



UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS
VERITATE SOLA NOBIS IMPONETUR VIRILIS TOGA. 1948

Facultad
Química - Farmacia

Departamento de Ingeniería Química

Trabajo de Diploma

*Título: Estudio de la reformación autotérmica del bioetanol
para la obtención de hidrógeno.*

Autor: Ailen Zardón González
Tutores: Dr. Ing. Luís Manuel Peralta Suárez
Ing. Daikenel Castro Granda

"Año de la Revolución Energética en Cuba"
Santa Clara
Curso 2005-2006

El revolucionario verdadero está guiado por grandes sentimientos de amor.



A Daikenel por su completa dedicación a la causa.

A Peralta por sus buenos consejos.

A Luís y a la Nãa por su ayuda desinteresada.

¡¡Muchas Gracias !!

Hay personas que solo con existir hacen de nuestras vidas un sendero feliz. A ellos les dedico este triunfo.

A mi papá porque es la luz de mi vida.

A mi mamá porque se lo merece todo.

A mi hermanito para guiarlo por el buen camino.

A Yusma por estar siempre a mi lado y hacer que todo tenga sentido.

*El éxito, o el fracaso, no dependen de lo que nos falta, sino, de lo que seamos
capaces de hacer con lo que tenemos.*

Fidel Castro.

Resumen

En el trabajo de investigación se realiza un análisis del proceso de reformación autotérmica del bioetanol para la producción de hidrógeno (empleando catalizador de Níquel/Alúmina), para utilizar este en la generación de electricidad a través de celdas combustibles. Primeramente se llevó a cabo una revisión bibliográfica donde se realizó un estudio de los aspectos más relevantes como son: tecnologías de reformación, catálisis heterogénea, diseño de reactores químicos, entre otros.

Posteriormente se acometieron estudios acerca del comportamiento termodinámico de los fenómenos químicos presentes en la reformación y se determinó el ajuste de la cinética del proceso, utilizando datos experimentales obtenidos de la literatura **[Fierro, V., et al., 2005]**. Este ajuste conllevó a un procedimiento que fue implementado en el software profesional PSI, mediante el cual se analizó el comportamiento del proceso para un rango considerable de temperatura, y se lograron resultados que posibilitaron el diseño del reformador.

Por último se diseñan los equipos fundamentales para el proceso de obtención de hidrógeno (tanque de mezclado, vaporizador, calentadores y reformador) y sus metodologías de cálculo fueron implementadas en software como Excel y PSI. Finalmente se plantean las conclusiones según el análisis de los resultados y se brindan las recomendaciones correspondientes.

Abstract

In the work of investigation an analysis of the process of bio-ethanol auto-thermal reforming for hydrogen production is made (using Nickel/Alumina as catalyst), to use this in fuel cells for electric generation. Firstly a bibliographical revision was carried out where a study of the most important aspects was made as they are: reforming technologies, heterogeneous catalysis, and chemical reactors design, among others.

Later studies were undertaken about the thermodynamic behavior of the present chemical phenomena in the reforming and the adjustment of kinetic of the process, using experimental data obtained in literature was determined [**Fierro, V., et al., 2005**]. This adjustment entailed to a procedure that was implemented in the professional software PSI, by means of which the behavior of the process for a considerable rank of temperature was analyzed, and results were obtained that made possible the reformer design.

Finally the fundamental equipment for the process of hydrogen obtaining is designed (mixed tank, vaporizer, heaters and reformer) and their methodologies of calculation were implemented in software like Excel and PSI. Finally the conclusions consider according to the analysis of the results and the corresponding recommendations offered.

Índice

INTRODUCCIÓN.....	8
CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	10
1.1 HIDRÓGENO Y CELDAS COMBUSTIBLES.....	10
1.1.1 Principio de funcionamiento de una celda combustible.....	11
1.1.2 Clasificación de las FCs.....	12
1.1.3 Principales ventajas e inconvenientes.....	13
1.2 BIOETANOL PARA PRODUCIR HIDRÓGENO.....	15
1.3 TECNOLOGÍAS PARA LA REFORMACIÓN DE ETANOL.....	16
1.3.1 Reformación por Vapor.....	16
1.3.2 Oxidación Parcial.....	17
1.3.3 Reformación Autotérmica.....	19
1.4 CATÁLISIS Y CATALIZADORES.....	21
1.4.1 Catálisis Heterogénea.....	22
1.4.2 Catalizadores para la reformación Autotérmica.....	23
1.5 DISEÑO DE REACTORES.....	25
1.5.1 Características de los reactores de lecho fijo.....	26
1.5.2 Reactores Autotérmicos.....	27
1.6 CONCLUSIONES PARCIALES.....	29
CAPÍTULO II. ESTUDIO TERMODINÁMICO Y AJUSTE CINÉTICO.....	30
2.1 PROPUESTA DEL ESQUEMA DE REACCIÓN.....	30
2.1.1 Reducción del sistema de reacciones.....	30
2.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO.....	31
2.3 AJUSTE DE LA CINÉTICA.....	32
2.3.1 Datos Experimentales.....	34
2.3.2 Definición de parámetros.....	36
2.3.3 Balances de masa por componente.....	37
2.3.4 Ecuaciones Cinéticas.....	38
2.4 CONCLUSIONES PARCIALES.....	40
CAPÍTULO III. DISEÑO DEL EQUIPAMIENTO.....	41
3.1 BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROCESO TECNOLÓGICO.....	41
3.2 CÁLCULOS EN LA CELDA.....	42
3.3 RESULTADOS DE LOS BALANCES DE MASA.....	44
3.4 DISEÑO DEL TANQUE AGITADO.....	46
3.5 EQUIPOS DE INTERCAMBIO DE CALOR.....	47
3.5.1 Cálculo de las propiedades de los fluidos.....	48
3.5.2 Diseño del Vaporizador.....	49
3.5.3 Diseño de los Intercambiadores de Mezcla y Aire.....	52
3.6 DISEÑO DEL REFORMADOR.....	56
3.6.1 Resultados del Diseño. Optimización.....	58
3.7 Selección de Equipos Auxiliares.....	60
3.7.1 Cálculo de la potencia de bombeo.....	61
3.7.2 Cálculo de las potencias de los compresores.....	62
3.7.3 Dimensionamiento de los sistemas de tuberías.....	63
3.7.4 Stack de celdas combustibles.....	64
3.8 DETERMINACIÓN DE LOS COSTOS DE INVERSIÓN.....	64
CONCLUSIONES PARCIALES.....	68
CONCLUSIONES.....	69
RECOMENDACIONES.....	70

BIBLIOGRAFÍA.	71
ANEXOS.	76

Introducción

En las dos últimas décadas está teniendo lugar una verdadera revolución en los métodos de producción, almacenamiento y conversión de energía. El empleo en este sentido de combustibles fósiles, tales como el petróleo, el carbón y el gas natural, constituye la piedra angular sobre la que se ha fundamentado el espectacular avance tecnológico e industrial que ha experimentado el mundo occidental desde mediados del siglo pasado, pero hoy en día sus reservas están próximas a agotarse y además son considerados como altamente peligrosos para la supervivencia del hombre y del medio ambiente que lo rodea.

Es por ello que debe fijarse el objetivo ideal de un futuro libre de emisiones basado en la energía sostenible. Actualmente la producción de electricidad a partir del hidrógeno representa una de las formas más prometedoras de conseguir tal objetivo con el complemento de las celdas combustibles (FCs), que aportan una conversión de energía muy eficiente y elevada compatibilidad ambiental.

A pesar de los diferentes beneficios que brindan las FCs, aún su utilización se ve limitada por aspectos tanto técnicos como económicos, debido a su alto costo y a que constituye una tecnología emergente con determinados problemas aún no resueltos que afectan su funcionamiento, especialmente en lo que respecta a su vida útil, lo cual repercute altamente en su comercialización.

La energía generada por las FCs podrá ser utilizada en una amplia variedad de productos: desde dispositivos portátiles tales como teléfonos móviles y laptops, que utilizarán pilas de tamaño muy pequeño, pasando por aplicaciones móviles como coches, vehículos de transporte, hasta los generadores de calor y energía en aplicaciones estacionarias en los sectores doméstico e industrial.

El presente trabajo se enmarca en el estudio del bioetanol como combustible en la obtención de hidrógeno con el objetivo de generar electricidad a través de FCs, mediante la Reformación Autotérmica del etanol, una tecnología compleja, pero con ventajas sobre otras como la reformación por vapor y de la cual no se ha realizado hasta el momento un estudio a profundidad.

Dado este preámbulo se puede plantear el siguiente problema científico:

Problema Científico: Se desconoce la factibilidad técnica de la implementación del proceso de reformación autotérmica del bioetanol para la obtención de hidrógeno para celdas combustibles.

Durante el desarrollo del problema se propone como hipótesis de solución:

Hipótesis de solución: Es factible desde el punto de vista técnico la implementación de la reformación autotérmica del bioetanol para obtener hidrógeno para celdas combustibles.

Para dar solución al problema planteado se propone el siguiente objetivo general:

Objetivo general: Realizar un estudio técnico de la etapa de reformación autotérmica del bioetanol para la producción de hidrógeno.

El objetivo general se ha desglosado en los siguientes objetivos específicos:

Objetivos Específicos:

1. Realizar un estudio de la literatura más actualizada que abarque los aspectos referentes a la reformación autotérmica del bioetanol.
2. Estudiar el comportamiento termodinámico de los fenómenos presentes en la reformación, y ajustar la cinética del proceso a partir de datos experimentales.
3. Desarrollar el diseño del reformador y de las instalaciones de preparación de la materia prima, así como determinar su costo de adquisición.

Capítulo I. Revisión Bibliográfica.

En este capítulo, se abordan los elementos más relevantes acerca de la reformación autotérmica del bioetanol para la obtención de hidrógeno y su empleo en celdas combustibles (FCs). Se realiza una descripción de las distintas tecnologías de reformación destacando sus ventajas y debilidades. Se tratan temas relacionados con la catálisis y catalizadores empleados en la reformación autotérmica, así como aspectos vinculados con la cinética, diseño y condiciones de operación. Todo ello haciendo uso de la más reciente bibliografía especializada.

1.1 Hidrógeno y Celdas Combustibles.

El modelo energético mundial está tomando un nuevo rumbo debido fundamentalmente a la crisis existente en el mercado del petróleo. Los combustibles fósiles suponen una fuente agotable de energía, de un alto grado de contaminación atmosférica. **[Luigi, F.M., et al., 2004].**

Expertos han elaborado diversas recomendaciones para frenar el cambio climático: mejorar la intensidad energética, aumentar las fuentes de energías renovables e impulsar las tecnologías de las FCs como sistema energético del futuro, pues constituyen un medio prometedor de energía limpia, siendo su eficiencia de conversión de 45 a 70 %, muy superior al ser comparada con un 30 a 40 % de las máquinas de combustión interna **[Browning, L., 2001].**

Dentro de este último punto, el hidrógeno, como vector energético, se presenta como uno de los candidatos ideales con múltiples aplicaciones: empleo en equipos de combustión para generación combinada de calor y electricidad, utilización en pilas de combustible para propulsión eléctrica en el transporte y generación de electricidad **[Therdthianwong, A., et al., 2001].**

La utilización del hidrógeno como carburante presenta grandes ventajas: una alta densidad energética en base másica, por lo que tiene un bajo peso de combustible en los tanques de almacenamiento, alta disponibilidad ya que se puede producir a partir de distintas materias primas, constituye un elemento estable y no corrosivo, es una fuente

abundante y tras su combustión solamente se produce calor y vapor de agua, representando un vector limpio y libre de carbono que puede ser convertido a energía eléctrica rindiendo una elevada eficiencia, donde el único residuo que se produce es el agua [Tecnociencia, 2005].

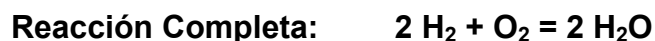
En contrapartida, es un gas altamente inflamable lo que supone un rediseño de los vehículos para su aplicación en la automoción. Presenta baja densidad energética en base volumétrica y se requieren de tanques contenedores grandes y pesados [Tecnociencia, 2005]. Representa un combustible secundario pues no abunda en su estado elemental en la naturaleza y se debe consumir energía para obtenerlo a partir de las distintas materias primas (agua, biomasa, combustibles fósiles). Además sería costosa la realización de infraestructuras para su distribución.

1.1.1 Principio de funcionamiento de una celda combustible.

Las celdas combustibles están constituidas por dos electrodos, uno negativo y otro positivo, ánodo y cátodo respectivamente, los cuales se encuentran separados por un electrolito [Isorna, F., 2004].

Según la figura 1.1 correspondiente a una FC, el oxígeno pasa sobre el electrodo positivo y el hidrógeno sobre el negativo, en el ánodo las moléculas de hidrógeno pierden sus electrones y forman iones de hidrógeno, los electrones pasan al cátodo a través de un circuito externo lo que produce electricidad, los iones de hidrógeno pasan al cátodo mediante el electrolito, donde se unen con las moléculas de oxígeno y los electrones para producir agua, y los únicos desechos resultan ser agua y calor [www.fuelcell.com, 2005].

El proceso químico que se lleva a cabo es:



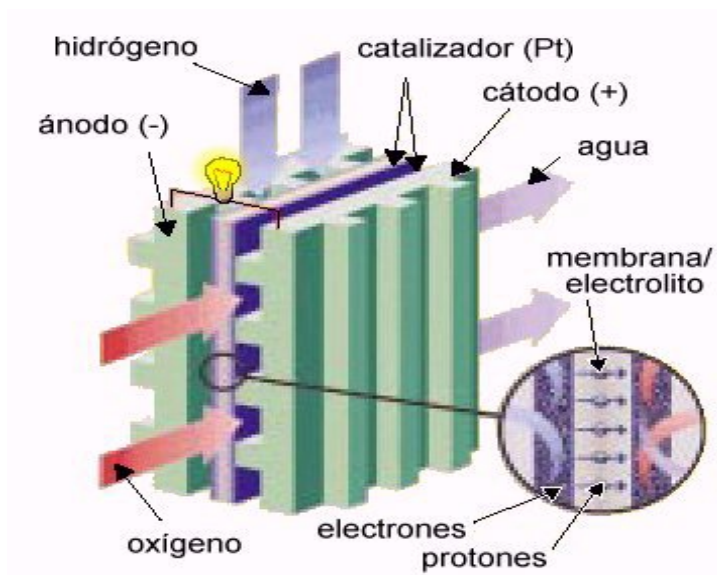


Figura 1.1: Esquema de una FC.

1.1.2 Clasificación de las FCs.

Las celdas combustibles pueden clasificarse atendiendo a muy diversos parámetros: temperatura de trabajo, tipo de electrolito, tipo de combustible y de oxidante, etc. El parámetro que ha predominado es el electrolito utilizado, que a su vez condiciona la temperatura de operación [Browning, L., 2001]. De acuerdo con este criterio, las más prometedoras se clasifican en:

- ✓ PEM: Membrana de intercambio protónico.
- ✓ AFC: Alcalinas.
- ✓ PAFC: Ácido Fosfórico.
- ✓ MCFC: Carbonato Fundido.
- ✓ SOFC: Óxidos Sólidos.

En el anexo 1 se muestra una tabla de estos tipos de celdas combustibles y sus principales características.

1.1.3 Principales ventajas e inconvenientes.

Las celdas combustibles ofrecen una serie de ventajas respecto de los sistemas tradicionales de producción de energía. Entre las más importantes podemos señalar **[www.fuelcell.com,2005]**:

Alta eficiencia energética: Las pilas de combustible no son máquinas térmicas, por lo que su rendimiento no está limitado por el ciclo de Carnot, pudiendo acercarse teóricamente al 100%.

Bajo nivel de contaminación medioambiental: Al estar sustituida la combustión a alta temperatura de combustibles fósiles por una reacción electroquímica catalizada entre el hidrógeno y el oxígeno, no existe emisión de gases contaminantes, con lo que el impacto sobre el medio ambiente es mínimo.

Carácter modular: La disponibilidad de las FCs como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un cambio de escala en la potencia requerida se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos.

Flexibilidad de operación: Una pila de combustible puede funcionar a alto rendimiento y sin interrupción en un amplio rango de potencias suministradas. Además, pueden realizarse variaciones rápidas de potencia (los sistemas convencionales deben mantener una carga > 80% para una correcta operación).

Admisión de diversos combustibles: Muchos combustible que incluyen hidrógeno en su composición son aptos para ser reformados con éxito (gas natural, gasolina, carbón gasificado y metanol)

Funcionamiento silencioso: Se ha estimado que el nivel de ruido a 30 metros de una FC de tamaño medio es de tan sólo 55 decibelios, lo que sugiere el uso de estos dispositivos para la generación de energía en recintos urbanos.

Bajo impacto estético: Al no existir tubos de emisión de gases ni torres de refrigeración, el impacto visual de una planta de producción de energía basada en FCs es mínimo. Se ha llegado incluso a proponer su integración en edificios residenciales.

Frente a las evidentes ventajas, el empleo de las FCs como fuente de energía eléctrica presenta algunas desventajas:

Tecnología emergente: Determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento de las pilas de combustible, especialmente en lo que respecta a su vida útil, lo que repercute en su comercialización.

Alto costo: Al tratarse de una tecnología en desarrollo y al existir todavía una baja demanda de unidades su precio no puede, hoy en día, competir con el de las tecnologías convencionales, se espera que conforme al incremento de la demanda los precios se vayan equiparando.

Sensibilidad hacia los venenos catalíticos: Los electrodos empleados incorporan catalizadores para favorecer el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El contacto de estas sustancias con los llamados venenos catalíticos, tales como el monóxido de carbono y compuestos de azufre, provoca su inactivación irreversible.

Una de las FCs más prometedoras son las llamadas Celdas de Membrana de Intercambio Protónico (PEM), pues tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial de energía bastante importante, tal como en el caso de automóviles, estas celdas operan con un catalizador de platino, lo que encarece mucho el sistema. Además, este catalizador es extremadamente sensible a la contaminación por CO, por lo que es necesario utilizar un reactor adicional para reducir el nivel de CO en el gas combustible y este problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de un combustible de alcohol o de hidrocarburo **[Tecnociencia, 2005]**, no ocurriendo así con las celdas de óxidos sólidos (SOFC) , ya que no se contaminan con monóxido de carbono (CO), logran un rendimiento en la conversión de combustible en electricidad entre el 50-60% y en aplicaciones cuya finalidad es captar y utilizar el calor que desprende el sistema (cogeneración), el rendimiento total del combustible puede llegar hasta el 80-85% **[www.fuelcell.com, 2005]**. Además trabajan a altas temperaturas lo que disminuye considerablemente la propensión al envenenamiento de los catalizadores por lo que no es necesario utilizar metales nobles como catalizadores, reduciendo el costo y pueden ser utilizadas en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial **[www.wordwide.fuelcells.org, 2004]**.

1.2 Bioetanol para producir Hidrógeno.

Actualmente el bioetanol como portador de hidrógeno es uno de los combustibles más prometedores. El etanol como combustible renovable actúa como parte de un ciclo natural, es decir, el dióxido de carbono producido en su elaboración es consumido en un periodo de tiempo discreto por la biomasa, por lo que se reduce en un porcentaje considerable la contaminación por concepto de emisiones de este gas **[Rampe, T., et al., 2000]** y se elimina la necesidad de una etapa de purificación exhaustiva debido a que este no introduce impurezas de gran importancia al proceso.

Sin embargo el gas que se obtiene como producto del reformado trae consigo un porcentaje considerable de monóxido de carbono, que debe ser parcialmente separado si se requiriere obtener hidrógeno de elevada pureza como lo exige el empleo de celdas PEM **[Fierro, V., et al., 2005]**

Según Laborde **[Laborde, M.A., 2004]** por cada tonelada de bioetanol usada en reemplazo de los combustibles tradicionales se reduce la emisión de dióxido de carbono en 2.3 toneladas.

A diferencia del etanol la reformación de otras sustancias como el metano y el metanol han sido ampliamente estudiadas en años recientes, por ser abundantes y ampliamente distribuidas. El metanol presenta no obstante la principal desventaja junto a su elevada toxicidad, que su producción es esencialmente basada en el procesamiento de combustibles fósiles no renovables, al igual que el metano, y por lo tanto su uso liberará carbono fósil a la atmósfera **[Bichon, P., et al., 2004]**.

Se propone por tanto reemplazar estas sustancias por el etanol, un recurso renovable no tóxico que puede ser obtenido de diversas fuentes de poco costo y amplia disponibilidad (caña de azúcar, maíz, sorgo, remolacha, residuos agrícolas y lignocelulósicos, etc.) **[Laborde, M.A., 2004]**.

El etanol aparece como una alternativa atractiva al metanol ya que es mucho menos tóxico, ofrece un elevado número de octano, un alto calor de vaporización y baja reactividad fotoquímica **[Fierro, V., et al., 2005]**, puede entonces resumirse que el etanol posee grandes ventajas como materia prima para la obtención de hidrógeno **[Laborde, M.A., 2004]**, como son:

- Tiene poco impacto en las emisiones de efecto invernadero.
- Facilidad de apagado en caso de incendio.
- Ausencia de toxicidad en caso de derrames.
- Obtención a partir de recursos renovables.
- Está libre de venenos de catalizadores tales como el azufre.
- Posee bajo costo de producción.
- Es de fácil transportación y almacenamiento.

1.3 Tecnologías para la Reformación de Etanol.

La reformación de etanol es un proceso químico mediante el cual, el etanol puede reaccionar con vapor de agua, con oxígeno o con ambos a la vez, existiendo varias tecnologías: Reformación por Vapor (o Húmeda), Reformación por Oxidación Parcial, y la Reformación Auto-térmica. En cualquier caso el producto de la reformación consiste en una corriente rica en hidrógeno con dióxido y monóxido de carbono como acompañantes.

1.3.1 Reformación por Vapor.

La reformación por vapor es un proceso ampliamente utilizado cuando se requieren elevadas producciones de hidrógeno, es barato y eficaz [Hübner, P., et al., 2002].

Este proceso se basa en la descomposición del combustible por vapor de agua, en presencia de catalizadores metálicos (sólidos porosos en reactores de cama fija) y se caracteriza por ser fuertemente endotérmico, requiriendo generalmente temperaturas entre 450 y 925 °C. En este se obtiene una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, [Manual del Hidrógeno, 2002], aunque pueden estar presentes otros compuestos tales como: CO₂, H₂O, CO, CH₄, entre otros, [Rampe, T., et al., 2000].



Una de las desventajas del proceso consiste en que necesita del suministro externo de calor para la verificación del mismo y que la energía del proceso procede generalmente de la combustión de una fracción del reformado por lo que se afecta el rendimiento global del proceso, además es necesario realizar un riguroso control a la formación de carbón que pudiera depositarse sobre el catalizador afectando su efectividad. También puede ocurrir la formación de subproductos tales como acetaldehído, dietil éster, que afectan el rendimiento [Mariño, F., 2004; Fierro, V., 2004].

Sin embargo este proceso posee grandes ventajas pues el hidrógeno que contiene el agua se desprende durante el proceso y contribuye al rendimiento general de la reacción [Hübner, P., et al., 2002]; Manual del Hidrógeno, 2002]. Además se puede recuperar una parte de la energía, lo cual determina la eficiencia energética del reformador, que puede alcanzar hasta un 85%. [Lanz, A., 2001]. Esta tecnología es la más eficiente y ampliamente estudiada y aplicada. A continuación se presenta un esquema aproximado de un reformador con vapor.

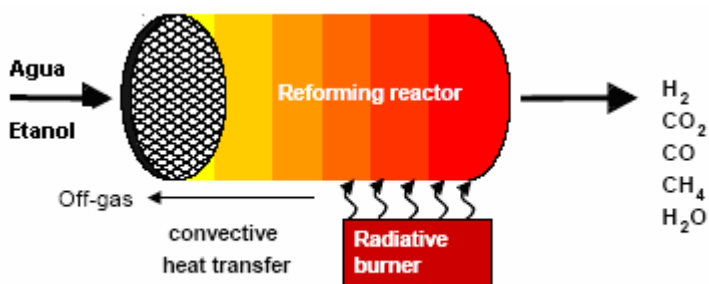


Figura 1.2: Reformador con Vapor.

1.3.2 Oxidación Parcial.

El proceso de oxidación parcial se basa en la reacción del combustible con el oxígeno del aire ambiental, obteniéndose al igual que la reformación por vapor una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono pero con la característica que al utilizar el aire como fuente de oxígeno, el nitrógeno que compone este gas aparecerá en la corriente de

productos como un elemento adicional diluyendo la corriente de reformado, de aquí una de sus desventajas. [Hübner, P., et al., 2002; Lanz, A., 2001].

Este proceso permite obtener el gas de síntesis a partir de cualquier hidrocarburo, en la práctica se utiliza para tratar materias primas menos elaboradas como hidrocarburos pesados, carbón y madera. Generalmente ocurre a temperaturas superiores a los 900 °C y no emplean catalizadores. En la figura 1.3 podemos ver el esquema de un reformador de oxidación parcial.



Figura 1.3: Reformador de Oxidación Parcial.

Estos reformadores presentan desventajas comparados con los reformadores por vapor al tener una menor eficiencia térmica debido a que el proceso es exotérmico y una porción de la energía química del combustible es disipada en forma de calor no siendo utilizada ni en el reactor, ni en la celda combustible. Además presentan un menor rendimiento de hidrógeno, ocasionado por la no existencia de hidrógeno adicional en forma de agua y por la dilución en la corriente de productos [Hübner, P., et al., 2002], vale añadir que requieren de aislamiento especial producto de las altas temperaturas a las que se lleva a cabo el proceso, [Hübner, P., et al., 2002]

Dentro de sus principales ventajas podemos citar que requiere de una tecnología de tamaño pequeño, son aparatos de relativa compactación con potencialidades en el arranque y no requieren del uso de catalizadores [Hübner, P., et al., 2002; Manual del hidrógeno, 2002].

1.3.3 Reformación Autotérmica.

En la Reformación Auto-Térmica (ATR), se alimentan al reactor combustible, vapor de agua y aire ambiental, ocurriendo la combinación de la oxidación parcial y la reformación por vapor, con el objetivo de lograr un balance respecto al calor involucrado en las reacciones exotérmicas y endotérmicas. En este método, las reacciones de oxidación parcial y reformación por vapor son llevadas a cabo en un mismo reactor. Para llevar a cabo la reformación por vapor, la energía es suministrada por la combustión parcial del combustible **[Argonne National Laboratory ,2004]**.

Hasta el momento esta parece ser la vía más adecuada para aplicaciones móviles debido a que el diseño adiabático permite un reactor bien compacto, con poca caída de presión y, a pesar de no estar tan desarrollada como el resto de las variantes reformativas, ofrece la mayor flexibilidad en cuanto al manejo de calor.

La ventaja de este sistema es que responde más rápido ante cambios en la demanda de la carga fluctuante que la reformación por vapor, y tiene mayor eficiencia en la conversión de hidrógeno que la reformación por oxidación parcial **[Fraunhofer, ISE., 2005]**. Otra ventaja de este método es que puede ser obtenido gas de síntesis de mayor presión que por reformación al vapor. Como principales desventajas se tienen: un mayor volumen de CO₂ producido, y un menor rendimiento de hidrógeno que la reformación al vapor. Debe añadirse en este sentido que este proceso aplicado al etanol ha sido mucho menos estudiado internacionalmente que la variante húmeda.

Comparada con la oxidación parcial la reformación auto-térmica emplea menos oxígeno. No se requieren combustibles externos, a la vez que existe mayor flexibilidad en la alimentación. También muestra gran flexibilidad de operación, con rangos en la relación de H₂/CO entre 1.7 y 4.7. Produce gas de síntesis libre de carbón, y el capital es altamente intensivo, ya que se obtienen elevados rendimientos con pequeñas estructuras.

En la siguiente figura se muestra un esquema del proceso.



Figura 1.4: Reformador Auto-térmico.

Se pudiera emplear oxígeno puro en el proceso lo cual posibilitaría obtener un reformado menos diluido, pero las restricciones económicas obligan el empleo de oxígeno del aire. El empleo de aire como fuente de oxígeno tiene una ventaja en el costo de inversión debido a la eliminación de la unidad de separación de aire o a la adquisición de oxígeno puro, pero una mayor cantidad de nitrógeno es introducida al sistema diluyendo el sistema reaccionante y la corriente de reformado. Aunque hay que señalar a su favor [www.bellona.no, 2005] que el contenido de nitrógeno en el proceso reduce la temperatura y la velocidad de combustión.

El diagrama de energía en el anexo 2 muestra el cambio en la entalpía estándar (ΔH°) y la energía libre (ΔG°) en kJ/mol para las reacciones en un ciclo de energía renovable operando entre CO_2 y biomasa. En el sistema se pueden desarrollar varios tipos de reacción, entre las cuales pueden mencionarse:



Los más importantes parámetros de operación en la ATR son la relaciones de alimentación oxígeno-etanol y agua-etanol, la temperatura del reactor y la velocidad espacial (GHSV: Gas Hourly Space Velocity) [Deluga, G.A., et al., 2004].

Varios estudios realizados sobre la ATR de etanol [Cavallaro, 2003; Comas, 2004; Deluga, 2004; Fierro, 2005] han demostrado que el efecto de la adición de oxígeno reduce la deposición de carbono sobre los catalizadores empleados en sus experiencias. Ello significa que el carbono depositado puede ser gasificado por el O₂ formando los óxidos correspondientes.

1.4 Catálisis y Catalizadores.

La catálisis generalmente se refiere a procesos químicos en los cuales la velocidad de reacción es sometida a cambios por la influencia de sustancias (catalizadores), las cuales pueden o no cambiar químicamente durante la reacción [García, A., et al., 2003].

En principio el catalizador actúa a través de la formación de un compuesto intermedio con alguno de los reactantes, facilitando su interacción con otro reactante para formar el producto deseado y regenerar el catalizador [García, A., et al., 2003].

Estas sustancias pueden retardar o acelerar la velocidad de las reacciones químicas, [Levenspiel, O., 1986] es decir facilitan que una reacción ocurra a mayor velocidad porque disminuye la energía de activación de la misma, además pueden cambiar completamente el camino o el mecanismo de la reacción.

Una de la característica mas importante de los catalizadores es su selectividad así lo plantea Levenspiel [Levenspiel, O., 1986] y esta se define como la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás.

Los catalizadores pueden ser sólidos o fluidos, en el caso de aplicaciones para reformadores, las reacciones son generalmente catalizadas por sólidos. Los catalizadores sólidos están compuestos por una sustancia o mezcla catalíticamente activa, un soporte, el cual pudiera tener algún efecto activo y con una superficie tal que

permita una refractoriedad para soportar las condiciones de operación [Levenspiel, O., 1985].

Aunque un catalizador puede aumentar la velocidad de una reacción, nunca determina el equilibrio o punto final de una reacción, que está regido solamente por la termodinámica. Es decir, con o sin catalizador, la constante de equilibrio para la reacción es siempre la misma, solamente reduce la barrera de energía potencial, que ha de sobrepasarse para que los reactantes puedan formar productos.

1.4.1 Catálisis Heterogénea

En la catálisis heterogénea el catalizador es insoluble en los sistemas químicos, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades un reflejo de la química del sólido.

La catálisis heterogénea que emplea catalizadores sólidos porosos en sistemas sólido-fluidos se caracteriza porque la reacción ocurre en íntima relación con la superficie del sólido por medio de procesos de absorción y desorción, por lo cual cualquier alteración del área superficial provocará un cambio en la velocidad de reacción. El área del catalizador es por tanto una variable importante a considerar [García, A., et al., 2003].

Levenspiel [Levenspiel, O., 1985], plantea que el mecanismo de acción del catalizador sólido ocurre según la teoría de los centros activos y en tres etapas fundamentales (figura 1.5):

- a. Se adsorbe una molécula sobre la superficie, quedando ligada a un centro activo.
- b. Reacciona con otra molécula en un lugar adyacente, con una procedente de la corriente gaseosa, o simplemente se descompone en dicho lugar.
- c. Los productos se desorben de la superficie con lo cual el centro activo queda libre para adsorber otra molécula.

a) Adsorción de reactivos en la superficie catalítica



b) Reacción en superficie



c) Desorción de productos de la superficie

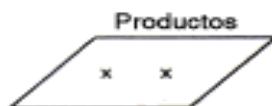


Figura 1.5: Mecanismo de acción de un catalizador.

1.4.2 Catalizadores para la reformación Autotérmica.

Fateev [Fateev, 2003], plantea que la realización de cualquier proceso de reformación está íntimamente relacionado con la utilización de catalizadores, pues con la ausencia de los mismos se requieren temperaturas muy elevadas para llevar a cabo la ruptura y formación de enlaces.

Existen una variedad amplia de catalizadores, pero los mas utilizados en la industria son los metales del grupo VIII, que constituyen los llamados elementos de transición, y específicamente en la reformación autotérmica de etanol los más empleados son (Pt, Rh, Cu, Pd, Fe, Ni y Co) depositados en óxidos como soporte (Al_2O_3 , La_2O_3 , ZnO , MgO , SiO_2) promovidos con compuestos alcalinos o alcalino-térreos para mejorar la estabilidad térmica y la resistencia a la formación de coke [Navarro, R.M., et al., 2003].

Para este proceso se emplean catalizadores en forma de perlas porosas en lechos rellenos, su forma y tamaño difieren según el tipo de reactor y las condiciones de operación, pero en general se puede decir que son de forma esférica, cilíndrica o irregular.

Para estos sistemas de reformación, se dice que la alúmina conteniendo La_2O_3 o CeO_2 mejora la estabilidad térmica, la capacidad para dispersar metales nobles y se manifiesta habilidad para proporcionar oxígeno enrejado y facilitar la gasificación del coke [Auprete, 2002].

G. A. Deluga y colaboradores [Deluga, G.A., et al., 2004] emplearon varios metales nobles (Ni, Ru, Rh, Pt, y Pd) y metales con aditivos (óxido de Ce, óxido de La, y óxido de Mg) como catalizadores para esta reacción, depositados todos sobre alúmina; y observaron que el catalizador Rh-Ce fue más estable y dio mayor actividad **WGS** que los metales nobles solos.

En su estudio se reportan [Deluga, G.A., et al., 2004] las curvas de selectividad del hidrógeno en función de la relación de alimentación etanol-oxígeno para una mezcla etanol - agua con un 25 % mol de etanol. En este estudio se obtuvieron acetaldehído, etileno, metano y etano como trazas en el gas de de reformado.

Otros investigadores [Cavallaro. S. B. et al. 2003] también utilizan el Rh como catalizador pero soportado en Al_2O_3 , estos realizan un estudio que se enfoca en la optimización del proceso de reformación autotérmica del bioetanol sobre catalizadores de Rh/ Al_2O_3 e investigaron el efecto de la adición de oxígeno para un rango de agua-etanol desde 2.1 a 6.3 , variando la relación molar oxígeno - etanol entre 0.2 y 1.4, después de analizar los resultados se concluyó que a medida en que aumentan los valores de oxígeno – etanol (hasta 0.7) y agua-etanol se incrementan las selectividades de hidrógeno, además se detectó que para valores mayores de estas relaciones de alimentación la selectividad decrece independientemente de la relación agua-etanol a temperaturas de 650°C.

Por otra parte se ha analizado la selectividad del etanol en función de los parámetros de operación [Fierro, V., et al., 2002]: la temperatura de reacción, la proporción molar de agua - etanol y oxígeno - etanol en la alimentación. Las pruebas realizadas llegaron a la conclusión que una relación de alimentación de agua - etanol = 1.6 y oxígeno - etanol = 0.68 a 700°C permiten obtener de forma óptima una mezcla rica en hidrógeno (33 %). Además, la adicción del oxígeno en la alimentación disminuye la producción de metano y carbón, que aumenta a la vez la vida útil del catalizador utilizado (Ni-

Cu/SiO₂). Se evidencia además que la conversión del etanol y del agua es total independientemente de la relación oxígeno - etanol.

Navarro y colaboradores [Navarro, R.M., et al., 2003] realizaron un estudio del comportamiento de una serie de catalizadores de Pt soportados sobre Al₂O₃ modificado con CeO₂ y La₂O₃ y llegaron a la conclusión de que la producción de H₂ sobre el catalizador de referencia Pt/Al₂O₃ mejora marcadamente con la incorporación de CeO₂ como promotor y este mejoramiento de la actividad es atribuido al efecto del promotor de la fase CeO₂ sobre las reacciones de reformación de CO y CH₄ (ambos de la descomposición del etanol), en cambio el soporte de Al₂O₃ modificado con La promueve ligeramente la producción de H₂ sobre el catalizador de referencia Pt-Al₂O₃ ya que el efecto promotor del La adicionado solo influye en la reacción de reformación de CO.

Fierro [Fierro, V., et al., 2005] realizó un estudio con dos catalizadores de Ni (11 y 20 % peso) y cinco catalizadores bimetalicos (base Ni y dopados de, Cr, Fe, Zn, Cu) , soportados todos sobre Al₂O₃, a una relación molar de agua – etanol y de oxígeno - etanol igual a 1.6 y 0.68 respectivamente y a una temperatura de reformación entre 923 y 1073 K , llegando a la conclusión que el catalizador de Ni al 20% dio elevadas selectividades a H₂ y buen funcionamiento sobre todo el rango de temperatura, sin embargo la descomposición del etanol sobre catalizadores de 11% Ni procedió con bajas selectividades a H₂ debido a la producción de etileno, etano y acetaldehído, indicando claramente que el Ni promueve las reacciones **SR** y la **WGS**. Tomando el catalizador de 20% Ni como referencia la adición de 0.6% Cu produjo un ligero incremento en la selectividad del etanol a H₂ a 923K debido a un incremento en la SR del metano. Por otra parte la adición de Cr, Zn y Fe produjo un decrecimiento de la producción de H₂ cuando se compara con el catalizador de referencia a las temperaturas estudiadas, siendo útil solo a 1073 K.

1.5 Diseño de Reactores.

El reactor implicado en el proceso en estudio, pertenece a la clasificación de los reactores catalíticos de cama fija. La corriente de proceso que opera en el reformador

consiste en una mezcla gaseosa, mientras que el sólido catalítico permanece dentro del mismo en forma de lecho de pastillas.

Parisi **[Parisi, D.R., 2003]** plantea que una de las aproximaciones más utilizadas en la industria es la del reactor Flujo en Pistón Ideal, según este modelo se supone que en un reactor tubular las propiedades que describen el fluido como: velocidad, temperatura, composición y presión, son planos perpendiculares a la dirección de avance del fluido (axial), válido para regímenes turbulentos del fluido.

La mayor parte de los procesos catalíticos industriales se llevan a cabo en reactores de lecho fijo, los mismos consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Existen dos procedimientos generales de diseño de estos reactores **[<http://www.sc.ehu.es>]**:

- a) Diseño Empírico: Se basa en verificar experimentalmente los fenómenos que supuestamente ocurren en el reactor. Se apoya en datos experimentales, obtenidos a diferentes escalas: laboratorio, planta piloto y semi-industrial; que se extrapolan al reactor de nivel industrial. El esfuerzo y costo de la investigación y obtención de dichos datos, es muy elevado.
- b) Diseño Científico: Se realiza a partir de expresiones matemáticas, más o menos complejas, que tienen en cuenta los distintos fenómenos que ocurren en el reactor: Reacción química, transporte de materia, energía y cantidad de movimiento. La complejidad del modelo adoptado depende de los fenómenos que se tienen en cuenta. Un mayor número de éstos últimos, implica mayor complejidad en las ecuaciones que describen el modelo, y un número más elevado de parámetros en las mismas.

1.5.1 Características de los reactores de lecho fijo.

A continuación se exponen las principales ventajas y dificultades que puede traer consigo el empleo de reactores de lecho fijo en la reformación **[Arteaga, L.E., 2004]**:

- A. La circulación de gases a través del lecho se aproxima al comportamiento de flujo en pistón, por lo que si se quiere lograr una elevada eficacia en el contacto estos equipos serían la variante idónea.

- B. Puede resultar difícil lograr un control estricto de la temperatura en lechos grandes, debido a que estos sistemas se caracterizan por una baja conductividad térmica de la fase gaseosa y por reacciones fuertemente energéticas. En reacciones muy exotérmicas existe la posibilidad de formación de zonas o frentes calientes (hot spot) que pueden perjudicar al catalizador.
- C. El uso de tamaños reducidos de catalizador para lograr mayor superficie de contacto, provoca la formación de tapones y canalizaciones lo cual afecta la efectividad, y se hacen muy grandes las pérdidas de presión.
- D. Se obtienen rendimientos de hidrógeno elevado, es el modelo más difundido en estas aplicaciones con posibilidad de compactación y elevados valores de conversión para el etanol.

1.5.2 Reactores Autotérmicos.

Los reformadores autotérmicos intentan combinar las ventajas de compactación y flexibilidad de carga de los reactores de oxidación parcial con la eficiencia de los reformadores de vapor, por combinación de dos reactores en una sola unidad [Lanz, A., 2001].

En un reformador autotérmico el combustible, el vapor y el oxígeno (o aire) son alimentados sobre una cama de mezcla de catalizadores que sostienen las reacciones de oxidación parcial y reformación por vapor. Este proceso requiere una cuidadosa integración térmica y controles seguros para garantizar el balance de calor y la temperatura correspondiente entre las dos reacciones [Lanz, A., 2001].

Aunque los reformadores autotérmicos superan algunas de la limitación de eficiencia de los reformadores de oxidación parcial, operan a eficiencias inferiores comparados con los reformadores de vapor y resulta una corriente diluida de H_2 . Además estos reformadores son el tipo menos desarrollado de todos los sistemas de reformadores y todavía requiere esfuerzos de ingeniería significativos antes de que se hagan prácticos [Lanz, A., 2001].

Variables de operación.

La principal característica de un reformador autotérmico, en cuanto a la distribución de la temperatura a lo largo del reactor, se muestra en la figura 1.6:

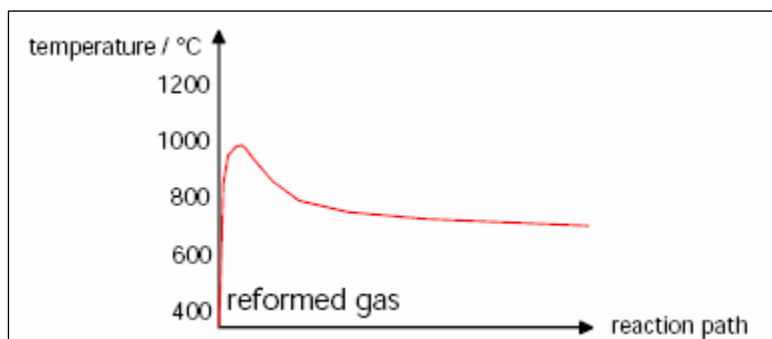


Figura 1.6: Comportamiento de la temperatura a lo largo del reactor

Como puede observarse la temperatura alcanza un máximo a la entrada del reactor, como resultado de la rápida reacción de oxidación. A lo largo del camino de reacción la temperatura decrece debido a la reacción fuertemente endotérmica de reformación por vapor [Hübner, et al., 2002].

La composición del gas a la salida es calculada como una función de la temperatura de equilibrio y de parámetros de operación típicos, como son las relaciones de oxígeno y vapor a combustible (O/C y S/C) [Hübner, et al., 2002].

En cuanto a la temperatura de operación [Hübner, et al., 2002], se señala que cuando estas son muy elevadas la relación de CO a H₂ se incrementa, lo cual requiere grandes reactores para la conversión de CO.

1.6 Conclusiones Parciales.

1. El empleo de celdas combustibles a hidrógeno representa en la actualidad una variante muy interesante desde los puntos de vista técnico y medioambiental, pese a que aún presenta limitaciones económicas.
2. El etanol sin dudas es una de las fuentes renovables de energía más atractiva, a partir del cual se puede obtener hidrógeno para celdas combustibles.
3. La variante tecnológica autotérmica manifiesta potenciales ventajas para la reformación del etanol al ser comparada con las tecnologías semejantes, lo cual ofrece motivaciones para su estudio.
4. En la literatura se brindan datos suficientes para realizar un estudio aproximado de la cinética de los procesos de reformación autotérmica, y para la realización de un diseño preliminar de este proceso.

Capítulo II. Estudio Termodinámico y Ajuste Cinético.

Este capítulo pretende llevar a cabo un estudio termodinámico donde se determinan los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas en el proceso, destacando su comportamiento con la temperatura y se realiza el ajuste de la cinética empleando modelos de Langmuir-Hinshelwood para reacciones catalizadas por sólidos.

2.1 Propuesta del esquema de reacción.

Se ha tomado como basamento para proponer el esquema de reacción los resultados de los diferentes autores que han empleado catalizadores de Ni sobre alúmina en sus experimentos [Klouz, 2002; Caballaro, 2003; Comas, 2004; Fierro, 2005;].

De esta forma se propuso un esquema general de reacciones el cual puede apreciarse en el anexo 2. A partir de este esquema general se realizan reducciones para obtener esquemas menos complejos que faciliten el trabajo de ajuste cinético.

Se consideró que no ocurre la oxidación total del etanol o de alguno de sus productos de descomposición debido a que la cantidad de oxígeno presente en el sistema no es abundante. La presencia del dióxido de carbono se debe entonces a las reacciones de oxidación del monóxido de carbono y a la reacción WGS. Además se despreció la ocurrencia de reacción homogénea.

2.1.1 Reducción del sistema de reacciones.

A partir del esquema general de reacciones propuesto se realizó la reducción del mismo a fin de eliminar algunas de las reacciones no independientes para de esta forma hacer el proceso de ajuste menos complejo, reduciendo los grados de libertad para el ajuste cinético.

Con catalizador de Ni al 20% sobre alúmina no se reportó, en los datos experimentales, la presencia de acetaldehído ni de etileno [Fierro, V., et al., 2005], por lo cual estos son considerados como productos intermedios, pudiendo ser eliminados del esquema reaccionante. El sistema de reacciones reducido es el que a continuación se muestra:

(1)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 49.37 \text{ kJ / mol}$
(2)	$\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 13.71 \text{ kJ / mol}$
(3)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 205.9 \text{ kJ / mol}$
(4)	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 164.9 \text{ kJ / mol}$
(5)	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = -35.66 \text{ kJ / mol}$
(6)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 246.9 \text{ kJ / mol}$
(7)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = -41.01 \text{ kJ / mol}$
(8)	$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$\Delta H_{298} = -282.6 \text{ kJ / mol}$

2.2 Estudio Termodinámico.

Se realizó un estudio termodinámico sencillo con el objetivo de determinar los valores de las constantes de equilibrio de las diferentes reacciones, así como el comportamiento de dichas constantes con la temperatura, lo cual fue de vital importancia tanto para el ajuste de la cinética como para el propio diseño del reformador.

Sobre un rango moderado de temperatura, se puede emplear adecuadamente la siguiente expresión para la constante de equilibrio químico [Perry, R.H., 1999]:

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{a}{T} - b\right) \quad (2.1)$$

Los parámetros (“a” y “b”) de dicha expresión se determinaron para el rango de temperaturas entre 650 y 800 °C (Ecuaciones 2.3 y 2.4), tomando los valores de la constante de equilibrio para las temperaturas extremas del rango, determinadas estas por medio de la ecuación (2.2):

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G}{R \cdot T} \quad (2.2)$$

$$a = \frac{\ln(K_{eq_2}/K_{eq_1})}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (2.3)$$

$$b = a/T_2 - \ln(K_{eq_2}) \quad (2.4)$$

En la siguiente tabla se muestran los valores de los parámetros “a” y “b” para el sistema de reacciones, así como el valor de la constante de equilibrio para la temperatura de 650 °C.

Tabla 2.1: Valores de los parámetros de la ecuación (1)			
Reacción	“a”	“b”	Keq (650 °C)
R1	-6404.76	-29.2620	4.95E+09
R2	-3712.83	-53.0145	1.89E+21
R3	-27131.83	-30.3840	2.69E+00
R4	-22949.76	-26.5301	5.29E+00
R5	2691.93	-23.7526	3.82E+11
R6	-31313.89	-34.2378	1.37E+00
R7	4182.07	3.8539	1.97E+00
R8	34005.82	10.4853	2.80E+11

Los resultados obtenidos para las constantes de equilibrios fueron validados al ser comparados con los reportados en la literatura especializada [Demicheli et al. 1983, Xu y Froment, 1989], sin encontrar diferencias significativas.

2.3 Ajuste de la Cinética.

Se realizó el ajuste para una cinética empleando modelos de Langmuir-Hinshelwood para reacciones catalizadas por sólidos. En todos los casos se tomó la reacción en la superficie como paso controlante de la velocidad global del proceso. De esta forma se dedujeron las expresiones de velocidad a partir de la teoría Langmuir.

Seguidamente se supuso un orden de reacción, teniendo en cuenta lo reportado en la literatura, luego se ajustaron los valores de la constante de velocidad, para un valor de temperatura, hasta obtener un comportamiento lo más cercano al experimental, lo cual fue posible a través de la optimización.

El problema de hallar los mejores parámetros cinéticos se planteó como un problema de optimización, donde una función objetivo que cuantifica el error cometido por la simulación del sistema experimental al intentar reproducir los datos obtenidos es minimizada en función de los parámetros cinéticos que se desean determinar.

A continuación se tomó un nuevo valor de temperatura y se realizó el ajuste nuevamente. Esta secuencia se repitió hasta obtener un total de 7 puntos y por un método gráfico se determinó el valor de la constante específica de velocidad y de la energía de activación para cada una de las reacciones involucradas (parámetros de la ecuación de Arrhenius).

Este procedimiento se hace un tanto complejo debido al gran número de parámetros a ajustar y a que en el sistema participan varias reacciones de equilibrio. La tabla 2.2 muestra los valores encontrados para las constantes de velocidad a las diferentes temperaturas.

Tabla 2.2: Constantes de velocidad ajustadas a diferentes temperaturas.								
T(°C)	k1	k2	k3	k4	k5	k6	k7	k8
650	0.3821	0.9502	6.90E-4	0.6990	1.1523	1.04E-4	0.5641	0.0389
675	0.4825	1.2585	6.99E-4	0.7256	1.2315	1.12E-4	0.6227	0.0401
700	0.6517	1.6014	7.13E-4	0.7631	1.3005	1.26E-4	0.6879	0.0418
725	0.7691	1.9814	7.28E-4	0.8042	1.3819	1.51E-4	0.7363	0.0442
750	1.0023	2.3125	7.44E-4	0.8397	1.4257	1.73E-4	0.7654	0.0457
775	1.1685	2.7667	7.56E-4	0.8527	1.4851	1.96E-4	0.8086	0.0482
800	1.5029	3.1016	7.65E-4	0.8756	1.5291	2.07E-4	0.8734	0.0503

El método para la determinación de los parámetros de Arrhenius consiste en graficar los valores de logaritmos de las constantes de velocidad contra el inverso de la temperatura y obtener la constante específica de velocidad y la energía de activación

(“ k_0 ” y “ E_a ” en la ecuación 2.5), en el anexo 3 se pueden observar los comportamientos gráficos.

$$k = k_0 \cdot \text{Exp}(-E_a / RT) \quad (2.5)$$

$$\ln(k) = \ln(k_0) - E_a / RT \quad (2.6)$$

Como se puede notar una gráfica de $\ln(k)$ vs. $1/T$ describirá una recta con pendiente - E_a/R e intercepto $\ln(k_0)$. En la tabla 2.3 se muestran los resultados obtenidos y se incluyen los coeficientes de regresión correspondientes a los ajustes.

Tabla 2.3: Parámetros de la expresión de Arrhenius.					
Reacción	Intercepto	Pendiente	R ² (%)	k_0	E_a (J / mol)
R1	8.7160	-8934.99	99.68	6099.73	74289.75
R2	8.4627	-7810.02	99.18	4734.82	64936.19
R3	-6.5025	-720.26	99.36	1.4997E-03	5988.58
R4	1.3294	-1555.82	98.47	3.7788	12935.78
R5	2.1808	-1870.72	99.00	8.8534	15554.03
R6	-3.8409	-4954.90	98.53	2.1474E-02	41197.34
R7	2.4362	-2758.27	98.68	11.4295	22933.53
R8	-1.3819	-1733.84	99.08	0.2511	14415.96

2.3.1 Datos Experimentales.

Para el ajuste de la cinética del proceso se tomaron los datos ofrecidos por Fierro y colaboradores [Fierro, V., et al., 2005]. Estos autores brindan datos de selectividades como función de la temperatura del reactor para diferentes corridas. A continuación se muestran los datos ofrecidos por dichos autores en relación a sus experimentos:

Tabla 2.4: Datos experimentales.			
Dato	Símbolo	Valor	Unidad
Diámetro de partícula	<i>D_p</i>	0.2 - 0.3	mm
Área superficial [BET]	<i>S</i>	77	m ² / g
Altura de la cama	<i>H_{cat}</i>	7	mm
Diámetro del reactor	<i>D_{tub}</i>	4	mm
Masa del Catalizador	<i>M_{cat}</i>	5.0E-5	Kg
Tiempo de contacto	<i>t_c</i>	0.2	min-kg / mol-Et
Temperatura de vaporiz.	<i>T_o</i>	130	°C
Relación Agua-Et	<i>RAE</i>	1.6	mol / mol
Relación Oxígeno-Et	<i>ROE</i>	0.68	mol / mol
Relación Helio-Oxígeno	<i>RNO</i>	79/21	mol / mol

Cálculos preliminares:

Área del tubo = A

$$A = \frac{\pi \cdot D_{tub}^2}{4} = \frac{\pi \cdot (4 \text{ mm})^2}{4} = 12.57 \text{ mm}^2 = 0.01257 \text{ cm}^2$$

Flujo de etanol alimentado = n_{Eo}

$$n_{Eo} = \frac{M_{cat}}{t_c} = \frac{5 \times 10^{-5} \text{ kg}}{0.2 \text{ min} - \text{kg} / \text{mol Et}} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol Et} / \text{min}$$

Moles de agua, oxígeno y helio (n_{Ao}, n_{Oo} y n_{No})

$$n_{Ao} = n_{Eo} \cdot RAE = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min}$$

$$n_{Oo} = n_{Eo} \cdot ROE = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min}$$

$$n_{No} = 79 \cdot n_{Oo} / 21 = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min}$$

Moles totales = n_{to}

$$n_{to} = n_{Et} + n_{Ao} + n_{Oo} + n_{No} = 14.6 \times 10^{-4} \text{ mol / min}$$

2.3.2 Definición de parámetros

Los parámetros experimentales (tiempo de contacto, conversión y selectividad) que se emplearon para ajustar la cinética del proceso se definen a continuación según reportan los autores [Fierro, V., et al., 2005]:

Tiempo de contacto:

$$t_c = \frac{M_{cat}}{E_{anol} [\text{mol / min}]} \quad (2.7)$$

Conversión de etanol:

$$X_{Et} = \frac{[F_{Et}]_{in} - [F_{Et}]_{out}}{[F_{Et}]_{in}} \quad (2.8)$$

Selectividad hacia productos carbonados:

$$S_{Cn} = \frac{[F_{Cn}]_{out}}{n \cdot ([F_{Cn}]_{in} - [F_{Cn}]_{out})} \quad (2.9)$$

Selectividad hacia el hidrógeno:

$$S_{H2} = \frac{[F_{H2}]_{out}}{3 \cdot ([F_{Et}]_{in} - [F_{Et}]_{out}) - ([F_{H2O}]_{in} - [F_{H2O}]_{out})} \quad (2.10)$$

En estas expresiones se empleó la siguiente nomenclatura:

- X:** Conversión fraccional de reactante.
- S:** Selectividad hacia productos.
- F:** Flujo molar de producto o reactante.

n: Número de átomos de carbono.

Subíndice

in: Entrada

out: Salida

Et: Etanol

Cn: Producto Carbonado

H2: Hidrógeno

H2O: Agua

2.3.3 Balances de masa por componente.

El modelo cinético que permitió ajustar los datos experimentales se complementa con las ecuaciones de balances de materiales donde se plantea una ecuación para cada uno de los componentes participantes en forma diferencial, según el modelo de flujo en pistón:

Etanol:
$$\frac{dn_{Et}}{dz} = A \cdot (1 - ev) \cdot (-R1 - R2)$$

Agua:
$$\frac{dn_A}{dz} = A \cdot (1 - ev) \cdot (-R3 - 2 \cdot R4 - R7)$$

Oxígeno:
$$\frac{dn_O}{dz} = A \cdot (1 - ev) \cdot (-0.5 \cdot R2 - 0.5 \cdot R5 - 0.5 \cdot R8)$$

Hidrógeno:
$$\frac{dn_H}{dz} = A \cdot (1 - ev) \cdot (R1 + 3 \cdot R2 + 3 \cdot R3 + 4 \cdot R4 + 2 \cdot R5 + 2 \cdot R6 + R7)$$

Monóxido:
$$\frac{dn_M}{dz} = A \cdot (1 - ev) \cdot (R1 + 2 \cdot R2 + R3 + R5 + 2 \cdot R6 - R7 - R8)$$

Dióxido:
$$\frac{dn_D}{dz} = A \cdot (1 - ev) \cdot (R4 - R6 + R7 + R8)$$

Metano: $\frac{dn_{Mt}}{dz} = A \cdot (1 - ev) \cdot (R1 - R3 - R4 - R5 - R6)$

Donde **A** = Área de flujo del reactor experimental, **ev** = porosidad de la cama, y **R_i** = Velocidad de la reacción i-ésima.

2.3.4 Ecuaciones Cinéticas.

Las cinéticas de las distintas reacciones fueron ajustadas según modelos deducidos de la teoría de los sitios libres Langmuir. Según esta teoría existen varios posibles casos de paso limitante, no obstante debido a las condiciones experimentales se consideró que controlaba la reacción en la superficie. Los modelos ajustados con sus respectivos parámetros se exponen a continuación.

$$R1 = \frac{ko1 \cdot \exp(Ea1 / RT) \cdot [pE]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2}$$

$$R2 = \frac{ko2 \cdot \exp(Ea2 / RT) \cdot [pE^{0.9} \cdot pO^{1.1}]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2} \quad [650 \leq T \leq 750 \text{ °C}]$$

$$R2 = \frac{ko2 \cdot \exp(Ea2 / RT) \cdot [pE \cdot pO]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2} \quad [T > 750 \text{ °C}]$$

$$R3 = \frac{ko3 \cdot \exp(Ea3 / RT) \cdot [pMt \cdot pA - pH \cdot pM / Ke3]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2}$$

$$R4 = \frac{ko4 \cdot \exp(Ea4 / RT) \cdot [pMt \cdot pA - pH \cdot pD / Ke4]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2}$$

$$R5 = \frac{ko5 \cdot \exp(Ea5 / RT) \cdot [pMt^2]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2}$$

$$R6 = \frac{ko6 \cdot \exp(Ea6 / RT) \cdot [pMt \cdot pD - pH \cdot pM / Ke6]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2}$$

$$R7 = \frac{ko7 \cdot \exp(Ea7 / RT) \cdot [pM \cdot pA - pH \cdot pD / Ke7]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2}$$

$$R8 = \frac{ko8 \cdot \exp(Ea8 / RT) \cdot [pM^{1.73} \cdot pO^{0.27}]}{(1 + KaM \cdot pM + KaH \cdot pH + KaMt \cdot pMt + KaA \cdot pA / pH)^2}$$

Los valores de las constantes de adsorción fueron determinados a través de modelos obtenidos por varios autores y reportados en la literatura. Dichos modelos se basan en resultados experimentales con catalizador de níquel donde los componentes presente fueron coincidentes con los del sistema que estudiamos. Estos modelos cumplen la forma de una ecuación de Van' Hoff (ver ecuación 2.11) y sus parámetros correspondientes se pueden consultar en la tabla 2.5.

$$K_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_i^\circ}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Tabla 2.5: Parámetros de la ecuación de Van' Hoff.		
Componente	A	ΔH_i° (kJ/mol)
H ₂ O	1.7468E+3	88.70
H ₂	6.0398E-9 atm ⁻¹	-82.90
CO	8.1222E-5 atm ⁻¹	-70.70
CH ₄	6.5529E-4 atm ⁻¹	-38.30

2.4 Conclusiones parciales.

1. El esquema de reacciones que describe las transformaciones químicas del proceso pudo ser reducido a 8 reacciones generales donde no intervienen los productos intermedios.
2. Se determinaron los parámetros de las expresiones de ***K_{eq}*** (constantes de equilibrio) que describen el comportamiento de estas constantes con la temperatura, y se validaron comparándolas con resultados de otros autores.
3. Se logró ajustar los parámetros de las expresiones cinéticas (órdenes y constantes de velocidad) para cada una de las reacciones, para el rango de temperaturas entre 650 y 800 °C.
4. Se determinaron los parámetros de las expresiones de Arrhenius (energía de activación y constante específica de velocidad) para cada reacción química, lo que permitió la evaluación de la velocidad en función de la temperatura.

Capítulo III. Diseño del Equipamiento.

En este capítulo se desarrolla el diseño de la instalación, la cual consiste en: (1) un tanque agitado donde se mezclan agua y etanol, (2) un vaporizador para llevar la mezcla etanol-agua a la fase de vapor, (3) un intercambiador de calor donde se calienta la mezcla etanol-agua y (4) otro donde se calienta el aire, y (5) el reactor de reformación. También se realizan determinados cálculos que permiten la selección de otros equipos como son: tuberías, bombas, compresores (auxiliares), y el stack de celdas combustibles. Finalmente se desarrollan los cálculos económicos referentes a la adquisición de la instalación principal.

3.1 Breve descripción del proceso tecnológico.

La obtención de hidrógeno mediante la reformación auto-térmica del etanol, emplea como materia prima fundamental una mezcla etanol-agua. Esta solución se obtiene en un tanque con agitador donde se alimenta etanol a 95 GL y agua pura; luego es sometida a un proceso de vaporización total en un vaporizador de tubos verticales, utilizando vapor de agua como fuente de calor. Los vapores alcohólicos salen de este equipo a 90 °C, pasando luego a un intercambiador de calor donde se eleva su temperatura hasta 650 °C (temperatura de operación del reformador), en este caso se emplean gases calientes producto de la combustión del metano, obtenidos en un horno. El oxígeno requerido por las reacciones de oxidación que ocurren durante la reformación se suministra por medio de una corriente de aire, la cual es también calentada antes de entrar al reformador por medio de un intercambiador semejante al antes mencionado. Las corrientes calientes de aire y etanol-agua son alimentadas sobre el lecho catalítico en el interior del reformador, el equipo utilizado es un reactor de múltiples tubos que opera de forma adiabática. El catalizador consiste en pastillas de Níquel sobre Alúmina y se produce una mezcla gaseosa que contiene: H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y N_2 . Finalmente esta mezcla se alimenta al Stack de celdas combustibles tipo SOFC que opera a la misma temperatura de salida de los gases, aquí también se suministra oxígeno por medio de una corriente de aire y se genera energía eléctrica, produciendo agua mediante la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno.

3.2 Cálculos en la celda.

Para el diseño del sistema se partió en primer lugar del cálculo de los aspectos relacionados con el módulo generador (Stack de celdas combustibles) con capacidad de generación de electricidad igual a 200 kW. Se conoce de la literatura que las celdas SOFC poseen una eficiencia termodinámica característica del 45 %, con un coeficiente de utilización del combustible (U_f) cercano a 0.8 y un coeficiente de utilización del oxidante (U_{ox}) de 0.25 aproximadamente. A partir de estos datos se realizaron los balances necesarios con el objetivo de determinar la cantidad de hidrógeno requerida para abastecer la capacidad a generar.

La relación siguiente define el hidrógeno requerido por unidad de corriente eléctrica:

$$n(H_2) = (1 \text{ A}) \cdot \left(\frac{1 \text{ C/seg.}}{1 \text{ A}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ equiv. de } e^-}{96.487 \text{ C}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ equiv de } e^-} \right) = 5.182 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol } H_2}{\text{seg.} - \text{A}}$$

Los coeficientes de utilización del combustible y del oxidante se definen a continuación:

$$U_f = \frac{H_2 \text{ consumido}}{H_2 \text{ alimentado}} \quad U_{ox} = \frac{O_2 \text{ consumido}}{O_2 \text{ alimentado}}$$

El voltaje de una celda se determina por la siguiente relación, donde η es la eficiencia termodinámica:

$$V_{cell} = \frac{\eta}{0.675} = 0.67 \text{ Volt} \quad (3.1)$$

El voltaje de una celda combustible operando en paralelo es el mismo que el voltaje del stack. Por su parte la potencia es el producto del voltaje y la corriente:

$$P = I \cdot V \quad (3.2)$$

Por tanto el flujo de corriente a través del módulo (Stack) puede calcularse como:

$$I_{ST} = \frac{P_{ST}}{V_{cell}} = \left(\frac{200 \text{ kW}}{0.67 \text{ V}} \right) \cdot \left(\frac{1000 \text{ W}}{\text{kW}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ VA}}{\text{W}} \right) = 298 \ 507 \text{ A} \quad (3.3)$$

Para determinar el número de celdas requeridas en el Stack se determina el área total de celdas necesarias y se divide entre el área de una celda, en este caso se ha tomado

1 m² por celda. El área total necesaria se calcula a partir de la intensidad de la corriente a producir y de la densidad de esta, para este cálculo se ha tomado una densidad de corriente igual a 2 900 A / m² [Fuel Cell HB, 2002]:

$$A_{ST} = I_{ST} / denI = 102.93 \text{ m}^2 \quad (3.4)$$

$$N_{Cell} = A_{ST} / A_{Cell} = 103...Celdas \quad (3.5)$$

El flujo de combustible (Hidrógeno) consumido sería:

$$n(H_2 \text{ consumido}) = 298507 \text{ A} \cdot \frac{5.182 \cdot 10^{-6} \text{ mol } H_2}{\text{seg.} - \text{A}} = 1.5469 \text{ mol } H_2 / \text{seg.}$$

$$m(H_2 \text{ consumido}) = 298507 \text{ A} \cdot \frac{1.0446 \cdot 10^{-8} \text{ kg } H_2}{\text{seg.} - \text{A}} = 3.1182 \cdot 10^{-3} \text{ kg } H_2 / \text{seg.}$$

El flujo de hidrógeno requerido considerando el coeficiente de utilización sería:

$$n(H_2 \text{ requerido}) = \frac{n(H_2 \text{ consumido})}{U_f} = \frac{1.5469 \text{ mol } H_2 / \text{seg.}}{0.8} = 1.9336 \text{ mol } H_2 / \text{seg.}$$

$$m(H_2 \text{ requerido}) = \frac{1.9336 \text{ mol } H_2}{\text{seg.}} \cdot \frac{2.0158 \text{ g}}{\text{mol } H_2} \cdot \frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}} = 3.8978 \cdot 10^{-3} \text{ kg } H_2 / \text{seg.}$$

Cálculo del oxidante consumido:

$$n(O_2 \text{ consumido}) = \frac{1.9336 \text{ mol } H_2}{\text{seg.}} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } H_2} = 0.9668 \text{ mol } O_2 / \text{seg.}$$

Considerando el por ciento de utilización del oxidante se determina el O₂ requerido:

$$n(O_2 \text{ requerido}) = \frac{n(O_2 \text{ consumido})}{U_{ox}} = \frac{0.9668 \text{ mol } O_2 / \text{seg.}}{0.25} = 3.8672 \text{ mol } O_2 / \text{seg.}$$

Teniendo en cuenta la composición del aire seco (21% de O₂ relación molar):

$$n(\text{Aire Seco}) = \frac{3.8672 \text{ mol } O_2}{\text{seg.}} \cdot \frac{1 \text{ mol Aire}}{0.21 \text{ mol } O_2} = 18.4152 \text{ mol Aire Seco / seg.}$$

$$m(\text{Aire Seco}) = \frac{18.42 \text{ mol Aire Seco}}{\text{seg.}} \cdot \frac{29 \text{ g Aire}}{1 \text{ mol Aire}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0.53418 \text{ kg Aire Seco / seg.}$$

3.3 Resultados de los Balances de Masa.

En este epígrafe se presentan los resultados de los balances de masa del sistema, los cuales fueron tomados como base para el diseño. Estos fueron desarrollados en orden inverso respecto a la dirección del flujo en el proceso, ya que se desea una instalación con capacidad de producción igual a 200 kW. Debe aclararse que los resultados de estos balances dependen en gran medida del comportamiento del reformador, por lo cual solo se pudieron completar cuando el diseño del reformador estuvo concluido.

Tabla 3.1: Resultados de los balances de masa [mol / seg.]						
Corriente	M-101	E-101	E-102	E-103	R-101	FC
F- 1	0.7298					
F- 2	6.3772					
F- 3	7.1070	7.1070				
F- 4		7.1070	7.1070			
F- 5			7.1070		7.1070	
F- 6				0.3232		
F- 7				0.3232	0.3232	
F- 8					9.9905	9.9905
F- 9						18.4152
F- 10						27.3917

Tabla 3.2: Composición de las corrientes del proceso [fracción mol]								
	Etanol	H ₂ O	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
F- 1	0.9300	0.0700						
F- 2		1.0000						
F- 3	0.0955	0.9045						
F- 4	0.0955	0.9045						
F- 5	0.0955	0.9045						
F- 6			0.2100	0.7900				
F- 7			0.2100	0.7900				
F- 8		0.6450		0.0256	0.1935	0.0184	0.1131	0.0044
F- 9			0.2100	0.7900				
F- 10		0.2937	0.1104	0.5310	0.0154	0.0069	0.0427	

La cantidad necesaria de etanol para producir el hidrógeno requerido en la celda se determinó preliminarmente partiendo de los datos experimentales de conversión ($X_{Et}=100\%$) y selectividad hacia el H₂ en el reformador ($S_H=90\%$).

Haciendo uso de la siguiente expresión de selectividad puede ser determinada la cantidad de etanol a procesar en el reformador:

$$S_H = \frac{n(H_2)}{3 \cdot n(Et)_{convertidos}} = \frac{n(H_2)}{3 \cdot X(Et) \cdot n(Et)_{iniciales}} \quad (3.6)$$

De aquí:

$$n(Et) = \frac{n(H_2)}{3 \cdot X(Et) \cdot S(H_2)} = \frac{1.9336 \text{ mol / seg.}}{3 \cdot 1.00 \cdot 0.90} = 0.7161... \text{ mol / seg.} \quad (3.7)$$

Luego puede determinarse el flujo molar de agua necesaria tomando una relación Etanol-Agua (preliminar) de la mezcla de alimentación al reformador igual a 0.6250 (experimental); por tanto:

$$n(A) = \frac{n(Et)}{REtA} = \frac{0.7161}{0.6250} = 1.1458...mol/seg \quad (3.8)$$

La mezcla total será:

$$n(EtA) = n(A) + n(Et) = 1.8619 \text{ mol /seg} \quad (3.9)$$

Los moles necesarios de aire se determinaron de forma semejante, tomando una relación (preliminar) de etanol-oxígeno igual a 1.4706, la relación molar nitrógeno-oxígeno es de 3.7619, por tanto:

$$n(O_2) = 0.4869...mol / seg \quad n(N_2) = 1.8318...mol / seg \quad n(Aire) = 2.3187...mol / seg$$

3.4 Diseño del Tanque Agitado.

El diseño del tanque de mezclado con agitación se realizó según la metodología propuesta por Rosabal [Rosabal, J.V., 1998].

El volumen del tanque esta dado por:

$$V = Q_v \cdot tr \quad (3.10)$$

El tiempo de retención (tr) se estimó en una hora. A partir del volumen se obtiene el diámetro del tanque como:

$$D = \left(\frac{4 \cdot V}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.11)$$

Para el cálculo de la potencia del agitador se empleó la expresión:

$$N = \frac{Kn \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5}{1000} \quad (3.12)$$

$$Ni = N \cdot \beta \quad (3.13)$$

El parámetro β se puede encontrar en la tabla 3.3 del Rosabal y Kn se obtiene en función del Rem y este se calcula por:

$$Re_m = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\mu} \quad (3.14)$$

Los resultados obtenidos para el tanque agitado y el agitador se muestran en las tablas 3.3 y 3.4.

Tabla 3.3: Resultados del diseño del tanque de mezclado.		
Datos	Magnitud	UM
Volumen	0.1635	m ³
Diámetro	0.5928	m
Altura Líquido	0.5928	m

Tabla 3.4: Resultados del agitador.					
Parámetro	Resultado	UM	Parámetro	Resultado	UM
Tipo	hélice	–	n	19.33	rps
d / D	0.25	m	d	0.1482	m
w	9.0	m / seg.	Ni	0.1886	kW

3.5 Equipos de Intercambio de Calor.

El cálculo de estos equipos requiere en cada caso suponer un valor para el coeficiente Ud de transferencia de calor, a partir del cual se determinan las características geométricas del equipo (área, número de tubos, diámetros, etc.). Luego se calculan los coeficientes peliculares y se determina el Ud “calculado”, el cual es comparado con el Ud “supuesto” y en caso de no coincidir se toma el calculado como el supuesto. Este procedimiento se repite hasta que ambos valores sean coincidentes, por lo que en ocasiones requiere de un considerable número de iteraciones, siendo necesario el auxilio de la computación para dar una solución rápida.

3.5.1 Cálculo de las propiedades de los fluidos.

Para la ejecución del diseño es indispensable la determinación de las propiedades de los fluidos del proceso y de las utilidades. A continuación se describe como fue posible obtener los valores de dichas propiedades a diferentes temperaturas.

Capacidad calorífica: Para el cálculo de la capacidad calorífica de cada sustancia y de mezclas se emplearon las ecuaciones siguientes propuestas por disímiles autores:

$$Cp_i = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 \quad (3.15)$$

$$Cp_{Mez} = \sum Cp_i \cdot y_i \quad (3.16)$$

Las constantes A, B y C se encuentran para cada sustancia están en el Anexo 5.

Calor Latente: Para la determinación de los calores latentes de la mezcla y del vapor de agua se utilizaron las siguientes ecuaciones [Perry, R., 1999]:

$$\lambda_i = C1 \cdot (1 - Tr)^{C2 + C3 \cdot Tr + C4 \cdot Tr^2} \quad (3.17)$$

$$\lambda_{Mez} = \sum \lambda_i \cdot y_i \quad (3.18)$$

Los valores de las constantes se muestran en el Anexo 6.

Conductividad térmica: La conductividad térmica de cada componente se predijo a partir de modelos propuestos por Garcell [Garcell, L., 1988], los coeficientes de dichos modelos han sido obtenidos de resultados experimentales por varios autores:

$$k_i = A \cdot T + B \quad (3.19)$$

Los valores de A y B se encuentran en el Anexo 7.

Para el caso de mezcla se propone la siguiente expresión [Perry, R., 1999]:

$$k = \frac{\sum k_i \cdot Y_i \cdot MM_i^{0.333}}{\sum Y_i \cdot MM_i^{0.333}} \quad (3.20)$$

Viscosidad: La viscosidad de cada compuesto fue calculada por un modelo polinomial propuesto por Cheremisinoff [Cheremisinoff, N.P., 2000]:

$$\mu_i = A + BT + CT^2 \quad (3.21)$$

Las constantes para cada sustancia se encuentran en el Anexo 8.

Para el caso de mezclas la viscosidad se determinó por una expresión semejante a la de conductividad [Cheremisinoff, N.P., 2000]:

$$\mu = \frac{\sum \mu_i \cdot Y_i \cdot MM_i^{0.5}}{\sum Y_i \cdot MM_i^{0.5}} \quad (3.22)$$

Pesos moleculares: Las masas molares de cada componente se encuentran en el Anexo 9. Para el caso de mezclas esta fueron determinadas según:

$$MM_{mez} = \sum y_i \cdot MM_i \quad (3.23)$$

3.5.2 Diseño del Vaporizador.

El diseño del vaporizador fue programado en el software *Microsoft Excel*, en el cual se implementaron las diferentes ecuaciones de diseño y de balance energía. El método que se aplicó fue el propuesto por Kern referido por Peter [Peter, M., 2003]. Se tomó vapor de agua saturado a 120 °C como medio de calentamiento para suministrar el calor requerido, circulando este por la parte de la concha; se supuso una eficiencia térmica del 85 %.

La temperatura de alimentación al vaporizador es de 25 °C a la vez que sale como vapor a 90 °C, esta última temperatura se calculó a partir de relaciones termodinámicas de equilibrio en mezclas binarias. Por otra parte se considera que el vapor como medio de calentamiento cede su calor latente saliendo del equipo como líquido saturado.

Ecuaciones de diseño.

Se utilizaron las ecuaciones de diseño propuestas por [(Kern, D.Q., 1999):

$$Q = U_D \cdot At \cdot \Delta T_{verd} \quad (3.24)$$

$$\Delta T_{verd} = Ft \cdot MLDT \quad (3.25)$$

Según Perry [Perry, R., 1999] el coeficiente global de transferencia de calor se determina mediante la ecuación siguiente:

$$U_D = \frac{1}{\frac{1}{h_o} + R_{do} + \frac{x \cdot A_o}{k_i \cdot AML} + \left(\frac{1}{h_i} + R_{di} \right) \cdot \frac{A_o}{A_i}} \quad (3.26)$$

Aquí el área media logarítmica se calcula por:

$$AML = \frac{A_o - A_i}{\ln A_o / A_i} \quad (3.27)$$

La media logarítmica de la diferencia de temperatura se calcula como:

$$MLDT = \frac{(t'_1 - t''_2) - (t'_2 - t''_1)}{\ln (t'_1 - t''_2) / (t'_2 - t''_1)} \quad (3.28)$$

Coeficiente pelicular interior.

Para el cálculo del coeficiente pelicular interior (h_i) se utilizó la expresión propuesta por Perry [**Perry, R., 1999**] para ebullición nucleada:

$$h_i = b \cdot P_c^{0.69} \left(\frac{Q}{A_t} \right)^{0.7} \left[1.8 \left(\frac{P}{P_c} \right)^{0.17} + 4 \left(\frac{P}{P_c} \right)^{1.2} + 10 \left(\frac{P}{P_c} \right)^{10} \right] \quad (3.29)$$

Donde: **b** es una constante igual a 3.75×10^{-5} y **P_c** es la presión crítica de la mezcla.

Coeficiente pelicular exterior.

Se realiza el cálculo del coeficiente exterior (h_o) siguiendo la ecuación tipo Nusselt propuesta por Perry [**Perry, R., 1999**] para vapor condensante en tubos verticales:

$$\frac{h_o \cdot L}{k} = 0.943 \left(\frac{L^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot \lambda}{k \cdot \mu \cdot \Delta T} \right)^{1/4} = 0.925 \left(\frac{L^3 \cdot \rho^2 \cdot g}{\mu \cdot \Gamma} \right)^{1/3} \quad (3.30)$$

$$\text{Donde: } \Gamma = \frac{m_v}{\pi \cdot d_o \cdot N_{tub}} \quad (3.31)$$

Otros parámetros de diseño.

Diámetro de concha: Para determinar el diámetro de la coraza se emplea un modelo propuesto por Perry [**Perry, R., 1999**], dicha expresión se cumple para un pase por los tubos y un valor de la constante C entre -24 y +24. El valor de esta constante debe ser

determinado de forma que, conociendo el número de tubos, se cumpla la siguiente relación:

$$Nt = 1298 + 74.96 \cdot C + 1.283 \cdot C^2 - 0.0078 \cdot C^3 - 0.0006 \cdot C^4 \quad (3.32)$$

De aquí se calcula el diámetro interior de la concha como:

$$ds = \frac{(C + 36)do}{0.75} \quad (3.33)$$

Longitud de la concha: La longitud de la concha se determinó según la relación siguiente [Peter, M., 2003]:

$$Ls = L + ds \quad (3.34)$$

Número de baffles: Por su parte el número de baffles a lo largo de la coraza se calcula como [Peter, M., 2003]:

$$B = Ls/ds \quad (3.35)$$

Resultados del diseño

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en el diseño del vaporizador.

Tabla 3.5: Resultados del diseño del vaporizador.			
Parámetro	Símbolo	Resultado	UM
Longitud de tubo	<i>L</i>	1.5000	m
Diámetro interior	<i>di</i>	0.0211	m
Diámetro exterior	<i>do</i>	0.0254	m
Número de tubos	<i>Ntub.</i>	28	Unidades
Área de transferencia	<i>At</i>	5.8972	m ²
Coeficiente pelicular interior	<i>hi</i>	18602.7	W / m ² -°C
Coeficiente pelicular exterior	<i>ho</i>	4786.0	W / m ² -°C
Coeficiente de transferencia	<i>Ud</i>	997.27	W / m ² -°C

Calor transferido	Q	331.64	kW
Longitud de la concha	Ls	2.2308	m
Diámetro de la concha	ds	0.4308	m
Número de baffles	B	6	Unidades
Masa de vapor	mv	0.1760	kg / seg.

3.5.3 Diseño de los Intercambiadores de Mezcla y Aire.

Para el diseño de los calentadores se procede de forma similar al vaporizador, se utilizan balances de energía y las ecuaciones de diseño de acuerdo al método convencional de Kern [(Kern, D.Q., 1999], aquí los cálculos fueron programados en el software profesional **PSI**. El tipo de equipo seleccionado consistió en intercambiador de tubos y concha con gases de combustión circulando por la parte de la concha. Las ecuaciones de diseño fueron las mismas que se emplearon para el vaporizador, con excepción de los coeficientes peliculares.

Se requiere calentar los fluidos (aire y mezcla etanol agua) hasta la temperatura de reformación igual a 650 °C. Como medio de calentamiento se emplean gases de combustión a 900 °C.

Coeficiente pelicular interior.

Utilizando la siguiente expresión propuesta por Peter [Peter, M., 2003] se determinó el coeficiente pelicular interior:

$$h_i = 1.86 \cdot \frac{k}{d_i} \cdot \left(\frac{d_i \cdot G_i}{\mu} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{c_p \cdot \mu}{k} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \cdot \left(\frac{d_i}{L} \right)^{1/3} \quad (3.36)$$

Coeficiente pelicular exterior.

Para el cálculo del coeficiente pelicular combinado de convección y radiación (h_o) se siguió el siguiente procedimiento propuesto por Perry [Perry, R., 1999]:

$$h_o = \frac{Q_{cr}}{A_l \cdot T_c} \quad (3.37) \quad \text{con:} \quad T_c = \frac{T_{e_g} + T_{e_{mez}}}{2} \quad (3.38)$$

El calor por convección y radiación se calcula por:

$$Q_{cr} = G_{s_1} \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} [(T_{e_g})^4 - (T_{e_{mez}})^4] + h_1 \cdot A_l \cdot (T_{e_g} - T_p) \quad (3.39)$$

Siendo:

$$G_{s_1} = \frac{abs}{\left(\frac{abs}{E_g} + \frac{1}{E_1} - 1 \right) \cdot A_l} \quad (3.40)$$

El coeficiente h_1 se determinó según:

$$h_1 = 0.36 \cdot \frac{k}{De} \cdot \left(\frac{De \cdot G_s}{\mu} \right)^{0.55} \cdot \left(\frac{cp \cdot \mu}{k} \right)^{0.33} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (3.41)$$

Donde:

$$G_s = \frac{m_g}{Sm} \quad (3.42) \quad \text{y} \quad Sm = \frac{ds \cdot Pd \cdot Lb}{Pt} \quad (3.43)$$

Para calcular el diámetro equivalente (De) se empleó arreglo un triangular de los tubos:

$$De = \frac{4(0.86Pt^2 - 0.25\pi \cdot d_o^2)}{\pi d_o} \quad (3.44)$$

Cálculo de la caída de presión.

Utilizando las siguientes ecuaciones se pudo hallar la caída de presión por los tubos y a través de la concha.

Por los tubos: Para la caída de presión en los tubos se utiliza la siguiente ecuación propuesta por Peter [Peter, M., et al., 2003]:

$$\Delta P_{\text{tubos}} = \frac{2\beta_i \cdot f_i \cdot G_i^2 \cdot L \cdot np}{\rho_m \cdot d_i \cdot \phi_i} \quad (3.45)$$

$$\text{Con: } \beta_i = 1 + \frac{0.51 \cdot k_1 \cdot np \cdot \Delta T f_i (\mu_i / \mu_w)^{0.28}}{(T_i - T_{\text{out}}) \cdot P^{2/3}} \quad (3.46)$$

Para $Re \leq 2100$

$$f_i = 0.079Re^{-0.25} \quad y \quad \phi_i = 1.02 \cdot (\mu_i/\mu_w)^{0.14}$$

Para $Re > 2100$

$$f_i = 0.046Re^{-0.2} \quad y \quad \phi_i = 1.10 \cdot (\mu_i/\mu_w)^{0.25}$$

Por la concha: Para el cálculo de la caída de presión en la concha se utiliza la ecuación propuesta por Kern [Kern, D., 1999]:

$$\Delta P_{\text{carcaza}} = \frac{4f \cdot Gs^2 \cdot ds \cdot (N_B + 1)}{2\rho \cdot De \cdot (\mu_i/\mu_w)^{0.14}} \quad (3.47)$$

Resultados del diseño

En las tablas 3.6 y 3.7 se muestran los resultados obtenidos en el diseño de ambos calentadores.

Tabla 3.6: Resultados del diseño del calentador de mezcla.			
Parámetro	Símbolo	Resultado	UM
Longitud de tubo	<i>L</i>	1.80	m
Diámetro interior	<i>di</i>	8.48×10^{-3}	m
Diámetro exterior	<i>do</i>	1.27×10^{-2}	m
Número de tubos	<i>Ntub.</i>	221	Unidades
Área de transferencia	<i>At</i>	15.9430	m ²
Coeficiente pelicular interior	<i>hi</i>	932.739	W / m ² -°C
Coeficiente pelicular exterior	<i>ho</i>	526.587	W / m ² -°C
Coeficiente de transferencia	<i>Ud</i>	186.185	W / m ² -°C
Calor transferido	<i>Q</i>	179.100	kW
Longitud de la concha	<i>Ls</i>	2.0405	m
Diámetro de la concha	<i>ds</i>	0.2405	m

Número de baffles	<i>B</i>	7	Unidades
Masa de gases	<i>mg</i>	0.1343	kg / seg.
Caída de presión (tubos)	<i>ΔPt</i>	1.36×10^{-2}	atm
Caída de presión (concha)	<i>ΔPs</i>	0.1238	atm

Tabla 3.7: Resultados del diseño del calentador de aire.

Parámetro	Símbolo	Resultado	UM
Longitud de tubo	<i>L</i>	1.50	m
Diámetro interior	<i>di</i>	8.48×10^{-3}	m
Diámetro exterior	<i>do</i>	1.27×10^{-2}	m
Número de tubos	<i>Ntub.</i>	22	Unidades
Área de transferencia	<i>At</i>	1.3552	m ²
Coeficiente pelicular interior	<i>hi</i>	551.04	W / m ² -°C
Coeficiente pelicular exterior	<i>ho</i>	227.44	W / m ² -°C
Coeficiente de transferencia	<i>Ud</i>	104.91	W / m ² -°C
Calor transferido	<i>Q</i>	9.3769	kW
Longitud de la concha	<i>Ls</i>	1.6409	m
Diámetro de la concha	<i>ds</i>	0.1409	m
Número de baffles	<i>B</i>	11	Unidades
Masa de gases	<i>mg</i>	1.12×10^{-2}	kg / seg.
Caída de presión (tubos)	<i>ΔPt</i>	2.00×10^{-3}	atm
Caída de presión (concha)	<i>ΔPs</i>	4.88×10^{-3}	atm

3.6 Diseño del Reformador.

La variante de diseño elegida consistió en un reformador multi-tubo operando adiabáticamente. Para el diseño se tomaron los datos iniciales que se muestran en la tabla 3.8. Muchos de estos datos fueron posteriormente variados como parámetros de diseño mediante la optimización, los valores óptimos se muestran en el epígrafe referente a la optimización del diseño.

Tabla 3.8: Datos para el diseño del reformador.			
Dato	Símbolo	Valor	Unidad
Diámetro de partícula	<i>Dp</i>	0.25	cm
Porosidad de la cama	<i>e</i>	0.33	–
Densidad del catalizador	<i>Dca</i>	1.23	g / cm ³
Densidad del relleno	<i>Dre</i>	2.50	g / cm ³
Relación de dilución	<i>Rdc</i>	8.00	–
Temperatura de entrada	<i>To</i>	650	°C
Presión a la entrada	<i>Po</i>	2.00	atm
Relación Agua-Etanol	<i>RAE</i>	1.60	mol / mol
Relación Oxígeno-Etanol	<i>ROE</i>	0.68	mol / mol
Relación Nitrógeno.-Oxígeno	<i>RNO</i>	79/21	mol / mol
Flujo de Etanol alimentado	<i>Fe</i>	0.6787	mol / seg.

Procedimiento

El diseño del reformador se realizó por medio del desarrollo de un programa (PSI) que resolvió las ecuaciones de balance de masa, energía y caída de presión a lo largo del reactor. Dicho programa permitió además lograr el diseño óptimo del reformador.

Balance de masa: El balance de masa se plantea de forma semejante al planteado en la determinación de la cinética, o sea, uno por cada componente i :

$$\frac{dni}{dz} = A \cdot (1-e) \cdot \sum_{j=1}^p (C_{ij} \cdot R_j) \quad (3.48)$$

Aquí ni = flujo molar del componente i , A = área de flujo de un tubo, C_{ij} = coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j , R_j = velocidad de la reacción j .

Balance de energía: Para el balance de energía se tomó como referencia la temperatura de la corriente alimentada. En el caso de reactores adiabáticos se elimina el término de transferencia de calor quedando:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{F \cdot C_p} \left[(1-e) \cdot \left(- \sum_{j=1}^p [\Delta H_j \cdot R_j] \right) \right] \quad (3.49)$$

Caída de presión: La expresión más utilizada para calcular la caída de presión de un gas cuando atraviesa un lecho poroso es la ecuación de Ergun [Ergun, S., 1952]:

$$\frac{dP}{dZ} = - \frac{G^2}{A^2 \cdot \rho \cdot dp} \cdot \frac{(1-e)}{e^3} \cdot \left[\frac{4.2 \cdot (1-e) \cdot Re^{0.8333}}{Re} + 1.75 \right] \quad (3.50)$$

Siendo el número de Reynolds:

$$Re = \frac{dp \cdot G}{A \cdot \mu} \quad (3.51)$$

Donde: P = Presión total, G = Flujo másico, ρ = Densidad de la mezcla gaseosa, dp = Diámetro de partícula, e = Porosidad de la cama, μ = Viscosidad mezcla gaseosa.

Las expresiones cinéticas fueron obtenidas en el capítulo 2, las expresiones de equilibrio y de las constantes de adsorción empleadas se encuentran en dicho capítulo. Las propiedades de mezcla (densidad, viscosidad, capacidad calorífica, composición, y peso molecular) se consideraron variables a lo largo del reactor y fueron calculadas a partir de expresiones reportadas en la literatura unas veces y otras obtenidas por correlaciones de datos. Dichas expresiones fueron resueltas en conjunto con las ecuaciones de diseño para obtener mayor precisión en el diseño.

3.6.1 Resultados del Diseño. Optimización.

Los perfiles de presión y temperatura se muestran en los anexos 11 y 12. Para la selección del número de tubos (N_{tub.}) se desarrollo un procedimiento de optimización donde fueron probados diferentes valores de N_{tub.} (250, 200, 150, 100 y 50) De aquí se concluyó que el óptimo se encontraba entre 100 y 50 tubos, por lo cual se continuó la búsqueda experimental en esta región de forma semejante. Los resultados finales se muestran a continuación.

Tabla 3.9: Resultado final de la optimización del número de tubos.			
Número de tubos	65	70	75
Volumen del Reactor (Lt)	123.9	123.5	123.7
Masa de Catalizador (kg)	20.67	20.61	20.64
Diámetro de tubo (plg.)	2.170	2.085	2.02
Tiempo de contacto (*)	0.07360	0.07320	0.07350
% Caída de Presión (%)	29.93	30.00	30.00
Selectividad de H ₂ (%)	93.71	94.98	93.73
Rendimiento de H ₂ (fr.)	2.81	2.85	2.81
Producción de H ₂ (mol/seg.)	1.9340	1.9340	1.9340

(*) El tiempo de contacto tiene unidades de gramos de catalizador por cm³ de flujo alimentado por segundo.

El criterio seguido para la determinación de la mejor variante de tubos fue el volumen del reactor ya que de este depende directamente la masa del catalizador, la cual resulta crítica en los costos de inversión y operación. Al final de este capítulo se ha destinado un epígrafe relacionado con los costos de inversión de la instalación bajo estudio.

El criterio de efectividad elegido en este caso consistió en un mínimo volumen de reactor. La función objetivo estuvo acotada por varias restricciones técnicas, a continuación se da explicación a las mismas.

1. Condiciones de comportamiento de flujo en pistón:
 - Diámetro de tubo mayor que 10 veces diámetro de partícula.
 - Longitud de tubo mayor que 50 veces diámetro de partícula.
2. Conversión de etanol mayor que 99.5 %.
3. Rendimiento d hidrógeno mayor que 2.5.
4. Producción de hidrógeno mayor o igual que 1.9336 mol / seg. (requerido)
5. Caída de presión menor que 30 %.

Los resultados finales del diseño se exponen en la tabla siguiente (tabla 3.10):

Tabla 3.10: Resultados finales del diseño.			
Variable de diseño	Símbolo	Valor	Unidades
Volumen del Reactor	<i>Vr</i>	123.4	Lt.
Masa del Catalizador	<i>Mcat</i>	20.60	kg
Altura de la cama	<i>Z</i>	80.0	cm
Diámetro del reactor	<i>Dtub</i>	2.086	pulg.
Tiempo de contacto	<i>Tc</i>	0.0732	g-cat. / (cm/seg.)
% de caída de Presión	<i>PCP</i>	29.96	%
Selectividad de H ₂	<i>SH</i>	94.97	%
Rendimiento de H ₂ (fr.)	<i>RH</i>	2.85	Fracción
Producción de H ₂	<i>nH</i>	1.9336	mol / seg.

La variación del tamaño de partícula de catalizador y temperatura de alimentación como parámetros a optimizar no condujeron a mejores resultados.

Consideraciones para el diseño del reformador:

1. Se supone comportamiento ideal del sistema gaseoso en el reformador (baja presión y altas temperaturas)
2. No se producen variaciones de temperatura en la dirección radial ya que la transferencia de calor a las paredes del reactor son despreciables.
3. Se considera que el patrón de flujo en la alimentación es tal que se garantiza una distribución uniforme del fluido en todos los tubos del reactor.
4. No ocurre ninguna reacción química en el espacio existente entre los pellets de catalizador.
5. El factor de efectividad de se considera constante en toda dirección del reactor (modelo pseudohomogéneo).
6. Existe mezclado completo en la dirección radial de forma que la concentración es solo función de la longitud del tubo (z).

3.7 Selección de Equipos Auxiliares.

En este epígrafe se realizan los cálculos necesarios para la selección de los principales equipos auxiliares y accesorios, estos se relacionan a continuación:

1. Bomba para impulsar la mezcla desde el tanque agitado hasta el vaporizador.
2. Compresor (1) para alimentar la mezcla del calentador al reformador.
3. Compresor (2) para alimentar aire al reformador.
4. Sistemas de tubería para líquidos y vapores (4 sistemas)
5. Stack de Celdas Combustibles.

3.7.1 Cálculo de la potencia de bombeo.

Se necesita una bomba centrífuga para impulsar $1.7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{seg.}$ de etanol-agua, con una longitud de tubería de 5 m, desde el tanque de mezclado hasta el vaporizador. A continuación se explica el procedimiento de cálculo para determinar la potencia de la misma:

Para determinar el diámetro de la tubería se tomó una velocidad de 1.12 m/seg., dentro de los límites permisibles recomendados por Pavlov [Pavlov, K.F., 1981]. Se realizó el Balance de Energía Mecánica (BEM) para la determinación de la carga según propone Rosabal [Rosabal, J.M., 1998]:

$$H = \Delta Z + \frac{\Delta P}{\rho \cdot g} + \frac{\Delta(\alpha \cdot V^2)}{2 \cdot g} + h_p \quad (3.52)$$

$$\text{siendo } h_p = \left(f \cdot \frac{L}{DI} + \sum K \right) \frac{V_2^2}{2 \cdot g} \quad (3.53)$$

Una vez determinada la carga de la bomba se procedió al cálculo de la potencia útil, consumida e instalada:

$$N = \frac{H \cdot \rho \cdot g \cdot Q}{1000} \quad (3.54)$$

$$N' = \frac{N}{\eta} \quad (3.55)$$

$$N'' = \beta \cdot N' \quad (3.56)$$

El coeficiente β es tomado de Rosabal [Rosabal, J.M., 1998].

A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.11: Resultados del diseño del sistema de bombeo.			
Parámetros de diseño	Símbolo	Valor	Unidades
Diámetro nominal	DN	9.65×10^{-3}	m
Diámetro exterior	DE	1.71×10^{-2}	m
Diámetro interior	DI	1.25×10^{-2}	m
Velocidad del fluido	V	1.38	m / seg.

Carga del sistema	H	5.17	m
Potencia Útil	N	7.49×10^{-3}	kW
Potencia Necesaria	N'	9.99×10^{-3}	kW
Potencia Instalada	N''	1.49×10^{-2}	kW

Conociendo estos datos se selecciona un motor monofásico de 0.09 kW de potencia, con 1800 rpm [Rosabal, J.M., 1998].

3.7.2 Cálculo de las potencias de los compresores.

La impulsión de la mezcla etanol agua por una parte y del aire por otra hacia el reformador requiere del empleo de dos equipos compresores (Compresores 1 y 2 respectivamente). Para calcular la potencia consumida por estos se utilizaron las ecuaciones propuestas por Walas [Walas, S.M., 1990]:

$$W = \frac{W_s}{\eta_s} \quad (3.57)$$

$$W_s = \left(\frac{ke}{ke-1} \right) \cdot Z \cdot R \cdot T \cdot G \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{ke-1}{ke}} - 1 \right] \quad (3.58)$$

$$k = \frac{C_p}{C_v} \quad (3.59)$$

Siendo: **W** la potencia consumida por el compresor, **Ws** la potencia isentrópica y η_s la eficiencia isentrópica. y **G** flujo molar.

A continuación se ofrecen los datos de los compresores:

Tabla 3.12: Datos de los compresores.		
Parámetro	Compresor 1	Compresor 2
ke	1.2000	1.4000
z	0.8167	0.9997
P2 (atm)	2.0000	2.0000
P1 (atm)	0.9864	1.0000
η_s	0.7100	0.7100

Resultados del consumo de potencia de los compresores:

Tabla 3.13: Resultados del consumo de potencia.		
Parámetro	Compresor 1	Compresor 2
Ws (kW)	31.98	1.90
W (kW)	49.27	2.67

A partir de estos datos de potencia y de la capacidad fue posible la selección y estimación de costos de ambos equipos compresores.

3.7.3 Dimensionamiento de los sistemas de tuberías.

El dimensionamiento de las tuberías fue posible a partir de los datos de flujo requerido y de las velocidades permisibles recomendadas por Pavlov [Pavlov, K.F., 1981].

Tabla 3.14: Resultados del dimensionamiento de las tuberías.						
Tubería	Flujo	Long.	DN	DI	DE	Veloc.
UM	m³/seg.	m	m	m	m	m/seg.
1	1.7×10^{-4}	5.00	9.65×10^{-3}	1.25×10^{-2}	1.71×10^{-2}	1.38

2	1.2×10^{-1}	4.00	1.02×10^{-1}	1.03×10^{-1}	1.14×10^{-1}	15.16
3	3.2×10^{-1}	5.00	1.52×10^{-1}	1.54×10^{-1}	1.68×10^{-1}	16.99
4	1.2×10^{-2}	3.00	2.54×10^{-2}	2.66×10^{-2}	3.35×10^{-2}	22.06

3.7.4 Stack de celdas combustibles.

Conociendo la potencia que se desea generar se ha elegido un stack de celdas combustibles [www.fuelcellstore.com] que produce 200 kW de electricidad y 700,000 BTUs de calor aprovechable, en tanto que alcanza una eficiencia eléctrica de 40% y 90% considerando la recuperación del calor. En el Anexo 14 se ofrecen los datos técnicos de la misma.

3.8 Determinación de los Costos de Inversión.

Para la determinación del costo de adquisición de los diferentes equipos se aplicó la metodología propuesta por Peter [Peter, M., 2003].

Tanque agitado (M-101)

El costo del tanque de mezclado con agitador se determinó a partir de figura 12.52, resultando en \$ 3 000 referido este al año 2003.

Equipos de intercambio de calor

Usando la figura 14.20 que ofrece el costo de intercambiadores de calor de acero al carbono, en función del área de transferencia de calor, se ha obtenido un modelo lineal que permite calcular el costo de un intercambiador arbitrario [Albernas, Y., 2005].

$$C_{Adq} = (5.5818 \cdot A_T + 9760.1) \cdot C_d \cdot C_l \cdot C_p \cdot C_m \quad (3.60)$$

Siendo C_d , C_l , C_p y C_m factores de corrección para el diámetro, la longitud, la presión y el material de construcción respectivamente (Figuras de la 14.21 a la 14.24 de Meter, M., 2003), los modelos obtenidos son:

$$C_d = 661.11 \cdot d_i^2 - 13.907 \cdot d_i + 0.9335 \quad (3.61)$$

$$C_l = -0.009 \cdot l^3 + 0.1522 \cdot l^2 - 0.8739 \cdot l + 2.7025 \quad (3.62)$$

$$CP = -3 \cdot 10^{-6} \cdot P^3 + 0.0004 \cdot P^2 + 0.0035 \cdot P + 0.9079 \quad (3.63)$$

$$Cm = (1.0521 \cdot A_{TC}^{0.149}) \cdot 2.2727 \quad (3.64)$$

Tabla 3.12: Costo de los intercambiadores de calor.	
Equipos	Costo de adquisición (\$)
Vaporizador	5 590
Calentador de mezcla	5 000
Calentador de aire	3 450
TOTAL	14 040

Reactor de reformación (R-101)

Para el caso del reformador utilizamos los modelos anteriormente mencionados debido a la similitud de la forma constructiva del reformador con un intercambiador tubular. A este costo se le suma el costo de la cama catalítica, este último se determina de la siguiente forma:

$$Ccat = I \cdot Pcat \cdot mcat \quad (3.65)$$

Siendo I un índice para la actualización del costo.

Tabla 3.13: Costo de adquisición del reformador		
Masa de Cataliz. (kg)	Precio Cataliz. (\$/kg)	Costo (\$)
20.60	25	618
Costo del reactor (\$)	60 635.2	
Costo Total (\$)	61 253.2	

Bomba y Compresores

Tabla 3.14: Costo de la bomba y los compresores	
Equipos	Costo de adquisición (\$)
Bomba	1 100
Compresor 1	13 000
Compresor 2	8 000
TOTAL	22 100

Tuberías y Accesorios

Tabla 3.15: Costo de adquisición de las tuberías.				
Tubería	Diámetro (plg.)	Costo (\$/m)	Longitud (m)	Costo (\$)
1	0.38	8.0	5.00	40
2	4.00	10.0	4.00	40
3	6.00	12.0	5.00	60
4	1.00	9.0	3.00	27
TOTAL				167

Tabla 3.16: Costo de adquisición de los accesorios.		
Accesorios	Cantidad	Costo (\$)
Válvula de cuña	1	10.50
Válvula de globo	4	44.80
Codos de 90°	12	1.32
TOTAL		56.62

Celda combustible

Para la estimación del costo del Stack de celdas se tomó el índice de 2000 \$/kW según refiere [www.fuelcellstore.com] para una capacidad de 200 kW el costo sería igual a \$ 400 000.

Costo total de Adquisición.

Tomando en cuenta los costos del equipamiento principal se obtuvo un costo total de adquisición de la planta igual a \$ 497 616.82.

Costo actualizado

Los costos son actualizados según el índice de costo para plantas química de diciembre de 2005 [Che. Eng., Marzo 2006] igual a 476.3. Los costos calculados estaban referidos todos al año 2003 con un índice de 459.1 [Peter, M., 2003]. Para la corrección se empleó la siguiente relación:

$$\text{Costo Actual} = \text{Costo Original} \cdot \frac{\text{Indice Actual}}{\text{Indice Original}} \quad (3.66)$$

De esta forma se obtuvo un costo actualizado igual a \$ 516 259.83.

Conclusiones Parciales

1. Se obtuvieron diseños aceptables para cada uno de los equipos de intercambio de calor, utilizando métodos rigurosos y programas computacionales en Excel y PSI confeccionados al efecto, utilizados en el precalentamiento y la evaporación de la mezcla de alimentación agua etanol, con áreas de transferencia obtenidas de: 5.8942, 15.9430 y 1.3552 m².
2. El diseño del reformador auto-térmico arrojó resultados adecuados en cuanto a selectividad y rendimiento de hidrógeno comparables con los reportados por otros autores acerca de la reformación por vapor. Se obtuvo una variante óptima de 70 tubos que satisface los requerimientos de diseño.
3. El comportamiento del proceso de reformación autotérmica revela que es posible satisfacer la demanda térmica de la reformación simultáneamente con la incorporación de reacciones de oxidación en el reactor, pero a costa de una disminución del rendimiento de hidrógeno que hay que pesar en el orden económico en relación con los altos costos de la demanda energética del proceso de reformación con vapor.
4. Los costos de adquisición del equipamiento principal están en el orden de 500 mil pesos. Esta magnitud es consecuente con el monto de inversión requerido para una tecnología que se encuentra en proceso de investigación.

Conclusiones.

1. El proceso de reformación auto-térmica de etanol para producción de hidrógeno para celdas combustibles es una alternativa de considerable interés para la obtención de energía renovable.
2. El modelo cinético obtenido a partir de datos experimentales describe de forma aproximada el comportamiento del sistema de reacciones correspondiente a la ATR con catalizador de Ni/Al₂O₃.
3. No se requiere de equipamiento de grandes dimensiones para la obtención del hidrógeno requerido para un stack de FC con capacidad de 200 kW de generación eléctrica.
4. El diseño adiabático del reformador auto-térmico multi-tubular permitió obtener un equipo compacto sin requerimientos adicionales de energía.

Recomendaciones.

1. Desarrollar modelos cinéticos a partir de nuevos datos que contemplen el comportamiento a lo largo del camino de reacción y no solo los valores finales de la reacción.
2. Optimizar el diseño de la planta a partir de criterios económicos globales que consideren varias etapas del proceso y comparar los resultados con el proceso de reformación con vapor.
3. Realizar la evaluación de los costos de operación de la planta diseñada a fin de comparar estos con los valores establecidos para la producción de energía por medio de otras tecnologías.
4. Seguir bien de cerca los nuevos avances tecnológicos en cuanto a catálisis para la reformación de etanol y para celdas combustibles respecta.

Bibliografía.

1. Albernas, Y., (2005). Diseño de equipos para el proceso de reformación con bioetanol con vapor. Trabajo de Diploma. Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
2. Arteaga, L.E., (2004). Estudio Cinético y Termodinámico de la Reformación Húmeda de Bioetanol. Diseño y Aplicaciones de la Operación. Trabajo de Diploma. Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
3. Athanasios N. Fatsikostas, Dimitris I. Kondarides and Xenophon E. Verykios (2001). Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications.
4. Bichon, P., Haugom, G. and Venvik, H. J. November, (2004). Hydrogen from Etanol Steam Reforming of over Supported Co and Ni Catalysts. Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering.
5. Browning, L. October, (2001). Projected Automotive Fuel Cells Use in California. California Energy Commission.
6. Caballero, S., Chiodo V., Vita A., y Freni S, (2003). Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Power Sources* 123.
7. Comas J., et al. (2004) Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*.
8. Comas J., Mariño F., Laborde M., Amadeo N. (2004) Reformado de etanol con vapor empleando un catalizador de Cu/Zn/Al₂O₃. SBCat, IBP, Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise.
9. Cheremisinoff, N.P., (2002). Handbook of Chemical Processing Equipment. Butterworth-Heinemann.
10. Fateev, R. Blach, A. Vishnjakov, F. Pekhota. (2003) Facilities and Restrictions in the Technology of on Board Hydrogen Production and Purification for Zero Emission Vehicles. Paper 01ATT035.
11. Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Liguras D.K. and Verykios X.E. (2005) Hydrogen from Biomass for Combined Heat and Power Production. University of Patras.

- Greece. SIMPOSIUM HYPOTHESIS VI. Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International.
12. Fierro, V., Klouz, V., Akdim, O., y Mirodatos, C. (2002). Oxidative Reforming of Biomass Derived Ethanol for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications. *Catalysis Today*, 75.
 13. Fierro, R. M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván and F. Rosa (1). (2003) Production of Hydrogen by Oxidative Reforming of Ethanol on Pt/Al₂O₃ Catalysts Doped with Ce and La. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie s.n. Cantoblanco 28049, Madrid, Spain.
 14. Fierro, V., Akdimb, O., Provendier H., Mirodatos, C. (2005). Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Power Sources* 145.
 15. Fontes, E., Byrne, P., y Hernell, O. (2003). Put more punch into catalytic reactors. *Chemical Engineering Progress*. Vol. 99.
 16. Fuel Cells Hand Book. 6TH Edition. November, (2002).
 17. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. Abril, (2005) Hydrogen Technology. Germany.
 18. Garcell, L., Diaz, A. (1988) Transferencia de cantidad de movimiento, calor y masa. Editorial Pueblo y Educación. Habana.
 19. González, S.E., y Col. (2005). Vías para el diseño de nuevas instalaciones de la industria de procesos químicos y farmacéuticos. Ed Científico Técnico. Habana.
 20. Glasstone. S. (1979) Termodinámica para Químicos. Editorial Pueblo y educación.
 21. Hübner, P, Siegel, C., y di Bella, A. (2002). Reforming of Liquid Fuels for PEM Fuel Cells. *Proceedings Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, USA.
 22. Isorna, Fernando. Junio, (2004). Pilas de combustible: Introducción, Historia y Principios básicos de Operación. EOI – Sevilla.
 23. Kafarov, V. (2003). Diseño de una Unidad a Escala de Laboratorio Para la producción de Hidrógeno para Pilas de Combustible a partir de Bioetanol. Centro de Investigación en Pilas de Combustible. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Colombia.
 24. Kern, D. Q. (1999) Procesos de transferencia de Calor. Compañía Editorial Continental S.A de C.V. México.

25. Klouz, V., Fierro, V., Denton, P., Katz, H., Lissie J.P., Bouvot-Mauduit, S., y Mirodatos, C. (2002). Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization. *Journal of Power Sources* 105.
26. Krause, T., Ferrandon, M., Mawdsley, J., y Ralph, J. (2004). *Catalysts for Autothermal Reforming*. DOE Hydrogen Program. Argonne National Laboratory.
27. Laborde, M.A. Marzo, (2004) Hidrógeno y la Energía del Futuro. Universidad del Buenos Aires. Argentina.
28. Laborde, M.A. Octubre, (2004). El Hidrógeno como combustible: Razones y dificultades. Argentina, Buenos Aires. UNICAMP. Facultad de Ingeniería - Laboratorio de Procesos Catalíticos.
29. Lanz, A. (2001). Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. [Course] (520 pages). Energy Technology Training Center.
30. Levenspiel, O., Jr. (1986). *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (2^{da} Ed.). Barcelona: Editorial Reverté.
31. Liguras, D.K., Goundani, K., Verykios, X.E. (2004). Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts. *Journal of Power Sources* 130.
32. Luigi Manzini, Fabio ; Macías Guzmán, Paloma. Agosto, (2004) Nuevas Energías Renovables: Una alternativa Energética sustentable para México (Análisis y Propuesta). Instituto de Investigaciones Legislativas del Senado de la República.
33. Manual Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. Revision 0, December, (2001). Energy Technology Training Center.
34. Mariño, F., Boveri, M., Baronetti, G., y Laborde M. (2001). Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni. *International Journal of Hydrogen Energy* 26.
35. Mariño, F., Boveri, M., Baronetti, G., y Laborde M. Marzo, (2004) .Hydrogen Production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Buenos Aires.
36. Mattos, L.V., Noronha, F.B. (2005). Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. *Journal of Power Sources* 145.

37. Mondeja, D. (1989) Termodinámica para Ingenieros Químicos. Edición Revolucionaria.
38. Numaguchi, T., y Kikuchi, K. (1988). Intrinsic kinetics and design simulation in a complex reaction network: steam-methane reforming. *Chemical Engineering Science* 43.
39. Nauman, E. B. (2002). Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup. New York. McGraw-Hill.
40. Navarro, R.M., Álvarez-Galván, M.C., Rosa, F., y Fierro, J.L.G. (2005). Production of Hydrogen by Oxidative Reforming of Ethanol on Pt/Al₂O₃ Catalysts Doped with Ce and La. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55(4),
41. Parisi D.R. (2003). Simulación de Reactores Sólido - Gas. Flujos Granulares – Redes Neuronales. Tesis de Doctorado. Institut National des Sciences Appliquees de Rennes. Francia.
42. Perry, R.H. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th Ed.). New York: McGraw-Hill.
43. Peters, Max. S; Timmerhaus, Klaus D and West, Ronald E. (2003) Plant Design and Economics for Chemical Engineers. Fifth Edition. McGraw-Hill.
44. Rampe, T.; Peter Hubner, Bernard Vogel, Angelika Heinzl.(2000) Hydrogen Generation from Ethanol by allothermal Reforming. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE.
45. Rampe, T., y Heinzl, A. Mayo, (2004). A New Reactor Concept for the Steam Reforming of Bio-ethanol to Produce Hydrogen Rich Gas for a CHP-Unit based on a PEMFC Technology. 2nd World Biomass Conference – Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. Roma.
46. Rosabal, J.M. (1998). Hidrodinámica y Separaciones Mecánicas .Edición ENPES.Habana.
47. Rose, L.M. (1981). *Chemical Reactor Design in Practice*. Elsevier Scientific Publishing Company.
48. Smet, C.R.H., de Croon, M.H.J.M., Berger, R.J., Marin, G.B., y Schouten, J.C. (2001). Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane

- to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. *Chemical Engineering Science* 56.
49. Takehira, K., Shishido, T., Wang, P., Kosaka, T., y Takaki, K. (2004). Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay. *Journal of Catalysis* 221,.
50. Tecnociencia Espacial Pilas de Combustibles de Hidrógeno. (2005).
51. Xu, J., y Froment, G.F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water–gas shift: I. intrinsic kinetics. *A.I.Ch.E. Journal*, 35.
52. www.fuelcell.com.
53. www.wordwide.fuelcells.org.
54. www.bellona.no.
55. www.epa.gov/ne.
56. www.infohidrogen.com.
57. www.fuelcelletore.com.

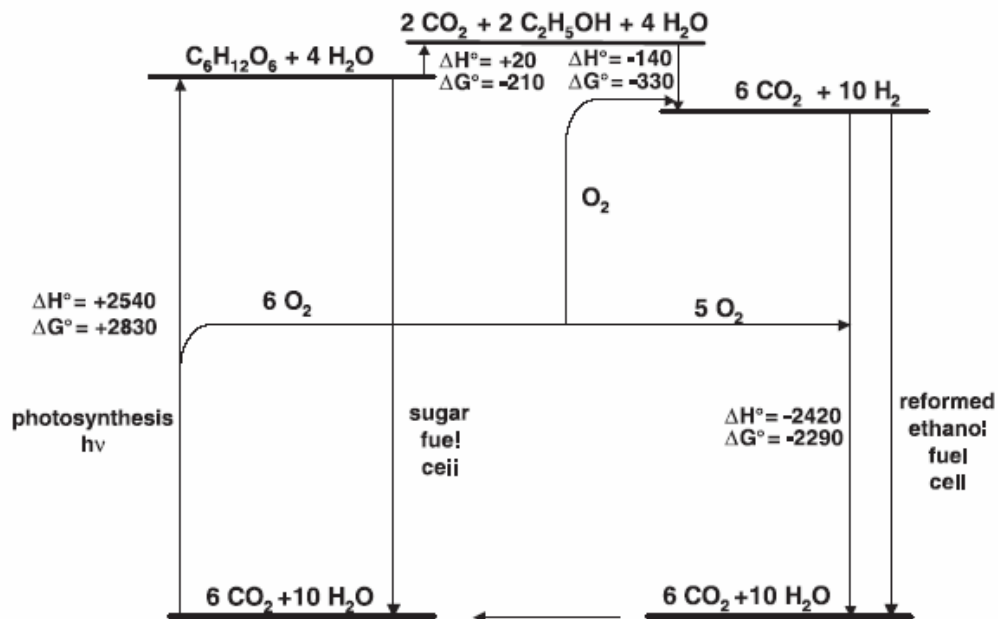
Anexos.

Anexo 1. Principales tipos y características de las celdas combustibles.

Tipos de celdas	Temperatura (°C)	Combustible	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
Membrana de intercambio protónico (PEM)	60-100	H ₂	Transporte, equipos portátiles, electricidad.	La baja temperatura permite un arranque rápido, el electrolito sólido reduce la corrosión, fugas, etc.	La baja temperatura requiere catalizadores caros Pt e H ₂ puro.
alcalinas (AFC)	90-100	H ₂	militares espaciales	Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica.	Requiere eliminar el CO ₂ del aire y del combustible.
ácido fosfórico (PAFC)	175-200	H ₂	Electricidad.	Eficiencia de hasta un 85% (con cogeneración de calor y electricidad). Posibilidad de usar H ₂ impuro como comb.	Requiere catalizador de Pt, corriente y potencia bajas, peso y tamaño elevados.
carbonatos fundidos (MCFC)	600-1000	H ₂	Electricidad.	ventajas derivadas de las altas temperaturas	Las altas temperaturas aumentan la corrosión y ruptura de componentes.

óxido sólido (SOFC)	800-1000	H ₂	Electricidad.	ventajas derivadas de las altas temperaturas. El electrolito sólido reduce corrosión, fugas, etc.	Las altas temperaturas facilitan la ruptura de componentes (sellos).
---------------------	----------	----------------	---------------	---	--

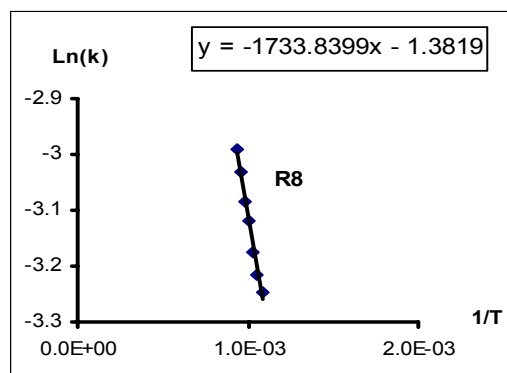
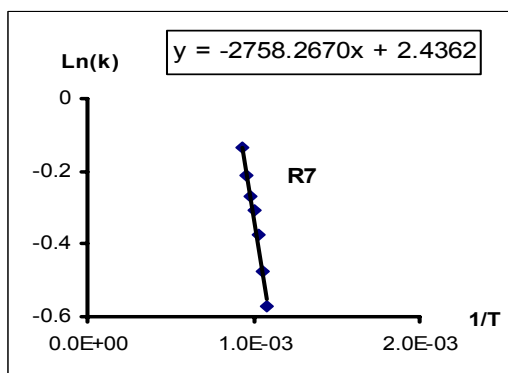
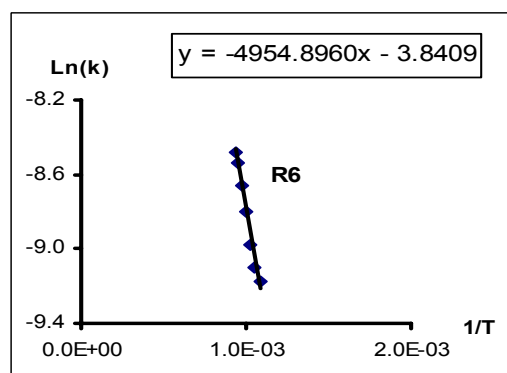
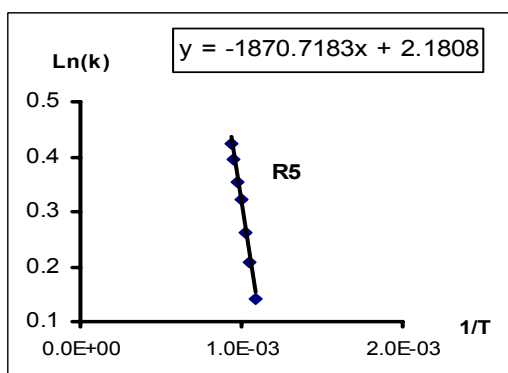
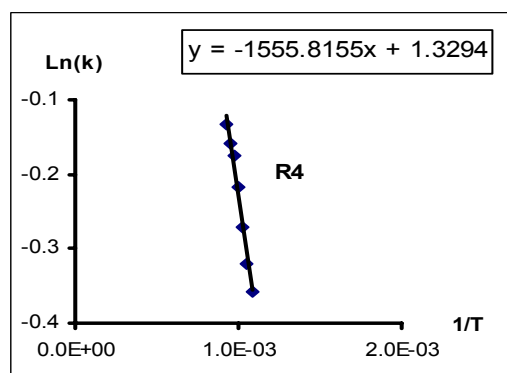
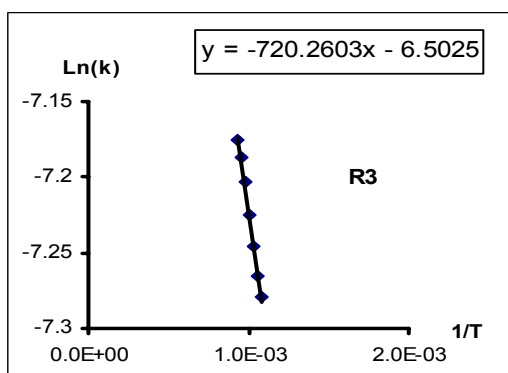
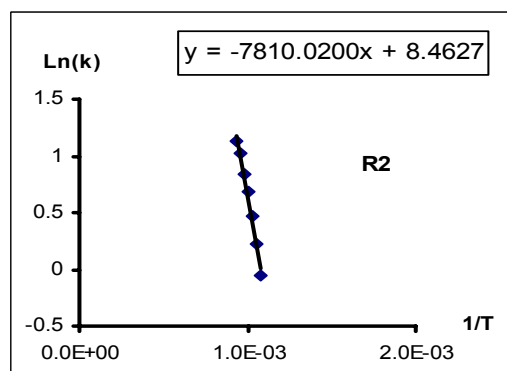
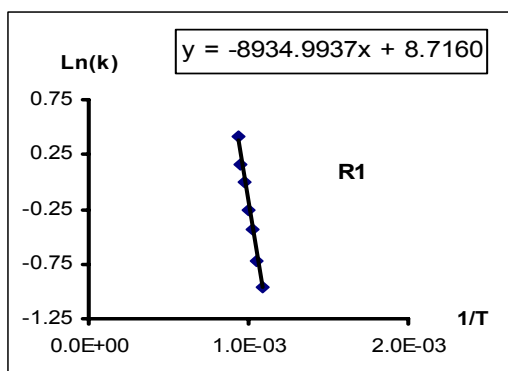
Anexo 2. Diagrama de Energía.



Anexo 3. Esquema general de reacción.

(A)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 68.38 \text{ kJ / mol}$
(B)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298} = 45.24 \text{ kJ / mol}$
(C)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 13.71 \text{ kJ / mol}$
(D)	$\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	$\Delta H_{298} = -19.02 \text{ kJ / mol}$
(E)	$\text{CH}_3\text{CHO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = -54.67 \text{ kJ / mol}$
(F)	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 4.129 \text{ kJ / mol}$
(G)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 205.9 \text{ kJ / mol}$
(H)	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 164.9 \text{ kJ / mol}$
(I)	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = -35.66 \text{ kJ / mol}$
(J)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = 246.9 \text{ kJ / mol}$
(K)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_{298} = -41.01 \text{ kJ / mol}$
(L)	$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$\Delta H_{298} = -282.6 \text{ kJ / mol}$

Anexo 4. Comportamiento de las constantes cinéticas con la temperatura.



Anexo 5. Constantes para el cálculo de la capacidad calorífica.

$C_{pi} = A + B \cdot T + C \cdot T^2$			
Componente	A	B	C
H ₂ O	7.701	4.60*10 ⁻⁴	2.52*10 ⁻⁶
C ₂ H ₆	2.153	51.13·10 ⁻³	- 20.04·10 ⁻⁶
CO	7.373	- 3.07·10 ⁻³	6.66·10 ⁻⁶
CO ₂	4.728	17.54·10 ⁻³	-13.38·10 ⁻⁶
N ₂	7.44	3.24·10 ⁻³	6.4·10 ⁻⁶
O ₂			

Anexo 6. Constantes para la determinación de los Calores Latentes

$\lambda_i = C1 \cdot (1 - Tr)^{C2+C3 \cdot Tr+C4 \cdot Tr^2}$			
Constantes	Etanol	Agua	Vapor
C1	5.69E+07	5.21E+07	5.21E+07
C2	3.36E-01	3.16E-01	3.16E-01
C3	0.00E+00	-2.10E-01	-2.10E-01
C4	0.00E+00	2.58E-01	2.58E-01

Anexo 7. Constantes para determinar la conductividad térmica.

$k_i = A \cdot T + B$		
Componente	A	B
H ₂ O	$1 \cdot 10^{-4}$	-0.0232
C ₂ H ₆	$7 \cdot 10^{-5}$	-0.0310
CO	$7 \cdot 10^{-7}$	0
CO ₂	$7 \cdot 10^{-5}$	0.0075
N ₂	$6 \cdot 10^{-5}$	0.0074
Vapor	$1 \cdot 10^{-4}$	-0.0232
Material	$1.53 \cdot 10^{-2}$	45.678

Anexo 8. Constantes para el cálculo de la viscosidad.

$\mu_i = A + B \cdot T + C \cdot T^2$			
Componente	A	B	C
H ₂ O	-31.89	0.415	
C ₂ H ₆			
CO	32.28	0.475	$-9.65 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	24.45	0.455	$-8.65 \cdot 10^{-5}$
N ₂	30.43	0.499	$-1.09 \cdot 10^{-4}$
O ₂	18.11	0.663	$-1.88 \cdot 10^{-4}$
Vapor	-31.89	0.415	$-1.88 \cdot 10^{-4}$

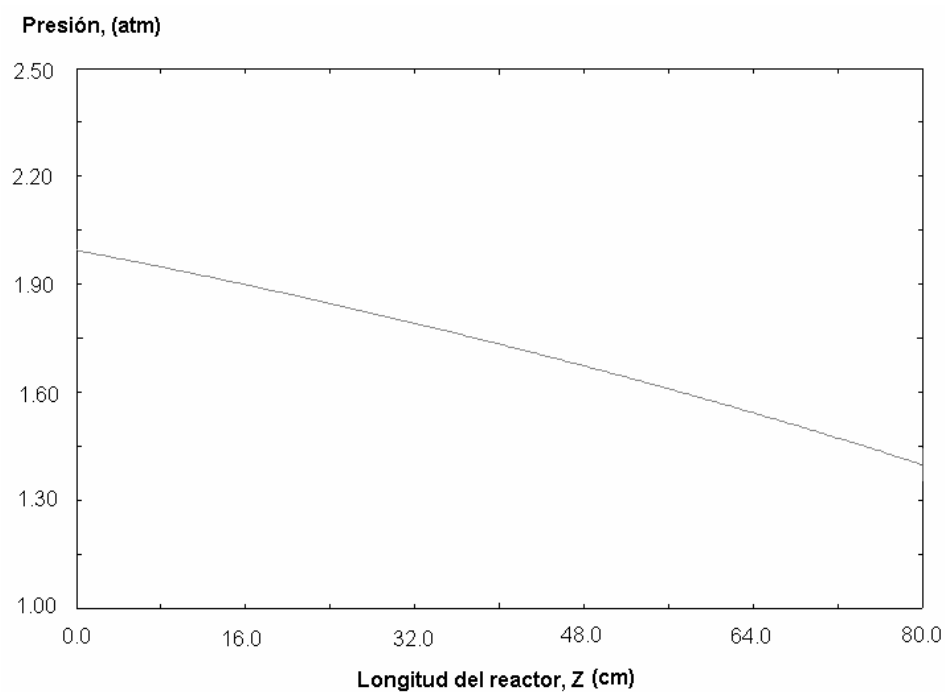
Anexo 9. Pesos Moleculares.

Componentes	MM (g/mol)
H ₂ O	18.015
C ₂ H ₆	46.069
CO	28.020
CO ₂	44.010
N ₂	28.013
O ₂	31.999

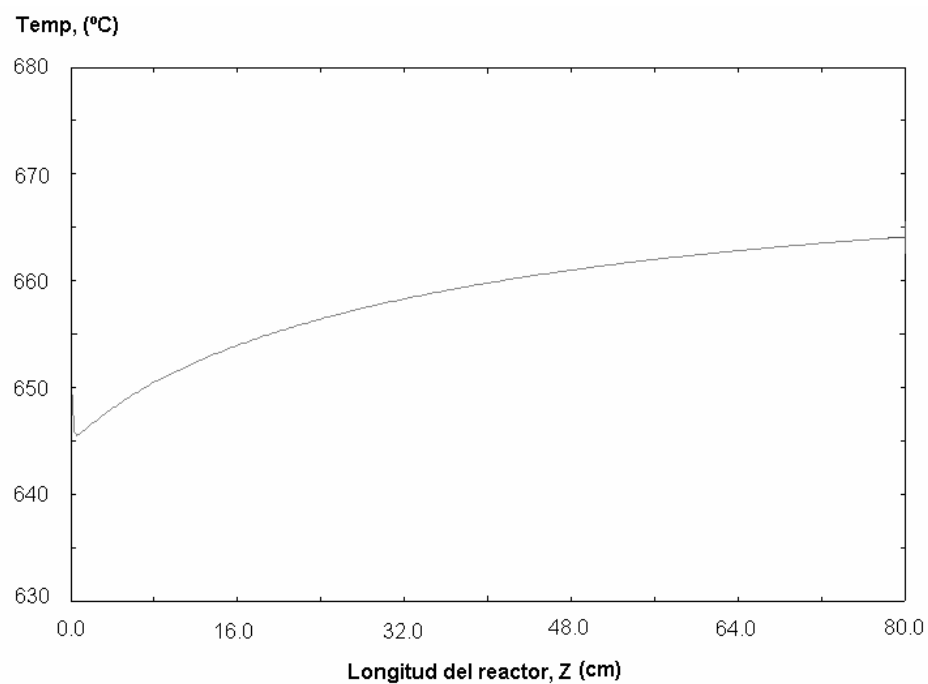
Anexo 10. Composiciones de los gases.

Componentes	y (g/g)
H ₂ O	0.055
CO	0.004
CO ₂	0.023
N ₂	0.767

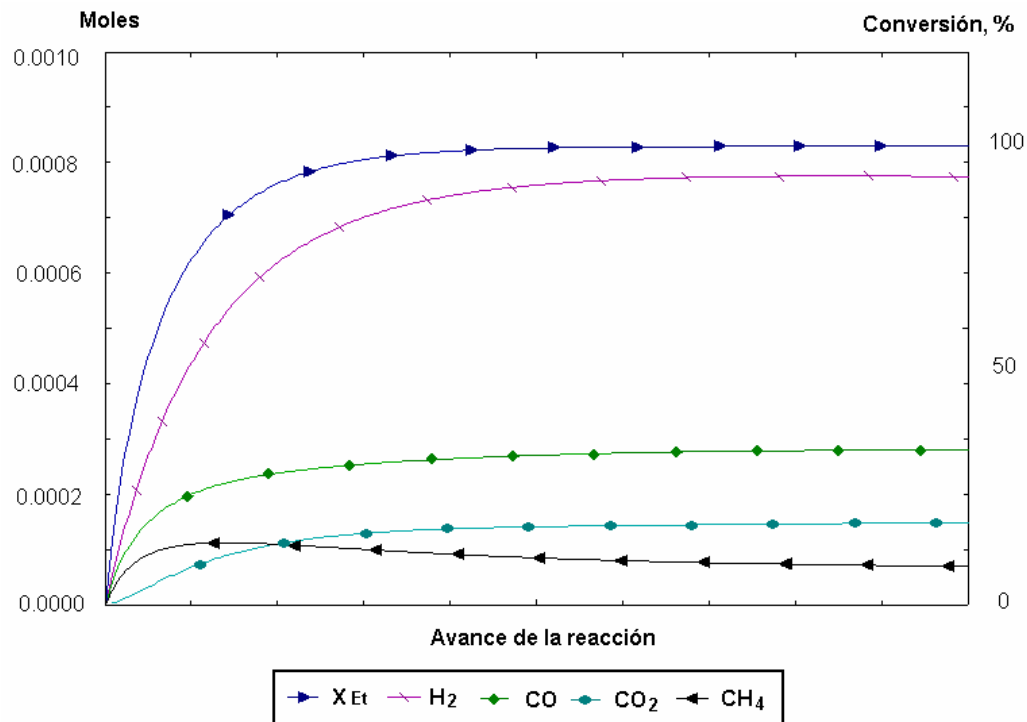
Anexo 11. Perfil de Presión a lo largo del reactor.



Anexo 12. Perfil de Temperatura a lo largo del reactor.



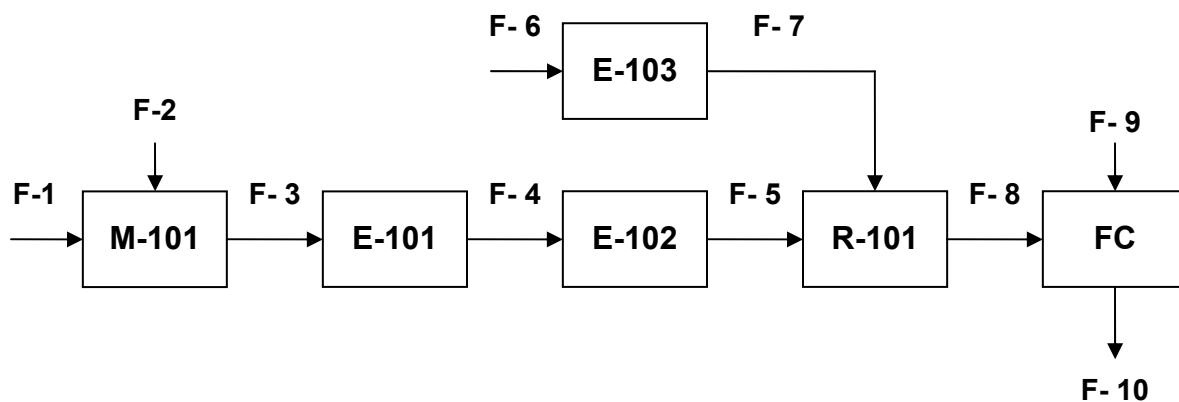
Anexo 13. Comportamiento de los moles y la conversión de etanol durante la reformación (a 650 °C).



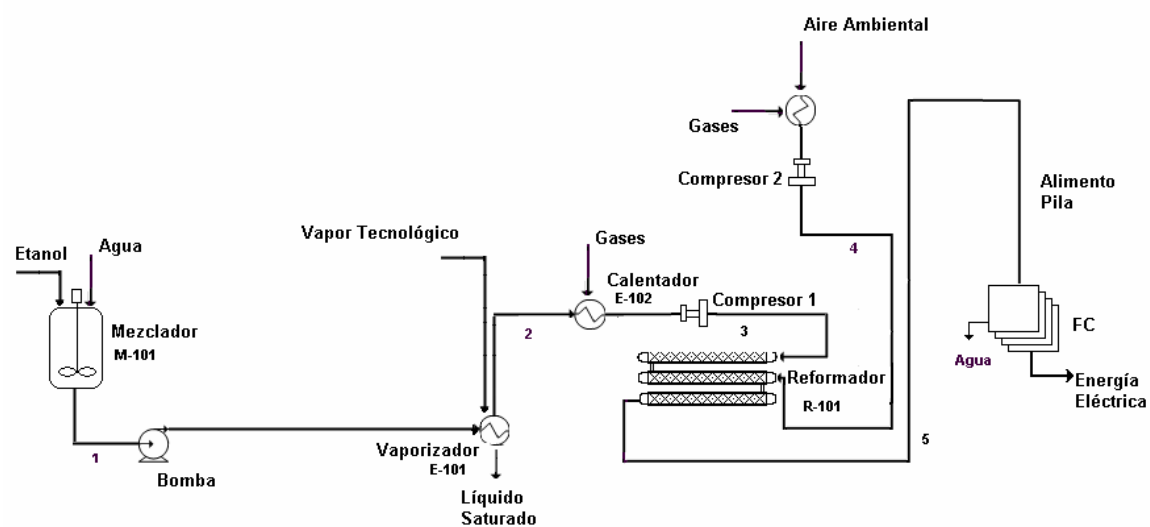
Anexo 14. Datos técnicos del Stack de 200 kW.

Característica	Valor
Rango de capacidad eléctrica	200/235 kW
Voltaje y frecuencia	480/277 V, 60 Hz, 3 fases
Eficiencia	87% Total: 40% eléctrica, 50% térmica
Emisiones	< 2 ppmv CO, < 1 ppmv NOx
Energía térmica disponible	900 000 BTU/hr
Dimensiones y peso	4x14x4 pie, 1700 lbs

Anexo 15. Diagrama de bloques del proceso principal.



Anexo 16. Diagrama de Flujo del Proceso.



A: área de transferencia de calor por el interior de los tubos (i), exterior(o) , media logarítmica (ML), receptora por tubo (1), (m^2).

At: área de transferencia de calor.

abs: absorbancia.

B: numero de deflectores.

Cp: capacidad calorífica de la mezcla etanol agua y de la mezcla de gases (Cpmez), del componente puro (i), ($kJ/kg^{\circ}C$).

D: diámetro del tanque, (m).

De: diámetro equivalente, (m).

d:diámetro del agitador.

d: diámetro interior de la coraza (s), interior del tubo (i), exterior del tubo (o), (m).

E₁: emisividad del Material de los tubos.

Eg: emisividad del medio de calentamiento.

Ft: factor de corrección de la temperatura.

Gi: velocidad másica superficial por tubo, Kg/m^2s .

Gs: velocidad másica superficial de gases (g), Kg/m^2s .

Gs₁: superficie emisora (m^2).

H: altura del liquido en el tanque (m).

h: coeficiente pelicular interior (i) , exterior (o) , ($W/m^2^{\circ}C$).

h1: coeficiente local para la superficie de los tubos ($W/m^2^{\circ}K$).

hp: pérdidas de carga debido a las fricciones (m).

k: conductividad térmica de la mezcla etanol agua y de la mezcla de gases (k), de los componentes puros (i), del vapor (v) y del material (t), ($W/m^{\circ}K$).

ke: factor de proporcionalidad que relaciona la capacidad calorífica a presión y a volumen con constante.

K_N: número de potencia.

L: longitud de los tubos y de la carcaza (s), (m).

L_B : distancia adyacentes entre los baffles (m).

MM: masa molecular de los componentes puros (i), de la mezcla (mez), (g/mol).

MLDT: media logarítmica de la diferencia de temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

mg: flujo másico de gases (kg/s).

n: velocidad de rotación del rodete (r.p.s).

N_B : número de baffles.

N_{tub} : número de tubos.

P: presión del sistema, de succión de la bomba (1), de descarga (2), (atm).

P_c : presión crítica de la mezcla (kPa).

P_t : paso entre los tubos (m)

P_D : espacio entre los tubos (m).

Q: calor necesario en el proceso (kW).

Q_{cr} : calor transferido por radiación y convección (W).

R_d : coeficiente de obstrucción interior (i) y exterior (o), ($\text{m}^2\text{C/W}$).

Re: número de Reynolds.

Re_m : criterio de Reynolds modificado.

S_H : selectividad del catalizador por el hidrógeno.

S_m : área de flujo por la concha, (m^2).

T: temperatura media entre las superficie emisora y receptora (c), de la pared del tubo (p), ($^{\circ}\text{C}$).

T_e : temperatura de entrada de la mezcla etanol-agua (mez), de los gases (g), ($^{\circ}\text{C}$).

T_p : temperatura de la pared.

t_1' : temperatura de entrada de la corriente caliente.

t_2' : temperatura de entrada de la corriente fría.

t_1'' : temperatura de salida de la corriente caliente.

t_2'' : temperatura de salida de la corriente fría.

U_D : coeficiente total de transferencia de calor, ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$).

V : velocidad del fluido, (m/seg).

V : volumen del líquido en el tanque (m^3).

w : velocidad circunferencial del borde del rotor (m/seg)

x : espesor de los tubos (m).

y_i : fracción másica del compuesto i .

Z : factor de compresibilidad.

Símbolos griegos:

β_i , Φ_i , f_i : números adimensionales

λ : calor latente de cambio de fase de la mezcla y de los gases (λ_{mez}) del componente puro (i) , (kJ/kg).

μ : viscosidad de la mezcla etanol agua y de los gases (μ), del componente puro (i) y a la temperatura de la pared (w) ($Pa\cdot s$).

ρ : densidad de los gases de combustión, de la mezcla. (Kg/m^3).

Γ : flujo másico de condensado por unidad de perímetro. ($Kg/seg\cdot m^2$).

ΔP_t : caída de presión a través de los tubos (atm).

ΔP_s : caída de presión a través de la coraza (atm).