de potencia más pequeños siendo desarrolladas para unidades residenciales y para propulsores en automóviles. Su baja temperatura de operación permite a las PEMFC arrancar y proveer potencia eléctrica muy rápidamente, un requerimiento esencial en el uso de automóviles, la principal razón por la que es seleccionada para la propulsión de los mismos.

Si bien las PEMFC trabajan mejor con H₂ puro como combustible, estas celdas son capaces de convertir hidrógeno proveniente de una mezcla gaseosa rica en este compuesto (gas de reformado que puede ser generado a partir de varios combustibles primarios) en electricidad con una muy pequeña penalidad en su rendimiento. Sin embargo, las PEMFC contienen platino como electrocatalizador; a bajas temperaturas el platino es fácilmente envenenado por monóxido de carbono (reversiblemente) y azufre (irreversiblemente), así como otras especies químicas tales como amoníaco. Si el gas alimentado a la celda proviene del reformado de combustibles, éste tiene que estar libre de contaminantes que puedan envenenar la celda.

1.3 Combustibles para Celdas

Hidrógeno, gas natural, metanol, gases obtenidos a partir de la gasificación del carbón, gasolina, gases de refinería, gas de proceso, keroseno y diesel, son los combustibles más comunes para las celdas de combustible. La elección del combustible

depende de factores tales como costos, disponibilidad, también como facilidad en el transporte y almacenamiento del mismo. El tipo de combustible tiene un gran impacto sobre la temperatura de operación de la celda y, consecuentemente, sobre el tipo de electrólito y otros componentes utilizados en la pila o “stack” de celdas de combustible.

1.3.1 Métodos para la producción de hidrógeno

El hidrógeno puede ser producido por electrólisis del agua, por gasificación o reformado de combustibles fósiles o biomasa, y por reformado con vapor de metanol o etanol. El bioetanol es la única fuente renovable de hidrógeno dado que puede ser producido a partir de biomasa por proceso de fermentación. Si se imagina un ciclo global de producción limpia y sostenible de energía, es necesario un nuevo reservorio de hidrógeno amigable con el ambiente. En este contexto, el etanol satisface la mayor cantidad de requerimientos dado que es fácil de producir, fácil de manipular, transportar y almacenar (Cavallaro y Freni, 1996).

1.3.2 Etanol como combustible primario

El etanol posee diversas ventajas sobre los hidrocarburos derivados de fuentes fósiles como fuente de producción de hidrógeno en la aplicación a celdas de combustible. Entre las alternativas, el etanol resulta muy atractivo debido a que proporciona una densidad de energía volumétrica (21 MJ l^{-1}) que se acerca a la de la gasolina (31 MJ l^{-1}). A ello hay que añadir la peculiaridad de que el etanol no tiene el problema de almacenamiento que tiene el hidrógeno. Además, puesto que el etanol se obtiene en su mayor parte por fermentación de biomasa, las emisiones netas de dióxido de carbono producidas durante su procesamiento resultan inferiores a las de otros combustibles producidos a partir de precursores fósiles.

Aunque el etanol tiene solamente un 65-70% de la densidad de energía de los combustibles fósiles, representa una fuente de energía sostenible y confiable, la cual se desacopla de desarrollos geopolíticos y resultará en una significativa reducción neta de las emisiones de CO_2 cuando reemplace a los combustibles fósiles. Todas estas consideraciones posicionan al etanol económicamente, ecológicamente y

estratégicamente como una atractiva fuente de energía. Además, el etanol puede ser particularmente atractivo en países con ausencia de recursos fósiles pero que poseen una economía basada en el área de la agricultura.

Esto es factible porque virtualmente cualquier biomasa puede ser convertida en etanol como resultado de los recientes avances en el área de la biotecnología. Por ejemplo, la mayoría de los residuos de la agricultura, tales como residuos de la caña de azúcar, tallos y espigas de cereales, paja de trigo y arroz, subproductos de la silvicultura e industria papelera, como también porciones orgánicas de desechos municipales, pueden ser transformados en etanol. Se puede hacer notar que cerca de 352 litros de etanol pueden ser producidos aproximadamente por 1 tonelada de maíz. En la Figura 1.2 se muestran los rendimientos por hectárea a partir de diversos cultivos. Por todo esto, el etanol provee una fuente de energía medioambientalmente responsable que puede reducir significativamente las emisiones de GEI (Haga y col., 1998).

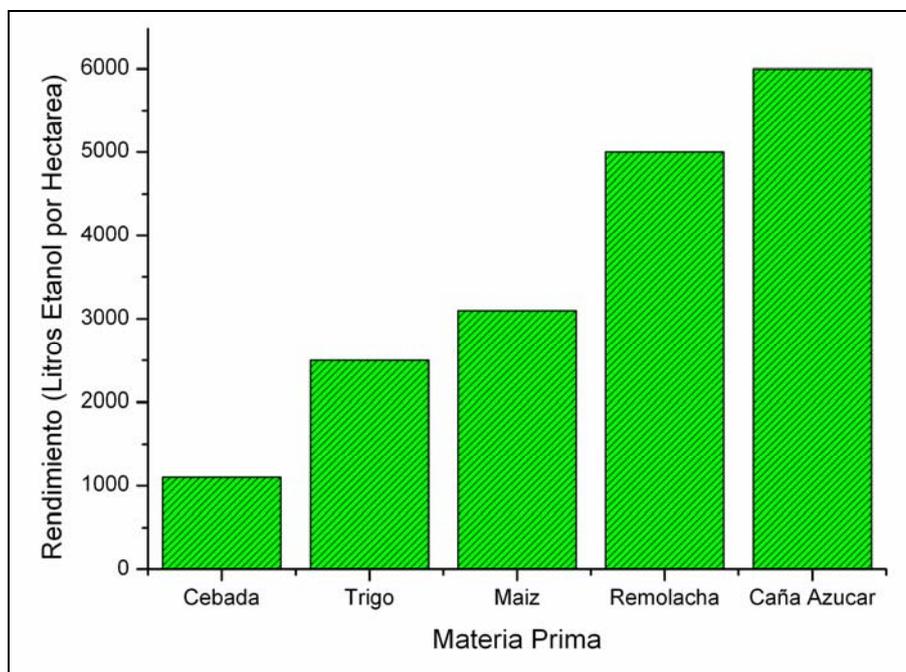


Fig. 1.2 Rendimiento de Materias Primas (Fuente: Worldwatch Institute).

Además de esto, dado que el etanol no contiene heteroátomos (átomos distintos del carbono o hidrógeno) o metales, su uso como fuente de energía no resulta en emisiones de

NOx, SOx, material particulado u otros tóxicos. En adición, etanol es principalmente un hidrocarburo oxigenado, el cuál induce a una combustión completa durante su aplicación para la producción de energía liberando muy pequeñas cantidades de CO. Estos atributos han hecho del H₂ obtenido a partir del reformado de etanol una muy buena opción como vector energético, especialmente en aplicaciones de celdas de combustible. La producción de H₂ a partir de etanol tiene ventajas cuando se lo compara con otras técnicas de producción, incluyendo el reformado húmedo de metanol e hidrocarburos mayores. A diferencia de los hidrocarburos, el etanol es relativamente fácil de reformar y está libre de compuestos de azufre, los cuales envenenan el catalizador de reformado (Cavallaro y Freni, 1996). También, a diferencia del metanol, el cual se obtiene a partir de hidrocarburos (Klouz y col., 2002) y tiene una relativa alta toxicidad, el bioetanol se obtiene completamente a partir de biomasa y tiene una baja toxicidad.

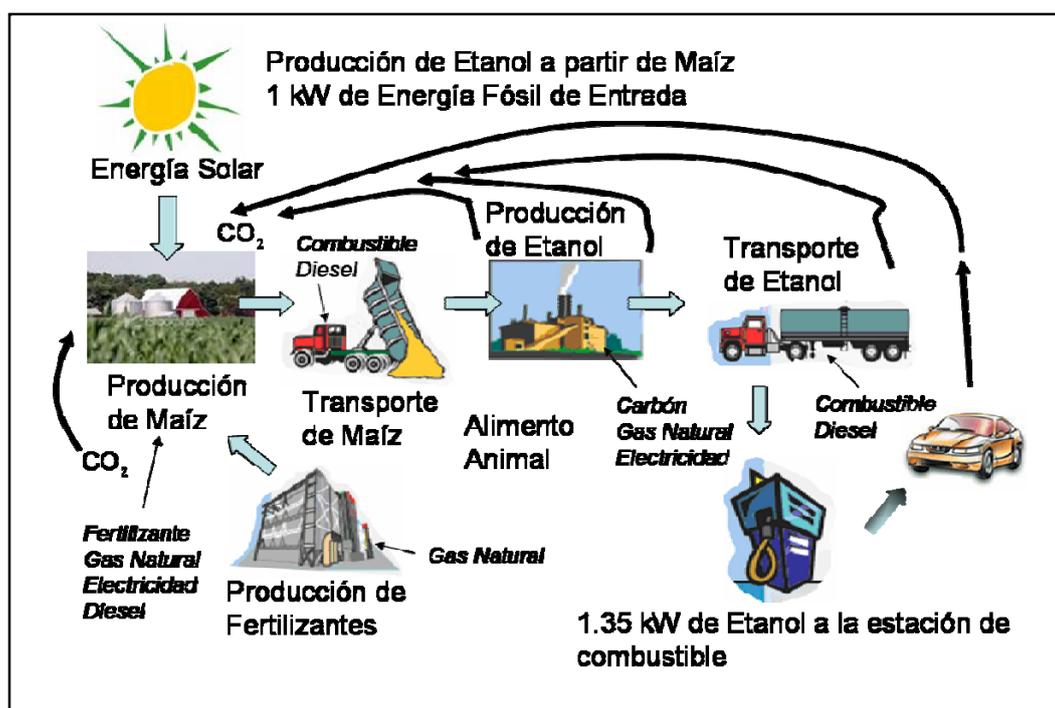


Fig. 1.3 Ciclo de CO₂ y ciclo energético asociado a la producción de etanol.

Para que el etanol contribuya perceptiblemente a las necesidades de combustible para el transporte, necesitaría tener un balance energético neto positivo. Para evaluar la energía neta del etanol hay que considerar variables tales como; la cantidad de energía

contenida en el producto final del etanol, la cantidad de energía consumida directamente para hacer el etanol (tal como el diesel usado en tractores), la calidad del etanol comparado a la calidad de la gasolina refinada y la energía consumida indirectamente (para hacer la planta de proceso de etanol, etc).

Un índice de interés, que mide el balance energético, es la relación entre la energía liberada durante la combustión del alcohol y la energía necesaria para su producción considerando todo el ciclo de vida del producto desde la extracción de las materias primas y los insumos requeridos, pasando por su transporte, hasta el proceso de transformación hacia bioetanol. El valor de esta relación para el bioetanol producido a partir de caña de azúcar es de 8 (Sánchez y Cardona, 2005). Mientras que existe una gran controversia cuando se obtiene a partir de almidón de maíz (Figura 1.3), dependiendo del estudio, la energía neta varía de 0.7 a 1.5 unidades (Prakash y col., 1998; Hammerschlag, 2006). En el caso de la producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos residuales se ha estimado un valor de 6 (Sánchez y Cardona, 2005) para la relación salida/entrada de energía. Lo anterior hace a esta materia prima muy atractiva, en especial en países que no cuentan con la facilidad de producir grandes cantidades de caña de azúcar.

Si se lo compara con la producción de combustibles fósiles hay que tener presente que la extracción no es igual que la producción, si bien el valor de este índice para la producción de combustibles fósiles puede ser del orden de 10-23 (Prakash y col., 1998), cada litro de petróleo extraído es un litro de petróleo agotado. Para comparar el balance energético de la producción de la gasolina a la producción de etanol, debería calcularse también la energía requerida para producir el petróleo a partir de la atmósfera y para devolverlo nuevamente dentro de la tierra, un proceso que haría que la eficiencia de la producción de la gasolina fuese fraccionaria comparada a la del etanol.

1.4 Procesador de Etanol

Para generar una corriente rica en hidrógeno a través del procesador de combustible,

una alimentación compuesta de etanol y vapor de agua se convierte en una corriente con alto contenido de H_2 . En la Figura 1.4, se esquematiza el proceso global para el caso de reformado mediante vapor, el cual es una tecnología madura para producción de gas de síntesis, hidrógeno y amoníaco a partir de gas natural.

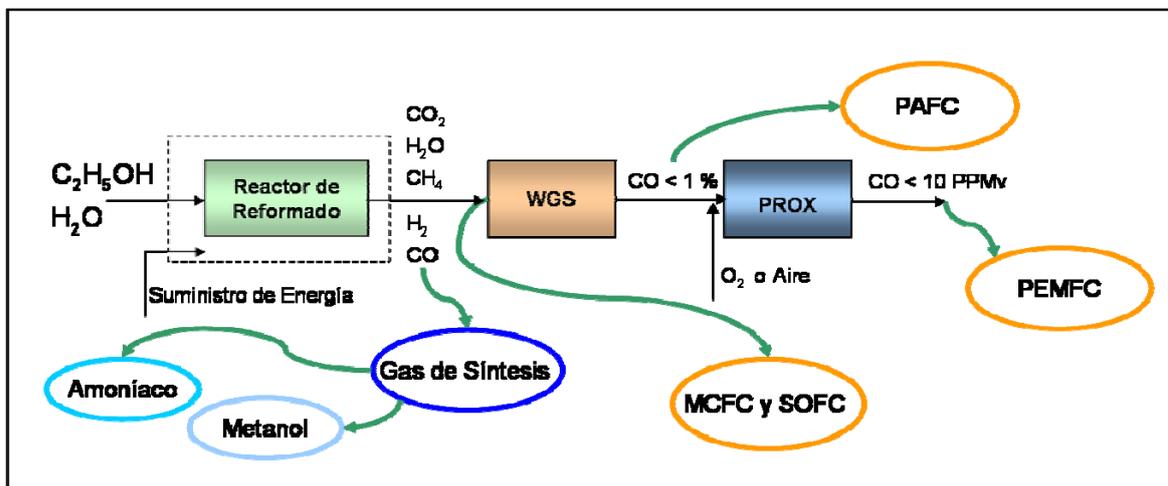


Fig. 1.4 Esquema del procesador de etanol. Usos y aplicaciones.

Dependiendo del destino final de los gases de reformado son necesarias una o más etapas de purificación. El diseño del sistema de purificación está condicionado por las exigencias de la pila de combustible. Entre los mayores problemas de las PEMFC se encuentra la baja tolerancia hacia el monóxido de carbono debido a la baja temperatura de operación, la cual requiere concentraciones de monóxido de carbono menores a 100 PPMv para el estado actual de los electrodos platino-rutenio y menores a 10 PPMv para el electrodo normal de platino (Rohland y Plzak, 1999; Hulteberg y col., 2005).

El hidrógeno del gas de síntesis contiene normalmente altos porcentajes de monóxido de carbono. La purificación del hidrógeno puede conseguirse, según las condiciones, por lavado de gases con soluciones adecuadas (absorción), por paso a través de membranas semi-permeables o tamices moleculares (adsorción), por destilación criogénica o por reacción del monóxido presente con otros compuestos (H_2O u O_2) para transformarlo en un inerte (CO_2).

El acondicionamiento por vías catalíticas de los gases provenientes del reformado es parcialmente realizado por la reacción de desplazamiento de gas de agua, donde el CO se

transforma a CO_2 mediante reacción catalítica con H_2O . Esta última reacción se designa comúnmente con la denominación inglesa “*water-gas-shift reaction*” (WGS) o “*shift conversion*”. Mediante esta sola etapa no es posible alcanzar concentraciones cercanas a las 10 PPMv de CO ya que está limitada por el equilibrio termodinámico. Para alcanzar estos niveles a partir de la constitución normal del gas de síntesis después de su paso por la etapa *water-gas-shift*, es necesaria una disminución posterior que puede realizarse mediante rutas catalíticas selectivas o rutas físicas.

Diferentes métodos para la remoción selectiva de CO han sido estudiados, principalmente adsorción por cambio de presión (PSA), separación por membranas, metanación, y oxidación preferencial. Aunque utilizando membranas de paladio (proceso PSA) es posible alcanzar una alta selectividad a hidrógeno, la operación requiere altas diferencias de presiones y es inherentemente costosa. PSA es una tecnología establecida a escala industrial para la purificación de hidrógeno.

La membrana generalmente es diseñada para procesos de separación y purificación, y puede ser usada para separar H_2 de una mezcla de gases. La membrana de paladio ha sido muy estudiada para separar H_2 , mucho más que otros tipos de membranas. Si se usara una membrana de paladio para separar selectivamente al H_2 en un reactor de membrana, sería posible la producción de H_2 por reformado de etanol con vapor a temperaturas más bajas que el proceso convencional que emplea un reactor de lecho fijo. Sin embargo, el precio de la membrana de paladio y algunos aspectos tecnológicos aún no resueltos hacen que esta alternativa no sea viable (Song, 2002).

La reacción de metanación de CO es una alternativa a tener en cuenta para la eliminación de CO en corrientes donde se encuentra en concentraciones bajas. Sin embargo presenta algunas desventajas: es fuertemente exotérmica, consume 3 moles de H_2 por mol de CO consumido y opera a temperaturas del orden de los 300 °C. La oxidación preferencial de CO (CO-PrOx) es el método elegido para la purificación de hidrógeno para aplicaciones de sistemas de reformado de pequeña escala debido a su relativa simple implementación,

bajos costos de operación, y mínima pérdida de hidrógeno.

1.5 Requerimientos del Procesador de Combustible

Los fabricantes de automóviles han decidido que, dado el estado actual de la tecnología, las PEMFC tienen el mejor potencial para reemplazar los motores de combustión interna para sistemas de propulsión. Su decisión se basa sobre muchas consideraciones, incluyendo la facultad de fijar (peso y tamaño) la generación de potencia bajo el capó del automóvil, la posibilidad de arrancar rápidamente, la posibilidad de cumplir con cambios en la demanda de potencia (respuesta dinámica) típico en un ciclo de conducción, y costos. Con la excepción del costo, las PEMFC pueden cumplir estos requerimientos hoy en día si operan a partir de hidrógeno puro. Sin embargo, la falta de una infraestructura de distribución de hidrógeno, combinada con la baja densidad de energía (implicando una autonomía menor) de las tecnologías actuales de almacenamiento de hidrógeno, el vehículo a hidrógeno es menos atractivo al consumidor. La alternativa es cargar combustibles líquidos que tengan una alta densidad de energía y convertirlos en un gas rico en H₂ (reformado) mediante un procesador de combustible a bordo, sobre la base de la necesidad de carga.

Sin embargo, los automóviles tienen un espacio limitado, y agregar peso incrementa el consumo de combustible. Adicionalmente, el consumidor estará poco dispuesto a sacrificar cualquier parámetro de rendimiento, tales como la disponibilidad de una capacidad de arranque y conducción o rápida aceleración. Para ello, el procesador de combustible, el cual es ahora una parte del sistema de la celda de combustible, debe también cumplir con requerimientos de tamaño y peso, para ser capaz de arrancar rápidamente, y poder responder dinámicamente al cambio en la demanda de la potencia, lo cual impone una variación en la velocidad de procesar el combustible.

Las condiciones de funcionamiento, tanto para propulsores de vehículos como en plantas de pequeña escala de producción, requieren equipamiento liviano, que ocupe volúmenes reducidos y opere en forma eficiente a diversas condiciones. En principio cabe

mencionar que los reactores de reformado, WGS y el reactor de oxidación preferencial de monóxido de carbono constituyen el núcleo del procesador y representan una fracción importante del volumen y peso del sistema. El modelado y optimización de los reactores permite obtener diseños que reduzcan el volumen de los mismos. Además, permite analizar los límites que presentan los reactores convencionales frente a estas nuevas exigencias tecnológicas.

Diversos autores mencionan los requerimientos del procesador de combustible (Ahmed y Krumpelt, 2001; Pettersson y Westerholm, 2001; Krumpelt y col., 2002). Si bien la industria química y petroquímica utiliza hidrógeno en diferentes procesos y ha producido hidrógeno por décadas, el procesador de combustible se diferencia de la generación estacionaria de hidrógeno a gran escala en varios aspectos o requerimientos:

- Los niveles de producción de H_2 tienen varios órdenes de magnitud más pequeños que aquellos de las plantas químicas.
- Tiene severas restricciones en tamaño y peso, el procesador de combustible para uso en automóviles o pequeñas estaciones generadoras debe ser compacto y liviano.
- El procesador debe tener la habilidad de alternar entre frecuentes arranques y paradas (una o más veces por día).
- Tiene que cumplir estrictos objetivos de costos.
- El procesador debe ser confiable en su rendimiento, aunque para sistemas móviles el tiempo de vida útil es un orden de magnitud menor comparado con los sistemas estacionarios.

El departamento de Energía de los EE.UU. (DOE) ha fijado objetivos para los procesadores de combustibles para dar algunas indicaciones de los estrechos requerimientos que deben cumplir. Estos objetivos son consistentes con aquellos especificados por la Asociación para una Nueva Generación de Vehículos (PNGV).

Pettersson y Westerholm (2001) mencionan como objetivo actual una densidad energética de 250 W l^{-1} y de 250 W kg^{-1} , mientras que el objetivo a alcanzar en los próximos

años fijado por la PNGV es de 800 W l^{-1} (Krumpelt y col., 2002). Es necesario aclarar que estos valores refieren a todo el sistema (Procesador+Celda). Little (1994) establece un objetivo de menos de 7 litros y menos de 4 kg por kW de potencia para vehículos pesados, tales como tractores u ómnibus.

1.6 Identificación del Problema

Para aplicaciones de celdas de combustible, es deseable un procesador compacto, eficiente y fiable. Las tareas de síntesis y diseño son similares a otros procesos de reformado industriales; no obstante, la capacidad productiva requerida por el procesador instalado en vehículos u otros dispositivos de pequeña o mediana escala de producción es de niveles inferiores comparados con los industriales. Así, se requieren unidades de proceso de pequeño tamaño y diseños específicos.

Pettersson y Westerholm (Pettersson y Westerholm, 2001) analizan el estado del arte de reformadores multicomcombustibles a bordo para vehículos accionados a celdas de combustible, concluyen que el potencial para el desarrollo de un sistema de reformado altamente eficiente, durable y seguro para aplicaciones móviles es considerablemente superior si se considera un sistema de un único combustible frente a uno con la posibilidad de utilizar un amplio rango de combustibles. Especifican que el diseño del reactor es crucial para el rendimiento de un auto a celda de combustible. El reformador debe ser construido por componentes livianos y su volumen debe ser minimizado para ubicarlo dentro de un automóvil.

Estudios extensivos sobre producción de hidrógeno a partir de etanol han sido reportados en la literatura (Garcia y Laborde, 1991; Freni y col., 1996; Haga y col., 1997; Galvita y col., 2001; Freni y col., 2002; Cavallaro y col., 2003; Freni y col., 2003). Estos autores se focalizan en la obtención de catalizadores activos para el reformado de etanol. Sin embargo de la literatura surge que muy poca actividad se ha concentrado en el estudio del proceso. Mas aún un estudio del proceso en forma global considerando aspectos de

integración energética no ha sido evaluado. También existen numerosos trabajos que estudian las distintas etapas catalíticas de purificación (WGS y CO-PrOx); sin embargo, no hay antecedentes en el diseño mediante optimización basada en modelos de los reactores participantes.

1.6.1 Objetivos del trabajo de Tesis

Los principales objetivos de esta investigación son:

- Abordar el análisis del proceso de reformado de etanol mediante la aplicación de técnicas del área de síntesis y optimización con el fin alcanzar un diseño adecuado que cumpla con las exigencias requeridas en cuanto a volumen y peso, manteniendo al mismo tiempo una adecuada eficiencia del sistema global.
- Estudiar en forma paramétrica y determinar la influencia de las principales variables operativas sobre la eficiencia del sistema con énfasis en la integración energética del proceso.
- Modelar y comprender el comportamiento de una celda PEMFC integrada al procesador de combustible. Se pretende fundamentalmente medir la performance de la celda al operarla con gases de reformado de manera de identificar el efecto de sus variables operativas sobre la eficiencia global del sistema.
- Abordar el modelado riguroso de reactores catalíticos heterogéneos de lecho fijo con énfasis en su implementación en entornos de modelado y optimización; desarrollando una metodología robusta que permita obtener las variables geométricas y operativas como resultado del problema de optimización.
- Alcanzar un diseño mediante optimización basada en modelos de los reactores heterogéneos catalíticos de lecho fijo minimizando el volumen y peso. Evaluar los tamaños relativos de los diversos componentes que permite esta tecnología convencional.

Desde un punto de vista metodológico, según la literatura consultada, el proceso de reformado de etanol no ha sido abordado utilizando los aspectos del área de la programación

matemática; es decir, la aplicación de técnicas de optimización para la determinación de variables operativas y estructurales. Se pretende abordar el problema desde este punto de vista e incrementar gradualmente la complejidad de los modelos teniendo en cuenta las restricciones en materiales, hidrodinámica de los reactores, y distintas configuraciones geométricas. Las herramientas de síntesis y optimización presentan limitaciones y suelen ser aplicadas a casos de estudios particulares, por lo tanto, existe la necesidad de extender y/o modificar estas herramientas para aplicarlas al problema en estudio. La implementación y el desarrollo de modelos tanto del proceso en su conjunto, como el énfasis en el nivel de detalle de los equipos participantes en el mismo (principalmente los reactores) permitirá analizar la influencia de las variables claves para abordar el diseño óptimo y determinar las limitaciones de este tipo de tecnología. En los modelos clásicos de reactores convencionales de lecho fijo, basados en hipótesis de reactores tipo tubulares con flujo pistón, se presentan limitaciones, por lo que se propone ampliar el objeto de modelado incluyendo configuraciones de reactores no contempladas; como por ejemplo el modelado conjunto de reactor heterogéneo de reformado con cámara de gases y los aislantes presentes.

Por otra parte, debido a la magnitud y alcance de los modelos de optimización de reactores heterogéneos de lecho fijo a implementar, se debe recurrir a modelos que involucren un número importante de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) y ordinarias (EDO), fuertemente no lineales. En efecto, se trata de la solución numérica de modelos algebraico-diferenciales (DAE) de gran tamaño; la cual depende en cierta medida de las herramientas matemáticas con las que se intente resolver el problema. Por ejemplo: gPROMS[®] (general PROcess Modeling System- Process Systems Enterprise Ltd., 1997-) tiene implícitos diferentes revolvedores. gPROMS[®] no requiere de la programación del método de integración del sistema DAE; pero, para una resolución robusta y la posterior utilización de los algoritmos de optimización disponibles en gPROMS[®], se necesita una adecuada reformulación y adimensionalización del modelo.

1.7 Organización del Trabajo de Tesis

Para llevar a cabo el desarrollo de la Tesis se establece la siguiente estructura capitular:

Capítulo 2. Se analiza el proceso de reformado de etanol integrado con la celda de combustible PEMFC. Mediante la implementación dentro del software HYSYS® y programación en Visual Basic, se determinan los efectos de variables operativas y estructurales sobre la eficiencia del sistema: temperatura y relación de reactivos, efecto de las temperaturas de ingresos a las etapas de purificación y de la temperatura de precalentamiento de los combustibles a quemar, así como también la presencia o ausencia de la unidad turbina en el proceso. Se compara además la posibilidad de un segundo esquema de reacción. El análisis paramétrico de las variables operativas se realiza dentro un sistema integrado utilizando la unidad LNG de HYSYS, permitiendo abordar la integración energética del sistema mediante la aplicación de los conceptos de curvas compuestas y tecnología “*pinch*”.

Caítulo 3. Se presenta una revisión de los aspectos de modelado de una celda tipo PEM. El modelo se implementa dentro de HYSYS, determinando los sobrepotenciales que generan la caída de potencial de la celda y reproduciendo la curva de polarización para una celda típica. En este Capítulo se muestran además los efectos de las variables operativas de la celda sobre la eficiencia global del sistema.

Capítulo 4. Modelado y optimización de reactores de lecho fijo. Se realiza una revisión de los modelos existentes en esta área, con la incorporación de aspectos de transferencia de energía (cámara de gases y aislaciones). También se considera los aspectos de implementación y construcción de modelos para su optimización en el entorno gPROMS.

Capítulo 5. Se realiza una revisión de los aspectos termodinámicos, catalíticos y cinéticos del reformado de etanol con vapor de agua. A partir de los datos experimentales brindados por el Grupo de Pilas de Combustible del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (Madrid-España) se realiza la determinación de una expresión cinética. Dicha expresión permite abordar el diseño del reformador considerando en forma conjunta la cámara de gases calientes junto con el material refractario y aislante presente. Aplicando la metodología y modelos desarrollados en el Capítulo 4 se obtiene los resultados para un reactor monotubular. Además se analiza el efecto de cambio de geometría considerando una disposición anular del lecho catalítico.

Capítulo 6. A partir de la revisión de los reactores de purificación (WGS y PrOx) de los aspectos cinéticos se realiza el diseño mediante optimización basada en modelos. Se contemplan distintas configuraciones del reactor, como ser: reactor adiabático, reactor con aislante térmico analizando la presencia de aislaciones laterales, frontales y finales. Se considera además la presencia de más de una etapa de reacción en serie y el efecto en el cambio de escala de producción.

Capítulo 7. Se resumen las conclusiones relevantes del presente trabajo.

CAPÍTULO 2

Análisis de Eficiencia e Integración Energética del Proceso

2.1 Introducción. Definición del Problema de Síntesis del Proceso

En el presente Capítulo se analiza el proceso de producción conjunta de energía eléctrica y calor por medio de un sistema de reformado de etanol para la producción de hidrógeno acoplado a una pila de combustible de tipo polimérica. Se proponen distintas variantes en el sistema que permiten lograr valores aceptables de eficiencias. La generación de estas variantes se logra mediante herramientas de síntesis e integración de procesos. La síntesis y optimización del proceso global permite además encontrar las principales variables que afectan al proceso y los compromisos que se producen entre dichas variables. El sistema en estudio debe mostrar una alta integración energética para lograr eficiencias competitivas e incluye un reformador de bioetanol, dos reactores para la reacción *water-gas-shift*, un reactor de oxidación preferencial de CO; una celda de combustible de polímero sólido, una unidad de post-combustión que aprovecha la energía contenida en las corrientes de salida del ánodo y el cátodo de la celda de combustible, una turbina de expansión que acciona uno o varios compresores de aire, el conjunto de intercambiadores de calor que permite recuperar la energía térmica del proceso y un sistema de enfriamiento que extrae la energía térmica que exporta el sistema. El proceso propuesto se basa en los esquemas similares considerados por Godat y Marechal (2003) para un procesador de metano, Ratnamala y col. (2005) para un procesador de gas licuado de petróleo, y Little (1994) para el reformado de etanol.

El objetivo es analizar y optimizar mediante técnicas de síntesis y simulación la eficiencia de un procesador de bioetanol acoplado a un sistema de celda de tipo PEM (membrana de intercambio protónico). Como punto de partida para el análisis, el sistema hipotético sugerido por Little (1994) se ha usado como caso de referencia, con el objeto de analizar la sensibilidad de los mayores parámetros de decisión y determinar los mayores cuellos de botella implicados en la integración energética. Esta forma de análisis

permite evaluar la influencia de restricciones y medir su importancia con respecto a la eficiencia del sistema.

Se han utilizado extensivamente herramientas de simulación de procesos para evaluar el desempeño de sistemas de celdas de combustible (Kivisaari y col., 2001; Ersoz y col., 2006a; Ersoz y col., 2006b). En el presente trabajo se utiliza un simulador comercial para resolver los balances de masa y energía, y para calcular las condiciones operativas de las unidades de proceso. El proceso bajo estudio fue implementado dentro de HYSYS® (2001).

La red de intercambiadores de calor se modela utilizando la operación LNG provista dentro del entorno de simulación de procesos HYSYS®. Esta operación se ha usado para identificar las oportunidades de intercambio de calor más eficientes y definir las condiciones operativas óptimas del sistema de reformado en orden a proporcionar una mejor eficiencia global considerando el balance de la planta.

2.2 Antecedentes del Análisis y Estudio del Proceso Reformado de Etanol

Relativamente poca bibliografía considera el análisis termodinámico del procesador de etanol (Little, 1994; Ioannides, 2001; Örucü y col., 2005; Song y col., 2005). Little (1994) evalúa mediante simulación las condiciones operativas del proceso de reformado considerando distintos combustibles como materia prima, entre ellos el etanol. Ioannides (2001) realiza un análisis termodinámico del proceso total de obtención de H₂ por reformado de etanol sin la consideración de integración del proceso. Song y col. (2005) analizan un sistema integrado del procesador de etanol mediante análisis exergético. Örucü y col. (2005) consideran la conversión catalítica de etanol a hidrógeno mediante oxidación parcial indirecta.

El análisis termodinámico realizado por Ioannides (2001), sobre el reformado de etanol en una celda de polímero sólida a 1 atm, en el rango de temperaturas de 527 °C a 1027 °C, y relación de reactivos de 3 a 6 muestra que es necesario llevar a cabo el

proceso de reformado en dos etapas: 1) un paso de alta temperatura endotérmico (reformado con vapor), en el cual el etanol se convierte a una mezcla gaseosa de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y H_2O ; 2) un subsiguiente paso de baja temperatura (reacción WGS) en la cual el CO reacciona con el agua para formar H_2 y CO_2 . Dado que la reacción de WGS se ve termodinámicamente limitada, la conversión de CO no es completa y un paso adicional de remoción de CO es necesario (oxidación selectiva de CO). En su análisis sin considerar los aspectos de integración energética del proceso concluye que el punto óptimo se encuentra a una relación de 5 y a $727\text{ }^\circ\text{C}$.

Desde el punto de vista de la integración energética Godat y Marechal (2003) y posteriormente Marechal y col. (2005), aplican técnicas de integración energética al proceso de producción de H_2 a partir de gas natural. Ratnamala y col. (2005) integran energéticamente un sistema de celda de combustible partiendo de gas licuado de petróleo para su uso domiciliario. El análisis de la integración energética aplicado al proceso de reformado de etanol no ha sido abordado aún.

2.3 Procesador de Bioetanol

El procesador de combustible se ha conformado según el diseño propuesto por Little (1994). En el esquema de la Figura 2.1 pueden identificarse: el sistema de procesador de combustible que incluye; el reformador de bioetanol mediante vapor (ESR), los reactores *water-gas-shift* de alta (HTS) y baja temperatura (LTS) y el reactor de oxidación preferencial (CO-PrOx), la celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico (PEMFC) y el sistema de post-combustión.

El modelo se ha implementado utilizando el software comercial HYSYS[®], el cuál es un simulador de procesos de tipo modular-secuencial. Como el caso en estudio se desarrolla con el objeto del diseño del sistema, la caída de presión en los equipos ha sido despreciada y la presión de operación se fijó en 3 atm.

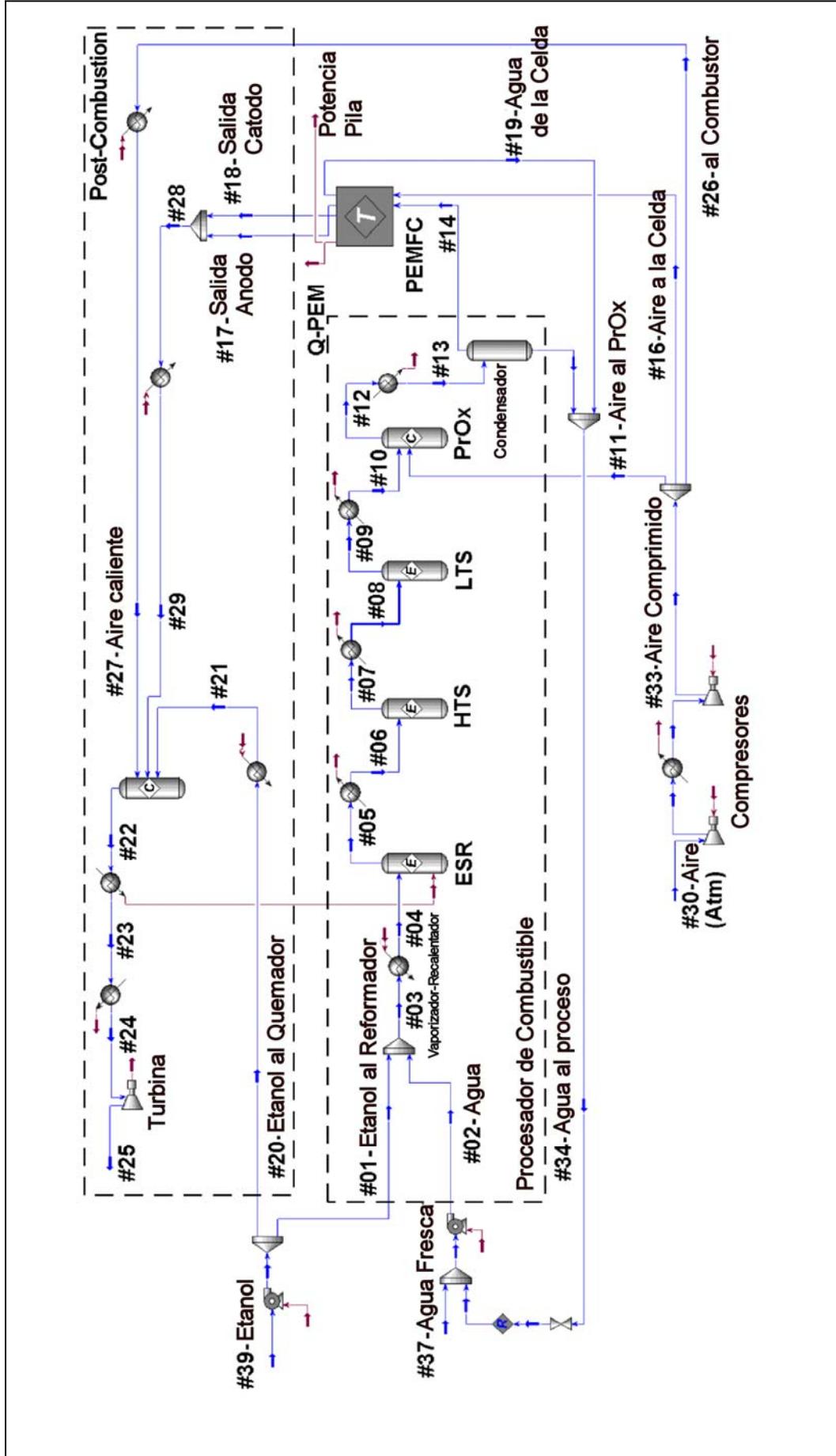


Fig. 2.1 Diagrama de flujo del sistema procesador de bioetanol.

Los flujos de entrada presentados en la Figura 2.1 son los siguientes: la corriente #1, flujo de etanol ingresando a 3 atm y 25 °C; la corriente #2, flujo de agua requerido para el reformador cuyo caudal se controla por la relación molar entre agua y el etanol; la corriente #11 es el flujo de aire requerido para el reactor CO-PrOx. En el sistema integrado, el trabajo de compresión del aire se producirá expandiendo los gases de combustión en una turbina. Las eficiencias insoentrópicas de los compresores y de la turbina se fijaron en 70%. Las condiciones de entrada del aire son 1 atm y 25 °C.

2.3.1 Reformador de Bioetanol

Estudios termodinámicos (Garcia y Laborde, 1991; Vasudeva y col., 1996) han mostrado que el reformado mediante vapor de etanol es factible para temperaturas superiores a 230 °C, siendo metano, óxidos de carbono e hidrógeno los principales productos. El reformado de alcoholes para la producción de hidrógeno involucra un complejo sistema de múltiples reacciones, la pureza del hidrógeno obtenido se ve afectada por muchas reacciones laterales indeseables. Por consiguiente, el rendimiento de hidrógeno depende de manera compleja de las variables del proceso tales como presión, temperatura, relación entre los caudales de los reactivos, etc, y del catalizador utilizado. Antecedentes del reformado de etanol con vapor son expuestos con mayor detalle en el Capítulo 5, donde se discuten los aspectos termodinámicos, aspectos catalíticos y de diseño del reactor.

A los efectos de modelar el reformador del bioetanol se ha considerado el siguiente esquema de reacciones de acuerdo al mecanismo propuesto por Benito y col. (2005) para un catalizador de Co/ZrO₂:

Deshidrogenación del etanol:



Descomposición del acetaldehído:



Reformado de metano:



Reacción exotérmica que transforma CO en CO₂ (WGS):

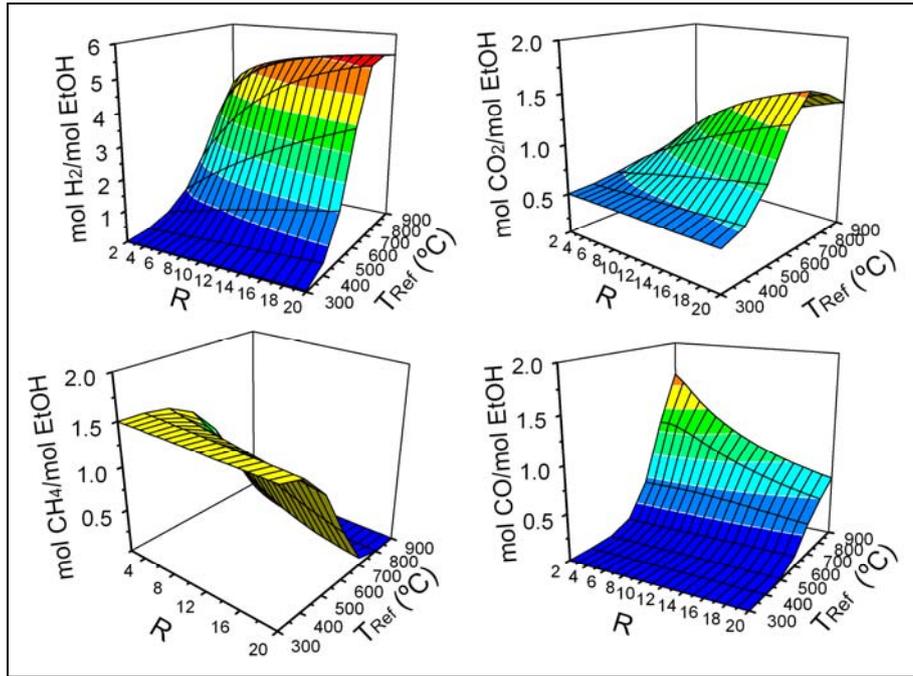


Fig. 2.2 Rendimientos del reactor de reformado.

Las cuatro reacciones se incorporan en un modelo de reactor de equilibrio considerado isotérmico. La hipótesis de reactor de equilibrio adoptada en esta sección permitirá estimar una cota superior sobre la eficiencia del sistema global. Dada la naturaleza endotérmica del reactor de reformado y suponiendo además un reactor isotérmico, un suministro de calor tiene que ser proporcionado mediante una fuente de energía externa para mantener constante su temperatura. Con el objeto de definir apropiadamente el requerimiento de energía del intercambio de calor, se asume que las corrientes de entrada se precalentarán a la temperatura de la reacción. En este estudio, la temperatura del reformador (T_{Ref}) y la relación molar Agua/Etanol (R) han sido consideradas como las variables de mayor importancia para el análisis.

En la Figura 2.2 se muestra el rendimiento del reactor de reformado expresado en moles de producto por mol de etanol que ingresa al mismo. Puede observarse que la producción de H_2 se ve favorecida a altas temperaturas y a altas relaciones Agua/Etanol.

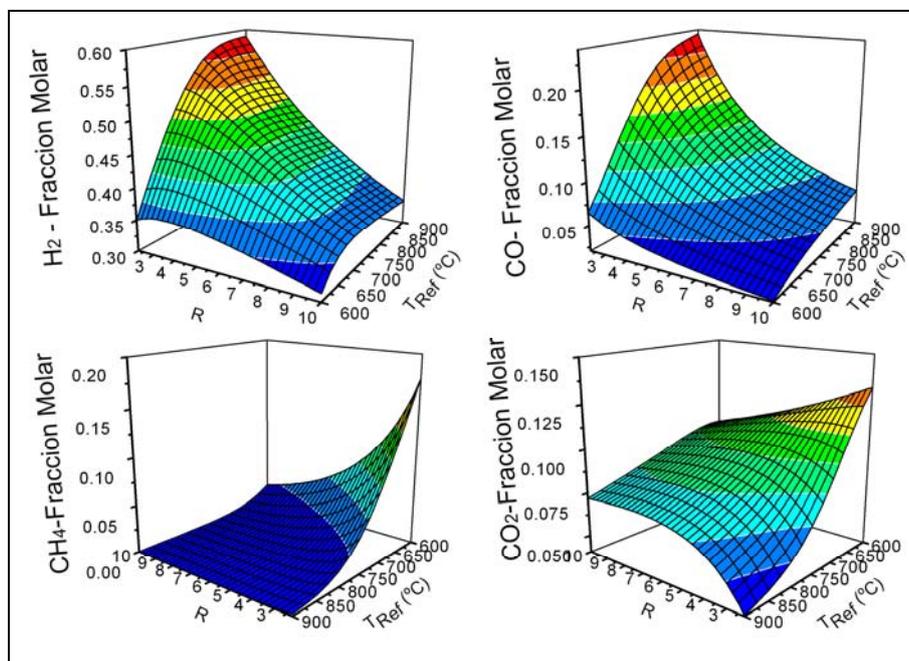


Fig. 2.3 Composiciones de salida del reformador.

En la Figura 2.3 se observa la composición de salida de la unidad de reformado, expresada en fracciones molares, de H_2 , CO , CO_2 y CH_4 para las mismas condiciones. En dicha figura se ha invertido la escala de temperaturas de las dos superficies inferiores (casos CH_4 y CO_2), a los efectos de mejorar la visualización e interpretación de la gráfica. Si bien la producción de H_2 se ve favorecida a altas relaciones molares Agua/Etanol y a altas temperaturas, en esas condiciones la corriente se encuentra diluida por el alto exceso de agua. Las condiciones de operación óptimas se determinarán por un análisis de eficiencia global del sistema.

2.3.2 Reactores WGS

El CO producido a partir de las reacciones de reformado debe reducirse a concentraciones de partes por millón en volumen (PPMv) debido al envenenamiento que produce la adsorción del CO sobre el catalizador de la PEMFC. La eliminación primaria de CO se produce en los reactores WGS, estas unidades ejecutan la reacción exotérmica

de WGS que se supone en equilibrio. Esta etapa también genera H₂ adicional. La reacción WGS normalmente se lleva a cabo en dos reactores adiabáticos en serie con un intercambiador-enfriador entre ellos.

El primer reactor (HTS) opera típicamente a 350-550 °C. El reactor HTS usa un catalizador del óxido férrico cromo-promovido. El segundo reactor (LTS) opera a menor temperatura, entre 150-250 °C, utilizando un catalizador de cobre-cinc soportado sobre alúmina. El LTS es capaz de lograr una concentración de CO residual del orden de 0.5-1.5% vol. seco. Para la integración con la celda PEMFC, la corriente gaseosa que sale de la etapa de WGS necesita ser procesada en módulos adicionales para reducir el contenido de CO a niveles de PPMv. Se considera en este trabajo la configuración de reactores WGS propuesta por Little (1994), con dos reactores adiabáticos, HTS y LTS, siendo la temperatura de entrada del primer reactor de 500 °C y 150 °C para el segundo. En el Capítulo 6 se describirán en mayor detalle los aspectos de diseño de estos reactores.

2.3.3 Reactor de Oxidación Preferencial

El reactor de oxidación preferencial se usa para eliminar el CO no convertido en los reactores de WGS. A este reactor se le exige alcanzar niveles muy bajos de CO en la corriente de entrada a la celda para evitar envenenamiento del catalizador de la PEMFC. La oxidación preferencial es una de las posibles tecnologías para esta tarea. Utiliza oxígeno para proceder con la siguiente reacción:



Desafortunadamente, la selectividad del catalizador no evita la combustión de una fracción del hidrógeno en la corriente gaseosa mediante la siguiente reacción:



Desde el punto de vista de la simulación, este reactor se modela como un reactor de conversión, es decir para la determinación de la composición y temperatura de salida se deben especificar las conversiones o grado de avance de ambas reacciones. La

conversión de CO se determina a partir de la composición deseada a la salida del reactor. La conversión de H₂ queda determinada considerando que se debe consumir todo el oxígeno excedente. En este modelo, el contenido de CO a la salida del reactor se fija en 10 PPMv. La proporción de flujo de aire (corriente #11) se computa en función del flujo de CO que ingresa asumiendo una relación molar O₂/CO=2, de esta manera se determina una selectividad (mol de H₂ consumido por mol de CO consumido) cercana a 3. Una operación adiabática con una temperatura de entrada establecida en 237 °C ha sido considerada para el reactor CO-PrOx. Se supone que la corriente que ingresa al reactor es enfriada a la temperatura de operación antes de entrar al mismo. Aspectos cinéticos y catalíticos de esta operación se discutirán en el Capítulo 6.

2.3.4 Celda de Combustible (PEMFC)

El modelo de la celda implementado en el simulador se basa en un modelo de equilibrio adoptado de Godat y Marechal (2003). El voltaje reversible teórico (E_t) de la celda unitaria se determina mediante la siguiente expresión:

$$E_t = E^0(T_{Cel}) + \frac{R_g T_{Cel}}{2F} \left[\ln(\bar{p}_{H_2,a}) + \frac{1}{2} \ln(\bar{p}_{O_2,c}) \right] \quad (2.7)$$

Donde, E^0 (V) es el potencial reversible evaluado a la temperatura de la celda (T_{Cel}), R_g es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), F es la constante de Faraday ($96485 \text{ Coul mol}^{-1}$), $\bar{p}_{H_2,a}$ y $\bar{p}_{O_2,c}$ son las presiones parciales del H₂ y O₂ en la corriente anódica y catódica respectivamente. Ambas presiones son promediadas aritméticamente entre las condiciones de entrada y salida.

Se obtiene trabajo útil (energía eléctrica) de una celda solo cuando circula corriente por la misma, luego el voltaje real (V_{Cel}) obtenido será menor que el potencial termodinámico debido a la presencia de perdidas irreversibles. De esta manera la expresión del voltaje de una celda unitaria es $V_{Cel} = E_t - \varphi$, donde φ es el sobrepotencial que representa la desviación del valor de equilibrio.

Este sobrepotencial depende de los materiales que componen la celda, el proceso de construcción y las condiciones operativas. Un análisis detallado de los aspectos de modelado y operación de la celda en orden a la determinación de caída de potencial se muestran en el Capítulo 3. En el presente análisis el voltaje de la celda se calcula adoptando una caída de potencial de 0.5 V respecto del voltaje ideal (Marechal y col., 2005).

La potencia eléctrica real W_{Cel} (W) generada por la celda puede ser calculada a partir de la relación $W_{\text{Cel}} = V_{\text{Cel}} I_{\text{Cel}}$. La corriente I_{Cel} (A) esta relacionada con el flujo molar de hidrógeno consumido (n_{H_2}) en el ánodo.

$$I_{\text{Cel}} = 2F n_{\text{H}_2} = 2F (N_{\text{H}_2,\text{a}}^{\text{Ent}} - N_{\text{H}_2,\text{a}}^{\text{Sal}}) = 2F U_{\text{H}_2} N_{\text{H}_2,\text{a}}^{\text{Ent}} \quad (2.8)$$

Donde U_{H_2} es el coeficiente de utilización de combustible, generalmente en el rango de 80 a 95%; $N_{\text{H}_2,\text{a}}^{\text{Ent}}$ y $N_{\text{H}_2,\text{a}}^{\text{Sal}}$ representan el caudal molar de hidrógeno (mol s^{-1}) a la entrada y salida del ánodo de la celda, respectivamente.

La utilización de hidrógeno se fija en un 80%, es decir solo el 80% del H_2 que ingresa a la celda reacciona generando calor y electricidad. La utilización de combustible se asume constante, lo cual es válido cuando la celda tiene un controlador de flujo de hidrógeno. En este caso, el hidrógeno es suministrado de acuerdo a la demanda de la corriente de carga.

La celda PEMFC trabaja en forma isotérmica e isobárica. El oxidante que ingresa al cátodo se humidifica hasta lograr una humedad relativa del 80%. La humedad de la corriente del ánodo depende de las condiciones operativas del proceso y en general la humedad relativa se encuentra entre un 90% a un 100%. La utilización del oxígeno en el cátodo es del 50%. La cantidad de aire que alimenta a la celda ($N_{\text{Aire,c}}^{\text{Ent}}$), en mol s^{-1} , se determina mediante la siguiente relación entre utilización de hidrógeno (U_{H_2}), utilización

de oxígeno (U_{O_2}) y el flujo molar de hidrógeno que ingresa a la sección anódica de la pila ($N_{H_2,a}^{Ent}$), considerando una composición molar del aire de 21% O_2 - 79% N_2 :

$$N_{Aire,c}^{Ent} = \frac{1}{0.21} \frac{1}{2} \frac{U_{H_2}}{U_{O_2}} * N_{H_2,a}^{Ent} \quad (2.9)$$

Para poder determinar el calor a disipar de la celda se realiza un balance energético sobre la misma a partir de las condiciones de entrada y salida. El calor producido por la celda (Q_{Cel}) se obtiene de:

$$Q_{Cel} = \sum_{i=1}^{entradas} N_i h_i (T_{Cel}, P_{Cel}) - \sum_{o=1}^{salidas} N_o h_o (T_{Cel}, P_{Cel}) - W_{Cel} \quad (2.10)$$

La diferencia de entalpía obtenida a partir de los caudales molares (N), expresados en $mol\ s^{-1}$ y entalpías molares (h), en $J\ mol^{-1}$ entre las corrientes de entrada y salida, y descontando la potencia eléctrica generada por la pila determina la energía térmica producida Q_{Cel} (W).

2.3.5 Sistema de Post-Combustión

Los gases de salida de la pila de combustible, formados por las corrientes del cátodo y del ánodo, se queman en el sistema de post-combustión. El calor generado se usará para equilibrar el requerimiento de energía de la sección del procesador de combustible. Se considerará la combustión suplementaria de etanol si la energía contenida en los gases de combustión no es suficiente para satisfacer el balance térmico. La cantidad de combustible suplementario será calculado para lograr una diferencia mínima de temperatura $\Delta T_{min}=100\ ^\circ C$ del lado frío del reformador. En la unidad del quemador la combustión de bioetanol, junto con el H_2 y CH_4 provenientes de la pila se considera completa y en forma estequiométrica.

Los gases de salida del quemador intercambiarán calor con otras unidades antes de que ingresen a la turbina para producir el trabajo necesario. Se computa la temperatura necesaria de entrada en la turbina para satisfacer el requerimiento del

trabajo de compresión del aire. Se considera el agregado complementario de etanol al quemador, si es necesario, para alcanzar esta temperatura.

2.3.6 Modelado de la red de intercambio calórico

Los intercambiadores de calor no han sido considerados explícitamente en el modelo de simulación descrito porque el sistema de recuperación de calor es desconocido a priori. Por consiguiente, se ha utilizado la unidad LNG del simulador de procesos HYSYS® para modelar el sistema de intercambio de calor integrado sin tener que imponer una estructura a la red de intercambio calórico y permitiendo la máxima recuperación de energía de las corrientes del proceso (Figura 2.4). Este enfoque permite obtener una cota superior de la eficiencia global, es decir la posterior incorporación de intercambiadores de calor disminuirá este valor de eficiencia.

Tabla 2.1 Corrientes del procesador de combustible conectadas a la unidad LNG.

Nº.	Tipo	Descripción	Ent. (°C)	Sal. (°C)
1	F	Mezcla Agua y Etanol que se lleva a temperatura para la reacción de ESR	T_{mix}	T_{Ref}
2	C	Enfriamiento desde la salida del ESR y la entrada al HTS	T_{Ref}	500
3	C	Enfriamiento desde la salida del HTS y la entrada al LTS	T_{HTS}^{Sal}	150
4	C	Enfriamiento desde la salida del LTS y la entrada al PrOx	T_{LTS}^{Sal}	237
5	C	Enfriamiento desde la salida del PrOx y entrada a la celda PEMFC	T_{PrOx}^{Sal}	80
6	F	Pre calentamiento de los gases del ánodo y el cátodo	80	500
7	F	Pre calentamiento del aire para la combustión	T_{Comp}^{Sal}	300
8	C	Gases de combustión después del ESR a la turbina	T_{gc}	T_{Turb}^{Ent}
9	F	Etanol extra que se precalienta para la combustión	25	300

C:Caliente, F:Fría

El modelo LNG es una operación del simulador que resuelve balances de materia y energía para intercambiadores con corrientes múltiples y redes de intercambio de calor. Los cálculos del LNG se basan en los equilibrios de energía entre fluidos calientes y fríos. Con esta metodología, los resultados del modelo de simulación caracterizarán las

que se debe suministrar al sistema y la extracción de calor mínimo a ser evacuado del sistema. Usando el cálculo de las curvas compuestas junto con el modelo de simulación, se define la simulación de la red de intercambio sin conocer su configuración. Con esta metodología, se podrán computar la influencia de las principales variables de decisión para después definir la configuración del sistema.

2.4 Definición de Eficiencias

La eficiencia global del sistema se define como la energía eléctrica neta producida por el sistema (obtenida a partir de la potencia entregada por la pila restando el consumo eléctrico de los sistemas auxiliares como bombas y ventiladores) dividida por la energía contenida en el etanol consumido por el procesador. La energía que ingresa al sistema se determina a partir de la potencia calorífica inferior o superior del etanol (LHV_{EtOH} o HHV_{EtOH}) expresadas en $J mol^{-1}$ y los caudales consumidos en el reformador (N_{EtOH}^{Ref}) y el quemador (N_{EtOH}^{Quem}) expresados en $mol s^{-1}$.

$$\eta_{FCS}^{LHV} = \frac{W_{FCS}}{(LHV_{EtOH} (N_{EtOH}^{Ref} + N_{EtOH}^{Quem}))} \quad \eta_{FCS}^{HHV} = \frac{W_{FCS}}{(HHV_{EtOH} (N_{EtOH}^{Ref} + N_{EtOH}^{Quem}))} \quad (2.11)$$

La potencia neta en W entregada por el sistema (W_{FCS}) esta determinada por:

$$W_{FCS} = W_{Cel} - W_{Bomba}^{H_2O} - W_{Bomba}^{EtOH} - \frac{Q_{UF}}{\eta_{enf}} - (W_{Comp} - W_{Tur}) \quad (2.12)$$

Donde W_{Bomba}^{EtOH} y $W_{Bomba}^{H_2O}$ representan el trabajo realizado por las bombas de agua y alcohol respectivamente, W_{Cel} es la potencia eléctrica producida por la celda, W_{Comp} es la potencia consumida en el trabajo de compresión del aire y W_{Tur} es la potencia generada por la expansión de los gases de combustión en la turbina. Q_{UF} es el calor removido mediante la utilidad fría. En la expresión anterior η_{enf} representa la eficiencia del sistema de enfriamiento definida como la relación entre energía extraída sobre la energía eléctrica consumida por bombas y ventiladores o soplantes asociados al sistema de enfriamiento

(Larminie y Dicks, 2000). Es un valor mayor que la unidad que se encuentra entre 20-30. Se adoptó una eficiencia de $\eta_{enf} = 25$, es decir por cada 25 unidades de calor disipadas se utiliza una unidad de potencia eléctrica.

En cuanto a la eficiencia del procesador se define como la relación entre el valor del poder calorífico de la corriente ingresando al ánodo de la celda (corriente #14) sobre la suma del poder calorífico de las corrientes de alcohol que alimentan al procesador (corrientes #01 y #20) junto a las corrientes que contienen los gases de salida de la pila (corriente #28). De esta manera definimos la eficiencia del procesador basada en el poder calorífico superior (η_{FP}^{LHV}) y en el inferior (η_{FP}^{HHV}) de dichas corrientes. La eficiencia del procesador representa la relación entre energía que sale sobre la que ingresa al sistema, evaluada según el poder calorífico de las corrientes.

2.5 Metodología de Cálculo

Fijada la relación molar y la temperatura del reformador, el simulador permite calcular: el flujo del etanol necesario para producir 1 kW neto producido por la PEMFC. Esta condición determina la temperatura de los gases de combustión (T_{gc}) posterior al intercambio de energía con la unidad de reformado. Si esta temperatura es inferior a $T_{Ref} + \Delta T$, es necesario adicionar etanol al quemador hasta lograr este requisito térmico. Se considera $\Delta T = 100$ °C. Los gases intercambiarán calor con otras unidades antes de expandirse en la turbina, este intercambio se realiza en la operación LNG. Si la temperatura de estos gases después del intercambio de calor, es más baja que la temperatura de la entrada en la turbina (T_{Turb}^{Ent}) necesaria para equilibrar el trabajo de compresión de aire, se incrementa el caudal de etanol que ingresa al quemador.

Este procedimiento de cálculo permite determinar el mínimo caudal de etanol que se dispone quemar necesario para satisfacer los balances de energía. El algoritmo fue implementado mediante programación en Visual Basic haciendo uso de las prestaciones

de tecnología OLE (Object Linking and Embedding) que presenta HYSYS. La tecnología OLE nos permite transferir información de una aplicación a otra en entorno Windows.

2.6 Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir del modelo descrito previamente y utilizando la metodología anteriormente detallada. Se han considerado como principales variables de decisión las condiciones de operación del reformado (T_{Ref} y R). Se discute además el efecto de otras variables operativas como ser las temperaturas de entrada a los reactores de purificación y precalentamiento de gases; y otras configuraciones considerando la presencia o ausencia de la turbina.

2.6.1 Influencia de la relación molar Agua/Etanol (R)

En la Figura 2.5 se muestra la eficiencia global del sistema y el consumo energético de las etapas de vaporización, recalentamiento y la reacción de reformado para diferentes relaciones Agua/Etanol operando el reformador a temperatura constante ($T_{Ref}=700\text{ °C}$).

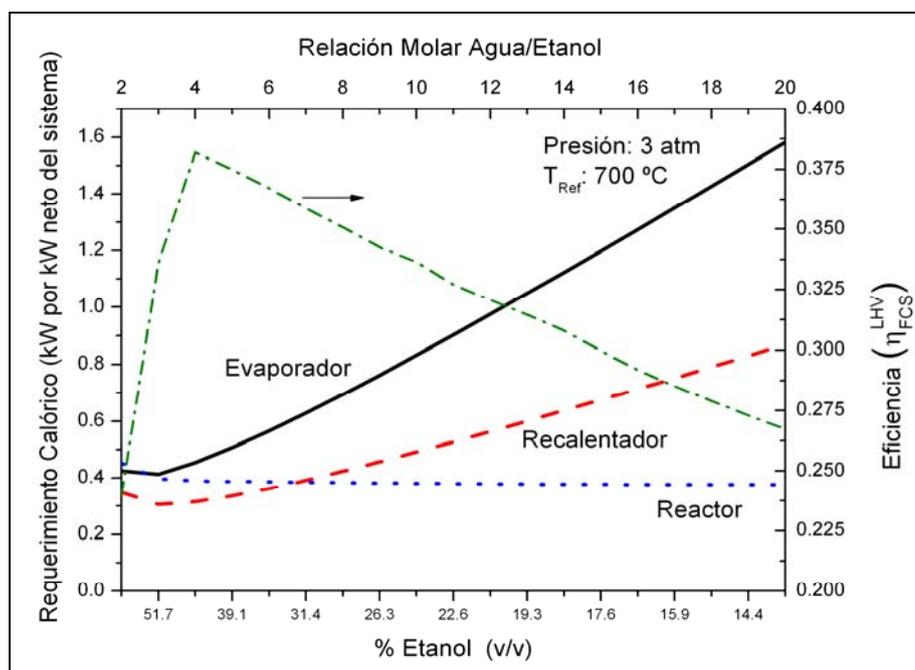


Fig. 2.5 Influencia de la relación molar Agua/Etanol sobre la eficiencia del sistema (Procesador+Celda).

En la Figura 2.6 se presentan los rendimientos de los reactores y el rendimiento total del sistema. El rendimiento se define como la relación molar de H_2 producido por mol de Etanol que ingresa al reactor de reformado.

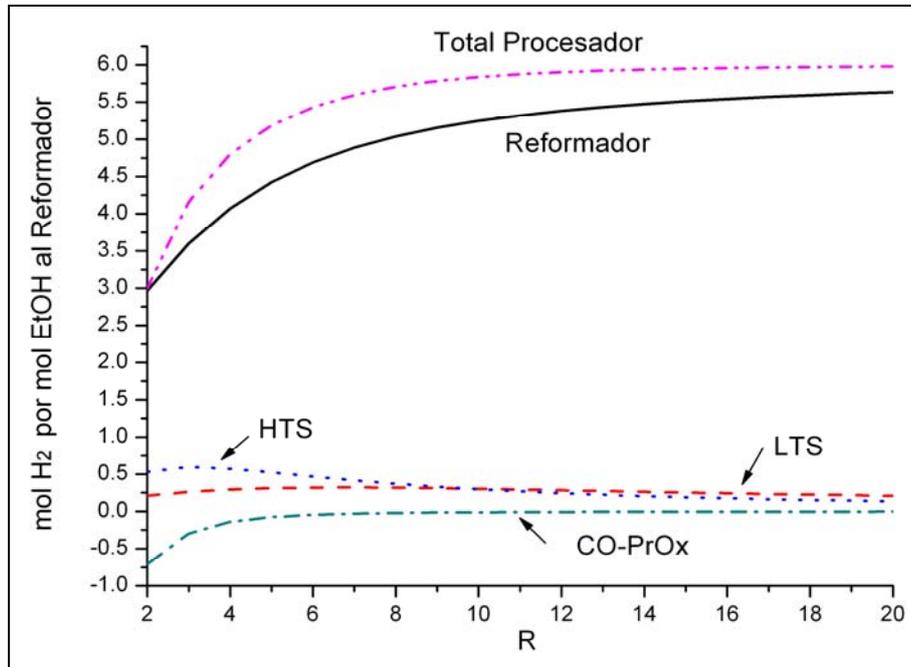


Fig. 2.6 Rendimiento de los reactores vs. la relación molar Agua/Etanol.

Del análisis de estas figuras observamos que a relaciones molares pequeñas el sistema presenta menor eficiencia porque la generación de H_2 en el reformador es menor. Además el CO producido se incrementa, y la unidad CO-PrOx consume más H_2 para reducir el nivel de CO a los valores requeridos. A medida que aumenta la relación de reactivos, aumenta la conversión del alcohol pero también la cantidad de calor para evaporar y recalentar la mezcla (Figura 2.5). A relaciones Agua/Etanol más elevadas, se consume mayor combustible adicional debido a que es necesario evaporar mayor cantidad de agua, disminuyendo por consiguiente la eficiencia del sistema. Al representar la producción de H_2 por mol de alcohol que ingresa en forma total al procesador (reactor+combustor), se observan con mayor precisión las mejores condiciones de operación. En la Figura 2.7 podemos observar que la mayor producción de H_2 por mol de

alcohol utilizado en el procesador se encuentra a una relación molar cercana a $R=4$, lo que coincide con la máxima eficiencia determinada a $T_{Ref}=700\text{ °C}$ (Figura 2.5).

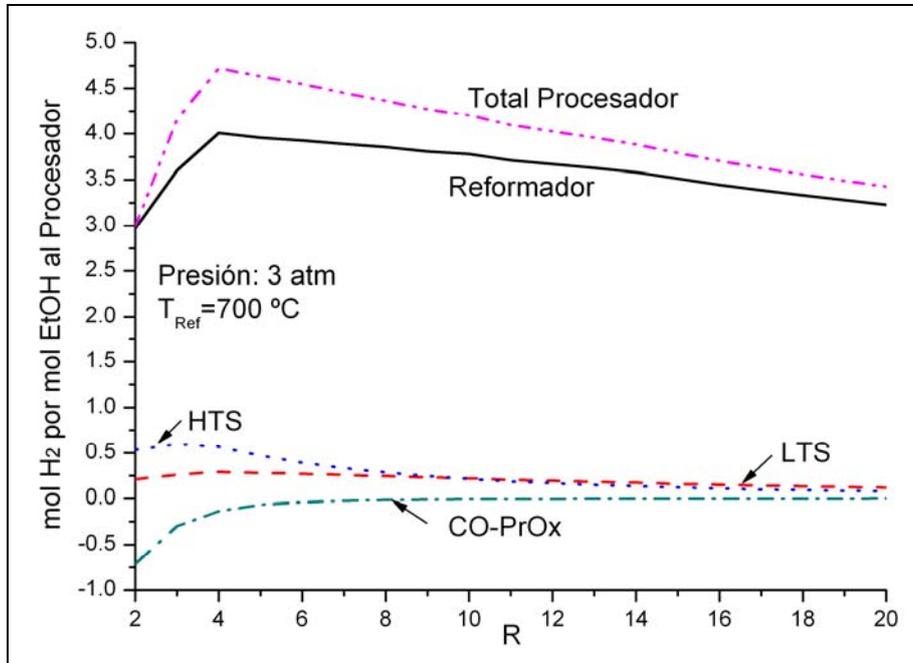


Fig. 2.7 Rendimiento referido por mol de Etanol que ingresa al procesador.

2.6.2 Influencia de la temperatura de reformado (T_{Ref})

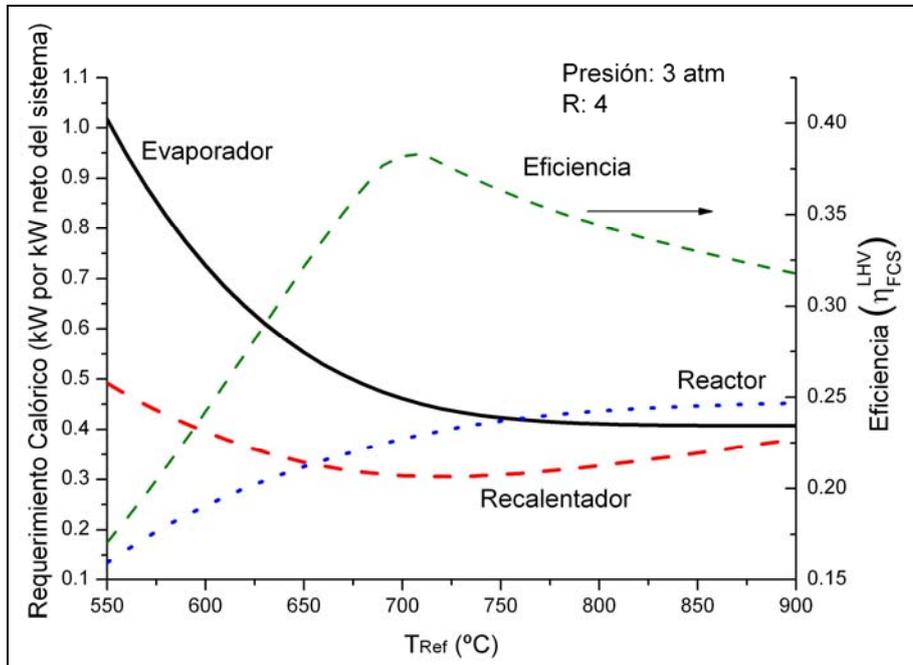


Fig. 2.8 Influencia de la temperatura de reformado sobre la eficiencia del sistema (Procesador+Celda).

El modelo implementado brinda información sobre la temperatura óptima en el reformador. En la Figura 2.8 se muestra la eficiencia neta del sistema frente a la temperatura de operación del reformador. El funcionamiento a altas y bajas temperaturas disminuye la eficiencia del procesador.

Como puede observarse en la Figura 2.9, donde se representa el rendimiento de hidrógeno para cada uno de los reactores y para el procesador en su conjunto, la producción de hidrógeno es importante por arriba de los 700 °C, de esta manera para bajas temperaturas se requieren mayores caudales de reactivos para alcanzar la potencia buscada y este mayor caudal aumenta notablemente la demanda energética del evaporador.

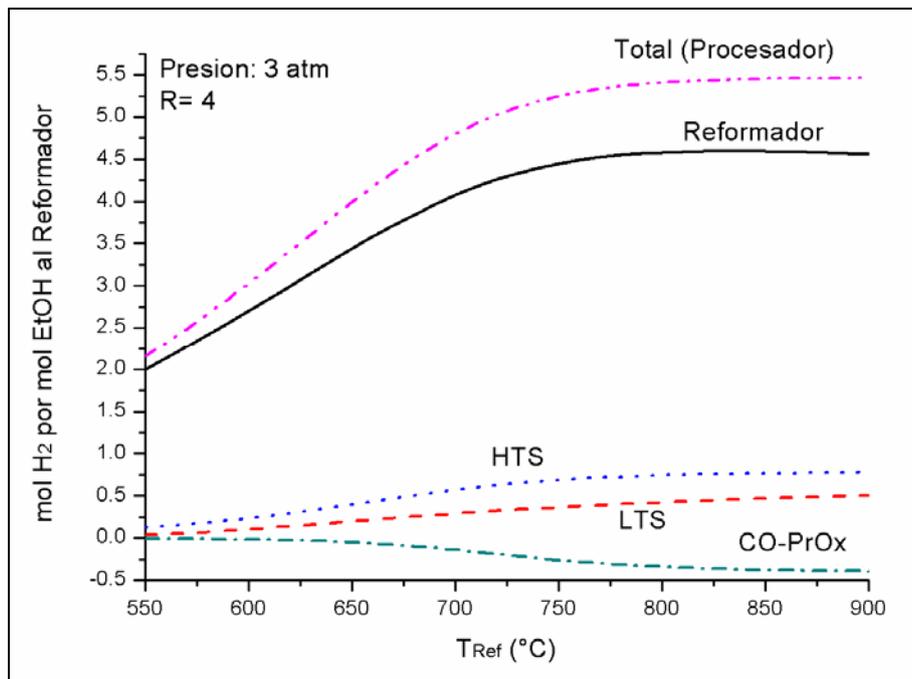


Fig. 2.9 Efecto de la temperatura sobre el rendimiento.

A altas temperaturas la generación de H₂ en el reactor de reformado es constante pero aumenta el consumo de H₂ en el reactor de oxidación preferencial, lo que genera la caída de eficiencia. Además las demandas de las etapas de reacción y recalentamiento aumentan (Figura 2.8).

En la Figura 2.10, se presenta un gráfico 3D donde se muestra la eficiencia global del sistema, basada en el poder calorífico inferior del etanol, en función de la relación

molar Agua/Alcohol y la temperatura de reformado. La máxima eficiencia es del orden de $\eta_{FCS}^{LHV} = 38\%$ y se obtiene a $T_{Ref} = 709\text{ °C}$ y $R = 4$, mientras que la eficiencia del procesador alcanza el valor de $\eta_{FP}^{LHV} = 80.5\%$. Los valores basados en el poder calorífico superior son respectivamente $\eta_{FCS}^{HHV} = 35\%$ y $\eta_{FP}^{HHV} = 80.6\%$.

A partir de estos resultados podemos concluir que los valores operativos óptimos de la relación molar de Agua/Etanol y la temperatura, determinadas en forma aislada para la unidad de reformado en base a la producción de H_2 (Figura 2.2) y basadas en el análisis de eficiencia global (Figura 2.10) no coinciden, indicando la importancia de adoptar un análisis integrado de todo el proceso, en lugar de optimizaciones individuales para cada equipo.

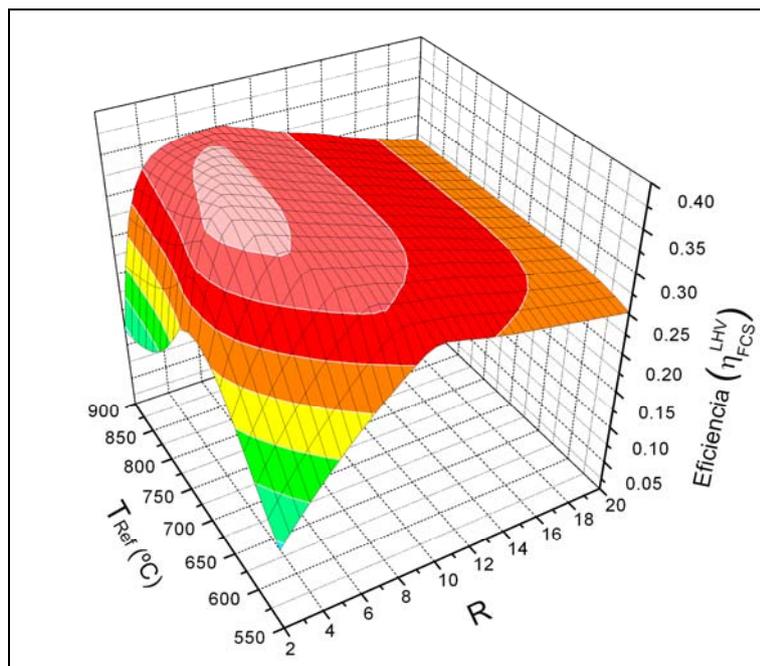


Fig. 2.10 Eficiencia del sistema en función de T_{Ref} y R .

Por otra parte la Figura 2.10 nos muestra una región donde la eficiencia varía en forma insignificante. Este hecho sugiere que operando a relaciones Agua/Alcohol entre 4 o 5 no se produce un cambio notorio en la eficiencia del sistema. Esto es consistente con la práctica usual, donde un exceso de agua respecto a los valores estequiométricos previene la formación de coque y formación de depósitos sobre el catalizador.

En la Tabla 2.2 se resumen las condiciones de entrada y salida de las principales unidades del proceso para la condición operativa de máxima eficiencia. Los valores corresponden a un sistema generando 1 kW neto de potencia eléctrica.

Tabla 2.2 Condiciones de entrada y salida de las principales unidades del proceso.

Corriente	#04	#05	#07	#10	#12	#14	#28
Temperatura (°C)	709	709	539	237	406	80	80
Presión (atm)	3	3	3	3	3	3	3
Flujo Molar (mol h ⁻¹)	36.7	62.8	62.8	62.8	65.8	63.6	174.9
Fracción Molar							
Hidrógeno	0.0000	0.4860	0.5221	0.5921	0.5475	0.5666	0.0412
H ₂ O	0.8000	0.2804	0.2443	0.1743	0.1844	0.1559	0.1559
Metano	0.0000	0.0256	0.0256	0.0256	0.0245	0.0253	0.0092
CO	0.0000	0.1123	0.0763	0.0063	0.0000	0.0000	0.0000
CO ₂	0.0000	0.0957	0.1317	0.2017	0.1986	0.2056	0.0747
Etanol	0.2000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Oxígeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0824
Nitrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0450	0.0466	0.6366

2.6.3 Sistema auto-sustentado

Existe una zona de operación del sistema en la cual el hidrógeno no consumido en la celda que abandona el ánodo junto con otros gases remanentes del reformado como CH₄, permite satisfacer el requerimiento energético del proceso. En estas condiciones no es necesaria la incorporación extra de alcohol al quemador. Se define como límite del sistema auto-sustentado a la curva que divide a las condiciones operativas en dos zonas, según sea necesario el agregado o no de alcohol a la sección de post-combustión.

En la Figura 2.11 se muestran las regiones donde el sistema es auto-sustentado y donde no (línea de color negro). Por debajo de esta línea la mezcla de gases que abandona la celda satisface el requerimiento energético del sistema, sin embargo la eficiencia global es menor comparada con los casos en que se agrega combustible extra. La línea de color blanco representa los puntos de mayor eficiencia del sistema para cada valor de R. Existe un pequeño tramo donde ambas curvas se superponen.

La zona de operación auto-sustentada coincide con las condiciones operativas que maximizan la producción de metano (Figura 2.2). El metano es un subproducto no

deseado porque compite con el hidrógeno molecular por el hidrógeno atómico, sin embargo como es utilizado para la generación de calor en el reactor de combustión el efecto negativo de su generación puede ser compensado desde un punto de vista energético al utilizarlo como combustible.

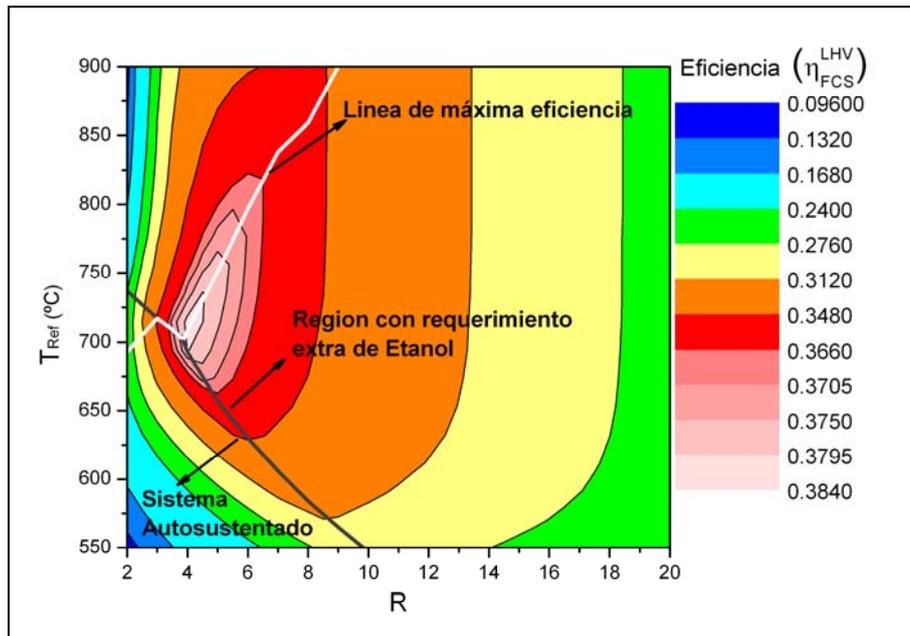


Fig. 2.11 Región donde el sistema puede trabajar en forma auto-sustentada.

2.6.4 Curvas compuestas

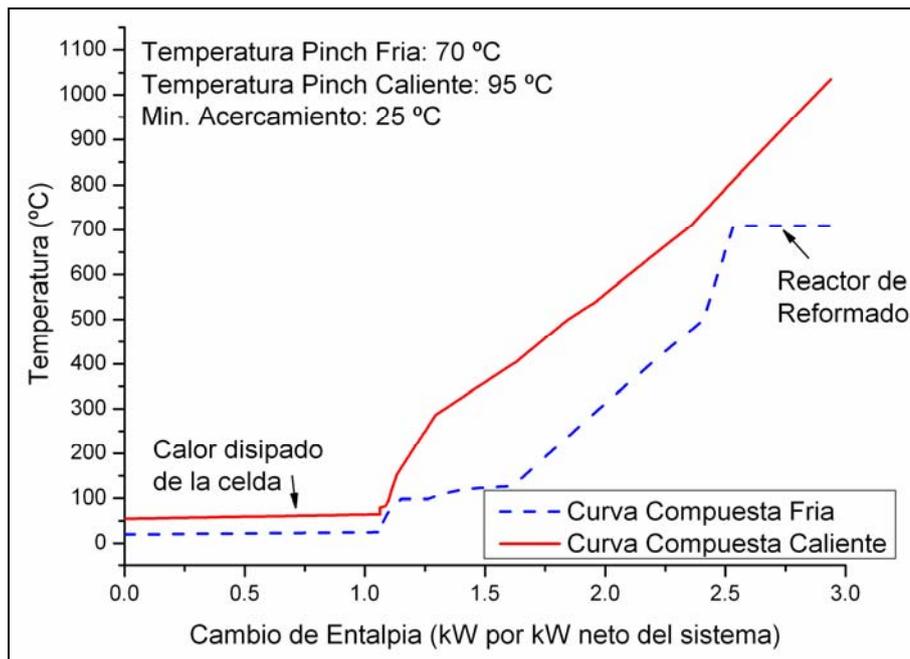


Fig. 2.12 Curvas compuestas para $T_{Ref} = 709$ °C y $R = 4$.

El interés de las técnicas de integración de procesos se basa en el hecho que pueden identificar los cuellos de botella de la red de intercambio de calor en el sistema (puntos “*pinch*”) y proponer modificaciones del proceso que aumentarán la eficiencia global del mismo. Mediante la operación LNG del simulador se pueden construir las curvas compuestas del sistema. En la Figura 2.12 se muestran las curvas compuestas del sistema para las condiciones de operación óptimas de $T_{Ref}=709\text{ °C}$ y relación molar Agua/Etanol=4. En la Tabla 2.3 se resumen los valores de temperaturas y cambios calóricos que presentan las corrientes del proceso bajo estas condiciones operativas.

La eficiencia neta del sistema en su condición óptima es del 38%, el restante 62% se pierde en: disipación de calor el sistema de enfriamiento de la celda (41%), energía en los gases que escapan del sistema después de recuperar trabajo en la turbina (10%) y pérdidas por irreversibilidades por compresión y expansión de los gases.

Tabla 2.3 Valores de las corrientes asociadas a la red de intercambio.

Etapa		R=4			R=10		
		Entrada (°C)	Salida (°C)	Q (kW)	Entrada (°C)	Salida (°C)	Q (kW)
#03-#04 (Evaporación)	F	42	126	0.47	59	131	0.85
#03-#04 (Recalentamiento)	F	127	709	0.32	131	709	0.50
#28-#29 (Precalentamiento gases celda)	F	80	500	0.67	80	500	0.65
#20-#21 (Precalentamiento Etanol extra)	F	25	300	0.01	25	300	0.05
#26-#27 (Precalentamiento aire)	F	116	300	0.00	116	300	0.00
Utilidad Fría	F	20	25	1.07	20	25	1.43
Reactor de Reformado (ESR)	F	709	709	0.41	709	709	0.38
#05-#06 (Enfriamiento salida ESR a HTS)	C	709	500	0.13	709	500	0.20
#07-#08 (Enfriamiento salida HTS a LTS)	C	539	150	0.23	522	150	0.34
#09-#10 (Salida del LTS a PrOx)	F	236.7	237	0.00	174	237	0.06
#12-#13 (Salida PrOx a celda)	C	406	80	0.23	244	80	0.51
#23-#24 (Gases calientes a la turbina)	C	811	287	0.88	1065	278	1.37
#22-#23 (Gases de combustión al ESR)	C	1035	810	0.41	1267	1065	0.38
Q-PEM (Calor disipado en la celda)	C	65	55	1.06	65	55	1.07

C:Caliente, F:Fría

Las etapas o tareas que demandan más energía son la vaporización y recalentamiento de la mezcla reactiva (0.79 kW), el reactor de reformado (0.41 kW) y el

precalentamiento de los gases que ingresan al quemador (0.67 kW). Estos valores representan la energía demandada en kW por kW neto producido por el sistema.

El precalentamiento de los gases de salida de la celda que alimentan al quemador (paso #28-#29) requiere una cantidad de calor comparativamente alta, este comportamiento se debe a un flujo significativamente mayor de esta corriente por la presencia de N_2 .

Entre las demandas de energía de los equipos auxiliares dados principalmente por las bombas de agua y alcohol, y soplantes de aire para el sistema de refrigeración, la mayor carga viene dada por el compresor de aire (0.16 kW), el cuál entrega aire al compartimiento catódico de la pila y al reactor CO-PrOx.

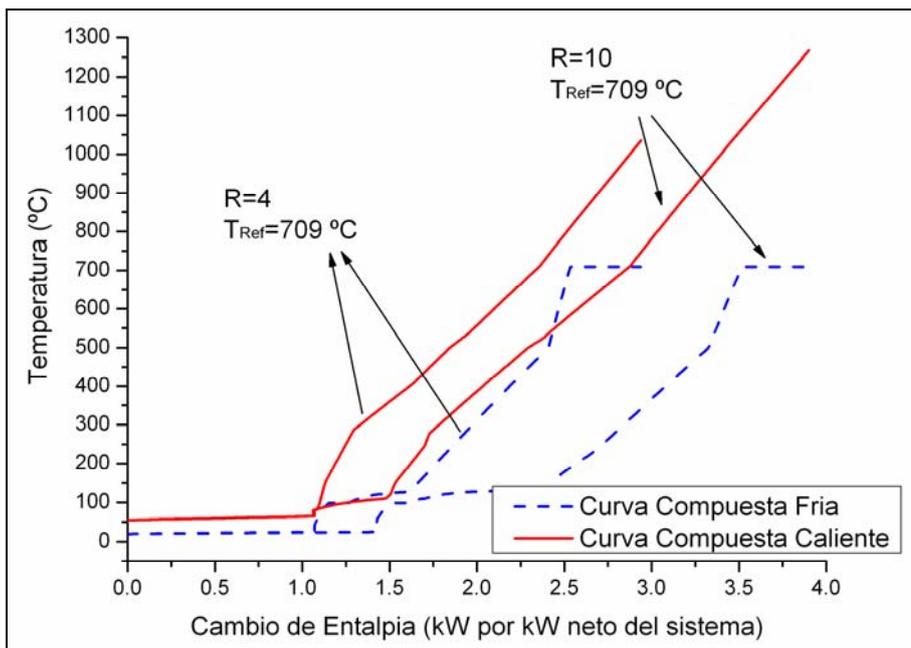


Fig. 2.13 Comparativa de las curvas compuestas para R=10 y R=4

Para mejorar la eficiencia del sistema, es necesario modificar las pendientes y las amplitudes de las curvas compuestas del diagrama de la Figura 2.12. De esta manera, las curvas frías y calientes estarán significativamente más cerca y se minimizará la energía requerida a suministrar y extraer del proceso.

En la Figura 2.13 se comparan las curvas compuestas para dos diferentes relaciones Agua/Etanol, se superpone el caso previamente analizado correspondiente a

R=4 (máxima eficiencia) con el escenario determinado por R=10 a la misma temperatura de reformado. Como puede verse en la Tabla 2.3, la cantidad extra de agua incrementa un 80% la demanda de energía en el evaporador, y un 33% la utilidad fría. Estos cambios desplazan las curvas compuestas disminuyendo la eficiencia neta a 33.7%

2.6.5 Efecto de las temperaturas de entrada a los reactores del tren de purificación

En el análisis previo las temperaturas de entrada a los reactores HTS, LTS y CO-PrOx se fijaron según los valores del esquema propuesto por Little (1994). Dado que estos reactores trabajan en forma adiabática una variación de la temperatura de entrada modifica la conversión y la temperatura de salida en el caso de los reactores WGS, y la temperatura final en el CO-PrOx. En la Tabla 2.4 se muestra la eficiencia del sistema y los nuevos valores de operación del reformador cuando se varían las temperaturas de ingreso a los reactores del tren de purificación.

Tabla 2.4 Efecto de las temperaturas de entrada de los reactores de purificación.

Eficiencias		HTS (°C)	LTS (°C)	CO-PrOx (°C)	T _{Ref} (°C)	R
η_{FCS}^{LHV} (%)	η_{FCS}^{HHV} (%)					
38.3	34.9	500	150	237	709	4
38.3	34.9	500	150	150	704	3.8
38.8	35.3	350	150	237	709	3.6
38.8	35.3	350	150	150	709	3.6
39.3	35.8	150	150	150	714	3.3

Aunque algunas de las condiciones seleccionadas parecerían estar fuera de un rango operativo razonable, el efecto que producen es cambiar levemente el concepto del procesador. Es decir, dos etapas de reactores WGS operando a 150 °C ya no implican un reactor HTS más uno LTS; si no dos unidades LTS en serie. Por otra parte al variar la temperatura del reactor CO-PrOx podría variar la selectividad (lo que no está contemplado en el modelo). Sin embargo como el objetivo es analizar la sensibilidad de las temperaturas de operación sobre la eficiencia y como los reactores se han considerados de equilibrio los escenarios considerados no representan situaciones erróneas.

El análisis se realizó determinando para cada caso nuevamente los valores de T_{Ref} y R que maximizan la eficiencia. La variación de las temperaturas de trabajo no afecta sensiblemente la eficiencia del sistema, sin embargo las condiciones operativas óptimas del reformador se modifican. La tendencia muestra menores relaciones Agua/Etanol a medida que las temperaturas de operación de los reactores disminuyen. Dado que en las etapas WGS el desplazamiento de la reacción hacia los productos se logra disminuyendo la temperatura o incrementando la relación de H_2O/CO , al disminuir la temperatura se requiere menos cantidad de agua para alcanzar el mismo grado de conversión y por eso la condición operativa óptima se desplaza hacia menores niveles de agua en el sistema.

2.6.6 Efecto de la temperatura de precalentamiento en el ingreso al quemador

El quemador es alimentado con tres corrientes, etanol puro, aire y los gases provenientes del ánodo y cátodo de la PEMFC. En los casos analizados se comprobó que el caudal de oxígeno no consumido en la celda es suficiente para quemar en forma estequiométrica los combustibles (H_2 , CH_4 , C_2H_5OH), por lo tanto el caudal de aire extra necesario es nulo. En la Tabla 2.5 se muestran los valores de eficiencia para distintos valores de temperatura de precalentamiento de los gases.

Tabla 2.5 Efecto de la temperatura de precalentamiento al quemador.

T (°C)	Eficiencias		F_{EtOH} al quemador ($mol\ h^{-1}$)
	η_{FCS}^{LHV} (%)	η_{FCS}^{HHV} (%)	
80	30.4	27.7	2.1468
200	32.3	29.4	1.6216
300	34.0	31.0	1.1728
400	36.0	32.8	0.7130
500	38.3	34.9	0.2516
600	38.3	34.9	0.2516
700	38.3	34.9	0.2516

La variación de la temperatura de precalentamiento se ha realizado manteniendo constantes los valores operativos del reactor de reformado en $T_{Ref}=709\ ^\circ C$ y $R=4$. Los resultados revelan que el precalentamiento afecta la eficiencia del sistema pasando de un 30% sin precalentar al 38% ya mencionado cuando la temperatura supera los $500\ ^\circ C$.

2.6.7 Procesador alimentado mediante etanol crudo

El proceso de fermentación del cual se obtiene el etanol produce una mezcla acuosa que contiene aproximadamente un 12%v/v de alcohol y otros hidrocarburos oxigenados. A esta mezcla se la conoce como etanol “crudo” (Akande y col., 2005). En esta sección se considerará esta mezcla como alimentación al procesador, la cual esta caracterizada por una relación molar de Agua/Etanol igual a 20 (R=20). Sin embargo, debido al bajo calor de combustión de esta mezcla, lo cual la hace difícil de quemar, se considera que el reactor de combustión opera con etanol puro como combustible.

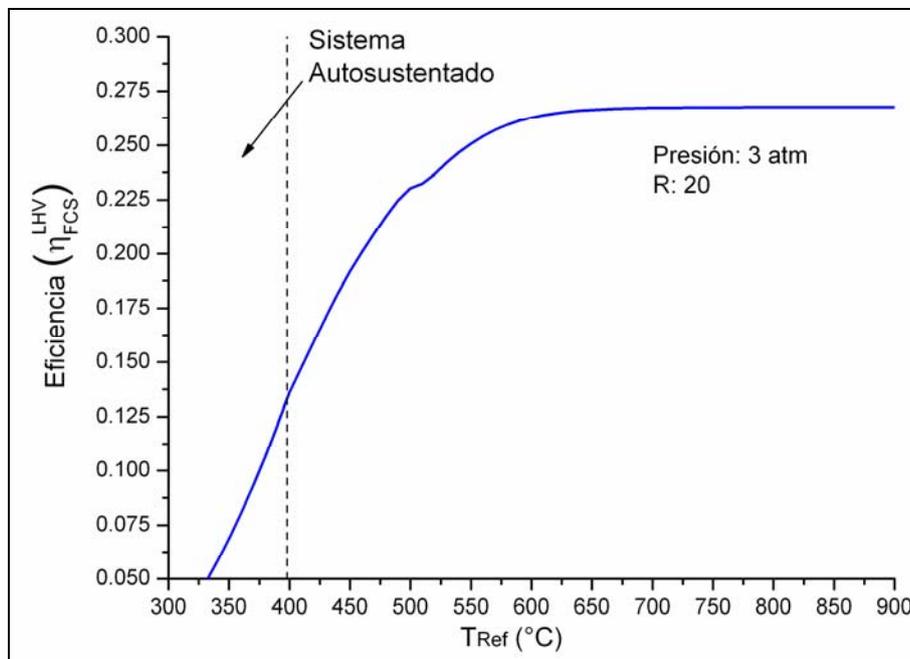


Fig. 2.14 Eficiencia neta del sistema empleando etanol “crudo”.

La principal ventaja de utilizar dicha mezcla como materia prima se debe a la eliminación de grandes cantidades de energía consumida por las etapas de destilación para eliminar el agua del medio de cultivo y obtener un alcohol de elevada pureza.

En la Figura 2.14 se observa el efecto de la temperatura de reformado sobre la eficiencia del sistema. Debido al alto contenido acuoso que alimenta el reactor es necesaria mas energía en las etapas de vaporización y recalentamiento, alcanzando una eficiencia máxima del orden $\eta_{FCS}^{LHV} = 27\%$ y $\eta_{FCS}^{HHV} = 24\%$ Por debajo de 398 °C el sistema es

auto-sustentado y no se necesita incorporar alcohol extra a la sección de post-combustión.

La máxima eficiencia alcanzada es menor a la analizada en las secciones previas, sin embargo la utilización de etanol “crudo” permite evitar las etapas de purificación en el proceso de producción de alcohol. El ahorro energético producido por evitar las etapas de destilación no se considera en el presente análisis. El procesador de etanol podría ser integrado en una planta existente productora de etanol instalándolo después de la etapa de fermentación sin la necesidad de purificar el alcohol.

Si fuera necesario transportar el etanol crudo, el análisis cambia porque en ese caso se debería tener en cuenta el costo del traslado de un producto con alto contenido de agua.

2.6.8 Efecto de la presencia de la turbina en el sistema

En las secciones previas se analizó el sistema considerando que el trabajo de compresión requerido se iguala al trabajo realizado por la turbina. En este punto el objetivo es estudiar el efecto sobre la eficiencia cuando la unidad de expansión no se encuentra presente o realiza una recuperación parcial de trabajo. En la Tabla 2.6 se presentan los resultados obtenidos considerando las siguientes posibles alternativas: sistema sin turbina ($W_{Tur} = 0$); trabajo de la turbina igual al trabajo de compresión ($W_{Tur} = W_{Comp}$) y, por último, recuperación parcial de trabajo por medio de la unidad de expansión ($W_{Tur} \leq W_{Comp}$). La segunda alternativa fue la utilizada en todos los escenarios previamente estudiados, donde una porción extra de alcohol alimentaba al quemador para balancear ambos trabajos. El último caso se considera que la turbina esta presente en el sistema, pero si el trabajo de compresión supera al entregado por la expansión, la diferencia energética se obtiene por medio de potencia eléctrica desde la celda de combustible.

La evaluación de estas alternativas refleja que la mejor opción se obtiene cuando se produce una recuperación parcial del trabajo de expansión utilizando parte de la energía eléctrica generada por la pila para alimentar al compresor. Esta alternativa se puede implementar considerando una compresión en dos etapas donde una se encuentre acoplada a la turbina (turbocompresor) y la otra utilizando energía eléctrica de la celda. Aunque la eficiencia neta es levemente mejorada, las condiciones de operación del reformador varían aumentando la relación de reactivos y disminuyen levemente la temperatura de operación.

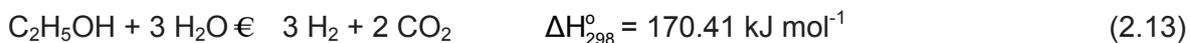
Tabla 2.6 Influencia de la presencia de la turbina sobre la eficiencia neta del sistema.

	η_{FCS}^{LHV} (%)	η_{FCS}^{HHV} (%)	R	T_{Ref} (°C)	W_{Comp} (kW)	W_{Tur} (kW)	Potencia (kW)	Potencia Neta (kW)
$W_{Tur} = 0$	34.4	31.3	5.5	679	0.17	-	1.24	1
$W_{Tur} = W_{Comp}$	38.3	34.9	4.0	709	0.16	0.16	1.04	1
$W_{Tur} \leq W_{Comp}$	38.9	35.3	4.9	687	0.16	0.13	1.08	1

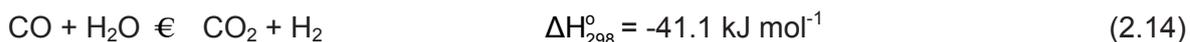
2.6.9 Efecto del camino de reacción del reactor de reformado

En el trabajo de Song y col. (2005) analizan el sistema considerando que en el reactor de reformado ocurre la reacción estequiométrica de reformado de etanol junto con la de WGS, sin considerar al metano como intermediario. Es decir el esquema de reacciones se reduce a las siguientes:

Reformado de etanol:



Reacción exotérmica que transforma CO en CO₂ (WGS):



Si bien este es un caso ideal para el esquema de reacción, desde un punto de vista termodinámico se obtienen composiciones similares al esquema anteriormente analizado cuando se trabaja a altas temperaturas y con abundante exceso de agua como puede verse en la Figura 2.15, donde se comparan los rendimientos de una unidad de

reformado para ambos esquemas de reacción. El esquema A representa el original utilizado en las secciones previas (ver Sección 2.3.1)

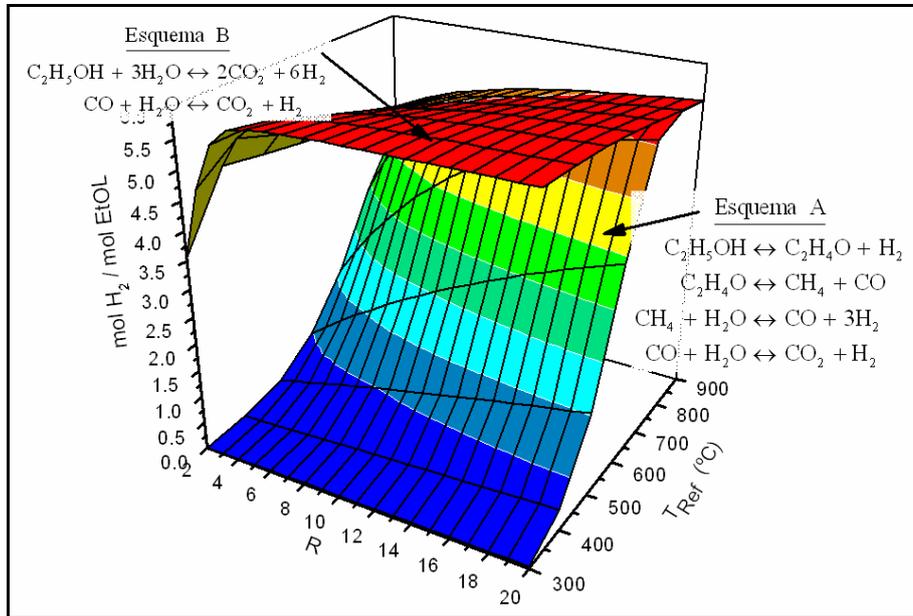


Fig. 2.15 Rendimiento de un reactor termodinámico con diferentes esquemas de reacción.

Resulta interesante analizar como se ve afectado el proceso si el catalizador utilizado fuera selectivo a este camino de reacción, es decir las reacciones (2.13) y (2.14). En la Figura 2.16 se observa el comportamiento de la eficiencia neta del sistema considerando este esquema de reacción, denominado Esquema B. Se alcanza una eficiencia máxima del orden de $\eta_{FCS}^{LHV} = 39\%$ y $\eta_{FCS}^{HHV} = 36\%$ a los valores de $T_{Ref} = 308\text{ °C}$ y $R = 3.2$. La eficiencia del procesador es $\eta_{FP}^{LHV} = 81.4\%$ y $\eta_{FP}^{HHV} = 80.6\%$.

Dado que este esquema de reacción es ideal y representa el de máxima producción y selectividad de hidrógeno, a priori se esperaría obtener eficiencias superiores, sin embargo las eficiencias de ambos esquemas son prácticamente iguales. Estos resultados sugieren que el efecto del catalizador empleado en el reformado de etanol y por lo tanto el camino de reacción no afecta la eficiencia del sistema, pero si las condiciones operativas del reactor. La temperatura de operación del esquema B es de 308 °C frente a los 709 °C del esquema A, indudablemente que la diferencia de

temperaturas se debe a la presencia de metano cuyo reformado se ve favorecido a altas temperatura. El hecho de alcanzar una eficiencia similar trabajando a temperaturas relativamente bajas (308 °C) puede explicarse desde el punto de vista de la fuerte endotermia de la reacción (2.13).

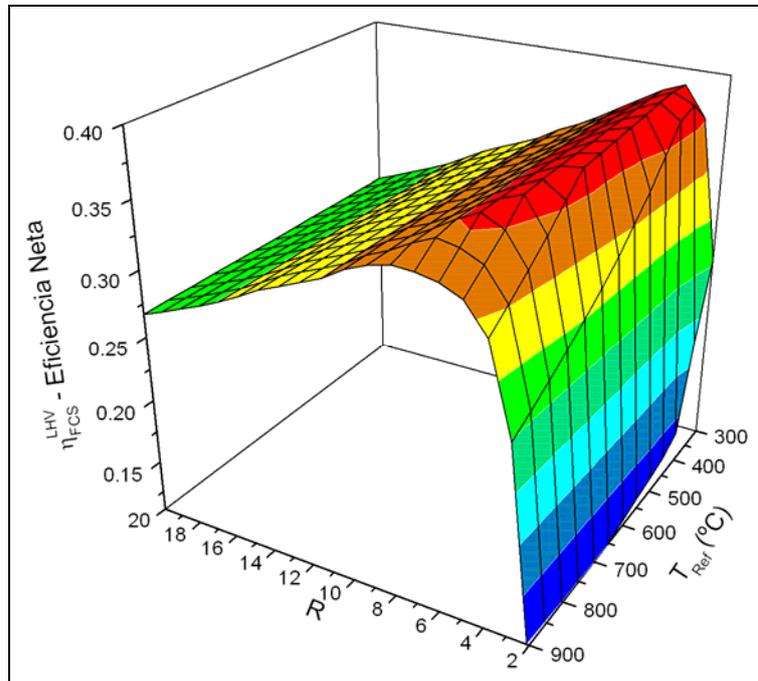


Fig. 2.16 Eficiencia neta del sistema para el esquema de reacción sin metano como intermediario.

Podemos observar en la Figura 2.17 los requerimientos energéticos del reactor de reformado, recalentador y evaporador considerando el esquema B de reacciones en función de la temperatura del reactor. Se superponen los valores previamente vistos en la Sección 2.6.2 correspondientes al esquema A. También se grafican las curvas de eficiencias. Los valores corresponden a una relación Agua/Etanol de 4.

Las líneas correspondientes al esquema A comienzan a partir de los 550 °C dado que este esquema fue analizado a partir de esta temperatura. La demanda energética del reformador para el esquema B es superior a la del esquema A, alcanzando valores entre 0.35-0.45 kW por kW neto producido por el sistema. El calor de vaporización permanece prácticamente invariante cerca de los 0.4 kW, mientras que el calor necesario para recalentar la mezcla reactiva se incrementa linealmente con la temperatura. Si bien la demanda energética para vaporizar y sobrecalentar la mezcla reactiva es menor a bajas

temperaturas de operación, la generación de hidrógeno requiere mayor energía para llevar a cabo la reacción compensando de esta manera la energía de sobrecalentamiento con la requerida por el reactor, y es por esto que las máximas eficiencias entre ambos esquemas son similares.

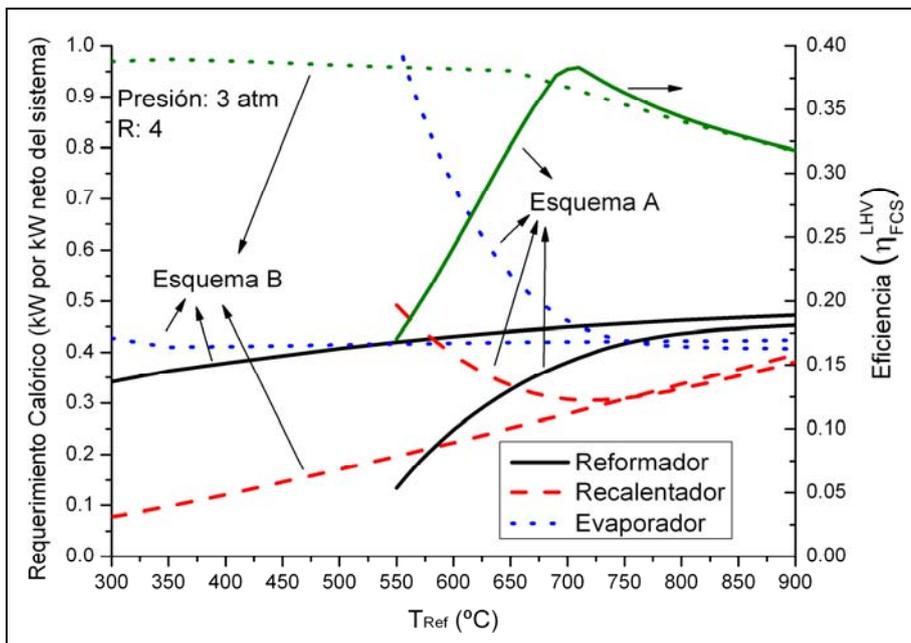


Fig. 2.17 Comparativa de las demandas energéticas para los esquemas de reacción A y B.

Por último se hace notar que la demanda térmica del proceso alcanza valores similares a altas temperaturas donde ambos esquemas de reacción predicen conversiones y distribución de productos similares.

2.7 Conclusiones

La construcción de un modelo del sistema de celda de combustible acoplado al procesador de etanol en un entorno de simulación como HYSYS® permite evaluar el efecto de diversas variables sobre la eficiencia neta del sistema. Modelando los intercambios energéticos entre corrientes con la operación LNG se analiza la integración energética del proceso sin establecer una red de intercambiadores a priori, determinando de esta manera una cota superior a la eficiencia neta. Esta metodología permite la construcción de las curvas compuestas del proceso determinando el punto “pinch” y la

utilidad fría del sistema. En el procesador de etanol la utilidad caliente queda definida por los gases calientes producto de la combustión de etanol y gases remanentes de la pila. De esta manera es factible estudiar el impacto de los parámetros de mayor decisión como las condiciones operativas del reformador (relación Agua/Etanol, Temperatura de Reformado) sobre la eficiencia energética del sistema. El uso combinado de técnicas de simulación de procesos junto con integración energética lleva a obtener una estructura integrada del sistema cuyo óptimo no es el óptimo de las unidades que lo conforman.

La máxima eficiencia (38%) se alcanza a los 704 °C y con una relación Agua/Etanol de 4. Las etapas de vaporización, recalentamiento y reacción de reformado son las principales demandantes de energía y contribuyen en mayor o menor medida en función de las condiciones reinantes. A bajas temperaturas el rendimiento de H₂ es bajo requiriendo gran caudal de reactivos, aumentando de esta manera notablemente la energía necesaria debido al cambio de fase (vaporización), a medida que la temperatura se incrementa las tres etapas igualan su demanda energética. Si bien altos niveles de agua en el sistema reactivo benefician la selectividad y producción de hidrógeno, al mismo tiempo aumentan los valores de calor para su acondicionamiento e ingreso al reactor. Por ejemplo, si se considera una mezcla reactiva compuesta por etanol crudo que contiene un 12%v/v de alcohol (R=20) la eficiencia neta del sistema decae a un 27%.

Se determinó además los límites de un sistema auto-sustentado mostrando que existe una zona de operación donde los gases remanentes de la celda son suficientes para satisfacer la demanda energética del reactor de reformado.

La temperatura de precalentamiento del combustible afecta en gran medida la eficiencia pasando de un 30% sin precalentamiento hasta alcanzar el 38% precalentando por arriba de los 500 °C. Por otra parte, la modificación de las temperaturas de entrada a los reactores del tren de purificación no afecta significativamente la performance del sistema. La recuperación parcial del trabajo de compresión mediante la turbina muestra la mejor performance, aunque la variación es muy pequeña.

La eficiencia total del sistema fue estimada en el orden del 38% considerando la presencia de metano como intermediario en la unidad de reformado. Si se considera una esquema de reacción donde el metano no esta presente, la eficiencia del sistema no mejora, pero la temperatura de operación del reactor se ve reducida.

Comparativamente Godat y Marechal (2003) estiman una eficiencia del 46% para un procesador de metano acoplado a una celda PEM, hay que tener presente que el reformado de metano requiere cantidades de agua menores (H_2O/CH_4 entre 1-3), lo que disminuye la demanda energética de vaporización. Si se lo compara con otras alternativas de generación eléctrica aplicadas a pequeñas y medianas escala de generación puede apreciarse la ventaja de los sistemas de celdas de combustible. Por ejemplo la eficiencia eléctrica de un sistema comercial actual basado en un ciclo “*stirling*” para la generación de energía eléctrica y calor es del orden del 24.5% (Stirling Systems AG, Suiza). Para sistemas que utilizan etanol como combustible, Agarwal (2007) informa eficiencias entre 20% y 25% para diferentes mezclas de etanol-nafta y etanol-gasoil utilizadas en motores de combustión interna. Estos últimos valores inclusive disminuirían al acoplar el motor a un generador eléctrico, por lo tanto a pesar que el valor estimado es un valor teórico la generación eléctrica mediante un procesador de etanol acoplado a una celda PEMFC es superior a los sistemas actuales.

Un procesador de etanol eficiente depende de las condiciones de operación del reformado y la integración energética del proceso. Este análisis preliminar permite conocer en profundidad al proceso desde el punto de vista de energético, de manera de sentar las bases para abordar el diseño de la red de intercambiadores (HEN) en trabajos futuros.

CAPÍTULO 3 Equation Chapter 3 Section 1

Modelado de la Celda de Combustible Tipo PEM

3.1 Introducción

A los efectos de evaluar el rendimiento de la celda y del conjunto procesador+celda cuando se realiza la integración másica y energética de la misma dentro del proceso de generación de hidrógeno es necesario contar con un modelo confiable que refleje el comportamiento de la pila para su aplicación a pequeños y medianos sistemas de generación eléctrica. El modelo juega un rol importante en el desarrollo del sistema facilitando un mejor entendimiento de los parámetros que afectan la celda y el sistema.

En el presente Capítulo se presentan los aspectos de modelado de una celda PEMFC, con la finalidad de predecir la performance del sistema procesador más celda de combustible cuando son manipuladas las variables operativas de la misma. La construcción del modelo se basó en una revisión bibliográfica del tema e incorpora la esencia de los procesos físicos y electroquímicos que tienen lugar en la celda junto a su operación. Por otra parte es necesario tener presente los aspectos de los equipos auxiliares como sopladores, humidificadores, etc. En nuestro estudio es necesario implementar un modelo que permita determinar el voltaje a circuito abierto y la caída de potencial de la celda producida por las variables operativas como variación en la composición, humidificación, temperatura y presión del sistema.

3.2 Operación Básica de una Celda de Combustible

Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química entre un combustible y un oxidante se convierte directamente en electricidad. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una pila de combustible no se acaba ni necesita ser recargada; funciona mientras le sean suministrados los reactivos.

La pila esta constituida por un ánodo en el que se inyecta el combustible, comúnmente hidrógeno, y un cátodo en el que se introduce un oxidante, normalmente aire u oxígeno. Los dos electrodos de la pila están separados por una interfase (un

electrólito iónico conductor o una membrana) que permite el intercambio de cargas eléctricas (iones).

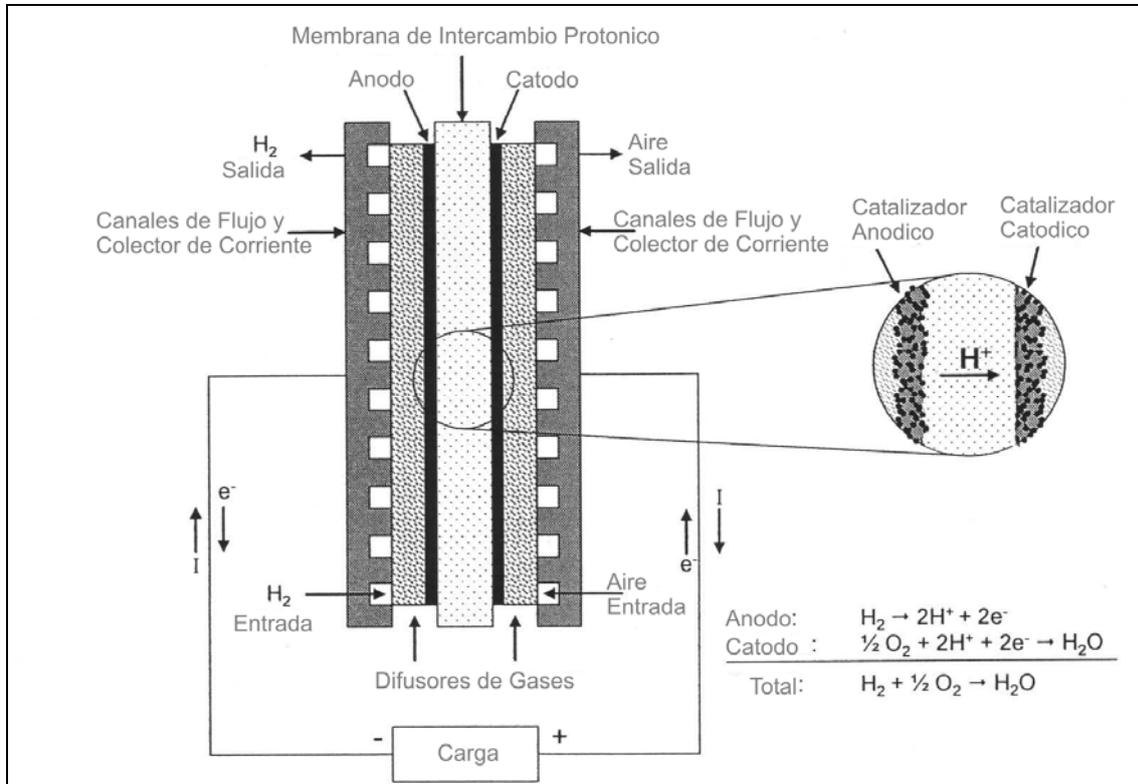


Fig. 3.1 Principio de funcionamiento de una pila de combustible de hidrógeno y oxígeno.

El combustible se propaga a través del electrodo hasta que alcanza la capa catalítica del ánodo donde reacciona para formar protones y electrones, según la reacción:



Los protones son transferidos a través del electrólito (membrana sólida) a la capa de catalizador del cátodo. Sobre el otro lado de la celda, el flujo de oxidante a través de los canales del plato se disemina dentro del electrodo hasta que alcanza la capa de catalizador del cátodo. El oxígeno se consume junto a los protones y electrones produciendo, agua líquida y calor residual sobre la superficie de las partículas de catalizador. La reacción electroquímica que ocurre en el cátodo es



Luego, la reacción total físico-química de la celda es:



El flujo de electrones a través de los colectores produce una corriente eléctrica en un circuito externo o carga. La clave en la pila de combustible está en que el ánodo y el cátodo están separados por una interfase que permite el paso sólo a los compuestos iónicos, y no a los electrones. Así pues, para cerrar la reacción, los electrones deben ir por un camino alternativo, cerrando el circuito, tal y como se muestra en la Figura 3.1. El resultado final es la generación de energía eléctrica por oxidación del hidrógeno.

Una membrana de intercambio protónico (*proton exchanger membrane*, PEM) es una membrana semipermeable generalmente construida a partir de ionómeros y diseñada para conducir protones siendo impermeable a los gases como oxígeno o hidrógeno. Su función esencial cuando se incorpora en la celda de combustible es la separación de reactivos y transporte de protones. La membrana puede ser construida a partir de polímeros de membrana puro o a partir de membranas compuestas donde otros materiales son embebidos en la matriz polimérica. Uno de los materiales más comunes y comercialmente disponibles es el Nafion[®] de DuPont, desarrollado a finales de la década de los 80. Nafion[®] es una familia de películas reforzadas a base de un copolímero de PTFE (Ácido perfluorosulfónico). Su estructura molecular posibilita que absorba agua y, en forma húmeda, conduzca selectivamente solamente iones de carga positiva bloqueando los iones de carga negativa. El protón del grupo sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}$ puede saltar a grupos vecinos ionizados, posibilitando la conducción protónica. Esta característica, asociada con la inercia química, resistencia mecánica y estabilidad conocidas de las resinas Teflon[®], torna a la membrana útil como electrólito sólido separador. Además de aplicaciones en celdas a combustible se la utiliza en procesos de electrólisis de agua y producción de cloro-soda.

Una celda unitaria se construye utilizando un ensamblaje membrana-electrodo (*membrane electrode assembly*, MEA), compuesto por el electrólito (membrana

polimérica), electrodos y difusores de gases (Figura 3.1). Bajo una operación normal, una celda unitaria típicamente produce de 0.5 V a 0.9 V. Para utilizarla en sistema de generación de energía, donde se necesitan altas potencias, varias celdas son conectadas en serie conformando un arreglo denominado pila (“stack”) que puede suministrar cientos de kW (Figura 3.2).

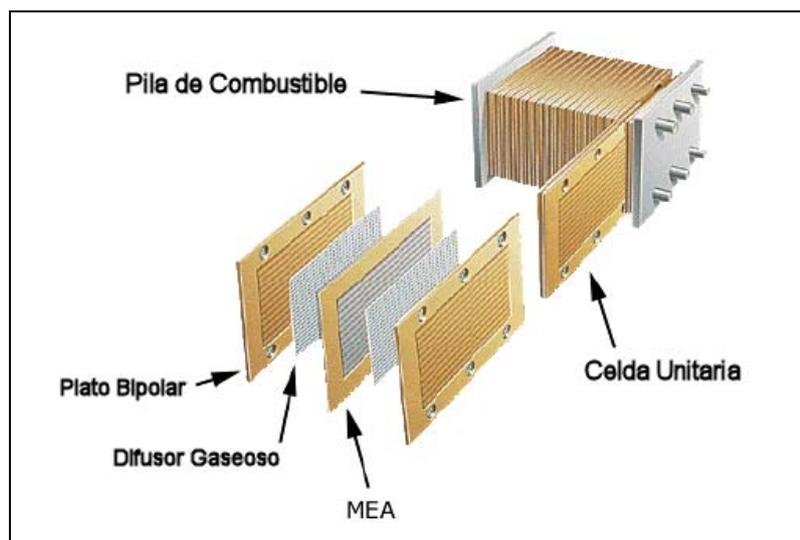


Fig. 3.2 Ensamble de una Pila o “stack” de celdas.

Una revisión de los aspectos del modelado de celdas PEMFC abordados en la literatura pueden encontrarse en los trabajos realizados por Haraldsson y Wipke (2004), Wang (2004) y Biyikoglu (2005). Haraldsson y Wipke (2004) presentan las ventajas y desventajas de los modelos presentes en la literatura así como también describen un criterio para su selección. Wang (2004) resume el estado actual de los modelos fundamentales del área de la ingeniería de las celdas de combustible, el resumen está orientado a la aplicación de técnicas de mecánica computacional para el modelado y simulación de celdas de polímero sólido (PEMFC), celdas de metanol directo (DMFC), y celdas de óxido sólido (SOFC). Biyikoglu (2005) presenta una revisión de los estudios experimentales y numéricos relativos al modelado de celdas PEM, establece que los trabajos futuros deben concentrarse en evaluar el rendimiento considerando la integración

de la pila de celdas y los subsistemas asociados incluyendo almacenamiento de combustible, reformado y procesamiento, sistema de suministro de aire, intercambiadores de calor e integración energética, humidificación y administración del agua, procesamiento de la corriente de salida (transformación de DC a AC), sensores y controles.

Modelos de diferente complejidad relacionados con la celda PEM han sido propuestos en la literatura, describiendo el rendimiento de las celdas de combustibles bajo variadas condiciones (Amphlett y col., 1994; Amphlett y col., 1995a; Amphlett y col., 1995b; Amphlett y col., 1996; Mann y col., 2000; Fowler y col., 2002; Corrêa y col., 2004; Pukrushpan y col., 2004; Santarelli y col., 2006). Estos modelos son utilizados luego para evaluar esquemas de calentamiento externo, administración del agua y composición del combustible. Sin embargo trabajos incorporando un modelo detallado dentro de un procesador de etanol son limitados. Ioannides y Neophytides (2000) implementan el modelo propuesto por Amphlett y col. (Amphlett y col., 1995a; Amphlett y col., 1995b) dentro del procesador de etanol considerando tanto reformado húmedo como oxidación parcial de etanol.

3.3 Teoría de Operación de la Celda

El voltaje de salida de una sola celda puede ser definido a partir de la siguiente expresión:

$$V_{\text{Cel}} = E_t - \varphi_{\text{act}} - \varphi_{\text{ohmic}} - \varphi_{\text{con}} \quad (3.4)$$

En la ecuación (3.4), E_t es el potencial termodinámico de la celda y representa el voltaje reversible; φ_{act} es la caída de potencial debido a la activación del ánodo y el cátodo (también conocido como sobrepotencial de activación), una medida de la caída de voltaje asociado con los electrodos; φ_{ohmic} es la caída de voltaje óhmica (también conocido como sobrepotencial óhmico), una medida de la caída de voltaje óhmica resulta de las resistencia a la conducción de protones a través del electrólito sólido y de

electrones a través de su camino; y φ_{Conc} representa la caída de voltaje resultante de la reducción en concentración de los gases reactivos, o alternativamente, del transporte de masa de oxígeno e hidrógeno (también conocido como sobrepotencial de concentración). Existe otra caída de voltaje asociada a las corrientes internas y o “crossover” de combustible. Esta caída es considerada en el modelo, usando una densidad de corriente fija aún a condiciones de operación sin carga (representada por J_n). El primer término de la ecuación (3.4) representa el voltaje teórico reversible evaluado a las condiciones de temperatura, presión y composición de operación de la celda, mientras que los últimos tres términos representan la reducción en el voltaje al suministrar voltaje útil entre los electrodos de la celda, V_{Cel} , para una cierta corriente de operación. El voltaje a circuito abierto de la celda (sin carga) queda definido al evaluar los sobrepotenciales con la densidad de corriente de “crossover”, J_n . Cada uno de estos términos será discutido en las siguientes secciones.

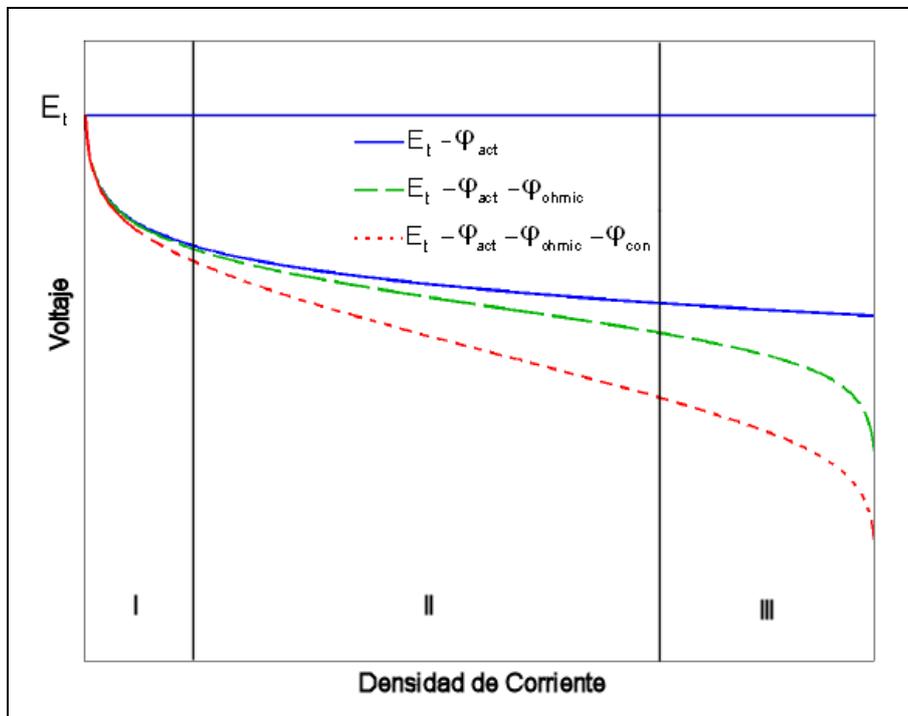


Fig. 3.3 Curva de polarización típica de una Celda PEM.

Una curva característica típica de corriente-voltaje o curva de polarización de una

celda PEMFC se presenta en la Figura 3.3. La curva puede ser dividida en tres regiones, las cuales son gobernadas por un sobrepotencial diferente. El sobrepotencial de activación domina a bajas densidades de corriente en la región I. La región II es gobernada por las pérdidas óhmicas (IR) y la flexión abrupta de la curva en la región III es debido al sobrepotencial de difusión. Las contribuciones relativas de los diferentes sobrepotenciales se ilustran también en la Figura 3.3.

3.3.1 Voltaje reversible de la celda

El potencial normal reversible E^0 de una reacción electroquímica se define como

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} \quad (3.5)$$

donde ΔG^0 es el cambio de energía libre de Gibbs (J mol^{-1}) para la reacción bajo condiciones normales de presión y temperatura, z es el número cargas participantes de la reacción y F es la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}). La energía libre de Gibbs depende de la temperatura mediante la relación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.6)$$

donde ΔH (J mol^{-1}) representa la variación de entalpía de la reacción, T (K) es la temperatura, y ΔS ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) es el cambio de entropía. Tanto la entalpía como la entropía dependen de la temperatura. Sustituyendo las condiciones normales para el hidrógeno y el oxígeno en las ecuaciones (3.6) y (3.5) se obtiene el potencial reversible de la celda a condiciones normales utilizando compuestos puros:

$$E_{\text{H}_2/\text{O}_2}^0 = -\frac{-237.3\text{kJmol}^{-1}}{2 \times 96485 \text{Cmol}^{-1}} = 1.229 \text{V}$$

Alejado de las condiciones normales, el potencial teórico para una reacción electroquímica queda expresado mediante la ecuación de Nernst:

$$E_t = E^0 - \frac{R_g T}{zF} \ln \left(\prod_i a_i^{v_i} \right) \quad (3.7)$$

donde R_g es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$); a_i es la actividad de la especie i , y ν_i es el coeficiente estequiométrico. Asumiendo un comportamiento ideal del gas las actividades de los gases son iguales a sus presiones parciales, y la actividad de la fase acuosa es la unidad. E_t se calcula a partir de una modificación de la ecuación de Nernst, con un termino extra para tener en cuenta cambios en la temperatura con respecto a la temperatura de referencia estándar. De esta manera para una celda operando con hidrógeno y oxígeno, E_t queda determinado por:

$$E_t = \frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{\Delta S^0}{2F}(T - T^*) + \frac{R_g T}{2F} \left[\ln(p_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} \ln(p_{\text{O}_2}) \right] \quad (3.8)$$

donde p_{H_2} y p_{O_2} son las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno (atm), respectivamente. La variable T denota la temperatura de operación de la celda (K) y T^* la temperatura de referencia. Utilizando los valores de ΔG^0 , ΔS^0 y T^* , a condiciones normales de presión y temperatura la ecuación (3.8) se puede simplificar a la siguiente expresión (Amphlett y col., 1995a):

$$E_t = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.3085 \times T \left[\ln(p_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} \ln(p_{\text{O}_2}) \right] \quad (3.9)$$

Es importante notar que la temperatura de la membrana y las presiones parciales de los gases cambian con la corriente de celda: al incrementar la corriente, las presiones parciales de oxígeno o hidrógeno disminuyen, mientras que la temperatura aumenta.

3.3.2 Sobrepotencial de activación

El sobrepotencial de activación se origina en la cinética de la reacción de transferencia de carga de a un lado al otro de la interfase electrodo-electrolito. En otras palabras, una porción del potencial del electrodo se pierde en conducir la reacción de transferencia de electrones. El sobrepotencial de activación se relaciona directamente con la naturaleza electroquímica de las reacciones y representa la magnitud de la energía de activación, cuando la reacción se propaga a la velocidad demandada por la corriente.

Relaciones entre el sobrepotencial de activación y la intensidad de corriente pueden ser derivadas a partir de la ecuación de Butler-Volmer (Wang, 2004), esta expresión es aplicable a una gran cantidad de reacciones de electrodos:

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F}{R_g T} \varphi\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{R_g T} \varphi\right) \right) \quad (3.10)$$

donde J_0 es la densidad de corriente de intercambio, α_a y α_c son los coeficientes de transferencia anódicos y catódicos. Bajo ciertas condiciones la ecuación de Butler-Volmer se puede reducir a expresiones lineales y a la relación de Tafel. Mann y col. (2006) discuten el rango de aplicación de las simplificaciones obtenidas a partir de la ecuación de Butler-Volmer encontradas en la literatura.

Desde un punto vista teórico, la relación entre la velocidad de un proceso controlado por transferencia de carga y el sobrepotencial aplicado puede obtenerse aplicando la teoría del complejo activado (Posadas, 1980). De acuerdo con ella, el paso de productos a reactivos se produce a través de un estado intermedio llamado complejo activado, y la velocidad de descomposición de este es la que determina la velocidad de la reacción. La aplicación de esta teoría permite deducir la expresión del sobrepotencial de activación para la sección anódica y catódica, ecuaciones (3.11) y (3.12) respectivamente. Estas expresiones son utilizadas por varios autores como punto de partida para la estimación del sobrepotencial de la celda (Mann y col., 2000; Fowler y col., 2002; Maxoulis y col., 2004).

$$\varphi_{act,a} = -\frac{\Delta G_{ea}}{2F} + \frac{R_g T}{2F} \ln(4FA_{Cel} k_a^0 C_{H_2}^*) - \frac{R_g T}{2F} \ln(I_{Cel}) \quad (3.11)$$

donde ΔG_{ea} es la energía libre de activación para la quimisorción ($J \text{ mol}^{-1}$) en el ánodo, A_{Cel} es el área de celda activa, k_a^0 es la constante de velocidad intrínseca para la reacción anódica, $C_{H_2}^*$ es la concentración de hidrógeno en la fase líquida sobre la interfase gas/membrana (mol cm^{-3}), e I_{Cel} es la intensidad de corriente (A).

$$\varphi_{\text{act,c}} = \frac{R_g T}{\alpha_c z F} \left[\ln \left(z F A_{\text{Cel}} k_c^0 \exp \left(\frac{-\Delta G_e}{R_g T} \right) (C_{\text{O}_2}^*)^{(1-\alpha_c)} (C_{\text{H}^+}^*)^{(1-\alpha_c)} (C_{\text{H}_2\text{O}}^*)^{(1-\alpha_c)} \right) - \ln(I_{\text{Cel}}) \right] \quad (3.12)$$

donde ΔG_e es la energía libre de activación para la quimisorción (J mol^{-1}) en el cátodo, k_c^0 es la constante de velocidad intrínseca para la reacción catódica, $C_{\text{H}^+}^*$, $C_{\text{H}_2\text{O}}^*$ y $C_{\text{O}_2}^*$ representan la concentración sobre la interfase gas/membrana catódica de protones, agua y oxígeno respectivamente (mol cm^{-3}) y $z=1$ es el número de equivalentes involucrados en la reacción catódica. En estas expresiones ΔG_{ea} , ΔG_e , α_c , k_a^0 y k_c^0 son parámetros químicos de la reacción, inicialmente desconocidos, mientras que T , A_{Cel} , $C_{\text{O}_2}^*$ y $C_{\text{H}_2}^*$ e I_{Cel} pueden ser cuantificados.

Mann y col.(2000) combinan las ecuaciones (3.11) y (3.12) permitiendo calcular el potencial de activación, incluyendo ánodo y cátodo, a partir de la siguiente expresión empírica:

$$\varphi_{\text{act}} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \left[\ln(C_{\text{O}_2}^*) \right] + \xi_4 T \left[\ln(I_{\text{Cel}}) \right] \quad (3.13)$$

donde I_{Cel} es la corriente de la celda (A), los parámetros ξ_i representan coeficientes para cada modelo de celda, cuyos valores se definen basados en ecuaciones teóricas con fundamento cinéticos, termodinámicos y electroquímicos (Mann y col., 2000). El uso de tales coeficientes semiempíricos da cierta flexibilidad cuando el modelo se aplica a simular una pila específica, y los términos pueden ser determinados por regresión basada en la medida de la curva de polarización.

$$\xi_1 = \left(\frac{-\Delta G_e}{\alpha_c z F} \right) + \left(\frac{-\Delta G_{\text{ea}}}{2F} \right) \quad (3.14)$$

$$\xi_2 = \frac{R_g}{\alpha_c z F} \ln \left[z F A_{\text{Cel}} k_c^0 (C_{\text{H}^+}^*)^{(1-\alpha_c)} (C_{\text{H}_2\text{O}}^*)^{\alpha_c} \right] + \frac{R_g}{2F} \left[\ln(4 F A_{\text{Cel}} k_a^0 C_{\text{H}_2}^*) \right] \quad (3.15)$$

$$\xi_3 = \frac{R_g}{\alpha_c z F} (1 - \alpha_c) \quad (3.16)$$

$$\xi_4 = -\left(\frac{R_g}{\alpha_c zF} + \frac{R_g}{2F}\right) \quad (3.17)$$

Amphlett y col. (Amphlett y col., 1994; Amphlett y col., 1995a; Amphlett y col., 1995b) determinan los valores de estos parámetros para dos celdas particulares, Ballard Mark IV y Ballard Mark V. Posteriormente Mann y col. (2000), establecen un nuevo conjunto de valores de manera de obtener un modelo generalizado aplicable a cualquier celda PEM basada en un catalizador de Pt (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Parámetros semiempíricos para el sobrepotencial de activación.

Pila	Ballard Mark IV	Ballard Mark V	GSSEM (Modelo Generalizado)
	$A_{\text{Cel}} = 50.6 \text{ cm}^2$ $n_{\text{Cel}} = 12$	$A_{\text{Cel}} = 232 \text{ cm}^2$ $n_{\text{Cel}} = 35$	
ξ_1	-0.9514	-0.944	-0.948
ξ_2	0.00312	0.00354	$0.00286 + 0.0002 \ln(A_{\text{Cel}}) + 4.3 \times 10^{-5} \ln(C_{\text{H}_2}^*)$
ξ_3	7.4×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.6×10^{-5}
ξ_4	-0.000187	-0.000196	-1.93×10^{-4}

Los niveles de concentración de agua en el ánodo y cátodo intervienen en las pérdidas por activación de la celda, debido a que los reactivos (H_2 en el ánodo y O_2 en el cátodo) deben difundir a través de una película de agua para alcanzar los sitios activos del catalizador. Del lado anódico es de esperarse una baja concentración de agua, mientras que la película en el cátodo es significativamente gruesa debido a la producción de agua en ese lugar. De esta manera las concentraciones efectivas en los sitios catalíticos pueden ser aproximadas por la concentración en la interfase agua-gas. Por lo tanto en las expresiones anteriores $C_{\text{O}_2}^*$ y $C_{\text{H}_2}^*$ representan las concentraciones efectivas de oxígeno e hidrógeno en la interfase catalítica del cátodo y ánodo (mol cm^{-3}), determinadas por:

$$C_{\text{H}_2}^* = \frac{p_{\text{H}_2}}{1.09 \times 10^6 \exp\left(\frac{77}{T}\right)} \quad (3.18)$$

$$C_{O_2}^* = \frac{p_{O_2}}{5.08 \times 10^6 \exp\left(-\frac{498}{T}\right)} \quad (3.19)$$

3.3.3 Caída óhmica de potencial

La caída de voltaje óhmica resulta de la resistencia a la circulación de los electrones a través de los platos colectores y electrodos de carbón, y a la resistencia a la transferencia de protones sobre la membrana sólida. En este modelo, una expresión general para la resistencia se define incluyendo todos los parámetros importantes de la membrana. La resistencia equivalente de la membrana se determina por:

$$R_{Prot} = \frac{r_m L_m}{A_{Cel}} \quad (3.20)$$

donde r_m es la resistividad específica de la membrana para el flujo de electrones ($\Omega \cdot cm$), A_{Cel} es el área activa de la celda (cm^2) y L_m es el espesor de la membrana (cm), el cual sirve como electrólito de la celda.

Las membranas de tipo Nafion[®], la cual es una marca registrada de Dupont son ampliamente utilizadas en sistemas PEMFC. Dupont utiliza las siguientes designaciones de su producto el cual denota el espesor de la membrana Nafion:

Nafion 117: 7 mil ($L_m = 178 \text{ microm} = 0.0178 \text{ cm}$)

Nafion 115: 3 mil ($L_m = 127 \text{ microm} = 0.0127 \text{ cm}$)

Nafion 112: 2 mil ($L_m = 518 \text{ microm} = 0.0518 \text{ cm}$)

Se utiliza la siguiente expresión numérica para la determinar resistividad de las membranas Nafion:

$$r_m = \frac{181.6 \left[1 + 0.03 J_{Cel} + 0.062 \left(\frac{T_{Cel}}{303} \right)^2 (J_{Cel})^{2.5} \right]}{[\psi - 0.634 - 3J_{Cel}] \exp\left(4.18 \left(\frac{T_{Cel} - 303}{T_{Cel}} \right) \right)} \quad (3.21)$$

donde el término $181.6 / [\psi - 0.634]$ es la resistividad específica ($\Omega \cdot \text{cm}$) en condiciones de no presencia de corriente a 30°C ; el término exponencial en el denominador es un factor de corrección de la temperatura si la celda no se encuentra a 30°C . El parámetro ψ es un parámetro ajustable con un valor máximo posible de 23. Este parámetro está influenciado por el procedimiento de preparación de la membrana y es función de la humedad relativa y de la relación estequiométrica del gas del ánodo. Puede tomar valores del orden de 14 bajo condiciones ideales de 100% de humedad relativa. También se encuentran valores reportados en el orden de 22 y 23 en condiciones de sobresaturación.

Utilizando el valor determinado por (3.21) para la resistencia de la membrana, la siguiente expresión determina la caída de voltaje óhmica:

$$\varphi_{\text{ohmic}} = I_{\text{Cel}} (R_{\text{Prot}} + R_{\text{Elec}}) \quad (3.22)$$

donde R_{Elec} representa la resistencia a la transferencia de electrones a través de los platos colectores, usualmente considerada constante.

3.3.4 Sobrepotencial de concentración

El transporte másico afecta la concentración de hidrógeno y oxígeno, generando una disminución de las presiones parciales de dichos gases. El nivel de esta reducción en las presiones de oxígeno e hidrógeno depende de la corriente eléctrica y de las características físicas del sistema. Para determinar una ecuación que evalúe esta caída de voltaje, se define una densidad de corriente máxima, J_{max} , bajo la cual el combustible se utiliza a la velocidad máxima de suministro. La densidad de corriente no puede sobrepasar este límite porque el combustible no puede suministrarse a una mayor velocidad. Valores típicos para J_{max} se encuentran en el rango de 500 a 1500 mA cm^{-2} .

Esto es, la caída de potencial debido al transporte de masa puede determinarse por:

$$\varphi_{\text{Con}} = B \times \ln \left(1 - \frac{J}{J_{\text{Max}}} \right) \quad 500 < J_{\text{Max}} < 1500 \text{ mA cm}^{-2} \quad (3.23)$$

donde B (V) es un parámetro, que depende de la celda y su estado de operación y J

representa la densidad de corriente real de la celda ($A\text{ cm}^{-2}$).

3.3.5 Hidratación de la membrana

El modelo de hidratación de la membrana captura el efecto del transporte de agua a través de la misma. Tanto el contenido de agua como su flujo másico se consideran uniformes sobre la superficie de la membrana, y son funciones de la corriente de la celda y humedad relativas del gas en el ánodo y cátodo.

El transporte de agua a través de la membrana se alcanza mediante dos fenómenos diferentes. Primero, el fenómeno de arrastre electro-osmótico debido al transporte de las moléculas de agua a través de la membrana desde el ánodo al cátodo por los protones. La cantidad de agua transportada es proporcional a el coeficiente electro-osmótico (n_d), el cual se define como el número de moléculas de agua arrastradas por cada protón. El otro fenómeno presente es la difusión en contra corriente del agua producida donde la fuerza motriz es el gradiente de concentración a lo largo de la membrana, usualmente desde el cátodo al ánodo. Se asume que la concentración de agua cambia linealmente sobre el espesor de la membrana L_m . Combinando los dos mecanismos de transporte, el caudal de agua que fluye a través de la membrana desde el ánodo al cátodo viene dado por:

$$N_{H_2O,m} = A_{Cel} n_{cel} \left(\frac{n_d I_{st}}{F} - D_w \frac{C_{H_2O,ca} - C_{H_2O,an}}{L_m} \right) \quad (3.24)$$

los coeficientes n_d y D_w varían con el contenido de humedad de la membrana, λ_m , el cual se calcula a partir del promedio del contenido en el ánodo (λ_{an}) y el cátodo (λ_{ca}), los cuales son calculados a partir de la actividad del agua en la membrana, $a_i = y_{v,i} p_i / p_{sat,i} = p_{v,i} / p_{sat,i} : i \in [an, ca]$, a partir de la siguientes ecuaciones:

$$\lambda_i = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_i - 39.85a_i^2 + 36a_i^3, & 0 < a_i \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_i - 1), & 1 < a_i \leq 3 \end{cases} \quad (3.25)$$

Los coeficientes electro-osmótico y de difusión se calculan a partir de:

$$n_d = 0.0029\lambda_m^2 + 0.05\lambda_m - 3.4 \times 10^{-19} \quad (3.26)$$

$$D_w = D_\lambda \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{\text{Cel}}}\right)\right) \quad (3.27)$$

donde

$$D_\lambda = \begin{cases} 10^{-6} & \lambda_m < 2 \\ 10^{-6}(1 + 2(\lambda_m - 2)) & 2 \leq \lambda_m < 3 \\ 10^{-6}(3 - 1.67(\lambda_m - 3)) & 3 \leq \lambda_m < 4.5 \\ 1.25 \times 10^{-6} & \lambda_m \geq 4.5 \end{cases} \quad (3.28)$$

3.4 Generación de Potencia

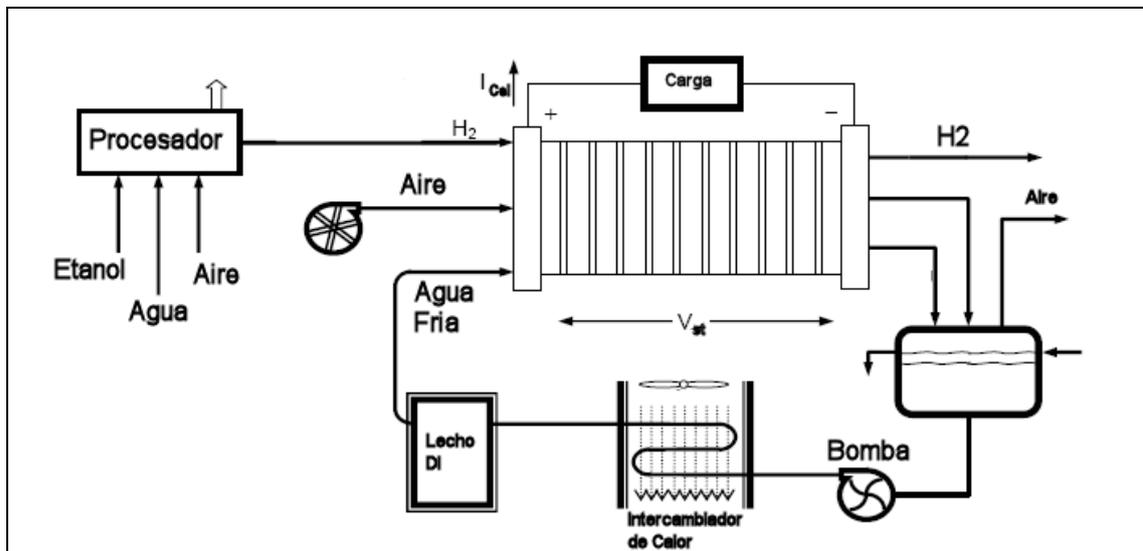


Fig. 3.4 Sistema de generación PEMFC con equipos auxiliares.

Un sistema de generación eléctrica utilizando una pila PEMFC puede ser representado de acuerdo a la Figura 3.4, en la cual se muestra a la pila junto a sus servicios auxiliares. Se presenta la alimentación con hidrógeno, oxígeno (aire) y agua para refrigeración, también como los productos de salida, agua caliente y electricidad. V_{st} representa el voltaje de salida, el cual se obtiene multiplicando el voltaje de una celda unitaria por el número de celdas por pila. La cantidad de componentes del sistema dependerá, principalmente de la potencia de la pila.

La densidad de corriente, J_{Cel} (A cm^{-2}), de la celda se define en función del área

de cada celda:

$$J_{\text{Cel}} = \frac{I_{\text{Cel}}}{A_{\text{Cel}}} \quad (3.29)$$

La potencia eléctrica suministrada por la celda a la carga (W_{st}) en W se determina mediante la siguiente ecuación:

$$W_{\text{st}} = V_{\text{Cel}} I_{\text{Cel}} n_{\text{Cel}} \quad (3.30)$$

donde V_{Cel} representa el voltaje real de una celda unitaria. La intensidad de corriente total se relaciona con el flujo molar de hidrógeno en el ánodo

$$I_{\text{Cel}} = 2F \left(N_{\text{H}_2,\text{a}}^{\text{Ent}} - N_{\text{H}_2,\text{a}}^{\text{Sal}} \right) \quad (3.31)$$

La eficiencia de la celda se determina a partir de la relación entre la potencia producida y el poder calorífico de la corriente que ingresa al ánodo:

$$\eta_{\text{Cel}} = \frac{\text{Potencia Producida}}{\text{Poder Calorífico de la Corriente Anódica}} \quad (3.32)$$

3.5 Implementación del Modelo en el Entorno de Simulación

La implementación del modelo dentro del simulador HYSYS se realizó mediante la construcción de un “*subflowsheet*”, donde a partir de operaciones básicas (reacción, separación) se modela la celda. Se utiliza un reactor de conversión para determinar la reacción, dos separadores de fase para separar el agua condensada y mediante programación en Visual Basic se construyeron dos bloques para realizar la separación de los reactivos y alimentar la sección reacción. Mediante el uso de hojas de cálculo (“*spreadsheets*”) se calcularon los sobrepotenciales determinando los valores de salida del modelo como potencia y calor generado por la celda. En la Figura 3.5 se muestran los bloques utilizados en HYSYS®.

El modelo implementado se supone isotérmico e isobárico. El agente oxidante (aire) se alimenta al cátodo en forma humidificada al 80%, mientras que la corriente de alimentación al ánodo se encuentra generalmente en las condiciones de saturación. Si la

relación Agua/Etanol de alimentación al reactor de reformado es baja (2-2.5), la corriente que ingresa al ánodo no se encuentra saturada pero alcanza niveles de humedad superiores al 80%. El oxígeno suministrado es dos veces el estequiométrico.

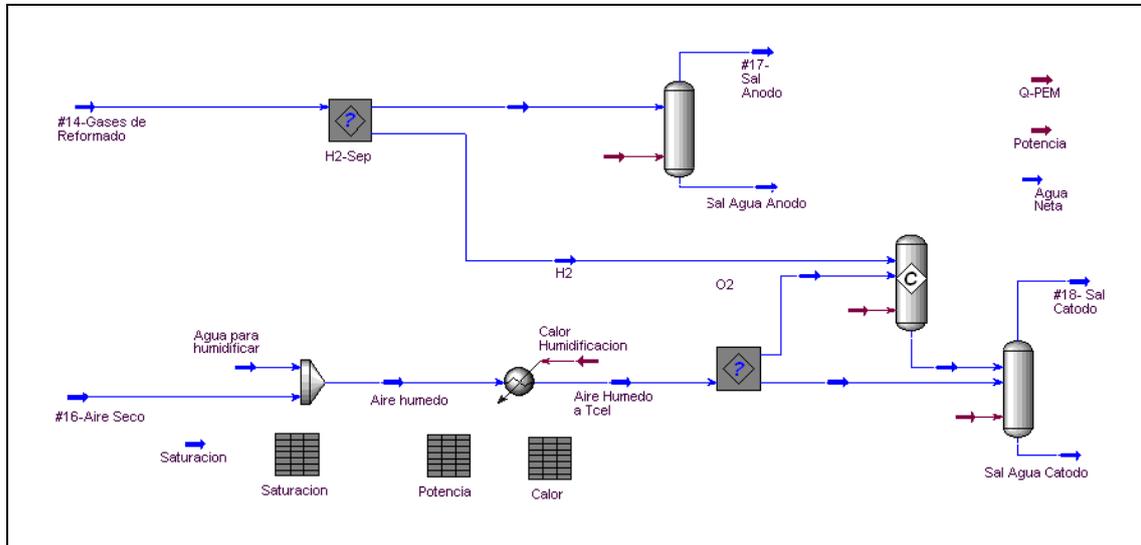


Fig. 3.5 “Sub-FlowSheet” correspondiente al modelo PEM.

El caudal de agua necesario para humidificar la corriente de aire se determina a partir de la expresión

$$N_{H_2O}^{Hum} = \frac{N_{Total}^{Aire} \phi \frac{p_{s,v}}{P_{Total}}}{\left(1 - \phi \frac{p_{s,v}}{P_{Total}}\right)} \quad (3.33)$$

Donde $N_{H_2O}^{Hum}$ representa es el flujo molar necesario para alcanzar la humedad relativa (ϕ) especificada. P_{Total} es la presión en atm del sistema, y $p_{s,v}$ es la presión de saturación del agua a la temperatura de operación. N_{Total}^{Aire} representa el caudal total de aire seco (sin humidificar).

Se realiza un balance de agua para determinar cual es el exceso (o defecto) que retorna al procesador:

$$Agua\ Neta = Agua\ condensada\ en\ el\ \acute{A}nodo + Agua\ condensada\ en\ el\ C\acute{a}todo - Agua\ para\ humidificar$$

A los efectos de calcular el calor generado por la pila se realiza un balance energético entre las entradas y salidas del sistema. El calor generado por la celda que debe ser disipado resulta del balance:

$$Q_{\text{Cel}} = \sum_{i=1}^{\text{Ent}} N_i h_i (T_{\text{Cel}}, P_{\text{Cel}}) - \sum_{o=1}^{\text{Sal}} N_o h_o (T_{\text{Cel}}, P_{\text{Cel}}) - W_{\text{St}} \quad (3.34)$$

Este balance tiene presente los calores necesarios para vaporización del agua en la humidificación así como también el calor latente cedido en la condensación de agua en las corrientes del ánodo y cátodo.

3.6 Simulación y Resultados

El principal propósito de utilizar un modelo es evaluar las características de la celda PEMFC en un modo más preciso, permitiendo analizar fundamentalmente los efectos del uso de gases producto de reformado como combustible. Sin embargo, existen una serie de parámetros involucrados en el modelado, algunos empíricos y otros de difícil determinación. A los fines de la simulación los parámetros fueron obtenidos de la literatura y los resultados predicen el comportamiento típico presentado en la bibliografía. Para la actual finalidad, un modelo que pueda ser utilizado como un bloque dentro de las herramientas de simulación resulta razonable para analizar aspectos operativos.

Corrêa y col. (2004) presentan una revisión de los parámetros obtenidos de la literatura correspondientes a : (i) celda Mark VI , construida por la compañía canadiense Ballard, cuya operación y datos son bien conocidos (ii) SR-12 Modular PEM Generator, construida por Avista Laboratories, operando a 500 W; y (iii) BCS 500 W stack, BCS Technology Inc., a una potencia de 500 W. Los valores de estos parámetros se presentan en la Tabla 3.2.

La curva de polarización representa el voltaje de salida de una celda unitaria en función de la densidad de corriente. A partir de los parámetros correspondientes a una celda Ballard Mark VI, mediante la incorporación del modelo en HYSYS se evalúa la operación del proceso correspondiente al sistema integrado del Capítulo 2 variando el

caudal de etanol de manera de recorrer todo el rango de densidades de corriente y construir la curva de polarización. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.6 donde también se muestra el flujo de alcohol necesario para operar la celda a dichas condiciones. El caudal molar de etanol es el que alimenta al sistema (reformador+combustor). Las condiciones del reformador se fijaron en $T_{Ref}=709\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $R=4$.

Tabla 3.2 Parámetros de Pilas Comerciales.

Modelo	Ballard Mark VI	SR-12 Modular PEM Generator	BCS stack
Fabricante	Ballard	Avista Laboratories	American Company BCS Technologies
Potencia	500 W	500 W	500 W
n_{cel}	35	48	32
T_{cel}	343 K	323 K	333 K
A_{cel}	50.6 cm ²	62.5 cm ²	64 cm ²
L_m	178 μm	25 μm	178 μm
P_{H_2}	1 atm	1.47628 atm	1 atm
P_{O_2}	1 atm	0.2095 atm	0.2095 atm
B	0.016 V	0.15 V	0.016 V
R_{elec}	0.0003 Ω	0.0003 Ω	0.0003 Ω
Ψ	23	23	23
J_{max}	1500 mA cm ⁻²	672 mA cm ⁻²	469 mA cm ⁻²
J_n	1.2 mA cm ⁻²	22 mA cm ⁻²	3 mA cm ⁻²
I_{max}		42 A	30 A

Los datos de la curva corresponden a una pila Ballard Mark VI, que consiste en una asociación de 35 celdas, con un área activa por celda de 232 cm², permitiendo obtener una potencia de 0.5 kW. Los parámetros utilizados para la simulación son los correspondientes a la Tabla 3.2 considerando Nafion 117.

La eficiencia neta del sistema junto a la curva de potencia también se representan en la Figura 3.6. Como puede observarse existe un valor de eficiencia aún para una potencia de salida nula. Esto se explica considerando que el voltaje de la celda presenta un valor, aún bajo esta condición. De esta manera, la expresión de eficiencia será diferente de cero.

A partir de los datos presentados, puede observarse que el voltaje de la celda y la eficiencia presentan valores superiores a bajas densidades de corriente y potencia. Por otro lado, a valores altos de potencia, la eficiencia y el voltaje son más pequeños. De esta

manera, desde un punto de vista operativo la elección del voltaje de operación en condiciones estacionarias determina la eficiencia y el costo de inversión de la celda por potencia generada. Es decir, la eficiencia del orden del 38% determinada en el Capítulo anterior puede verse incrementada hasta un 50% aumentando el área de la celda a igual intensidad de corriente (disminución de la densidad), sin embargo esto implicaría un mayor costo de la celda por kW generado. Un punto interesante que surge de este análisis es que en sistemas de generación con un motor de combustión interna o externa la máxima eficiencia se produce a una determinada carga, en el caso de la celda la eficiencia aumenta al disminuir la carga.

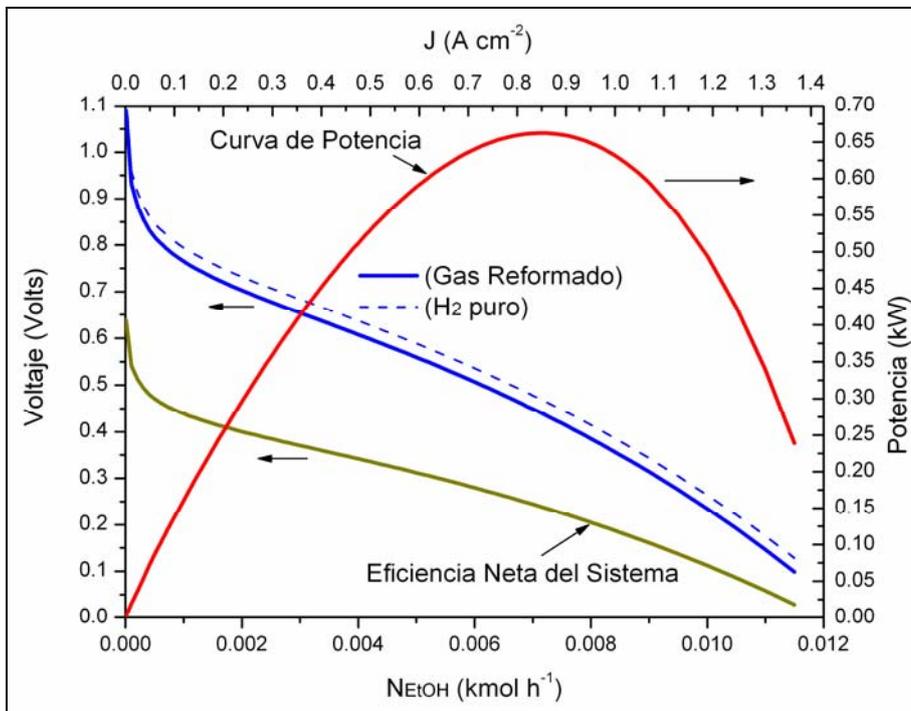


Fig. 3.6 Curva de polarización (Ballard Mark VI).

De todas maneras no se puede operar a altos voltajes (y, consecuentemente, alta eficiencia) por la potencia de salida puede ser muy reducida exigiendo un sobrediseño importante de la celda. Por otro lado operando a altos niveles de corriente, el voltaje y la eficiencia se ven reducidos y decrece la vida útil de la pila. Existe un compromiso y en general las celdas operan entre 0.5 V y 0.9 V.

En la curva se grafica además la curva de polarización considerando que el combustible fuese hidrógeno puro a las mismas condiciones de presión y temperatura. Como se puede apreciar el efecto de trabajar con hidrógeno diluido con gases producto del reformado como CH_4 , N_2 , CO_2 no presenta un salto significativo en los sobrepotenciales. Sin embargo la mayoría de los parámetros empíricos fueron correlacionados basados en experimentos considerando hidrógeno puro como combustible.

3.7 Análisis de la Influencia de las Variables Operativas de la Celda

El rendimiento de la pila gobierna la eficiencia y rendimiento del sistema. Aún más, la performance de la celda de intercambio protónico depende de múltiples parámetros operativos incluyendo, temperatura, presión, humedad relativa, grado de utilización de combustibles, relación estequiométrica de reactivos, etc. A continuación observaremos el efecto de la presión, temperatura y utilización de hidrógeno en la celda, así como el efecto de utilizar O_2 puro en lugar de aire sobre la integración y rendimiento del sistema. A los fines de comparar los resultados con los obtenidos en el Capítulo previo se utilizará nuevamente el criterio de elegir como voltaje operativo el que resulta de considerar de una pérdida de 0.5 V sobre el potencial reversible. Las condiciones en el reactor de reformado se fijan al punto óptimo obtenido a $T_{\text{Ref}}=709\text{ }^\circ\text{C}$ y $R=4$.

3.7.1 Efecto de la presión del sistema

En la Figura 3.7 se analiza el efecto de la presión del sistema sobre la eficiencia neta. Si bien la eficiencia de la celda aumenta con la presión, el rendimiento del reformador disminuye debido a que el equilibrio termodinámico se desplaza hacia lo reactivos (Principio de Le Châtelier). La Figura 3.7 nos muestra que existe una presión óptima donde la eficiencia neta presenta un máximo. En un sistema real las pérdidas de carga a lo largo de todo el proceso condicionarían a que el reformador trabaje a presiones superiores frente a la presión de trabajo de la celda.

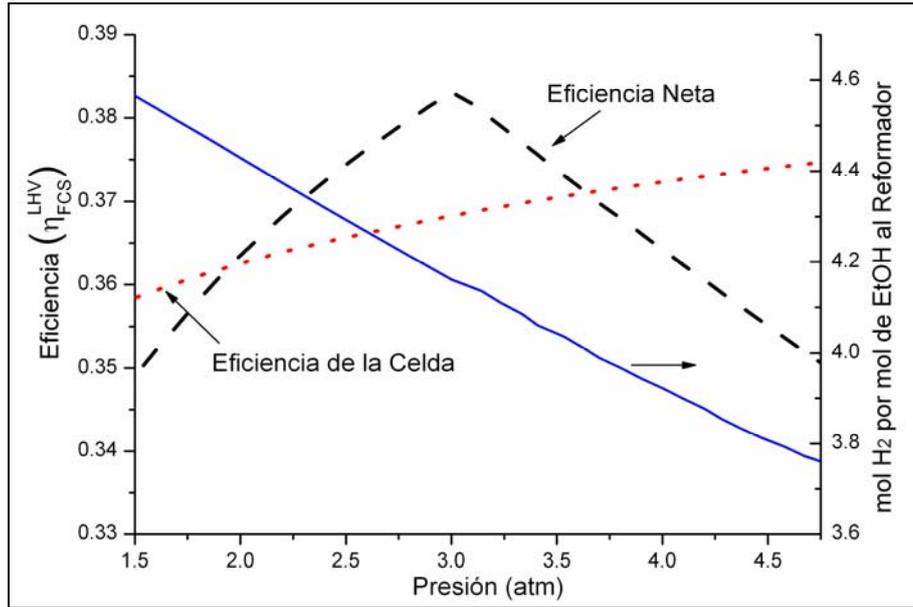


Fig. 3.7 Efecto de la presión sobre la eficiencia neta del sistema.

3.7.2 Utilización de combustible en la celda

El grado de utilización de hidrógeno en la celda es un factor importante que influye sobre el balance energético del proceso y de esta manera sobre la eficiencia global del sistema. A altos valores de utilización de combustible tiende a disminuir la energía disponible en el sistema de post-combustión, dirigiendo de esta manera a un posible incremento del combustible adicional, aunque esto puede ser compensado por un incremento en la producción de energía de la celda. En la Figura 3.8 se puede observar la influencia sobre la eficiencia global del sistema integrado al variar el grado de utilización de hidrógeno en la pila. Puede observarse dos zonas donde por debajo del $U_{H_2} = 78\%$ la caída de eficiencia es significativa al disminuir la utilización de hidrógeno, y por otra parte para valores superiores el efecto es despreciable. Este punto coincide con el límite auto-sustentado del sistema, es decir por arriba de este valor es necesario alimentar con etanol al quemador. En la Figura 3.8 se grafica además el caudal de alcohol que alimenta al quemador según el grado de utilización de hidrógeno en la celda.

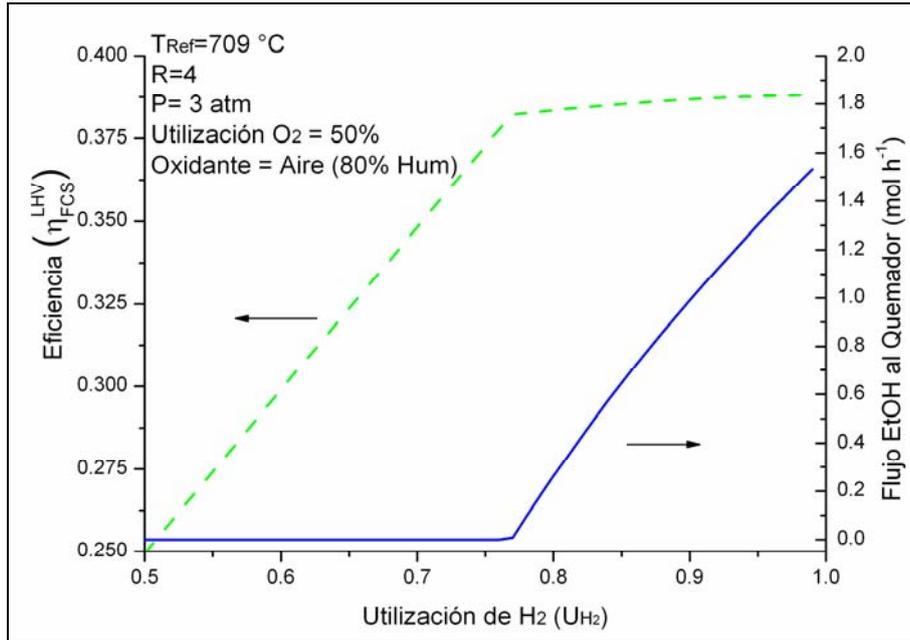


Fig. 3.8 Influencia de la utilización de hidrógeno sobre la eficiencia.

3.7.3 Influencia de la temperatura de la celda

En la Figura 3.9 se observa la eficiencia neta y el caudal de agua neta del sistema frente a la variación de la temperatura de operación de la celda PEM. Claramente la temperatura de la celda no afecta la eficiencia global del sistema. Aunque es necesario notar que el balance de agua neto del sistema varía, es decir, dependiendo de la temperatura de la celda el agua puede comportarse como producto o como materia prima. En otras palabras, o la generación de agua satisface los requerimientos del sistema generando un exceso o puede ser necesario alimentar con agua fresca al procesador. El punto de equilibrio donde el caudal neto es nulo se encuentra cerca de los 63 °C. A temperaturas bajas es mayor el agua condensada al acondicionar la corriente de entrada al ánodo de la celda, y de esta manera no se necesita alimentar con agua fresca el sistema. Por otra parte a mayores temperaturas hay mayor contenido de agua en la fase gas que se escapa junto a los gases de salida de la celda alimentando posteriormente al sistema de combustión.

Para aplicaciones donde el tamaño es una variable crítica si el ciclo de agua del sistema se cierra en forma operativa, no es necesario contar con un depósito extra de

agua que por otra parte ocuparía espacio. También hay que considerar que parte del agua se pierde con los gases de combustión, los cuales no se enfrían hasta su punto de condensación para recuperar la misma.

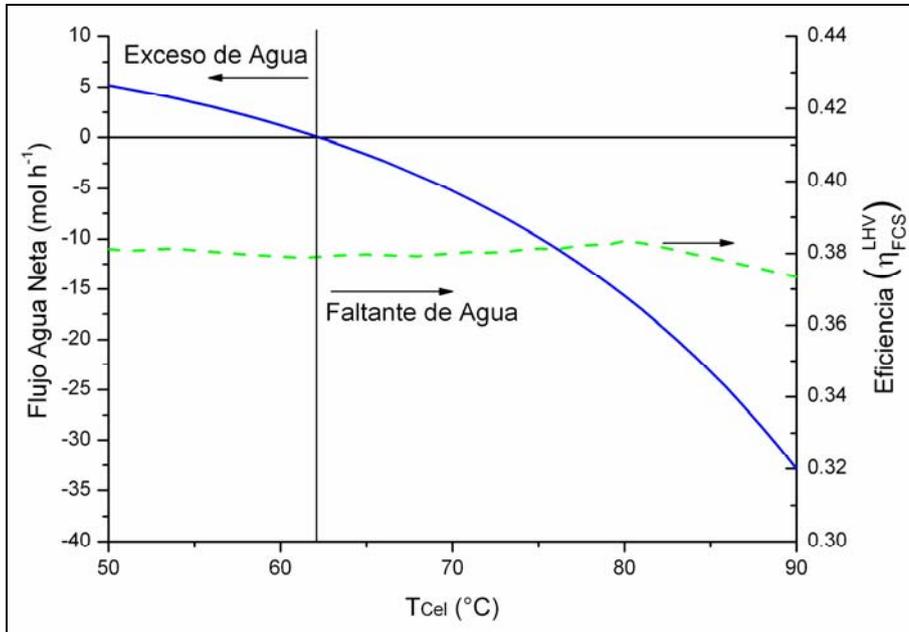


Fig. 3.9 Variación de la temperatura de operación de la celda.

3.7.4 Influencia del agente oxidante

El uso de oxígeno puro como oxidante en lugar de aire es considerado particularmente en aplicaciones especiales. El oxígeno se utiliza en sistemas donde el aire no representa un recurso genuino como submarinos o aeronaves. El procesador de etanol podría ser la fuente de hidrógeno en estos sistemas. Si bien es conocido que el uso de oxígeno mejora notablemente la performance de las celdas PEM, es interesante analizar su efecto sobre el sistema integrado. Para este fin se considera que una corriente de oxígeno puro alimenta tanto al cátodo de la pila, como al quemador y al reactor CO-PrOx. Se considera que el oxígeno ingresa a la presión de operación y por lo tanto no existe la necesidad de compresores y turbina.

Los resultados muestran que es posible alcanzar una eficiencia máxima neta del orden del $\eta_{FCS}^{LHV} = 44.5\%$. Este valor se obtiene operando el reactor de reformado a

$T_{Ref}=763$ °C y $R=4.3$. La eficiencia del procesador es del $\eta_{FP}^{LHV}=87.8\%$. El aumento de eficiencia es principalmente debido a la eliminación del trabajo de compresión.

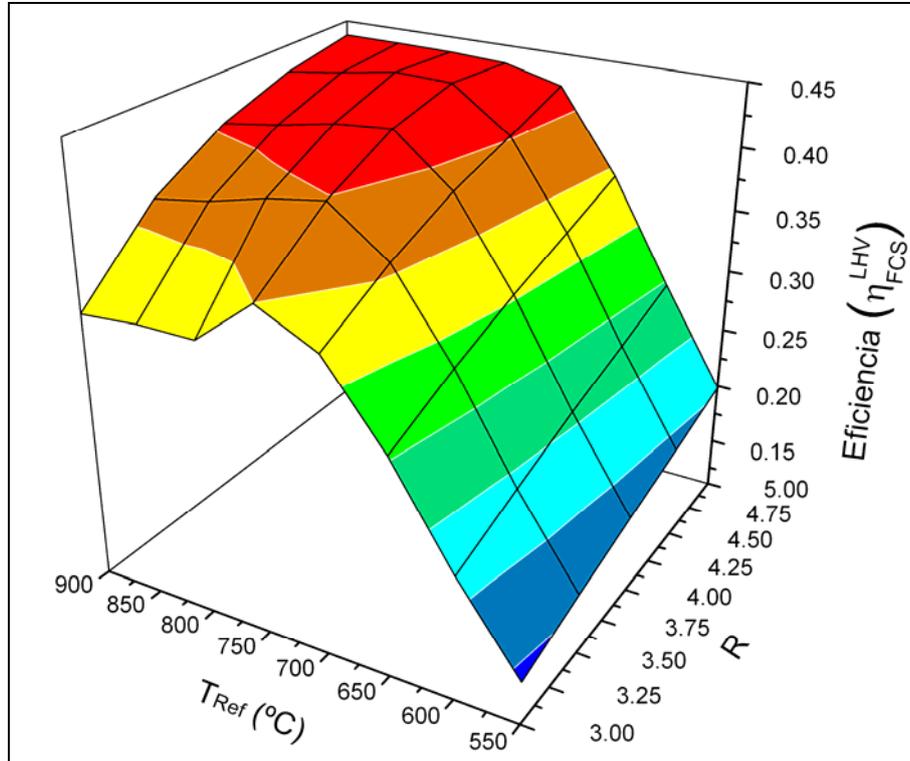


Fig. 3.10 Eficiencia neta del sistema utilizando O_2 puro como agente oxidante.

3.8 Conclusiones

El modelo desarrollado e implementado en el entorno de simulación permitió evaluar la curva de polarización de una celda PEMFC. A partir de la composición de los gases de reformado que alimentan la celda y los parámetros semiempíricos tomados de la literatura se determinaron los sobrepotenciales que disminuyen el voltaje operativo de la celda. A partir de los datos presentados, puede observarse que el voltaje de la celda y la eficiencia presentan valores superiores a bajas densidades de corriente y potencia, permitiendo alcanzar eficiencias netas del sistema del orden del 60%. De esta manera, desde un punto de vista operativo la elección del voltaje de operación en condiciones estacionarias determina la eficiencia y el costo de inversión de la celda por potencia

generada. Por otra parte la comparación entre utilizar hidrógeno puro o gases de reformado no mostró una disminución significativa en la performance de la celda.

De las variables operativas la presión elegida es la que mayor influye en la eficiencia neta del sistema dado que el rendimiento del reformador se ve desfavorecido a medida que la presión aumenta, y en sentido opuesto la eficiencia de la celda aumenta existiendo una relación de compromiso entre ambos fenómenos. La temperatura de operación de la celda si bien no afecta la eficiencia neta del sistema tiene un efecto importante sobre el caudal de agua que genera o consume el sistema. En el sistema considerado si la celda trabaja a 62 °C se alcanza un punto de equilibrio donde el agua neta es nula. A mayor utilización de hidrógeno se incrementa la eficiencia del sistema, sin embargo existe una condición operativa a partir de la cual el incremento no es significativo. Este punto operativo coincide con el valor donde el sistema deja de ser autosustentado.

Por último la utilización de oxígeno puro como agente oxidante del sistema incrementa la eficiencia hasta un 44.5%, debido a la eliminación de las operaciones de compresión y expansión de gases.

CAPÍTULO 4

Modelado y Optimización de Reactores de Lecho Fijo

4.1 Introducción

Los principales equipos involucrados en el proceso de reformado de etanol son los reactores catalíticos de reformado, conversión de CO (*water-gas-shift*) y oxidación preferencial de monóxido. En el presente Capítulo se realiza un resumen de los modelos de reactores catalíticos de lecho fijo mencionados en la literatura. En general los modelos involucran un número importante de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (PDEs). La posterior discretización de uno o más dominios de integración transforma el sistema en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs), acoplado a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. La solución de este conjunto de ecuaciones abarca la resolución numérica un sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales (DAEs) de gran tamaño; la cual depende en cierta medida de las herramientas matemáticas con las que se intente resolver el problema. Una adecuada implementación y posterior resolución del sistema DAEs permitirá realizar la optimización de las variables constructivas y operativas como así analizar las limitaciones de la tecnología convencional de lecho fijo.

En el presente Capítulo, se detallan además los aspectos de transferencia de energía, describiendo los modelos utilizados para modelar la cámara de gases calientes acoplada al reactor de reformado así como la transferencia de energía al medio ambiente a través de materiales aislantes y refractarios.

Finalmente se describen los aspectos de formulación matemática necesaria para una exitosa implementación en el entorno de modelado gPROMS[®] (general PROcess Modeling System- Process Systems Enterprise Ltd., 1997). El objetivo es desarrollar una metodología aplicada al diseño de reactores mediante optimización basada en modelos. Si bien gPROMS[®] tiene implícitos diferentes revolvedores y no requiere de la programación del método de integración del sistema DAE, para una resolución robusta y la posterior utilización de los algoritmos de optimización se necesita una adecuada reformulación matemática del modelo.

4.2 Modelos de Reactores Catalíticos Heterogéneos de Lecho Fijo

Modelos matemáticos para reactores heterogéneos catalíticos de lecho fijo adiabáticos y no adiabáticos han sido extensivamente estudiados y se encuentran sistemáticamente listados en la bibliografía (Fogler, 1986; Carberry y Varma, 1987; Froment y Bischoff, 1990; Hlavacek y col., 2002).

Debido a la complejidad de los fenómenos físicos-químicos que tienen lugar en los reactores catalíticos de lecho relleno, su descripción exacta es dificultosa o conlleva problemas matemáticos muy complejos. De esta manera, para la descripción de la mayoría de los reactores químicos, se recurre frecuentemente a modelos simplificados que capturan las características más críticas y notables del problema en cuestión. Esto quiere decir que no existe un modelo universal. El mejor modelo se selecciona sobre la base de las propiedades del sistema en particular bajo consideración, las características del sistema en interés, la disponibilidad de parámetros incluidos en el modelo y la perspectiva de un tratamiento numérico exitoso de las ecuaciones del modelo.

Existen numerosos modelos utilizados en la descripción de reactores de lecho fijo. El más generalmente utilizado es aquél donde el sistema heterogéneo es tratado como uno continuo. Esta estrategia resulta en un conjunto de ecuaciones algebraico-diferenciales para las variables de la fase fluido y la fase sólido (Fogler, 1986; Carberry y Varma, 1987; Froment y Bischoff, 1990).

Una segunda aproximación, considera una pequeña parte del reactor como un reactor unitario o celda. Cada celda se conecta con algunas de las celdas del entorno. Redes de celdas e interacciones entre ellas forman los llamados modelos de celdas. (Deans y Lapidus, 1960b; Deans y Lapidus, 1960a; McGuire y Lapidus, 1965; Vanderveen y col., 1968). Los procesos de transferencia que se tienen en cuenta determinan como las celdas vecinas interactúan y, consecuentemente, el tipo de modelo de celda.

Finalmente, un grupo de modelos incorporan medidas experimentales de distribución de fracción de huecos (porosidad) en la descripción matemática. Estos modelos fueron originalmente denominados como modelos de canales. Los modelos de canales asumen que el lecho está separado por superficies cilíndricas coaxiales, estas superficies dividen al reactor en un conjunto de canales coaxiales anulares. Cada canal es considerado como un reactor de flujo pistón donde la velocidad del fluido se determina por la porosidad promedio del canal, y donde energía y masa son intercambiadas con los canales vecinos. De esta manera, los modelos de canales pueden ser considerados como generalización de los modelos clásicos del continuo.

4.2.1 Ecuaciones de transporte puntuales

Para describir los modelos matemáticos que gobiernan un medio poroso, se hará una breve reseña de las ecuaciones de balance a escala diferencial para un medio homogéneo y, posteriormente, se comentarán los diversos enfoques para modelar un medio bifásico. Las ecuaciones de transporte de propiedades como cantidad de movimiento, energía y materia total o por componente, se deducen a partir de balances microscópicos de las variables consideradas en un elemento diferencial monofásico.

Continuidad: Representa un balance de materia global en un elemento diferencial:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})) = 0 \quad (4.1)$$

donde ρ , representa la densidad del fluido, \mathbf{u} el vector de velocidad y t el tiempo.

Balance de materia por componente. El transporte de masa tanto difusivo como convectivo en un medio homogéneo se describe para una sustancia i , que se transporta a través de un medio B. La expresión para la transferencia de masa en un medio anisótropo, con reacción química y transporte difusivo y convectivo, está dada por (Bird y col., 2001):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{u} C_i) = (\nabla \cdot D_e \nabla C_i) + R_i \quad (4.2)$$

donde C_i representa la concentración de la especie i , D_e es la difusividad y R_i representa el término de generación o consumo.

Energía: La energía térmica puede entrar o salir del sistema analizado, por el mecanismo de conducción de calor, de acuerdo con la ley de Fourier; también puede transferirse debido al movimiento global del fluido, es decir, por transporte convectivo y la energía que se manifiesta mediante este proceso se le llama también calor sensible. En casos especiales, también se puede considerar el transporte de calor por radiación, descrito por la ley de Stefan-Boltzmann. La energía térmica también se puede generar por efectos de una reacción química y, en ocasiones, por disipación viscosa (degradación de energía mecánica), aunque se estima que esta contribución es despreciable. Una versión completa del balance de energía se ilustra a continuación, donde se incluyen los efectos de la energía cinética, interna y potencial (Bird y col., 2001):

$$\frac{\partial(\rho C_v T)}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho C_v T \mathbf{u}) - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v (\nabla \cdot \mathbf{u}) + Q_0 \quad (4.3)$$

donde T representa la temperatura, C_v la capacidad calorífica, y Q_0 una fuente volumétrica de calor.

Movimiento: Establece que un pequeño elemento de volumen que se mueve con el fluido es acelerado por las fuerzas que actúan sobre él. En otras palabras, es una expresión de la segunda ley de Newton. Las fuerzas pueden ser de superficie como la presión o volumétricas como la gravedad o la fuerza centrífuga:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} = -[\nabla \cdot \rho \mathbf{u} \mathbf{u}] - \nabla P - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g} \quad (4.4)$$

donde \mathbf{g} es el vector aceleración de la gravedad, P representa la presión y $\boldsymbol{\tau}$ el tensor de esfuerzos.

4.2.2 Teorema del promedio volumétrico. Propiedades efectivas

La mayoría de los procesos de transformación química involucran la presencia de varias fases. Una manera de extrapolar los modelos formales de transporte anteriormente

descritos que se emplean para transporte en una sola fase, hacia procesos con dos o más fases, se efectúa mediante la utilización de valores promedio, que se basan en la definición rigurosa del promedio de cualquier propiedad (Whitaker, 1967; Whitaker, 1999):

$$\langle \Psi \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \Psi dV \quad (4.5)$$

Este enfoque fue presentado en forma independiente en 1967 por Stephen Whitaker (1967), quien dedujo una ecuación de transporte dispersivo de masa en un lecho poroso y por Slattery (Slattery, 1967; Slattery, 1972) quien aplicó esta técnica al estudio de fluidos viscoelásticos en medios porosos. Posteriormente otros autores han publicado sus propias demostraciones y se le conoce como el Teorema del Promedio Volumétrico, el cual se muestra a continuación:

$$\langle \nabla \Psi_\beta \rangle = \nabla \langle \Psi_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{V_\beta} n_{\beta\sigma} \Psi_\beta dA \quad (4.6)$$

en donde Ψ representa cualquier propiedad derivable y β es la fase que representa al fluido y σ es la fase sólida. En esta expresión n es el vector normal unitario que apunta de la fase β a la fase σ . El término V_β representa el volumen de la fase fluida (gaseosa) contenida dentro del volumen promediante, el cual puede expresarse como:

$$V = V_\sigma + V_\beta \quad (4.7)$$

en donde los volúmenes V_β y V_σ pueden ser funciones del tiempo o de la posición, pero el volumen promediante es invariante. La fracción de huecos o porosidad $\varepsilon_b = V_\beta / V_\sigma$, se define en forma explícita como (Howes y Whitaker, 1985):

$$\varepsilon_b = V_\beta / V \quad (4.8)$$

La esencia de este teorema se fundamenta en asociar cada punto del medio poroso a un volumen pequeño, rodeado por una superficie cerrada, que se mueve dentro del seno del lecho, de tal manera que el centroide del mismo sigue una curva arbitraria, cuya trayectoria abarca la totalidad del medio poroso.

Con el fin de obtener ecuaciones que modelan los medios multifásicos se ha empleado el Método del Promedio Volumétrico debido a que las ecuaciones resultantes son similares a las empleadas para medios homogéneos. El método del promedio volumétrico propone un proceso de homogeneización espacial. El modelo de una ecuación será la forma final de representar las ecuaciones diferenciales que gobiernan a cada fase, en donde las variables dependientes son del tipo promediadas y los parámetros de transporte asociados a ellas son efectivos. Estos parámetros, en la mayoría de las situaciones, se determinan a partir de experimentación. En general, se requiere un volumen promediante que contenga muchas partículas sólidas y fase gaseosa con el fin de obtener representatividad en los valores de las propiedades promedio calculadas.

El teorema del promedio volumétrico, se ha aplicado en el modelamiento del transporte de masa en reactores catalíticos y en el transporte de calor en lechos fijos, entre otras aplicaciones. La utilización de este teorema en las ecuaciones clásicas de las transferencias, conlleva a obtener básicamente las mismas expresiones, pero con propiedades promediadas, y a la necesidad de incluir parámetros de transporte efectivos. Para mayores detalles del método del promedio volumétrico se pueden consultar los trabajos de Whitaker (1999) y Slattery (1981) entre otros.

En un reactor bifásico la relación entre el volumen de huecos sobre el volumen del reactor se conoce como porosidad del lecho (ε_b). Para un lecho de catalizador ubicado en el interior de un tubo de diámetro (D_t) se puede estimar mediante correlaciones propuestas en la literatura. Froment y Bischoff (1990) proponen la expresión dada por Haughey y Beveridge según:

$$\varepsilon_b = 0.38 + 0.073 \left[1 - \left(\frac{D_t}{D_p} - 2 \right)^2 / \left(\frac{D_t}{D_p} \right)^2 \right] \quad (4.9)$$

Para partículas esféricas, el área externa de un catalizador esférico por unidad de volumen de reactor (a_v) queda determinada por la relación:

$$a_v = 6(1 - \varepsilon_b) / D_p \quad (4.10)$$

Por otra parte, la masa de catalizador por volumen unitario de lecho (ρ_b) se calcula a partir de:

$$\rho_b = \rho_p (1 - \varepsilon_b)(1 - f_i) \quad (4.11)$$

Donde ρ_p es la densidad de la partícula y f_i es la fracción de material inerte presente definida como la relación:

$$f_i = \frac{\text{Volumen de Material Inerte}}{\text{Volumen Total de Partículas}} \quad (4.12)$$

Se entiende por volumen de partículas a la suma de las contribuciones del catalizador y de las partículas de inerte.

Los valores efectivos de las propiedades de transporte como: conductividad térmica, en el sentido radial (λ_{er}) y axial (λ_{ez}); coeficientes peliculares de transferencia (h_w), así como también las difusividades axiales (D_{ez}) y radiales (D_{er}), en general, dependen tanto de las propiedades del catalizador como de la relación dimensional tubo-partícula, además de las características del flujo caracterizada por el número de Reynolds ($Re = GD_p / \mu_f$). Una revisión de las correlaciones disponibles en la literatura y utilizadas en el presente trabajo se muestra en el Anexo B.

La presencia de un camino tortuoso genera el concepto de dos velocidades, la velocidad intersticial (u_i) que toma el flujo en los pequeños canales y la velocidad superficial (u_s) considerada la velocidad media con la que ingresan los gases a la sección transversal de tubo. Las propiedades efectivas pueden ser definidas a partir de las velocidades superficial o intersticial y quedan relacionadas por la porosidad del lecho.

Por ejemplo la difusividad efectiva axial superficial e intersticial se relacionan por la siguiente expresión: $(D_{ea})_s = \varepsilon_b (D_{ea})_i$.

4.2.3 Modelos del continuo

Para simular el comportamiento de un reactor de lecho fijo, son necesarias expresiones apropiadas de velocidades de reacción y fenómenos de transporte que tienen lugar en la partícula catalítica, el seno del fluido y sus interfaces.

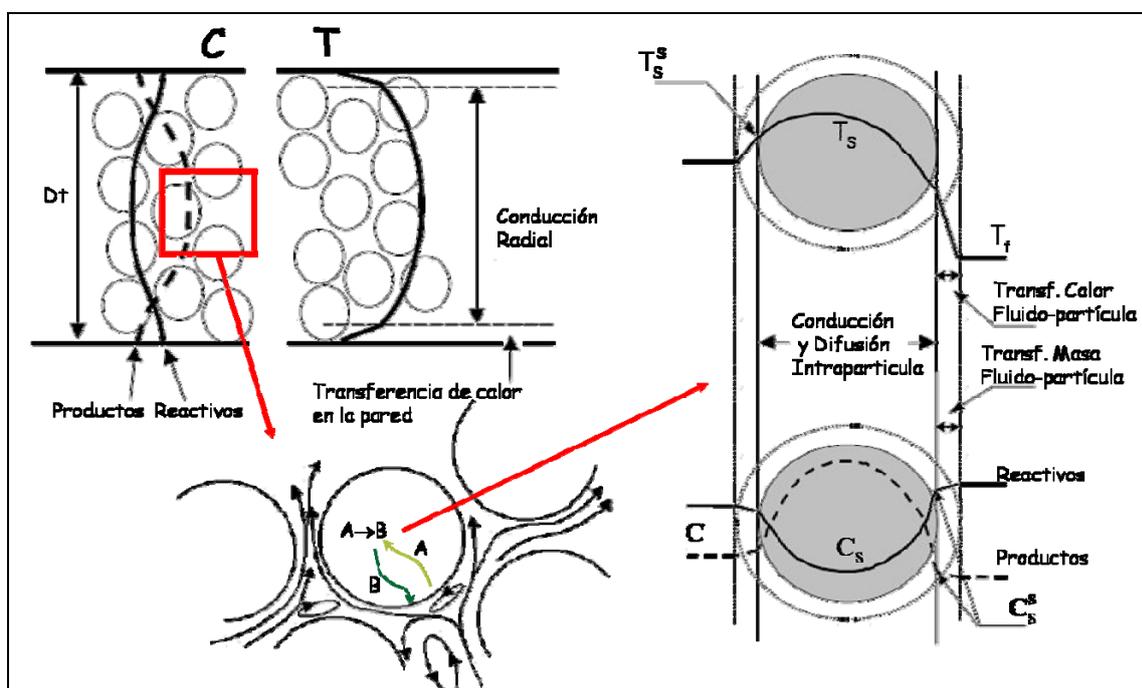


Fig. 4.1 Reactor Heterogéneo Catalítico

Estos fenómenos se pueden clasificar en las siguientes categorías:

- Difusión intrapartícula de calor y masa
- Intercambio de energía y masa entre la partícula y la fase fluido
- Convección del fluido
- Dispersión de energía y materia en la fase fluido
- Conducción térmica en la fase sólida
- Intercambio de calor con las paredes lindantes

El grado de sofisticación del modelo es determinado por las hipótesis aceptadas, y consecuentemente, por el modo en como los fenómenos anteriores son incorporados en el modelo. De acuerdo a la clasificación dada por Froment y Bishoff (1990), la cual es ampliamente aceptada, los modelos continuos pueden ser divididos en dos categorías: modelos pseudo-homogéneos y heterogéneos (Figura 4.2).

El modelo pseudo-homogéneo asume que la superficie del catalizador es totalmente expuesta a las condiciones de la fase fluido, es decir, no existen resistencias a las transferencias de energía y materia entre la partícula y el fluido. Por otro lado, los modelos heterogéneos tienen en cuenta las ecuaciones para ambas fases en forma separada. Una clasificación esquemática de los modelos de continuo se muestra a continuación.

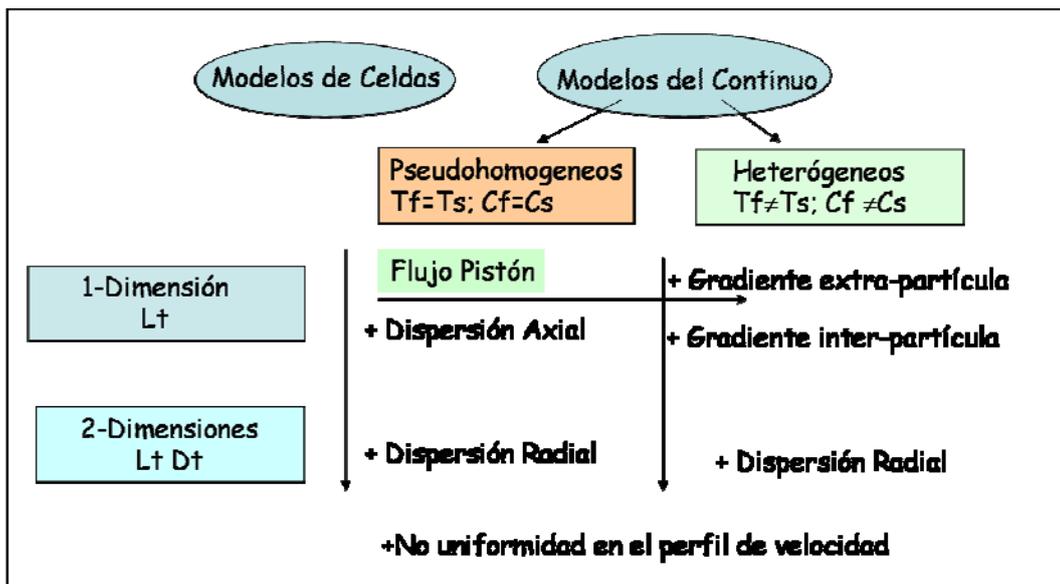


Fig. 4.2 Clasificación de los modelos de reactores heterogéneos.

Son posibles muchas combinaciones y modificaciones. Es común incorporar los proceso de dispersión en los balances de energía y despreciarlos en los de masa, relacionar la dispersión axial a una de las fases o en ambas, considerar solo gradientes de materia intrapartícula asumiendo condiciones isotérmicas en la partícula o considerar solo resistencia intrapartícula para la transferencia de calor.

4.2.3.1 Modelo pseudo-homogéneo 1D

El modelo pseudo-homogéneo mas simple solo describe perfiles axiales de temperaturas y concentraciones promediadas radialmente. Dado que solo se toma en cuenta el mecanismo de transporte por convección, el modelo es generalmente referenciado como modelo de flujo pistón:

$$-u_s \frac{dC_i}{dz} = \rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_i^j r_j(C, T_f) \quad \text{CI: } C_i = C_i^0 \quad (4.13)$$

$$u_s \rho_f C_{p_f} \frac{dT_f}{dz} = \rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} (-\Delta H_j(T_f) r_j(C, T_f)) - Q^{rx} \quad \text{CI: } T_f = T^0 \quad (4.14)$$

Este modelo solo debe ser usado cuando las diferencias entre las condiciones de las fases sólidas y fluido son despreciables, y los perfiles radiales de concentración y temperatura son moderados. Si la diferencia entre temperaturas o concentraciones del fluido y la fase sólida son más profundas es necesario utilizar un modelo heterogéneo. La velocidad superficial (u_s) es considerada constante.

4.2.3.2 Modelo pseudo-homogéneo 1D con dispersión axial

El modelo contempla la mezcla en la dirección axial, la cual se produce por efectos de turbulencia y se caracteriza por una difusividad efectiva para el transporte de masa y conductividad térmica efectiva para el transporte de energía. El flujo proveniente de estos mecanismos se describe mediante una formula análoga a la ley de Fick para transferencia de masa y a la ley de Fourier para el caso térmico.

$$D_{ez} \frac{d^2 C_i}{dz^2} - u_s \frac{dC_i}{dz} - \rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_i^j r_j(C, T_f) = 0 \quad (4.15)$$

$$\lambda_{ez} \frac{d^2 T_f}{dz^2} - u_s \rho_f C_{p_f} \frac{dT_f}{dz} - \rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} (-\Delta H_j(T_f) r_j(C, T_f)) - Q^{rx} = 0 \quad (4.16)$$

$$CC \left\{ \begin{array}{l} z=0 \quad \frac{dT_f}{dz} = \frac{\rho_f u_s C_{p_f}}{\lambda_{ez}} (T_f - T^0) \quad \frac{dC_i}{dz} = \frac{u_s}{D_{ea}} (C_i - C_i^0) \\ z=L \quad \frac{dT_f}{dz} = 0 \quad \frac{dC_i}{dz} = 0 \end{array} \right. \quad (4.17)$$

Carberry y Finlayson (Froment y Bischoff, 1990) establecen que los efectos de dispersión axial tanto másicos como energéticos pueden despreciarse cuando la profundidad del lecho excede alrededor de 50 veces el diámetro de partícula ($L_t / D_p > 50$).

4.2.3.3 Modelo pseudo-homogéneo 2D

Los modelos 2D se utilizan para reactores no adiabáticos con pronunciados efectos térmicos y cuando la difusión radial no puede ser despreciada. Este modelo permite predecir un detallado patrón de temperatura y concentración en el reactor (Froment y Bischoff, 1990). Este modelo utiliza el concepto de transporte efectivo para formular el flujo de calor y masa en la dirección radial.

$$\varepsilon_b D_{er} \left(\frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{dC_i}{r dr^2} \right) - u_s \frac{dC_i}{dz} - \rho_b \sum_{j=1}^{N_{rx}} \alpha_i^j r_j (C, T_f) = 0 \quad (4.18)$$

$$\lambda_{er} \left(\frac{d^2 T_f}{dr^2} + \frac{dT_f}{r dr^2} \right) - u_s \rho_f C_{p_f} \frac{dT_f}{dz} - \rho_b \sum_{j=1}^{N_{rx}} (-\Delta H_j(T_f) r_j (C, T_f)) = 0 \quad (4.19)$$

$$CI: z = 0 \begin{cases} C_i = C_i^0 \\ T_f = T^0 \end{cases} \quad (4.20)$$

$$CC: \begin{cases} r = 0 & \frac{dC_i}{dr} = 0 & \frac{dT_f}{dr} = 0 \\ r = R_t & \frac{dC_i}{dr} = 0 & \frac{dT_f}{dr} = \frac{h_w}{\lambda_{er}} (T_w - T_f|_{r=R_t}) \end{cases} \quad (4.21)$$

En el presente modelo se ha despreciado el término de dispersión axial.

4.2.3.4 Modelo heterogéneo 1D (extrapartícula)

El más simple de los modelos heterogéneos, toma en cuenta diferencias de temperatura y concentraciones entre la fase fluido y la superficie del catalizador.

Para el seno del fluido:

$$u_s \frac{dC_i}{dz} = k_{g,i} a_v (C_{S,i}^S - C_i) \quad CI: C_i = C_i^0 \quad (4.22)$$

$$u_s \rho_f C_{p_f} \frac{dT_f}{dz} = h_f a_v (T_s^S - T_f) - Q^{rx} \quad CI: T_f = T^0 \quad (4.23)$$

Fase Sólida:

$$k_{g,i} a_v (C_{S,i}^S - C_i) = -\rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_i^j r_j (C_S^S, T_S^S) \quad (4.24)$$

$$h_f a_v (T_S^S - T_f) = \rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} (-\Delta H_j (T_S^S)) r_j (C_S^S, T_S^S) \quad (4.25)$$

Un criterio para la determinación de la limitación en la transferencia de calor en la interfase fue derivada por Mears (1971) para una expresión tipo Arrhenius para la velocidad de reacción respecto a la temperatura y bajo la condición de despreciar la transferencia por conducción directa entre las partículas esféricas y despreciando la resistencia a la transferencia de materia en la interfase. El criterio establece que la velocidad de reacción real se desvía menos del 5% de la calculada asumiendo idénticas condiciones para las fases sólido y fluido, si la siguiente desigualdad se satisface:

$$\frac{\left(\sum_{j=1}^{Nrx} r_j \right) D_p}{h_f T_f} < 0.15 \frac{D_t T_f}{E} \quad (4.26)$$

4.2.3.5 Modelo considerando difusión extrapartícula e interpartícula

Todos los modelos descritos anteriormente desprecian las resistencias a la transferencia de calor y masa dentro de la partícula del catalizador. Este hecho es solamente riguroso si los componentes catalíticos activos están depositados sobre la superficie exterior de la partícula de catalizador. La mayoría de los catalizadores tienen, sin embargo, una estructura porosa, donde la mayor de la superficie activa reside en el interior y puede solo ser accedida a través de los poros. En un catalizador poroso la reacción tiene lugar simultáneamente con transporte de energía y masa, y ambos procesos deben ser usualmente considerados en forma conjunta. El modelo 1D heterógeno de flujo pistón teniendo en cuenta ambas resistencias para una única partícula es:

Fase Fluido:

$$u_s \frac{dC_i}{dz} = k_{g,i} a_v (C_{S,i}^S - C_i) \quad \text{Cl: } C_i = C_i^0 \quad (4.27)$$

$$u_s \rho_f C_{p_f} \frac{dT_f}{dz} = h_f a_v (T_s^S - T_f) - Q^{rx} \quad \text{Cl: } T_f = T^0 \quad (4.28)$$

Fase Sólida (pastillas esféricas):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(D_{\text{eff},i} r^2 \frac{dC_{S,i}}{dr} \right) - \rho_p \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_i^j r_j (C_s, T_s) = 0 \quad \forall i \quad (4.29)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\lambda_{\text{eff}} r^2 \frac{dT_s}{dr} \right) + \rho_p \sum_{j=1}^{Nrx} (-\Delta H_j (T_s)) r_j (C_s, T_s) = 0 \quad (4.30)$$

$$\text{CC: } \begin{cases} r = 0 & \frac{dC_{S,i}}{dr} = 0 & \frac{dT_s}{dr} = 0 \\ r = R_p & k_{g,i} (C_{S,i}^S - C_i) = D_{\text{eff},i} \frac{dC_{S,i}}{dr} & \lambda_{\text{eff}} \frac{dT_s}{dr} = h_f (T_s^S - T_s) \end{cases} \quad (4.31)$$

donde r denota la posición dentro de la partícula.

4.2.3.6 Concepto de factor de efectividad

La incorporación de resistencias intrapartícula dentro del modelo del reactor agrega una dimensión adicional al problema. Generalmente, debido a la no linealidad de las velocidades de reacción y al efecto de acoplar las ecuaciones de conservación de energía y masa, el problema para una única partícula no puede ser resuelto en forma analítica. Esto complica considerablemente la manipulación de las ecuaciones diferenciales. Para evitar este problema el concepto de factor de efectividad fue introducido por Thiele (1939). El factor de efectividad se define como la relación entre la evaluación de velocidad de reacción tomando en cuenta las limitaciones por transporte y la velocidad de reacción sin considerar estas limitaciones (evaluada a las condiciones del fluido).

$$g = \frac{\text{Reacción con limitaciones por transferencia}}{\text{Reacción sin limitaciones por transferencia}} \quad (4.32)$$

Una exhaustiva investigación sobre solución analítica y métodos de aproximación del factor de efectividad puede ser consultado en Aris (1975). El factor de efectividad puede ser calculado analíticamente para una reacción de primer orden en una simple partícula isotérmica para distintas formas.

Tabla 4.1 Factores de efectividad

Tableta	Cilindro Infinito	Esfera
$g = \frac{\tanh \phi}{\phi}$	$g = \frac{I_1(2\phi)}{\phi_0(2\phi)}$	$g = \frac{3\phi \coth(3\phi) - 1}{3\phi^2}$

Para este caso $(C,T) = kC$ y $\phi = \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}}$ es el modulo de Thiele.

Para velocidades de reacción no lineales y formas arbitrarias de partículas no existen expresiones analíticas del factor de efectividad. Una aproximación puede ser obtenido empleando las ecuaciones de la Tabla 4.1 y utilizando el modulo de Thiele generalizado.

$$\phi = \frac{V_p}{A_p} \frac{r_j(C_s^S, T_s^S)}{\sqrt{2D_{eff}}} \left[\int_0^{C_s^S} R(C_s, T_s) dC_s \right]^{-1/2} \quad (4.33)$$

Este método da resultados satisfactorios si ϕ es suficientemente grande y la reacción química ocurre solo en una fina capa cerca de la superficie exterior del catalizador, luego g difiere significativamente de 1. En el lado opuesto para el caso de pequeños valores de ϕ , cuando $g \rightarrow 1$, la forma de la partícula del catalizador tiende a influir en mayor grado sobre el factor de efectividad.

Nuevas metodologías para la determinación del factor de efectividad para formas y cinéticas arbitrarias son propuestas en la literatura (Gottifredi y Gonzo, 2005; Lee y Kim, 2006; Hayes y col., 2007).

El concepto de factor de efectividad hace posible remplazar las ec. (4.29)-(4.31) por:

$$k_{g,i} a_v (C_{S,i}^S - C_i) = - \sum_{j=1}^{Nrx} g_j r_j (C_s^S, T^s) \quad (4.34)$$

$$h_f a_v (T_s^s - T_f) = \sum_{j=1}^{Nrx} (-\Delta H_j (T_s^s)) g_j r_j (C_s^s, T_s^s) \quad (4.35)$$

4.2.3.7 Modelo heterogéneo 2D

Para computar correctamente la transferencia de energía a través del sólido, las ecuaciones correspondientes a dicha fase deben extenderse contemplando en forma completa la sección transversal ocupada por el sólido. Es necesario distinguir entre la conductividad térmica efectiva para la fase fluido (λ_{er}^f) y la fase sólida (λ_{er}^s)

$$u_s \frac{\partial C_i}{\partial z} = \varepsilon_b D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - k_{g,i} a_v (C_i - C_{s,i}^s) \quad (4.36)$$

$$u_s \rho_f C_{p_f} \frac{\partial T_f}{\partial z} = \lambda_{er}^f \left(\frac{\partial^2 T_f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_f}{\partial r} \right) + h_f a_v (T_s^s - T_f) \quad (4.37)$$

$$k_{g,i} a_v (C_i - C_{s,i}^s) = \rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_j^i g_j r_j (C_s^s, T_s^s) \quad (4.38)$$

$$h_f a_v (T_s^s - T_f) = \rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} (-\Delta H_j (T_s^s)) g_j r_j (C_{s,i}^s, T_s^s) + \lambda_{er}^s \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \quad (4.39)$$

$$Cl: z = 0 \begin{cases} C_i = C_i^0 \\ T_f = T^0 \end{cases} \quad \forall r \quad (4.40)$$

$$CC: \begin{cases} r = 0 \begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \end{cases} \\ r = R_t \begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \\ \alpha_w^f (T_w - T_f) = \lambda_{er}^f \frac{\partial T_f}{\partial r} \\ \alpha_w^s (T_w - T_s) = \lambda_{er}^s \frac{\partial T_s}{\partial r} \end{cases} \end{cases} \quad (4.41)$$

4.2.4 Descripción del campo de flujo

Además de la temperatura y la distribución de concentración en el lecho del reactor, la caída de presión a lo largo del mismo es una característica importante. Si se consideran las inexactitudes en la velocidad de reacción y las incertidumbres en los parámetros de transporte, la caída de presión no tiene usualmente un efecto significativo sobre la performance del modelo. La caída de presión puede ser de gran importancia para la valoración de los costos de operación.

Usualmente, desde el punto de vista de la teoría fluidodinámica, la distribución del flujo en medios porosos no acotados se asumen representados por una relación lineal entre la caída de presión y la velocidad del fluido (Ley de Darcy). Cuando se utilizan tales aproximaciones, sin embargo, se prescinde de dos puntos importantes:

- 1) El efecto del contorno en el campo de flujo.
- 2) El incremento en la importancia de los efectos inerciales a medida que el flujo se incrementa.

Si el fluido obedece la aproximación de Boussinesq, que consiste en suponer la densidad constante excepto en el término de fuerzas volumétricas, el campo de fluido será gobernado por:

$$\rho_f \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla P - \frac{\mu_f}{\kappa} \mathbf{u} - \rho_f \left(\beta_1 (T - T_0) + \beta_2 \frac{1}{C_0} (C_0 - C) \right) \mathbf{g} \quad (4.42)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.43)$$

lo que es conocido como el modelo de Darcy-Oberbeck-Boussinesq para flujo a través de medios porosos. A medida que la velocidad de flujo incrementa, el término inercial tiende a ser más importante y los resultados del modelo de Darcy son ineficientes. El flujo en estos casos es mejor descrito a partir de la ley de Darcy modificada:

$$\rho_f \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon_b} \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla P - \frac{\mu_f}{\kappa} \mathbf{u} - \rho_f \left(\beta_1 (T - T_0) + \beta_2 \frac{1}{C_0} (C_0 - C) \right) \mathbf{g} \quad (4.44)$$

donde las fuerzas inerciales son representadas por el termino $\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}$. Aunque este término provenga de un promedio formal en el volumen en la ecuación puntual de campo, su inclusión puede conducir a inconsistencias entre condiciones de contorno y ecuaciones de balance. Forchheimer propone agregar un termino inercial de orden superior a la relación entre caída de presión y velocidad del fluido, modificando la ecuación de Darcy por lo que la ecuación de cantidad de movimiento se transforma en

$$\rho_f \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla P - \frac{\mu_f}{\kappa} \mathbf{u} - \frac{\rho_f}{\kappa} b \mathbf{u} |\mathbf{u}| - \rho_f \left(\beta_1 (T - T_0) + \beta_2 \frac{1}{C_0} (C_0 - C) \right) \mathbf{g} \quad (4.45)$$

donde b puede ser considerada como una propiedad de la estructura asociada a los efectos inerciales en la matriz porosa.

4.2.4.1 Condiciones de contorno

Solo dos condiciones de contorno son necesarias para resolver las ecuaciones de cantidad de movimiento. La clásica condición de no deslizamiento se impone en la pared del sólido y un perfil de velocidad se fija en la entrada o salida del reactor.

4.2.4.2 Coeficientes de permeabilidad e inercial

Desde un punto de vista empírico la caída de presión en medios porosos puede ser aproximada por la correlación de Ergun, una combinación lineal de las ecuaciones de Carman-Kozeny y Burke-Plummer. De esta manera la caída de presión se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{\rho_f u_s^2}{D_p} \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \left[\beta + \alpha \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\text{Re}} \right] \quad (4.46)$$

Debido a la tortuosidad del camino del fluido y las incertidumbres con el radio hidráulico del lecho fijo, diversas ecuaciones empíricas son empleadas para determinar el factor de fricción f (ver Tabla 4.2). La mayormente utilizada es la correlación de Ergun (Ergun y Orning, 1949; 1952). La ecuación anterior puede ser usada para estimar la permeabilidad del lecho (κ) y el término de corrección de Forchheimer (b) como:

$$\kappa = \frac{D_p^2 \varepsilon_b^3}{\beta (1 - \varepsilon_b)^2} \quad (4.47)$$

$$b = \frac{\alpha D_p}{\beta (1 - \varepsilon_b)} \quad (4.48)$$

La transición de flujo laminar a turbulento en lechos fijos tiene lugar en un amplio rango del número de Reynolds, comprendiendo valores de 10 a 1000. La suma de las contribuciones es usualmente utilizada para el cálculo de la caída de presión en el régimen de transición. Varias correlaciones para el factor de fricción se puede observar en la Tabla 4.2 y son graficados en la Figura 4.3 considerando una porosidad media de

0.4. Las dos líneas indicadas como “laminar” y “turbulento” corresponden a las contribuciones de tipo laminar y turbulento según los parámetro de Leva. Como se puede observar en la figura todas las correlaciones, excepto la de Handley y Heggs predicen resultados muy similares. En la zona laminar la ecuación de Handley y Heggs predice un factor de fricción levemente mayor y, consecuentemente, también pérdidas de presión mayores, en contraste con el régimen de flujo turbulento, donde predice una caída de presión menor sobre el lecho del reactor.

Tabla 4.2 Correlaciones para el factor de fricción en medios porosos.

Expresión tipo Ergun del factor de fricción $f = \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \left[\beta + \alpha \frac{(1-\varepsilon_b)}{Re} \right]$			
Referencia	α	β	Rango de aplicación
Leva (1948)	100	-	Flujo Laminar
	-	$1.75 \frac{(1-\varepsilon_b)^{0.1}}{Re^{0.1}}$	Flujo Turbulento
Ergun (1949; 1952)	150	1.75	$\frac{Re}{(1-\varepsilon_b)} < 500$
McDonald y col. (1979)	180	1.8 (partículas suaves) 4 (partículas rugosas)	
Handley y Heggs (1968)	368	1.24	$1000 < \frac{Re}{(1-\varepsilon_b)} < 5000$
Hicks (1970) para esferas	0	$6.8 \frac{(1-\varepsilon_b)^{0.2}}{Re^{0.2}}$	$300 < \frac{Re}{(1-\varepsilon_b)} < 60000$
Tallmadge (1970)	150	$4.2 \left[\frac{(1-\varepsilon_b)}{Re} \right]^{1/6}$	$0.1 < \frac{Re}{(1-\varepsilon_b)} < 10000$

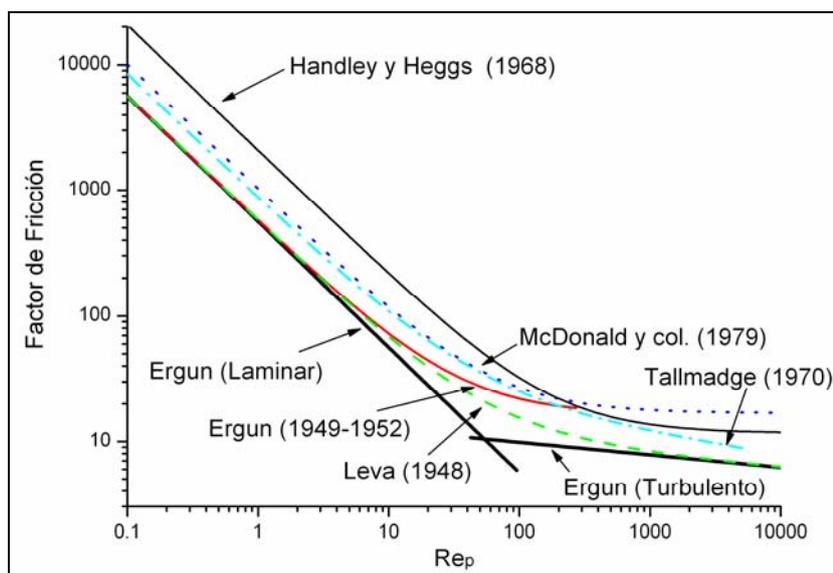


Fig. 4.3 Factor de Fricción considerando una porosidad del lecho $\varepsilon_b = 0.4$.

4.2.5 Modelos que contemplan la distribución radial de porosidad

Los modelos clásicos del continuo se pueden ampliar mediante la incorporación de la variación radial de la porosidad en el lecho. Como han mostrado diversos autores la fracción de huecos varía sobre la sección transversal del reactor (Martin, 1978; Cohen y Metzner, 1981; Vortmeyer y Schuster, 1983; Mueller, 1991; Mueller, 1992). La porosidad local es máxima cerca de la pared y decrece en la dirección hacia el centro del tubo de manera oscilante con un periodo alrededor de 1-2 diámetros de partículas (ver Figura 4.4). En una distancia de 4-5 partículas la influencia de la pared sobre la porosidad local disminuye.

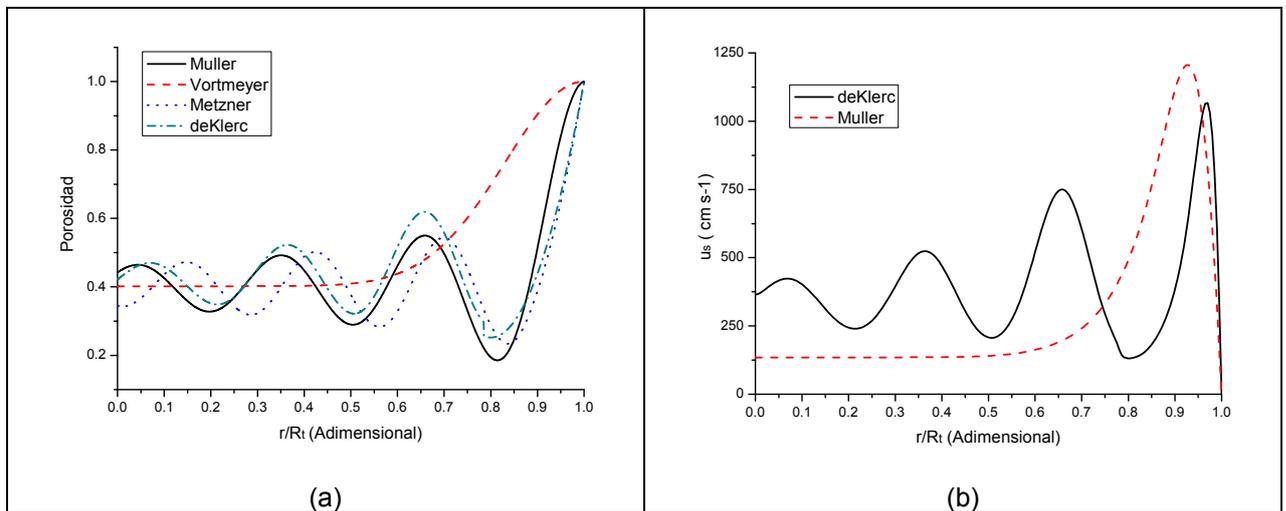


Fig. 4.4 a) Fracción de huecos en la dirección radial. b) Perfil de velocidad radial adimensional; $D_t/D_p = 5.92$, $Re = 780$.

El comportamiento oscilatorio es causado por el mayor grado de orden cerca de la pared. Como resultado la capa adjunta a la pared se ve libre de catalizador, donde a una distancia de medio diámetro de partícula desde la pared la fracción de catalizador es máxima.

Diferentes modelos se han propuesto para la distribución radial de porosidad en lechos fijos. El modelo más representativo es el propuesto por Mueller (1991; 1992), el cual utiliza una función de Bessel de primer tipo de orden cero amortiguada por un término exponencial y es válida para relaciones de aspecto $D_t / D_p \geq 2.02$:

$$\varepsilon(r) = 0.365 + \frac{0.22}{D_t/D_p} + \left(1 - 0.365 - \frac{0.22}{D_t/D_p} \right) \mathbf{J}_0 \left[\left(7.45 - \frac{3.15}{D_t/D_p} \right) \frac{R_t - r}{D_p} \right] \exp \left[- \left(0.315 - \frac{0.725}{D_t/D_p} \right) \frac{R_t - r}{D_p} \right] \quad (4.49)$$

El modelo de Mueller (1991) concuerda bien con datos experimentales en la región del seno del lecho, pero genera una sobreestimación en la región de la pared.

La correlación modificada de Vortmeyer y Schuster (1983) define el perfil de porosidad dentro del lecho como:

$$\varepsilon(r) = 1 - (1 - \varepsilon_b) \left[1 - \exp \left(-2 \left(\frac{R_t - r}{D_p} \right)^2 \right) \right] \quad (4.50)$$

Esta ecuación predice que la porosidad se incrementa significativamente hacia la pared alcanzando el valor de 1.

Otros modelos se basan en combinar más de una expresión, y usualmente consisten de una función parabólica para la región de la pared y una función coseno amortiguada para la región central (lejos de la pared); entre estos modelos podemos mencionar el de Martin (1978), Cohen y Metzner (1981) y DeKlerk (2003). Para relaciones de aspectos D_t / D_p superiores a 16, se recomienda una porosidad constante para la región central del lecho. Estos modelos son válidos para pequeños diámetros de tubo, donde existe una gran oscilación de la porosidad dentro del lecho.

La correlación empírica desarrollada por de DeKlerk (2003) es obtenida a partir de datos experimentales considerando distribuciones radiales de porosidad promediada en la altura del lecho. Basado en sus observaciones la porosidad se ajusta a las siguientes expresiones:

$$\varepsilon = 2.14 \left(\frac{R_t - r}{D_p} \right)^2 - 2.53 \left(\frac{R_t - r}{D_p} \right) + 1 \quad \text{para } \frac{R_t - r}{D_p} < 0.637 \quad (4.51)$$

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_b + 0.29 \exp \left(-0.6 \frac{R_t - r}{D_p} \right) \left[\cos \left(2.3\pi \left(\frac{R_t - r}{D_p} - 0.16 \right) \right) \right] + 0.15 \exp \left(-0.9 \frac{R_t - r}{D_p} \right) \quad \text{para } \frac{R_t - r}{D_p} > 0.637 \quad (4.52)$$

donde ε_b es la porosidad promedio en el seno del lecho donde los efectos de la pared son despreciables, R_t es el radio del tubo, r la posición radial desde el centro y D_p el diámetro de partícula. El modelo de DeKlerk (2003) concuerda mejor con los datos experimentales de la región cercana a la pared, pero genera una sobrestimación en la región central posiblemente debido a la función de amortiguación coseno que falla al reflejar la oscilación de la porosidad. En la Figura 4.4 se representan el perfil de porosidad estimado con diferentes modelos y el perfil de velocidad correspondiente.

La incorporación de porosidad radial y perfiles de velocidad en un modelo 2D transforma el conjunto de ecuaciones dadas por (4.18) y (4.19) en

$$u_s(r) \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{er}(r) r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = - \frac{1 - \varepsilon(r)}{1 - \bar{\varepsilon}} \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_j^i r_j(C, T) \quad (4.53)$$

$$u_s(r) \rho_f C p_f \frac{\partial T_f}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{er}(r) r \frac{\partial T_f}{\partial r} \right) = \frac{1 - \varepsilon(r)}{1 - \bar{\varepsilon}} \sum_{j=1}^{Nrx} \Delta H_j r_j(C, T) \quad (4.54)$$

La diferencia entre este modelo extendido y el modelo clásico del continuo radica en: diferencia en la distribución de tiempos de residencia, variación de la densidad de catalizador en el lecho y modificación de los parámetros de transferencia de calor y masa. Basados en estos efectos Delmas y Froment (1988) y posteriormente Vortmeyer y Haidegger (1991), discriminaron diversas metodologías para incorporar la porosidad radial y perfiles de velocidad. En este último una buena descripción de los datos experimentales fue obtenida aún cuando se desprecia la influencia la distribución de porosidad en los coeficientes de transferencia. La determinación de los coeficientes de dispersión D_{er} y λ_{er} como función de la posición radial es algo especulativo, dado que la dependencia con el perfil de velocidad radial $u_s(r)$ no es clara. Delmas y Froment (1988) realizaron diversos cálculos usando el modelo extendido y manipulando los coeficientes de transporte. El coeficiente de transferencia de calor “pared-a-lecho” h_w fue omitido en las condiciones de contorno y la resistencia a la transferencia de calor hacia la pared fue incorporada disminuyendo λ_{er} cerca de la pared. Los coeficientes de dispersión de masa

(D_{er}) y energía (λ_{er}) se suponen proporcionales a: a) la velocidad $u_s(r)$, b) fracción de catalizador ($1 - \varepsilon(r)$) y c) ambos $u_s(r)$ y ($1 - \varepsilon(r)$). Diferentes perfiles de temperatura y concentración fueron obtenidos dependiendo de la alternativa adoptada.

La dependencia de los parámetros de transporte en la posición radial es un tema de discusión. Winterberg y col. (2000) proponen un modelo denominado $\Lambda_r(r)$ -model que incluye los efectos de dispersión axial, proponiendo además un conjunto coherente de coeficientes para evaluar los parámetros de transporte de masa y energía.

4.3 Aspectos de Transferencia Energética

En las ecuaciones que representan el balance de energía del reactor, Q^x es el calor intercambiado por el sistema reactivo y sus alrededores. Q^x representa el flujo calórico por unidad de volumen de lecho de reactor. Para los modelos 1D queda determinado por la temperatura media del fluido (T_f) y la temperatura de pared del tubo (T_w) mediante el coeficiente de transferencia de calor para el modelo 1D (h_{1D}):

$$Q^x = \frac{4}{D_t} h_{1D} (T_f - T_w) \quad (4.55)$$

Este coeficiente también como otros coeficientes que aparecen en modelos del continuo más complicados es un parámetro efectivo que se calcula utilizando correlaciones semiempíricas. Una buena estimación de estos parámetros es crucial para un modelado preciso del lecho fijo. Una revisión de las correlaciones disponibles en la literatura se detallan en el Anexo B.

En los modelos 2D, al existir una distribución radial de temperatura la expresión utiliza el coeficiente pelicular de transferencia "pared-a-lecho" (h_w):

$$Q^x = \frac{4}{D_t} h_w (T_f|_{r=R_t} - T_w) \quad (4.56)$$

Si el reactor opera en forma adiabática el calor intercambiado es nulo ($Q^x = 0$). En cambio, en los casos donde se encuentra aislado térmicamente, Q^x representa la

pérdida de calor hacia el exterior. Cuando el reactor se encuentra refrigerado ($Q^{\text{rx}} > 0$) o calefaccionado ($Q^{\text{rx}} < 0$), Q^{rx} representa el calor intercambiado con el fluido exterior.

4.3.1 Modelado de la cámara de gases calientes del sistema de reformado

Las reacciones de reformado son fuertemente endotérmicas y se llevan a cabo a altas temperaturas. La energía necesaria es suministrada mediante transferencia de energía a partir de productos de combustión. A nivel industrial los tubos de reactor son incorporados dentro de la cámara de un horno. En pequeña y mediana escala de producción son necesarios diseños más específicos (Murray y Snyder, 1985; Ogden, 2001).

Por lo tanto particularmente para el diseño del reactor de reformado es necesario acoplar al reactor el modelado de la cámara de gases calientes que transfieren la energía necesaria para la reacción. El sistema contemplará las características particulares de los materiales que componen la cámara de gases calientes. Para la evaluación de dichos parámetros se acoplan al modelo del reactor las ecuaciones que permiten evaluar la transferencia de energía térmica. Existen numerosos trabajos analizando los casos de reactores industriales, sin embargo son pocas las referencias analizando diseños para niveles de pequeñas escalas de producción y considerando la necesidad de obtener variables optimizadas.

Scholand (1983) presenta una clasificación de los modelos matemáticos utilizados para la determinación de la transferencia de calor por radiación en cámaras de combustión. Según el grado dimensional los enumera en: Modelo de tanque de mezcla completa (0 Dimensional), Modelo de Flujo Pistón (1D) y aplicables a más dimensiones; método de las zonas, método de los flujos, método de Monte Carlo y método de la transferencia discreta. Lihou (1977) y Scholand (1983) presentan una revisión de los distintos métodos.

Farhadi y col. (2005) comparan los modelos de flujo pistón, método de los flujos y el modelo tanque mezcla completa aplicados a un reformador industrial Midrex. Un reformador Midrex esta compuesto por un horno tipo caja con gases calientes ascendiendo desde los quemadores ubicados en el fondo y entregando la energía a los tubos de reformado de gas natural para la producción de gas reductor. Concluyen que el modelo flujo pistón no es adecuado para predecir los perfiles de temperatura de este sistema. Por otra parte, Karan y col. (1994) utilizan el modelo de flujo pistón para simular y estimar el flujo radiante en un horno de recuperación de azufre a partir de sulfuro de hidrógeno gaseoso (proceso Claus) logrando buenos resultados.

Siendo el modelo de flujo pistón un modelo 1D, sin complejidad matemática, es el que mejor se adapta a los fines buscados de alcanzar un diseño preliminar y estimar los volúmenes relativos del sistema. A continuación se detallan las hipótesis y las ecuaciones del modelo.

4.3.1.1 Modelo Flujo Pistón

Presentado como “*Long Exchamber*” por Hottel y Sarofim (1967) o “Flujo Pistón” en (Viskanta y Menguc, 1987) es un modelo diferencial que permite obtener el perfil longitudinal de temperaturas.

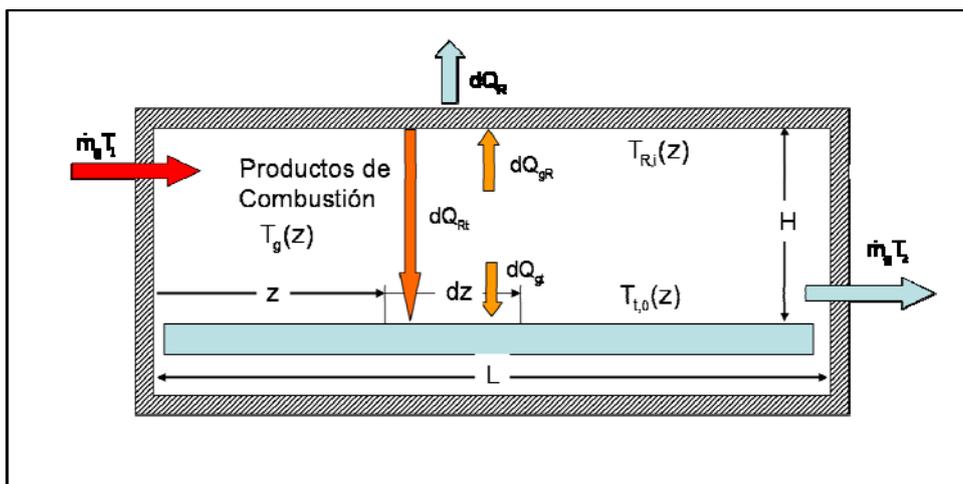


Fig. 4.5 Diagrama esquemático del modelo de flujo pistón.

Cuando la temperatura del gas transversal a la dirección de flujo es razonablemente uniforme y la cámara es comparativamente larga respecto a su radio medio hidráulico, los flujos radiantes axiales opuestos corriente arriba y abajo a través de la sección transversal de flujo se cancelaran. Bajo estas condiciones, la contribución radiante del flujo local puede ser formulada en términos de la temperatura local y de los factores de visión o longitud media de rayo.

Las consideraciones del modelo son:

- Flujo Radiante axial despreciable. Transferencia por radiación solo ocurre en el sentido radial.
- Perfil de temperatura transversal uniforme.
- Longitud de la cámara mucho mayor el radio hidráulico de la misma.
- Temperatura de llama adiabática es alcanzada en el quemador.

El balance de energía considerando la transferencia desde los productos de combustión hacia el sumidero y a través de las paredes del horno, viene dado por la ec. (4.57) en la cual el cambio de entalpía en el gas y los flujos calóricos desde el gas al sumidero $q_{g\epsilon_1}$ y a través del refractario q_{go} , son funciones de la temperatura T_g del gas a la distancia apropiada z aguas abajo de los quemadores.

$$m_g C_p \frac{dT_g}{dz} = -q_{g\epsilon_1} P_1 - q_{go} P_{rr} \quad (4.57)$$

P_1 y P_{rr} representan las longitudes perimetrales del sumidero y refractario periférico; y $m_g C_p dT_g$ es el cambio de entalpía de los gases de combustión. Asumiendo un comportamiento gris del gas, la velocidad de transferencia neta hacia el sumidero está dada por la ecuación (4.58), en la cual $E_g = \sigma T_g^4$ y $E_1 = \sigma T_1^4$ son las emisividades del cuerpo negro del gas y el sumidero a una dada posición axial.

$$Q_{g\epsilon_1} = P_1 q_{g\epsilon_1} z = (\overline{GS_1})_{rr} (E_g - E_1) \quad (4.58)$$

Hottel y Sarofim (1967) proponen una relación simple para estimar el área de intercambio total en presencia del refractario $(\overline{GS}_i)_{\text{rfr}}$ dada por la siguiente ecuación:

$$(\overline{GS}_i)_{\text{rfr}} = \frac{P_1 + P_{\text{rfr}}}{\frac{1}{\varepsilon_g} + \frac{P_1 + P_{\text{rfr}}}{P_1 \varepsilon_1} - 1} \quad (4.59)$$

Si la emisividad de la superficie del sumidero (ε_1) es mayor o igual a 0.8, la ec. (4.59) se puede reemplazar por una aproximación aún más simple para el flujo radiativo la cual introduce menos del 10% de error si E_g es mucho mayor que E_1 :

$$q_{g \leftarrow 1} \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + 1)(\varepsilon_g E_g - \alpha_g E_1) \quad (4.60)$$

En esta ecuación α_g es la absorptividad del gas evaluada a la temperatura del sumidero y ε_g es la emisividad del gas evaluada a la temperatura T_g . Ambas propiedades pueden ser estimadas utilizando las correlaciones obtenidas por Mehrotra y col. (1995) a partir de las cartas de emisividad de Hottel (Anexo A), lo cual permite evaluar el efecto de la temperatura del sumidero sobre α_g .

Para una geometría cilíndrica, donde la cámara de gases calientes se localiza en la sección anular siendo el refractario radiativamente adiabático ($q_{\text{rad}}^{\text{gc,rfr}} = 0$), y utilizando la aproximación dada por la ecuación (4.60), el balance estacionario de energía sobre un volumen de control de gas de longitud dz nos da:

$$GCp_g \frac{dT_g}{dz} A_t = -(\pi D_{t,o} (q_{\text{rad}}^{\text{gc,rx}} + q_{\text{cv}}^{\text{gc,rc}}) + \pi D_h q_{\text{cv}}^{\text{gc,rfr}}) \quad (4.61)$$

$$q_{\text{rad}}^{\text{gc,rx}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_t + 1)\sigma(\varepsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_{t,o}^4) \quad (4.62)$$

$$q_{\text{cv}}^{\text{gc,rx}} = h_{\text{cv}}^{\text{gc,rx}}(T_g - T_{t,o}) \quad (4.63)$$

$$q_{\text{cv}}^{\text{gc,rfr}} = h_{\text{cv}}^{\text{gc,rfr}}(T_g - T_{\text{rfr,i}}) \quad (4.64)$$

$$Q^{rx} = \frac{\pi}{D_t} (q_{cv}^{gc,rx} + q_{rad}^{gc,rx}) \quad (4.65)$$

$$q_{con}^{rfr,amb} = q_{cv}^{gc,rfr} \quad (4.66)$$

Donde $D_{t,o}$ y D_h representan los diámetros externos del tubo e interno de la cámara, respectivamente. Los coeficientes de transferencia por convección desde los gases calientes al reactor ($h_{cv}^{gc,rx}$) y al refractario ($h_{cv}^{gc,rfr}$) se estiman a partir de la correlación sugerida por Grevskott y col. (2001), haciendo uso del concepto de diámetro hidráulico térmico de la sección anular:

$$h_{cv}^{gc,rx} = 0.027 * \frac{4D_{t,o}}{(D_h^2 - D_{t,o}^2)} \lambda_g \left(\frac{(D_h^2 - D_{t,o}^2) G_g}{4D_{t,o} \mu_g} \right)^{0.8} \left(\frac{\mu_g Cp_g}{\lambda_g} \right)^{0.33} \quad (4.67)$$

$$h_{cv}^{gc,rfr} = 0.027 * \frac{4D_h}{(D_h^2 - D_{t,o}^2)} \lambda_g \left(\frac{(D_h^2 - D_{t,o}^2) G_g}{4D_h \mu_g} \right)^{0.8} \left(\frac{\mu_g Cp_g}{\lambda_g} \right)^{0.33} \quad (4.68)$$

Integrando la ecuación diferencial se obtiene el área requerida para la transferencia de energía correspondiente a las diferencias de entalpía entre la entrada y la salida. Desde un punto de vista del diseño si la temperatura de salida esta fijada por la eficiencia deseada la integración determina el área y por lo tanto la longitud del horno necesario para llevar a cabo la transferencia de calor especificada. La temperatura del gas (productos de combustión) depende solamente de la coordenada z en la dirección de flujo, lo cual significa que este modelo puede ser considerado como una sucesión de un número infinito de tanques de mezcla perfecta.

4.3.2 Pérdida de calor hacia el medio ambiente

Tanto en el reactor de reformado como en los reactores de purificación operando en forma pseudo-adiabática los materiales aislantes forman una parte significativa del volumen del sistema. Dependiendo de la temperatura de trabajo el sistema de aislamiento puede contener diversos materiales como ser material refractario o aislantes a base de distintos compuestos como lana de vidrio o sílice.

Aplicando la ley de Fourier a una geometría cilíndrica, y considerando una dependencia con la temperatura de la conductividad térmica, el flujo de calor por conducción a través de una capa material k queda determinado mediante la siguiente ecuación:

$$q_{\text{con}}^0 = \frac{2}{D_0 \ln(D_{k,i}/D_{k,o})} \int_{T_{k,i}}^{T_{k,o}} k(T) dT \quad (4.69)$$

La capa de material k se encuentra entre los diámetros interior ($D_{k,i}$) y exterior ($D_{k,o}$), siendo $T_{k,i}$ y $T_{k,o}$ las temperaturas interior y exterior respectivamente. El flujo queda expresado por unidad de área determinada por el diámetro de referencia D_0 .

Por ejemplo para el caso de reactor pseudo-adiabático con k capas de aislación y si se considera la conductividad del material dependiente de la temperatura en forma cuadrática ($k(T) = a_k + b_k T + c_k T^2$), la relación entre las temperaturas exteriores e interiores de la capa k (materiales aislantes) con la pérdida de calor viene dada por:

$$Q^{\text{rx}} = \frac{4}{D_t} q_{\text{con}}^0 = \frac{8}{D_t^2} \ln\left(\frac{D_{k,o}}{D_{k,i}}\right) \left(\frac{c_k}{3} (T_{k,o}^3 - T_{k,i}^3) + \frac{b_k}{2} (T_{k,o}^2 - T_{k,i}^2) + a_k (T_{k,o} - T_{k,i}) \right) \quad (4.70)$$

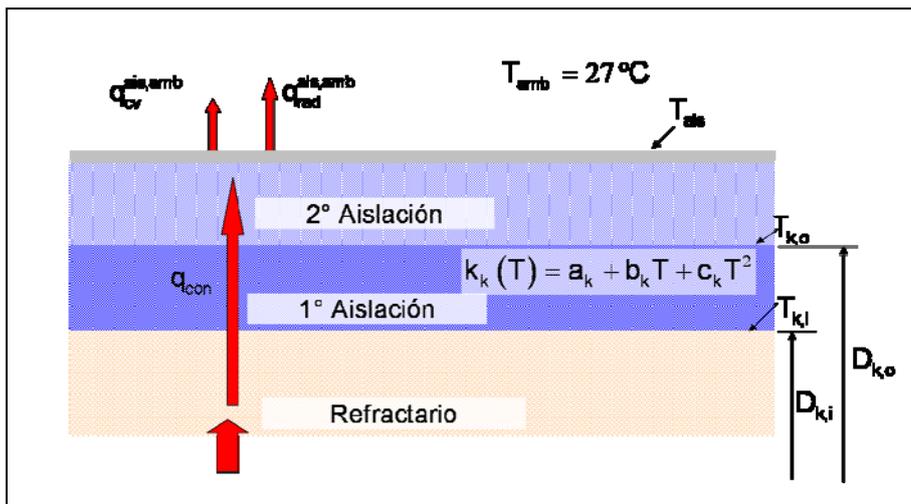


Fig. 4.6 Refractario y aislaciones presentes en el reactor de reformado.

Donde la superficie de referencia de flujo es la del reactor con diámetro $D_0 = D_t$. Posteriormente, el flujo de calor se relaciona a la pérdida desde la superficie por convección y por radiación (ec. (4.72) y (4.73)), respectivamente:

$$Q^x = \frac{4 D_{ais}}{D_t^2} (q_{cv}^{ais,amb} + q_{rad}^{ais,amb}) \quad (4.71)$$

$$q_{cv}^{ais,amb} = 2.3613 \times 10^{-4} \left(\frac{1}{D_{ais}} \right)^{0.2} \left(\frac{1}{(T_{amb} + T_{ais}) 0.9 - 459.67} \right)^{0.181} (T_{ais} - T_{amb})^{1.266} \quad (4.72)$$

$$q_{rad}^{ais,amb} = \sigma \varepsilon_{ais} ((T_{ais})^4 - (T_{amb})^4) \quad (4.73)$$

En las ecuaciones anteriores propuestas por Koenig (1980), $q_{cv}^{ais,amb}$ y $q_{rad}^{ais,amb}$ representan flujos por unidad de área.

4.4 Optimización Basada en Modelos de Reactores Catalíticos

La aplicación de técnicas de optimización basada en modelos en el área de diseño de reactores catalíticos heterogéneos reportada en la literatura es limitada, más aún si se consideran modelos detallados del sistema. Hwang y Smith (2004), estudiando un reactor de oxidación de etileno, desarrollan un método genérico para el diseño de reactores con perfiles de temperatura óptimos utilizando para ello incorporación de corrientes laterales o de material inerte. Utilizan tanto el modelo de reactor pseudohomogéneo (1D) y heterogéneo (1D) aplicando técnicas de optimización de tipo SQP (Programación Cuadrática Sucesiva). Aplicando el mismo método, Hwang y col. (2004) consideran características del catalizador tales como tamaño, forma y distribución no uniforme para maximizar el rendimiento del reactor. Las características del catalizador son manipuladas para obtener un perfil de temperatura con máximo rendimiento o selectividad. Sin embargo, las dimensiones del reactor están prefijadas y no son consideradas como variables de optimización, además de no incorporar restricciones al problema de optimización.

4.4.1 Formulación del problema de optimización

A los efectos de obtener un diseño optimizado del reactor mediante técnicas del área de la programación matemática (optimización basada en modelos), se plantea la definición del problema de optimización desde su formulación matemática. Considerando

al modelo conformado por un conjunto de ecuaciones algebraico-diferenciales, el sistema se integra sobre un horizonte finito en la variable de integración distinto de cero $[0, Z]$. Este es particionado en K intervalos distintos de cero. $[z^k, z^{k+1}]$, $k = 0, K, K - 1$ tal que $z^0 \equiv 0$ y $z^K \equiv Z$. El problema matemático a resolver es de la forma:

$$\text{Función Objetivo} \quad \min_{Z, p, \{\tau^k, \alpha^k, k = 0, \dots, K - 1\}} v_i(Z) \quad (4.74)$$

Sujeto a:

$$\text{Ecuaciones del Modelo} \quad \mathbf{F}(z, \mathbf{x}(z), \mathbf{y}(z), \mathbf{u}(z), \mathbf{p}) = 0 \quad \forall z \in [0, Z] \quad (4.75)$$

$$\text{Condiciones Iniciales} \quad v_i(0) = v_i^0 \quad \forall i \in I \quad (4.76)$$

$$\text{Restricciones de punto interior} \quad v_i^{k, \min} \leq v_i(z^k) \leq v_i^{k, \max} \quad \forall i \in C \quad (4.77)$$

$$k = 0, K, K - 1$$

$$\text{Restricciones de punto final} \quad v_i^{K, \min} \leq v_i(Z) \leq v_i^{K, \max} \quad \forall i \in E \quad (4.78)$$

$$\text{Cotas en las variables de decisión} \quad u^{k, \min} \leq u(z) \leq u^{k, \max} \quad \forall z \in [z^k, z^{k+1}) \quad (4.79)$$

$$k = 0, K, K - 1$$

$$u(z) = U(z, \alpha^k)$$

$$\text{Cotas en las variables independientes de la variable de integración} \quad p^{\min} \leq p \leq p^{\max} \quad (4.80)$$

$$\text{Cotas en los intervalos} \quad \tau^{k, \min} \leq \tau^k \leq \tau^{k, \max} \quad \forall z \in [z^k, z^{k+1}) \quad (4.81)$$

$$k = 0, K, K - 1$$

$$\text{donde } \tau^k = t^{k+1} - t^k$$

$$\text{Cota en el horizonte de integración} \quad Z^{\min} \leq Z \leq Z^{\max} \quad Z = \sum_{k=0}^{K-1} \tau^k \quad (4.82)$$

Los subíndices denotan los elementos de un vector mientras que superíndices son utilizados para denotar símbolos asociados con un punto en la grilla de partición del dominio de integración.

El comportamiento del sistema se describe por un sistema de ecuaciones algebraico diferenciales (DAEs). Estos involucran las variables dependientes de z , variables diferenciales $\mathbf{x}(z)$, variables algebraicas $\mathbf{y}(z)$, las variables de decisión $\mathbf{u}(z)$; y

los parámetros invariantes en la variable de integración \mathbf{p} . El vector \mathbf{v} simplemente identifica la combinación de variables diferenciales y algebraicas ($\mathbf{v} = \mathbf{x} \cup \mathbf{y}$). La función objetivo ha ser minimizada (o maximizada) es el valor del elemento i de \mathbf{v} en el valor final Z . Es decir, la función objetivo viene dada por:

$$\Phi = \int_0^Z v_i(z) dz \quad (4.83)$$

La condición inicial del sistema se especifica en términos de los valores dados v_i^0 de un subconjunto de las variables \mathbf{v} . Se asume que el sistema DAE es de índice 1 y que la matriz $\begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial F}{\partial \mathbf{y}} \\ \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{y}} \end{pmatrix}$ es no singular. De esta manera, el número de condiciones iniciales especificadas es igual al número de variables diferenciales.

La optimización puede estar sujeta a varias restricciones de punto interior y punto final. (ec (4.77) y (4.78) respectivamente). Estas dos clases se expresan como cotas inferiores o superiores impuestas sobre las variables v_i .

Las variables de decisión $u(z)$ en cada intervalo k están restringidas por las funciones de parametrización U de la variable de integración z y de un vector finito de parámetros α^k (ec. (4.79)). Diferentes tipos de parametrización pueden ser utilizados para variables de decisión diferentes. Al presente, gPROMS soporta solamente parametrizaciones constantes por tramos y constantes por tramos lineales.

4.4.2 Métodos de optimización

Diferentes estrategias de optimización aplicadas a sistemas DAEs pueden encontrarse en la literatura, se la conocen como estrategias de optimización dinámica por aplicarse a sistemas con ecuaciones diferenciales. En particular, los problemas de optimización dinámica pueden ser resueltos a través del enfoque variacional (Biegler y col., 2002), el cual se basa en la solución de las condiciones de optimalidad de primer

orden del problema de optimización dinámica dadas por el Principio Máximo de Pontryagin's .

Por otra parte nuevas estrategias aplicando técnicas de Programación No Lineal (*Non Linear Programming*, NLP), han sido propuestas a los fines de resolver el problema de optimización dinámica. Estos métodos se diferencian por el grado de discretización de las variables del modelo y se los denomina Enfoque Secuencial y Enfoque Simultáneo.

4.4.2.1 Enfoque Secuencial

En este enfoque se discretizan solo las variables de decisión del modelo, las cuales pueden ser representadas por expresiones lineales o polinomiales. Dadas las condiciones iniciales y los valores iniciales de los perfiles de las variables de decisión previamente discretizados, el sistema es integrado en el tiempo en cada iteración del problema de optimización no lineal. De esta forma se obtiene el valor de la función objetivo y las restricciones en un punto arbitrario z del horizonte de integración, que serán luego utilizados por el algoritmo NLP con el fin de encontrar los valores óptimos de las variables de decisión. Por otra parte, este enfoque requiere el cálculo de información de primer orden (gradientes), generalmente provista por el método de Perturbación o Sensibilidad Directa o Adjunta.

Esta estrategia resulta robusta y permite el uso de modelos detallados y complejos. Su principal ventaja radica en generar pequeños problemas NLP. Sin embargo, es importante remarcar el alto costo computacional que implica la resolución y convergencia del sistema DAE; por tal motivo su convergencia es en general considerablemente lenta.

4.4.2.2 Enfoque Simultáneo

También conocido con el nombre de Enfoque Orientado a Ecuaciones, en esta técnica se discretizan las variables de estado y de control del proceso. Básicamente este método se caracteriza por agrupar la solución del sistema DAE con el problema de

optimización. De esta forma el sistema DAE es resuelto solo una vez, en el punto óptimo. Dos de los enfoques mas utilizados en la discretización de las variables de estado son “Multiple-Shooting” y Colocación sobre Elementos Finitos.

En este método el dominio de integración es particionado en un número moderado de elementos, $z_0 < z_1 < \dots < z < \dots < z_f$, y el sistema DAE es integrado separadamente en cada elemento. Las variables de decisión y las restricciones son tratadas al igual que en el enfoque secuencial. La información de primer orden requerida por el algoritmo NLP es obtenida mediante el cálculo de sensibilidad respecto a los coeficientes de las variables de decisión y condiciones iniciales de las variables de estado en cada elemento. Así como en el enfoque secuencial la precisión de los perfiles de estado es gobernada por el integrador DAE, y el costo del problema de optimización es dominado por el cálculo de las ecuaciones de estado y sensibilidad; en el enfoque simultaneo el costo se encuentra asociado a la resolución de un problema NLP mas grande. Comúnmente, el modelo NLP resultante es moderadamente grande requiriendo emplear en sus resoluciones técnicas de Programación Cuadrática Sucesiva (*Successive Quadratic Programming, SQP*).

4.4.3 Ejemplo de Implementación (Sistema HTS-LTS-PrOx)

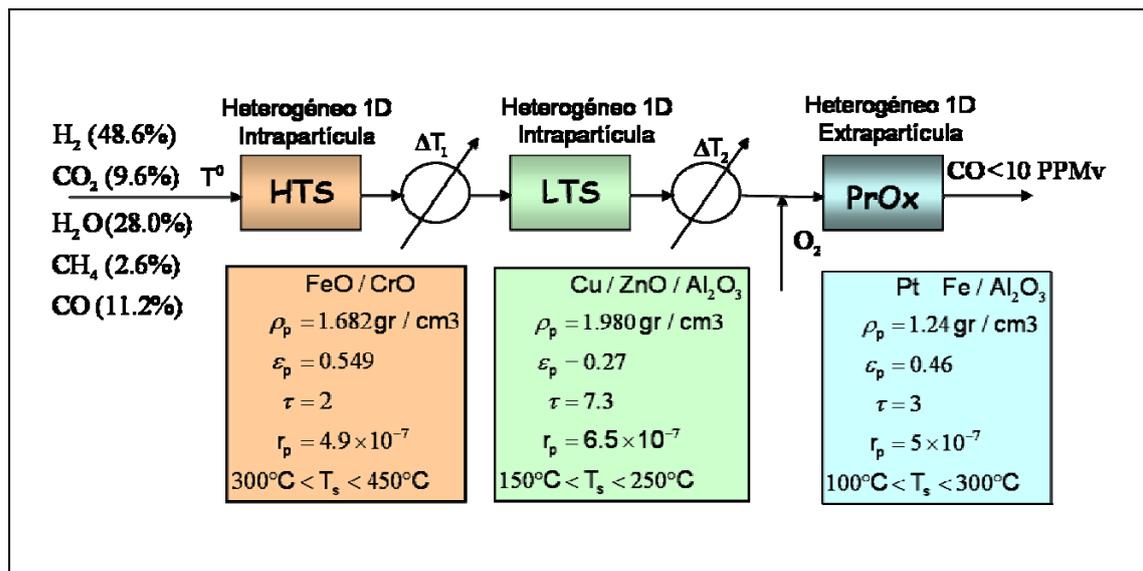


Fig. 4.7 Sistema HTS+LTS+CO-PrOx.

Como ejemplo ilustrativo de la metodología empleada para el diseño de los reactores heterogéneos se presenta en detalle la formulación utilizada para el sistema HTS-LTS-PrOx. Este escenario representa el caso de estudio de mayor complejidad abordado, cuyos resultados y análisis se presentan en el Capítulo 6.

Se considera el tren catalítico de purificación de los gases de reformado conformado por un reactor WGS de alta temperatura (HTS), uno de baja temperatura (LTS) y un reactor PrOx. El sistema se representa en la Figura 4.7 junto con las características de cada catalizador utilizado. Para mayor detalle ver el Capítulo 6.

Cada unidad se considerará conformada por un lecho fijo determinado por pastillas esféricas de diámetro D_p del catalizador correspondiente. El lecho reactivo se encuentra dentro de un tubo de acero de diámetro D_t , longitud L_t y espesor e_t . Dicho tubo esta recubierto con un determinado espesor de aislación (e_{ais}). Además existe una longitud de entrada ($L_e=20D_p$) de material inerte necesario para estabilizar el flujo dentro del reactor y cabezales anteriores y posteriores que distribuyen y colectan el flujo gaseoso. Se considerará que estos cabezales tienen geometría semiesférica. El volumen individual de cada una de estas secciones contribuye al volumen total de cada unidad (ver Figura 4.8)

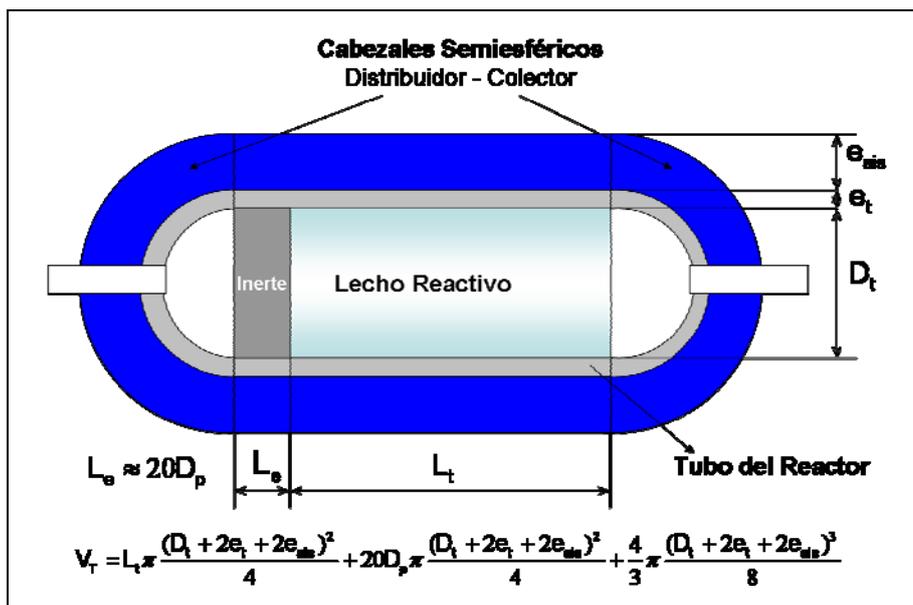


Fig. 4.8 Esquema de reactor con sus componentes.

El objetivo es determinar los parámetros de diseño de cada reactor (L_t, D_t, D_p, e_{ais}) y operativos ($T^0, \Delta T_1, \Delta T_2$) que minimicen el volumen total del sistema (HTS+LTS+PrOx)

4.4.3.1 Reformulación del modelo matemático

Para la implementación y formulación del problema de optimización dentro del entorno gPROMS® es necesario una reformulación de las ecuaciones originales para permitir: por un lado mejorar la robustez del modelo de manera que en cada iteración del algoritmo de optimización la integración del sistema DAE no genere errores que aborren el algoritmo, y por otro lado evitar las restricciones propias de la herramienta. La reformulación propuesta del problema se basa en la adimensionalización adecuada de variables y en el uso de “discontinuidades”. Una de las posibilidades que brinda la herramienta es poder generar discontinuidades en la trayectoria de las variables.

A continuación se muestra la reformulación realizada sobre las principales ecuaciones involucradas.

Ecuaciones diferenciales

Balance de Masa por componente (Fase Fluido)

$$-\frac{F_T^0}{A_t L_t} \frac{d\psi_i}{d\kappa} = \begin{cases} k_{g,i} a_v (C_i - C_{S,i}^S) & \kappa \leq 2 \\ -\rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_j^i r_j (C_S^S, T_S) & \kappa > 2 \end{cases} \quad \text{Cl: } \psi_i = 0 \quad (4.84)$$

Balance de Energía

$$GCp_f \frac{d\theta}{d\kappa} \frac{T^0}{L_t} = \begin{cases} h_f a_v (T_S^S - T_f) - Q^x & \kappa \leq 2 \\ \rho_b \sum_{j=1}^{Nrx} -\Delta H_j (T_S^S) r_j (C_S^S, T_S^S) - Q^x & \kappa > 2 \end{cases} \quad \text{Cl: } \theta = 1 \quad (4.85)$$

Caída de Presión

$$\frac{dP}{d\kappa} = \begin{cases} -L_t \frac{G^2}{\rho_t D_p} \frac{(1-\varepsilon_b)}{2\varepsilon_b^3} \left[\alpha + \beta \frac{(1-\varepsilon_b)}{Re_p} \right] & P \geq 0.5 \\ 0 & P < 0.5 \end{cases} \quad \text{CI: } P = P^0 \quad (4.86)$$

Calor total intercambiado

$$\frac{dQ_T}{d\kappa} = L_t \pi D_t \left(4 \frac{h_{ID}}{D_t} (T_f - T_{w,i}) \right) \quad \text{CI: } Q_T = 0 \quad (4.87)$$

Valores de puntos interiores

$$\frac{dN_{CO}^{S,LTS}}{d\kappa} = \begin{cases} \frac{dN_{CO}}{d\kappa} & \kappa \leq 2 \\ 0 & \kappa > 2 \end{cases} \quad \text{CI: } F_{CO}^{S,LTS} = 0 \quad (4.88)$$

Restricciones de trayectoria

$$\frac{dT_V^S}{d\kappa} = L_t \max(0; T_s^{MIN} - T_s^S, T_s^S - T_s^{MAX})^2 \quad \text{CI: } T_V^S = 0 \quad (4.89)$$

$$\frac{dT_V^{Ais}}{d\kappa} = L_t \max(0; T_{ais} - T_{AIS}^{MAX})^2 \quad \text{CI: } T_V^{Ais} = 0 \quad (4.90)$$

Variable Objetivo

$$\frac{dV_T}{d\kappa} = L_t \pi \frac{(D_{ais})^2}{4} + 20D_p \pi \frac{(D_{ais})^2}{4} + \frac{3}{4} \pi \frac{(D_{ais})^3}{8} \quad \text{CI: } V_T = 0 \quad (4.91)$$

Ecuaciones Algebraicas

Ecuaciones Diferenciales Discretizadas para la partícula esférica del catalizador

$$\frac{1}{R_p^2} \frac{d}{d\xi} \left(D_{eff,i} \xi^2 \frac{dC_{S,i}}{d\xi} \right) - \rho_p \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_j^i r_j(C_s, T_s) = 0 \quad \forall i \quad 0 < \xi < 1 \quad (4.92)$$

$$\frac{1}{R_p^2} \frac{d}{d\xi} \left(\lambda_{eff} \xi^2 \frac{dT_s}{d\xi} \right) + \rho_p \sum_{j=1}^{Nrx} (-\Delta H_j(T_s)) r_j(C_s, T_s) = 0 \quad 0 < \xi < 1 \quad (4.93)$$

Condiciones de Contorno

$$\frac{dC_{S,i}}{d\xi} = 0 \quad \xi = 0 \quad (4.94)$$

$$\left. \frac{dT_s}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad \xi = 0 \quad (4.95)$$

$$C_{S,i} \Big|_{\xi=1} = C_{S,i}^S \quad \xi = 1 \quad (4.96)$$

$$T_s \Big|_{\xi=1} = T_s^S \quad \xi = 1 \quad (4.97)$$

$$k_g (C_{S,i}^S - C_i) = D_{\text{eff},i} \left. \frac{dC_{S,i}}{d\xi} \right|_{\xi=1} \quad \xi = 1 \quad (4.98)$$

$$h_f (T_s^S - T_f) = \lambda_{\text{eff}} \left. \frac{dT_s}{d\xi} \right|_{\xi=1} \quad \xi = 1 \quad (4.99)$$

Variables Geométricas y Parámetros del Reactor

$$e_t = -0.0012 * Dt^2 + 0.0549 * Dt + 0.1726 \quad (4.100)$$

$$D_{t,o} = D_t + 2 e_t \quad (4.101)$$

$$D_{\text{ais}} = D_{t,o} + 2 e_{\text{ais}} \quad (4.102)$$

$$\varepsilon_b = 0.38 + 0.073 \left[1 - \frac{(D_t / D_p - 2)^2}{(D_t / D_p)^2} \right] \quad (4.103)$$

$$a_v = 6(1 - \varepsilon_b) / D_p \quad (4.104)$$

$$\rho_b = \rho_p (1 - \varepsilon_b) \quad (4.105)$$

Transferencia de Energía

$$Q^x = 4 \frac{h_{ID}}{D_t} (T_f - T_{w,i}) \quad (4.106)$$

$$Q^x = \frac{8}{D_t^2} \ln \left(\frac{D_{t,o}}{D_t} \right) \lambda_t (T_{w,i} - T_{w,o}) \quad (4.107)$$

El sistema se completa con las ecuaciones (4.70)-(4.73) correspondientes a la transferencia a través del aislante. El coeficiente h_{ID} se estima mediante la correlación de Leva (1949).(ec B.52). Se incorporan además las ecuaciones algebraicas para la estimación de propiedades de la mezcla: capacidad calorífica ($C_{p,f}$), viscosidad (μ_f),

conductividad térmica (λ_f), densidad (ρ_f), difusividad binaria ($D_{i,j}$), difusividad knusen ($D_{K,i}$), difusividad efectiva ($D_{eff,i}$), calor de reacción en función de la temperatura ($\Delta H(T)$), coeficientes de transferencia de masa y energía en la película ($k_{g,i}$ y h_f). Las ecuaciones mencionadas se encuentran detalladas en los Anexos A y B. El sistema final contiene 12 Variables diferenciales, 3081 Variables Algebraicas con un total de 3093 ecuaciones.

El entorno de modelado gPROMS cuenta con dos códigos para la solución de problemas mixtos con ecuaciones diferenciales y algebraicas, estos se denominan DASOLV y SRADAU

DASOLV se basa en el algoritmo de formulación de diferencia hacia atrás (*Backward Differentiation Formulae*, BDF) con orden y tamaño de paso de integración variables. Este algoritmo, sufre pérdida de estabilidad para ciertos tipo de problemas, (aquellos altamente oscilantes) y no es muy eficiente para problemas con frecuentes discontinuidades.

SRADAU implementa un método de Runge-Kutta totalmente implícito con tamaño de paso variable, siendo eficiente para la solución de problemas que surgen de la discretización de PDAEs con términos fuertemente convectivos (en general, ODEs altamente oscilantes), y modelos con discontinuidades frecuentes.

Ambos algoritmos ajustan automáticamente el paso de integración de manera que se cumpla el siguiente criterio:

$$\sqrt{\frac{1}{n_{VD}} \sum_{i=1}^{n_d} \left(\frac{\varepsilon_i}{a + r|x_i|} \right)^2} \leq 1 \quad (4.108)$$

donde: n_{VD} es el número de variables diferenciales; ε_i es la estimación del error local de la variable diferencial i ; x_i es el valor actual de la variable diferencial i ; a , es la tolerancia de error absoluta; r , es la tolerancia de error relativa.

A continuación se explicará las principales particularidades de la reformulación matemática propuesta. El dominio de integración se define según la relación adimensional:

$$\kappa = \frac{z}{L_t} \quad (4.109)$$

Se adimensionaliza el eje longitudinal del reactor de manera que el horizonte de integración en la nueva variable se fija en 3. Es decir, entre 0 y 1 se encuentra el reactor HTS, entre 1 y 2 el LTS y a partir de 2 el reactor CO-PrOx. L_t es una variable de decisión que toma valores continuos por tramos, de manera que entre 0 y 1 toma el valor de la longitud del reactor HTS, entre 1 y 2 la longitud del LTS y finalmente entre 2 y 3 la del CO-PrOx.

La ecuación (4.84) representa el balance de materia para el componente i , se define una expresión diferente para pasar de un modelo heterogéneo intra-partícula en los reactores HTS y LTS al modelo sin gradientes en la pastilla del reactor CO-PrOx. En este punto hay que aclarar que el balance se basa en el flujo molar por lo que la velocidad no se considera constante en la dirección axial, hipótesis que contempla la expresión original vista en la Sección 4.2.3.4.

Los flujos por componente se adimensionalizan para poder utilizarlos como variables de decisión y modelar el ingreso lateral de reactivos a un dado punto en la trayectoria. Se considera la variable adimensional dada por

$$\chi_i = \frac{N_i - N_i^0}{N_T^0} \quad (4.110)$$

donde N_i^0 representa el flujo de entrada del componente i y N_T^0 el flujo molar total a la entrada. Utilizando esta formulación permite incorporar ingresos laterales al sistema como ser el flujo de O_2 al reactor PrOx. Dado que para fijar el caudal de oxígeno se necesita el valor de CO a la salida del reactor LTS mediante la combinación de la variable diferencial $N_{CO}^{S,LTS}$ de la ecuación (4.88) la cual permite almacenar o “grabar” valores en

punto interiores de la trayectoria para su utilización posterior. Combinando con el flujo de oxígeno $N_{O_2}^0$ permite modelar el ingreso lateral al reactor definiendo el caudal de oxígeno como:

$$N_{O_2}^0 = \begin{cases} 0 & \kappa \leq 2 \\ 2 * N_{CO}^{S,LTS} & \kappa > 2 \end{cases} \quad (4.111)$$

Como se observa en la Figura 4.10 la variable auxiliar sigue la trayectoria del flujo de CO hasta $\kappa = 2$, posteriormente esta mantiene su valor constante aunque el flujo de CO sigue disminuyendo.

La temperatura adimensional queda definida de acuerdo a la relación:

$$\theta = \frac{T_f - \Delta T_1 - \Delta T_2}{T^0} \quad (4.112)$$

Siendo T^0 , ΔT_1 y ΔT_2 variables de decisión. ΔT_1 y ΔT_2 son continuas por tramos. ΔT_1 toma un valor nulo en el primer intervalo y en los intervalos siguientes representa la caída de temperatura a la salida del primer reactor, mientras que ΔT_2 es nulo en los dos primeros intervalos y alcanza posteriormente el valor de la caída de temperatura del segundo reactor. En la Figura 4.9 se representan los perfiles axiales de las variables de decisión junto con la variación de la temperatura y fracción molar de CO.

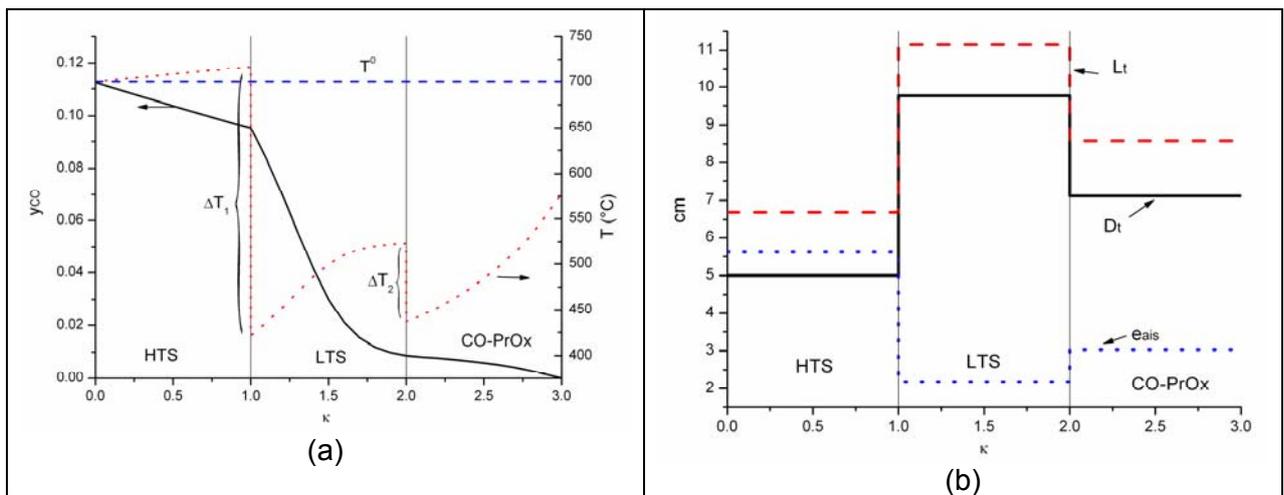


Fig. 4.9 Perfiles axiales. a) Temperatura y fracción molar de CO b) Variables de decisión.

La imposición de restricciones a la trayectoria de una determinada variable se formula haciendo uso de una variable diferencial auxiliar (ec. (4.89) y (4.90)),

transformándola en una restricción de punto final para la variable auxiliar. De esta manera, si por ejemplo la temperatura, sobrepasa las cotas impuestas (Figura 4.10b) el valor de la derivada de la ec. (4.89) se hace positivo y la variable auxiliar toma valores distintos de cero. Al final del período de integración la variable auxiliar debe ser cero si no se cometió penalización.

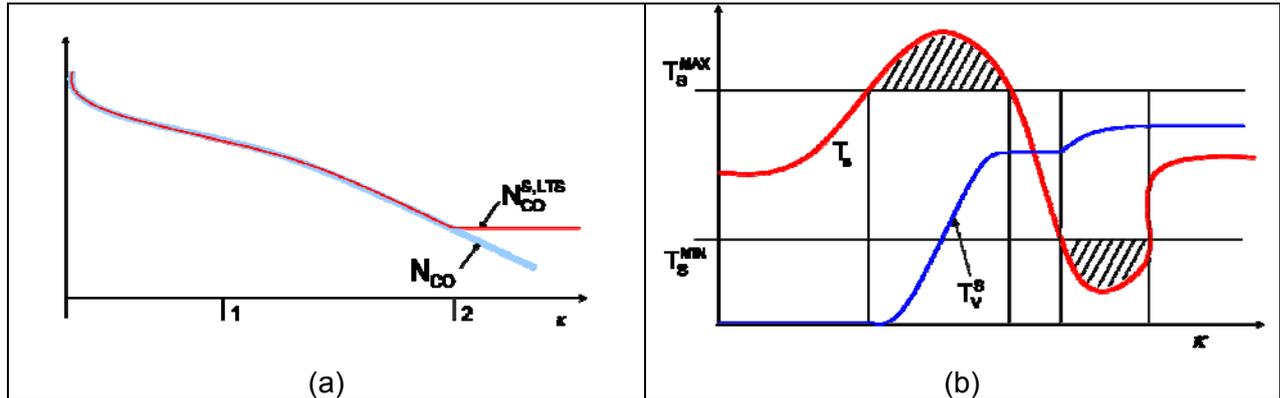


Fig. 4.10 a) Almacenar valores en un determinado valor de la variable de integración b) Penalización en la trayectoria

Debido a que la caída de presión en el sistema puede hacer que la presión tienda a valores muy pequeños, el definir la caída de presión en forma discontinua como se muestra en la ecuación (4.86) permite cambiar el valor de la derivada cuando la presión alcanza valores menores a una determinada cota. Dado que ciertas combinaciones de diámetro de pastilla y diámetro de tubo generan una alta pérdida de carga, la presión disminuye a valores pequeños originando que el integrador aborte el proceso de cálculo, si se define la caída de presión de esta manera se evita esta situación permitiendo integrar en todo el dominio.

Tabla 4.3 Opciones de discretización en gPROMS.

Método de Discretización	Orden
Diferencias finitas centradas (CFDM)	2,4,6
Diferencias finitas hacia atrás (DFDM)	1,2
Diferencias finitas hacia delante (FFDM)	1,2
Colocación ortogonal sobre elementos finitos (OCFEM)	2,3,4

Las ecuaciones diferenciales que representan los balances de masa y energía en la pastilla de catalizador se transforman en ecuaciones algebraicas mediante

discretización (ec. (4.92)-(4.99)). Se expresan en función de la variable adimensional $\xi = r/R_p$. Dentro de las distintas opciones que dispone gPROMS (ver Tabla 4.3), el método de colocación ortogonal sobre elementos finitos resultó el más adecuado dado que a igual precisión requiere menor cantidad de puntos de grilla.

En la Figura 4.11 se comparan los perfiles intra-partículas obtenidos a partir de utilizar Diferencia Finitas Centradas (CFDM) y Colocación Ortogonal sobre Elementos Finitos (OCFEM). Puede notarse que dependiendo del tamaño de la partícula el método CFDM necesita mayor cantidad de puntos de grilla para obtener una solución adecuada.

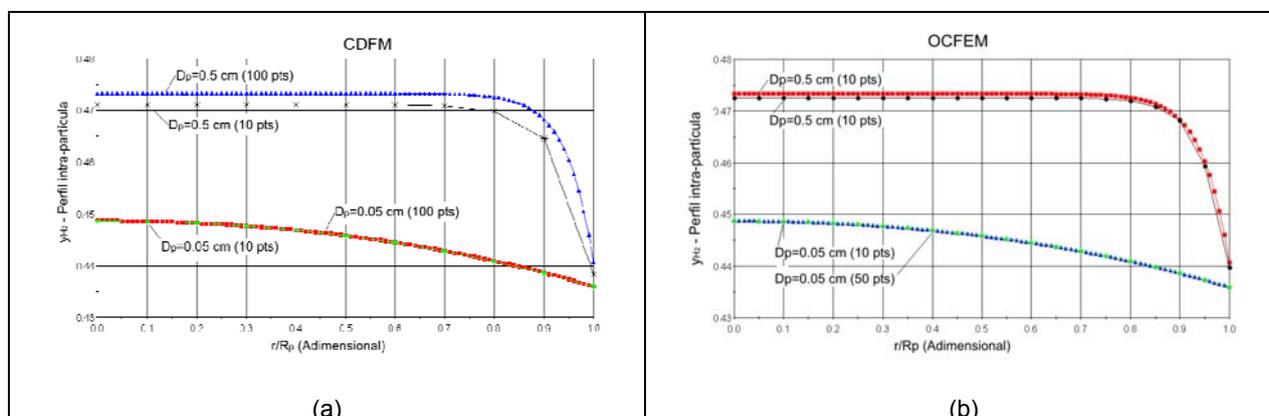


Fig. 4.11 Evaluación del método de discretización. a) Diferencia Finitas Centrales b) Colocación Ortogonal sobre Elementos Finitos.

Los códigos disponibles para llevar a cabo la optimización son CVP_SS y CVP_MS.

CVP_SS: Es la denominación del algoritmo implementado en gPROMS basado en la estrategia “single-shooting”. El algoritmo sigue los siguientes pasos: 1) el optimizador elige la duración de los intervalos de integración y los valores de las variables de decisión sobre cada intervalo; 2) integra el sistema DAE desde la condición inicial sobre todo el horizonte de integración para determinar la variación de las variables; 3) utiliza esta información para determinar los valores de la función objetivo y de las restricciones que se deben satisfacer; 4) basado en estos valores, el optimizador revisa las elecciones realizadas en el primer paso, repitiendo el procedimiento hasta alcanzar la convergencia hacia un óptimo.

CVP_MS: Implementa un algoritmo de “multiple-shooting”. 1) el optimizador elige la duración de cada intervalo de integración, los valores de las variables de decisión sobre cada intervalo, y adicionalmente los valores iniciales de las variables diferenciales al inicio de cada intervalo; 2) para cada intervalo de integración, iniciando desde el punto inicial que es conocido para el primer intervalo o es elegido por el optimizador (en los intervalos subsecuentes), el modelo DAE se resuelve sobre cada intervalo para determinar la variación de todas las variables; 3) esta información se utiliza para determinar los valores de la función objetivo, y cualquier restricción a satisfacer; las diferencias entre los valores calculados de las variables diferenciales al final de cada intervalo y el correspondiente valor elegido por el optimizador al iniciar el siguiente intervalo; 4) basado en los datos del punto 3, el optimizador revisa las elecciones del primer paso y repite el procedimiento hasta obtener un punto que optimice la función objetivo, satisfaga todas las restricciones y asegure que la variables diferenciales sean continuas en los limites de cada intervalo. El termino “multiple-shooting” refleja el hecho que cada intervalo es tratado independientemente.

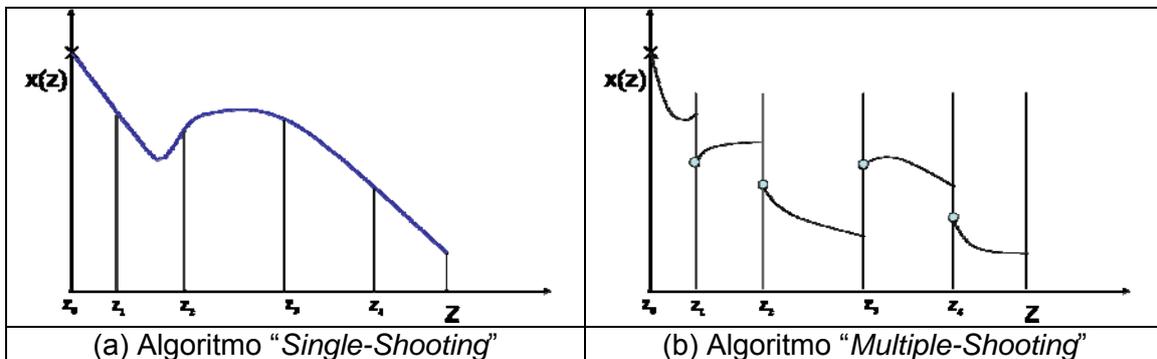


Fig. 4.12 Comparación de Algoritmos de optimización.

Ambos algoritmos, emplean el código DASOLV para la resolución del sistema DAE y la evaluación de las sensibilidades, dado que SRADAU no calcula sensibilidades. La elección entre los códigos CVP_SS o CVP_MS depende primariamente del número de variables de decisión. En principio, CVP_MS debe ser utilizado para problemas con muchas variables de decisión o muchos intervalos, pero con pocas variables diferenciales. CVP_SS normalmente se prefiere para problemas de gran volumen

(involucrando cientos o miles de variables diferenciales), pero con pocos intervalos de partición.

En la Tabla 4.4 se comparan los resultados obtenidos y el tiempo de cálculo empleado aplicando ambos algoritmos al diseño del reactor HTS solamente. Puede observarse que los resultados son idénticos, sin embargo el algoritmo CVP_MS insume mayor tiempo de cálculo.

Tabla 4.4 Tiempos de cálculo y resultados (CVP_SS vs CVP_MS).

Algoritmo	Función Objetivo (V_T)	Tiempo (seg)	Variables de Decisión				
			L_t	D_t	D_p	e_{ais}	T^0
CVP_SS	25740.9	76.8	35.91	10.98	fijo	5.75	334.2
CVP_MS	25743.3	170.4	35.52	11.04	fijo	5.75	334.3
CVP_SS	14630.2	96.1	18.46	11.03	0.05	5.40	354.1
CVP_MS	14625.5	377.4	17.76	11.23	0.05	5.39	354.4

4.5 Conclusiones

En el presente Capítulo se realiza una revisión de los distintos modelos existentes en la bibliografía aplicados a la simulación de reactores de lecho fijo. Se propone además las ecuaciones que modelan la transferencia de energía entre el lecho del reactor y la cámara de gases caliente (caso reformador), y los materiales aislantes.

La implementación de estos modelos necesita una reformulación para su resolución en forma robusta y que sea factible aplicar los algoritmos de optimización. Se presenta como ejemplo uno de los casos de estudio mostrando la forma de manipular las restricciones de trayectoria, como así también la definición de variables adimensionales que permiten considerar condiciones iniciales como variables de decisión y modelar, por ejemplo, el ingreso lateral de reactivos o la caída de temperatura entre equipos.

Entre las opciones de discretización para las ecuaciones diferenciales que modelan la transferencia de materia y energía en la fase sólida el método de colocación sobre elementos finitos obtuvo la mejor performance alcanzando una buena exactitud con menor número de puntos de grilla. Entre los algoritmos de optimización disponibles,

“*single-shooting*” y “*multiple-shooting*”, el primero necesitó menos recursos de tiempo de maquina par alcanzar iguales resultados.

En conclusión la reformulación del problema propuesta fue implementada en gPROMS mostrando ser una metodología general y robusta permitiendo abordar el diseño de los reactores catalíticos considerados en el procesador de etanol.

CAPÍTULO 5 Equation Chapter 5 Section 1

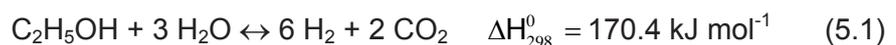
Reactor de Reformado

5.1 Introducción

Existen numerosos trabajos que estudian la producción de hidrógeno mediante reformado de etanol con vapor de agua, focalizados en el desarrollo de nuevos catalizadores de manera de obtener mejores conversiones, sean más selectivos y que puedan trabajar a bajas temperaturas. Vaidya y Rodríguez (2006), Haryanto y col. (2005), Ni y col. (2007) presentan una completa revisión de los avances logrados en los últimos años. Por otra parte, existen pocos antecedentes que aborden los aspectos de la cinética química, y de la configuración y análisis del reactor. El presente Capítulo presentará en primer lugar una revisión de la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor de agua. La revisión se centrará en los catalizadores actualmente disponibles para la producción de hidrógeno con énfasis en el rango de operación estudiado y la performance obtenida. Posteriormente se mostrará la obtención de una expresión cinética a partir de datos experimentales provistos por el Grupo de Pilas de Combustible del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (Madrid-España). A partir de esta expresión se abordará el diseño del reactor de reformado contemplando en forma conjunta la cámara de gases calientes. Se busca obtener los tamaños relativos de los distintos elementos que configuran al sistema reactivo; como ser lecho catalítico, tubo del reactor, refractario y materiales aislantes.

5.2 Reformado de Etanol con Vapor

A pesar de la aparente simplicidad de la reacción estequiométrica para la producción de hidrógeno:

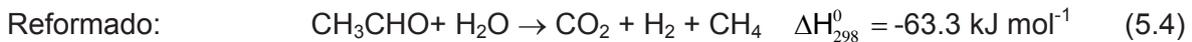
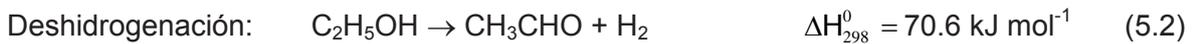


en realidad el reformado de etanol mediante vapor (ESR, *ethanol steam reforming*) involucra un complejo sistema de reacciones, por lo que la selectividad hacia el hidrógeno se ve afectada por un gran conjunto de reacciones secundarias no deseadas. Luego, el rendimiento depende de las variables de proceso, tales como; temperatura, relación de

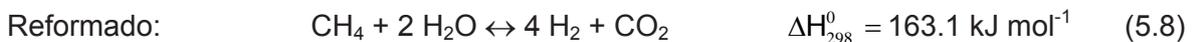
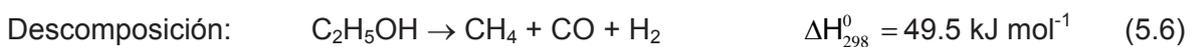
reactivos, velocidad espacial, entre otras, y obviamente de la actividad y selectividad del catalizador utilizado.

Metano (CH₄), acetaldehído (CH₃CHO), acetona (CH₃COCH₃), etileno (C₂H₄), son todos productos indeseables porque compiten con el hidrógeno molecular por el hidrógeno atómico. La distribución de productos obtenida con diferentes catalizadores se puede explicar considerando su actividad hacia las reacciones específicas implicadas en el mecanismo de la reacción. Las posibles reacciones involucradas son:

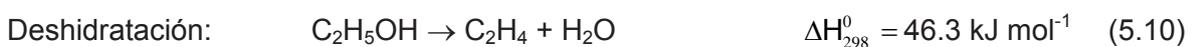
1) Deshidrogenación del etanol a acetaldehído, seguido por la descarbonilación o reformado del CH₃CHO.



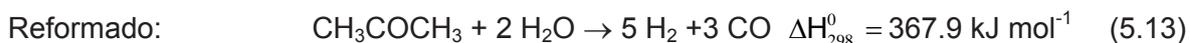
2) Descomposición o “*cracking*” del etanol, seguido por el reformado con vapor de metano.



3) Deshidratación a etileno y agua, seguida por la polimerización del etileno en forma de coque.



4) Descomposición de etanol en acetona, seguida por el reformado de vapor.



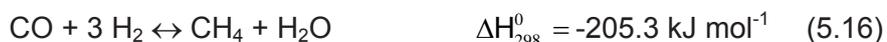
5) El reformado de vapor de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$)



6) Reacción de desplazamiento de gas de agua (*water-gas-shift*)



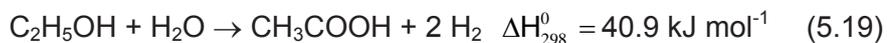
7) Metanación



8) Coque de la descomposición del metano



9) Formación de ácido acético



La reacción predominante es la deshidrogenación del etanol a acetaldehído que es un producto intermedio en el reformado del etanol con vapor de agua.

5.2.1 Aspectos termodinámicos

La termodinámica del reformado de etanol ha sido estudiada extensivamente (García y Laborde, 1991; Vasudeva y col., 1996; Fishtik y col., 2000; Comas y col., 2004a; Mas y col., 2006) mostrando que el reformado de etanol es factible para temperaturas superiores a 230 °C, siendo metano, óxidos de carbono e hidrógeno los principales productos.

El efecto de los parámetros operativos sobre la composición de equilibrio puede determinarse mediante métodos estequiométricos (Mas y col., 2006) o no-estequiométricos (García y Laborde, 1991; Vasudeva y col., 1996). Mediante la técnica no estequiométrica, la composición de equilibrio del sistema se encuentra mediante

minimización directa de la energía libre de Gibbs para un conjunto de especies químicas sin especificar las posibles reacciones que podrían tener lugar en el sistema. Por otro lado, la técnica estequiométrica, describe al sistema mediante un conjunto de reacciones estequiométricamente independientes, las cuales son elegidas arbitrariamente a partir de un conjunto de reacciones posibles. Fishtik y col. (2000) sugieren que estudiar el sistema eligiendo arbitrariamente el conjunto de reacciones químicas puede conducir a conclusiones erróneas y proponen un análisis mediante reacciones de respuesta, metodología que es independiente del conjunto inicial de reacciones. Esta metodología permite detectar las reacciones dominantes para utilizarles en estudios termodinámicos o análisis cinéticos subsecuentes.

García y Laborde (1991) informan que es posible obtener hidrógeno por reformado de etanol a temperaturas superiores a los 280 °C y presión atmosférica siendo metano un producto no deseado. La producción de hidrógeno es sin embargo favorecida por altas temperaturas, bajas presiones y altas relaciones agua-etanol. Estas condiciones también reducen el nivel de subproductos significativamente. Los efectos de la presión (1-9 atm) en la producción de hidrógeno y metano también fueron estudiados. El estudio mostró que la producción de hidrógeno se incrementa si se aumenta la temperatura pero este aumento es mucho mayor a condiciones atmosféricas que a presiones superiores. Este estudio también muestra que la concentración de metano en la corriente de productos disminuye con la disminución de la presión. A una temperatura de 527 °C y una relación Agua/Etanol de 1, el contenido de metano fue del 32% a presión atmosférica y del 40% para una presión de trabajo de 3 atm. La relación de hidrógeno a metano se incrementa para una relación molar de 10, a una presión de 1 atm y temperaturas cercanas a los 427 °C. A presión atmosférica y temperaturas cercanas a los 327 °C, la producción de hidrógeno alcanza un máximo con mínima producción de CO para una relación Agua/Etanol de 10.

En los estudios termodinámicos realizados por Vasudeva y col. (1996), se reporta que en todo el rango de condiciones consideradas, se obtuvo una conversión casi completa del etanol y solamente trazas de acetaldehído y etileno estuvieron presentes en la mezcla proveniente de la reacción de equilibrio. Para una relación molar Agua/Etanol en la alimentación de 20, la relación de moles de hidrógeno producidos a moles de etanol consumidos fue de 5.56 comparados con el máximo estequiométrico alcanzable de 6. Metano y monóxido de carbono también disminuyeron considerablemente cuando la relación Agua/Etanol en la alimentación se incremento de 10 a 20. También reportan que para una relación molar de 20, un incremento en temperatura de 525 a 925 °C disminuye las cantidades en equilibrio de metano y CO₂, pero aumenta la cantidad de monóxido. Los rendimientos a acetaldehído, etileno y carbón, los cuales se encuentran en cantidades muy pequeñas no se vieron afectados. Para un incremento en temperatura de 527 a 627 °C la producción de hidrógeno inicialmente aumentó desde 5.56 a 5.72 moles por mol de etanol consumido, y disminuyó a 5.17 al alcanzar los 927 °C. También muestran que a bajos contenidos de agua (menos de 10 moles de agua/mol de etanol) y temperatura constante a 727 °C, los rendimientos de metano y monóxido de carbono aumentan con la presión mientras el rendimiento de hidrógeno disminuye sustancialmente.

Fishtik y col. (2000) analizan el reformado de etanol con vapor mediante la metodología de las reacciones de respuesta arribando a conclusiones similares. El análisis termodinámico fue realizado basado en las siguientes especies: C₂H₅OH y H₂O como reactivos, y CO₂, H₂, CO, CH₄ y CH₄CO como productos de reacción. Concluyen que a pequeñas cantidades de agua, en todo el rango de temperaturas, las reacciones predominantes son las que descomponen el etanol a metano (ec. (5.6) y ec. (5.7)). La primera de las reacciones (ec. (5.6)) es dominante a bajas temperaturas mientras que la segunda se ve favorecida a temperaturas superiores. La reacción de reformado de etanol más deseada (5.1) llega a ser predominante a altas relaciones Agua/Etanol. Un

incremento en la cantidad de agua también tiene el efecto de aumentar la extensión de la *water-gas-shift* (5.15) y el reformado de metano (5.8), reduciendo de esta manera la formación de los productos no deseados CO y CH₄. Respecto a la formación de H₂ establecen que ésta disminuye al aumentar la presión y aumenta al incrementar la cantidad de agua, mientras que al variar la temperatura la producción de H₂ presenta un máximo.

Comas y col. (2004a) analizan termodinámicamente, mediante minimización de la energía libre de Gibbs del sistema, el reformado de etanol con vapor combinado con la separación del CO₂ producido utilizando óxido de calcio como absorbente. El análisis es realizado en el rango de temperaturas de 500-800 °C, relaciones molares de agua-etanol entre 2-10 y para presiones comprendidas entre 1-25 atm. El comportamiento del sistema frente a la presión y la relación de reactivos es similar al obtenido sin absorbente, sin embargo el efecto de la temperatura difiere. Mientras la producción de hidrógeno sin CaO se ve incrementada entre los valores de 700-900 °C, el reformado en presencia de CaO alcanza la mayor producción de hidrógeno a menor temperatura entre 500 y 700 °C. La adición del CaO enriquece la producción de hidrógeno reduciendo la concentración de CO.

Mas y col. (2006) realizan un análisis termodinámico utilizando el método estequiométrico considerando acetaldehído y etileno como compuestos intermedios. La concentración de CO en la mezcla en equilibrio se estudia asumiendo dos escenarios diferentes, CO o CO₂ como producto primario. Según los resultados obtenidos recomiendan un catalizador activo para la reacción WGS si el CO es un producto primario, por otra parte si el CO₂ es un producto primario y el reformado de etanol se lleva a cabo en condiciones que favorecen la inversa de la WGS, el catalizador debe ser inactivo a la reacción WGS. Analizan además la factibilidad de formación de coque concluyendo que a temperaturas moderadas se debe trabajar por arriba de 3 moles de agua por mol de etanol para evitar la formación de éste.

Los diversos autores llegan a conclusiones similares a pesar de los diversos enfoques utilizados. Los resultados mostrados en el Capítulo 2 (Figuras 2.2 y 2.3), mostrando las composiciones y rendimientos del reactor de reformado mediante simulación en HYSYS® son similares a los obtenidos por los trabajos mencionados previamente. Sin embargo hay que resaltar que estos valores representan condiciones de equilibrio y pueden no coincidir con los resultados experimentales encontrados en la literatura, dado que las condiciones operacionales realizadas en pequeños reactores de lecho compacto muchas veces se encuentran en condiciones diluidas y con grandes velocidades espaciales. Además, la formación de ciertas especies, como por ejemplo el CH₄, puede ser excluida por un catalizador selectivo. A pesar de estas diferencias las conclusiones termodinámicas se encuentran en razonable concordancia con los resultados experimentales que se detallan en la siguiente sección.

5.2.2 Catalizadores para el reformado del etanol con vapor de agua

Esta sección presenta una revisión de los catalizadores utilizados para la producción de hidrógeno por reformado con vapor de etanol. En la actualidad las principales referencias se centran en la búsqueda de mejores catalizadores de manera de obtener mejores conversiones, sean más selectivos y que puedan trabajar a temperaturas mas bajas (Cavallaro y Freni, 1996; Galvita y col., 2001 ; Aupretre y col., 2002; Llorca y col., 2002; Cavallaro y col., 2003 ; Liguras y col., 2003; Comas y col., 2004b; Benito y col., 2005; Duan y Senkan, 2005). El reformado del vapor de etanol sobre Ni, Co, Ni/Cu y los metales nobles (Pd, Pt, Rh) se ha estudiado extensivamente. La mayor preocupación reside en desarrollar un catalizador activo que inhiba la formación de coque y la producción de CO.

5.2.2.1 Catalizadores de cobalto

Los catalizadores basados en Co son considerados como sistemas apropiados para reformar el etanol. Llorca y col. (2002) han obtenido hidrógeno libre de CO durante el reformado de etanol usando una mezcla con relación molar 13:1 Agua/Etanol en el rango de 300-500 °C sobre catalizadores a base de Co en diversos soportes. Observaron una conversión despreciable sobre el catalizador de Co/Al₂O₃. La deshidratación del etanol a etileno tiene lugar en una gran extensión debido al comportamiento ácido de Al₂O₃. El catalizador basado en Co/MgO muestra una baja conversión del orden del 30%, y la principal reacción fue la deshidrogenación de etanol a acetaldehído. Co/SiO₂ también muestra la deshidrogenación de etanol a acetaldehído como la principal reacción. A bajas temperaturas, una conversión del 100% de etanol fue obtenida sobre Co/V₂O₅, cerca del 84% de etanol se convirtió mediante la deshidrogenación a acetaldehído, mientras que el resto fue mediante la reacción de reformado de etanol. Co/ZnO exhibe la más alta performance de todos los catalizadores utilizados. El 100% de conversión de etanol fue alcanzada y la mas alta selectividad a H₂, y CO₂ por mol de etanol fueron obtenidos sin desactivación del catalizador.

Llorca y col. (2003) proponen catalizadores de Co soportados en ZnO. El uso de Co(CO)₈ como precursor produce un catalizador altamente estable que permite la producción de H₂ libre de CO a bajas temperaturas (350 °C). Concluyen que el método de preparación del catalizador afecta su funcionamiento y sus características estructurales.

Haga y col. (1998) investigan los efectos del tamaño de cristales sobre diferentes catalizadores de cobalto soportados en alúmina en el rango de temperaturas de 223 a 452 °C; presión de 1 atm; y relación Agua/Etanol de 4.2. En sus estudios metano, acetaldehído, eteno, dietil-eter y CO₂ fueron observados como productos. El reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de cobalto sin embargo procede vía la formación de acetaldehído a temperaturas cercanas a los 400 °C. La conversión de etanol alcanza un máximo del 100% a 400 °C. La producción de acetaldehído aumenta sostenidamente

a bajas temperaturas y alcanza un máximo cercano a los 330 °C. Por encima de esta temperatura, el acetaldehído se convierte en CO₂ e H₂. La producción de CO aumenta y alcanza su máximo (53%) cerca de los 380 °C después del cual disminuye abruptamente a 23% a 400 °C. El metano producido alcanza un máximo de 20% a 400 °C después disminuye gradualmente a un 10% a 450 °C.

Haga y col. (1998) estudiaron las características catalíticas del Co entre otros metales y se encontró que la selectividad a H₂ seguía el siguiente orden Co > Ni > Rh > Pt > Ru > Cu. En otro estudio (Haga y col., 1997), se encontró que los soportes influyen en las características del Co. La formación de H₂ decrece en el siguiente orden: Co/Al₂O₃ > Co/ZrO₂ > Co/MgO > Co/SiO₂. El catalizador Co/Al₂O₃ exhibe la más alta selectividad a H₂ (el 67% a 400 °C) suprimiendo la metanización del CO y la descomposición del etanol. Cavallaro (2001) afirma que el Co/MgO es más resistente a la formación del coque que el Co/Al₂O₃ a 650°C.

Kaddouri y Mazzocchia (2004) estudiaron la actividad catalítica del Co/SiO₂ y del Co/Al₂O₃ para reformar el etanol y concluyen que la distribución de producto es dependiente de la naturaleza del soporte y del método de preparación del catalizador, sugiriendo la interacción metal-soporte.

Benito y col. (2005) analizan diferentes fases activas (Ni, Cu y Co) soportadas en zirconia. El catalizador basado en Co/ZrO₂ muestra la mayor selectividad y una buena resistencia a la deposición de carbón. Según reportan es posible alcanzar una conversión total de etanol a temperaturas superiores a los 600 °C obteniendo una alta selectividad a H₂ (70%), siendo CO₂, CO y CH₄ los únicos subproductos obtenidos. La reacción rinde 4.25 moles de hidrógeno por mol de etanol alimentado.

5.2.2.2 Catalizadores basados en Niquel

Luengo y col. (1992) examinan la reacción de reformado de etanol utilizando catalizadores de Ni, Cu y Cr soportados en γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃. Realizaron experimentos en

el rango de temperatura entre 300 a 550 °C; presión de 1 atm; relación Agua/Etanol entre 0.4 y 2. El catalizador soportado en α -Al₂O₃ alcanzó una conversión de etanol del 100% y una alta selectividad a H₂ y CO, mientras que la conversión y selectividad fue menor para el soportado en γ -Al₂O₃.

Mariño y col. (1998) estudian la actividad de catalizadores de cobre-níquel soportados en γ -alúmina; a 1 atm y con relaciones molares de 2.5. Examinan los efectos del contenido de cobre y temperatura de calcinación sobre la estructura y performance de catalizador de Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃. El gas efluente de la reacción contiene: H₂, CO, CO₂, CH₄, CH₃CHO, (C₂H₅)₂O, C₂H₅OH y H₂O. Los catalizadores exhibieron aceptable actividad, estabilidad y selectividad hacia el hidrógeno cuando la reacción ocurrió a 300 °C. Concluyen que mediante el dopado con hidróxido de potasio se neutraliza los sitios ácidos del soporte y de este modo se minimiza la formación de dietiléter y etileno. En el catalizador, el cobre fue el agente activo; el níquel promueve la ruptura del enlace C-C e incrementa la formación de hidrógeno y el potasio neutraliza los sitios ácidos de la γ -alúmina mejorando de manera general la performance del catalizador. Estos resultados de actividad y selectividad en forma conjunta con aquellos de la estructura indican que el catalizador puede tener una alta dispersión del agente activo en orden a maximizar la conversión de etanol por unidad de masa de cobre; la mayor dispersión de cobre fue de esta manera alcanzada cuando el catalizador fue calcinado a bajas temperaturas (550 °C).

Galvita y col. (2001) trabajaron a relaciones Agua/Etanol de 3 y 8, y obtienen la mayor conversión sobre un catalizador de Ni/MgO a una relación de agua de 8 (28%v/v etanol). Investigan el reformado de etanol para la producción de gas de síntesis en un reactor catalítico de lecho fijo de dos etapas. Las condiciones de reacción fueron las siguientes, temperatura en el rango de 210 a 380 °C; presión de 1 atm; y agua-etanol 1.04 y 8.1. En el primer lecho, el etanol fue convertido a una mezcla de metano, óxidos de carbono e hidrógeno sobre un catalizador de Pd/C (Pd soportado sobre Sibunit, un

material carbonoso poroso especial) posteriormente la mezcla fue convertida a gas de síntesis sobre un catalizador de Ni para el reformado de metano. Observaron que la conversión de etanol aumenta con la temperatura, la cual alcanza 100% a 330 y 360 °C para una relación Agua/Etanol de 8.1 y 1.04, respectivamente. Concluyen que el uso de reactor de lecho fijo de dos etapas previene la formación de coque y provee un rendimiento cercano al equilibrio.

En un comprensivo estudio llevado a cabo por Llorca y col. (2001), varios óxidos metálicos tales como MgO, γ -Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅, CeO₂, ZnO, Sm₂O₃, La₂O₃, y SiO₂ fueron usados como catalizadores para el reformado de etanol a temperaturas entre los 300 °C y 450 °C. Según sus resultados la conversión de etanol aumenta con un aumento de la temperatura en todos los casos. Sin embargo, encuentran diferencias significativas en términos de actividad, estabilidad y selectividad de los catalizadores. Observaron que la γ -Al₂O₃ y el V₂O₅, aunque muestra una alta conversión de etanol a bajas temperaturas (350 °C), no fueron adecuados para la producción de hidrógeno dado que ambos fueron altamente selectivos a la formación de etileno por deshidratación de etanol (siendo ácidos por naturaleza). Los resultados también muestran que el MgO y SiO₂ dieron una conversión total menor del 10% y donde también fueron selectivos para la deshidrogenación de etanol para formar acetaldehído. Los óxidos de La₂O₃ y CeO₂ dieron una conversión total de aproximadamente un 20%. Otros óxidos tales como TiO₂ y Sm₂O₃ mostraron una alta desactivación con conversiones que disminuyen desde 100% a 3.9% y desde 67.2% a 37.2% respectivamente. Después de la reacción estos catalizadores aparecen negros, debido a la deposición de carbón durante la reacción, lo cual ha sido responsable de la caída en actividad del catalizador. El ZnO mostró una alta selectividad hacia el H₂ y CO₂, concluyen que el etanol es capaz de reformarse en un amplio rango de productos.

Freni y col. (2002) también examinan el reformado de etanol para la producción de hidrógeno para celdas de combustibles de carbonato fundido sobre Ni/MgO. Ellos

reportan que el catalizador exhibe una muy alta selectividad hacia el H₂ y CO₂. La reacción de metanación y la descomposición de etanol fueron considerablemente reducidas.

Aupretre y col. (2002) también estudiaron los efectos de diferentes metales (Rh, Pt, Ni, Cu, Zn y Fe) y el rol de los soportes (γ -Al₂O₃, 12% CeO₂-Al₂O₃, CeO₂ y Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂) sobre el reformado del alcohol. Los autores proponen una formulación catalítica libre de cualquier promotor de la reacción de *water-gas-shift*. Los experimentos tuvieron lugar a relaciones Agua/Etanol de 3 y temperaturas constantes entre 500 y 800 °C, y 1 atm. A 700°C, los catalizadores de Rh y Ni soportados en γ -Al₂O₃ surgen como los más activos y selectivos en la reacción del reformado de etanol. El de Ni/Al₂O₃ alcanzó el mayor rendimiento pero con baja selectividad a CO₂ comparado con el de Rh/Al₂O₃. Investigaron además el rol de los óxidos como soportes en los catalizadores a base de Rh y Ni. Los resultados obtenidos a 600°C muestran que la actividad del catalizador a base de Rh sigue el siguiente orden descendente; Rh/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ > Rh/CeO₂-Al₂O₃ > Rh/CeO₂ > Rh/ γ -Al₂O₃. Observan una tendencia similar para el caso del Ni; Ni/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ > Ni/CeO₂ > Ni/CeO₂-Al₂O₃ > Ni/ γ -Al₂O₃.

Comas y col. (2004b) examinan el reformado con vapor sobre un catalizador de Ni/Al₂O₃ en el rango de 300 a 500 °C. Concluyen que a altas temperaturas superiores a los 500 °C, y a altas relaciones Agua/Etanol (6) se incrementa el rendimiento de hidrógeno (5.2) y selectividad (91%). El exceso de agua en la alimentación aumenta el reformado de metano y suprime la deposición de carbono.

Fatsikostas y Verykios (2004) investigan la reacción de reformado de etanol a 750 °C y con una relación molar de 3 sobre un catalizador a base Ni soportado en diferentes óxidos; zirconia estabilizada con itria (ZrO₂/Y₂O₃), La₂O₃, MgO y Al₂O₃. Reportan que el catalizador Ni/La₂O₃ exhibe alta actividad y selectividad hacia la producción de hidrógeno, y también tiene alta estabilidad del orden de 100 h de operación. La estabilidad del Ni/La₂O₃ se atribuye a la "limpieza" del coque depositado sobre la superficie de Ni por las

especies de oxicarbonato de lantano. Los resultados obtenidos sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃ son comparables a aquellos de Ni/La₂O₃, pero la selectividad hacia los productos de reacción decrece. En el caso del catalizador de Ni/ZrO₂/Y₂O₃, la selectividad a hidrógeno fue constante; sin embargo la formación de CO₂ y CO disminuyó con el tiempo, la cual fue estable solamente después de 20h de trabajo. El catalizador de Ni/MgO fue muy estable bajo las condiciones imperantes, pero de muy pobre selectividad comparado con los otros catalizadores anteriormente mencionados.

Akande y col. (2005) consideran el reformado a partir de etanol crudo (caldo producido a partir del proceso de fermentación) dado que este contiene aproximadamente un 12%v/v de etanol (R=20). Evalúan los efectos del método de síntesis de catalizador (precipitación, coprecipitación e impregnación), el contenido de Ni y la temperatura de reducción sobre un catalizador de Ni/Al₂O₃. En términos de rendimiento de hidrógeno el catalizador preparado con un 15% Ni mediante coprecipitación es el de mejor performance con la mayor conversión de etanol crudo. Observan la formación de coque al comienzo de la reacción.

5.2.2.3 Catalizadores de metales nobles

El reformado del etanol sobre catalizadores basados en Rh ha sido estudiado exhaustivamente. Liguras y col. (2003) han encontrado que los catalizadores soportados con Rh son aceptables bajo severas condiciones (800 °C) y pueden ser usados para la producción de hidrógeno en aplicaciones de celdas de combustibles.

Frusteri y col. (2004) investigaron el funcionamiento de los catalizadores de diversos metales soportados en MgO y divulgaron que el H₂ se podría producir eficientemente sobre Rh/MgO a 650 °C. La actividad de los catalizadores se reduce en el siguiente orden Rh > Co > Ni > Pd. El Rh/MgO es el más resistente a la formación de coque. Cavallaro (2000) también estudió esta reacción sobre Rh/Al₂O₃ y encontró que la formación de coque se podría prevenir con altas temperaturas, con cantidades

suficientemente grandes de Rh y con exceso de agua. Cavallaro (2000) realizó el reformado de etanol a temperaturas entre 100 y 700 °C. A 700 °C solamente productos de C1 son obtenidos en la corriente de salida.

Según Diagne y col. (2002) demuestran que hasta 5.7 moles de H₂ pueden ser producidos por mol de etanol a 350-450°C sobre Rh/CeO₂-ZrO₂ con exceso de agua. Otros estudios (Aupretre y col., 2002) también sugieren que los catalizadores basados en Rh son prometedores.

Cavallaro y col. (2003) reportan que el rodio impregnado sobre γ -alúmina es altamente apropiado para el reformado con vapor de etanol. La evaluación del Rh/ γ -Al₂O₃ como catalizador a 650 °C mostró que los productos principales de reacción son CO₂, CO, CH₄ y CH₃CHO. La estabilidad del catalizador fue investigada con y sin oxígeno, observaron que el catalizador se desactiva muy rápidamente sin oxígeno, la presencia de oxígeno realza la estabilidad y solamente el 10% de actividad se pierde después de 95h de reacción.

Freni y col. (2001) examinan las reacciones de reformado de etanol sobre Rh/Al₂O₃. La reacción fue realizada en el rango de temperaturas de 392 a 650 °C; presión de 1.4 atm; y relación Agua/Etanol de 4.2 a 8.4. Los resultados indican que la actividad catalítica de la alúmina (Al₂O₃) no es despreciable, existe producción de etileno y agua a 347 °C, la producción se incrementa y alcanza el equilibrio a 600 °C. Se observa que el contenido de agua no influye en la formación de etileno. Cuando un 5% de Rh se agrega a la alúmina, los productos analizados cerca de 460 °C muestran la presencia de CO₂, CH₄ y acetaldehído. La principal reacción de reformado ocurre por arriba de 460 °C y los productos incluyen hidrógeno, CO₂, CO y CH₄.

Se han realizados escasos estudios utilizando Pd como metal activo. Goula (2004) estudió el reformado del bioetanol sobre un catalizador comercial Pd/Al₂O₃ y constató que la conversión del etanol es del 100% incluso a las bajas temperaturas (300-350°C) obteniendo una selectividad al hidrógeno del 95% a 650°C. Frusteri y col. (2004)

observaron que el catalizador de Pd/MgO es desactivado durante la reacción debido al metal sinterizado a 650 °C. La formación de coque en Pd/MgO ocurrió en una proporción más alta que en los catalizadores Rh, Ni y Co soportados en MgO.

Cavallaro y Freni (1996) investigan el reformado con vapor de etanol sobre un catalizador de CuO/ZnO/Al₂O₃, y otros tales como NiO/CuO/SiO₂, Cu/Zn/Cr/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pt/La₂O₃/Al₂O₃, Pt/TiO₂, Pt/MgO/Al₂O₃, Rh/SiO₂, Rh/Al₂O₃, y Rh/MgO/Al₂O₃. Los experimentos fueron realizados en un reactor de lecho fijo a 1 atm de presión, en el rango de temperaturas de 357 a 477 °C y con relaciones Agua/Etanol de 6 y 10. A temperaturas del orden de los 377 °C, no obtuvieron trazas de productos intermedios como ácido acético, acetaldehído y acetato de etilo. Estos compuestos estuvieron presentes a temperaturas cercanas a los 325 °C donde la producción de H₂ y CO₂ es muy baja. La producción de H₂, CO₂ y CO aumentó al incrementar la temperatura.

Breen y col. (2002) investigaron el reformado entre 400 a 750°C sobre un rango de catalizadores de óxidos de metales soportados a una relación Agua/Etanol de 3. Ellos concluyen que el soporte juega un rol importante en el reformado de etanol. Observan que la alúmina es muy activa a bajas temperaturas para la deshidratación del etanol a etileno, pero a temperaturas superiores (550 °C) se convierte en H₂, CO y CO₂ como productos principales y metano como secundario. La actividad en los metales sigue el orden de Rh>Pd>Ni=Pt. Catalizadores soportados en Ceria/Zirconia fueron mas activos y exhiben 100% de conversión de etanol a altas velocidades espaciales y altas temperaturas 650°C. El orden de actividad a altas temperaturas fue de Pt>Rh>Pd.

Duan y Senkan (2005), analizan la conversión y selectividad de varios catalizadores realizando un barrido de varios metales como promotores de la reacción. Evalúan cerca de 840 materiales distintos combinando 42 elementos de la tabla periódica impregnados en partículas porosas de γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂, y ZrO₂/Y₂O₃. Los catalizadores fueron evaluados bajo idénticas condiciones operativas a 300 °C y 1 atm, utilizando una composición gaseosa de 2% C₂H₅OH y 12% H₂O dentro de un gas

portador (helio). Mediante esta investigación sistemática encuentran que entre todos los materiales explorados los catalizadores basados en Pt/TiO₂ y Pt/CeO₂ obtienen la mayor conversión de etanol (+90%) y selectividad a hidrógeno. (~30%).

5.2.3 Aspectos cinéticos

A pesar de la gran cantidad de estudios abordando el desarrollo de catalizadores activos para el reformado de etanol con vapor de agua, no existen demasiados antecedentes que determinen una expresión cinética. Solo recientemente han aparecido algunas publicaciones que ofrecen algún punto de partida para interpretar los aspectos de la cinética química y abordar el diseño y análisis del reactor. Esto es debido a la complejidad del reformado y las múltiples reacciones que pueden ocurrir simultáneamente.

Akande y col. (2006) determinan una expresión cinética para el reformado de etanol “crudo” sobre un catalizador de 15%-Ni/Al₂O₃ preparado por co-precipitación. Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo bajo condiciones atmosféricas en un reactor tubular de lecho fijo en el rango de 320-520 °C. Asumieron un mecanismo Rideal-Eley para la obtención de la expresión cinética considerando que la disociación del etanol crudo adsorbido representa el paso limitante de la reacción.

$$r_{\text{ESR}} = 2.08 \times 10^3 \exp\left(-\frac{4430}{R_g T}\right) \frac{\left(N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \frac{N_{\text{CO}_2}^2 N_{\text{H}_2}^6}{2.454 \times 10^7 N_{\text{H}_2\text{O}}^3}\right)}{[1 + 3.83 \times 10^7 N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}]^2} \quad (5.20)$$

La velocidad de reacción viene dada en kmol kg-cat⁻¹ s⁻¹, y esta expresada en función de los flujos molares de los compuestos (N_i) en kmol s⁻¹. Esta expresión se obtiene a partir de una operación del reactor con un fuerte exceso de agua (R=20), por lo tanto, esta expresión cinética solo permite evaluar la conversión de etanol dando como productos H₂ y CO₂. El esquema propuesto no permite evaluar la formación de CO.

Sahoo y col. (2007) realizan un estudio cinético del reformado de etanol sobre un catalizador de Co/Al₂O₃ obtenido mediante el método de impregnación. Utilizando el

mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, desarrollan un expresión cinética considerando los mecanismos de reacción superficial de las reacciones de reformado de etanol ESR (ec. (5.1)), reacción WGS (ec. (5.15)) y descomposición del etanol (ec. (5.6)). El mecanismo propuesto se basa en el análisis de la distribución de productos obtenidos trabajando experimentalmente en el rango de temperaturas de 400-700 °C y con la relación Agua/Etanol variando entre 1 y 8. Las experiencias fueron realizadas bajo condiciones atmosféricas. Las expresiones propuestas son las siguientes:

$$r_{ESR} = \frac{k_{ESR} K_{CH_3CH_2O^{(l)}} \left[P_{C_2H_5OH} - \frac{P_{CO_2}^2 P_{H_2}^4}{K_r^* P_{H_2O}^2} \right]}{\Phi} (C_{Si}^T)^2 \quad (5.21)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_{WGS} K_{HCOO^{(l)}} P_{CO_2} \left[1 - \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{K_w^* P_{H_2} P_{CO_2}} \right]}{\Phi} (C_{Si}^T)^2 \quad (5.22)$$

$$r_{ED} = \frac{k_{ED} K_{CH_3CHO^{(l)}} \left(\frac{P_{CO_2}^2 P_{H_2}^3}{P_{H_2O}^2} \right) \left[1 - \frac{P_{H_2O}^2 P_{CH_4} P_{CO}}{K_D^* P_{CO_2}^2 P_{H_2}^3} \right]}{\Phi} (C_{Si}^T)^2 \quad (5.23)$$

Donde

$$\Phi = \sqrt{P_{H_2}} + K_{CO_2^{(l)}} P_{CO_2} \sqrt{P_{H_2}} + K_{CO^{(l)}} P_{CO} \sqrt{P_{H_2}} + K_{CH_4^{(l)}} P_{CH_4} \sqrt{P_{H_2}} + K_{HCOO^{(l)}} P_{CO_2} P_{H_2} \\ + K_{H_2^{(l)}} P_{H_2} + \frac{K_{CH_3CHO^{(l)}} P_{CO_2}^2 P_{H_2}^{5.5}}{P_{H_2O}^3} + K_{CH_3CH_2O^{(l)}} P_{C_2H_5OH} + K_{OH^{(l)}} P_{H_2O} \quad (5.24)$$

Sahoo y col. (2007) indican que la formación de acetaldehído a partir del radical etoxi ($CH_3CH_2O^-$) es el paso limitante de la reacción. Los intentos de reproducir los valores predichos a partir de las expresiones anteriores no fueron satisfactorios permitiendo detectar algunas fallas en el esquema propuesto por Sahoo y col.

Akpan y col. (2007) formulan modelos cinéticos bajo el enfoque de los mecanismos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson y Eley-Rideal para describir la cinética de la producción de hidrógeno para el reformado de etanol crudo concentrado. Utilizaron un catalizador comercial basado en Ni a presión atmosférica en el rango de

temperatura de 400-590 °C. Simulan el proceso de reformado con un modelo 2D pseudo-homogéneo. Los perfiles de concentración y temperatura calculados para el proceso en la dirección radial indican que la hipótesis de flujo pistón isotérmico puede justificarse bajo ciertas configuraciones del reactor.

5.3 Determinación de los Parámetros Cinéticos para el Reformado de Etanol

Utilizando los resultados experimentales provistos por el Grupo de Pilas de Combustible de Madrid del grupo del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) de Madrid-España, se calcularon los parámetros cinéticos para el reformado de etanol. Los datos experimentales corresponden a un catalizador de cobalto soportado en zirconia (Co/ZrO₂) (Benito y col., 2005). La influencia de la temperatura sobre la reacción fue analizada en el rango de 500 a 700 °C.

Tabla 5.1 Modelos de reacción analizados.

(a) Descomposición de acetaldehído		(b) Reformado de acetaldehído	
$C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$	I-d	$C_2CH_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$	I-r
$CH_3CHO \leftrightarrow CO + CH_4$	II-d	$CH_3CHO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + CH_4$	II-r
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	III-d	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	III-r
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	IV-d	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	IV-r

Un primer grupo de resultados en condiciones cercanas al equilibrio permitió proponer dos posibles mecanismos de reacción e identificar los intermediarios más importantes. Ambos mecanismos involucran la formación de acetaldehído como intermediario principal, el cual se produce por deshidrogenación del etanol y se consume por 1) descomposición hacia CO y CH₄ (ec. (5.3)) o por 2) reformado con agua, produciendo CO₂, H₂ y CH₄ (ec. (5.4)). En los dos mecanismos las reacciones posteriores son el reformado de metano (ec. (5.9)) y la reacción de WGS (ec. (5.15)). Es decir, el esquema de reacción propuesto para el proceso de reformado de etanol sobre el

catalizador de Co/ZrO₂ considera cuatro reacciones paralelas y consecutivas (ver Tabla 5.1).

Teniendo en cuenta estos mecanismos, se modeló el reactor de laboratorio con el objeto de determinar los parámetros cinéticos a partir de los valores experimentales obtenidos variando las condiciones de funcionamiento del reactor de laboratorio (temperatura, masa de catalizador, caudal total de alimentación, relación de reactivos). Estos resultados permitieron decidir cual es el modelo más adecuado y calcular sus parámetros cinéticos. Para ésto se integraron las ecuaciones diferenciales correspondientes contemplando la existencia de gradientes de concentración interfaciales.

5.3.1 Esquemas de reacción analizados

Los esquemas de reacción propuestos se basan en (a) descomposición de acetaldehído y (b) reformado de acetaldehído y se detallan en la Tabla 5.1. Para cada una de las reacciones involucradas en cada modelo se asume la siguiente expresión cinética:

$$r_j = k_j \exp\left(-\frac{E_j}{R_g T}\right) \left(\frac{\prod_{i=1}^R y_i^{\alpha_i^j}}{K_{eq,j} - \prod_{i=1}^P y_i^{\alpha_i^j}} \right) \quad (5.25)$$

La expresión esta basada en las fracciones molares de los compuestos (y_i) donde α_i^j representa el coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción j . La variación de las constantes específicas de velocidad de reacción con la temperatura viene dada por una expresión tipo Arrhenius, donde los parámetros a determinar para cada reacción son el factor pre-exponencial (k_j) y la energía de activación (E_j). La expresión de la constante de equilibrio de cada reacción ($K_{eq,j}$) se determina a partir de la variación de la energía libre de Gibbs (ver Anexo A)

Las hipótesis consideradas en el modelo de reactor utilizado para la estimación de parámetros son las siguientes:

- Modelo heterogéneo con resistencia en la película gaseosa (ver sección 4.2.3.4).
- No hay resistencia difusional intra-partícula.
- Modelo de flujo pistón.
- Esquema de reacciones y modelos cinéticos descritos anteriormente.
- Reactor isotérmico.

5.3.2 Función objetivo para determinar los parámetros del sistema

El problema de la estimación de parámetros intenta determinar valores para los parámetros desconocidos (θ) que minimizan la desviación entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. Asumiendo que los errores (e_{lmn}) de las mediciones son independientes y están normalmente distribuidos con media cero y una desviación estándar (σ_{lmn}), la función objetivo que requiere ser minimizada puede escribirse como:

$$\Phi = \frac{\chi}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{2} \min_{\theta} \left\{ \sum_{l=1}^L \sum_{m=1}^{M_l} \sum_{n=1}^{N_{lm}} \left[\ln(\sigma_{lmn}^2) + \frac{(z_{lmn}^o - z_{lmn})^2}{\sigma_{lmn}^2} \right] \right\} \quad (5.26)$$

Donde χ representa el número total de mediciones tomadas durante todos los experimentos; θ , el conjunto de parámetros del modelo que requieren ser estimados, cuyos valores deben estar sujetos a cotas inferiores (θ^l) y superiores (θ^u); L , el número de experimentos realizados, M_l , el número de variables medidas en el l -ésimo experimento; N_{lm} , el número de mediciones de la variable m en el experimento l ; σ_{lmn}^2 , la varianza de la n -ésima medición de la variable m en el experimento l ; z_{lmn}^o y z_{lmn} son los n -ésimos valores medidos y predichos, respectivamente, de la variable m en el experimento l .

La función objetivo de la ecuación (5.26) esta implementada en el módulo para la estimación de parámetros gEST del software gPROMS. El módulo gEST emplea el

revolvedor MXLKHD diseñado para dar solución a problemas de optimización del tipo representado en la ecuación (5.26). El algoritmo emplea el código DASOLV para dar solución a las ecuaciones diferenciales y algebraicas y para calcular sus sensibilidades.

Durante la programación para la estimación de parámetros, el software brinda al programador la opción de evaluar diversas funcionalidades de la varianza σ^2 en dependencia del valor de los parámetros ω y γ , según la expresión:

$$\sigma^2 = \omega^2(z^2 + \varepsilon)^\gamma \quad (5.27)$$

Los parámetros ω y γ pueden ser especificados o determinados por el optimizador. ε es un valor muy pequeño distinto de cero calculado por gPROMS. Aunque la ecuación (5.27) ha sido escrita para el valor predicho z , es aplicable también a los valores medidos \hat{z} . Si se considera el parámetro $\gamma = 0$, la varianza es constante y la función objetivo (ec. (5.26)) se reduce a la formulación de mínimos cuadrados para estimar parámetros.

5.3.3 Análisis de resultados

A continuación se resumen las consideraciones efectuadas para la estimación de parámetros.

- 1.- El problema de estimación queda determinado con los siguientes valores en los parámetros ($\chi = 133, \theta = 6, L = 19, M_1 = 7, N_{lm} = 1$)
- 2.- Se estimaron los parámetros asumiendo descomposición de acetaldehído. En primer lugar se consideró un modelo donde se optimizan simultáneamente los valores de los parámetros ω y γ del modelo de varianza (ec. (5.27)) (modelo M1).
- 3.- Posteriormente, se consideró un modelo de varianza correspondiente a mínimos cuadrados (M2) ($\gamma = 0$ y ω constante) asignando el mismo valor de ω a todas las variables medidas.

4.- Se consideraron en (2) y (3) dos conjuntos de datos experimentales. Uno constituido por todas las corridas experimentales (C1) y un segundo conjunto (C2) constituido por las mediciones efectuadas a 700 °C.

5.- La comparación de resultados mostró que se obtienen mejores resultados con M2, sobre todo para ajustar los datos a distintas temperaturas. Se observó que las estimaciones realizadas con el conjunto C1 es más apropiada ya que la mejora que se obtiene con el conjunto C2 para ajustar los datos a 700 °C no justifica el marcado detrimento de la calidad del ajuste que se obtiene al considerar todos los datos experimentales.

6.- Paralelamente se trabajó con el esquema de reformado de acetaldehído.

7.- Se consideraron los modelos de variancia M1 y M2 y los conjuntos C1 y C2 de datos experimentaron mencionados.

8.- Las estimaciones realizadas con el método M2 predicen valores excesivamente bajos para el CO tanto para C1 como para C2. En base a este resultado se descarta la estimación en base al método M2 y la suposición de reformado de acetaldehído.

9.- Las estimaciones realizadas con el método M1 son mejores que las anteriores (usando M2) pero, a priori, su comparación por inspección con las obtenidas para el modelo de descomposición de acetaldehído son de menor calidad.

10.- Dados estos resultados, se decide profundizar la estimación con el modelo de descomposición de acetaldehído. Dado que el interés es aproximar el diseño del reformador, se pesan (numéricamente) las mediciones efectuadas de CH₄, CO y H₂ en el proceso de estimación de parámetros. Esto es, se intenta que las predicciones del modelo ajusten mejor estas variables. Por otro lado, referencias bibliográficas y los propios resultados de simulaciones con cinética “aproximada” indican que se producen importantes gradientes de temperaturas dentro del reformador. Basándose en estos resultados, se le asignan mayores pesos a las experiencias realizadas a distintas temperaturas.

11.- Seguidamente, se decide asignar pesos de manera tal que las predicciones de CO sean por exceso y las de H₂ por defecto. De este modo, se sobredimensionarían los reactores correspondientes (esto es preferible a un sub-dimensionamiento de los mismos). Para lograr esto, se asignó mayor peso en la función objetivo al CO, manteniendo el mismo peso para el H₂ y optimizando el factor de peso para el CH₄.

12.- Los parámetros cinéticos obtenidos según (11) son considerados los mejores que se pudieron obtener hasta el presente en base a los datos experimentales disponibles. Se observa que se pierde calidad de ajuste para el acetaldehído fundamentalmente y para el CO₂. El primero es un intermediario de reacción y el segundo no es producto valorable del proceso en cuestión.

13.- Finalmente, se retornó el modelo de reformado de acetaldehído y se siguió la metodología de asignación de pesos explicada en los (10) y (11). Los resultados obtenidos con descomposición de acetaldehído son notablemente mejores.

En la Figura 5.1 se comparan los resultados experimentales con los datos estimados. Por cuestiones de confidencialidad no se reportan los parámetros cinéticos determinados. El ajuste del modelo con los datos experimentales es mejor para el modelo (a). El mínimo de la función objetivo corresponde a $\Phi = -65.6$ para el modelo (a) frente a $\Phi = -61.44$ para el modelo (b).

Por otra parte, los valores de las energías de activación obtenidos con el modelo (b) para las dos primeras reacciones son inusualmente bajos, por lo que se concluye que el modelo más adecuado es el que involucra la descomposición de acetaldehído en CH₄ y CO. El grado de ajuste del modelo es mejor para CH₄, CO e H₂ que para acetaldehído y CO₂, como ya se dijera arriba y se considera adecuado para una primera aproximación del diseño del reactor de reformado de etanol.

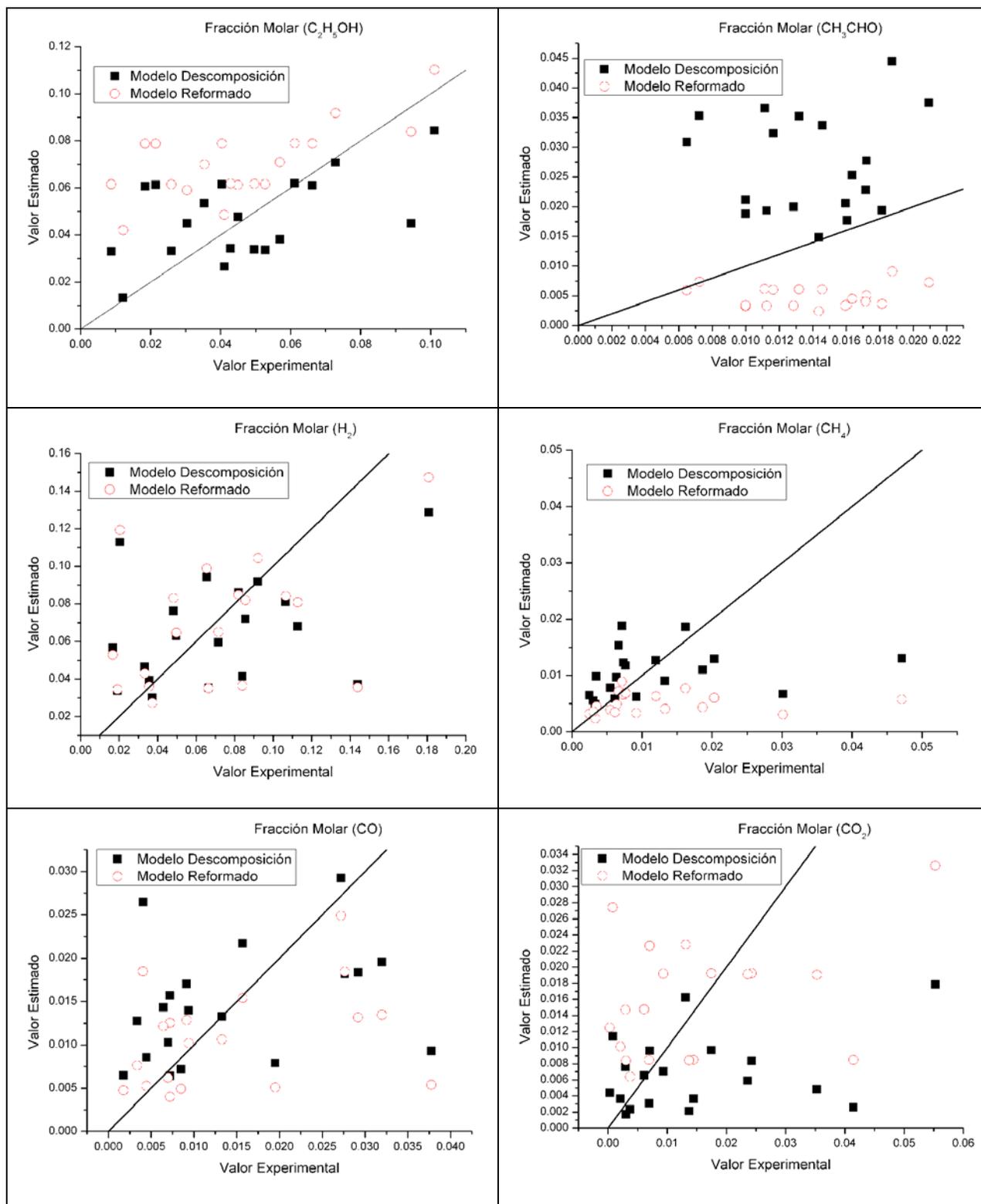


Fig. 5.1 Comparación de los datos experimentales con los valores estimados.

5.4 Diseño del Reactor de Reformado

En la bibliografía analizada son pocos los antecedentes que abordan la configuración y análisis del reactor. Aboudheir y col. (2006) desarrollan un modelo riguroso para simular la producción de H_2 a partir de etanol “crudo” en un reactor tubular de lecho fijo. Utilizan la expresión cinética obtenida por Akande y col. (2006) para el reformado de etanol “crudo” sobre un catalizador de 15%-Ni/ Al_2O_3 . Los resultados de la simulación se encuentran en concordancia con los datos experimentales obtenidos. En un posterior trabajo Akpan y col. (2007) simulan el proceso de reformado con un modelo 2D pseudo-homogéneo con densidad constante, velocidad constante y temperatura de pared constante despreciando la caída de presión. Las variaciones obtenidas en los perfiles radiales de concentración y temperatura entre valores experimentales y simulación indican que la hipótesis de flujo pistón y comportamiento isotérmico es justificada dentro de ciertas condiciones de operación. Sin embargo, aún dentro de estas condiciones, los resultados prueban que los términos de dispersión axial (masa y energía) no pueden ser despreciados.

En los sistemas de reformado, dado que las reacciones son endotérmicas es necesario el modelar en forma conjunta la cámara con gases calientes productos de la combustión que provee la energía necesaria, integrada con el reactor de manera de predecir los perfiles de temperatura y determinar el volumen total del sistema. Al formular el problema de optimización para obtener un diseño compacto las variables de diseño tanto del reactor (lecho catalítico) como de la cámara de gases son importantes. Por otra parte también es necesario incorporar al modelo las restricciones operativas de los materiales presentes, como ser temperaturas máximas permitidas según se utilicen aceros, materiales refractarios y/o materiales aislantes. Además, existe un compromiso entre el diámetro de partícula catalítica y la pérdida de carga a lo largo del reactor. Una mayor área de transferencia necesitará de tubos largos que producen una mayor caída

de presión en el lecho dependiendo del tamaño del catalizador. Se propone encontrar el diseño geométrico: diámetro y largo del reactor, diámetro de la partícula, etc., de manera de obtener el volumen o peso mínimo del reactor.

Existen antecedentes que analizan el reformado del metano, modelando conjuntamente la cámara de gases (Singh y Saraf, 1979; Murray y Snyder, 1985; Soliman y col., 1988; Grevskott y col., 2001), sin embargo los modelos solo son utilizados como herramientas de simulación y aplicados a casos industriales.

Se elige como condición de diseño una relación Agua/Etanol de 4 y una temperatura de entrada al reactor de 700 °C. A partir de cálculos preeliminares, considerando una producción de 33 mol h⁻¹ de H₂ para alimentar una pila PEMC de 1 kW, se necesita un flujo total de reactivos de 50 mol h⁻¹. Desde un punto de vista termodinámico bajo estas condiciones en un reactor isotérmico es posible alcanzar una producción de 41 mol h⁻¹ de H₂. Pero dado que un reactor real las condiciones estarán alejadas del equilibrio para una primera determinación se considera este exceso de flujo.

Tabla 5.2 Condiciones Diseño Reformador 1 kW.

Reactivos		Gases Calientes	
Relación Molar	4	Temperatura (°C)	1035
H ₂ O (mol h ⁻¹ kW ⁻¹)	40	Flujo (mol h ⁻¹ kW ⁻¹)	234.2
EtOH (mol h ⁻¹ kW ⁻¹)	10	H ₂ O	22.4 %
Temp. (°C)	700	CO ₂	8.8%
Presión (atm)	3	O ₂	4.0%
		N ₂	64.8%

La Tabla 5.2 muestra las condiciones para el diseño del reactor. Las composiciones y flujos de los gases calientes que salen del quemador y suministran energía al reformador se obtuvieron a partir de los balances de masa y energía del sistema integrado del Capítulo 2. Fijando las condiciones operativas del reactor en dicho sistema, se determinan la composición, temperatura y flujo considerando la combustión de una mezcla de alcohol junto a los gases remanentes de la celda.

5.4.1 Reactor monotubular

En primer lugar se considerará el diseño de un reactor tubular inmerso dentro de una cámara de gases calientes. Los distintos materiales a considerar como así también los fenómenos de transferencias considerados en el modelo del sistema se muestran en la Figura 5.2.

Se considera una geometría tubular del sistema conformado por un tubo de longitud L_t , y diámetro interior $D_t = D_{t,i}$. El diámetro exterior ($D_{t,o}$) queda determinado a partir del espesor de tubo en función del diámetro interior (ver Anexo C). La holgura o espesor de la cámara de gases (e_h) determina el área transversal por donde circulan los productos de la combustión de temperatura T_g . Se considera un material refractario de espesor e_{rr} y un material aislante exterior de espesor e_{ais} .

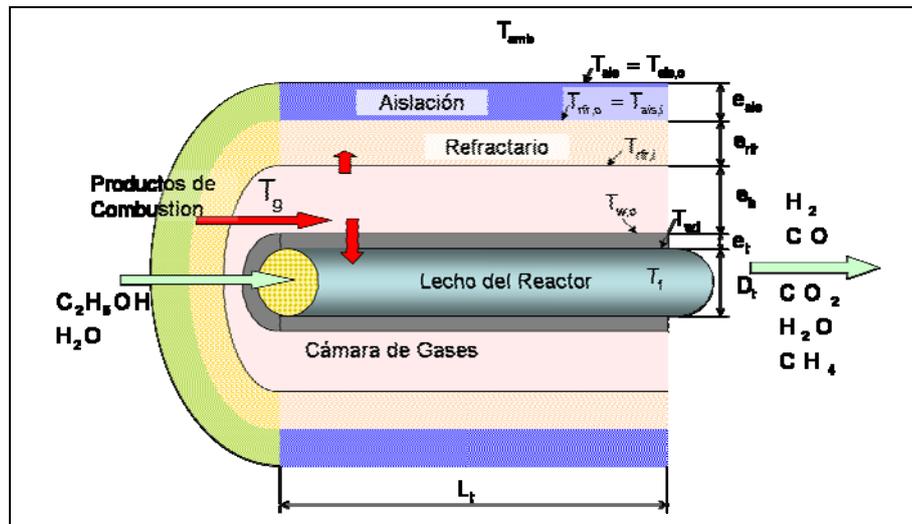


Fig. 5.2 Esquema de reformador tubular.

La función objetivo a minimizar esta representada por el volumen total del sistema (V_T). El volumen es determinado por la suma de los correspondientes a: lecho reactivo (V_{rx}), cámara de gases (V_{cg}), tubo metálico (V_t), refractario (V_{rr}) y material aislante (V_{ais}).

A continuación se plantea la formulación del problema de optimización:

Función Objetivo a Minimizar	V_T
VARIABLES DE DECISIÓN	$L_t, D_t, D_p, e_h, e_{rfr}, e_{ais}, f_i$
Ecuaciones del modelo	$F(z, x(z), \dot{x}(z), y(z), u(z), p) = 0$
Restricciones de Trayectoria	
Temperatura del catalizador	$600\text{ °C} \leq T_s^s \leq 800\text{ °C}$
Temperatura pared tubo	$T_{w,o} \leq 1000\text{ °C}$
Temperatura interior del refractario	$T_{rfr,i} \leq 1200\text{ °C}$
Temperatura interior del aislante	$T_{ais,i} \leq 982\text{ °C}$
Temperatura exterior del aislante	$T_{ais} \leq 60\text{ °C}$
Restricciones de punto interior	
Condiciones flujo pistón	$L_t/D_p > 50$ $D_t/D_p > 10$
Restricciones de punto final	
Caída de Presión Admisible	$(P^0 - P^s) / P^0 \leq 0.3$
Producción de H ₂	$F_{H_2} > 33\text{ mol h}^{-1}\text{kW}^{-1}$

Las variables de decisión están representadas por la longitud (L_t) y diámetro del tubo (D_t), el diámetro de la partícula catalítica (D_p), el espesor o holgura de la cámara de gases (e_h), el espesor del material refractario (e_{rfr}) y el espesor del material aislante (e_{ais}). Además se considera la fracción de inerte (f_i), es decir, si es necesario el modelo permite diluir el lecho catalítico.

El vector F representa el sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas que conforman el modelo seleccionado para llevar a cabo el diseño del reactor. Donde $x(z)$ y $y(z)$ son las variables diferenciales y algebraicas, respectivamente; $\dot{x}(z)$ es la derivada en la dirección axial de $x(z)$, $u(z)$ son las variables de decisión variantes con z , y p son los

parámetros (constantes) del modelo. Desde el punto de vista de la formulación del problema este conjunto de ecuaciones representan una restricción a satisfacer.

Se elige como modelo de diseño el modelo heterogéneo 1D considerando los gradientes inter-partícula y extra-partícula (Sección 4.2.3.5). Se acopla la ecuación diferencial que modela la transferencia de energía desde los gases calientes (Sección 4.3.1.1) y las ecuaciones algebraicas que permiten calcular las temperaturas en refractarios y aislaciones de acuerdo a las ecuaciones planteadas en la Sección 4.3.2. Además se incorporan las ecuaciones algebraicas que predicen las propiedades de transporte del fluido y coeficientes de transferencias. Las ecuaciones utilizadas se detallan en el Anexo A.

Las restricciones de trayectoria están determinadas por las cotas que deben imponerse a los perfiles de temperatura en el reactor. El catalizador debe operar en el rango de temperaturas estudiado, la temperatura de pared del tubo metálico no debe superar los 1000 °C para aumentar la vida útil del mismo, y tanto el refractario como el material aislante tienen una temperatura límite de operación (Anexo C). El material refractario seleccionado está compuesto a base de fibras de alúmina y sílica, permitiendo operar hasta 1200 °C. Por otra parte la aislación se basa en sílica amorfa con una temperatura límite de 982 °C. La temperatura del lado exterior de la aislación impone el grado de pérdida de calor que se desea, siendo en este caso de 60 °C.

Con el objetivo de asegurar las condiciones de flujo pistón válidas para el modelo empleado, es decir, perfiles radiales de velocidad y temperatura despreciables, ausencia de mezclado axial, y ausencia de canalizaciones, los criterios dados por Froment y Bischoff (1990), y Rase (1987) se incorporan como restricciones. Estos criterios son: (1) relación entre altura del lecho catalítico y el diámetro de partícula ($L_t/D_p > 50$), y (2) relación entre el diámetro del reactor y el tamaño de partícula del catalizador ($D_r/D_p > 10$).

Por último se debe cumplir las exigencias de producción y de caída de presión a la salida del reactor.

5.4.1.1 Reactor monotubular para 1kW de potencia

Los resultados de las variables de optimización para el reactor monotubular se muestran en la Tabla 5.3. El volumen del sistema se encuentra fuertemente condicionado por las altas temperaturas de los gases de combustión ocasionando la necesidad de contar con un gran espesor de materiales refractarios y aislantes. El lecho reactivo (catalizador) solo ocupa menos del 1% del volumen total.

Tabla 5.3 Resultados diseño para 1 kW reactor tubular.

L_t (cm)	14.55	Vol. Lecho (cm ³)	33 (0.1%)
D_t (cm)	1.69	Vol. Tubo (cm ³)	23 (0.1%)
D_p (cm)	0.05*	Vol. Cam. Gases (cm ³)	62 (0.3%)
e_h (cm)	0.50	Vol. Refractario (cm ³)	14863 (63%)
e_{fr} (cm)	16.49	Vol. Aisl. (cm ³)	8388 (36%)
e_{ais} (cm)	4.47	Vol. Total (cm ³)	23369

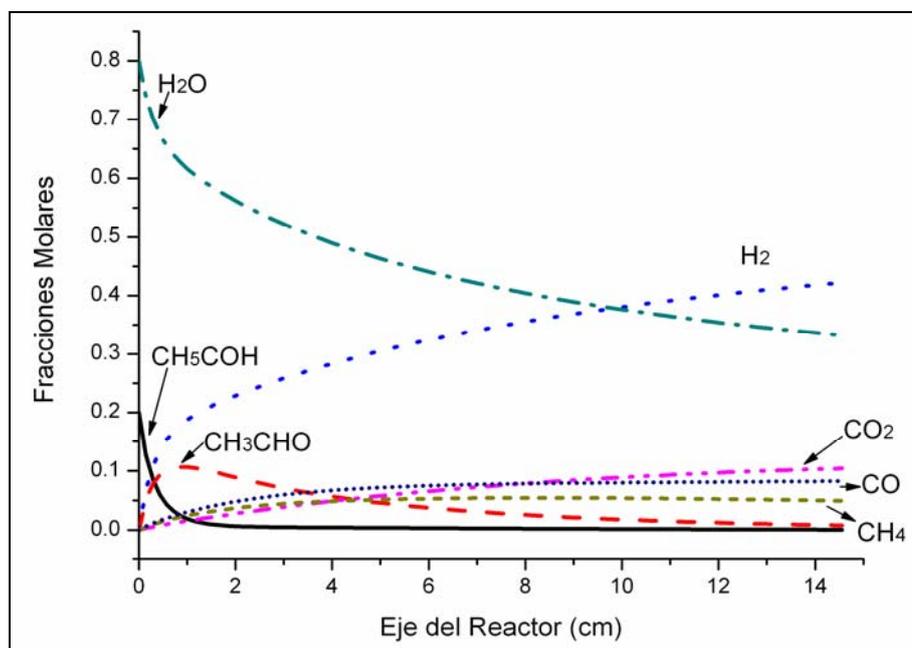


Fig. 5.3 Perfiles de Composición.

Mediante simulación del reactor de reformado según la descripción geométrica de la Tabla 5.3 se obtienen los perfiles de composición (Figura 5.3) y temperatura en el sentido axial del reactor (Figura 5.4) y los perfiles intra-partícula (Figura 5.10). Si analizamos la distribución de productos a lo largo del reactor podemos observar que la

disminución de etanol es prácticamente instantánea provocando un máximo en la formación de acetaldehído. Esto genera una disminución brusca de la temperatura según se observa en la Figura. 5.4

La fracción de acetaldehído presenta un máximo bien marcado para luego ir disminuyendo en forma total hacia la salida del reactor. Tanto el metano como el monóxido de carbono presentan un máximo, aunque este disminuye lentamente alcanzando una composición casi constante a lo largo del reactor.

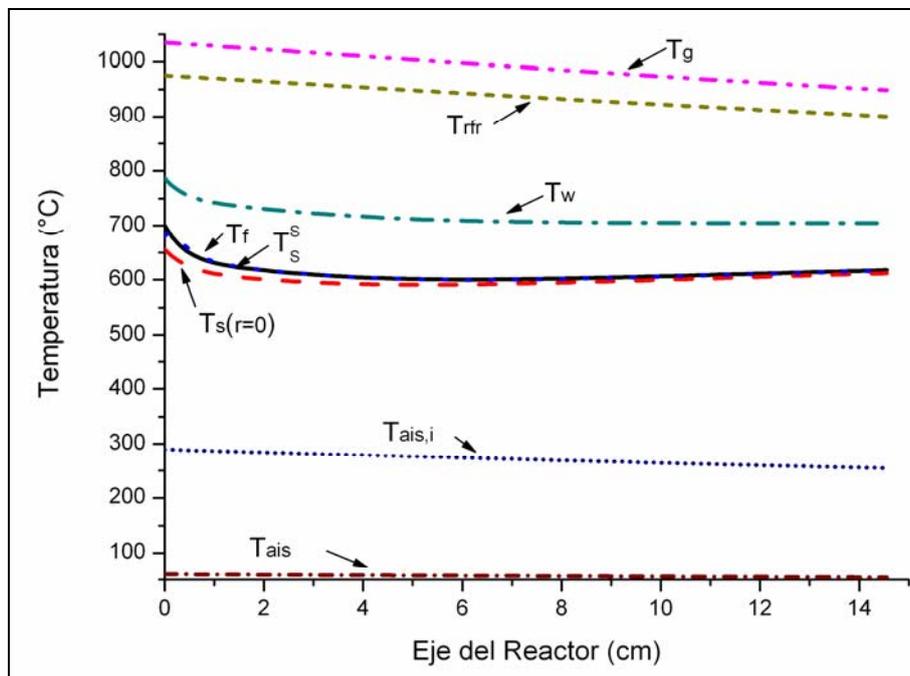


Fig. 5.4 Perfiles de Temperatura Reactor Tubular.

Los perfiles térmicos axiales muestran una disminución importante de la temperatura en la sección de entrada del reactor y saltos térmicos importantes en la dirección radial del reactor. La caída de temperatura inicial puede apreciarse también en los perfiles térmicos de la partícula de catalizador (Figura 5.10). El modelo predice una diferencia considerable en el interior del catalizador para la sección inicial del reactor, de 50 °C, sin embargo el perfil de temperatura se aplan a lo largo del reactor. Las diferencias disminuyen rápidamente obteniendo una temperatura casi homogénea entre temperatura del fluido y las temperaturas en el exterior y centro de la partícula catalítica.

También existe una diferencia importante entre la temperatura media del fluido y la temperatura de pared del tubo, de casi 100 °C a lo largo de todo el reactor. Podemos observar que se cumplen las restricciones de temperaturas impuesta para el diseño.

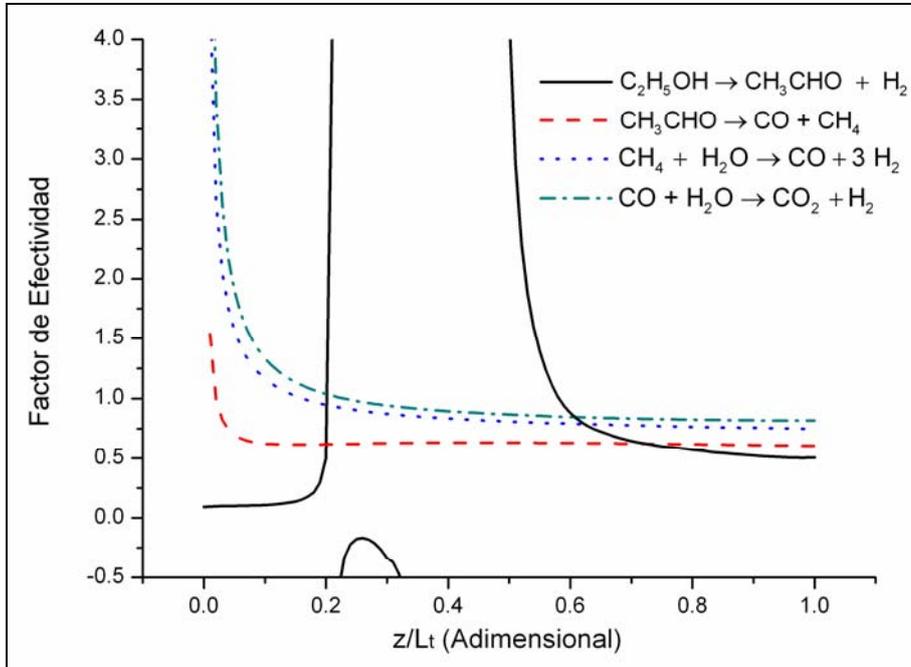


Fig. 5.5 Factor de Efectividad para las reacciones involucradas.

La Figura 5.5 nos muestra los factores de efectividad de las distintas reacciones. Se considera el factor de efectividad global, relacionando la velocidad de reacción evaluada a las condiciones del seno del fluido frente a la considerada en el interior de la pastilla porosa. Podemos observar que la descomposición de etanol se ve influenciada por los fenómenos difusivos a pesar del pequeño diámetro de partícula obteniendo un factor de efectividad del orden de 0.1 en la sección de entrada al reactor. Los valores obtenidos después de $z/L_t=0.2$ son elevados dado que en este tramo se ha consumido todo el alcohol, la relación entre la velocidad de reacción evaluada en la partícula y la evaluada en el seno del fluido predice valores muy altos e inclusive valores negativos.

Las restantes reacciones consecutivas presentan factores de efectividad superiores a la unidad en la sección inicial del reactor, este comportamiento es debido a las concentraciones más elevadas de reactivos dentro de la partícula comparadas con el seno del fluido, dado que en esta sección del reactor los reactivos de las reacciones de

descomposición de acetaldehído, reformado de metano y *water-gas-shif* (CH_4 , CO , CH_3COH) son productos de la descomposición del etanol. En la Figura 5.6 puede observarse el perfil intra-partícula del metano a distintas longitudes del reactor, la composición pasa de ser monótona decreciente a ser monótona creciente a medida que nos alejamos de la sección de entrada.

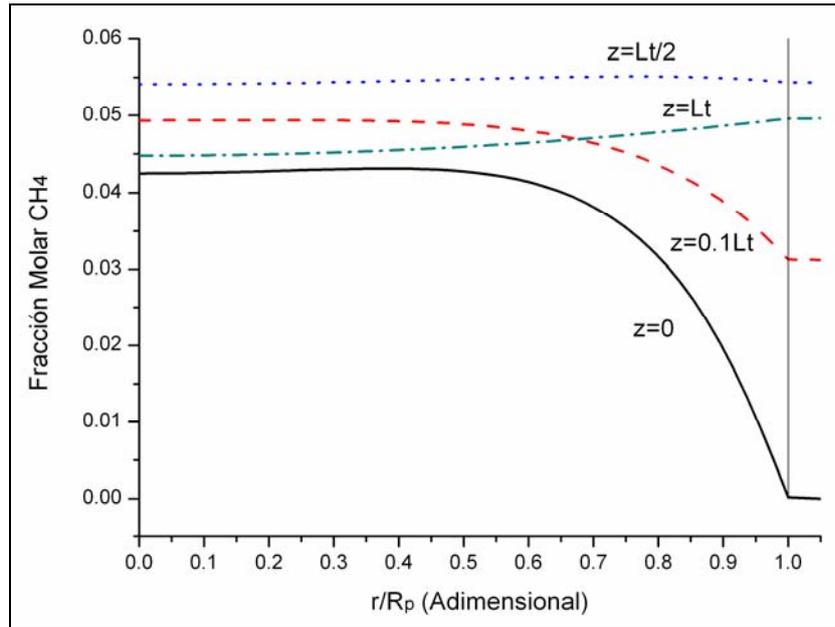


Fig. 5.6 Perfiles intrapartícula del metano.

5.4.1.2 Cambio de escala de producción

Tabla 5.4 Efecto en el cambio de escala de producción. Función Objetivo Volumen.

	10 kW	25 kW	50 kW
D_p (cm)	0.05	0.05	0.05
L_t (cm)	17.04	24.47	30.26
D_t (cm)	7.15	9.03	11.77
e_h	0.50	0.50	0.50
e_{rfr}	7.30	27.04	29.25
e_{ais}	22.29	6.28	6.43
f_i	0	0	0
Vol. Lecho(cm3)	684 (1.1%)	1566 (1.3%)	3294 (1.9%)
Vol. Tubo(cm3)	206 (0.3%)	421 (0.4%)	771 (0.4%)
Vol. Horno(cm3)	232 (0.4%)	410 (0.4%)	645 (0.4%)
Vol. Refractario	6437 (10%)	79426 (68%)	120432 (69%)
Vol. Aislación	55086 (88%)	34756 (30%)	48553 (28%)
Vol. Total	62646	116580	173695
Peso total	52470	28931	44557
Volumen por Kw	6265	4663	3474
Peso por kW	5247	1157	891

Las Tablas 5.4 y 5.5 muestran los valores de diseño obtenidos al variar la escala de producción del reactor. En la Tabla 5.4 la función objetivo considerada es el volumen del sistema mientras que los resultados mostrados en la Tabla 5.5 son los obtenidos al considerar como función objetivo el peso del sistema. Las densidades de los distintos elementos utilizadas para evaluar el peso total del sistema son: densidad del tubo metálico ($\rho_t = 7.84 \text{ gr cm}^{-3}$), del refractario ($\rho_{rr} = 0.185 \text{ gr cm}^{-3}$) y de la aislación ($\rho_{ais} = 0.168 \text{ gr cm}^{-3}$). Estos valores fueron obtenidos de los catálogos de los fabricantes (ver Anexo C). La densidad del lecho se obtiene a partir de la relación $\rho_b = \rho_p (1 - \varepsilon_b)$, siendo $\rho_p = 1.423 \text{ gr cm}^{-3}$ la densidad del catalizador y ε_b la porosidad del lecho estimada por la ecuación 4.9.

En primer lugar se puede observar que no existen diferencias significativas en los resultados obtenidos. La única diferencia notable es que al considerar el peso como función objetivo la participación en el volumen de la aislación es mayor a la del material refractario, este comportamiento se debe a la diferencia de densidades de los mismos

Tabla 5.5 Efecto en el cambio de escala de producción. Función Objetivo Peso

	10 kW	25kW	50 kW
D_p (cm)	0.05	0.05	0.05
L_t (cm)	18.38	26.51	23.10
D_t (cm)	6.39	8.05	11.80
e_h (cm)	0.50	0.50	0.50
e_{rr} (cm)	6.81	21.49	23.09
e_{ais} (cm)	22.58	10.97	12.70
fi	0	0	0
Vol. Lecho (cm^3)	589 (0.9%)	1351 (1.2%)	3294 (1.9%)
Vol. Tubo (cm^3)	188 (0.3%)	384 (0.3%)	771 (0.4%)
Vol. Cam. Gases (cm^3)	226 (0.3%)	401 (0.4%)	645 (0.4%)
Vol. Refractario (cm^3)	5958 (9.1%)	56576 (48%)	81567 (46%)
Vol. Aislante (cm^3)	58195 (89%)	58798 (50%)	88281 (50%)
Vol. Total (cm^3)	65156	117510	174557
Peso total (gr)	13254	25875	40604
Volumen por kW	6516	4700	3491
Peso por kW	1325	1035	812

La relación volumen y peso por kW disminuye al aumentar la potencia de diseño considerada. El volumen de catalizador se mantiene en el orden de los 65 cm^3 por kW al

aumentar la potencia pero la contribución de aislantes y refractarios por unidad de potencia disminuye con el cambio de escala. El diámetro de tubo estimado se incrementa, y el modelo 1D utilizado pierde validez. En la Figura 5.7, se muestran los perfiles térmicos obtenidos por simulación utilizando el modelo 1D heterogéneo (modelo de diseño) y el modelo 2D pseudohomogéneo. Comparando las temperaturas medias radiales puede apreciarse que el modelo 2D predice un comportamiento similar al modelo 1D para el reactor de 1 kW, sin embargo el perfil para el reactor de 10 kW presenta diferencias. Por lo tanto, se debería pensar que para potencias superiores a 10 kW se necesita pasar a sistemas multitubulares para mejorar la transferencia de calor.

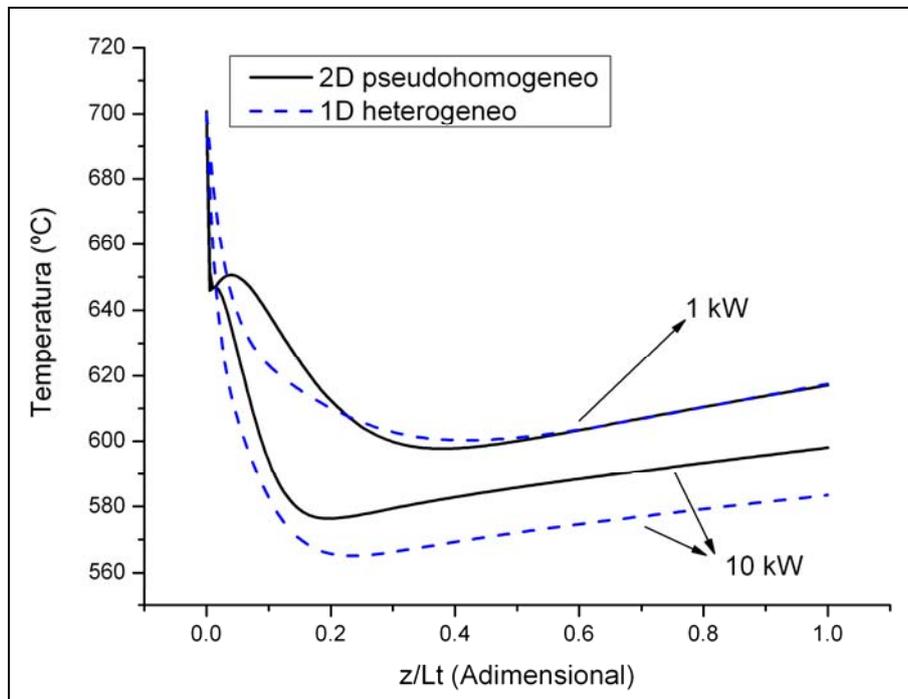


Fig. 5.7 Comparación de los perfiles axiales para el modelo 2D y el modelo 1D.

En el modelo 1D se utiliza la correlación de De Wash y Froment (1972) para el coeficiente h_{1D} (ec. B.43). En el modelo 2D se utiliza la correlación de Zehner y Schlünder (1970; 1972) para la conductividad radial efectiva (λ_{er}), y para el coeficiente pelicular lecho-tubo (h_w) la correlación propuesta por Achenbach (1995). Estas expresiones se encuentran tabuladas en el Anexo B, ecuaciones B.23 y B.35 respectivamente.

Un punto final a comentar es que, en los resultados listados en las Tablas 5.4 y 5.5 fue necesario, para poder alcanzar una solución factible, relajar la cota inferior en la trayectoria de T_s^S a 550 °C. Además si bien se propone la fracción de inerte (f_i) como variable de decisión, en los resultados obtenidos para los diferentes escenarios considerados dicha variable toma valores nulos.

5.4.2 Alternativas geométricas. Reactor anular

Las distintas disposiciones y configuraciones dentro de las cuales podemos implementar el sistema de reacción más cámara de gases nos genera alternativas geométricas a evaluar. A priori la configuración de un reactor con disposición anular, donde en el tubo central circulan los gases calientes parece una alternativa más compacta. En la Figura 5.8 se muestra la disposición de los distintos elementos y los fenómenos de transferencias a tener en cuenta. Dado que los gases calientes solo entran en contacto con la pared del reactor no existe la necesidad del material refractario, sin embargo la temperatura de los mismos puede llegar a ser demasiado alta provocando una temperatura de pared del reactor superior a la requerida por el diseño.

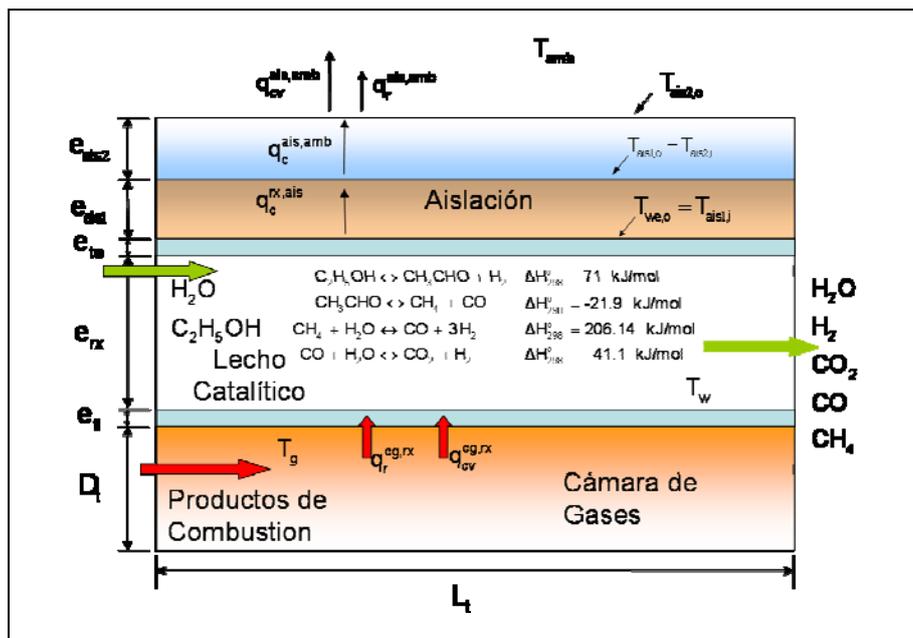


Fig. 5.8 Esquema reactor anular.

En este caso se considera la posibilidad de contar con una doble capa aislante. Un material aislante a base de silicato de calcio hidratado presenta una temperatura límite de operación de 650 °C, mientras que a base de sílica amorfa esta temperatura límite se eleva a los 982 °C. Sin embargo la conductividad de la primera es menor y por lo tanto combinando ambos aislantes de manera que cada uno trabaje en el rango de temperaturas permitidas permite disminuir el espesor total necesario.

En este esquema el volumen total del sistema queda determinado por el tubo interior con un diámetro de tubo D_t y un espesor e_{ti} ; la holgura o espesor correspondiente al lecho catalítico (e_{rx}); el espesor del tubo exterior (e_{te}) y los espesores de las aislaciones presentes (e_{ais1} y e_{ais2}).

5.4.2.1 Reactor anular 1 kW

La Tabla 5.6 muestra los resultados obtenidos para la disposición del reactor anular de 1 kW de potencia. Para el diseño se ha considerado las mismas condiciones operativas de la Tabla 5.2. Comparativamente con la geometría tubular puede observarse una notable disminución en el volumen total debido a la disminución del material aislante. El volumen total se reduce en un 87%, mientras que el volumen del lecho catalítico no sufre variación. Además existe una pequeña mejoría al considerar una doble capa de aislación.

Tabla 5.6 Resultados optimización reactor anular (1 kW).

Aislación	Única	Doble
D_p (cm)	0.05	0.05
L_t (cm)	7.26	7.28
D_t (cm)	0.70	0.70
e_{rx} (cm)	0.82	0.81
e_{ais1} (cm)	9.71	0.46
e_{ais2} (cm)	-	4.29
Vol. Lecho (cm ³)	36 (1.2%)	36 (2.1%)
Vol. Tubos (cm ³)	26 (0.9%)	26 (1.7%)
Vol. Cam. Gases (cm ³)	3 (0.1%)	3 (0.2%)
Vol. Aislaciones (cm ³)	2904 (98%)	2697 (96%)
Vol. Total (cm ³)	2970	2762

Al simular el reactor con las condiciones de diseño obtenidas podemos concluir que la distribución de productos no difiere a la del reactor tubular (Figura 5.9) y los volúmenes del lecho catalítico son casi idénticos. Sin embargo los gradientes de temperatura son levemente distintos.

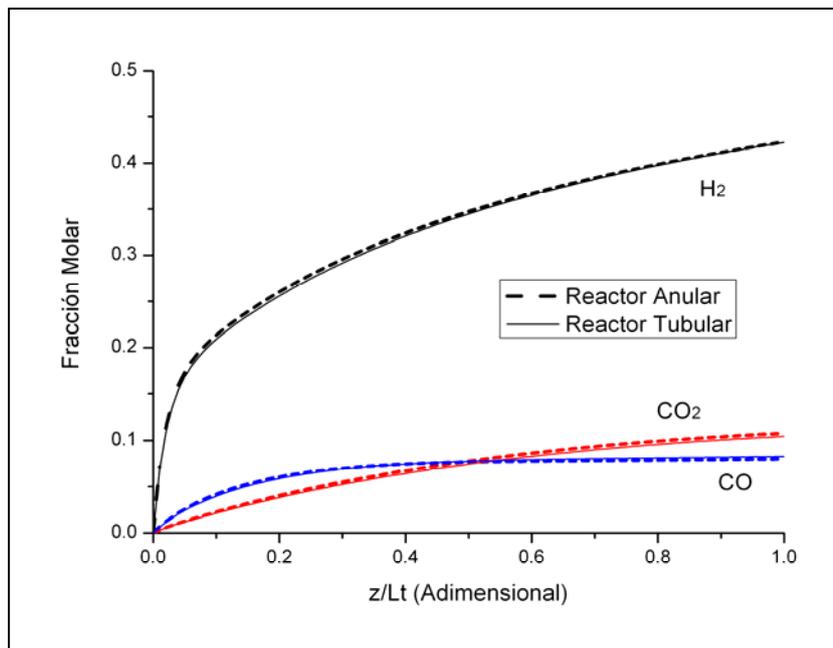


Fig. 5.9 Perfiles de composición a lo largo del eje del reactor. Reactor Anular.

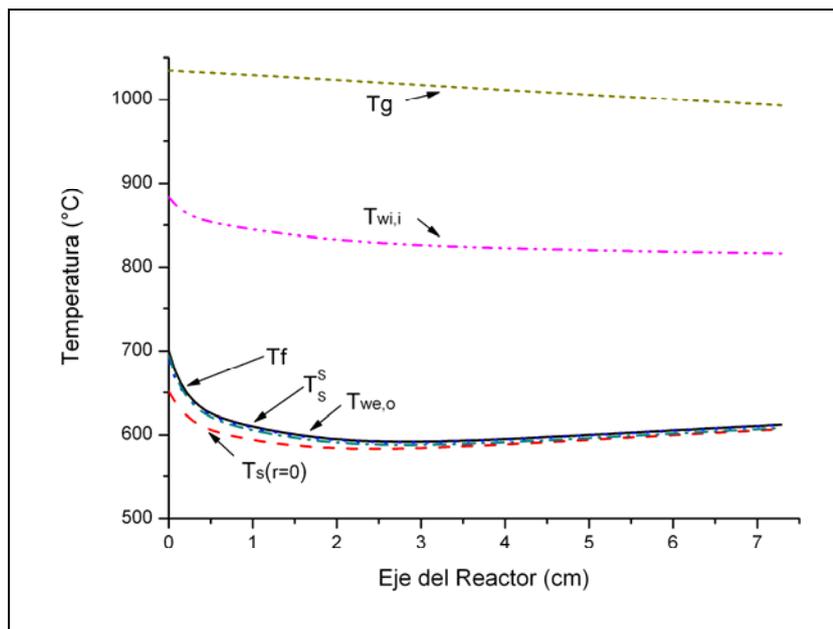


Fig. 5.10 Perfiles de temperatura a lo largo del eje del reactor. Reactor Anular

En la Figura 5.10 se muestran los perfiles de temperaturas a lo largo del lecho. Existe una fuerte caída de temperatura en el interior del catalizador, particularmente en la sección de entrada al reactor. Si se analiza el perfil de temperatura dentro de la partícula puede observarse una caída de temperatura de 50 °C la cual disminuye hacia el final del lecho siendo prácticamente isotérmica. (Figura 5.11)

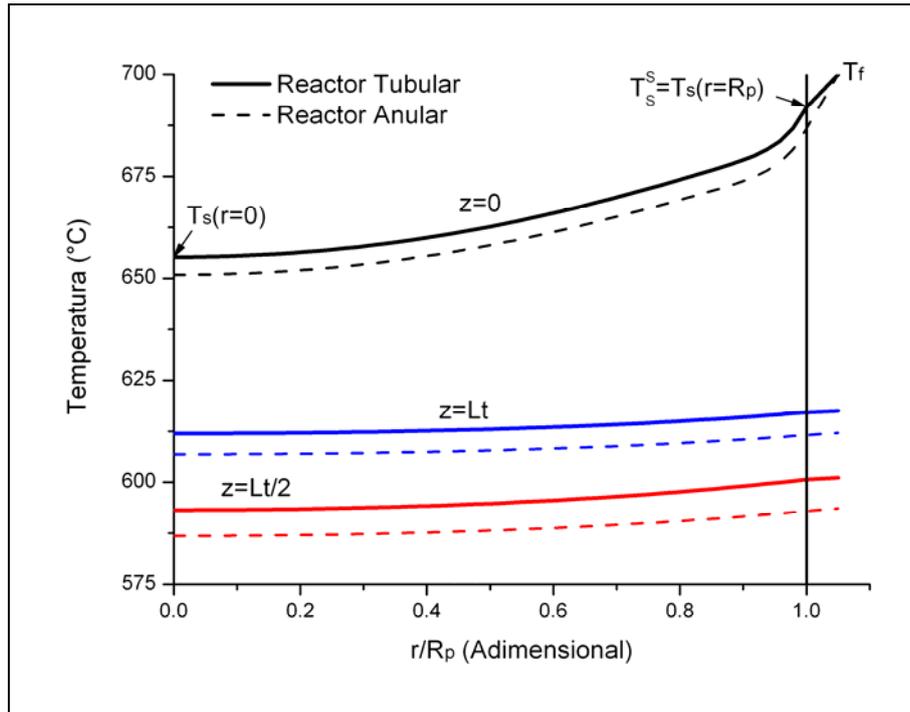


Fig. 5.11 Perfiles de temperatura intra-partícula. Reactor Anular

La Figura 5.11 muestra los perfiles en tres secciones del reactor: sección de entrada ($z=0$), sección media ($z=L_t/2$) y en la salida del reactor ($z=L_t$). Se comparan los perfiles del reactor tubular a iguales condiciones de diseño (1 kW). En la sección de entrada se observan fuertes caídas de temperaturas inclusive en la película que rodea al catalizador siendo la diferencia entre temperaturas de 12 °C. Los perfiles del reactor anular son inferiores a los del reactor tubular.

5.4.2.2 Diseño reactor anular sistema integrado (10 kW)

En las secciones precedentes se ha considerado un exceso de flujo a los efectos de no forzar al reactor que alcance el equilibrio termodinámico. En esta sección

consideramos el diseño en base a los flujos determinados en el Capítulo 2 para el esquema de mayor eficiencia y se diseña el reactor de manera que se acerque a la condición de equilibrio termodinámico. Los nuevos caudales son: 7.34 mol h⁻¹kW⁻¹ de etanol, 29.35 mol h⁻¹kW⁻¹ de agua y 171.8 mol h⁻¹kW⁻¹ de gases de combustión. Las demás condiciones son idénticas a las de la Tabla 5.2. Con estos flujos el sistema integrado predice una producción de hidrógeno de 30.5 mol h⁻¹kW⁻¹, que sumados a los moles de hidrógenos generados en las etapas WGS alcanzan el valor anteriormente mencionado de 33 mol h⁻¹kW⁻¹ para alimentar una pila PEMFC de 1 kW con una utilización de H₂ del 80%. En la formulación del problema de optimización se fija un caudal molar a producir de 30.2 mol h⁻¹kW⁻¹.

Tabla 5.7 Resultados optimización reactor anular (10 kW).

N _{EtOH} (mol h ⁻¹)	100	73.4
N _{H₂O} (mol h ⁻¹)	400	293.5
N _g (mol h ⁻¹)	2342	1718
N _{H₂} ^{Sal} (mol h ⁻¹) >	330	302
D _p (cm)	0.10	0.05
f _i	0	0.20
L _t (cm)	40.68	43.61
D _t (cm)	3.03	10.93
e _{rx} (cm)	1.14	0.50
e _{ais1} (cm)	12.36	1.03
e _{ais2} (cm)	0	13.20
Vol. Lecho (cm ³)	506 (2.4%)	869 (1.4%)
Vol. Tubos (cm ³)	314 (1.5%)	2304 (3.6%)
Vol. Cam. Gases (cm ³)	109 (0.5%)	4091 (6.5%)
Vol. Aislaciones (cm ³)	20581 (96%)	56139 (88.5%)
Vol. Total (cm ³)	21509	63404

Dado que el reactor anular presenta mejor performance frente al tubular se analiza el diseño para una geometría anular con un objetivo de potencia de 10 kW. El diseño obtenido se muestra en la Tabla 5.7. Se muestra también el diseño basado en las condiciones de flujos fijadas en las secciones anteriores.

Comparativamente este nuevo diseño predice un incremento notorio en la sección transversal de la cámara de gases calientes. En los diseños anteriores predominaba la transferencia por convección, en este caso predomina la transferencia por radiación. Por otra parte la fracción de inerte toma un valor de 0.2 indicando la presencia de dilución del lecho para amortiguar los efectos térmicos y permitir operar en el rango de temperaturas fijado como restricción ($600\text{ °C} \leq T_s^s \leq 800\text{ °C}$):

Las composiciones de salida del reactor varían, fundamentalmente porque toma más importancia la reacción de reformado de metano generando más hidrógeno, disminuyendo el metano y aumentando la cantidad de CO. El porcentaje de CO pasa de un 8%, en los casos analizados en las secciones previas, al 11% (Figura 5.12).

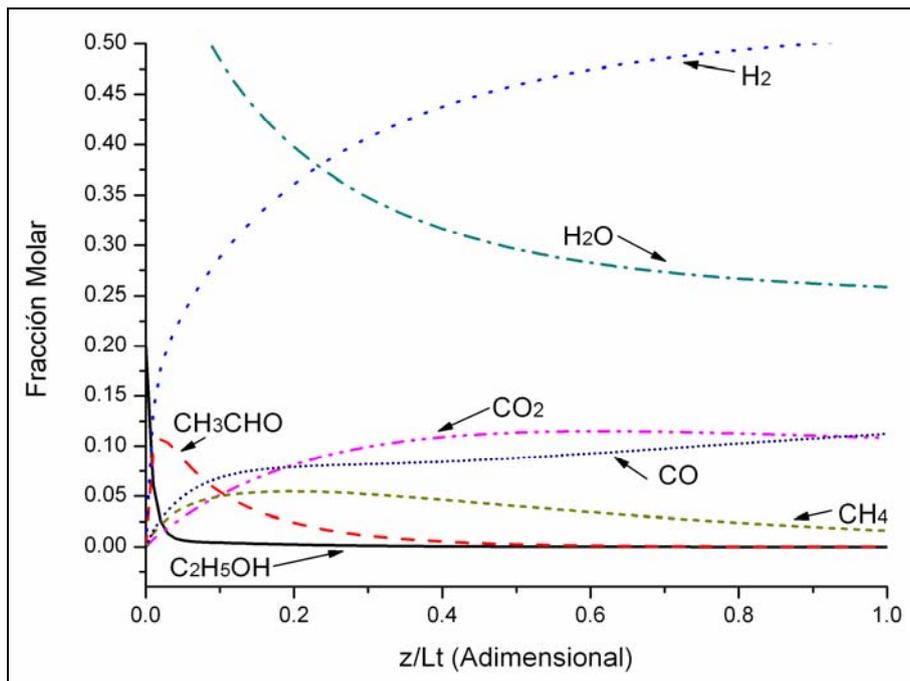


Fig. 5.12 Perfiles de composición reactor anular (10 kW).

Los perfiles de temperatura también varían alcanzando una temperatura de salida más cercana a la temperatura de entrada al reactor (Figura 5.13). El comportamiento es similar a los casos anteriores, presentándose una disminución brusca de temperatura en la sección de entrada. Existe menor diferencia de temperatura entre la pared del tubo y la temperatura media del fluido.

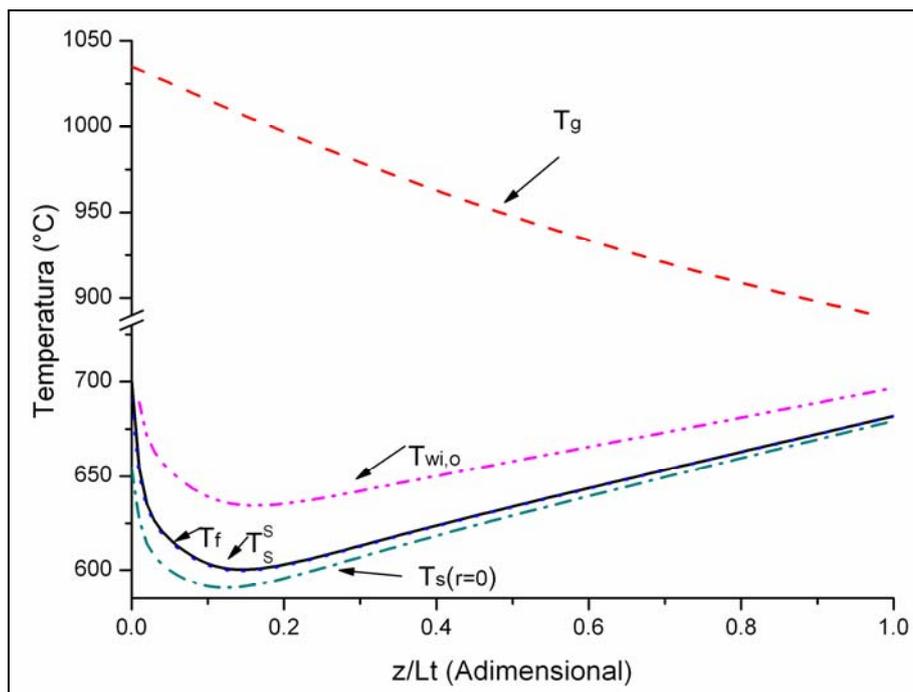


Fig. 5.13 Perfiles de temperatura reactor anular (10 kW).

Por último si comparamos los volúmenes, el diseño del reactor bajo las condiciones operativas del sistema integrado con una eficiencia del 38% determina $6340 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$, frente a $2151 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ bajo las condiciones de diseño de la Tabla 5.2. La determinación de la eficiencia bajo estas condiciones (Tabla 5.2) es cercana a un 30%. En conclusión la disminución del volumen por kW puede lograrse sacrificando la eficiencia del sistema. La relación de compromiso que existe entre estos dos objetivos opuestos, máxima eficiencia frente a máxima densidad energética puede quedar definida si se analiza el diseño con un objetivo de costo mínimo. A mayores costos de inversión, mayor volumen y mayor eficiencia; en contrapartida a menores volúmenes y menores eficiencias, mayores costos operativos.

5.5 Conclusiones

Para el catalizador analizado propuesto por Benito y col. (Benito y col., 2005) el esquema de reacción que contempla la descomposición de acetaldehído mostró un mejor ajuste frente a los datos experimentales. De esta manera, el esquema de reacción para el proceso de reformado de etanol sobre el catalizador de Co/ZrO_2 considera cuatro

reacciones consecutivas; la deshidrogenación del etanol a acetaldehído seguido por descomposición del acetaldehído a metano y monóxido de carbono, y las reacciones de *water-gas-shift* y el reformado de metano que controlan la distribución de productos.

Los parámetros cinéticos calculados ajustando los datos experimentales con el esquema de reacción anterior permitieron en una segunda etapa analizar el diseño de reactor de reformado analizando la influencia de las distintas partes constitutivas sobre el volumen total. Utilizando un modelo heterogéneo 1D acoplado a la cámara de gases permite obtener las variables que optimizan el diseño para reducir el volumen o peso total del equipo. El problema de optimización determina los valores óptimos de la longitud del reactor, diámetro del reactor, diámetro de partícula del catalizador, espesor del horno, y espesores del material refractario y aislante presente. El modelo desarrollado es de utilidad para estimar los tamaños mínimos y relativos de los componentes del reactor y, de mayor importancia, identificar las oportunidades para mejorar la performance global del sistema.

Al considerar un reactor monotubular debido a las altas temperatura de operación, fundamentalmente de los gases de combustión, los materiales aislantes y refractarios representan la mayor parte constitutiva del sistema alcanzando el 90% del volumen total. Si se considera el peso como función objetivo no se aprecian variaciones significativas en las variables geométricas determinadas.

Al aumentar la escala de producción la relación volumen por kW disminuye. Además el diámetro de tubo estimado se incrementa notablemente, señalando que para potencias superiores a 10 kW sería necesario pasar a sistemas multitubulares.

Una geometría anular del reactor, donde los gases calientes se encuentran en la sección central del sistema, permite disminuir los volúmenes del material aislante reduciendo considerablemente el tamaño final del sistema. La reducción en volumen alcanza un 90% para el volumen. En ambas geometrías el volumen de catalizador por kW es del orden de 40 cm³. Zalc y Löffler (2002) determinan un volumen de lecho reactivo de

140 cm³ por kW para un reformador de metano considerando la tecnología convencional de reactor tubular. Comparativamente la cantidad de catalizador es menor.

Finalmente podemos concluir que las altas temperaturas de operación son el objetivo a vencer para disminuir el tamaño y peso del equipo. Por otra parte, el alto nivel térmico del reactor genera otros desafíos desde el punto de vista de la dinámica, control y operabilidad del reactor. Comparativamente, un reformador de metanol que opera a 300 °C representa una mejor alternativa para aplicaciones móviles. El tamaño del reactor puede disminuirse en detrimento de la eficiencia del sistema, es decir existe una relación de compromiso entre densidad energética y eficiencia. El diseño de un reactor anular basado en un sistema con un 30% de eficiencia determina una densidad energética de 465 W lt⁻¹, mientras que para el sistema de 38% de eficiencia la densidad obtenida es de 156 W lt⁻¹.

CAPÍTULO 6 Equation Chapter 6 Section 6

Purificación Catalítica: Water-Gas-Shift y CO-PrOx

6.1 Introducción

El objetivo de este Capítulo es investigar los reactores catalíticos de purificación participantes en el procesador de combustible. Se analiza la operación adiabática y pseudo-adiabática de los reactores *water-gas-shift* (WGS) y del reactor de oxidación preferencial de monóxido de carbono (CO-PrOx). Principalmente se estudia el reactor WGS de baja temperatura (LTS), analizando la influencia y tamaños relativos de los diversos componentes del reactor que participan del volumen del sistema. Se considerará la presencia del lecho de catalizador, tubo metálico, material aislante, material inerte y cabezales. El análisis se extiende al reactor CO-PrOx y finalmente se considera el diseño en forma simultánea del tren de purificación, es decir reactores *water-gas-shift* de alta temperatura (HTS), baja temperatura (LTS) y CO-PrOx.

Mediante técnicas de programación matemática el diseño del reactor permite obtener ambos, volúmenes reducidos y condiciones de funcionamiento óptimas. Los resultados pueden ser útiles para estimar tamaños mínimos y relativos de los componentes de reactor y, más pretenciosamente, comprender las fuentes de limitación en el desempeño del mismo. Este conocimiento puede sugerir medios para mejorar el proceso (peso y costos más bajos, eficiencia global superior) a partir de la perspectiva de la configuración del reactor, formulaciones del catalizador, e integración del proceso.

6.2 Reacción Water-gas-shift

La reacción de desplazamiento de gas de agua, mejor conocida por su denominación en inglés como *water-gas-shift* se aplica ampliamente a nivel industrial, es utilizada en la síntesis de amoníaco y producción de hidrógeno por intermedio del reformado de hidrocarburos. El CO reacciona con vapor de agua según el esquema:



El primer reporte de la reacción en la literatura fue realizado por Mond y Langer (1888). Industrialmente, el principal objetivo de la WGS es incrementar y ajustar la relación molar H_2/CO en el gas de síntesis y remover el CO de los gases efluentes.

La reacción es moderadamente exotérmica y su constante de equilibrio decrece con la temperatura; altas conversiones de equilibrio son favorecidas por bajas temperaturas. La posición de equilibrio no se ve virtualmente afectada por la presión. Bajo condiciones adiabáticas la conversión en un simple lecho de catalizador es limitada termodinámicamente, la reacción procede y el calor de reacción incrementa la temperatura de operación restringiendo la posible conversión. La limitación termodinámica sobre la reacción puede ser reducida utilizando dos o más lechos catalíticos con enfriamiento intermedio.

Aunque la WGS es promovida por muchos materiales, industrialmente, tiene lugar en dos etapas adiabáticas con dos catalizadores diferentes, con un intercambiador-enfriador entre ellos. La primera etapa (HTS) usa un catalizador basado en hierro (Fe/Cr) que opera entre 300-550 °C y convierte la mayor cantidad de CO. Los valores típicos de CO que son alcanzados a la salida de un único reactor están en el rango de 2-4%. El segundo reactor (LTS) opera a menor temperatura, entre 180-230 °C, utilizando un catalizador de cobre-cinc soportado sobre alúmina. El reactor LTS se ve favorecido termodinámicamente y es capaz de lograr un nivel de CO residual del orden de 0.1-0.3%. La composición del catalizador es usualmente $CuO/ZnO/Al_2O_3$, siendo tales catalizadores muy sensitivos a envenenamientos por cloruros y sulfuros y a sinterización. Además, ambos catalizadores son pirofosfóricos, es decir, en forma espontánea generan calor aumentando la temperatura cuando se los expone en contacto con el aire después de la activación. Este esquema de dos lechos fue utilizado en el análisis e integración energética del proceso presentado en el Capítulo 2.

En los últimos años, se produjo un renovado interés en el estudio de esta reacción para su aplicación a los sistemas de generación de potencia mediante celdas de

combustible. El reactor de WGS es el componente más grande y más pesado. La reacción es relativamente más lenta que las otras reacciones y es inhibida a altas temperaturas por equilibrio termodinámico (Zalc y Löffler, 2002). Aplicando conceptos de ingeniería química básica, basados en un procesador de metano, Zalc y Löffler (2002) estiman un volumen de $226 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ considerando al reactor operando con un perfil óptimo de temperatura y logrando una composición de salida de CO del 1% molar.

Campbell (1970) usando catalizadores comerciales basados en Cu, establece que la reacción es fuertemente controlada por la difusión en los poros cerca de los $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y además menciona que los catalizadores conteniendo cobre son propensos a perder actividad por sinterización, por lo cual el rango de uso debe limitarse entre los $150\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los esfuerzos dirigidos a mejorar el desempeño del reactor de WGS se han distribuidos en un amplio rango de temas que incluyen el desarrollo de catalizadores más activos que los tradicionales (Löffler y col., 2003; Ruettinger y col., 2003), estudios experimentales y teóricos para obtener expresiones cinéticas para distintos catalizadores (Singh y Saraf, 1977; Choi y Stenger, 2003; Ayastuy y col., 2005), y estudios teóricos analizando la transferencia de calor y masa en la partícula del catalizador (Levent, 2001). Otras áreas de investigación se centran en evaluar reactores no convencionales como ser, microreactores (Kim y col., 2005), reactores monolíticos (Pasel y col., 2005; Quiney y col., 2006) o reactores de membrana (Basile y col., 2001).

Giunta y col. (2006) aplican el modelo heterogéneo 1D para la simulación del reactor de WGS usando un catalizador comercial $\text{Cu/Zn/Ba/Al}_2\text{O}_3$. Según sus resultados recomiendan una operación adiabática del reactor. Estiman un volumen de reactor de 4 litros para un procesador de etanol generando una potencia de 10 kW. Basaron sus cálculos en considerar la operación adiabática del reactor alcanzando una concentración final de 0.36% molar de CO, con una temperatura de entrada $T^0=200 \text{ }^\circ\text{C}$, presión de 5 atm y un radio de partícula de $R_p=0.285 \text{ cm}$. Bajo las mismas condiciones pero para una concentración final de 0.72% CO el volumen del reactor se reduce a 1 litro. También

sugieren que el tamaño del reactor se puede reducir operando con tamaños de partículas menores, por ejemplo para $R_p=0.1$ cm y a una concentración final de 0.72% CO el volumen del reactor disminuye a 0.4 litros. Para aplicaciones de celdas PEM en sistemas móviles, con por ejemplo un requerimiento de potencia del orden de 60 kW, concluyen que la mejor alternativa es utilizar seis reactores del mismo tamaño en paralelo.

6.2.1 Aspectos cinéticos

Existen numerosos trabajos que determinan la expresión cinética de la reacción *water-gas-shift* tanto para catalizadores de alta como de baja temperatura.

Keiski y col. (1992) ajustan los datos de reacción para un catalizador basado en hierro a una expresión tipo ley de potencia. Los datos ajustados corresponden a condiciones industriales. La expresión propuesta es:

$$r_{\text{WGS}} = 1.197 \times 10^3 \exp\left(-\frac{78213}{R_g T}\right) C_{\text{CO}}^{0.73} C_{\text{H}_2\text{O}}^{0.55} - 9.0919 \times 10^4 \exp\left(-\frac{116270}{R_g T}\right) C_{\text{CO}}^{-0.27} C_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.45} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} \quad (6.2)$$

La expresión cinética más popular utilizada en el diseño de reactores industriales para catalizadores de baja temperatura es la propuesta por Moe (Amadeo y Laborde, 1995):

$$r_{\text{WGS}} = \Psi 1.85 \times 10^{-5} \exp\left(12.88 - \frac{1855.5}{T}\right) \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}}}\right) \quad (6.3)$$

Amadeo y Laborde (1995) presentan datos cinéticos obtenidos utilizando un catalizador comercial ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) bajo condiciones de operación industrial del reactor. La expresión representada por un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood es:

$$r_{\text{WGS}} = \Psi \frac{0.0153 \exp\left(-\frac{454.3}{T}\right) \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}}}\right)}{\left(1 + 2.2 \exp\left(\frac{101.5}{T}\right) y_{\text{CO}} + 0.4 \exp\left(\frac{158.3}{T}\right) y_{\text{H}_2\text{O}} + 0.0047 \exp\left(\frac{2737.9}{T}\right) y_{\text{CO}_2} + 0.05 \exp\left(\frac{1506.1}{T}\right) y_{\text{H}_2}\right)^2} \quad (6.4)$$

Las expresiones cinéticas dadas por las ecuaciones (6.2) y (6.3) fueron obtenidas a presión atmosférica, se considera el efecto de la presión mediante la incorporación de un factor de corrección (Ψ), propuesto por Rase (Amadeo y Laborde, 1995)

$$\Psi = 0.86 + 0.14P \quad \text{para } P < 24.8 \text{ atm} \quad (6.5)$$

El efecto de la presión es significativo para reactores industriales donde se opera a 15-20 atm. En condiciones de procesadores de combustible para celdas tipo PEM las condiciones de presión se encuentran más cercanas a las atmosféricas (1-5 atm).

Tabla 6.1 Propiedades físicas de catalizadores comerciales.

	"Shift" alta temperatura		"Shift" baja temperatura
Tipo	ICI 15-4	ICI 15-5	ICI 52-1
Forma	Pastillas		Pastillas
Longitud (mm)	11.3	3.6	3.6
Diámetro (mm)	8.5	5.4	5.4
Densidad de la Pastilla (gr cm ⁻³)	2.1 a 2.2		1.3 a 1.5
Densidad del Lecho	1.3 a 1.4		0.8 a 0.9
Porosidad del lecho	0.38		0.38
Calor Especifico (J gr ⁻¹ °C ⁻¹)	0.92 (0-500 °C)		0.75 (0-300 °C)

Choi y Stenger (2003) determinan la cinética bajo las condiciones más probables para la reacción en un reformador de metanol de pequeña escala, las cuales son semejantes en composición y presión a las del procesador de etanol. En su estudio utilizan un catalizador comercial a base de Cu/ZnO/Al₂O₃ de Süd-Chemie. La expresión se detalla a continuación:

$$r_{\text{WGS}} = 82.2 \exp\left(-\frac{47400}{R_g T}\right) \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (6.6)$$

En las expresiones anteriores $K_{\text{eq}} = P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / (P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}})$, representa la constante de equilibrio de la reacción cuyo valor puede determinarse a partir de la siguiente ecuación utilizada por Chinchén y col. (Choi y Stenger, 2003):

$$\ln(K_{\text{eq}}) = \frac{5693.5}{T} + 1.077 \log(T) + 5.44 \times 10^{-4} T - 1.125 \times 10^{-7} \times T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148 \quad (6.7)$$

Una ecuación simplificada para k_{eq} propuesta por Moe (Choi y Stenger, 2003) y utilizada por diversos autores predice resultados similares:

$$\ln(K_{\text{eq}}) = \frac{4.5778}{T} - 4.33 \quad (6.8)$$

6.2.2 Formulación del problema de optimización

Se utiliza el modelo heterogéneo unidimensional considerando gradientes intra y extra partícula como base para el diseño del reactor (ver sección 4.2.3.5). El modelo de reactor heterogéneo ofrece gran exactitud para el diseño de reactores heterogéneos (Hwang y Smith, 2004). El reactor de WGS se optimiza considerando la cinética propuesta por Choi y Stenger (2003), ec. (6.6), para un catalizador a base de Cu/ZnO/Al₂O₃, los parámetros del catalizador utilizados en el modelo se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Datos del catalizador utilizados en el reactor LTS.

Porosidad (ε_p)	0.45
Radio Medio Equivalente de Poro (\bar{r}_p)	6.457e-7 cm
Tortuosidad (τ)	2.1
Conductividad Efectiva (λ_{eff})	4.184e-4 W cm ⁻¹ °C ⁻¹

Se considera una partícula esférica donde el diámetro del catalizador es una variable de diseño. Como hipótesis se considera que la resistencia difusiva se encuentra controlada a nivel microporo, de esta manera independientemente del tamaño del catalizador la difusividad efectiva se calculará considerando un radio equivalente de poro constante.

Se analizará principalmente el diseño del reactor de baja temperatura dado que es el más utilizado en los sistemas de procesadores de combustibles para aplicaciones de celda PEM.

El problema de optimización se formuló con el objetivo de obtener valores para las variables operativas y de diseño que minimicen el volumen del sistema. A continuación se plantea la formulación del problema con su respectiva función objetivo, variables de decisión y restricciones impuestas. Las ecuaciones del modelo forman parte de la formulación como una restricción más.

Función Objetivo a Minimizar	V_T
VARIABLES DE DECISIÓN	$T^0, L_t, D_t, D_p, e_{\text{ais}}$
Ecuaciones del modelo	$F(z, x(z), \dot{x}(z), y(z), u(z), p) = 0$
Restricciones de Trayectoria	
Temperatura del catalizador	$150 \text{ °C} \leq T_s^s \leq 250 \text{ °C}$
Temperatura exterior del aislante	$T_{\text{ais}} \leq 60 \text{ °C}$
Restricciones de punto interior	
Condiciones flujo pistón	$L_t/D_p > 50$ $D_t/D_p > 10$
Restricciones de punto final	
Caída de Presión Admisible	$(P^0 - P^s) / P^0 \leq 0.3$
Fracción molar CO	$y_{\text{co}} \leq 0.003$
Cotas inferiores y superiores de las variables de decisión	
Temperatura de Ingreso	$140 \text{ °C} < T^0 < 300 \text{ °C}$
Longitud del reactor	$1 < L_t < 300$
Diámetro de tubo	$1 < D_t < 50$
Diámetro de partícula	$0.05 < D_p < 1$
Espesor del aislante	$0.001 < e_{\text{ais}} < 10$

En general, se plantea como función objetivo minimizar el volumen total del sistema (V_T). Se analizarán distintas configuraciones de la unidad WGS, donde el volumen total se obtiene sumando el volumen de las partes consideradas. Por ejemplo al considerar el caso adiabático se computa solamente el correspondiente al lecho del reactor, mientras que al considerar la presencia de aislante se considera además los volúmenes de los materiales presentes. Para los casos donde se considera

comportamiento adiabático del reactor, tanto la restricción correspondiente a la temperatura exterior de la aislación (T_{ais}) y su espesor no están presentes en el modelo.

El problema de optimización determina el valor óptimo para la longitud del reactor (L_t), el diámetro del reactor (D_t), diámetro de partícula de catalizador (D_p), y el espesor del material aislante (e_{ais}) que minimizan el volumen del sistema considerado.

La temperatura de ingreso al reactor (T^0) es considerada como variable de decisión, y su valor se obtiene como resultado del problema planteado. Es importante resaltar que tanto el dominio de integración como las condiciones iniciales del sistema de ecuaciones diferenciales que modelan el reactor, son variables del problema de optimización.

La formulación del problema se completa con las restricciones impuestas. El vector \mathbf{F} representa el conjunto de ecuaciones del modelo que se deben satisfacer. El modelo contempla ecuaciones diferenciales y algebraicas correspondientes a los balances de masa, energía, caída de presión, así como también las correlaciones para predecir las propiedades de la mezcla. Se imponen restricciones de trayectoria a la temperatura del catalizador y en la pared exterior del aislante.

Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción es deseable mantener la temperatura dentro de un cierto rango. Un límite de temperatura superior se fija para evitar la sinterización del catalizador. Además a bajas temperaturas se reduce la velocidad de reacción, la expresión cinética pierde validez y existe la posibilidad de condensación de agua, por estos motivos es necesario imponer una cota inferior a la temperatura de operación. Los valores de las cotas se fijan según lo establecido por Campbell (1970), donde se sugiere un rango de operación entre los 150-250 °C para un catalizador basado en Cu.

Se restringe la caída de presión a un valor no mayor al 30% del valor de entrada. Por otra parte las restricciones de flujo aseguran que se cumplan las hipótesis de flujo pistón de manera que no haya dispersión axial.

6.2.3 Resultados y discusión

Considerando como base para el diseño del reactor una potencia generada por el procesador de combustible de 1kW, la cantidad requerida de hidrógeno será de 33.3 mol h⁻¹. Esta producción puede ser alcanzada si se procesan 10 mol h⁻¹ de etanol en el reformador operando a 700 °C y con una relación molar de reactivos Agua/Etanol de 4. Los valores de flujos molares que se obtienen como producto de reformado en las condiciones mencionadas anteriormente corresponden a los resultados del Capítulo 5.

Los flujos a la salida del reactor de reformado se consideraron como valores de entrada a la unidad WGS. Es necesario un intercambiador para acondicionar la temperatura de entrada al reactor, este valor es una variable operativa que surge de la resolución del problema de optimización. Los caudales molares y composiciones de entrada al reactor WGS, utilizados en el presente trabajo, se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Condiciones de entrada al reactor WGS.

Flujos Molares (mol h ⁻¹)		Fracción Molar	
F _{CH₄}	4.7	Y _{CH₄}	0.057
F _{H₂}	36.0	Y _{H₂}	0.435
F _{CO}	6.6	Y _{CO}	0.080
F _{H₂O}	26.4	Y _{H₂O}	0.319
F _{CO₂}	9.1	Y _{CO₂}	0.110

A continuación se analizan los resultados obtenidos para el diseño a partir de modelos del reactor catalítico heterogéneo bajo estudio. Se considerarán tres casos de diseño; un único reactor adiabático, dos reactores adiabáticos con enfriamiento intermedio y finalmente el diseño conjunto del reactor incorporando la cobertura de material aislante. Entendemos como reactor adiabático aquel que no realiza ningún tipo de transferencia energética con el medio exterior, es decir $Q^T=0$.

Se analizará también el efecto producido por la desactivación del catalizador, por un cambio de escala de producción; y por la presión de entrada al reactor. En un último apartado se analiza el efecto de incorporar cabezales y material inerte para distribuir y homogeneizar el flujo.

6.2.3.1 Reactor adiabático

En primer lugar se considerará la operación adiabática del reactor en una sola etapa. Se plantean tres objetivos de diseño especificando el nivel deseado de monóxido de carbono a concentraciones de salida de 1%, 0.7% y 0.3% molar para cada caso. Si bien el reactor CO-PrOx puede trabajar con mezclas gaseosas en el rango de concentraciones de CO entre 0.2% y 2%, si la reacción WGS logra alcanzar un objetivo del 0.3% se aseguraría, por un lado un beneficio en la eficiencia del sistema y por otro la operabilidad y diseño del reactor CO-PrOx serían más sencillos. Dado que en el proceso la WGS genera H_2 , mientras la oxidación de CO lo consume, existe una relación de compromiso entre eficiencia del procesador y volúmenes de ambos reactores. Para encontrar el nivel adecuado es necesario un análisis conjunto del volumen de ambos reactores junto con la eficiencia del procesador de etanol.

El modelo heterogéneo permite determinar variables geométricas como la longitud y el diámetro óptimos del reactor, así como también el diámetro de partícula de catalizador y variables operativas como la temperatura de ingreso al reactor que permita cumplir la restricción impuesta en el perfil térmico del reactor. En la Tabla 6.4 se muestran los resultados obtenidos.

Es conocido que existe una relación de compromiso entre el diámetro de partícula del catalizador y la pérdida de carga del lecho reactivo. Las limitaciones por difusividad gaseosa en el interior de la matriz porosa del catalizador disminuyen a menores diámetros de partícula, pero al mismo tiempo aumenta el efecto del tamaño de la partícula sobre la pérdida de carga del lecho. En los casos analizados el D_p que determina la resolución del problema planteado corresponde a 0.05 cm, este valor es el mínimo posible que se le permite alcanzar a esta variable. El uso de tamaños pequeños de partículas favorece el rendimiento del reactor y de esta manera el diámetro de la sección del reactor debe adecuarse para no sobrepasar la restricción de caída de presión impuesta. En los resultados obtenidos para el caso adiabático la caída de presión es del orden de 0.1 % respecto a la presión de entrada considerada en 1 atm.

Tabla 6.4 Resultados optimización reactor adiabático.

CO Salida (%)	0.30	0.70	1.00
L_t (cm)	36.50	10.00	10.90
D_t (cm)	7.20	7.39	6.39
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*
T^0 (°C)	127.1	164.8	168.7
Volumen (cm ³)	1462	431	339

*El valor determinado corresponde a la cota inferior.

En la operación adiabática del reactor puede notarse que debido al incremento de temperatura del reactor lo cual desfavorece termodinámicamente la reacción *water-gas-shift* el volumen extra necesario para alcanzar un 0.7% de CO a la salida del reactor es un 30% mayor que el diseño para un 1%. Mientras que para alcanzar 0.3% de CO es un 330% mayor. A medida que se aumenta la exigencia en la conversión de CO dentro del reactor, la temperatura de entrada debe disminuir para poder mantener el perfil térmico del reactor dentro de los límites establecidos.

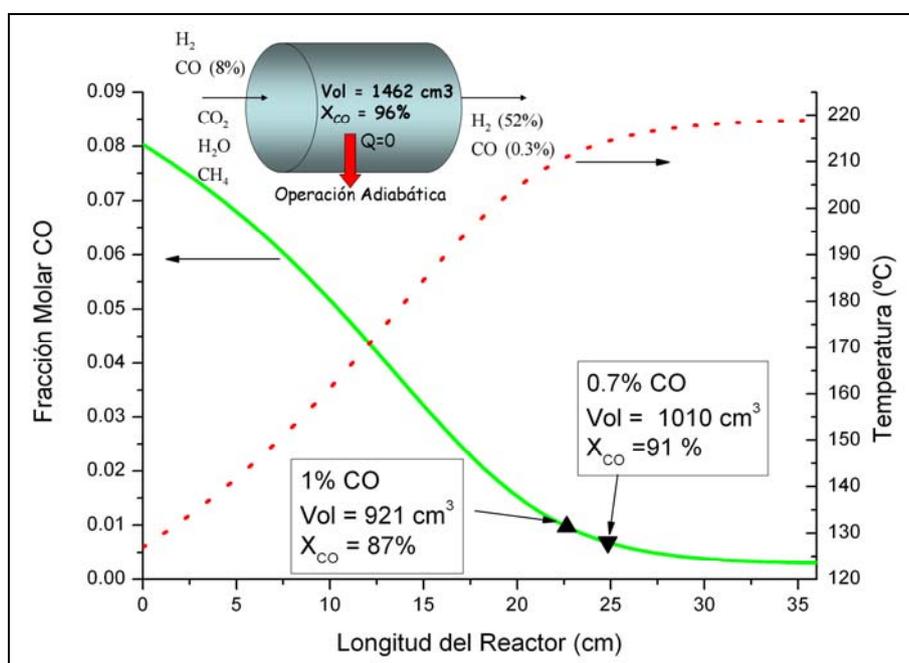


Fig. 6.1 Simulación del reactor. Diseño para una concentración final del 0.3% de CO.

Para poder cumplir con el nivel de 0.3% en una sola etapa fue necesario disminuir la cota inferior impuesta en la temperatura de operación a 127 °C. Es decir, como se

formula originalmente el problema no es factible un diseño que cumpla con las exigencias pedidas.

La Figura 6.1 nos muestra el resultado de la simulación del reactor diseñado en base a una salida del 0.3% de CO. Pueden observarse los perfiles de temperatura y fracción molar de CO a lo largo del eje del reactor. Si se analiza el volumen en el cual se alcanzan fracciones molares de 0.01 (921 cm³) y 0.007 (1010 cm³) para este reactor, puede verse que estos volúmenes son mayores a los obtenidos mediante optimización cuando estas concentraciones son especificadas como parámetros de diseño.

6.2.3.2 Dos reactores adiabáticos en serie

Una alternativa para alcanzar una composición del 0.3% a la salida del reactor manteniendo la temperatura del reactor en la región deseada es considerar dos lechos reactivos en serie, entre los cuales se incorpora una unidad que enfría la corriente de salida del primero (Figura 6.2).

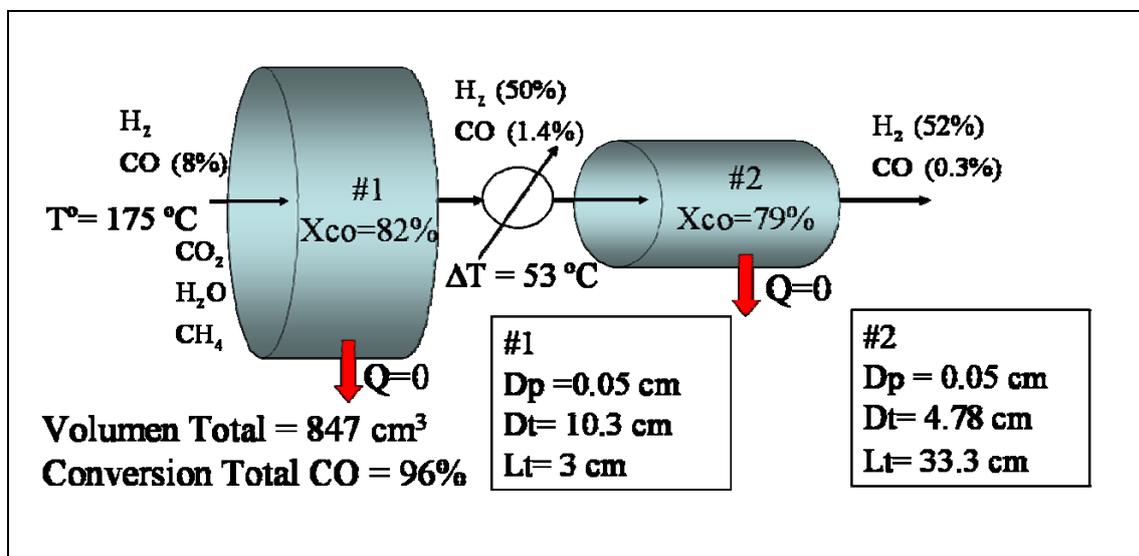


Fig. 6.2 Resultados considerando dos lechos en serie.

En la formulación de este nuevo problema surge una nueva variable de decisión correspondiente a la temperatura de ingreso al segundo reactor, o expresado de otra forma la cantidad en grados que es necesario enfriar la mezcla gaseosa. En la Figura 6.2

se muestran los resultados obtenidos, mientras la simulación del sistema de dos reactores se ilustra en la Figura 6.3.

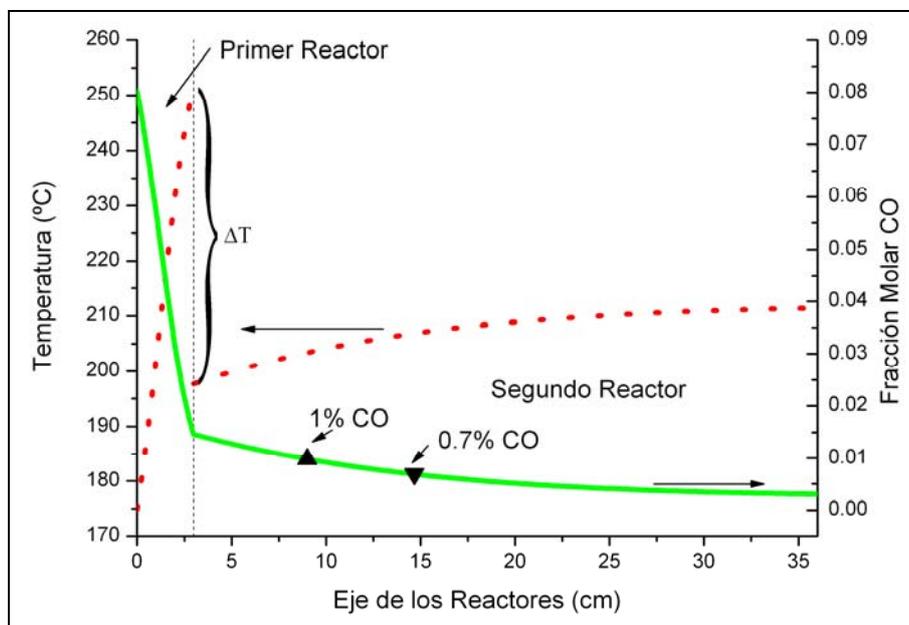


Fig. 6.3 Temperatura y fracción molar de CO en función de la longitud de los reactores.

El volumen total (847 cm³), considerando los dos lechos reactivos es menor al determinado para un solo reactor (1462 cm³). Sin embargo, es necesario hacer notar que este análisis no contempla el espacio físico que ocuparía el intercambiador. El diseño del intercambiador dependerá del fluido disponible para enfriamiento, el cual puede ser considerado dentro de las corrientes presentes en el proceso global de reformado permitiendo integrar energéticamente al reactor, y motivando un aumento de la eficiencia del proceso. Un análisis del volumen ocupado por la operación de intercambio térmico queda fuera del alcance en esta etapa del trabajo.

Por otra parte, con esta configuración, además de disminuir el volumen, el modelo permitió encontrar un diseño que alcance el nivel buscado de 0.3% CO sin la necesidad de disminuir la temperatura por debajo de los 150 °C impuesta como cota inferior de operación.

6.2.3.3 Reactor con aislante térmico

En la práctica la operación adiabática se materializa incorporando a la pared del tubo metálico del reactor una determinada aislación que evita las pérdidas de energía térmica hacia el medioambiente. Entre las mas importantes características de cualquier material aislante se encuentran una baja conductividad térmica, baja tendencia a la absorción de agua, y por supuesto el costo. En la industria química los materiales mayormente utilizados son silicato de calcio o fibra de vidrio. El primero es generalmente más apropiado para temperaturas superiores a los 225 °C, mientras que la fibra de vidrio es utilizada a temperaturas inferiores.

Entre los aspectos a considerar para definir el material y espesor del aislante se pueden mencionar aquellos de seguridad, costos y cuestiones relativas del proceso. La aislación puede ser utilizada para regular la temperatura del proceso, proteger a operarios de lesiones y ahorrar dinero disminuyendo perdidas de energía. Desde el punto de vista de la seguridad el rango de temperaturas recomendado como seguro al tacto se encuentra entre 54.4-65.5 °C. En la práctica, para el cálculo de aislaciones se trata de mantener la temperatura exterior alrededor de 60 °C. Adicionalmente se emplea para cumplir este objetivo una cobertura de aluminio sobre la parte exterior del material aislante. Aunque la conductividad térmica del aluminio (209 W m^{-1}) no ofrece demasiada resistencia a la transferencia de calor, actúa principalmente como resistencia a los efectos por radiación y mantiene al material en su posición. Los valores típicos de espesores de aluminio utilizados para este propósito se encuentran en el rango de 0.2 mm a 0.4 mm.

En la presente sección se pretende analizar el efecto en el tamaño final y en el comportamiento del reactor al incorporar el material aislante, para ello al modelo heterogéneo del reactor se incorporó la pérdida de calor hacia el exterior.

Para un reactor tubular donde una reacción reversible toma lugar, es conocido que la conversión máxima se logra por un único perfil de temperatura que maximiza la velocidad de reacción en cada punto a lo largo del reactor. Especificando una adecuada

extensión del aislante representa una forma pragmática de alcanzar el intercambio óptimo, y de esta manera aproximarse al perfil óptimo de temperatura (Kovenklioglu y DeLancey, 1979).

El material aislante, considerado en el presente caso, está conformado por una envoltura de silicato de calcio recubierta con una fina cubierta de aluminio. La pérdida de calor hacia el exterior es considerada modelando la transferencia de energía por conducción a través de los materiales presentes, y por convección y radiación desde la superficie del material exterior (aluminio) al entorno (ver Sección 4.3.2). Tres secciones de aislamiento pueden localizarse, aislamiento lateral a lo largo del reactor, que depende de la temperatura de pared del reactor; y las aislaciones a la entrada y salida del reactor dependiendo de las temperaturas de entrada y salida respectivamente (Figura 6.4).

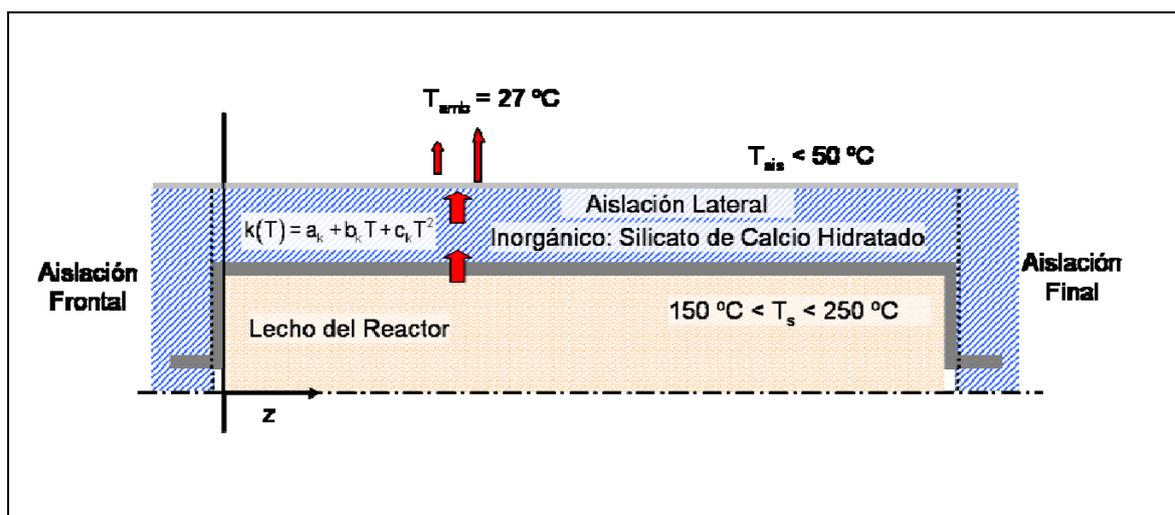


Fig. 6.4 Esquema del sistema reactor+aislación.

Debido a que el espesor de tubos comerciales de acero incrementa con el diámetro, es necesario incorporar este comportamiento para penalizar este efecto sobre el volumen total. Se considera en el presente análisis una expresión cuadrática obtenida por ajuste del espesor de tubo como función del diámetro interno ($e_t = a + bD_t + cD_t^2$). Esta correlación fue obtenida por ajuste de datos de tubos comerciales (Anexo C).

El conjunto de variables de decisión involucra las mismas variables que en el caso adiabático a los que se le agrega el espesor de aislación para minimizar el volumen total

del sistema (reactor más aislante), manteniendo una temperatura de pared exterior adecuada. El problema de optimización determinará el espesor óptimo de la aislación de manera de minimizar el volumen del sistema reactor+aislación manteniendo una adecuada temperatura en la superficie exterior del conjunto.

Tabla 6.5 Resultados para el sistema reactor-aislante (solo aislación lateral).

$T_{\text{ais}} (\text{°C}) <$	50.00	60.00	80.00	120.00
Salida CO (%)	0.30	0.30	0.30	0.30
L_t (cm)	18.60	13.31	15.56	25.36
D_t (cm)	9.66	11.00	9.00	6.00
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*
e_{ais} (cm)	1.72	0.37	0.001*	0.001*
T^0 (°C)	148.5	148.7	154.9	187.5
Vol. Lecho (cm ³)	1363 (46%)	1264 (72%)	988 (79%)	718 (75%)
Vol. Tubo (cm ³)	354 (12%)	307 (17%)	266 (21%)	236 (25%)
Vol. Aislación (cm ³)	1262 (42%)	194 (11%)	-	-
Vol. Total (cm ³)	2978	1765	1254	955

*El valor determinado corresponde a la cota inferior de la variable.

En primer lugar se considera solamente la presencia de la aislación lateral. El valor de temperatura exterior fijado como restricción se varia entre los 50 a 120 °C. Los valores inferiores representan el criterio de seguridad mientras que permitir valores mayores tiene sentido al buscar mejoras desde el punto de vista del proceso. La Tabla 6.5 resume los distintos escenarios evaluados para diversas temperaturas en la superficie exterior.

El espesor usado en la aislación es una variable importante que afecta el tamaño del equipo. Si la temperatura de pared exterior se restringe a valores $T_{\text{ais}} < 60$ °C, el volumen total del sistema es de 1765 cm³. Si bien el volumen total (lecho+aislante) es mayor al determinado para un único reactor adiabático, al comparar los volúmenes del lecho reactivo éste disminuye.

La Figura 6.5 nos muestra los perfiles de temperatura y de fracción molar de CO para dos casos de diseño ($T_{\text{ais}} < 50$ °C y $T_{\text{ais}} < 120$ °C). Las pérdidas de energía total en cada

caso son cercanas a 15 W y 60 W, respectivamente. Por otra parte, si se permite una temperatura mayor sobre la superficie del aislante, el volumen total se reduce a 955 cm³. Puede observarse de la Tabla 6.5 que para los casos donde la temperatura se limita a valores superiores a 80 °C no existe necesidad de material aislante, esto es el espesor determinado toma el valor de su cota inferior (0.001 cm) y por lo tanto la pared exterior del tubo metálico del reactor alcanza la temperatura fijada.

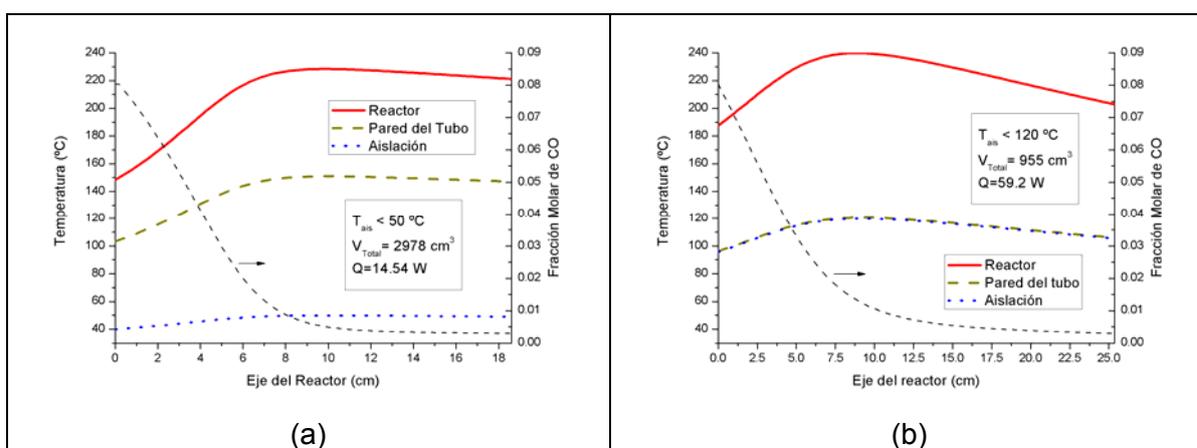


Fig. 6.5 Perfiles de temperatura y fracción molar de CO.
a) $T_{\text{ais}} < 50\text{ °C}$ b) $T_{\text{ais}} < 120\text{ °C}$

Los resultados anteriores demuestran que eliminando calor hacia el exterior, el diseño del equipo se favorece desde el punto de vista de su tamaño, debido a que al disminuir la temperatura de salida, la reacción se ve favorecida por efectos termodinámicos. Por otra parte también permite incrementar la temperatura de entrada, logrando que el reactor opere a una temperatura media más elevada favoreciendo de este modo la cinética de la reacción. La temperatura media en todo el volumen del reactor toma el valor de 211.3 °C para el caso a y 222.6 °C para el caso b. Estos resultados demuestran que aún una pequeña pérdida energética disminuye el volumen del lecho reactivo cuando se lo compara con un único reactor adiabático.

Los efectos al considerar las aislaciones frontales y finales sobre el diseño del sistema se muestran en la Tabla 6.6. Los espesores de estas aislaciones dependen de la

temperatura de entrada y salida del reactor. Cuando el problema considera estas secciones los resultados varían levemente, mostrando reactores con diámetros más pequeños.

Tabla 6.6 Influencia de las secciones de aislación (frontal, final y lateral).

$T_{\text{ais}} \text{ (}^\circ\text{C)} <$	50.0	60.0	80.0	120.0
Salida CO (%)	0.30	0.30	0.30	0.30
L_t (cm)	22.23	15.02	15.71	25.54
D_t (cm)	8.14	9.82	8.95	5.99
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*
e_{ais} (cm) Lateral	2.02	0.63	0.001*	0.001*
e_{ais} (cm) Frontal	2.22	1.31	0.64	0.32
e_{ais} (cm) Final	4.68	2.88	1.34	0.40
T^0 ($^\circ\text{C}$)	148.7	148.5	154.3	187.2
Vol. Lecho (cm^3)	1160 (29%)	1140 (50%)	990 (70%)	720 (73%)
Vol. Tubo (cm^3)	330 (8%)	290 (13%)	270 (19%)	240 (24%)
Vol. Ais. (cm^3)	2530 (63%)	840 (37%)	160 (11%)	30 (3%)
Vol. Total (cm^3)	4020	2270	1420	990

*El valor determinado corresponde a la cota inferior de la variable.

A los efectos de verificar la validez del modelo heterogéneo 1D, utilizado en la etapa de diseño, se lo compara mediante simulación con un modelo 2D pseudo-homogéneo. En la Figura 6.6 se muestran el perfil térmico y la composición molar de CO para el diseño del reactor obtenido considerando $T_{\text{ais}} < 50 \text{ }^\circ\text{C}$. La variación entre los valores medios radiales del modelo 2D y los predichos por el modelo 1D es mínima. Este comportamiento coincide con el análisis realizado por Kovenklioglu y DeLancey aplicado a un convertidor de SO_2 (Kovenklioglu y DeLancey, 1979). Su análisis realizado mediante variación paramétrica del número de Nusselt utilizando modelos simplificados muestra que ambos modelos 1D y 2D predicen aproximadamente el mismo valor óptimo de espesor.

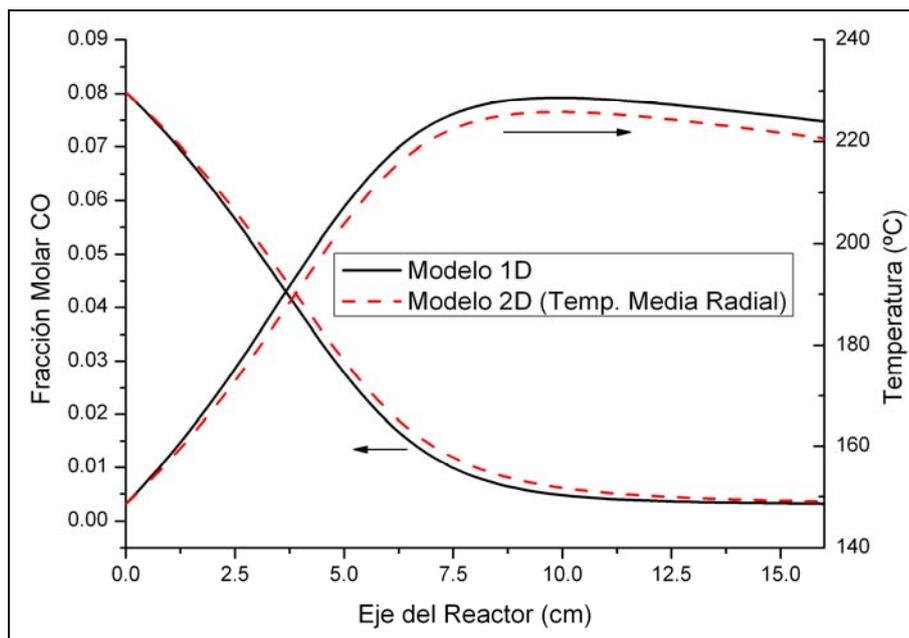


Fig. 6.6 Comparación modelos heterogéneo 1D y pseudohomogéneo 2D.

6.2.3.4 Efecto de la desactivación del catalizador

En los diseños obtenidos anteriormente no se consideró la desactivación del catalizador. El catalizador analizado presentó una disminución de actividad del 10% al cabo de 250h de operación (Choi y Stenger, 2003). La Figura 6.7 nos muestra la simulación para distintos niveles de pérdida de actividad del catalizador considerando el diseño obtenido para el reactor adiabático con una fracción de CO objetivo de 0.7%.

Los resultados muestran que al cabo de cierto tiempo el reactor no podrá cumplir con la conversión buscada, aunque operativamente el efecto de la pérdida de actividad pueda ser compensada por un aumento en la temperatura de ingreso al reactor. Esto es para un 10% de desactivación ingresando a 164.8 °C la composición de salida del monóxido es del 0.85%, sin embargo elevando la temperatura de entrada a 172 °C el sistema alcanza nuevamente el 0.7% de CO a la salida. Indudablemente alcanzado cierto nivel de desactivación la regulación de la temperatura de entrada no podrá compensar la pérdida de actividad y será necesario el reemplazo del catalizador.

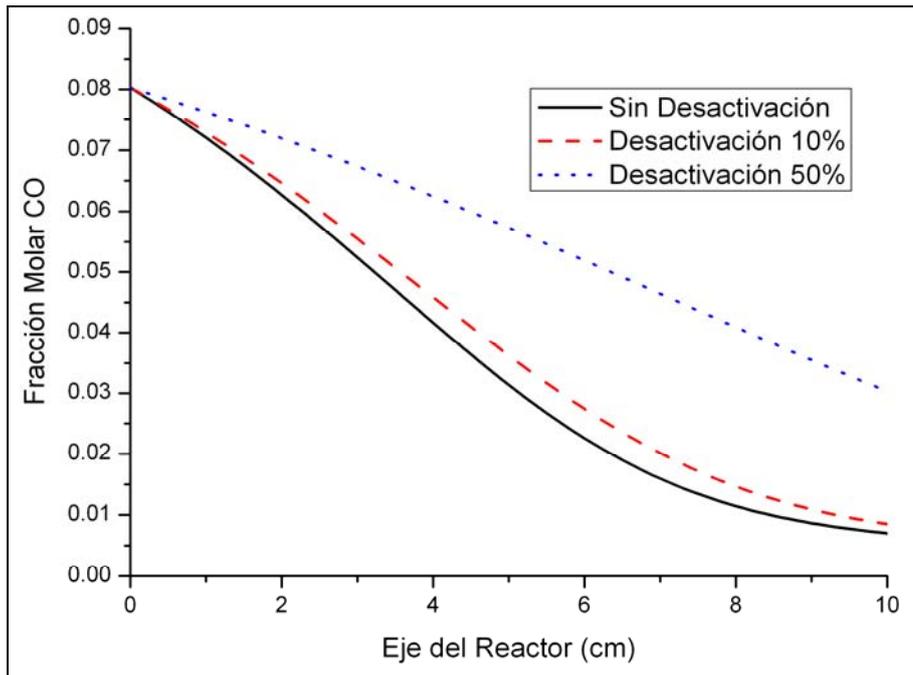


Fig. 6.7 Variación del perfil de CO para distintos niveles de desactivación del catalizador.

La Tabla 6.7 muestra los resultados obtenidos considerando la desactivación del catalizador en el diseño. Es decir, se afecta la cinética original por el porcentaje de pérdida de actividad y se resuelve el problema de optimización para alcanzar los objetivos propuestos. En este caso solo se analiza el comportamiento adiabático del reactor. Puede observarse que el aumento de volumen es inversamente proporcional a la disminución de actividad catalítica.

Tabla 6.7 Diseño considerando desactivación del catalizador.

Pérdida de actividad (%)	0	10	50
CO Salida (%)	0.70	0.70	0.70
L_t (cm)	10.00	10.00	14.84
D_t (cm)	7.39	7.79	8.46
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*
T^0 (°C)	164.80	164.93	164.73
Volumen (cm ³)	431.8	476.1	833.5

*El valor determinado corresponde a la cota inferior.

6.2.3.5 Cambio de escala de producción

La Tabla 6.8 lista los resultados obtenidos al considerar un aumento en la escala de producción del procesador. Una mayor producción de hidrógeno se relaciona

directamente con mayor generación de energía eléctrica, por lo tanto en la Tabla 6.8 se reflejan los resultados en función de los objetivos de generación de potencia.

Tabla 6.8 Diseños para diferentes objetivos energéticos (aislación lateral solamente).

Potencia (kW)	1	10	25	50
$T_{\text{ais}} (^{\circ}\text{C}) <$	60.0	60.0	60.00	60.0
Salida CO (%molar)	0.30	0.30	0.30	0.30
L_t (cm)	13.31	105.58	207.23	317.75
D_t (cm)	11.00	13.40	17.75	24.28
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.11	0.16
e_{ais} (cm)	0.37	1.65	2.10	2.32
$T^0 (^{\circ}\text{C})$	148.7	149.1	149.2	149.2
ΔP	0.04%	14.2%	27.3%	30.0%
Vol. Lecho (cm ³)	1260 (72%)	14880 (55%)	51260 (57%)	147180 (63%)
Vol. Tubo (cm ³)	310 (17%)	3240 (12%)	9270 (10%)	19990 (9%)
Vol. Aislante. (cm ³)	190 (11%)	8990 (33%)	29190 (33%)	65410 (28%)
Vol. Total (cm ³)	1770	27100	89710	232570
Vol. Lecho por kW	1260	1490	2050	2940
Vol. Total por kW	1770	2710	3590	4650

* Valor calculado en su cota inferior

Puede notarse que, salvo para el caso de 1 kW, los porcentajes relativos de los componentes se mantienen en el mismo orden para las distintas potencias consideradas; 30% de aislantes, 10% de tubo metálico y 60 % del lecho catalítico (Figura 6.8).

Es interesante notar que el modelo predice un incremento en el diámetro de la partícula cuando se aumenta la producción de hidrógeno (casos 25 y 50 kW). Debido al incremento en el flujo de la mezcla reactiva, un aumento del tamaño de partícula es necesario para mantener la caída de presión en su valor admisible a lo largo del reactor. Estos resultados reflejan que un único reactor procesando un flujo para la generación de 50 kW necesitaría un 70% más de volumen frente a la posibilidad de considerar 5 reactores operando en paralelo de 10 kW cada uno. Este comportamiento se debe a la resistencia por difusión que tiene lugar al incrementar el tamaño de partícula, disminuyendo la efectividad del catalizador como puede verse en la Figura 6.9.

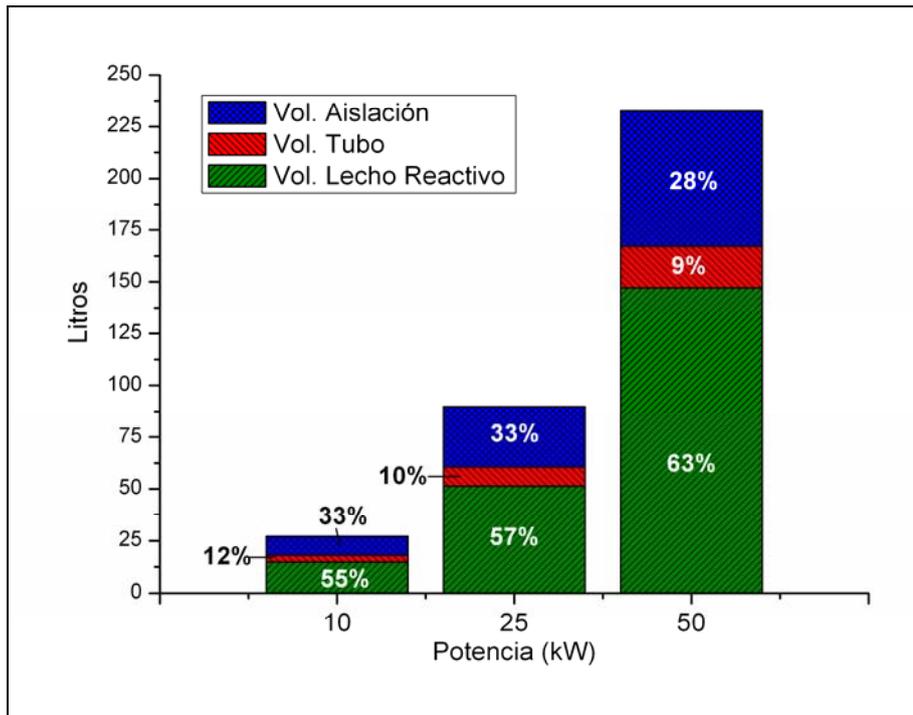


Fig. 6.8 Porcentajes relativos de los componentes del reactor.

La Figura 6.9 muestra el factor de efectividad a lo largo del eje del reactor para diferentes diseños. En la Tabla 6.7 se puede observar la pérdida de actividad debido a la resistencia por difusión reflejada en que el volumen del catalizador (Vol. Lecho) por unidad de potencia generada incrementa al aumentar el objetivo de potencia. En conclusión, es conveniente combinar reactores en paralelo utilizando diámetros de partículas más pequeños.

Para dos reactores con enfriamiento intermedio los resultados no muestran un incremento en el tamaño de partícula (Tabla 6.9). La disminución de temperatura entre las dos etapas permite alcanzar un diseño que satisface la caída de presión admisibles y la restricción de temperatura sin incrementar el diámetro de la partícula.

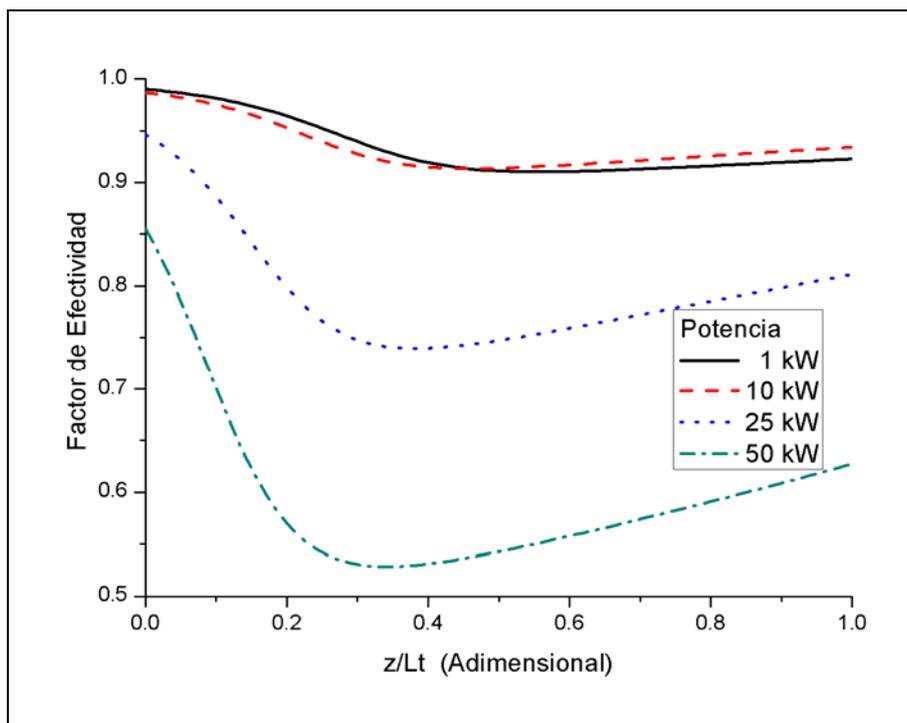


Fig. 6.9 Factor de efectividad vs. el eje del reactor.

Tabla 6.9 Diseño para dos etapas para 1 kW y 50 kW (aislaciones presentes).

Potencia (kW)	1		50	
$T_{\text{ais}} (^{\circ}\text{C}) <$	50.00		50.00	
Salida CO (%)	0.30		0.30	
Etapa	#1	#2	#1	#2
L_t (cm)	5.97	6.24	20.07	25.13
D_t (cm)	13.88	6.36	39.00	29.31
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*
e_{ais} (cm) Lateral	0.58	1.24	2.26	2.14
e_{ais} (cm) Frente	2.27	2.58	3.25	4.37
e_{ais} (cm) Final	5.35	2.46	7.18	4.47
$T^0 (^{\circ}\text{C})$	148.00	164.80	164.63	195.74
Vol. Lecho (cm^3)	900 (31%)	200 (23%)	23970 (47%)	16950 (50%)
Vol. Tubo (cm^3)	190 (7%)	60 (7%)	3150 (6%)	2390 (7%)
Vol. Aisl. (cm^3)	1790 (62%)	590 (69%)	68110 (46%)	14420 (43%)
Vol. por etapa (cm^3)	2880 (77%)	850 (23%)	47330 (60%)	33760 (40%)
Vol. Total #1+ #2	3730 cm^3		84510 cm^3	

Continuando con el análisis de los resultados obtenidos en la Tabla 6.8 puede observarse que la cantidad de catalizador por unidad de potencia es mayor para el

reactor de 10 kW que para el de 1 kW. Este comportamiento no puede explicarse por cuestiones de actividad del catalizador porque como puede verse en la Figura 6.9 los factores de efectividad son similares en ambos reactores. Tampoco puede deberse a la influencia de la temperatura sobre la cinética dado que si se analiza el perfil de temperaturas puede observarse que la temperatura media del reactor de 10 kW es superior al de 1 kW (Figura 6.10). El cálculo de la temperatura media volumétrica arroja los valores de 210 °C para 1 kW y 213 °C para 10 kW. Las temperaturas de entrada y salida son similares, así como las pérdidas de energía por unidad de potencia generada (15.6 W y 14.8 W). Sin embargo la velocidad de reacción es menor en el lecho de 10 kW, como puede observarse en la Figura 6.10, y esta disminución se debe al efecto de la presión sobre la cinética. La caída porcentual de presión es del 14% para el diseño de 10 kW frente a una casi nula pérdida de carga para el reactor de 1 kW (Tabla 6.8). El efecto de la presión sobre el diseño del reactor será discutido en mayor detalle en la siguiente sección.

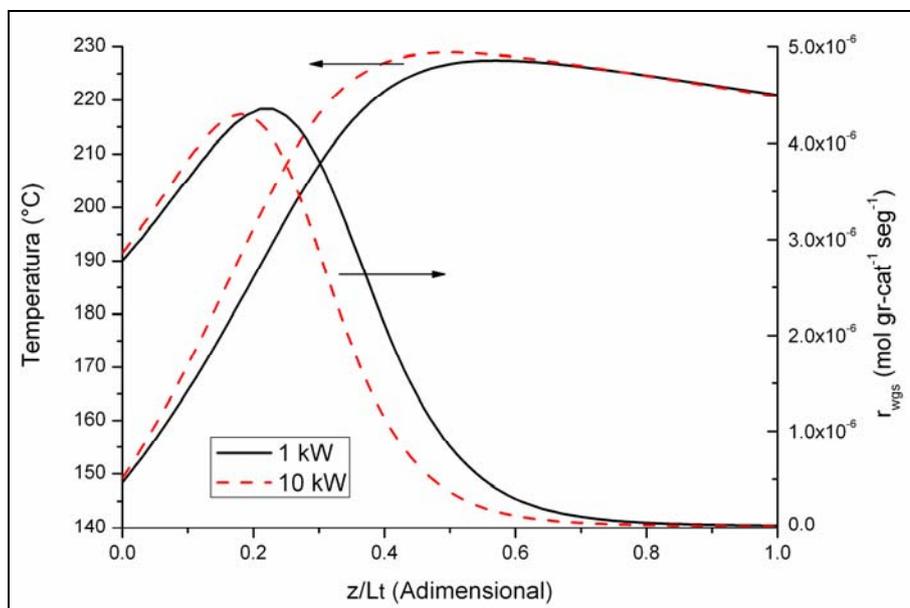


Fig. 6.10 Perfiles de temperatura y velocidad de reacción para los diseños de 1kW y 10 kW.

6.2.3.6 Efecto de la presión sobre el diseño del reactor

Los resultados previos fueron obtenidos considerando 1 atm como presión de trabajo debido a que la expresión cinética utilizada fue determinada bajo esa condición (Choi y Stenger, 2003). En esta sección se analiza el efecto de la presión sobre el diseño variando la presión de entrada al reactor (Tabla 6.10). Giunta y col. (2006) comentan que la conversión de CO se ve favorecida al aumentar la presión. Este incremento favorece la velocidad de reacción y el volumen de lecho necesario se ve disminuido significativamente. Hay que tener presente que la celda PEM suele operar en el rango de 1-5 atm, es decir que en la práctica los reactores operarán con presiones superiores a la atmosférica.

Tabla 6.10 Resultados obtenidos para diferentes valores de presión.

Potencia (kW)	1	1	1	1
T_{ais} (°C) <	50.00	50.00	50.00	50.00
CO Salida (%)	0.30	0.30	0.30	0.30
Presión de Entrada (atm)	2	3	4	5
L_t (cm)	30.65	35.49	37.6	38.41
D_t (cm)	3.61	2.38	1.85	1.54
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*
e_{ais} (cm) Lateral	2.48	2.38	2.30	2.23
e_{ais} (cm) Frente	2.09	2.03	2.00	1.97
e_{ais} (cm) Final	4.41	4.28	4.23	4.20
T^0 (°C)	148.75	148.72	148.64	148.56
Vol. Lecho (cm ³)	310 (12%)	160 (8%)	100 (6%)	70 (5%)
Vol. Tubo (cm ³)	140 (5%)	90 (4%)	70 (4%)	60 (4%)
Vol. Ais. (cm ³)	2070 (82%)	1720 (87%)	1520 (90%)	1360 (92%)
Vol. Total (cm ³)	2520	1960	1690	1480

La expresión cinética utilizada en este trabajo depende en forma cuadrática con la presión (ver ec. (6.6)). Sin embargo, los parámetros cinéticos fueron obtenidos bajo condiciones atmosféricas; por lo tanto, este comportamiento puede no ser exacto. En orden a obtener resultados más reales es necesario determinar datos cinéticos a diferentes valores de presión. Sin embargo como a condiciones de laboratorio resulta

más práctico trabajar bajo condiciones atmosféricas y considerando los posibles efectos de desactivación del catalizador realizar el diseño con una cinética a 1 atm genera un diseño que compensa esta problemática.

6.2.3.7 Efectos de cabezales y material inerte

En los casos anteriores se considera un flujo totalmente desarrollado a la entrada del reactor y los efectos de la longitud de entrada necesaria para desarrollar el flujo y el diseño del cabezal para alcanzar un flujo uniforme de gas no fueron considerados. La restricción de flujo pistón impuesta es un criterio para despreciar los efectos de dispersión axial. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el flujo que ingresa al reactor de lecho fijo se alcanza generalmente mediante un tubo de alimentación y un cabezal distribuidor. Esto toma más importancia a medida que el diámetro del reactor es relativamente mucho mayor que el tubo de entrada. Este debe ser construido de manera que el lecho fijo sea atravesado uniformemente, y el tiempo de residencia en cada camino de flujo del lecho sea el mismo.

En esta sección con el objetivo de evaluar el tamaño relativo de los componentes para alcanzar un flujo de gas uniforme a través del lecho catalítico, se modifica la función objetivo incluyendo los cabezales del reactor y una sección de entrada con partículas esféricas de material inerte. Ziolkowska y Ziolkowski (2005) consideran que una longitud de entrada dada por $Le=20 \cdot D_p$ es suficiente para estabilizar los parámetros de flujo gaseoso de forma que sean independientes a la longitud del reactor. Finalmente se considera que en la sección anterior y posterior del reactor se cuentan con cabezales semiesféricos que cumplen la función de distribuir y coleccionar el flujo (ver Figura 4.8). El volumen total del sistema (V_T) se obtiene computando el volumen correspondiente al lecho del reactor (V_{rx}), al material aislante (V_{ais}) y el correspondiente a los cabezales de distribución de gas (V_{cab}) y al material inerte (V_{Le}). Se considera un espesor de aislación constante tanto para la sección lateral como para la sección de entrada y salida, de esta manera las nuevas contribuciones quedan determinadas por:

$$V_{cab} = \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_{ais}}{2} \right)^3 \right) \quad (6.9)$$

$$V_{Le} = 20D_p \frac{(D_t + 2e_{ais})^2}{4} \pi \quad (6.10)$$

Tabla 6.11 Diseño del reactor considerando cabezales.

Potencia (kW)	1	10	25	50
T _{ais} (°C) <	60	60	60	60
CO Salida (%)	0.03	0.03	0.03	0.03
D _p (cm)	0.05	0.05	0.11	0.16
D _t (cm)	8.15	12.83	17.34	24.43
L _t (cm)	20.27	112.75	214.30	314.55
e _{ais} (cm)	0.95	1.69	2.12	2.30
T ⁰ (°C)	148.70	149.15	149.23	149.20
ΔP	0.2%	18%	29%	30%
Lecho Reactivo (cm ³)	1059 (38%)	14567 (48%)	50586 (52%)	148893 (59%)
Vol. Tubo (cm ³)	299 (11%)	3250 (11%)	9306 (10%)	200076 (8%)
Vol. Aislación (cm ³)	618 (22%)	9478 (31%)	29888 (31%)	64971 (26%)
Vol. Cabezales (cm ³)	724 (26%)	2833 (9%)	6451 (7%)	15042 (6%)
Vol. Inerte (cm ³)	97 (3%)	242 (1%)	896 (1%)	2302 (1%)
Volumen Total (cm ³)	2797	30370	97126	251284
Vol. Lecho por kW	1059	1457	2023	2978
Vol. Aisl. por kW	618	948	1196	1299
Vol. Total por kW	2797	3037	3885	5025

Los resultados obtenidos para distintos objetivos de potencia se muestran en la Tabla 6.11. La incorporación de mayor detalle constructivo en el diseño del reactor modifica los diseños obtenidos, destacando que no solo los aspectos de cinética catalítica son relevantes a la hora de obtener diseños compactos.

En la Tabla 6.11 puede observarse que los espesores de aislación aumentan al incrementarse el objetivo de potencia del sistema. La Figura 6.11 nos muestra los perfiles térmicos de cada uno de los reactores, donde se observa un aumento de la temperatura a medida que se incrementa la potencia, originando mayor espesor de aislación.

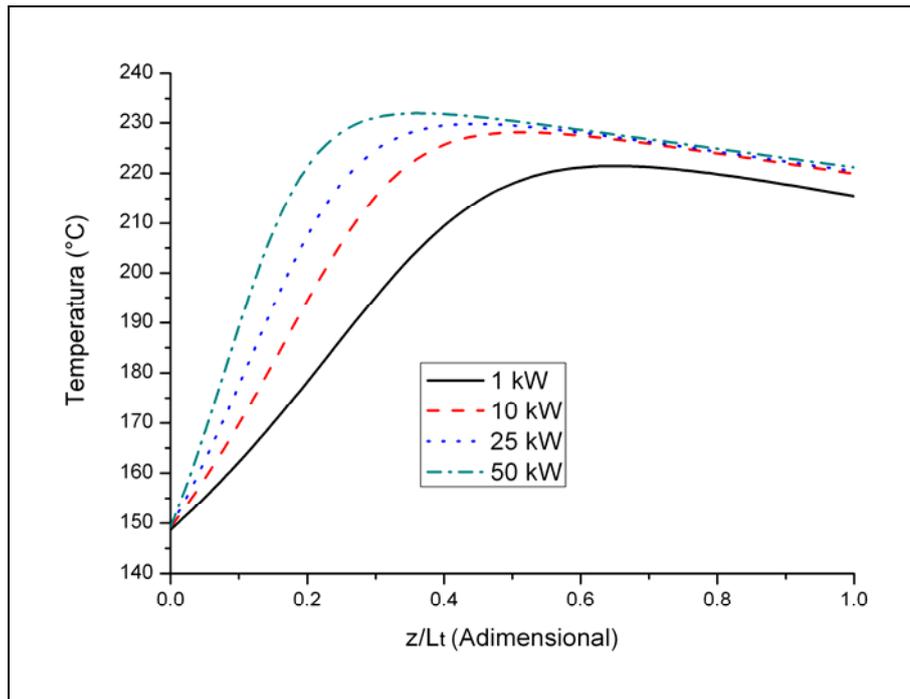


Fig. 6.11 Perfiles de temperatura para los diferentes objetivos de potencia.

De estos resultados y de los obtenidos en la Tabla 6.8 se puede concluir que debido a los aspectos geométricos y a la contribución de los distintos elementos del reactor, para sistemas del orden 50-60 kW como los necesarios para automóviles, el diseño se ve favorecido utilizando sistemas multitubos. Es decir dado que la densidad energética es menor para diseños de 1 kW o 10 kW, un arreglo de estos reactores en paralelo disminuye considerablemente el volumen total. Sin embargo, en la determinación del espesor de aislación se consideró una temperatura ambiente constante, indudablemente que un sistema conformado por reactores en paralelo modificaría esta hipótesis. Además en una disposición en paralelo debe existir un distribuidor a los distintos tubos y un espacio de separación entre tubos ocupando mayor espacio.

A continuación se presentará el análisis del reactor de oxidación preferencial de monóxido de carbono considerado como etapa final del tren de purificación del proceso.

6.3 Oxidación Preferencial de Monóxido de Carbono (Co-PrOx)

La oxidación de monóxido de carbono para obtener dióxido de carbono en una corriente rica en hidrógeno fue investigada por primera vez en la industria del amoníaco en los años 60. Como resultado de estos primeros trabajos se obtuvo un catalizador altamente activo y selectivo a base de platino denominado Selectoxo (Hulteberg y col., 2005). Las reacciones principales son la oxidación de monóxido de carbono (6.11) y la oxidación de hidrógeno (6.12).



Algunos autores encuentran que, dependiendo de las condiciones operativas y el catalizador empleado, también pueden ocurrir, aunque en menor magnitud, la reacción inversa a la *water-gas-shift* (6.1) (Choi y Stenger, 2004) y la reacción de metanación (Echigo y Tabata, 2004) (6.13) :



Consumos excesivos de H_2 son indeseables ya que disminuye la eficiencia del sistema y complica el control de la temperatura por lo cual el catalizador debe favorecer fuertemente la reacción (6.11) sobre la (6.12) (Korotkikh y Farrauto, 2000). Idealmente el catalizador debería oxidar cerca del 1% (10 000 PPMv) de CO a menos de 5 PPMv sin consumir parte del 30-70% de H_2 presente. Por ejemplo, con una relación $\text{O}_2/\text{CO}=2$ y empleando un catalizador de Pt/alúmina se obtiene a la salida del reactor una concentración de CO de 100 PPMv, sin embargo con el mismo catalizador y usando una relación $\text{O}_2/\text{CO}=3$ la remoción del CO es completa en una mezcla conteniendo 1% de CO. Pero el exceso de O_2 consume también al H_2 disminuyendo así la eficiencia del sistema. Además, si se agrega un gran exceso de aire, el control de la temperatura se torna difícil debido a la exotermia de la reacción (Echigo y Tabata, 2003). Por esta razón es necesario disponer de un catalizador altamente selectivo que permita trabajar con cantidades de O_2 cercanas a las estequiométricas.

Por consiguiente, la elección de un catalizador altamente selectivo, el diseño del reactor y la definición de las condiciones operativas son los aspectos críticos a abordar. Definido el catalizador a usar, la temperatura, la relación O_2/CO , el tipo de operación del reactor y la cantidad de etapas a utilizar son las variables claves en este proceso.

Varios catalizadores se han propuesto para llevar a cabo la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono, la mayoría de ellos basados en metales nobles. Diferentes investigadores informan el uso de catalizadores soportados a base de: iridio (Ir) (Hulteberg y col., 2005), paladio (Pd) (Hulteberg y col., 2005), platino (Pt) (Schubert y col., 1999; Korotkikh y Farrauto, 2000; Choi y Stenger, 2004; Bissett y Oh, 2005; Hulteberg y col., 2005), oro (Au) (Kahlich y col., 1999; Schubert y col., 1999), rodio (Rh) (Hulteberg y col., 2005), rutenio (Ru) (Oh y Sinkevitch, 1993; Echigo y col., 2003; Hulteberg y col., 2005) y aleaciones de Pt (Hulteberg y col., 2005).

Con el objetivo de disminuir el costo y mejorar la selectividad trabajos recientes han considerado la utilización de metales no nobles. Sedmak y col. (2003) desarrollaron un catalizador nanoestructurado no estequiométrico a base de $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y}$. Zhou y col. (2005) investigan las propiedades catalíticas de Ni, Co y Co-Ni soportado sobre carbón activado. Mariño y col. han encontrado que el sistema catalítico $CuO-CeO_2$ es muy activo y selectivo para la oxidación de CO en presencia de grandes cantidades de H_2 (Mariño y col., 2004; Mariño y col., 2005). Dichos metales han demostrado tener una alta actividad para la oxidación de CO en una corriente rica en H_2 .

Los catalizadores basados en Pt (sobre alúmina o sílice) son los mayormente utilizados e investigados como catalizadores convencionales en la oxidación preferencial de CO. Si bien la velocidad de oxidación del H_2 es varios órdenes de magnitud mayor que la del CO sobre una superficie de Pt y la concentración de aquél en la corriente gaseosa que ingresa a la unidad de CO-PrOx es dos órdenes de magnitud mayor que la del CO, la oxidación preferencial de éste es posible debido a los valores relativos de los calores de

adsorción de las sustancias involucradas sobre una superficie de Pt, tal como se muestra en la Tabla 6.12 (Toyoshima y Somorjai, 1979).

Tabla 6.12 Calores de adsorción sobre platino.

Sustancia	Calor de adsorción (kJ mol ⁻¹)
H ₂	77
CO	126
O ₂	230

Prácticamente los análisis presentados en la literatura coinciden en que, a bajas temperaturas la superficie del catalizador es cubierta con CO adsorbido, que a medida que la temperatura aumenta la fracción de la superficie cubierta con CO disminuye y se generan sitios libres para la adsorción de O₂ y entonces la reacción (6.11) ocurre entre el CO y el oxígeno adsorbidos para dar CO₂. Por encima de cierta temperatura, la fracción de superficie cubierta por CO disminuye más aún y el H₂ comienza a quimisorberse y a reaccionar con el oxígeno adsorbido para formar agua (reacción (6.12)). Por lo tanto, un hecho común a todos estos sistemas catalíticos es que existe un rango (ventana) de temperaturas de operación, tal que se opere a una temperatura lo suficientemente alta para que la velocidad de la reacción (6.11) sea elevada y minimizar así el tamaño del reactor y lo suficientemente baja a la vez para evitar la oxidación del H₂. El rango de temperatura en el cual actividad y selectividad se satisfacen es tan estrecho que el catalizador no puede permitir pequeñas perturbaciones del sistema. Es decir, los tipos mencionados anteriormente no pueden ser usados sin un preciso y complejo control de temperatura (Lee y col., 2002).

Las reacciones no deseadas tienen mayor importancia al operar a mayores temperaturas donde la inversa de la WGS tiene lugar consumiendo H₂ al igual que las reacciones de metanación.

Zalc y Löffler (2002) señalan que la cinética de la reacción revela que el control de la temperatura del reactor es crucial debido precisamente al rango estrecho de temperaturas en el cual puede trabajar para mantener una selectividad elevada de la reacción deseada (6.11). Así, un reactor adiabático en una sola etapa tendría una pobre

performance. Un diseño óptimo de reactor debe contemplar un efectivo control de la temperatura para lo cual propone las siguientes alternativas: soportar el catalizador en un intercambiador de calor, o utilizar inyección de agua o aire entre etapas. Mediante simulación de un reactor de lecho fijo no isotérmico estiman que se necesitan aproximadamente 5 kg de un catalizador de 0.5% de Pt sobre γ -alúmina para reducir 1% molar de CO a menos de 50 PPMv, siendo el volumen de este lecho catalítico de aproximadamente 3.5 litros. El caudal considerado corresponde a un sistema que genera 50 kW.

Lee y col. (2002), desarrollan un reactor PrOx para una PEMFC de 10 kW utilizando un catalizador de Pt-Ru/ Al_2O_3 . Para minimizar la caída de presión y evitar puntos calientes en el lecho, basan su diseño en reactores adiabáticos de forma multi-tubular en dos etapas con enfriamiento intermedio. Reportan un volumen total del sistema cercano a los 6280 cm^3 donde 1200 cm^3 representan el lecho catalítico.

Dudfield y col. (Dudfield y col., 2000a; Dudfield y col., 2000b; Dudfield y col., 2001) han diseñado, construido y evaluado un reactor PrOx en forma compacta para aplicaciones móviles de PEMFC considerando una composición de gas a tratar proveniente de un procesador de metanol. Después de un barrido con diferentes catalizadores eligieron uno a base de Pt-Ru por mostrar mayor selectividad y conversión en el rango de temperatura estudiado (Dudfield y col., 2001). El diseño se basa en soportar el catalizador de Pt/Ru sobre la superficie de un intercambiador de calor de tipo aleteado utilizando aceite como refrigerante. El reactor consta de dos etapas ocupando un volumen de 500 cm^3 cada uno, logrando disminuir la concentración inicial de 0.5% de CO a menos de 20 PPMv operando a una temperatura promedio de 160 °C y considerando un caudal de gas equivalente a una potencia eléctrica de 5 kW para una celda PEMFC. La operación de los reactores con una composición fija de CO al ingreso en 7000 PPMv y para un flujo de combustible de PEMFC equivalente a 3.75-7.5 kW confirmó que el uso de una única unidad de 500 cm^3 es insuficiente en reducir la

concentración de salida a 20 PPMv. Operando dos reactores de 500 cm³ en serie, es decir un volumen de 1000 cm³ total, es factible alcanzar concentraciones finales de 10 PPMv. La combinación dada al incrementar el tiempo de residencia y optimizar la inyección de aire en cada etapa facilita alcanzar una concentración de salida de CO de 10 PPMv para un flujo equivalente de 7.5 kW de PEMFC.

Tabla 6.13 Expresiones cinéticas para la oxidación de CO.

Referencia	Catalizador	Temp.	r_{CO} (mol gr-cat ⁻¹ s ⁻¹)
Amphlett y col. (1996)	Pt/Al ₂ O ₃		$r_{CO} = 2.2600 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{8314}{RT_g}\right) C_{CO}$
Kahlich y col. (1997)	Pt/Al ₂ O ₃	150-250 °C	$r_{CO} = k_1 P_{CO}^{0.42} \left(\frac{2P_{O_2}}{P_{CO}}\right)^{0.82}$
Kim y Lim (2002)	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ 1%w Pt	150-350 °C	$r_{CO} = 1.3707 \times 10^3 \exp\left(-\frac{78000}{R_g T}\right) P_{CO}^{-0.51} P_{O_2}^{0.76}$
Venderbosch y col. (1998)	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ 0.5%w Pt	177-252 °C	$r_{CO} = \frac{1}{\rho_{cat}} \frac{4.2670 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{75410}{R_g T}\right) C_{CO} C_{O_2}}{\left(1 + 4.3060 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{3127}{R_g T}\right) C_{CO}\right)^2}$
Sedmak y col. (2003)	Cu _{0.1} Cu _{0.9} O _{2-y}	45-155 °C	$r_{CO} = \frac{1.4591 \times 10^5 \exp\left(-\frac{57200}{R_g T}\right) 2.3963 \times 10^3 \exp\left(-\frac{60200}{R_g T}\right) P_{CO} P_{O_2}^{0.2}}{0.5 \times 1.4591 \times 10^5 \exp\left(-\frac{57200}{R_g T}\right) P_{CO} + 2.3963 \times 10^3 \exp\left(-\frac{60200}{R_g T}\right) P_{O_2}^{0.2}}$

Basados en el mismo concepto, Dubiel y col. (2000a), desarrollan un reactor para procesar una corriente correspondiente a 20 kW, donde cada reactor ocupa 2000 cm³ y pesa 2.5 kg. Cada unidad tiene disponible aproximadamente 1000 cm³ para la reacción con oxígeno y 1000 cm³ para mantener la temperatura mediante la recirculación de un fluido de enfriamiento (aceite).

Otros estudios analizan la reacción en reactores no convencionales como reactores monolíticos (Bissett y Oh, 2005) y microreactores (Ouyang y col., 2005).

6.3.1 Aspectos cinéticos

Para catalizadores basados en metales preciosos, diferentes expresiones cinéticas pueden encontrarse en la literatura (Amphlett y col., 1996; Kahlich y col., 1997; Venderbosch y col., 1998; Kim y Lim, 2002). Sedmak y col. (2003) determinan la expresión cinética para un catalizador a base cerio y cobre. Las expresiones se encuentran resumidas en la Tabla 6.13.

A pesar de la gran cantidad de trabajos que sugieren expresiones cinéticas para la oxidación de monóxido, pocos de ellos consideran la oxidación de hidrógeno simultáneamente.

Choi y Stenger (2004) derivan las expresiones cinéticas en forma conjunta para las oxidaciones de CO e H₂ considerando además la reacción *water-gas-shift*. Dichas expresiones se detallan a continuación y fueron obtenidas para un catalizador de Pt-Fe/Al₂O₃.

$$r_{\text{CO}} = 0.098000 \exp\left(-\frac{33092}{R_g T}\right) P_{\text{CO}}^{-0.1} P_{\text{O}_2}^{0.5} \quad (6.14)$$

$$r_{\text{H}_2} = 0.005703 \exp\left(-\frac{18742}{R_g T}\right) P_{\text{O}_2}^{0.5} \quad (6.15)$$

$$r_{\text{WGS}} = 1.222778 \exp\left(-\frac{34104}{R_g T}\right) \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (6.16)$$

Donde K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción *water-gas-shift* (ver ec. (6.7)).

Bisset y col. (2005) determinan la cinética superficial para las oxidaciones conjuntas de H₂ y CO considerando un catalizador 0.5%w de Pt/Al₂O₃ dentro del rango de temperaturas de 80-200 °C.

$$r_{\text{CO}} = \frac{2 \times 8.90 \times 10^6 \exp\left(-\frac{10700}{R_g T}\right) \sqrt{\frac{P}{1.7}} y_{\text{O}_2}}{\sqrt{y_{\text{H}_2}} + 3.62 \exp\left(\frac{1250}{R_g T}\right) \sqrt{y_{\text{CO}}}} \quad (6.17)$$

$$r_{H_2} = \frac{\sqrt{y_{H_2}}}{3.62 \exp\left(\frac{1250}{R_g T}\right) \sqrt{y_{CO}}} r_{CO} \quad (6.18)$$

Si se grafica la velocidad de oxidación de monóxido evaluada a condiciones fijas de presiones parciales de CO y O₂ se puede observar que algunas expresiones predicen mayores valores dependiendo de la temperatura de trabajo (Figura 6.12). Este comportamiento sugiere la posibilidad de trabajar con distintos catalizadores en una misma unidad distribuyéndolos de manera de obtener un diseño óptimo.

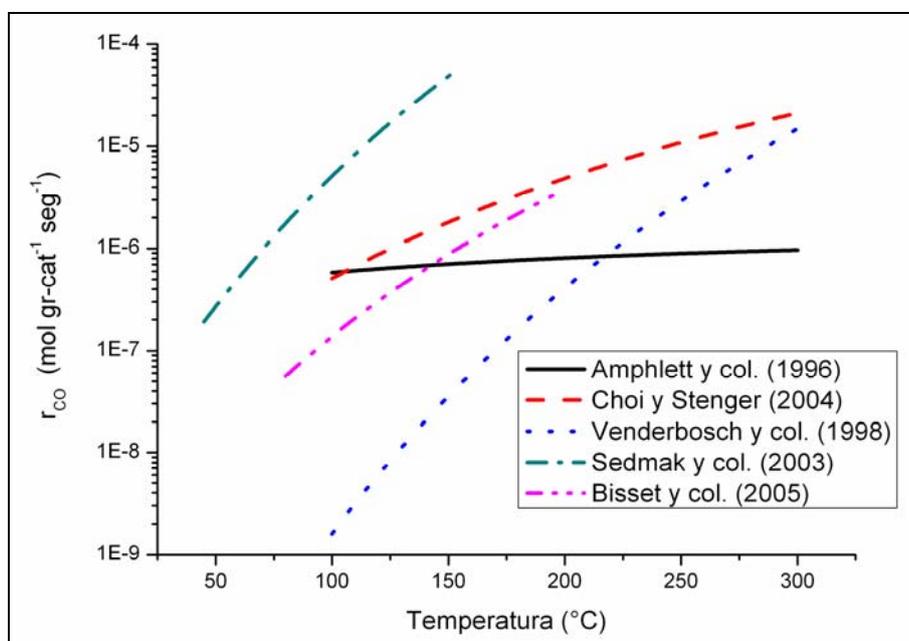


Fig. 6.12 r_{CO} vs T para 1% CO con O₂=2 CO.

En este trabajo se utilizan las expresiones cinéticas derivadas por Choi y Stenger (2004). Si se analiza la expresión original de la cinética se puede observar que la velocidad tiende a infinito a medida que las presiones parciales se acercan a cero. Dicho comportamiento ocasiona problemas de convergencia numérica y además representa un comportamiento límite no real dado que una concentración nula indicaría una velocidad de reacción de valor infinito.

Debido a que las presiones parciales de los compuestos reactivos (O_2 y CO) en los casos bajo estudio alcanzan valores del orden de 1×10^{-6} es necesario modificar las expresiones originales corrigiendo el comportamiento límite para que no introduzcan problemas de convergencia numérica. Las expresiones corregidas son:

$$r_{CO} = 0.098000 \exp\left(-\frac{33092}{R_g T}\right) \left((P_{O_2} + \epsilon)^{0.5} - \epsilon^{0.5} \right) \left(\frac{P_{CO}}{\epsilon + P_{CO}^{1.1}} \right) \quad (6.19)$$

$$r_{H_2} = 0.005703 \exp\left(-\frac{18742}{R_g T}\right) \left((P_{O_2} + \epsilon)^{0.5} - \epsilon^{0.5} \right) \quad (6.20)$$

Mediante la incorporación de una constante (ϵ) se corrige el comportamiento de la cinética de manera que la velocidad de reacción tienda a cero cuando las concentraciones de los reactivos tienden a cero. Por otra parte la incorporación de esta constante no modifica significativamente los valores a concentraciones mayores. En la Figura 6.13 se visualiza el comportamiento de la expresión cinética en su versión original comparada con la expresión modificada para dos valores de ϵ (1×10^{-5} y 1×10^{-6}). Se puede concluir que con un valor de 1×10^{-6} no se comete error apreciable.

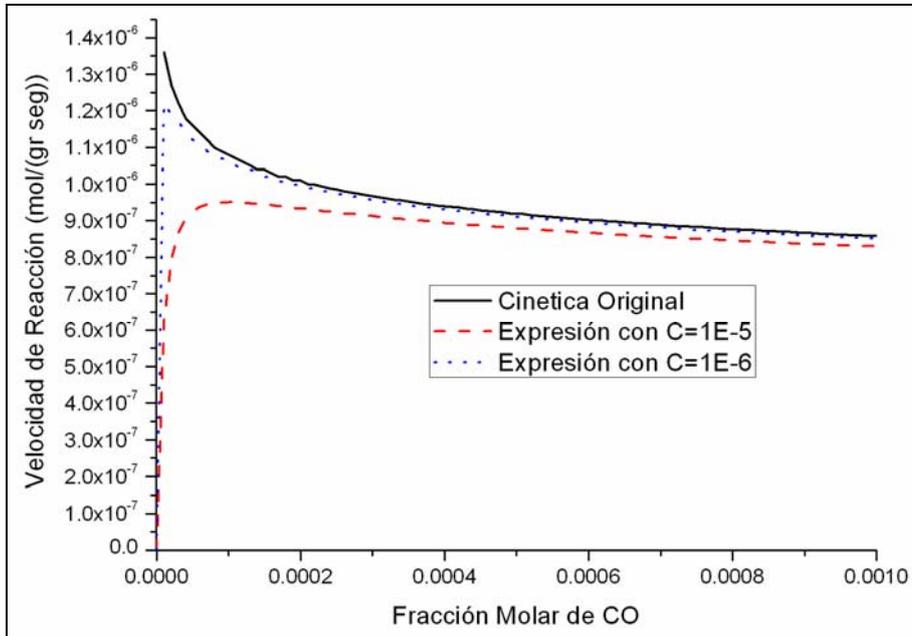


Fig. 6.13 Comparación de las expresiones cinéticas para distintos valores de ϵ .

6.3.2 Modelo del reactor para la etapa de diseño

Para el diseño del reactor se utiliza el modelo heterogéneo unidimensional considerando solamente los gradientes de masa y energía extra-partícula (ver Sección 4.2.3.4). Considerando que el catalizador utilizado es de tipo “cáscara de huevo” (*egg-shell*)” donde el volumen activo se encuentra en las proximidades de la superficie de la partícula los efectos difusivos pueden ser despreciados y no considerar los gradientes intra-partícula.

Tabla 6.14 Datos del catalizador utilizados en el reactor CO-PrOx.

Densidad del catalizador (ρ_p)	1.24 gr cm ⁻³
Porosidad (ε_p)	0.46
Radio Medio Equivalente de Poro (\bar{r}_p)	5.0e-7 cm
Tortuosidad (τ)	3
Conductividad Efectiva (λ_{eff})	4.184e-4 W cm ⁻¹ °C ⁻¹

Para el análisis del diseño del reactor se consideran diferentes objetivos de potencia de diseño para diferentes condiciones de entrada de CO al reactor. Por otra parte se considerarán también diferentes alternativas como ser; un único reactor adiabático, dos o más reactores con enfriamiento intermedio.

6.3.2.1 Formulación del problema de optimización

Manteniendo la estructura del planteamiento analizado en los casos anteriores se formula el problema de optimización con el objetivo de obtener valores para las variables operativas y de diseño que minimicen el volumen del sistema.

A diferencia del reactor de WGS las cotas en la restricción de la temperatura del catalizador vienen dadas de manera de forzar que el reactor opere dentro de la ventana de temperatura que mantiene una selectividad adecuada. Si la temperatura alcanzara valores mayores en la cinética tendría preponderancia la reacción inversa de la WGS generando CO en lugar de consumirlo (Choi y Stenger, 2004).

Función Objetivo a Minimizar

V_T

VARIABLES DE DECISIÓN	$T^0, L_t, D_t, D_p, e_{ais}$
Ecuaciones del modelo	$F(z, x(z), \dot{x}(z), y(z), u(z), p) = 0$
Restricciones de trayectoria	
Temperatura del catalizador	$175\text{ °C} \leq T_s^S \leq 250\text{ °C}$
Temperatura exterior del aislante	$T_{ais} \leq 60\text{ °C}$
Restricciones de punto interior	
Condiciones flujo pistón	$L_t/D_p > 50$ $D_t/D_p > 10$
Restricciones de punto final	
Caída de Presión Admisible	$(P^0 - P^S) / P^0 \leq 0.3$
Fracción molar CO	$y_{co} \leq 1 \times 10^{-5}$ (10 PPMv)

6.3.3 Resultados y discusión

El reactor CO-PrOx fue optimizado considerando las condiciones más probables para la reacción en un procesador de etanol de pequeña escala. Los valores de flujos molares correspondientes a la salida de la etapa WGS para esta condición fueron obtenidos de los resultados de las secciones previas.

Tabla 6.15 Condiciones de diseño para el reactor CO-PrOx.

	Diseño 1%		Diseño 0.7%		Diseño 0.3%	
	Flujo Molar (mol h ⁻¹)	Fracción Molar	Flujo Molar (mol h ⁻¹)	Fracción Molar	Flujo Molar (mol h ⁻¹)	Fracción Molar
CH ₄	4.67	0.0563	4.67	0.0563	4.67	0.0563
H ₂	41.97	0.5057	42.22	0.5087	42.55	0.5127
CO	0.83	0.0100	0.58	0.0070	0.25	0.0030
H ₂ O	20.59	0.2481	20.34	0.2451	20.01	0.2411
CO ₂	14.94	0.1800	15.19	0.1830	15.52	0.1870

Además de la corriente de proceso, el reactor es alimentado con un pequeño flujo de oxígeno. Los resultados obtenidos en este trabajo consideran una relación de flujos O₂/CO de 2 al ingreso del reactor. Los caudales molares y composiciones de entrada al

reactor CO-PrOx por unidad de potencia generada en la celda, utilizadas en el presente análisis, se muestran en la Tabla 6.15. Se consideran valores de entrada de monóxido de carbono en concentraciones de 1%, 0.7% y 0.3%.

6.3.3.1 Diseño para 0.3% CO

En primer lugar se considerará la operación del reactor en una sola etapa. Se plantean cuatro objetivos de diseño considerando distintos niveles de potencia a generar por la celda. En este caso el diseño se basa en un ingreso 0.3% de monóxido. Se considerará en primer lugar el reactor adiabático incorporando luego la aislación lateral y en un tercer escenario la presencia de cabezales y material inerte.

En la Tabla 6.16 se muestran los resultados obtenidos considerando el reactor adiabático.

Tabla 6.16 Diseño reactor CO-PrOx para 0.3% molar de CO al ingreso.

Potencia (kW)	1	10	25	50
L_t (cm)	2.50	2.50	2.50	2.50
D_t (cm)	2.96	9.42	14.88	21.04
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*
T^0 (°C)	205.2	205.2	205.2	205.2
Vol. Lecho (cm ³)	17	174	435	869
V. Lecho por kW (cm ³ kW ⁻¹)	17	17	17	17

*El valor determinado corresponde a la cota inferior de la variable.

Los resultados muestran que el volumen por kW es constante en 17 cm³. La geometría del reactor tiende a ser de tipo “disco”, donde la longitud determinada queda fijada por la restricción de flujo pistón ($L_t/D_p > 50$). Estos resultados muestran una relación D_t/L_t demasiado alta y que se incrementa con el aumento del caudal a procesar. Al considerar el caso con aislación lateral (Tabla 6.17) se observa que se mantiene esta tendencia si bien la longitud determinada es levemente superior.

En la Tabla 6.17 se muestran los resultados obtenidos al considerar el efecto de la aislación. Solamente es analizado el caso de aislación lateral. Es de notar que a medida que se incrementa la potencia deseada, el volumen de lecho (catalizador) por kW

permanece constante; mientras que la contribución del material aislante disminuye pasando de un 82% para 1 kW a un 40% para 50 kW. Este último efecto logra disminuir el volumen total por kW de 148 a 34 cm³.

Tabla 6.17 Diseño reactor CO-PrOx para 0.3% CO (reactor+aislante).

Potencia (kW)	1	10	25	50
L _t (cm)	3.06	3.04	3.04	3.03
D _t (cm)	2.68	8.53	13.50	19.10
D _p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*
e _{ais} (cm)	2.28	2.83	2.99	3.06
T ⁰ (°C)	207.7	205.6	205.4	205.3
Vol. Lecho (cm ³)	17 (12%)	174 (31%)	435 (42%)	869 (51%)
Vol. Tubo (cm ³)	9 (6%)	48 (9%)	94 (9%)	148 (9%)
Vol. Aisl. (cm ³)	122 (82%)	337 (60%)	510 (49%)	692 (40%)
Vol. Total (cm ³)	148	558	1039	1710
V. Lecho/kW (cm ³ kW ⁻¹)	17	17	17	17
V. Aisl./kW (cm ³ kW ⁻¹)	122	34	20	14
V. Total/kW (cm ³ kW ⁻¹)	148	56	42	34

*El valor determinado corresponde a la cota inferior de la variable.

Finalmente se obtiene el diseño considerando en la función objetivo las contribuciones de los cabezales y la longitud de entrada de inerte según el esquema de la Figura 4.8. Los resultados se muestran en la Tabla 6.18.

Como primera diferencia se observa que la relación D_t/L_t es siempre menor a uno, a diferencia de los casos anteriores. Existe también un pequeño incremento en el tamaño de catalizador al aumentar el caudal a tratar. Al igual que en el caso anterior hay una disminución de la contribución del aislante al aumentar la potencia de diseño. Sin embargo la presencia de los cabezales contribuye principalmente al volumen total con un 40%.

Aunque el volumen de catalizador por kW es constante en todos los casos (18 cm³), la contribución relativa del lecho catalítico al volumen total aumenta a medida que se incrementa el objetivo de potencia.

Tabla 6.18 Diseño considerando los cabezales y la sección de inerte.

Diseño	0.3% CO			
	1	10	25	50
Potencia (kW)				
L_t (cm)	5.69	9.58	10.22	11.67
D_t (cm)	2.05	4.93	7.56	10.04
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.06	0.08
e_{ais} (cm)	2.14	2.71	2.98	3.19
T^0 (°C)	202.4	206.5	205.9	205.4
Vol. Lecho (cm ³)	19 (4%)	183 (10%)	459 (13%)	924 (15%)
Vol. Tubo (cm ³)	12 (3%)	67 (4%)	135 (4%)	235 (4%)
Vol. Aisl. (cm ³)	181 (43%)	691 (39%)	1109 (32%)	1689 (28%)
Vol. Cabezal (cm ³)	171 (41%)	732 (41%)	1618 (46%)	2868 (47%)
Vol. Inerte (cm ³)	37 (9%)	98 (6%)	199 (6%)	413 (7%)
Vol. Total (cm ³)	420	1771	3520	6130
V. Lecho por kW (cm ³ kW ⁻¹)	19	18	18	18
V. Aisl. por kW (cm ³ kW ⁻¹)	181	69	44	34
V. Total por kW (cm ³ kW ⁻¹)	420	177	140	122

6.3.3.2 Diseño para 0.7% CO

Debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones, mantener la temperatura dentro de los límites exigidos es la principal dificultad en el diseño de este reactor. Si el nivel de CO a la entrada es del orden del 0.7%, para lograr una concentración que disminuya hasta 10 PPMv de CO en el efluente, mediante reactores adiabáticos, es necesario contar con dos unidades en serie, y un intercambiador intermedio, para enfriar la salida del primer reactor. Es decir, bajo la restricción impuesta en la trayectoria de temperatura ($175\text{ °C} \leq T_s^S \leq 250\text{ °C}$) para una condición de diseño de 0.7% CO el problema de optimización original considerando un solo lecho no es capaz de encontrar una solución factible y es necesario considerar dos reactores en serie para lograr este objetivo.

Sin embargo, si se aumenta la cota superior a 300 °C es posible alcanzar un diseño factible en una sola etapa. En la Tabla 6.19 se comparan los resultados obtenidos para una potencia de 10 kW.

Tabla 6.19 Diseño reactor CO-PrOx para 0.7% de CO al ingreso.

Potencia (kW)	10		
$T_s^{UP} <$	300 °C	250 °C	
Reactores en serie	#1	#1	#2
L_t (cm)	10.70	4.83	10.07
D_t (cm)	5.20	5.35	5.7
D_p (cm)	0.05	0.05	0.05
e_{ais} (cm)	3.48	2.10	1.65
T^0 (°C)	200.6	205.1	174.7
Vol. Lecho (cm ³)	227 (8%)	109 (10%)	256(19%)
Vol. Tubo (cm ³)	80 (3%)	38 (3%)	87 (6%)
Vol. Aisl. (cm ³)	1115 (41%)	265 (24%)	430(32%)
Vol. Cab. (cm ³)	1153 (43%)	590 (54%)	506 (37%)
Vol. Inerte (cm ³)	133 (5%)	85 (8%)	77 (6%)
Vol. Unidad (cm ³)	2709	1087 (44%)	1355 (56%)
Vol. Total (cm ³)	2709	2442	

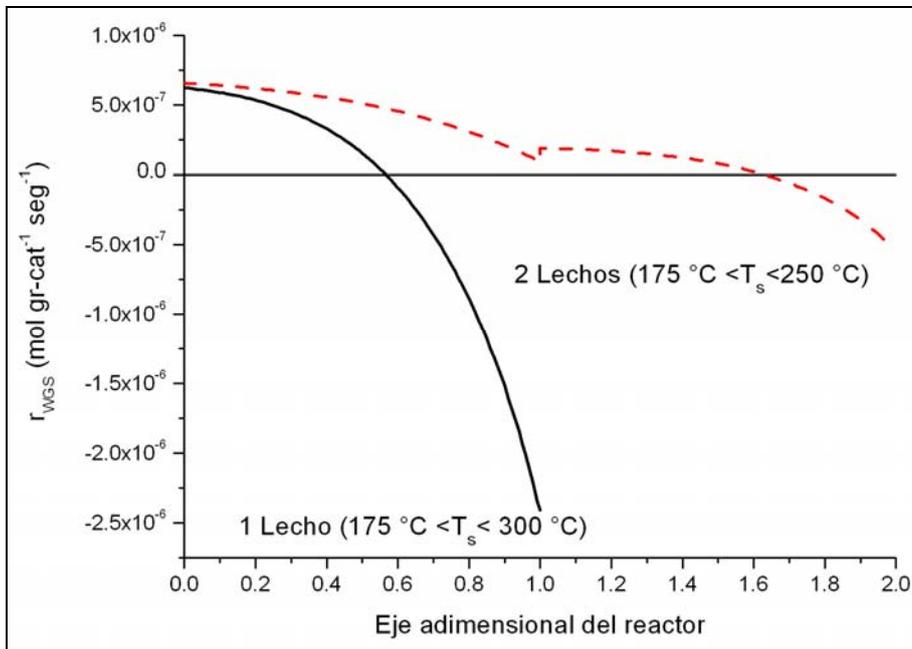


Fig. 6.14 Velocidad de Reacción (WGS) a lo largo del reactor.

Sin bien la restricción original se plantea a los efectos de mantener el reactor operando en una ventana de temperatura para lograr una adecuada selectividad según lo

mostrado por Choi y Stenger (2004), en el presente análisis la selectividad en ambos casos es prácticamente igual.

Comparando los resultados se observa que el reactor de una sola etapa presenta un 10% más de volumen. Sin embargo esta mayor contribución es debido a mayor cantidad de material aislante (mayor temperatura). Es bien notable el efecto de la temperatura sobre los aspectos cinéticos, de 227 cm³ al permitir operar hasta 300 °C se necesitan 365 cm³ (suma de las dos etapas) limitando a 250 °C.

La mayor temperatura también tiene mayor efecto sobre la velocidad de la reacción *water-gas-shift* (Figura 6.14). Debido al incremento de la temperatura se produce la inversa de la WGS originando CO en lugar de consumirlo.

6.3.3.3 Diseño para 1% CO

Por último se considera el caso de diseño para 1% CO. En este caso manteniendo la restricción original de temperatura son necesarios tres reactores en serie para alcanzar el objetivo de conversión. Los resultados se muestran en la Tabla 6.20 obtenidos considerando una potencia de 50 kW.

Tabla 6.20 Diseño reactor CO-PrOx para 1% de CO al ingreso.

Potencia (kW)	50		
Reactores en serie	#1	#2	#3
L _t (cm)	8.09	8.24	8.54
D _t (cm)	10.47	10.17	10.00
D _p (cm)	0.16	0.16	0.16
e _{ais} (cm)	3.23	3.22	3.23
T ⁰ (°C)	189.1	191.1	189.9
Vol. Lecho (cm ³)	696 (11%)	669 (11%)	671 (12%)
Vol. Tubo (cm ³)	173 (03%)	169 (03%)	171 (3%)
Vol. Aisl. (cm ³)	1223 (20%)	1216 (21%)	1251 (22%)
Vol. Cab. (cm ³)	3131 (52%)	2958 (51%)	2886 (50%)
Vol. Inerte (cm ³)	837 (14%)	806 (14%)	793 (14%)
Vol. Total (cm ³)	6060 (34%)	5818 (33%)	5772 (33%)
Vol. #1+#2+#3 (cm ³)	17649		

Se obtienen tres reactores de características geométricas similares. La contribución volumétrica de los cabezales es la más importante.

6.4 Tren de Purificación HTS + LTS + CO-PrOx

En las secciones previas se consideró en forma separada la optimización de los reactores WGS de baja temperatura y CO-PrOx. A continuación se muestran los resultados obtenidos abordando el diseño de los equipos según los requerimientos establecidos en el Capítulo 2. En cuanto a la metodología este caso corresponde al descrito detalladamente en el Capítulo 4.

En la Tabla 6.21 se resumen las condiciones de entrada al tren de reactores. El diseño del tren de reactores de purificación se basa en los valores calculados para el sistema integrado analizado en el Capítulo 2, cuya eficiencia global se estimó en 38%, estas condiciones se obtienen operando el reformador a 704 °C y R=4.

Las expresiones cinéticas corresponden a las determinadas por Keiski y col. (1992) (ec. (6.2)) para el reactor HTS utilizando un catalizador a base hierro-cromo, la cinética del reactor LTS corresponde a la dada por Choi y Stenger (2003) (ec.(6.6)) y finalmente el reactor CO-PrOx utiliza las expresiones cinéticas determinadas por Choi y Stenger (2004) para un catalizador de Pt-Fe/Al₂O₃ (ec. (6.19),(6.20) y (6.16)).

Tabla 6.21 Condiciones de entrada al sistema HTS+LTS+CO-PrOX.

Compuesto	Flujo Molar (mol h ⁻¹)	Composición (% molar)	Salida HTS (% molar)	Salida LTS (% molar)
H ₂	30.53	48.6	52.2	59.2
H ₂ O	17.61	28.0	24.4	17.4
CH ₄	1.61	2.6	2.5	2.56
CO	7.06	11.2	7.6	6.3
CO ₂	6.01	9.6	13.1	20.2

La Tabla 6.22 nos muestra los resultados obtenidos optimizando cada unidad en forma separada. Los valores de composición de entrada y salida de cada unidad se especificaron en función de los valores obtenidos para el sistema integrado analizado en el Capítulo 2, sin embargo se permitió que la temperatura de entrada sea una variable de

decisión. La única diferencia es el uso de O₂ puro en lugar de aire alimentando al reactor CO-PrOx.

Tabla 6.22 Diseño individual de los reactores del sistema HTS+LTS+CO-PrOX (10 kW).

	HTS	LTS	CO-PrOx
y _{CO} (Entrada/Salida)	0.112/0.070	0.070/0.006	0.006/1e-5
D _p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*
D _t (cm)	6.9	8.1	5.4
L _t (cm)	13.1	20.5	8.0
e _{ais} (cm)	6.0	1.8	3.0
T ⁰ (°C)	407.3	148.9	212.1
ΔP (%)	8	4	8
Lecho Reactivo (cm ³)	497 (6%)	1064 (27%)	181 (9%)
Tubo (cm ³)	152 (2%)	301 (8%)	63 (3%)
Aislación (cm ³)	3435 (40%)	1281 (33%)	694 (35%)
Cabezales (cm ³)	4121 (48%)	1100 (28%)	955 (48%)
Entrada Inerte (cm ³)	311 (4%)	129 (3%)	117 (6%)
Volumen Unidad (cm ³)	8515 (59%)	3875 (27%)	2010 (14%)
Volumen Total (cm ³)	14400		

El volumen total del tren de reactores de purificación es de 14400 cm³. El reactor HTS representa el de mayor tamaño con un 59% del volumen total. Los tamaños relativos de los componentes muestran que más del 50% del volumen corresponde a distribuidores y materiales aislantes.

Por otra parte si se plantea la función objetivo como el volumen total conformado por todas las unidades se obtiene un diseño con una reducción del 20% del volumen. El nuevo volumen es del orden de 11000 cm³. Lógicamente existe una variación en la conversión alcanzada en cada unidad, pero se mantiene la conversión total. Los resultados se reflejan en la Tabla 6.23. La contribución de cada reactor al volumen total es similar siendo del 38% (HTS), 36% (LTS) y un 26% (PrOx). Como era de esperarse disminuye la conversión en los reactores WGS y se incrementa en el PrOx.

La eficiencia global original se estimó en 38.3% (Capítulo 2). Al aplicar el diseño en forma individual se obtienen nuevas temperaturas de ingreso a los reactores que disminuyen levemente la eficiencia a 37.5%, como era predecible según lo analizado en la Sección 2.6.5 del Capítulo 2. El nuevo esquema operativo que se obtiene a partir de la optimización conjunta de los reactores, donde varían las temperaturas y las conversiones de cada reactor, reduce al 37% la eficiencia en el esquema integrado, lo cual no es significativo.

Tabla 6.23 Diseño conjunto de los reactores (10 kW).

	HTS	LTS	CO-PrOx
y_{CO} (Entrada/Salida)	0.112/0.095	0.095/0.009	0.009/1e-5
D_p (cm)	0.05*	0.05*	0.05*
D_t (cm)	5.0	9.8	7.1
L_t (cm)	6.7	11.1	8.6
e_{ais} (cm)	5.6	2.2	3.0
T^0 (°C)	427.0	148.4	163.5
ΔP (%)	8	4	8
Lecho Reactivo (cm ³)	131 (3%)	836 (20%)	342 (11%)
Tubo (cm ³)	47 (1%)	216 (5%)	103 (3%)
Aislación (cm ³)	1353 (31%)	1004 (24%)	910 (30%)
Cabezales (cm ³)	2609 (60%)	1886 (46%)	1490 (50%)
Entrada Inerte (cm ³)	229 (5%)	185 (4%)	158 (5%)
Volumen Unidad (cm ³)	4370 (38%)	4126 (36%)	3002 (26%)
Volumen Total (cm ³)	11497		

Un punto final a mencionar es el esfuerzo numérico y tiempos de calculo empleados en la resolución de lo problemas planteados. Mientras que las optimización de los diseños individuales de cada reactor no insumió más de 500 s (8 min) de tiempo de maquina, la resolución del problema global (diseño conjunto de los reactores) consumió 12049 s (3.34 hs).

6.5 Conclusiones

Los resultados del presente Capítulo muestran cómo a través de optimización basada en modelos se puede estimar el diseño de los reactores pertenecientes al tren de purificación como componente del procesador de etanol en forma compacta y eficaz, y perfeccionar las condiciones de operación. Particularmente la metodología permite evaluar las contribuciones relativas de las distintas partes del sistema así como también la performance que permite la tecnología convencional de lechos fijos.

El reactor de WGS es el componente más grande y más pesado porque la reacción es relativamente lenta comparada con las otras reacciones y se ve inhibida a temperaturas más altas debido al equilibrio termodinámico. El modelo heterogéneo permite determinar la longitud y diámetro óptimos del reactor, el diámetro óptimo de partícula de catalizador, así como la temperatura de la corriente de entrada para la operación adiabática del reactor.

El análisis de la operación adiabática del reactor LTS mostró que para altas exigencias de conversión (salida de 0.3% CO), la imposición de restricciones en el perfil de temperatura obliga a operar con dos lechos o a relajar la cota inferior de operación para trabajar con una solo unidad. La reducción del volumen catalítico al considerar dos lechos es del 37%. Cuando se cambia el objetivo de diseño para alcanzar un 1% de CO a la salida del reactor a 0.7%, el volumen extra necesario es un 30% mayor. Mientras que para alcanzar 0.3% de CO es 330% mayor. La desactivación del catalizador en el diseño genera un incremento de volumen inversamente proporcional a la disminución de actividad catalítica.

Si se analiza el diseño en forma conjunta con el material aislante (comportamiento pseudo-adiabático), se observa que un adecuado grosor del material aislante puede reducir el volumen del reactor, debido a que cierto nivel de pérdida de calor hacia el exterior favorece la conversión alcanzada por la reacción. La imposición de una temperatura de aislación relativamente alta favorece tanto termodinámicamente como cinéticamente el diseño.

En general el efecto de la disminución de efectividad del catalizador por resistencia difusivas controla la cinética del reactor de manera que en los resultados obtenidos el diámetro de pastilla alcanza el valor impuesto a la cota inferior (0.05 cm), salvo en los casos de donde la pérdida de carga es importante (mayores caudales) obligando a trabajar con mayores diámetros de partículas.

Al incorporar mayor detalle constructivo considerando cabezales, material inerte y aislaciones los volúmenes calculados cambian notablemente de acuerdo a la geometría y las descripciones más reales de los reactores. Las contribuciones relativas de los distintos elementos son diferentes dependiendo de las condiciones consideradas, bajo ciertas condiciones el volumen de aislación puede ser mucho mayor que el del lecho catalítico. Esto muestra la importancia de considerar aspectos constructivos (geometría, aislantes, cabezales y tubos) en el diseño.

El catalizador del reactor CO-PrOx es mucho mas activo mostrando tamaños menores, sin embargo la gran cantidad de calor liberada obliga contar con más de un lecho para poder mantener la temperatura en el rango deseado. Para tratar un mezcla inicial de 0.3% CO se necesitan $17 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ de lecho, mientras que este volumen aumenta a $35 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ para 0.7% y a $40 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ para un 1%. Sin embargo son necesarios dos lechos para 0.7% y tres lechos en serie para un objetivo del 1%.

Comparando los resultados con otros trabajos podemos concluir que los volúmenes estimados son semejantes a los reportados en la literatura para el reactor WGS, mientras que para el reactor PrOx son notablemente menores. Hay que tener presente que las comparaciones no se realizan bajo iguales condiciones estrictamente (nivel de CO de ingreso y conversión obtenida), y que además se basan en distintos catalizadores. Para el reactor LTS, Zalc y Löffler (2002) estiman un volumen de $226 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ operando con un perfil óptimo frente a $339 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ determinados para el caso adiabático (sección 6.2.3.1), ambos volúmenes correspondientes a 1% CO de salida. Giunta y col. (2006) para una concentración final de 0.72% CO y una presión de 5 atm el volumen del reactor LTS estimado es de $40 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$, frente a los $70 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ calculados

en la sección 6.2.3.6. Para el reactor CO-PrOx, Zalc y Löffler (2002) estiman un volumen de lecho de $70 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$. Lee y col. (2002) para reactores adiabáticos de forma multitubular en dos etapas con enfriamiento intermedio, reportan un volumen total del sistema del orden $628 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ donde solo 120 cm^3 representan el lecho catalítico. En el análisis de la sección se determina un volumen de $17 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ para el lecho reactivo más 56 cm^3 de aislante.

Finalmente al considerar el diseño en forma conjunta de todo el sistema de reactores la solución del problema de optimización obtiene además de las variables de diseño, las temperaturas y composiciones de entrada que minimizan el volumen un 20% comparado con los diseños individuales. El óptimo de un equipo aislado no es el óptimo del sistema en conjunto.

Cabe aclarar que los resultados y análisis presentados en este Capítulo se basan en reactores convencionales de lecho fijo operando en forma pseudo-adiabática. Otro tipo de operación del reactor, como ser con intercambiado de calor es beneficioso para obtener perfiles óptimos de temperatura, también agrega mayor complejidad y volumen. Por otra parte el desempeño que se pueda lograr con nuevas tecnologías como reactores monolíticos, microreactores o reactores de membrana queda fuera del alcance del presente trabajo.

CAPÍTULO 7

Conclusiones Generales y Trabajos Futuros

7.1 Conclusiones Generales

En esta Tesis se presentan resultados vinculados al análisis y diseño de un procesador de etanol para la producción de hidrógeno grado PEM. El procesador considerado consiste de un reactor de reformado con vapor de etanol seguido de un tren de reactores catalíticos para la purificación de los gases (reactores WGS y CO-PrOx).

En una primera etapa se analizó la integración energética del sistema evaluando la performance del procesador y de la celda PEMFC acoplada. A partir de la implementación del proceso en el entorno de simulación HYSYS[®], utilizando la operación LNG se definieron las corrientes frías y calientes del sistema construyendo las curvas compuestas permitiendo identificar la ubicación del punto “pinch”. El punto de mínima diferencia térmica entre corrientes se ubica a bajas temperaturas (75 °C), determinado por la demanda de refrigeración de la celda.

Construido el modelo e integrado se procedió a analizar en forma paramétrica la influencia de las principales variables operativas sobre la eficiencia del sistema. Principalmente se analizó el efecto de relación etanol-agua y la temperatura del reformador; además se analizó el efecto de las temperaturas de entrada a los reactores de purificación, la temperatura de precalentamiento del combustible al quemador y la recuperación parcial o total de trabajo en la turbina.

La eficiencia máxima determinada fue del 38% a $T_{ref}=704$ °C y $R=4$. Los resultados muestran que, desde un punto de vista termodinámico, la condición operativa del reactor de reformado que maximiza la eficiencia del sistema no coincide con el punto de mayor rendimiento de hidrógeno del reactor. Esto demuestra la importancia de un análisis integrado del proceso.

La modificación de las temperaturas de ingreso a los reactores de purificación no afecta significativamente la eficiencia del sistema, aumenta apenas un 1% al disminuir las temperaturas a 150 °C. Sin embargo el efecto de la temperatura de precalentamiento de los gases que retornan de la celda y alimentan al quemador es importante, pasando de un 30% sin precalentamiento a un 38% cuando los gases se precalientan por arriba de los 500 °C. Se determinó además los límites de un sistema auto-sustentado mostrando que existe una zona de operación donde los gases remanentes de la celda son suficientes para satisfacer la demanda energética del sistema.

Si se lo compara con otras alternativas de pequeña y mediana escala de generación eléctrica puede apreciarse la ventaja de los sistemas de celdas de combustible. Por ejemplo la eficiencia eléctrica de un sistema comercial actual basado en un ciclo "stirling" para la generación de energía eléctrica y calor es del orden del 24.5%.

En una segunda etapa, a partir de la composición de los gases de reformado que alimentan la celda y los parámetros semiempíricos tomados de la literatura se evaluaron los sobrepotenciales de activación, concentración y caída óhmica. De esta manera fue posible estimar la eficiencia neta del sistema a diferentes densidades de corriente evaluando la curva de polarización de una celda PEM Ballard Marck VI. Operando con voltajes más elevados a bajas densidades de corriente, la eficiencia neta del sistema es superior, permitiendo alcanzar eficiencias del orden del 50%. De esta manera, desde un punto de vista operativo la elección del voltaje de operación en condiciones estacionarias determina la eficiencia y el costo de inversión de la celda por potencia generada.

Posteriormente se analizó el diseño de los reactores catalíticos modelando, implementando y aplicando una metodología de diseño mediante optimización basada en modelos. El modelo heterogéneo 1D considerando gradientes intrapartícula e

intrapartícula permite determinar en el entorno de optimización el diámetro de catalizador, longitud y diámetro del reactor, así como también los espesores de materiales aislantes o refractarios presentes. Además, permite abordar la formulación del problema de optimización con una adecuada precisión y sin incrementar el número de variables. Así mismo los modelos contemplan restricciones de diseño como ser: temperaturas operativas, niveles de conversión a alcanzar y caída de presión admisible. La metodología mostró ser robusta permitiendo evaluar los diferentes reactores con distintos grados de complejidad a diversas escalas de producción.

Para el análisis del reactor de reformado se determinó en primer lugar, una expresión cinética a partir de datos experimentales provistos por el Grupo de Pilas de Combustible del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (Madrid-España). A pesar que estadísticamente los resultados no son satisfactorios, de los dos esquemas de reacción propuestos el que contempla la descarbonilación del acetaldehído presenta un mejor ajuste frente a los datos experimentales. De esta manera, el esquema de reacción para el proceso de reformado de etanol sobre el catalizador de Co/ZrO_2 considera cuatro reacciones consecutivas; la deshidrogenación del etanol a acetaldehído seguido por descomposición del acetaldehído a metano y monóxido de carbono, y las reacciones de *water-gas-shift* y el reformado de metano que controlan la distribución de productos.

A partir de la determinación de la expresión cinética se modela el reactor de reformado en forma conjunta con la cámara de gases permitiendo evaluar los tamaños relativos de las secciones presentes mostrando que el volumen ocupado por material aislante y refractario es significativo comparado con el lecho reactivo. Al considerar un reactor monotubular debido a las altas temperatura de operación, fundamentalmente de los gases de combustión, los materiales aislantes y refractarios representan la mayor parte constitutiva del sistema alcanzando el 90% del volumen total. Si se considera el

peso como función objetivo no se aprecian variaciones significativas en las variables geométricas determinadas. Al aumentar la escala de producción la relación volumen por kW disminuye pasando de 6265 cm^3 para 1 kW a $3474 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ para 50 kW.

Una geometría anular del reactor, donde los gases calientes se encuentran en el centro del sistema, permite disminuir los volúmenes del material aislante reduciendo considerablemente el tamaño final del sistema. La reducción en volumen alcanza un 40%. En ambas geometrías el volumen de catalizador por kW es del orden de 40 cm^3 bastante menor a los 140 cm^3 por kW estimado por Zalc y Löffler (2002) para un reformador de metano. Las altas temperaturas de operación son el objetivo a vencer para disminuir el tamaño y peso del equipo.

El reactor WGS, como era previsto, mostró ser el de mayor tamaño. El análisis de la operación adiabática del reactor LTS mostró que para altas exigencias de conversión (0.3% CO), la imposición de restricciones en el perfil de temperatura obliga a operar con dos lechos o a relajar la cota inferior de operación para trabajar con una solo unidad. El volumen extra necesario para alcanzar un 0.7% de CO a la salida del reactor es un 30% mayor que el diseño para un 1%, mientras que para alcanzar 0.3% de CO es 330% mayor. La reducción del volumen catalítico al considerar dos lechos es del 37%. La desactivación del catalizador en el diseño genera un incremento de volumen inversamente proporcional a la disminución de actividad catalítica.

Si se analiza el diseño en forma conjunta con el material aislante (comportamiento pseudo-adiabático), se observa que un adecuado grosor del material aislante puede reducir el volumen del reactor, debido a que cierto nivel de pérdida de calor hacia el exterior favorece la conversión alcanzada por la reacción. La imposición de una

temperatura de aislación relativamente alta favorece tanto termodinámicamente como cinéticamente el diseño.

Al incorporar mayor detalle constructivo considerando cabezales, material inerte y aislaciones los volúmenes calculados cambian notablemente de acuerdo a la geometría y las descripciones más reales de los reactores. Las contribuciones relativas de los distintos elementos son diferentes dependiendo de las condiciones consideradas, bajo ciertas condiciones el volumen de aislación puede ser mucho mayor que el del lecho catalítico. Esto muestra la importancia de considerar aspectos constructivos (geometría, aislantes, cabezales y tubos) en el diseño.

Para el reactor WGS los volúmenes estimados son semejantes a los reportados en la literatura, Zalc y Löffler (2002) estiman un volumen de $226 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ operando con un perfil óptimo de temperatura frente a $339 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ determinados para el caso adiabático (Sección 6.2.3.1), ambos volúmenes corresponden a un 1% CO de salida. Giunta y col. (2006) para una concentración final de 0.72% CO y una presión de 5 atm el volumen del reactor LTS estimado es de $40 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$, frente a los $70 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ calculados en la Sección 6.2.3.6.

El catalizador del reactor CO-PrOx es más activo alcanzando tamaños más reducidos, sin embargo la gran cantidad de calor liberada obliga a utilizar más de un lecho adiabático para poder mantener la temperatura en el rango deseado. Para tratar un mezcla inicial de 0.3% CO se necesitan $17 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ de lecho, mientras que este volumen aumenta a $35 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ para 0.7% y a $40 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ para un 1%. Sin embargo son necesario dos lechos para 0.7% y tres lechos en serie para un objetivo del 1%. Para el reactor PrOx, Zalc y Löffler (2002) estiman un volumen de lecho de $70 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$. Lee y col. (2002) para reactores adiabáticos de forma multi-tubular en dos etapas con

enfriamiento intermedio, reportan un volumen total del sistema del orden $628 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ donde solo 120 cm^3 representan el lecho catalítico. En el presente trabajo al considerar el reactor adiabático se determina un volumen de $17 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$ para el lecho reactivo más 56 cm^3 de aislante.

En general, en los tres reactores analizados, el efecto de la disminución de efectividad del catalizador por resistencias difusivas controla la cinética del reactor de manera que en los resultados obtenidos el diámetro de pastilla alcanza la cota inferior preestablecida de 0.05 cm , salvo en los casos en donde la pérdida de carga es importante (mayores caudales) obligando a trabajar con mayores diámetros de partículas.

El óptimo de un equipo aislado no es el óptimo del sistema en conjunto. La optimización del sistema de reactores de purificación en forma conjunta logró disminuir un 20% el volumen total, determinando la conversión óptima de cada etapa de manera de alcanzar la conversión total buscada.

Si consideramos un procesador de 10 kW , tendríamos 21509 cm^3 del reformador anular (65%), 4370 cm^3 reactor HTS (13%), 4126 cm^3 reactor LTS (13%), 3002 cm^3 reactor CO-PrOX (9%). Estos volúmenes corresponden a los volúmenes totales contemplando los distintos elementos como cabezales, inerte y aislaciones, bajo las condiciones operativas dadas por el sistema integrado (eficiencia del 38%). El sistema propuesto contemplaría un volumen total de $3300 \text{ cm}^3 \text{ kW}^{-1}$, o expresado como densidad energética 303 W lt^{-1} y 585 W kg^{-1} . Estos valores distan bastante del objetivo fijado por la PNGV a alcanzar en los próximos años de 800 W lt^{-1} (Krumpelt, 2002), teniendo presente además que este objetivo de densidad energética considera todo el sistema de celda de combustible (procesador+celda+equipos auxiliares). Sin embargo, basados en la tecnología convencional de reactores de lecho fijo, el procesador podría implementarse

en sistemas de generación domiciliaria o en sistemas móviles de vehículos pesados como tractores u ómnibus donde las exigencias en peso y volumen son menores.

Si bien los resultados del modelo de optimización propuesto dependerán de los catalizadores y las condiciones de entrada y salida consideradas, es de esperar que la metodología planteada y los resultados preliminares obtenidos en la presente Tesis sean una componente importante para el diseño global, optimización y control de reformadores de combustible comerciales con el objeto de generar hidrógeno para celdas de combustible.

7.2 Trabajos Futuros

Se resumen aquí los aspectos que resultarían de interés como trabajos futuros para complementar los conocimientos adquiridos durante el desarrollo de la presente Tesis:

- A partir del análisis y las conclusiones obtenidas en los Capítulos 2 y 3 de la presente tesis se abordará en el futuro la síntesis de la red de intercambiadores de calor del sistema. Un enfoque más desafiante sería ampliar los objetivos de síntesis de manera de formular el problema para obtener tanto la red de intercambiadores como los valores de las variables operativas del sistema. Es decir formular y resolver el problema considerando que las temperaturas y flujos de las corrientes no se encuentran fijas, y algunas de ellas podrían ser consideradas como corrientes frías o calientes dependiendo de los valores que tomen según el resultado del problema. Por otra parte dado que en el sistema en estudio existen etapas con cambio de fases, éstas agregan mayor complejidad y representan un desafío mayor para alcanzar la síntesis conjunta del proceso.
- Como complemento de los objetivos energéticos evaluados en el presente trabajo en un futuro trabajo sería interesante evaluar otros objetivos. Los objetivos de

síntesis a considerar son: máxima eficiencia energética, bajo impacto ambiental, mínimos costos operativos y de inversión, mínimo volumen ocupado por unidad de potencia producida (aplicaciones móviles o estacionarias de pequeña escala).

- En la actualidad existen nuevos materiales utilizados como electrólitos en las celdas PEMFC, como ser PBI (polibenzimidazole). Estos nuevos materiales permiten operar la celda a temperaturas superiores a los 100 °C y de esta manera el calor generado por la misma es de mayor calidad lo que generaría una integración energética distinta. Es de interés evaluar el rendimiento del procesador de etanol con esta nueva tecnología.
- Resultaría de sumo interés generalizar la metodología y los modelos de reactores convencionales de lecho fijo de manera de contemplar en la formulación del problema de optimización nuevas variables de diseño como ser: distribución de entradas laterales de reactivos, tamaño y forma de catalizador, distribución no uniforme de material activo dentro del catalizador. Así como también evaluar la combinación de distintos catalizadores dentro de un mismo lecho. Las características del catalizador son manipuladas para obtener un perfil de temperatura con máximo rendimiento o selectividad.
- Sería de interés extender los modelos de reactores considerando sistemas multitubulares con intercambio de calor, donde la integración térmica con las demás tareas del proceso, como ser vaporización o calentamiento de la mezcla alcohol-agua, representa una tarea compleja.
- Con el objeto de comparar los resultados obtenidos frente a nuevas tecnologías sería interesante abordar el modelado de reactores no convencionales tales como reactores monolíticos, micro reactores, reactores de placas y reactores de membrana. Aplicando la metodología de diseño desarrollada permitiría determinar los tamaños totales y relativos así como detectar las potencialidades y debilidades de cada tecnología.

7.3 Artículos Publicados y en Revisión Relacionados con el Tema de la Tesis

Como resultados de la Tesis se obtuvieron las siguientes publicaciones, trabajos a congresos y trabajos en preparación:

Publicaciones en Revistas Periódicas:

- Francesconi, J. A.; Mussati, M. y Aguirre, P. "Analysis of design variables for water-gas-shift reactors by model-based optimization". *Journal of Power Sources* 173 (2007) 467–477.
- Francesconi, J.A.; Mussati, M.C.; Mato, R.O. y Aguirre, P.A. "Analysis of the energy efficiency of an integrated ethanol processor for PEM fuel cell systems", *Journal of Power Sources* 167 (2007) 151–161.

Publicaciones en Actas de Congresos:

- "Optimal CO clean-up reactors design. Modeling and optimization aspects". Javier A. Francesconi, Diego G. Oliva, Miguel C. Mussati, Pio A. Aguirre. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18. Lyon (Francia), 1-4/06/2008.
- "Optimización del reactor WGS como componente del procesador de etanol para celdas PEM". J.A. Francesconi, M.C. Mussati y P. Aguirre. XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise. Gramado (Brasil), 17-22/09/2006.
- "Energy Integration of the Steam Reforming Process of Bioethanol And Fuel Cells", J.A. Francesconi, M.C. Mussati, R.O. Mato y P.A. Aguirre. ENPROMER 2005. Rio de Janeiro (Brazil), 14-18/08/2005.
- "Model-based Optimization of Reactors Involved in the Steam Reforming of Bioethanol", J.A. Francesconi, M.C. Mussati, E.E. Miró, R.O. Mato, P.A. Aguirre. ENPROMER 2005. Rio de Janeiro (Brazil), 14-18/08/2005.
- "Modelado de Reactores. Proceso de reformado de Etanol y Pilas de Combustible". J. A. Francesconi, M.C. Mussati, E. Miró, R.O. Mato y P. Aguirre. HYFUSEN 2005: Hidrógeno y fuentes sustentables de energía. Bariloche (Argentina), 8-10/06/2005.
- "Integración energética del proceso de reformado de etanol y pila de combustible". J.A. Francesconi, M.C. Mussati, R.O. Mato y P. Aguirre. HYFUSEN 2005: Hidrógeno y fuentes sustentables de energía. Bariloche (Argentina), 8-10/06/2005.

Capítulos de Libros

- “Producción y Purificación de Hidrógeno a partir de Bioetanol y su aplicación en Pilas de Combustible”. Capítulo 5: Síntesis del proceso: Diseño y optimización. Autor/es: Javier A. Francesconi; Miguel C. Mussati; Roberto O. Mato; Pio A. Aguirre; Erenio González Suárez; Luis M. Peralta Suárez; Mayra Morales Pérez; Luis E. Arteaga Pérez; Yannay Casas Ledón; Oscar M. Rivera Borroto; Eduardo Miró. ISBN: 978-987-05-1795-5. Editorial: CYTED Ciencia y Tecnología para el desarrollo

Comunicaciones en Congresos y Seminarios

- “Modelado de Celda PEM Integrado a un Procesador de Bioetanol”. J.A. Francesconi, R. Mato y P. Aguirre. II Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno. CAC-CNEA Buenos Aires. 24-26/07/06.
- “Modelling and optimization of a bioethanol steam reformer for fuel cell systems”. Javier A. Francesconi; Miguel C. Mussati; Nicolás J. Scenna; Pio A. Aguirre. Workshop on Mathematical Modelling of energy and mass transfer processes, and applications. Rosario (Argentina),
- “Fuel Cell Bioethanol Processor. Optimization of the Steam Reformer”. J.A. Francesconi, M.C. Mussati, E.E. Miró, R.O. Mato y P.A. Aguirre. Workshop “Producción y purificación catalíticas de hidrógeno para celdas de combustible”. La Plata (Argentina), 26-27/05/2005.
- “Hydrogen Purification Process for PEM. WGS & COPROX Reactor Optimization”. J.A. Francesconi, M.C. Mussati, E.E. Miró, R.O. Mato, P.A. Aguirre. Workshop “Producción y purificación catalíticas de hidrógeno para celdas de combustible”. La Plata (Argentina), 26-27/05/2005.

Nomenclatura

a_v	Área externa de catalizador por unidad de volumen de reactor ($\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$)
a_i	Actividad de la especie i
A_{Cel}	Área de celda activa (cm^2)
A_r	Área transversal del reactor (cm^2)
\mathbf{C}	Vector de concentraciones en la fase fluido (mol cm^{-3})
\mathbf{C}_S^S	Vector de concentraciones en la interfase (mol cm^{-3})
\mathbf{C}_S	Vector de concentraciones en el sólido (mol cm^{-3})
C_i	Concentración del compuesto i (mol cm^{-3})
$C_{S,i}$	Concentración del compuesto i en el interior del sólido (mol cm^{-3})
$C_{S,i}^S$	Concentración del compuesto i en la superficie del sólido (mol cm^{-3}).
$C_{\text{H}^+}^*$	Concentración de protones sobre la interfase gas/membrana catódica (mol cm^{-3})
$C_{\text{H}_2}^*$	Concentración de hidrógeno sobre la interfase gas/membrana anódica (mol cm^{-3})
$C_{\text{H}_2\text{O}}^*$	Concentración de agua sobre la interfase gas/membrana catódica (mol cm^{-3})
$C_{\text{O}_2}^*$	Concentración de oxígeno sobre la interfase gas/membrana catódica (mol cm^{-3})
C_{Si}^T	Concentración total de sitios activos (mol cm^{-3})
C_{p_f}	Capacidad calorífica de la fase fluido ($\text{J gr}^{-1} \text{K}^{-1}$)
C_v	Concentración de agua en la membrana (mol cm^{-3})
D_p	Diámetro de partícula de catalizador (cm)
D_t	Diámetro del reactor (interno) (cm)
$D_{\text{eff},i}$	Difusividad efectiva del compuesto i en el medio poroso ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{er}	Difusividad efectiva radial ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{ez}	Difusividad efectiva axial ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_w	Coefficiente de difusión del agua en la membrana ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
e_{ais}	Espesor del material aislante (cm)
e_{cg}	Holgura de la cámara de gases (cm)
e_{rfr}	Espesor del material refractario (cm)
e_{lmn}	Errores de las mediciones
E_j	Energía de activación de la reacción j (kJ mol^{-1})
E^0	Potencial normal reversible (V)
E_t	Potencial teórico termodinámico de la celda (V)
f_i	Fracción de material inerte
F	Constante de Faraday ($96485 \text{ Coul mol}^{-1}$)
G	Caudal másico por unidad de área (gr cm^{-2})
h	Entalpía molar (J mol^{-1})
h_f	Coefficiente pelicular, fluido-partícula, de transferencia de energía ($\text{J cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)
h_w	Coefficiente pelicular, lecho-tubo, de transferencia de energía ($\text{J cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)
HHV_{EtOH}	Poder calorífico superior del etanol ($1358500 \text{ J mol}^{-1}$)
I_{Cel}	Intensidad de corriente de una celda unitaria (A)
J	Densidad de corriente (A cm^{-2})

J_0	Densidad de corriente de intercambio ($A\text{ cm}^{-2}$)
J_{Cel}	Densidad de corriente de una celda unitaria ($A\text{ cm}^{-2}$)
J_n	Densidad de corriente a condiciones de operación sin carga ($A\text{ cm}^{-2}$)
k_a^0	Constante de velocidad intrínseca para la reacción anódica
k_c^0	Constante de velocidad intrínseca para la reacción catódica
$k_{g,i}$	Coefficiente pelicular, fluido-partícula, de transferencia de masa
k_j	Factor preexponencial de la reacción j
K_i	Constante de absorción del compuesto i
K_{eq_j}	Constante de equilibrio de la reacción j
L_m	Espesor de la membrana (electrolito de la celda) (cm)
L_t	Longitud del reactor (cm)
L	Número de experimentos realizados
LVH_{EtOH}	Poder calorífico inferior del etanol ($1235470\text{ J mol}^{-1}$)
M_l	Número de variables medidas en el l -ésimo experimento
n_{Cel}	Números de celdas por pila
n_d	Coefficiente electro-osmótico
n_{H_2}	Flujo molar de hidrógeno consumido en el ánodo (mol s^{-1}).
N	Caudal molar (mol s^{-1})
N_i	Flujo molar del componente i a lo largo del reactor (mol s^{-1})
N_i^0	Flujo molar del componente i a la entrada del reactor (mol s^{-1})
$N_{\text{Aire,c}}^{\text{Ent}}$	Caudal molar de aire que ingresa la catodo de la celda (mol s^{-1})
$N_{\text{EtOH}}^{\text{Quem}}$	Caudal de etanol consumido en el quemador (mol s^{-1})
$N_{\text{EtOH}}^{\text{Ref}}$	Caudal de etanol consumido en el reformador (mol s^{-1})
$N_{\text{H}_2,a}^{\text{Ent}}$	Caudal molar de hidrógeno a la entrada del ánodo de la celda (mol s^{-1})
$N_{\text{H}_2,a}^{\text{Sal}}$	Caudal molar de hidrógeno a la salida del ánodo de la celda (mol s^{-1})
$N_{\text{H}_2\text{O},m}$	Flujo de agua a través de la membrana (mol s^{-1})
N_{lm}	Número de mediciones de la variable m en el experimento l
P	Presión (atm)
P^0	Presión de entrada al reactor (atm)
P^S	Presión de salida del reactor (atm)
P_i	Presión parcial del compuesto i (atm)
p_{H_2}	Presión parcial de hidrógeno (atm)
$\bar{p}_{\text{H}_2,a}$	Presión promedio de H_2 en la corriente anódica (atm)
p_{O_2}	Presión parcial de oxígeno (atm)
$\bar{p}_{\text{O}_2,c}$	Presión promedio de O_2 en la corriente catódica (atm)
Pr	Número de Prandtl ($C_p \mu_f / \lambda_f$)
Pe_m	Número de Péclet másico ($D_p u_a / D_e$)
Pe_h	Número de Péclet térmico ($D_p u_a / \lambda_e$)
Q_{Cel}	Calor producido por la celda (W)
Q^{rx}	Calor intercambiado por el reactor con el fluido exterior ($W\text{ cm}^{-3}$)

Q_{UF}	Calor removido mediante la utilidad fría (W)
R	Relación molar Agua/Etanol
Re	Número de Reynolds ($D_p G / \mu_f$)
R_{Elec}	Resistencia a la transferencia de electrones a través de los platos colectores (Ω)
R_g	Constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r_j	Velocidad de la reacción j ($\text{mol gr-cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
r_m	Resistividad específica de la membrana para el flujo de electrones ($\Omega \cdot \text{cm}$)
$R_{Prot} =$	Resistencia óhmica equivalente de la membrana (Ω)
Sc	Número de Schmidt ($\mu_f / (\rho_f D_{i,m})$)
T	Temperatura (K)
T_{ais}	Temperatura exterior del aislante (K)
T_{Cel}	Temperatura de operación de la celda (K)
T_{Comp}^{Sal}	Temperatura de salida de la etapa de compresión de aire (corriente #26) ($^{\circ}\text{C}$)
T_f	Temperatura del fluido (K)
T_f^0	Temperatura de entrada al reactor (K)
T_{gc}	Temperatura de salida de los gases de combustión (corriente #23) ($^{\circ}\text{C}$)
T_{HTS}^{Sal}	Temperatura de salida del reactor HTS (corriente #07) ($^{\circ}\text{C}$)
T_{LTS}^{Sal}	Temperatura de salida del reactor LTS (corriente #09) ($^{\circ}\text{C}$)
T_{mix}	Temperatura de mezcla de las corrientes de agua y alcohol (corriente #03) ($^{\circ}\text{C}$)
T_{PrOx}^{Sal}	Temperatura de salida del reactor CO-PrOx (corriente #12) ($^{\circ}\text{C}$)
T_{Ref}	Temperatura de operación del reformador (corriente #04) ($^{\circ}\text{C}$)
T_S	Temperatura del interior del sólido poroso.
T_S^S	Temperatura de la superficie del sólido poroso.
T_{Turb}^{Ent}	Temperatura de entrada a la turbina de expansión (corriente #24) ($^{\circ}\text{C}$)
T_w	Temperatura de la pared del reactor (K)
u_i	Velocidad intersticial (cm s^{-1})
u_s	Velocidad superficial (cm s^{-1})
U_{H_2}	Coefficiente de utilización de hidrógeno en la celda
U_{O_2}	Coefficiente de utilización de oxígeno en la celda
V_{cg}	Volumen de la cámara de gases (cm^3)
V_{rfr}	Volumen del material refractario (cm^3)
V_{rx}	Volumen del lecho reactivo (cm^3)
V_{ais}	Volumen del material aislante (cm^3)
V_T	Volumen Total (cm^3)
V_{Cel}	Voltaje real de una celda unitaria (V)
$W_{Bomba}^{H_2O}$	Trabajo realizado por la bomba de agua (W)
W_{Bomba}^{EtOH}	Trabajo realizado por la bomba de alcohol (W)
W_{Cel}	Potencia eléctrica generada por una celda unitaria (W)
W_{Comp}	Trabajo de compresión (W)
W_{FCS}	Potencia neta entregada por el sistema (W)

W_{st}	Potencia eléctrica de la pila (W)
W_{Tur}	Trabajo producido por la turbina (W)
y_i	Fracción molar del compuesto i
z	Dominio de integración en la dirección axial (cm)
z_{lmn}^0	n-ésimo valor medido de la variable m en el experimento l
z_{lmn}	n-ésimo valor predicho de la variable m en el experimento l

Letras griegas

α_a	Coeficiente de transferencia anódico
α_c	Coeficiente de transferencia catódico
α_j^i	Coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción j
α_{rs}	Coeficiente de radiación para el sólido ($W m^{-2}K^{-1}$)
α_{rs}	Coeficiente de radiación hueco a hueco ($W m^{-2}K^{-1}$)
ΔT_{min}	Diferencia mínima de temperatura entre dos corrientes ($^{\circ}C$)
ΔS	Cambio de entropía ($J mol^{-1}K^{-1}$)
ΔG_{ec}	Energía libre de activación para la quimisorción ($J mol^{-1}$),
ΔG_e	Energía libre de activación para la quimisorción anódica ($J mol^{-1}$)
ΔG^0	Energía libre de Gibbs a condiciones normales de presión y temperatura ($J mol^{-1}$)
ΔH	Variación de entalpía ($J mol^{-1}$)
ΔH_j	Calor de la reacción j ($J mol^{-1}$)
ε_b	Porosidad del lecho
ε_g	Emisividad de los gases de combustión
ε_s	Emisividad de la partícula sólida
ε_1	Emisividad del sumidero
\mathcal{G}	Factor de efectividad
φ	Sobrepotencial que representa la desviación del valor de equilibrio (V)
χ	Número total de mediciones tomadas durante todos los experimentos
φ_{act}	Sobrepotencial de activación ánodo y cátodo (V)
$\varphi_{act,c}$	Sobrepotencial de activación catódico (V)
$\varphi_{act,a}$	Sobrepotencial de activación anódico (V)
φ_{ohmic}	Sobrepotencial óhmico (V)
φ_{Conc}	Sobrepotencial de concentración (V)
η_{Cel}	Eficiencia de la celda
η_{FCS}^{LHV}	Eficiencia neta del sistema basada en el poder calorífico inferior
η_{FCS}^{HHV}	Eficiencia neta del sistema basada en el poder calorífico superior
η_{FP}^{LHV}	Eficiencia del procesador basada en el poder calorífico inferior
η_{FP}^{HHV}	Eficiencia del procesador basada en el poder calorífico superior
η_{enf}	Eficiencia del sistema de enfriamiento
ξ_i	Parámetros empíricos del sobrepotencial de activación
λ_{eff}	Conductividad térmica efectiva de la partícula ($J s^{-1}cm^{-1}K^{-1}$)
λ_f	Conductividad térmica del fluido ($J s^{-1}cm^{-1}K^{-1}$)
λ_t	Conductividad térmica del acero, tubo del reactor ($0.163 W cm^{-1}K^{-1}$)

λ_{er}	Conductividad térmica efectiva radial ($J s^{-1}cm^{-1}K^{-1}$)
λ_s	Conductividad térmica de la partícula sólida ($J s^{-1}cm^{-1}K^{-1}$)
λ_{ez}	Conductividad térmica efectiva axial ($J s^{-1}cm^{-1}K^{-1}$)
λ_{an}	Contenido de humedad en el lado anódico de la membrana
λ_{ca}	Contenido de humedad en el lado catódico de la membrana
λ_m	Contenido promedio de humedad de la membrana
ν_i	Coefficiente estequiométrico del compuesto i
μ_f	Viscosidad del fluido ($gr cm s^{-1}$)
ρ_f	Densidad de la mezcla ($gr cm^{-3}$)
ρ_p	Densidad de la partícula ($gr cm^{-3}$)
ρ_b	Masa de catalizador por volumen unitario de lecho ($gr cm^{-3}$)
θ	Conjunto de parámetros del modelo que requieren ser estimados
θ	Temperatura adimensional
Φ	Función Objetivo
σ_{lmn}	Desviación estándar de la n-ésima medición de la variable m
σ_{lmn}^2	Varianza de la n-ésima medición de la variable m en el experimento l

Referencias Bibliográficas

- Aboudheir, A.; A. Akande; R. Idem y A. Dalai (2006). "Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst." *Int. J. Hydrogen Energy* **31**(6): 752-761.
- Achenbach, E. (1995). "Heat and flow characteristics of packed beds." *Exp. Therm. Fluid Sci.* **10**(1): 17-27.
- Agarwal, A.K. (2007). "Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines." *Prog. Energy Combust. Sci.* **33**(3): 233-271.
- Ahmed, S. y M. Krumpelt (2001). "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells." *Int. J. Hydrogen Energy* **26**(4): 291-301.
- Akande, A.; A. Aboudheir; R. Idem y A. Dalai (2006). "Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor." *Int. J. Hydrogen Energy* **31**(12): 1707-1715.
- Akande, A.J.; R.O. Idem y A.K. Dalai (2005). "Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production." *Appl. Catal., A* **287**(2): 159-175.
- Akpan, E.; A. Akande; A. Aboudheir; H. Ibrahim y R. Idem (2007). "Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor." *Chem. Eng. Sci.* **62**(12): 3112-3126.
- Amadeo, N.E. y M.A. Laborde (1995). "Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: Kinetics and simulation of the industrial reactor." *Int. J. Hydrogen Energy* **20**(12): 949-956.
- Amphlett, J.C.; R.M. Baumert; R.F. Mann; B.A. Peppley; P.R. Roberge y T.J. Harris (1995a). "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell I. Mechanistic model development." *J. Electrochem. Soc.* **142**(1): 1-8.
- Amphlett, J.C.; R.M. Baumert; R.F. Mann; B.A. Peppley; P.R. Roberge y T.J. Harris (1995b). "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell II. Empirical model development." *J. Electrochem. Soc.* **142**(1): 9-15.
- Amphlett, J.C.; R.M. Baumert; R.F. Mann; B.A. Peppley; P.R. Roberge y A. Rodrigues (1994). "Parametric modelling of the performance of a 5-kW proton-exchange membrane fuel cell stack." *J. Power Sources* **49**(1-3): 349-356.
- Amphlett, J.C.; R.F. Mann y B.A. Peppley (1996a). "On board hydrogen purification for steam reformation/ PEM fuel cell vehicle power plants." *Int. J. Hydrogen Energy* **21**(8): 673-678.
- Amphlett, J.C.; R.F. Mann; B.A. Peppley; P.R. Roberge y A. Rodrigues (1996b). "A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells." *J. Power Sources* **61**(1-2): 183-188.
- Aris, R. (1975). *Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Clarendon Press.
- Aupretre, F.; C. Descorme y D. Duprez (2002). "Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts." *Catal. Commun.* **3**(6): 263-267.
- Ayastuy, J.L.; M.A. Gutierrez-Ortiz; J.A. Gonzalez-Marcos; A. Aranzabal y J.R. Gonzalez-Velasco (2005). "Kinetics of the Low-Temperature WGS Reaction over a CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst." *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**(1): 41-50.
- Basile, A.; G. Chiappetta; S. Tosti y V. Violante (2001). "Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor." *Sep. Purif. Technol.* **25**(1-3): 549-571.
- Bauer, R. y E.U. Schlunder (1978a). "Effective Radial Thermal Conductivity of Packings in Gas Flow - 1. Convective Transport Coefficient." *Int. Chem. Eng.* **18**(2): 181-188.

- Bauer, R. y E.U. Schluender (1978b). "Effective Radial Thermal Conductivity of Packings in Gas Flow - 2. Thermal Conductivity of the Packing Fraction Without Gas Flow." *Int. Chem. Eng.* **18**(2): 189-204.
- Benito, M.; J.L. Sanz; R. Isabel; R. Padilla; R. Arjona y L. Daza (2005). "Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production." *J. Power Sources* **151**: 11-17.
- Biegler, L.T.; A.M. Cervantes y A. Wachter (2002). "Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization." *Chem. Eng. Sci.* **57**(4): 575-593.
- Bird, R.B.; W. Stewart y E. Lightfoot (2001). *Transport Phenomena*. New York, Wiley.
- Bischoff, K.B. y O. Levenspiel (1962). "Fluid dispersion--generalization and comparison of mathematical models--II comparison of models." *Chem. Eng. Sci.* **17**(4): 257-264.
- Bissett, E.J. y S.H. Oh (2005). "PrOx reactor model for fuel cell feedstream processing." *Chem. Eng. Sci.* **60**(17): 4722-4735.
- Bissett, E.J.; S.H. Oh y R.M. Sinkevitch (2005). "Pt surface kinetics for a PrOx reactor for fuel cell feedstream processing." *Chem. Eng. Sci.* **60**(17): 4709-4721.
- Biyikoglu, A. (2005). "Review of proton exchange membrane fuel cell models." *Int. J. Hydrogen Energy* **30**(11): 1181-1212.
- Bos, P.B. (1996). "Commercializing fuel cells: managing risks." *J. Power Sources* **61**(1-2): 21-31.
- Breen, J.P.; R. Burch y H.M. Coleman (2002). "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications." *Appl. Catal., B* **39**(1): 65-74.
- Campbell, J.S. (1970). "Influences of Catalyst Formulation and Poisoning on the Activity and Die-Off of Low Temperature Shift Catalysts." *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **9**(4): 588-595.
- Carberry, J. y A. Varma (1987). *Chemical Reaction and Reactor Engineering*. New York, U.S.A. , Marcel Dekker.
- Cavallaro, S. (2000). "Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts." *Energy Fuels* **14**(6): 1195-1199.
- Cavallaro, S.; V. Chiodo; S. Freni; N. Mondello y F. Frusteri (2003). "Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC." *Appl. Catal., A* **249**(1): 119-128.
- Cavallaro, S. y S. Freni (1996). "Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation." *Int. J. Hydrogen Energy* **21**(6): 465-469.
- Cavallaro, S.; N. Mondello y S. Freni (2001). "Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell." *J. Power Sources* **102**(1-2): 198-204.
- Clark LI, W.W.; E. Paolucci y J. Cooper (2003). "Commercial development of energy--environmentally sound technologies for the auto-industry: the case of fuel cells." *J. Cleaner Prod.* **11**(4): 427-437.
- Cohen, Y. y A.B. Metzner (1981). "Wall effects in laminar flow of fluids through packed beds." *AIChE J.* **27**(4): 705-715.
- Comas, J.; M. Laborde y N. Amadeo (2004a). "Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO₂ sorbent." *J. Power Sources* **138**(1-2): 61-67.
- Comas, J.; F. Marino; M. Laborde y N. Amadeo (2004b). "Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst." *Chem. Eng. J.* **98**(1-2): 61-68.
- Corrêa, J.M.; F.A. Farret; L.N. Canha y M.G. Simoes (2004). "An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach." *IEEE T. Ind. Electron.* **51**(5): 1103-1112.
- Choi, Y. y H.G. Stenger (2003). "Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen." *J. Power Sources* **124**(2): 432-439.
- Choi, Y. y H.G. Stenger (2004). "Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications." *J. Power Sources* **129**(2): 246-254.
- De Klerk, A. (2003). "Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio." *AIChE J.* **49**(8): 2022-2029.

- De Wasch, A.P. y G.F. Froment (1972). "Heat transfer in packed beds." *Chem. Eng. Sci.* **27**(3): 567-576.
- Deans, H.A. y L. Lapidus (1960a). "A computational model for predicting and correlating the behavior of fixed-bed reactors: I. Derivation of model for nonreactive systems." *AIChE J.* **6**(4): 656-663.
- Deans, H.A. y L. Lapidus (1960b). "A computational model for predicting and correlating the behavior of fixed-bed reactors: II. Extension to chemically reactive systems." *AIChE J.* **6**(4): 663-668.
- Delmas, H. y G.F. Froment (1988). "A simulation model accounting for structural radial nonuniformities in fixed bed reactors." *Chem. Eng. Sci.* **43**(8): 2281-2287.
- Diagne, C.; H. Idriss y A. Kiennemann (2002). "Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts." *Catal. Commun.* **3**(12): 565-571.
- Dixon, A.G. (1988). "Wall and particle shape effects on heat transfer in packed beds." *Chem. Eng. Commun.* **71**: 217-237.
- Dixon, A.G. y D.L. Cresswell (1979). "Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds." *AIChE J.* **25**(4): 663-676.
- Duan, S. y S. Senkan (2005). "Catalytic Conversion of Ethanol to Hydrogen Using Combinatorial Methods." *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**(16): 6381-6386.
- Dudfield, C.D.; R. Chen y P.L. Adcock (2000a). "A compact CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell powered vehicle application." *J. Power Sources* **86**(1-2): 214-222.
- Dudfield, C.D.; R. Chen y P.L. Adcock (2000b). "Evaluation and modelling of a CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell automotive applications." *J. Power Sources* **85**(2): 237-244.
- Dudfield, C.D.; R. Chen y P.L. Adcock (2001). "A carbon monoxide PROX reactor for PEM fuel cell automotive application." *Int. J. Hydrogen Energy* **26**(7): 763-775.
- Echigo, M.; N. Shinke; S. Takami; S. Higashiguchi; K. Hirai y T. Tabata (2003). "Development of residential PEFC cogeneration systems: Ru catalyst for CO preferential oxidation in reformed gas." *Catal. Today* **84**(3-4): 209-215.
- Echigo, M. y T. Tabata (2003). "A study of CO removal on an activated Ru catalyst for polymer electrolyte fuel cell applications." *Appl. Catal., A* **251**(1): 157-166.
- Echigo, M. y T. Tabata (2004). "Development of novel Ru catalyst of preferential CO oxidation for residential polymer electrolyte fuel cell systems." *Catal. Today* **90**(3-4): 269-275.
- Edwards, M.F. y J.F. Richardson (1968). "Gas dispersion in packed beds." *Chem. Eng. Sci.* **23**(2): 109-123.
- Eg & G Services Parsons, I. (2000). *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, West Virginia, USA, US Department of Energy, Office of fossil energy, Under contract No. DE-AM26-99FT 40575.
- Ergun, S. (1952). "Mass-transfer rate in packed columns. Its analogy to pressure loss." *Chem. Eng. Prog.* **48**: 227-236.
- Ergun, S. y A.A. Orning (1949). "Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds." *Ind. Eng. Chem.* **41**(6): 1179-1184.
- Ersoz, A.; H. Olgun y S. Ozdogan (2006a). "Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells." *J. Power Sources* **154**(1): 67-73.
- Ersoz, A.; H. Olgun y S. Ozdogan (2006b). "Simulation study of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell system with autothermal reforming." *Energy* **31**(10-11): 1490-1500.
- Farhadi, F.; M. Bahrami Babaheidari y M.M.Y. Motamed Hashemi (2005). "Radiative models for the furnace side of a bottom-fired reformer." *Appl. Therm. Eng.* **25**(14-15): 2398-2411.
- Fatsikostas, A.N. y X.E. Verykios (2004). "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts." *J. Catal.* **225**(2): 439-452.
- Fishtik, I.; A. Alexander; R. Datta y D. Geana (2000). "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions." *Int. J. Hydrogen Energy* **25**(1): 31-45.

- Fogler, H.S. (1986). *Element of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.
- Fowler, M.W.; R.F. Mann; J.C. Amphlett; B.A. Peppley y P.R. Roberge (2002). "Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell." *J. Power Sources* **106**(1-2): 274-283.
- Freni, S. (2001). "Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells." *J. Power Sources* **94**(1): 14-19.
- Freni, S.; S. Cavallaro; N. Mondello; L. Spadaro y F. Frusteri (2002). "Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC." *J. Power Sources* **108**(1-2): 53-57.
- Freni, S.; S. Cavallaro; N. Mondello; L. Spadaro y F. Frusteri (2003). "Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts." *Catal. Commun.* **4**(6): 259-268.
- Freni, S.; G. Maggio y S. Cavallaro (1996). "Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach." *J. Power Sources* **62**(1): 67-73.
- Froment, G.F. y K.B. Bischoff (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York, Wiley.
- Frusteri, F.; S. Freni; L. Spadaro; V. Chiodo; G. Bonura; S. Donato y S. Cavallaro (2004). "H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts." *Catal. Commun.* **5**(10): 611-615.
- Galvita, V.V.; G.L. Semin; V.D. Belyaev; V.A. Semikolenov; P. Tsiakaras y V.A. Sobyenin (2001). "Synthesis gas production by steam reforming of ethanol." *Appl. Catal., A* **220**(1-2): 123-127.
- Garcia, E.Y. y M.A. Laborde (1991). "Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis." *Int. J. Hydrogen Energy* **16**(5): 307-312.
- Giunta, P.; N. Amadeo y M. Laborde (2006). "Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a pem fuel cell." *J. Power Sources* **156**(2): 489-496.
- Godat, J. y F. Marechal (2003). "Optimization of a fuel cell system using process integration techniques." *J. Power Sources* **118**(1-2): 411-423.
- Gottifredi, J.C. y E.E. Gonzo (2005). "Approximate expression for the effectiveness factor estimation and a simple numerical method for concentration profile calculation in porous catalyst." *Chem. Eng. J.* **109**(1-3): 83-87.
- Goula, M.A.; S.K. Kontou y P.E. Tsiakaras (2004). "Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst." *Appl. Catal., B* **49**(2): 135-144.
- gPROMS (1997), general PROcess Modeling System- Process Systems Enterprise Ltd., (<http://www.psenderprise.com>).
- Grevskott, S.; T. Rusten; M. Hillestad; E. Edwin y O. Olsvik (2001). "Modelling and simulation of a steam reforming tube with furnace." *Chem. Eng. Sci.* **56**(2): 597-603.
- Haga, F.; T. Nakajima; H. Miya y S. Mishima (1997). "Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol." *Catal. Lett.* **48**(1-2): 223-227.
- Haga, F.; T. Nakajima; K. Yamashita y S. Mishima (1998). "Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol." *React. Kinet. Catal. Lett.* **63**(2): 253-259.
- Hammerschlag, R. (2006). "Ethanol's Energy Return on Investment: A Survey of the Literature 1990-Present." *Environ. Sci. Technol.* **40**(6): 1744-1750.
- Handley, D. y P.J. Heggs (1968). "Momentum and heat transfer mechanisms in regular shaped packings." *Trans. Inst. Chem. Eng.* **46-T251**: 46-T251.
- Haraldsson, K. y K. Wipke (2004). "Evaluating PEM fuel cell system models." *J. Power Sources* **126**(1-2): 88-97.
- Haryanto, A.; S. Fernando; N. Murali y S. Adhikari (2005). "Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review." *Energy Fuels* **19**(5): 2098-2106.

- Hayes, R.E.; P.K. Mok; J. Mmbaga y M. Votsmeier (2007). "A fast approximation method for computing effectiveness factors with non-linear kinetics." *Chem. Eng. Sci.* **62**(8): 2209-2215.
- Hicks, R.E. (1970). "Pressure Drop in Packed Beds of Spheres." *Ind. Eng. Chem. Fund.* **9**(3): 500-502.
- Hlavacek, V.; J.A. Puszynski; H.J. Viljoen y J.E. Gatica (2002). *Model Reactors and Their Design Equations*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. Verlagsgesellschaft. Weinheim, Germany.
- Hottel, H.C. y A.F. Sarofim (1967). *Radiative Transfer*. New York, McGraw-Hill.
- Howes, F.A. y S. Whitaker (1985). "The spatial averaging theorem revisited." *Chem. Eng. Sci.* **40**(8): 1387-1392.
- Hulteberg, P.C.; J.G.M. Brandin; F.A. Silversand y M. Lundberg (2005). "Preferential oxidation of carbon monoxide on mounted and unmounted noble-metal catalysts in hydrogen-rich streams." *Int. J. Hydrogen Energy* **30**(11): 1235-1242.
- Hwang, S.; P. Linke y R. Smith (2004). "Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile II: application of non-uniform catalyst." *Chem. Eng. Sci.* **59**(20): 4245-4260.
- Hwang, S. y R. Smith (2004). "Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile I: application of catalyst dilution and side-stream distribution." *Chem. Eng. Sci.* **59**(20): 4229-4243.
- HYSYS[®], AEA Technology. Calgary, Canada: Hyprotech Ltd., 2001.
- IIG, Industrial Insulation Group (<http://www.iig-llc.com>)
- Ioannides, T. (2001). "Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications." *J. Power Sources* **92**(1-2): 17-25.
- Ioannides, T. y S. Neophytides (2000). "Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol." *J. Power Sources* **91**(2): 150-156.
- Kaddouri, A. y C. Mazzocchia (2004). "A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming." *Catal. Commun.* **5**(6): 339-345.
- Kahlich, M.J.; H.A. Gasteiger y R.J. Behm (1997). "Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃." *J. Catal.* **171**(1): 93-105.
- Kahlich, M.J.; H.A. Gasteiger y R.J. Behm (1999). "Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/ α -Fe₂O₃." *J. Catal.* **182**(2): 430-440.
- Karan, K.; A.K. Mehrotra y L.A. Behie (1994). "Including Radiative Heat Transfer and Reaction Quenching in Modeling a Claus Plant Waste Heat Boiler." *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**(11): 2651-2655.
- Keiski, R.L.; T. Salmi y V.J. Pohjola (1992). "Development and verification of a simulation model for a non-isothermal water-gas shift reactor." *Chem. Eng. J.* **48**(1): 17-29.
- Kim, D.H. y M.S. Lim (2002). "Kinetics of selective CO oxidation in hydrogen-rich mixtures on Pt/alumina catalysts." *Appl. Catal., A* **224**(1-2): 27-38.
- Kim, G.-Y.; J.R. Mayor y J. Ni (2005). "Parametric study of microreactor design for water gas shift reactor using an integrated reaction and heat exchange model." *Chem. Eng. J.* **110**(1-3): 1-10.
- Kivisaari, T.; P.C. Van Der Laag y A. Ramskold (2001). "Benchmarking of chemical flowsheeting software in fuel cell applications." *J. Power Sources* **94**(1): 112-121.
- Klouz, V.; V. Fierro; P. Denton; H. Katz; J.P. Lisse; S. Bouvot-Mauduit y C. Mirodatos (2002). "Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation." *J. Power Sources* **105**(1): 26-34.
- Koenig, A.R. (1980). "Choosing Economic Insulation Thickness." *Chem. Eng. (New York)* **87**(18): 125-128.

- Korotkikh, O. y R. Farrauto (2000). "Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications." *Catal. Today* **62**(2-3): 249-254.
- Kovenklioglu, S. y G.B. Delancey (1979). "Optimal insulation for tubular reactors." *Chem. Eng. Sci.* **34**(1): 150-153.
- Krumpelt, M.; T.R. Krause; J.D. Carter; J.P. Kopasz y S. Ahmed (2002). "Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications." *Catal. Today* **77**(1-2): 3-16.
- Kunii, D. y J.M. Smith (1960). "Heat transfer characteristics of porous rocks." *AIChE J.* **6**(1): 71-78.
- Larminie, J. y A. Dicks (2000). *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons.
- Lattin, W.C. y V.P. Utgikar (2007). "Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report." *Int. J. Hydrogen Energy* **32**(15): 3230-3237.
- Lee, J. y D.H. Kim (2006). "An approximation method for the effectiveness factor in porous catalysts." *Chem. Eng. Sci.* **61**(15): 5127-5136.
- Lee, S.H.; J. Han y K.-Y. Lee (2002). "Development of 10-kWe preferential oxidation system for fuel cell vehicles." *J. Power Sources* **109**(2): 394-402.
- Leva, M.; M. Weintraub; M. Grummer y E.L. Clark (1948). "Cooling of Gases through Packed Tubes." *Ind. Eng. Chem.* **40**(4): 747-752.
- Levent, M. (2001). "Water-gas shift reaction over porous catalyst: temperature and reactant concentration distribution." *Int. J. Hydrogen Energy* **26**(6): 551-558.
- Li, C.-H. y B.A. Finlayson (1977). "Heat transfer in packed beds--a reevaluation." *Chem. Eng. Sci.* **32**(9): 1055-1066.
- Liguras, D.K.; D.I. Kondarides y X.E. Verykios (2003). "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts." *Appl. Catal., B* **43**(4): 345-354.
- Lihou, D.A. (1977). "Review of Furnace Design Methods." *Trans. Inst. Chem. Eng.* **55**(4): 225-242.
- Linnhoff, B.; D. Townsend; D.W. Boland; G.F. Hewitt; B.E.A. Thomoas; A.R. Guy y R.H.A. Marsland (1985). *User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*. Rugby, U.K.
- Little, A.D. (1994). Multi-Fuel Reformers for Fuel Cells Used in Transportation-Multi-Fuel Reformers. Phase I. Final Report. Cambridge Arthur D. Little, Inc.
- Löffler, D.G.; S.D. Mcdermott y C.N. Renn (2003). "Activity and durability of water-gas shift catalysts used for the steam reforming of methanol." *J. Power Sources* **114**(1): 15-20.
- Luengo, C.A.; G. Ciampi; M.O. Cencig; C. Steckelberg y M.A. Laborde (1992). "A novel catalyst system for ethanol gasification." *Int. J. Hydrogen Energy* **17**(9): 677-681.
- Llorca, J.; P.R. De La Piscina; J.-A. Dalmon; J. Sales y N. Homs (2003). "CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor." *Appl. Catal., B* **43**(4): 355-369.
- Llorca, J.; N. Homs; J. Sales y P.R. De La Piscina (2002). "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming." *J. Catal.* **209**(2): 306-317.
- Llorca, J.; P. Ramírez De La Piscina; J. Sales y N. Homs (2001). "Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts." *Chem. Commun.*(7): 641-642.
- Macdonald, I.F.; M.S. El-Sayed; K. Mow y F.A.L. Dullien (1979). "Flow through Porous Media-the Ergun Equation Revisited." *Ind. Eng. Chem. Fund.* **18**(3): 199-208.
- Mann, R.F.; J.C. Amphlett; M.A.I. Hooper; H.M. Jensen; B.A. Peppley y P.R. Roberge (2000). "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell." *J. Power Sources* **86**(1-2): 173-180.
- Mann, R.F.; J.C. Amphlett; B.A. Peppley y C.P. Thurgood (2006). "Application of Butler-Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells." *J. Power Sources* **161**(2): 775-781.
- Marechal, F.; F. Palazzi; J. Godat y D. Favrat (2005). "Thermo-economic modelling and optimisation of fuel cell systems." *Fuel Cells* **5**(1): 5-24.

- Mariño, F.; C. Descorme y D. Duprez (2004). "Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)." *Appl. Catal., B* **54**(1): 59-66.
- Mariño, F.; C. Descorme y D. Duprez (2005). "Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)." *Appl. Catal., B* **58**(3-4): 175-183.
- Mariño, F.J.; E.G. Cerrella; S. Duhalde; M. Jobbagy y M.A. Laborde (1998). "Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts." *Int. J. Hydrogen Energy* **23**(12): 1095-1101.
- Martin, H. (1978). "Low Peclet number particle-to-fluid heat and mass transfer in packed beds." *Chem. Eng. Sci.* **33**(7): 913-919.
- Mas, V.; R. Kipreos; N. Amadeo y M. Laborde (2006). "Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method." *Int. J. Hydrogen Energy* **31**(1): 21-28.
- Maxoulis, C.N.; D.N. Tsinoglou y G.C. Koltsakis (2004). "Modeling of automotive fuel cell operation in driving cycles." *Energy Convers. Manage.* **45**(4): 559-573.
- Mcguire, M.L. y L. Lapidus (1965). "On the stability of a detailed packed-bed reactor." *AIChE J.* **11**(1): 85-95.
- Mears, D.E. (1971). "Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors." *J. Catal.* **20**(2): 127-131.
- Mehrotra, A.K.; K. Karan y L.A. Behie (1995). "Estimate Gas Emissivities for Equipment and Process Design." *Chem. Eng. Prog.* **Sept.**: 70-77.
- Ministerio de Economía y Producción. Secretaria de Energía. Republica Argentina. (<http://energia3.mecon.gov.ar/home/>).
- Mond, L. y C. Langer (1888). B. Patent. **12:608**.
- Mueller, G.E. (1991). "Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers." *Chem. Eng. Sci.* **46**(2): 706-708.
- Mueller, G.E. (1992). "Radial void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers." *Powder Technol.* **72**(3): 269-275.
- Murray, A.P. y T.S. Snyder (1985). "Steam-methane reformer kinetic computer model with heat transfer and geometry options." *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **24**(2): 286-294.
- Ni, M.; D.Y.C. Leung y M.K.H. Leung (2007). "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production." *Int. J. Hydrogen Energy* **32**(15): 3238-3247.
- Ogden, J.M. (2001). Review of Small Stationary Reformers for Hydrogen Production, Report to the International Energy Agency (IEA).
- Oh, S.H. y R.M. Sinkevitch (1993). "Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation." *J. Catal.* **142**(1): 254-262.
- Örücü , E.; M. Karakaya; A.K. Avci y Z.I. O Nsan (2005). "Investigation of ethanol conversion for hydrogen fuel cells using computer simulations." *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80**(10): 1103-1110.
- Ouyang, X.; L. Bednarova; R.S. Besser y P. Ho (2005). "Preferential oxidation (PrOx) in a thin-film catalytic microreactor: Advantages and limitations." *AIChE J.* **51**(6): 1758-1772.
- Pasel, J.; R.C. Samsun; D. Schmitt; R. Peters y D. Stolten (2005). "Test of a water-gas-shift reactor on a 3 kWe-scale--design points for high- and low-temperature shift reaction." *J. Power Sources* **152**: 189-195.
- Perry, R.H. y C.H. Chilton (1973). *Chemical Engineering Handbook*. New York, McGraw-Hill.
- Pettersson, L.J. y R. Westerholm (2001). "State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs." *Int. J. Hydrogen Energy* **26**(3): 243-264.
- Posadas, D. (1980). *Introducción a la Electroquímica*, Eva V. Chesneau.
- Prakash, R.; A. Henham y I. Krishnan Bhat (1998). "Net energy and gross pollution from bioethanol production in India." *Fuel* **77**(14): 1629-1633.

- Pukrushpan, J.T.; H. Peng y A.G. Stefanopoulou (2004). "Control-oriented modeling and analysis for automotive fuel cell systems." *Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control, Transactions of the ASME* **126**(1): 14-25.
- Quiney, A.S.; G. Germani y Y. Schuurman (2006). "Optimization of a water-gas shift reactor over a Pt/ceria/alumina monolith." *J. Power Sources* **160**(2): 1163-1169.
- Rase, H.F. (1987). *Chemical Reactor Design for Process Plants*. New York, Wiley.
- Ratnamala, G.M.; N. Shah; V. Mehta; P.V. Rao y S. Devotta (2005). "Integrated Fuel Cell Processor for a 5-kW Proton-Exchange Membrane Fuel Cell." *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**(5): 1535-1541.
- Reid, R.C.; J.M. Prausnitz y B.E. Poling (1987). *The properties of gases and liquids*. New York, McGraw-Hill
- Rohland, B. y V. Plzak (1999). "The PEMFC-integrated CO oxidation -- a novel method of simplifying the fuel cell plant." *J. Power Sources* **84**(2): 183-186.
- Ruettinger, W.; O. Ilinich y R.J. Farrauto (2003). "A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications." *J. Power Sources* **118**(1-2): 61-65.
- Sahoo, D.R.; S. Vajpai; S. Patel y K.K. Pant (2007). "Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst." *Chem. Eng. J.* **125**(3): 139-147.
- Sánchez, O.J. y C.A. Cardona (2005). "Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas." *Interciencia* **30**(11): 671-678.
- Santarelli, M.G.; M.F. Torchio y P. Cochis (2006). "Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature." *J. Power Sources* **159**(2): 824-835.
- Satterfield, C.N. (1970). *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. Cambridge, MIT Press.
- Scholand, E. (1983). "Modern Procedures for the Calculation of Radiant Heat Transfer in Direct-Fired Tubed Furnaces." *Int. Chem. Eng.* **23**(4): 600-610.
- Schubert, M.M.; M.J. Kahlich; H.A. Gasteiger y R.J. Behm (1999). "Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃: an in-situ DRIFTS study." *J. Power Sources* **84**(2): 175-182.
- Sedmak, G.; S. Hocevar y J. Levec (2003). "Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst." *J. Catal.* **213**(2): 135-150.
- Singh, C.P.P. y D.N. Saraf (1977). "Simulation of High-Temperature Water-Gas Shift Reactors." *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **16**(3): 313-319.
- Singh, C.P.P. y D.N. Saraf (1979). "Simulation of Side Fired Steam-Hydrocarbon Reformers." *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **18**(1): 1-7.
- Slattery, J.C. (1967). "Flow of viscoelastic fluids through porous media." *AIChE J.* **13**(6): 1066-1071.
- Slattery, J.C. (1972). *Momentum, Energy and Mass Transfer in Continua*. Kogakusha LTD, McGraw-Hill
- Slattery, J.C. (1981). *Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua*, R. E. Krieger Pub. Co.
- Soliman, M.A.; S.S.E.H. El-Nashaie; A.S. Al-Ubaid y A. Adris (1988). "Simulation of steam reformers for methane." *Chem. Eng. Sci.* **43**(8): 1801-1806.
- Song, C. (2002). "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century." *Catal. Today* **77**(1-2): 17-49.
- Song, S.; S. Douvartzides y P. Tsiakaras (2005). "Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications." *J. Power Sources* **145**(2): 502-514.
- Specchia, V.; G. Baldi y S. Sicardi (1980). "Heat transfer in packed bed reactors with one phase flow." *Chem. Eng. Commun.* **4**: 361-380.
- Stirling Systems AG, Suiza (<http://www.stirling-engine.de/engl/index2.html>).

- Tallmadge, J.A. (1970). "Packed bed pressure drop - an extension to higher Reynolds numbers." *AIChE J.* **16**(6): 1092-1093.
- Thiele, E.W. (1939). "Relation between Catalytic Activity and Size of Particle." *Ind. Eng. Chem.* **31**(7): 916-920.
- Toyoshima, I. y G.A. Somorjai (1979). "Heats of chemisorption of O₂, H₂, CO, CO₂, and N₂ on polycrystalline and single crystal transition metal surfaces." *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **19**(1): 105-159.
- Vaidya, P.D. y A.E. Rodrigues (2006). "Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells." *Chem. Eng. J.* **117**(1): 39-49.
- Vanderveen, J.W.; D. Luss y N.R. Amundson (1968). "Stability of adiabatic packed bed reactors. Effect of flow variations and coupling between the particles." *AIChE J.* **14**(4): 636-643.
- Vasudeva, K.; N. Mitra; P. Umasankar y S.C. Dhingra (1996). "Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis." *Int. J. Hydrogen Energy* **21**(1): 13-18.
- Venderbosch, R.H.; W. Prins y W.P.M. Van Swaaij (1998). "Platinum catalyzed oxidation of carbon monoxide as a model reaction in mass transfer measurements." *Chem. Eng. Sci.* **53**(19): 3355-3366.
- Viskanta, R. y M.P. Menguc (1987). "Radiation heat transfer in combustion systems." *Prog. Energy Combust. Sci.* **13**(2): 97-160.
- Vortmeyer, D. y E. Haidegger (1991). "Discrimination of three approaches to evaluate heat fluxes for wall-cooled fixed bed chemical reactors." *Chem. Eng. Sci.* **46**(10): 2651-2660.
- Vortmeyer, D. y J. Schuster (1983). "Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method." *Chem. Eng. Sci.* **38**(10): 1691-1699.
- Votruba, J.; V. Hlavacek y M. Marek (1972). "Packed bed axial thermal conductivity." *Chem. Eng. Sci.* **27**(10): 1845-1851.
- Wang, C.Y. (2004). "Fundamental Models for Fuel Cell Engineering." *Chem. Rev.* **104**(10): 4727-4766.
- Wen, C.Y. y L.T. Fan (1975). *Models for flow systems and chemical reactors*. New York, Dekker.
- Whitaker, S. (1967). "Diffusion and dispersion in porous media." *AIChE J.* **13**(3): 420-427.
- Whitaker, S. (1999). *The Method of Volume Averaging*. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- Winterberg, M.; E. Tsotsas; A. Krischke y D. Vortmeyer (2000). "A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres." *Chem. Eng. Sci.* **55**(5): 967-979.
- Worldwatch Institute (<http://www.worldwatch.org/>)
- Yagi, S. y D. Kunii (1957). "Studies on effective thermal conductivities in packed beds." *AIChE J.* **3**(3): 373-381.
- Yagi, S.; D. Kunii y N. Wakao (1960). "Studies on axial effective thermal conductivities in packed beds." *AIChE J.* **6**(4): 543-546.
- Yagi, S. y N. Wakao (1959). "Heat and mass transfer from wall to fluid in packed beds." *AIChE J.* **5**(1): 79-85.
- Zalc, J.M. y D.G. Löffler (2002). "Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design." *J. Power Sources* **111**(1): 58-64.
- Zehner, P. y E.U. Schlüender (1970). "Thermal Conductivity of Granular Materials at Moderate Temperatures." *Chemie-Ingenieur-Technik* **42**(14): 933-941.
- Zehner, P. y E.U. Schlüender (1972). "Effect of Thermal Radiation and of Pressure on Heat Transfer in Packed Beds through Which no Medium Flows." *Chemie-Ingenieur-Technik* **44**(23): 1303-1308.
- Zhou, G.; Y. Jiang; H. Xie y F. Qiu (2005). "Non-noble metal catalyst for carbon monoxide selective oxidation in excess hydrogen." *Chem. Eng. J.* **109**(1-3): 141-145.

Ziolkowska, I. y D. Ziolkowski (2005). "Stochastic approach to modelling and analysing of gas flow field in tubes packed randomly with spherical catalyst pellets." *Chem. Eng. Process.* **44**(11): 1167-1180.

ANEXO A Equation Chapter (Next) Section 1

Predicción de Propiedades Físico-Químicas

A.1 Propiedades de transporte

A continuación se presentan las expresiones utilizadas para determinar las propiedades físico-químicas de los compuestos y fluidos utilizados en la simulación y optimización de reactores.

Propiedades críticas. Los parámetros críticos de los compuestos necesarios para la estimación de otras propiedades se tomaron de Reid y col. (1987) y se muestran en la Tabla A.1. Además se encuentran tabulados los valores correspondientes a la entalpía y energía libre de formación de los compuestos.

Tabla A.1 Parámetros críticos de los compuestos puros.

Compuesto	Peso Molecular M_i (g mol ⁻¹)	Temp. Crítica T_c (K)	Presión Crítica P_c (bar)	Volumen Crítico V_c (cm ³ mol ⁻¹)	ΔH_f^0 J mol ⁻¹	ΔG_f^0 J mol ⁻¹
H ₂	2.016	33.2	13.0	65.1	0.00E+00	0.00E+00
CH ₄	16.043	190.4	46.0	99.2	-7.49E+04	-5.09E+04
O ₂	31.999	154.6	50.4	73.4	0.00E+00	0.00E+00
N ₂	28.013	126.2	33.9	89.8	0.00E+00	0.00E+00
H ₂ O	18.015	647.3	221.2	57.1	-2.42E+05	-2.29E+05
CO ₂	44.010	304.1	73.8	93.9	-3.94E+05	-3.95E+05
CO	28.010	132.9	35.0	93.2	-1.11E+05	-1.37E+05
C ₂ H ₅ OH	46.069	513.9	61.4	167.1	-2.35E+05	-1.68E+05
CH ₃ CHO	44.054	461.0	55.7	154.0	-1.64E+05	-1.33E+05

Capacidad calorífica. La capacidad calorífica del fluido (C_{p_f}) en base másica (J gr⁻¹ K⁻¹) se calcula a partir de la siguiente regla de mezcla:

$$C_{p_f} = \frac{\sum_i y_i C_{p_i}}{\sum_i M_i y_i} \quad (\text{A.1})$$

Donde y_i representa la fracción molar del componente i en la mezcla y la capacidad calorífica de los compuestos puros (C_{p_i}) se estima a partir de la expresión

$$C_{p_i} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{A.2})$$

Las constantes de este polinomio se obtienen de Reid y col. (1987) y se muestran en la Tabla A.2. La capacidad calorífica queda expresada en J mol⁻¹ K⁻¹.

Tabla A.2 Constantes de capacidad calorífica.

	a	b	c	d
H ₂	2.714E+1	9.274E-3	-1.381E-5	7.645E-9
CH ₄	1.925E+1	5.213E-2	1.197E-5	-1.132E-8
O ₂	2.811E+1	6.699E-2	1.746E-5	-1.065E-8
N ₂	3.115E+1	-1.357E-2	2.680E-5	-1.168E-8
H ₂ O	3.224E+1	1.924E-3	1.053E-5	-3.596E-9
CO ₂	1.980E+1	7.344E-2	-5.602E-5	1.715E-8
CO	3.087E+1	-1.285E-2	2.789E-5	-1.272E-8
C ₂ H ₆ O	9.014E+1	2.141E-1	-8.390E-5	1.373E-9
CH ₃ CHO	7.716E+0	1.820E-1	-1.010E-4	2.380E-8

Viscosidad. La modificación propuesta por Bromley y Wilke del método teórico de Hirschfelder (ver (Perry y Chilton, 1973)) se utiliza para estimar la viscosidad de los compuestos puros (μ_i) expresada según la ecuación:

$$\mu_i = \frac{33.3\sqrt{M_i T_{c_i}}}{V_{c_i}^{2/3}} \left(1.058T_{r_i}^{0.645} - \frac{0.261}{(1.9 T_{r_i})^{0.9 \log_{10}(1.9 T_{r_i})}} \right) \quad (\text{A.3})$$

La cual determina la viscosidad en micropoise siendo T_{r_i} , la temperatura reducida del componente i.

La viscosidad de la mezcla gaseosa (μ_f), en $\text{gr cm}^{-1} \text{s}^{-1}$, se calcula a partir del método de Wilke (Reid y col., 1987) según la expresión:

$$\mu_f = 1.00\text{E-}06 \sum_i \left[y_i \mu_i \left(\sum_j y_j \phi_{ij} \right)^{-1} \right] \quad (\text{A.4})$$

donde $\phi_{ij} \cong \phi_{ji}^{-1} = (M_j M_i^{-1})^{1/2}$ según sugieren Hering y Zipperer (Reid y col., 1987).

Conductividad Térmica. Las conductividades térmicas de los compuestos puros, expresadas en $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, se calculan utilizando la aproximación de Eucken (Perry y Chilton, 1973):

$$\lambda_i = \mu_i 4.1890 \times 10^{-4} \left(\frac{C_{p_i} 0.2394}{M_i} + \frac{2.48}{M_i} \right) \quad (\text{A.5})$$

La siguientes expresión fue utilizada para determinar la conductividad térmica de la mezcla gaseosa en $\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Perry y Chilton, 1973),

$$\lambda_f = 0.01 \frac{\sum_i y_i \lambda_i M_i^{1/3}}{\sum_i y_i M_i^{1/3}} \quad (\text{A.6})$$

Densidad de la mezcla de gases. Dadas las condiciones de temperatura y presión de operación, se calcula la densidad de la mezcla como si se tratase de un gas ideal, asumiendo un peso molecular promedio.

$$\rho_f = \frac{PM_m}{R_g T} \quad (\text{A.7})$$

$$M_m = \sum_i M_i y_i \quad (\text{A.8})$$

ρ_f queda expresada en gr cm^{-3} , T en K, P en atm y $R_g = 82.057 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Difusividad binaria. El coeficiente de difusión binaria ($D_{i,k}$) se obtiene como función de los volúmenes de difusión mediante la estimación de Fuller y col. (ver (Reid y col., 1987)):

$$D_{i,k} = \frac{0.0014489475 T^{1.75} (1/M_i + 1/M_k)^{1/2}}{P \sqrt{2} \left[(\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_k^{1/3} \right]^2} \quad (\text{A.9})$$

La difusividad viene expresada en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Donde P representa la presión en atm y T la temperatura en K. En la Tabla A.3 se muestran los valores de los volúmenes de difusión moleculares extraídos de Reid y col. (1987)

Tabla A.3 Volúmenes de difusión molecular

Compuesto	$(\Sigma_v)_i$	Compuesto	$(\Sigma_v)_i$
CH ₅ COH	49.46	CH ₄	25.14
CH ₃ CHO	47.15	CO	18.00
H ₂	6.12	O ₂	16.30
H ₂ O	13.10	N ₂	18.50
CO ₂	26.90		

Difusividad molecular. El coeficiente de difusividad del compuesto i en la mezcla gaseosa ($D_{i,m}$), viene dado según la ecuación de Wilke:

$$\frac{1}{D_{i,m}} = \sum_{k \neq i} \frac{y_k}{D_{i,k}} \quad (\text{A.10})$$

Difusión Knudsen. La expresión de la difusión de Knudsen en función de la temperatura es la siguiente

$$D_{K,i} = 9700 \bar{r}_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (\text{A.11})$$

Donde la difusividad tiene unidades de $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y donde \bar{r}_p , representa el radio equivalente medio de poro en cm; T la temperatura en K y M_i el peso molecular en gr mol^{-1} .

Difusividad combinada. La difusividad combinada ($D_{C,i}$) se define como la siguiente relación entre la difusividad molecular y la difusividad Knudsen:

$$\frac{1}{D_{C,i}} = \frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{K,i}} \quad (\text{A.12})$$

Difusividad efectiva. Para representar la difusividad en el medio poroso, como si este fuera un medio continuo, la difusividad combinada se modifica según la expresión:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p D_{C,i}}{\tau_p} \quad (\text{A.13})$$

Siendo $D_{\text{eff},i}$, la difusividad efectiva del compuesto i en el medio poroso en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; ε_p , la porosidad de la pastilla de catalizador y τ_p , el factor de tortuosidad de la pastilla porosa.

Emisividad de la mezcla gaseosa. La mayor contribución de transferencia de calor a partir de llamas y gases producidos por combustibles convencionales es la radiación térmica del vapor de agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono y hollín. Para cálculos de transferencia de energía por radiación el concepto de longitud media de rayo ha sido utilizado en forma conveniente. La emisividad de gases depende de diversos parámetros como temperatura (T), presión parcial (p), longitud media de rayo o paso (L_m). Además la emisividad de un gas a un valor dado del producto pL_m , también depende de la composición (C) como de la presión total (P).

Mehotra y col. (1995) presentan correlaciones para estimar la emisividad y absorptividad gaseosa basadas en las cartas de emisividad de Hottel disponibles en la literatura. Correlacionan la emisividad del gas puro en función de la T y el producto pL_m , ($\varepsilon_i = f(T, pL_m)$), los efectos de la presión total y composiciones son incorporados como factores de corrección.

$$\log_{10} \varepsilon_i = \frac{a + \sum_{j=1}^3 [b_j T^j + d_j (\log_{10} pL_m)^j]}{1 + \sum_{j=1}^3 [e_j T^j + f_j (\log_{10} pL_m)^j]} \quad (\text{A.14})$$

Para la determinación de la absorptividad establecen la siguiente relación

$$\alpha_i(T, T_w, pL_m) = (T/T_w)^n e_i(T_w, pL_m (T_w/T)^m) \quad (\text{A.15})$$

Finalmente la emisividad y absorptividad de la mezcla gaseosa (ε_g y α_g), utilizadas en la ecuación (4.60), pueden ser obtenidas a partir de la contribuciones individuales. Considerando que en los gases de combustión considerados solo participan el CO_2 y H_2O las ecuaciones siguientes permiten determinar la emisividad y absorptividad de la mezcla.

$$\varepsilon_g = (\varepsilon_{\text{CO}_2} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \xi_{\text{H}_2\text{O}})(1 - \xi_{\text{SO}}) \quad (\text{A.16})$$

$$\alpha_g = (\alpha_{\text{CO}_2} + \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \xi_{\text{H}_2\text{O}}) (1 - \xi_{\text{SO}}) \quad (\text{A.17})$$

Donde $\xi_{\text{H}_2\text{O}}$ es un factor de corrección por presión para la emisividad del agua y ξ_{SO} es un factor de corrección por superposición espectral en mezclas de CO_2 y H_2O .

A.2 Calores de Reacción

El calor de reacción de las reacciones consideradas en los distintos reactores se supone que varía con la temperatura de acuerdo a la expresión:

$$\Delta H_{\text{Rx},T}^0 = \Delta H_{\text{Rx}}^0 + \int_{T^*}^T \Delta C_p^0 dT \quad (\text{A.18})$$

Donde ΔH_{Rx}^0 , representa el calor de reacción a la temperatura de referencia T^* determinado a partir de las entalpías de formación de los compuestos según la siguiente expresión:

$$\Delta H_{\text{Rx}}^0 = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{\text{fj}}^0 \quad (\text{A.19})$$

Mientras que ΔC_p^0 representa la variación de la capacidad calorífica:

$$\Delta C_p^0 = \sum_{j=1}^n \nu_j C_{\text{pj}}^0 \quad (\text{A.20})$$

Donde C_{pj}^0 representa la capacidad calorífica del compuesto j ; ΔH_{fj}^0 la entalpía de formación del compuesto j a la temperatura T^* y ν_j , el coeficiente estequiométrico del compuesto j en la reacción.

A.3 Constantes de equilibrio termodinámicas

La expresión de la constante de equilibrio puede obtenerse mediante la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción a la temperatura T ,

$$\text{Keq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Rx},T}^0}{RT}\right) \quad (\text{A.21})$$

La variación de la energía de Gibbs a la temperatura T se obtiene aplicando la ecuación de Van't Hoff :

$$\frac{\Delta G_{\text{Rx},T}^0}{T} = \frac{\Delta G_{\text{Rx}}^0}{T^*} + \int_{T^*}^T -\frac{\Delta H_{\text{Rx},T}^0}{T^2} dT \quad (\text{A.22})$$

donde ΔG_{Rx}^0 representa la variación de energía libre de la reacción a la temperatura de referencia determinada a partir de las energías libres de formación ΔG_{fj}^0 del compuesto j a la temperatura T^* :

$$\Delta G_{R_x}^0 = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta G_{f_j}^0 \quad (\text{A.23})$$

Las constantes determinadas mediante esta metodología son las siguientes:

Deshidrogenación del etanol a acetaldehído ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$)

$$\text{keq}_{\text{I-d}} = \exp\left(60.00 - \frac{10670}{T} - 1.3727\text{E-}03T - 6.1961\text{E-}07T^2 + 3.0141\text{E-}10T^3 - 6.6491\ln(T)\right)$$

Descarbonilación del acetaldehído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$)

$$\text{Keq}_{\text{II-d}} = \exp\left(-16.4328 + \frac{3530}{T} + 5.1000\log(T) - 0.8583\text{E-}02T + 0.2824\text{E-}05T^2 - 0.4795\text{E-}09T^3\right)$$

Reformado del acetaldehído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$)

$$\text{Keq}_{\text{III-r}} = \exp\left(-11.0701 + \frac{8276.69}{T} - 2.9515\text{E-}03T + 6.5368\text{E-}07T^2 - 6.7443\text{E-}11T^3 + 3.1552\log(T)\right)$$

Reformado de metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$)

$$\text{Keq}_{\text{IV-d}} = \exp\left(\frac{5693.5}{T} + 1.077\log(T) + 5.44\text{E-}04T - 1.125\text{E-}07T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148\right)$$

ANEXO B Equation Chapter 2 Section 1

Revisión de Parámetros de Transporte para Reactores de Lecho Fijo

B.1 Conductiva térmica radial efectiva (λ_{er})

En general, la conducción efectiva es considerada compuesta por dos contribuciones, una estática dependiendo del tipo y tamaño de catalizador; y una contribución dinámica, dependiente de las condiciones de flujos

$$\lambda_{er} = \lambda_e^0 + \lambda_{er}^t \quad (B.1)$$

B.1.1 Bauer y Schlunder (1978a; 1978b)

$$\lambda_{er}^t = \lambda_f \frac{FD_p}{8 \left[2 - \left(1 - 2 \frac{D_p}{D_t} \right)^2 \right]} \text{RePr} \quad (B.2)$$

donde F toma el valor de 1.15 para partículas esféricas y de 1.75 para partículas cilíndricas.

$$\lambda_e^0 = \lambda_f \left[\left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_b} \right) \left(1 + \varepsilon_b \frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_f} \right) + \frac{2\sqrt{1 - \varepsilon_b}}{1 + \left(\frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_f} - B \right) \frac{\lambda_f}{\lambda_s}} \theta \right] \quad (B.3)$$

$$\theta = \frac{\left[1 + \left(\frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_f} - 1 \right) \frac{\lambda_f}{\lambda_s} \right] B}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_f} - B \right) \frac{\lambda_f}{\lambda_s} \right]^2} \ln \frac{1 + \frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_s}}{B \frac{\lambda_f}{\lambda_s}} - \frac{B - 1}{1 + \left(\frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_f} - B \right) \frac{\lambda_f}{\lambda_s}} + \frac{B + 1}{2B} \left(\frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_f} - B \right) \quad (B.4)$$

$$B = C \left[\frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \right]^{10/9} \quad (B.5)$$

Donde la constante C toma el valor de 1.25 para partículas esféricas y el de 2.5 para partículas cilíndricas.

$$\alpha_{rs} = 2.27 \cdot 10^{-7} \frac{\varepsilon_s}{2 - \varepsilon_s} T^3 \quad (\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}) \quad (B.6)$$

Siendo ε_s la emisividad del sólido a la temperatura T en K

B.1.2 Dixon y Cresswell (1979) y Dixon (1988)

El número de Peclet para valores de $Re > 50$

$$\frac{1}{Pe_{er}} = \frac{1}{Pe_{fr}} + \frac{\lambda_{rs} / \lambda_f}{RePr} \left[\frac{Bi_f + 4}{Bi_f} \right] \left[\frac{8}{N_s} + \frac{Bi_s + 4}{Bi_s} \right]^{-1} \quad (B.7)$$

Para valores inferiores ($Re < 50$)

$$\frac{1}{Pe_{er}} = \frac{1}{Pe_{fr}} \left[\frac{Bi_s + 4}{Bi_s} \right] \left[\frac{8}{N_s} + \frac{Bi_f + 4}{Bi_f} \right]^{-1} + \frac{\lambda_{rs} / \lambda_f}{RePr} \quad (B.8)$$

$$Pe_{fr} = \left(\frac{1}{Pe_{fr}(\infty)} + \frac{0.74 \varepsilon_b}{RePr} \right)^{-1} \quad (B.9)$$

El valor de $Pe_{fr}(\infty)$ toma valores de 12 para esferas, 7 para cilindros y 6 para cilindros ahuecados.

$$\frac{\lambda_{rs}}{\lambda_f} = \sqrt{1 - \varepsilon_b} \frac{2}{M} \left[\frac{B(k_s - 1)}{M^2 k_s} \ln \left(\frac{k_s}{B} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{M} \right] \quad (B.10)$$

$$M = \frac{k_s - B}{k_s} \quad (B.11)$$

$$k_s = \frac{\lambda_s}{\lambda_f} \quad (B.12)$$

Donde B se determina a partir de la ecuación (B.5).

$$Bi_f = Nu_{wf} (D_t / 2D_p) (Pe_{fr} / (RePr)) \quad (B.13)$$

$$Nu_{fs} = 2.0 + 1.1 Pr^{1/3} Re^{0.6} \quad (B.14)$$

$$Nu_{wf} = 0.523 (1 - D_p / D_t) Pr^{1/3} Re^{0.738} \quad (B.15)$$

$$Bi_s = \begin{cases} 2.41 + 0.156 (D_t / D_p - 1)^2 & \text{esferas} \\ 0.48 + 0.192 (D_t / D_p - 1)^2 & \text{cilindros} \end{cases} \quad (B.16)$$

$$\beta_s = \frac{\lambda_{rs} / \lambda_f}{\frac{8}{N_s} + \frac{Bi_s + 4}{Bi_s}} \quad (B.17)$$

$$\beta_f = \frac{RePr / Pe_{fr}}{\frac{8}{N_s} + \frac{Bi_f + 4}{Bi_f}} \quad (B.18)$$

$$N_s = \frac{0.25(1-\varepsilon_b) \frac{A_p D_t^2}{V_p D_p}}{\frac{\lambda_{rs}}{\lambda_f} \left[\frac{1}{Nu_{fs}} + \frac{1}{\beta \lambda_s} \right]} \quad (\text{B.19})$$

Donde β toma el valor de 10 para partículas esféricas y el de 8 para partículas cilíndricas.

B.1.3 Specchia y col. (1980)

$$\lambda_e^t = \lambda_f \left[\frac{RePr}{8.65 \left[1 + 19.4 \left(\frac{D_p}{D_t} \right)^2 \right]} \right] \quad (\text{B.20})$$

$$\lambda_e^0 = \lambda_f \left(\varepsilon_b + \frac{(1-\varepsilon_b)}{0.22\varepsilon_b^2 + \frac{2}{3} \frac{\lambda_f}{\lambda_s}} \right) \quad (\text{B.21})$$

B.1.4 Yagi y Wakao (1959)

$$\lambda_{er} = \lambda_f [\alpha + \beta Pr Re] \quad (\text{B.22})$$

Para esferas de vidrio y cemento clinker roto α toma el valor de 6. β toma valores de de 0.11 para relaciones partícula-tubo $0.021 < D_p / D_t < 0.072$, y el de 0.09 para $0.09 < D_p / D_t < 0.17$.

Para esferas metálicas α toma el valor de 13 y β el valor de 0.11 para $0.021 < D_p / D_t < 0.086$.

B.1.5 5. Zehner y Schlünder (1970; 1972)

$$\frac{\lambda_{er}^t}{\lambda_f} = \frac{0.14}{1 + 0.46 \left(\frac{D_p}{D_t} \right)^2} Pr Re \quad (\text{B.23})$$

$$\lambda_e^0 = \lambda_f \left[\left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_b} \right) \left(1 + \varepsilon_b \frac{\lambda_{rs} D_p}{\lambda_f} \right) + \frac{2\sqrt{1 - \varepsilon_b}}{1 + \left(\frac{\lambda_{rs} D_p}{\lambda_f} - B \right) \frac{\lambda_f}{\lambda_s}} \theta \right] \quad (\text{B.24})$$

$$\theta = \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_{rs} D_p}{\lambda_f} - 1\right) \frac{\lambda_f}{\lambda_s}\right] B}{\left[1 + \left(\frac{\lambda_{rs} D_p}{\lambda_f} - B\right) \frac{\lambda_f}{\lambda_s}\right]^2} \ln \frac{1 + \frac{\lambda_{rs} D_p}{\lambda_s}}{B \frac{\lambda_f}{\lambda_s}} - \frac{B-1}{1 + \left(\frac{\lambda_{rs} D_p}{\lambda_f} - B\right) \frac{\lambda_f}{\lambda_s}} + \frac{B+1}{2B} \left(\frac{\lambda_{rs} D_p}{\lambda_f} - B\right) \quad (B.25)$$

Donde B se determina a partir de la ecuación (B.5)

B.1.6 6. Yagi y Kunii (1957)- Kunii y Smith (1960)

$$\frac{\lambda_{er}^0}{\lambda_f} = \varepsilon_b \left(1 + \beta \frac{D_p \alpha_{rv}}{\lambda_f}\right) + \frac{\beta(1 - \varepsilon_b)}{\left[\left(\frac{1}{\varphi} + \frac{D_p (\alpha_{rs} + \alpha_{ss})}{\lambda_f}\right)^{-1} + \frac{2}{3} \frac{\lambda_f}{\lambda_s}\right]} \quad (B.26)$$

$$\varphi = \varphi_2 + (\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\varepsilon_b - 0.260}{0.476 - 0.260} \quad (B.27)$$

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} \frac{\frac{2}{3} \left(\frac{k_s - 1}{k_s}\right)^2}{\ln(k_s - 0.58(k_s - 1)) - 0.42 \frac{k_s - 1}{k_s}} \quad (B.28)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2} \frac{\frac{1}{4\sqrt{3}} \left(\frac{k_s - 1}{k_s}\right)^2}{\ln(k_s - 0.925(k_s - 1)) - 0.075 \frac{k_s - 1}{k_s}} \quad (B.29)$$

Donde $\beta = 0.9 : 1$ y k_s viene dada por la ecuación B.12 y α_{rs} por la ecuación B.6

$$\alpha_{rv} = \frac{2.27 \cdot 10^{-7}}{1 + \frac{\varepsilon_b}{2(1 - \varepsilon_b)} \frac{1 - \varepsilon_s}{\varepsilon_s}} T^3 \text{ (W m}^{-2}\text{K}^{-1}) \quad (B.30)$$

B.2 Conductiva térmica axial efectiva

B.2.1 Yagi y col. (1960)

$$\frac{\lambda_{ez}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_{ez}^0}{\lambda_f} + \delta \text{RePr} \quad (B.31)$$

δ toma el valor de 0.7 para bolas de acero y de 0.8 para vidrio. Otros datos para δ y λ_{ez}^0 son dados en Yagi y col. (1960).

B.2.2 Votruba y col. (1972)

Para $0.1 < \text{Re} < 1000$, $0.23 < d_p < 6.5$ mm;

$$\frac{\lambda_{ez}}{\lambda_t} = \frac{\lambda_{ez}^0}{\lambda_t} + \frac{14.46}{D_p \left(1 + \frac{C_3}{RePr}\right)} RePr \quad (B.32)$$

B.2.3 Dixon y Cresswell (1979)

$$\frac{1}{Pe_{hz}} = \frac{1}{Pe_{tz}} + \frac{(k_{rs} / k_f)}{RePr \left(1 + \frac{1}{N_s} \left(\frac{8Bi_s}{Bi_s + 4}\right)\right)^2} \quad (B.33)$$

$$\frac{1}{Pe_{tz}} = \frac{0.73\varepsilon_b}{RePr} + \frac{0.5}{\left(1 + \frac{9.7}{RePr}\right)} \quad (B.34)$$

Otros datos relacionados con estas correlaciones son dadas en la correlación B.1.2 para el coeficiente de dispersión radial efectivo.

B.3 Coeficiente de transferencia de calor en la pared (h_w)

B.3.1 Achenbach (1995)

$$\frac{h_w D_p}{\lambda_t} = \left(1 - \frac{1}{D_t / D_p}\right) Re^{0.61} Pr^{1/3} \quad (B.35)$$

B.3.2 Dixon (1988)

$$\frac{h_w D_p}{\lambda_t} = \frac{8\beta_s}{D_t / D_p} + Nu_{tw} \left(1 + \beta_s \frac{Pe_{rf}}{Re_{pv} Pr}\right) \quad Re > 50 \quad (B.36)$$

$$\frac{h_w D_p}{\lambda_t} = \frac{8\beta_f}{D_t / D_p} + 2Bi_s \frac{\lambda_{rs}}{\lambda_t} \frac{D_p}{D_t} \left(1 + \frac{\beta_t}{\lambda_{rs} / \lambda_t}\right) \quad Re < 50 \quad (B.37)$$

Las definiciones de $\beta_s, \beta_f, \lambda_{rs}, Bi_s$ y Pe_{rf} están dadas en la correlación 2 para la conductividad radial efectiva.

B.3.3 Li y Finlayson (1977)

Partículas esféricas, $0.05 < D_p / D_t < 0.3$, $20 < Re < 7600$

$$\frac{h_w D_p}{\lambda_t} = 0.19 Re^{0.93} Pr^{0.33} \frac{D_p}{D_t} \quad (B.38)$$

Partículas cilíndricas, $0.03 < D_p / D_t < 0.2$, $20 < Re < 800$

$$\frac{h_w D_p}{\lambda_t} = 0.18 Re^{0.93} Pr^{0.33} \frac{D_p}{D_t} \quad (B.39)$$

B.3.4 Specchia y col. (1980)

$$h_w = (h_w)_{cv} + (h_w)_{cd}$$

$$(h_w)_{cv} = 0.0835 Re^{0.91} Pr^{1/3} \frac{\lambda_f}{D_p} \quad 10 < Re < 1200 \quad (B.40)$$

$$(h_w)_{cv} = 1.23 Re^{0.53} Pr^{1/3} \frac{\lambda_f}{D_p} \quad 1200 < Re < 10000 \quad (B.41)$$

$$(h_w)_{cd} = \left[2\varepsilon_b + \frac{1 - \varepsilon_b}{\frac{1}{3} \frac{\lambda_f}{\lambda_s} + 0.0024 (D_t/D_p)} \right] \frac{\lambda_f}{D_p} \quad (B.42)$$

B.4 Coeficiente de transferencia de calor para el modelo 1D (h_{1D})

B.4.1 DeWash y Froment (1972)

$$\frac{h_{1D} D_p}{\lambda_f} = 47.39 \frac{\lambda_e^0}{(D_t)^{4/3}} \frac{D_p}{\lambda_f} + 0.033 Pr Re \quad (B.43)$$

B.4.2 Dixon (1988)

$$\frac{1}{h_{1D}} = \frac{1}{h_w} + \frac{D_t}{6\lambda_{er}} \frac{Bi + 3}{Bi + 4} \quad (B.44)$$

$$Nu_{fw} = 0.523 (1 - D_p / D_t) Pr^{0.33} Re^{0.738} \quad (B.45)$$

$$Nu_w = \frac{h_w D_p}{\lambda_f} = \frac{8\beta_s}{D_t / D_p} + Nu_{wf} \left(1 + \beta_s \frac{Pe_{rf}}{Re Pr} \right) \quad Re > 50 \quad (B.46)$$

$$Nu_w = \frac{h_w D_p}{\lambda_f} = \frac{8\beta_f}{D_t / D_p} + 2Bi_s \frac{\lambda_{rs}}{\lambda_f} \frac{d_{pv}}{d_t} \left(1 + \frac{\beta_f}{\lambda_{rs} / \lambda_f} \right) \quad Re < 50 \quad (B.47)$$

$$Bi = \frac{D_t}{2D_p} \frac{Nu_w Pe_{er}}{Re_{pv} Pr} \quad (B.48)$$

Las definiciones de $\beta_s, \beta_f, \lambda_{rs}, Bi_s$ y Pe_{rf} están dadas en la correlación B.12 para la conductividad radial efectiva.

B.4.3 Li y Finlayson (1977)

Partículas esféricas, $0.05 < D_p / D_t < 0.3$, $20 < Re < 7600$

$$\frac{h_{1D} D_t}{\lambda_f} = 2.26 Re^{0.8} Pr^{0.33} \exp \left(-\frac{6D_p}{D_t} \right) \quad (B.49)$$

Partículas cilíndricas, $0.03 < D_p / D_t < 0.2$, $20 < Re < 800$

$$\frac{h_{ID} D_t}{\lambda_f} = 1.40 Re^{0.95} Pr^{0.33} \exp\left(-\frac{6D_p}{D_t}\right) \quad (B.50)$$

B.4.4 4. Leva (1949)

Para calefacción del reactor

$$\frac{h_{ID} D_t}{\lambda_f} = 0.813 Re^{0.9} \exp\left(-\frac{6D_p}{D_t}\right) \quad (B.51)$$

En condiciones de refrigeración del reactor

$$\frac{h_{ID} D_t}{\lambda_f} = 3.50 Re^{0.7} \exp\left(-\frac{4.6D_p}{D_t}\right) \quad (B.52)$$

B.5 Difusividad radial efectiva (D_{er})

B.5.1 1. Bauer y Schlunder (1978a; 1978b)

$$D_{er} = \frac{u_s F D_p}{8 \left[2 - (1 - 2D_p / D_t)^2 \right]} \quad (B.53)$$

Donde F toma el valor de 1.15 para partículas esféricas y el de 1.75 para partículas cilíndricas.

B.5.2 Specchia y col. (1980)

$$D_{er} = \frac{u_s D_p}{8.65 \left[1 + 19.4 \left(D_p / D_t \right)^2 \right]} \quad (B.54)$$

B.5.3 DeWash y Froment (1972)

$$\frac{\varepsilon_b \rho_f C_{p_f} D_{er}}{\lambda_f} = \frac{0.14}{1 + 46 \left(\frac{D_p}{D_t} \right)^2} Pr Re \quad (B.55)$$

B.6 Difusividad axial efectiva (D_{ez})

B.6.1 Edwards, M. F. y Richardson (1968)

$$\frac{1}{Pe_{mz}} = \frac{0.73 \varepsilon_b}{Re Sc} + \frac{0.5}{\left(1 + \frac{9.7 \varepsilon_b}{Re Sc} \right)} \quad (B.56)$$

Valida para $0.008 < Re < 50$, $0.0377 < D_p < 0.6$ cm

B.6.2 2. Wen y Fan (1975)

$$\frac{1}{Pe_{mz}} = \frac{0.3}{Re Sc} + \frac{0.5}{\left(1 + \frac{3.8}{Re Sc}\right)} \quad (B.57)$$

Valida para $0.008 < Re < 400$ $0.28 < Sc < 2.2$

B.6.3 3. Bischoff y Levenspiel (1962)

$$\frac{1}{Pe_{mz}} = \frac{\varepsilon_b}{\tau Re Sc} + \frac{0.45}{1 + \frac{7.3}{Re Sc}} \quad (B.58)$$

τ factor de tortuosidad del lecho

B.7 Coeficientes de transferencia en la película

La correlación utilizada más frecuentemente para estimar los coeficientes de transferencia de masa y energía en la película ($k_{g,i}$ y h_f , respectivamente) es la propuesta por Petrovic y Thodos (1968) (ver (Satterfield, 1970)) valida para valores de $3 < Re < 2000$ cuya expresión se muestra a continuación:

$$\frac{k_{g,i} D_p \varepsilon_b}{Dif_{i,m}} = 0.357 Re^{0.641} \left(\frac{\mu_f}{\rho_f Dif_{i,m}} \right)^{1/3} \quad (B.59)$$

$$\frac{h_f \varepsilon_b}{GCp_f} = 0.357 \left(\frac{D_p G}{\mu_f} \right)^{-0.359} \left(\frac{Cp_f \mu_f}{\lambda_f} \right)^{-2/3} \quad (B.60)$$

ANEXO C

Espesor de Tubos Comerciales. Mediante regresión de valores tomados de tablas de tubos comerciales se determinó la relación entre el diámetro interno del tubo y su espesor. La conductividad del material es de $\lambda_i = 16.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

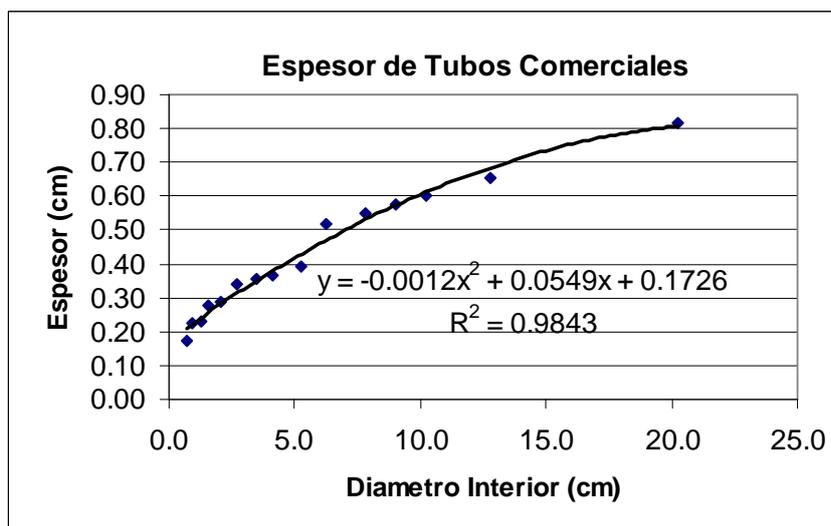


Fig C.1 Espesores de tubos comerciales.

Propiedades de materiales aislantes

- 1- Material Refractario a base de fibras de alúmina y sílica.
- 2- Aislación a base de fibra de vidrio. (Johns Manville - Micro-Lok)
- 3- Aislación a base de fibras inorgánicas: basalto, roca volcánica, carpeta de resinas termoestables. (IIG- Industrial Insulation Group - MinWool-1200)
- 4- Aislación a base de silicato de calcio hidratado. (IIG- Industrial Insulation Group- Thermo-12 Gold)
- 5- Aislación basada en sílica amorfa. (Thermal Ceramics Kaomat Blankets - Kaomat 2000-SL)

	1	2	3	4	5
Capacidad calorífica	1.047 ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a 1000 °C,				
Temp. Limite de operación	1200 °C	454 °C	649 °C	649 °C	982 °C
Densidad	0.185 gr cm^{-3}			0.232 gr cm^{-3}	0.168 gr cm^{-3}
	$k(T[\text{K}]) = A + B \cdot T + C \cdot T^2$ ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)				
A	0.38732	0.06855	0.02006	0.02641	-0.05274
B	-0.00103	-3.03229E-4	-1.10586E-5	6.75945E-5	2.43575E-4
C	8.75E-7	6.24719E-7	1.94641E-7	5.78378E-8	-2.1587E-9