



UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS  
VERITATE SOLA NOVIS IMPONETUR VIRILISTOGA. 1948

*Facultad de Química y Farmacia*  
*Departamento de Ingeniería Química*

# TRABAJO DE DIPLOMA

*"Diseño de Equipos para el Proceso de Reformación de  
Bioetanol con Vapor".*

*AUTORA: Yaiet Albernas Carvajal.*

*TUTORES: Dr. Luis Manuel Peralta Suárez.*

*Ing. Luis Ernesto Arteaga Pérez.*

*Santa Clara, Julio del 2005.*

*"Año de la Alternativa Bolivariana para las Américas."*

## ***Resumen.***

El presente proyecto está encaminado a hacer un análisis de las características teóricas y técnicas del proceso de reformación de Bioetanol para la producción de Hidrógeno con un catalizador de Níquel/Alúmina, con el objetivo de utilizar el mismo en la generación de energía eléctrica a partir de celdas combustibles.

Ante todo se llevó a cabo una revisión bibliográfica sobre el tema en general con el fin de obtener un buen basamento teórico que nos permita seleccionar y diseñar la operación de la forma más adecuada (*reformación con vapor*); fundamentar el uso del Bioetanol como combustible renovable y hacer un análisis de los catalizadores sólidos que se emplean en este proceso.

La parte esencial del proyecto es el diseño de los principales equipos que intervienen en la obtención de Hidrógeno (*Vaporizador, Calentador y Reformador*). El procedimiento utilizado se implementa en forma de *Software* sobre el programa profesional *PSI*.

Partiendo de los resultados obtenidos en la investigación se elabora un paquete de programas capaces de simular el proceso, diseñar los equipos y evaluar económicamente el costo de adquisición de los mismos en función de sus dimensiones; también se evalúa el costo de producción de la electricidad y del Hidrógeno si consideráramos la planta sólo para la producción de Hidrógeno. El programa desarrollado permite hacer escalados en cuanto a la dilución del gas de alimentación y en las condiciones de operación del sistema (*Temperatura y Presión*).

Se concluye el diseño con un grupo de aspectos que se derivan del estudio realizado y se emiten recomendaciones para el futuro desarrollo del tema abordado.

### **Palabras Claves.**

Reformación

Celdas

Combustible

Diseño

## *Abstract.*

With the primary objective of using Hydrogen in the power generation through Hydrogen fuel cells, the present project is guided to make an analysis of the theoretical and technical characteristics of the Bioethanol reforming process for Hydrogen production with Nickel/Alumina catalyst.

First of all, it was carried out a bibliographical review on the general topic with the purpose of obtaining a good theoretical basement that allows us to select and to design the right operation in the most appropriate way (*steam reforming*); to justify the use of the Bioethanol as a renewable fuel; and to make an analysis on the solid catalysts frequently used in this process.

The essential part of the project is the design of the pieces of equipment involved in the Hydrogen obtaining process (*Vaporizer, Heater and Reformer*). The procedure is performed in *Software* form on the professional program *PSI*.

From the results of investigation, a package of programs capable of simulating the process, designing the pieces of equipment, and evaluating its acquisition cost as a function of their dimensions is done. By considering the production plant for Hydrogen obtaining solely, these programs allow evaluating the power and Hydrogen production cost. They also allow scaling the feeding gas dilution parameter under the system operation conditions (*Temperature and Pressure*).

The design is concluded with a group of aspects derived from the current study. Some recommendations are emitted for the future development of the approached topic.

### **Key words.**

Reforming.

Cells.

Fuel.

Design.

# Índice

	<b>Pág.</b>
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo I: Revisión Bibliográfica.</b>	
<b>1.1. Concepto de Celda Combustible</b> .....	4
<b>1.2. Principio de Funcionamiento de las Celdas Combustibles</b> .....	5
1.2.1. Materiales involucrados.....	5
1.2.2. Ventajas del uso de Celdas Combustibles.....	6
<b>1.3. Caracterización Físico Química del Hidrógeno</b> .....	6
1.3.1. Características combustibles del Hidrógeno.....	6
1.3.2. Fuentes de energía para producir Hidrógeno.....	7
<b>1.4. Generalidades sobre el proceso de Reformación</b> .....	8
1.4.1. Bioetanol como combustible.....	8
1.4.2. Ventajas del Bioetanol como combustible en la reformación con vapor.....	9
<b>1.5. Tipos de Reformadores</b> .....	9
1.5.1. Oxidación Parcial.....	9
1.5.2. Reformado Auto – Térmico.....	11
1.5.3. Reformado por Descomposición Térmica.....	12
1.5.4. Reformado con Vapor o Reformado Allotérmico.....	13
<b>1.6. Efecto de algunas variables de operación en la conversión, rendimiento y selectividad a productos así como en la estabilidad del catalizador</b> .....	16
1.6.1. Efecto de la relación $\frac{Agua}{E\ tan\ ol}$ .....	16
1.6.2. Efecto de la Temperatura.....	16
1.6.3. Tiempo de Residencia $t_R$ .....	17
1.6.4. Dilución con gases inertes.....	17
<b>1.7. Aspectos básicos sobre catálisis y catalizadores</b> .....	18
1.7.1. Catálisis Homogénea.....	18
1.7.2. Catálisis Heterogénea.....	18
1.7.3. Tipos de catalizadores.....	19
1.7.4. Características físicas.....	19
1.7.5. Selección de Catalizadores.....	20
<b>1.8. Catalizadores Sólidos</b> .....	20
1.8.1. Componentes de los catalizadores sólidos.....	21
1.8.2. Mecanismo de acción del catalizador sólido.....	21

<b>1.9. Catalizadores empleados en la Reformación del Bioetanol.....</b>	<b>22</b>
1.9.1. Estudio de la Reformación de Etanol por Diferentes Autores.....	23
1.9.2. Conclusiones del Estudio.....	29
<b>1.10. Conceptualización de Reactor Químico.....</b>	<b>30</b>
1.10.1. Tipos de Reactores Químicos.....	30
1.10.2. Reactores de Lecho Fijo.....	31
1.10.3. Bondades de los reactores de lecho fijo en los procesos reformativos.....	32
<b>1.11. Diseño de Reactores.....</b>	<b>34</b>
<b>1.12. Simulación de Procesos Industriales.....</b>	<b>35</b>
<b>1.13. Conclusiones Parciales.....</b>	<b>37</b>

**Capítulo II: Diseño de un sistema para la producción de Hidrógeno a partir de Bioetanol.**

<b>2.1. Descripción general del proceso de obtención de Hidrógeno a partir de Bioetanol.....</b>	<b>38</b>
<b>2.2. Cálculo de las diferentes corrientes involucradas.....</b>	<b>39</b>
2.2.1. Diseño del bloque generador. Parámetros fundamentales.....	39
2.2.2. Cálculo de la mezcla de alimentación al calentador y vaporizador.....	39
2.2.3. Cálculo del Hidrógeno necesario en la celda.....	40
<b>2.3. Metodología para el Diseño del Calentador.....</b>	<b>40</b>
2.3.1. Capacidad Calorífica de la mezcla.....	41
2.3.2. Cálculo del coeficiente pelicular interior ( $h_i$ ).....	42
2.3.3. Cálculo del coeficiente pelicular exterior ( $h_a$ ).....	43
2.3.4. Otros parámetros generales de diseño.....	44
<b>2.4. Metodología para el Diseño del Vaporizador.....</b>	<b>45</b>
<b>2.5. Metodología para el Diseño del Reformador.....</b>	<b>46</b>
2.5.1. Cálculo de la mezcla de alimentación al Reformador.....	47
<b>2.6. Cálculo del calor de reacción involucrado en el proceso de reformación.....</b>	<b>47</b>
<b>2.7. Cálculo de las propiedades promedios.....</b>	<b>49</b>
<b>2.8. Cálculo de la cantidad de gases de combustión necesarios para cada uno de los equipos.....</b>	<b>53</b>
<b>2.9. Simulación y diseño de los equipos.....</b>	<b>53</b>
2.9.1. Condiciones para la simulación del vaporizador.....	54
2.9.2. Resultados del diseño del vaporizador por simulación.....	54
2.9.3. Condiciones para la simulación del Calentador.....	56
2.9.4. Resultados del diseño del calentador por simulación.....	57
2.9.5. Condiciones para la simulación del Reformador.....	58
2.9.6. Resultados del diseño del Reformador por simulación.....	59
2.9.7. Determinación de las distintas corrientes involucradas en el proceso.....	63

<b>2.10. Análisis de los resultados obtenidos en la simulación.....</b>	<b>65</b>
<b>2.11. Conclusiones parciales.....</b>	<b>67</b>
 <b>Capítulo III: Análisis Económico del Diseño del Proceso.</b>	
<b>3.1. Consideraciones generales sobre el proceso de obtención de Hidrógeno a partir de Bioetanol.....</b>	<b>68</b>
<b>3.2. Costos de adquisición de los equipos.....</b>	<b>68</b>
<b>3.3. Estimación de costos de adquisición según lo planteado por (Sinnott, 1993).....</b>	<b>68</b>
3.3.1. Costo de intercambiadores de calor y reformador.....	69
3.3.2. Costo del evaporador.....	69
3.3.3. Costo del horno.....	70
<b>3.4. Estimación de costos de adquisición según lo planteado por (Walas, 1990).....</b>	<b>70</b>
3.4.1. Costo de intercambiadores de calor y reformador.....	70
3.4.2. Costo del evaporador.....	71
3.4.3. Costo del horno.....	71
<b>3.5. Estimación de costos de adquisición según lo planteado por (Peter's, 2003).....</b>	<b>71</b>
3.5.1. Costo de intercambiadores de calor y reformador.....	71
3.5.2. Costo del evaporador.....	73
3.5.3. Costo del horno.....	73
3.5.4. Costo de acondicionadores.....	73
<b>3.6. Determinación de costos de Reformador según sus dimensiones</b>	<b>73</b>
<b>3.7. Determinación de costos totales de producción.....</b>	<b>76</b>
<b>3.8. Análisis de los resultados obtenidos en los costos calculados....</b>	<b>81</b>
<b>3.9. Conclusiones Parciales.....</b>	<b>83</b>
 <b>Conclusiones.....</b>	 <b>84</b>
<b>Recomendaciones.....</b>	<b>86</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>87</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>93</b>

## *Introducción.*

El conjunto de tecnologías modernas desarrolladas en el siglo XX y en el presente siglo, ha elevado el nivel de consumo de energía per cápita hasta niveles muy elevados en la gran mayoría de los países. Esta energía en su gran mayoría, es producida a partir de los combustibles fósiles no renovables (*carbón, petróleo y gas natural*), con un elevado costo medioambiental. La población mundial crece aceleradamente y con ello los consumos energéticos al mismo ritmo que estos combustibles no renovables van aumentando su precio y se van agotando en las minas.

En los últimos años producto de la utilización de estos combustibles ha aumentado considerablemente la emisión de gases provocantes del efecto invernadero tales como el Dióxido de Carbono, del cual han sido emanados en los últimos 150 de 280 a 370 ppm hacia la atmósfera y se estima que pueda llegar a las 550 ppm en el presente siglo. Países como Estados Unidos tienen estimados de emisiones de CO<sub>2</sub> sobre los 9000 millones de toneladas, seguido de Alemania, entre otros. El agotamiento de estos combustibles en pocas décadas afecta a la humanidad para un desarrollo sostenible que piense en el bienestar y la subsistencia de las generaciones futuras.

El ingenio humano debe lograr que las fuentes renovables de energía sean la solución para sustituir las fuentes no renovables, así como incluir a un tercio de la población mundial que hoy todavía está carente de servicios energéticos y que tiene grandes potencialidades para la producción de Hidrógeno.

En las últimas décadas se ha avanzado en este sentido y se han tomado otras fuentes renovables directas o derivadas del sol, como el viento, la hidráulica, la geotermia y la biomasa, aunque hay que superar la condición de oferta no continua (el sol sale de día, el viento está disponible sólo cuando sopla) que es una característica propia de las fuentes renovables.

Así aparece el Hidrógeno, elemento en estado gaseoso en condiciones ambientales normales, es el elemento químico más abundante del Universo

además es factible de almacenamiento, transporte y distribución, lo que permite su aplicación a cualquier elemento de la demanda, además este posee tres grandes fortalezas:

- Sinergia con la electricidad: disponiendo de Hidrógeno se puede generar electricidad en forma directa, mediante las Celdas de Combustible.
- Complementación entre el manejo estacionario y móvil: el Hidrógeno almacenado en el tanque respectivo de un automóvil, cuando este se encuentra en un estacionamiento o garaje, puede ser transformado en energía eléctrica de modo de mejorar la oferta en los momentos de mayor demanda eléctrica o cuando hubiera un corte en el suministro por la red normal.
- Se presenta como el portador energético ideal, porque se obtiene del agua y su combustión produce agua (*forma parte de un ciclo natural*), además de que tiene el más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier combustible conocido.

Se estima que el consumo de Hidrógeno sería de 45 millones de toneladas al año, de las cuales el 79 % sería para América del Norte, el 14 % para Europa y el 7 % para Asia.

Si el 10 % de los vehículos fueran movidos por celdas combustibles a partir de Hidrógeno se dejarían de emitir 60 toneladas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

En la actualidad se conocen diversas formas de producir Hidrógeno, entre ellas tenemos, la *reformación con vapor* u oxidación parcial de combustibles tales como Metanol y Etanol\*, separando el Carbono del Hidrógeno y otra vía es la *electrólisis del agua*, en la cual se fracciona el agua en Hidrógeno y Oxígeno, que es más costosa.

Cuba es un país que, por las características de ser un gran productor de melazas de caña, a partir de las cuales se obtiene el Bioetanol, bien pudiera pensar y realizar acciones encaminadas a la producción y el almacenamiento del Hidrógeno. El fin de este Hidrógeno sería la generación de electricidad de bajo costo, para así contribuir a los consumos eléctricos de los mismos centrales o



destilerías que producen el Bioetanol, sobre esa base se soporta la presente tesis.

### **Problema Científico**

“En nuestro país se desconocen las posibilidades de obtención de Hidrógeno por reformación con vapor del Bioetanol como una solución futura al problema energético sostenible y no se han estudiado los catalizadores adecuados para dicho proceso con vistas a su eficiencia técnica y económica para la utilización de dicho Hidrógeno en la generación de electricidad mediante celdas combustibles”.

La **hipótesis** que se tomó como punto de partida para el proyecto es la siguiente:

“Es posible obtener una adecuada eficiencia técnica y económica a mediano plazo, del proceso de reformación de Bioetanol con vapor para la producción de Hidrógeno, con vistas a su aplicación en celdas combustibles, a partir de la integración energética de dicho proceso y mediante la utilización de catalizadores adecuados”.

### **Objetivo General.**

Determinar las alternativas más económicas y eficientes para la producción de H<sub>2</sub> a partir de Bioetanol mediante la combinación adecuada de catalizadores.

### **Objetivos específicos.**

- I. Realizar una búsqueda bibliográfica de la etapa de reformación de Etanol con vapor.
- II. Simulación de alternativas del proceso de reformación.
- III. Diseño del reactor de reformación.
- IV. Evaluación económica del sistema.

## ***Capítulo I: Revisión Bibliográfica.***

### **Reseña Histórica.**

Desde hace dos siglos atrás varias personas hablaban acerca de las celdas de combustibles, aunque no supieran que varios años después se iba a pensar en la aplicación de las mismas. En 1838 Christian Friedich Schoenbein enunció los principios básicos de operación de la celda. En 1839 el inglés Sir William Robert Grove (el “papá”), jurista de profesión y físico de vocación había hecho público un experimento que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno (***Isorna, 2004***) (***Arteaga, 2004***). Grove comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica que se podía usar a su vez para generar hidrógeno y oxígeno. Según lo planteado por (***Isorna, 2004***) hacia el año 1845 hizo la demostración del sistema (reversibilidad electrólisis).

Ya en 1889 Ludwig Mond y Carl Langer popularizaron el nombre de “Fuel Cell”, pila de combustible (aire + gas del carbón). En 1894 Friedrich Wilhelm Ostwald explicó la interconexión entre electrodos, electrolito, agentes oxidantes, reductores, aniones, cationes, etc. El Dr. Francis Thomas Bacón realizó modificaciones en los experimentos anteriores y en 1859 hizo el primer prototipo de 5 Kw. (***Isorna, 2004***).

Existen varios tipos de celdas combustibles como se puede apreciar en el (***Anexo III***) y su aplicación va desde los dispositivos más simples y pequeños hasta plantas de gran dimensión. (***Arteaga, 2004***), (***Browning, 2001***).

### **1.1. Concepto de Celda Combustible (*HandbookFC, 2002*).**

**Celda Combustible:** Equipo que se encarga de convertir la energía química del combustible en energía eléctrica sin la necesidad de que intermedien procesos térmicos ni mecánicos. En estos dispositivos la energía se desprende en forma de un híbrido entre corriente directa (DC) de bajo voltaje y calor. El único

residual de este proceso es el Agua ( $H_2O$ ). La eficiencia y limpieza de esta operación es superior con respecto a las otras formas de generación eléctrica a partir de combustibles, debido a que la conversión energética se produce directamente sin la necesidad de un paso intermedio. La electricidad se puede utilizar para convertirla en trabajo directamente y el calor para procesos de cogeneración y reaprovechamiento.

## 1.2. Principio de Funcionamiento de las Celdas Combustibles.

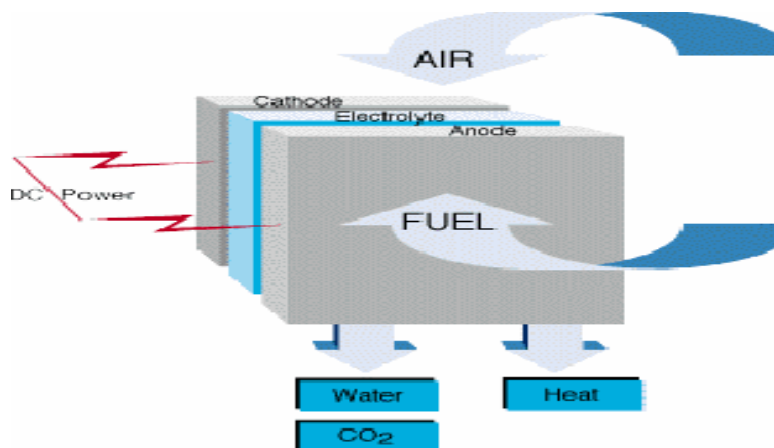
([www.epa.gov/ne](http://www.epa.gov/ne)).

Una celda combustible consiste en dos electrodos uno negativo (ánodo) y uno positivo (cátodo)

separados por un electrolito como se muestra en la **Figura 1.1**.

Dependiendo del combustible de entrada y del tipo de electrolito, diferentes reacciones pueden tener lugar en el

seno de la celda. (Isorna, 2004), (Bentley, 2002).



**Figura 1.1. Principio de Funcionamiento de las Celdas Combustibles.**

### 1.2.1. Materiales involucrados.

Los electrolitos pueden ser líquidos o sólidos; algunos operan a elevadas temperaturas y otros a bajas. Las celdas que trabajan a bajas temperaturas por lo general requieren de catálisis por medio de metales nobles al contrario de las celdas de índices energéticos elevados. La mayoría de los dispositivos utilizados en la aplicación automovilística necesitan de electrolitos sólidos de baja temperatura. En principio estos dispositivos pueden trabajar utilizando varios combustibles y agentes oxidantes.

El hidrógeno ha sido la variante mas valorada por su abundancia en la naturaleza y por su elevada reactividad electroquímica (superior a los demás combustibles). Las celdas que trabajan con otros combustibles (hidrocarburos, alcoholes), tienen como primer paso en su operación la obtención del hidrógeno propiamente dicho. En el presente proyecto se intenta analizar como fuente el Bioetanol, obteniendo el hidrógeno por reformación con vapor\*.

### 1.2.2. Ventajas del uso de Celdas Combustibles.

- Alta Eficiencia.
- Bajo mantenimiento.
- Bajo nivel de emisiones de ruidos.
- Bajo nivel de emisiones de contaminantes.
- Modularidad. (*Isorna, 2004*).

### 1.3. Caracterización Físico Química del Hidrógeno.

El Hidrógeno es un gas inodoro, incoloro e insípido con una estructura química formada por dos átomos de H. Presenta un punto de ebullición de  $-293^{\circ}\text{C}$  ( $20^{\circ}\text{K}$ ) y un punto de fusión de  $-259^{\circ}\text{C}$  ( $14^{\circ}\text{K}$ ) a presión atmosférica. (*Manual del Hidrógeno, 2002*).



$\text{H}_2$  - Hydrogen

Tiene una densidad de  $0.08376 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$  en estado de vapor y  $70.8 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$  en estado líquido.

Presenta un valor calórico superior de  $141.86 \frac{\text{KJ}}{\text{g}}$  y uno inferior de  $119.93 \frac{\text{KJ}}{\text{g}}$ . (*Manual del Hidrógeno, 2002*).

### 1.3.1. Características combustibles del Hidrógeno.

- Amplio rango de inflamabilidad (combustión para un grupo grande de relaciones de alimentación  $Aire/Hidrógeno$ ).
- Baja energía de ignición (La energía consumida en su ignición es muy inferior a los otros combustibles).
- Pequeña distancia de agotamiento (La llama se mantiene cerca de la superficie del cilindro y su extinción requiere de mayor tiempo que los otros combustibles).
- Elevada temperatura de autoignición (El equipo de combustión no requiere de elevadas presiones de compresión para lograr la eficiencia requerida).
- Alta velocidad de llama (Presenta un tamaño y velocidad de llama superior a los demás combustibles).
- Elevada difusividad (Tiene una capacidad de dispersión muy alta).
- Baja densidad (Esto se convierte en un problema para el almacenaje por el requerimiento de elevados volúmenes y se reduce la potencia por concepto de densidad energética). (*Arteaga, 2004*).

### 1.3.2. Fuentes de energía para producir Hidrógeno.

A nivel mundial existen varias formas para producir Hidrógeno de forma ecológica como lo demuestra (*Hubner, 2002*) y a partir de fuentes de energía recuperable. El presente proyecto se refiere sólo a la reformación, por la importancia que esta tiene: Entre las fuentes de energía tenemos:

1. Electrólisis del agua con energía proveniente de fuentes renovables.
  - Energía Nuclear
  - Energía eólica.
  - Hidroenergía.
  - Energía Geotérmica.
  - Energía Solar.
2. Reformado de combustibles Biogénicos

- Biomasa sólida.
- Biogás.
- Aceite Pirofítico.
- Bioetanol (*que es el combustible en cuestión*).

#### **1.4. Generalidades sobre el proceso de Reformación.**

La reformación de forma generales un proceso químico en el cual los combustibles que contienen el Hidrógeno son transformados en presencia de vapor, oxígeno o ambos, en una corriente gaseosa rica en H<sub>2</sub> (reformado). La composición específica del reformado depende del combustible utilizado, pero en general siempre aparecen otros compuestos tales como, Nitrógeno, Dióxido y Monóxido de Carbono así como algunas partes del combustible que quedan sin reaccionar. Cuando este proceso es aplicado a combustibles sólidos (*carbón*) es conocido como gasificación. El Hidrógeno producido por esta vía es separado de la mezcla gaseosa quedando como subproducto una corriente formada por la combinación de varios compuestos (*refinado*).

##### **1.4.1. Bioetanol como combustible.**

El uso del etanol como combustible a nivel mundial está creciendo, pero sin dudas el bioetanol como combustible renovable es la mejor alternativa pues este 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 que participa en el flujo productivo, por lo que se reduce en un porcentaje considerable la contaminación por concepto de emisiones de este gas. Se elimina la necesidad de una etapa de purificación exhaustiva debido a que este no introduce impurezas de gran importancia al proceso (sulfuros). (**Rampe, 2000**). Es un líquido de gran contenido energético, contiene un 35 % de Oxígeno que lleva a una combustión limpia. Debido a la facilidad de su producción puede reemplazar fácilmente las importaciones de aceites y productos derivados del

petróleo, contribuyendo así a una seguridad energética y ambiental. (**Bentley, 2002**).

Las vías para la obtención del mismo son varias, pero en su mayoría nos llevan a procesos biológicos.

La alternativa es atractiva y prometedora, pues el producto es ecológico (menores emisiones de Dióxido de Carbono a la atmósfera) y económico. Según (**Laborde, 2004**), por cada tonelada de Bioetanol usado en reemplazo de los combustibles tradicionales se reduce la emisión de dióxido de carbono 2.3 toneladas.

#### **1.4.2. Ventajas del Bioetanol como combustible en la reformación con vapor.**

- Altas producciones de Hidrógeno.
- Facilidad de transporte y distribución en instalaciones existentes.
- Bajas emisiones de CO, SOx hidrocarburos y material particulado.
- Facilidad de apagado en caso de incendio.
- Ausencia de toxicidad en caso de derrames.
- Obtención a partir de recursos renovables, por tanto permite cerrar el ciclo del CO<sub>2</sub> generado en la combustión (**Laborde, 2004**).

#### **Desventajas y retos**

- Altas temperaturas de conversión.
- Posible obtención de elementos orgánicos.
- Existe poco conocimiento del proceso, está en fase de investigación.

#### **1.5. Tipos de Reformadores.**

En la generación de gas de síntesis el combustible se puede ver cuatro tipos de reformadores básicos, el que se trata con vapor de agua (Reformador Allotérmico), con oxígeno (Oxidación Parcial), o mediante la combinación de los

dos (Reformado Auto - Térmico), también puede ser por descomposición térmica aunque son menos eficientes.

### 1.5.1. Oxidación Parcial.

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 (en los dos últimos casos, el proceso se conoce como “gasificación”). En este proceso reacciona una mezcla fina de oxígeno (aire) con el combustible para producir una mezcla de Hidrógeno y monóxido de carbono como se puede observar en la **Figura 1.2**. Generalmente ocurre a temperaturas superiores a los 900 °C.

La ecuación general para la reacción es la siguiente:

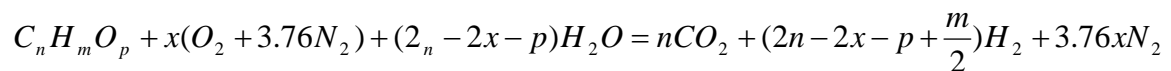


Figura 1.2. Reformador de Oxidación Parcial.

#### Caracterización Técnico - Funcional de la Reformación por Oxidación Parcial.

1. La corriente de combustible es diluida, puesto 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. (*Manual, 2002*).
2. Los productos en su composición contienen fracciones de materiales sin reaccionar y el monóxido de carbono debe convertirse en dióxido por procesos auxiliares. (*Mariño, 2004*) (*Fierro, 2002*).
3. La temperatura y presión de trabajo son superiores a las de los reformadores de vapor, para el tratamiento de hidrocarburos con pesos moleculares similares. (*Hubner, 2002*).



4. Menor eficiencia térmica y rendimiento de Hidrógeno, producto del carácter exotérmico de la reacción una porción de la energía química del combustible es disipada en forma de calor, además de requerirse de aislamiento especial producto de las altas temperaturas a las que se lleva a cabo el proceso.
5. Presentan menor rendimiento, debido a que no existe hidrógeno adicional en forma de agua y por la dilución en la corriente de productos (**Hubner, 2002**).
6. Son aparatos de relativa compactación con potencialidades en el arranque y actualmente existe una tendencia a su integración con los reformadores de vapor en lo que se conoce como reformadores auto - térmicos. (**Hubner, 2002**)(**Manual, 2002**).
7. Fundamentalmente presentan una disminución en la eficiencia en relación a los reformadores de vapor entre un 5 y 10 % (**Manual, 2002**).
8. No requieren de calentamiento indirecto como los reformadores de vapor (**Ahmed, S, 1998**).

### **1.5.2. Reformado Auto – Térmico.**

Es una combinación de la eficiencia de los reformadores con vapor y la compactación y capacidad de arranque de los reformadores de oxidación parcial. El reactor es alimentando con una mezcla de hidrocarburos, agua y aire, la energía para la producción de Monóxido de Carbono e Hidrógeno es producida por la oxidación parcial de los hidrocarburos, como se muestra en la **Figura 1.3**. El resultado global es una reacción ligeramente exotérmica. (**Hubner, 2002**).

Llevar a cabo el proceso a menores temperaturas provee varios beneficios, pues favorece la reacción “shift” y tiene menos costos energéticos y estructurales, aunque acarrea un incremento en la deposición de Carbono y Metano en el producto. (**Arteaga, 2004**).

El proceso puede llevarse a cabo en un rango de presiones desde 20 a 30 atm y la ecuación general para la reacción es la siguiente:

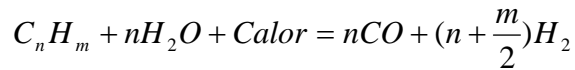
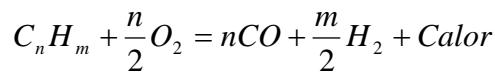


Figura 1.3. Reformador Auto - Térmico.

#### Caracterización Técnico - Funcional del Reformador Auto - Térmico.

1. Resultan en una corriente diluida de productos.
2. Su eficiencia de trabajo es menor que la de los reformadores de vapor.
3. Integran la compactación de los reformadores de oxidación parcial y la eficiencia de los reformadores de vapor.
4. Requieren una integración energética minuciosa a fin de establecer un equilibrio entre ambas reacciones.
5. Se puede utilizar el  $O_2$  en la alimentación para regular:
  - La cantidad de agua requerida para convertir el CO a  $CO_2$ .
  - Rendimiento de  $H_2$ .
  - La concentración de  $H_2$  en los productos.
  - El calor de reacción.

#### 1.5.3. Reformado por Descomposición Térmica.

Los reformadores de descomposición térmica (*crackeadores catalíticos*), utilizan el calor para descomponer los combustibles y rendir una corriente de Hidrógeno de elevada pureza (> 95%) y carbón sólido. Este proceso se esquematiza en la **Figura 1.4**. La ecuación general para este proceso es la siguiente:

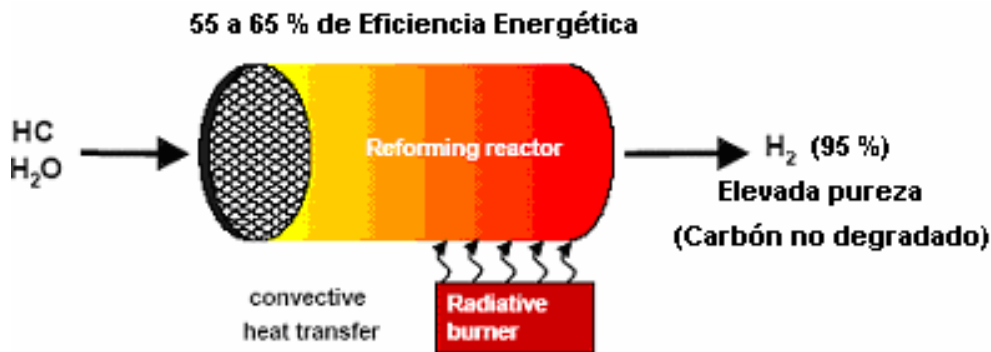
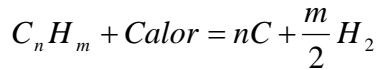


Figura 1.4. Reformador de Descomposición Térmica.

### Caracterización Técnico Funcional de los Reformadores por Descomposición Térmica.

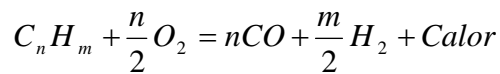
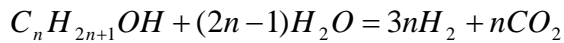
1. Son muy compactos con una puesta en marcha rápida, pero presentan la menor eficiencia energética de todos los sistemas de reformación (55-65 %). Esto se debe a que gran parte de la energía del combustible se mantiene en forma de carbón, no como compuestos de mayor degradación ( $CO$ ,  $CO_2$ ). (*Arteaga, 2004*).
2. La eficiencia pudiera incrementarse si este carbón fuese combustionado, y utilizado como fuente generadora de calor en el proceso, pero aparecerían problemas de contaminación por concepto de emisiones de óxidos nitrosos lo que incrementaría la complejidad del sistema así como los niveles de contaminación en el proceso.

#### 1.5.4. Reformado con Vapor o Reformado Allotérmico.

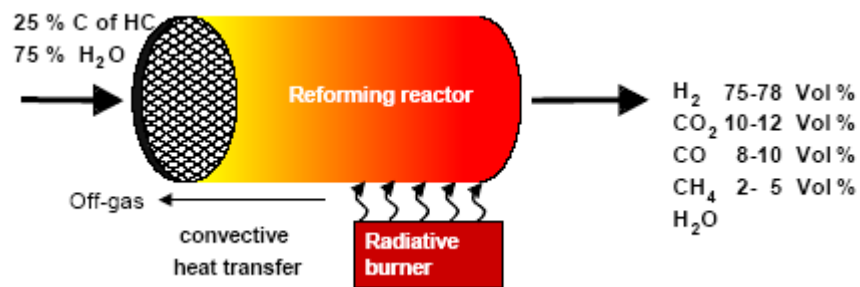
Es el proceso más eficaz, barato y ampliamente utilizado cuando se requieren elevadas producciones de Hidrógeno (*Hubner, 2002*), (*Fateev, 2001*). Trabaja con temperaturas entre 750 y 850°C y presiones de 2 a 30 atm, utiliza catalizadores sólidos porosos en reactores de cama fija y es un proceso fuertemente endotérmico. (*Manual del Hidrógeno, 2002*).

La reformación por vapor se basa en el principio que plantea que los combustibles que contienen Hidrógeno se descomponen en presencia de un catalizador para obtener una mezcla de Hidrógeno y Monóxido de Carbono. La reformación por vapor es mostrada en la **Figura 1.5 (Arteaga, 2004) (Hubner, 2002)**.

La ecuación general para la reacción a partir de un hidrocarburo genérico es la siguiente:



La primera ecuación fue tomada de **(S. Ahmed, 1998)** y la segunda del **(Manual del Hidrógeno, 2002)**.



**Figura 1.5.** Reformador con Vapor.

#### **Caracterización Técnico Funcional de los Reformadores con Vapor.**

1. Los productos de este proceso contienen una porción de combustible que no reacciona y agua **(Manual del Hidrógeno, 2002)**.
2. Sólo hidrocarburos ligeros pueden ser completamente vaporizados por este método sin dejar residuos carbonados.
3. El Hidrógeno que contiene el agua se desprende durante el proceso y contribuye al rendimiento general de la reacción **(Mariño, 2004), (Manual del Hidrógeno, 2002), (Hubner, 2002)**.
4. Requiere el trabajo a elevadas temperaturas (450-925C°) y presiones (290-500 psig), pero con la utilización de un catalizador adecuado estos

- índices pueden reducirse sustancialmente (300C° y 1 atm) (**Manual del Hidrógeno, 2002**).
5. En el proceso a bajas temperaturas la dilución del Hidrógeno resulta ínfima.
  6. La energía del proceso procede generalmente de la combustión de una fracción del reformado.
  7. La extensión del recobrado de esta energía es lo que determina la eficiencia energética del reformador la que puede alcanzar hasta un 85%; este elevado valor de eficiencia es el rasgo característico de los reformadores de vapor.
  8. Además de la temperatura, la presión, la relación  $\text{combustible}/\text{agua}$  y los procesos difusionales, juegan un papel significativo en este proceso, promoviendo la formación de Hidrógeno mientras que se suprimen las reacciones indeseadas (**Mariño, 2004**), (**Comas, 2004**).
  9. Produce alrededor del 90 % de H<sub>2</sub> con un costo estupendamente bajo (80  $\frac{c}{Kg}$ ) (**Manual del Hidrógeno, 2002**), además la productividad de Hidrógeno es favorecida generalmente con la temperatura hasta un límite determinado.
  10. Si se utiliza oxidación parcial para calentar la mezcla inicial puede lograrse una compactación importante en el reactor.
  11. En el caso del trabajo con celdas combustibles de óxido sólido se puede eliminar las etapas de purificación (**COPROX** y **WGSR**) puesto que los componentes de este tipo de celdas son tolerantes al monóxido de carbono y pueden soportar en su interior las reacciones de reformación (**FC Handbook 6<sup>th</sup> Ed.**).
  12. Para la reformación de etanol se necesita controlar la formación de carbón que pudiera depositarse sobre el catalizador y la formación de subproductos tales como acetaldehído, dietil éter. (**Mariño, 2004**), (**Fierro, 2004**).

## 1.6. Efecto de algunas variables de operación en la conversión, rendimiento y selectividad a productos así como en la estabilidad del catalizador.

### 1.6.1. Efecto de la relación $\frac{\text{Agua}}{E_{\text{tan ol}}}$ .

De los resultados obtenidos por la Universidad de Buenos Aires, y lo planteado por **(Rivera, O. M y Peralta, L. M., 2005)**, se concluye que valores de esta relación por debajo de 2.2, 3, 3.3, 3.5 ( $R_{med} = 3$ ) aumentan bruscamente las selectividades a productos intermediarios y colaterales tales como ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , otros productos oxigenados e hidrocarburos); así como la deposición de coque y la desactivación del catalizador. **(Fierro, 2002)**, **(Laborde, 2004)**, **(Comas J, Mariño F, 2004)**, **(Comas J, Laborde M, 2004)**.

- Cuando  $R = 0$ ,  $Y_{\text{CH}_3\text{CHO}} = Y_{\text{H}_2} > Y_{\text{CH}_4} = Y_{\text{CO}}$  y no se produce ácido acético por adsorción disociativa del agua. **(Laborde, 2004)**.

Possible reacción:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$

- Cuando  $R = 1$   $Y_{\text{CO}_2} = Y_{\text{CH}_4}$  **(Comas J, Laborde M, 2004)**

Possible reacción:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$

- Cuando  $R = 3.3$   $Y_{\text{CO}}$  y  $Y_{\text{CO}_2}$  aumentan y  $Y_{\text{C}}$  y  $Y_{\text{CH}_4}$  disminuyen

Posibles reacciones:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

**(Comas J, Laborde M, 2004)**

### 1.6.2. Efecto de la Temperatura.

Generalmente a medida que aumenta la temperatura, en el rango  $300^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ , aumenta la conversión de etanol, aumenta la selectividad a  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ , y disminuye la selectividad a acetaldehído **(Llorca, 2001)**, **(Fierro, 2002)****(Llorca, 2002)****(Llorca, 2003)**, **(Llorca J. Ramírez, 2003)**, **(Laborde, 2004)**, también aumenta la selectividad del  $\text{CO}_2$  a expensas de  $\text{CO}$  a través de la WGS **(Kaddouri, 2004)**, **(Comas J, Laborde M, 2004)** disminuyen los productos colaterales y el metano **(Fierro, 2002)** y aumenta la conversión del agua **(Comas J, Laborde M, 2004)**.

A valores de temperatura por debajo hasta los 300°C la reacción principal es la deshidrogenación (*Mariño, 1998*), (*Athanasios, 2001*), (*Fierro, 2002*), (*Llorca J. Ramírez, 2003*), (*Llorca J. Ramírez, 2004*). En el rango de 300-400°C es probable que ocurra la metanación del CO y CO<sub>2</sub> (*Athanasios, 2001*), (*Fierro, 2002*). Por encima de 500°C ocurre la reformación del metano con H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. (*Athanasios, 2001*).

### 1.6.3. Tiempo de Residencia $t_R$ ( $t_R = 1/GHSV$ ).

Según lo planteado por (*Rivera, O. M y Peralta, L. M., 2005*) cuando existen resistencias difusionales externas, al disminuir el tiempo de residencia, aumenta la conversión de etanol, también la selectividad a los productos de la reformación de etanol con vapor (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) y disminuye la selectividad a productos intermedios y colaterales (CH<sub>4</sub>, CO, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, otros productos oxigenados e hidrocarburos), pero esto ocurre hasta cierto valor mínimo, por debajo del cual comienza a disminuir la conversión del etanol y aparecen productos intermediarios como CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>4</sub>, CO. Ya sea a muy altos o muy bajos valores de tiempos de residencias aparecen productos intermediarios o/y colaterales, aparece CO y ocurre la desactivación del catalizador. (*Llorca, 2002*), (*Llorca, 2003*), (*Llorca J. Ramírez, 2003*).

Por otra parte, en ausencia de limitaciones difusionales externas, al disminuir el tiempo de residencia por debajo de cierto valor mínimo, incrementan dichos productos intermedios y colaterales de una forma relativamente abrupta pero por encima de dicho valor los productos colaterales se minimizan y los productos intermedios alcanzan valores pequeños y estables, de todas formas ocurre la desactivación. (*Athanasios, 2001*), (*Laborde, 2004*), (*Kaddouri, 2004*), (*Comas J, Laborde M, 2004*).

### 1.6.4. Dilución con gases inertes.

Según lo planteado en la literatura de forma general, al aumentar la relación  $\frac{Gas\ Inerte}{E\ tan\ ol - Agua}$  se observa una disminución de los productos e

intermediarios (Acetaldehído y Etileno) y un aumento en la selectividad de los productos de la reformación de etanol con vapor (Hidrógeno, Agua, Metano, Monóxido y Dióxido de Carbono), cuando la conversión de Etanol no es completa el Acetaldehído también está presente. **(Fierro, 2002), (Llorca, 2002) (Llorca, 2003), (Llorca J. Ramírez, 2003).**

### **1.7. Aspectos básicos sobre catálisis y catalizadores.**

En la *catálisis* se agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente o reduzca. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la *cinética química*.

Según **(Perry's. 6th Ed)**, los *catalizadores* son sustancias que actúan sobre la velocidad de una reacción por su participación química en estados intermedios de la misma y al final se liberan sin ser alterada su composición química.

Estas sustancias pueden retardar la velocidad de las reacciones, en cuyo caso actúan como catalizadores negativos (inhibidores) o aumentar su velocidad llamándose entonces catalizadores positivos **(O'Levenspiel, 1985)**.

Los catalizadores son sustancias selectivas, o sea pueden promover la formación de determinado producto con niveles elevados de la sustancia que en si se desea obtener. Físicamente, pueden ser sólidos o fluidos, en el caso de aplicaciones en la reformación, las reacciones son catalizadas por sólidos.

#### **1.7.1. Catálisis Homogénea.**

La catálisis homogénea se pone de manifiesto cuando el catalizador está en el mismo estado de agregación de los reactantes.

#### **1.7.2. Catálisis Heterogénea.**

En 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 superficiales un reflejo de la química del sólido.



La catálisis heterogénea es la más utilizada en los procesos reformativos para lograr la reducción de la temperatura de reacción y por la selectividad de algunos metales para la producción de Hidrógeno.

En este fenómeno están presentes dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

### **1.7.3. Tipos de catalizadores.**

Existe un número amplio de sustancias catalíticas que pueden ser ácidos, bases, sustancias órgano -metálicas, entre otros, pero los metales del grupo VIII (elementos de transición) son los más utilizados como catalizadores en la industria.

### **1.7.4. Características físicas.**

Fundamentalmente se utilizan en forma de perlas porosas para lechos rellenos y fluidizados.

#### **Tamaño de partícula.**

Las formas y tamaños difieren según el tipo de reactor y las condiciones de operación pero en general se puede decir que son de forma esférica, cilíndrica o irregulares, estando en el rango de los  $< 0.1\text{mm}$  de diámetro para lechos fluidos y en el rango de 2 a 5  $\text{mm}$  para camas empacadas. Los factores de comparación están en función de la caída de presión, la accesibilidad a la superficie interior, la cual varía según el diámetro y la conductividad térmica de pastilla que si esta en valores muy bajos pudiera provocar pérdidas de actividad por shock térmico o deposición de sustancias indeseadas.

#### **Superficie específica.**

Para esferas sólidas de  $0.1\text{mm}$  es de  $0.06 \text{ m}^2/\text{ml}$  y para alúmina porosa activa, está alrededor de  $600 \text{ m}^2/\text{ml}$ . Esencialmente la velocidad de reacción es

proporcional a la superficie específica, pero cuando esta es muy extensa los diámetros de los poros son esencialmente pequeños, lo que lleva a una fuerte resistencia a la difusión.

### **Diámetro y distribución de poros.**

Pequeños diámetros de poro incrementan la resistencia a la difusión exterior e interior lo que provoca la degradación de productos y la inaccesibilidad de reactantes frescos al interior de la pastilla. Según el tamaño de los poros los catalizadores pueden clasificarse en macroporosos o microporosos.

### **1.7.5. Selección de catalizadores.**

Los catalizadores son elegidos fundamentalmente sobre la base de resultados experimentales, tomando como criterio adicional su costo de adquisición. Un punto de partida para seleccionar un catalizador podrían ser criterios de analogía, los cuales deben analizarse en conjunto con métodos científicos (valorando las reacciones intermedias y la receptividad de electrones por el catalizador y los promotores) y para de esta forma arribar a conclusiones favorables.

### **1.8. Catalizadores Sólidos.**

Los catalizadores sólidos son los más utilizados a nivel industrial (**Perry, 1999**) debido a que son generalmente baratos, tienen posibilidad de uso en sistemas a flujo o discontinuos y son fáciles de separar del medio de reacción. Sus principales dificultades radican en la pérdida de especificidad y actividad a determinadas condiciones de operación (presión y temperatura).

Son utilizados fundamentalmente en forma de partículas porosas teniendo como característica fundamental superficies del orden de los miles de  $m^2/g$  y

diámetros de poro de 100 Å. En el (**Anexo IV**) se muestran algunos tipos de catalizadores sólidos y su relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

La tabla muestra que los metales de transición *Fe, Ni, Pt, Pd*, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen Hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, reformación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas moléculas interaccionan fácilmente con la superficie de esos metales.

Los óxidos ( $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie. Generalmente los óxidos son muy poco utilizados en hidrogenación porque durante la reacción se reducen para dar metal ( $\text{ZnO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ ). Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas conteniendo azufre; si se usan óxidos para estas reacciones, éstos fácilmente se sulfuran volviéndose inactivos.

En el caso de la descomposición del etanol, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad del proceso puesto que varias direcciones son termodinámicamente posibles. En la **Figura 1.7.** en páginas posteriores se muestran los resultados de la variación de la selectividad obtenidos por (**Comas, 2004**) con un catalizador de Níquel.

### **1.8.1. Componentes de los catalizadores sólidos.**

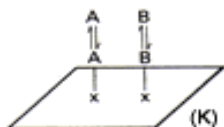
1. Sustancia o mezcla catalíticamente activa.
2. El soporte, el cual pudiera tener algún efecto activo y con una superficie tal que permita una refractoriedad para soportar las condiciones de operación.
3. Promotores los cuales fundamentalmente mejoran la actividad o retardan la degradación. (**O'Levenspiel, 1985**).

### 1.8.2. Mecanismo de acción del catalizador sólido.

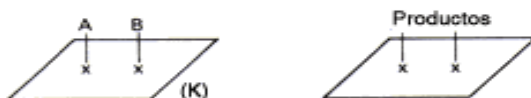
Este mecanismo ocurre según la teoría de los centros activos desarrollada por (O'Levenspiel, 1985), en tres etapas fundamentales como se muestra en la **Figura 1.6**.

1. Se adsorbe una molécula sobre la superficie y queda ligada a un centro activo.
2. Reacciona con otra molécula situada en un lugar adyacente (*mecanismo de doble centro*), con una procedente de la corriente gaseosa (*mecanismo de un sólo centro*), o simplemente se descompone en dicho lugar (*mecanismo de un sólo centro*).
3. Los productos se desorben de la superficie con lo cual el centro activo queda libre.

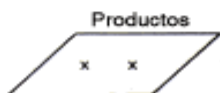
a) Adsorción de reactivos en la superficie catalítica



b) Reacción en superficie



c) Desorción de productos de la superficie



**Figura1.6.** Mecanismo de acción del catalizador sólido.

### 1.9. Catalizadores empleados en la Reformación del Bioetanol.

El proceso de reformación con vapor del Bioetanol a baja temperatura es la variante más adecuada a utilizar para la aplicación de celdas combustibles como generadores de energía a bordo de los vehículos automotrices y en aplicaciones estacionarias de pequeña y mediana capacidad. (Arteaga, 2004).

Para el desarrollo de este proceso es imprescindible la utilización de catalizadores (Fateev, 2003), debido a que sin la presencia de los mismos se

requieren temperaturas muy elevadas (750 -1000 °C), para poder llevar a cabo la ruptura y formación de enlaces.

Los metales de transición (*Cu, Ni, Co, Rh, Pt, Fe*), soportados sobre óxidos simples (*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MgO, SiO<sub>2</sub>...*), son ampliamente utilizados como catalizadores en la reformación por vapor del bioetanol. (**Navarro, 2003**).

La selección del catalizador para la operación se vincula directamente con el carácter ácido-base y/o redox de los elementos que conforman la formulación, y esta restringido por los niveles de selectividad, rendimiento y conversión requeridos. Además el empleo de determinada formulación está directamente influenciado por la estabilidad térmica y tecnológica de la misma a las condiciones de operación empleadas (**Fierro, 2002 y Rampe, 2004**) por lo que existe necesidad de establecer un compromiso entre el precursor metálico y la base seleccionada. (**Llorca, 2002**).

El empleo de formulaciones de (*Cu, Ni, Co, Zn*) **Breen, 2002, Comas, 2004, Fierro, 2002 y Mariño, 2004** y sus combinaciones binarias, soportadas sobre diferentes bases, ofrecen resultados favorables para la operación, en cuanto a conversión, selectividad y rendimiento a H<sub>2</sub>. Según (**Comas, 2004**) está definido, que el mecanismo mediante el cual ocurre la reformación está formado por una serie de reacciones serie-paralelo, y la ocurrencia de una u otra reacción se rige por las condiciones termodinámicas en las cuales se lleve a cabo el proceso (**Mariño, 2004**).

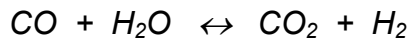
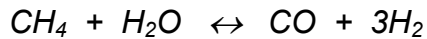
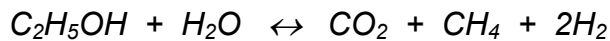
### **1.9.1. Estudio de la Reformación de Etanol por Diferentes Autores.**

Diferentes autores han llevado a cabo un estudio sobre el proceso de reformación de etanol o bioetanol con vapor utilizando para ello diferentes catalizadores, a distintas condiciones y con un patrón de reacciones en algunos casos diferente.

**LLorca, 2001** analiza el comportamiento de la selectividad y la conversión de etanol cuando se utilizan diferentes óxidos metálicos como catalizadores y obtiene como resultado que estos óxidos presentan elevados valores para la

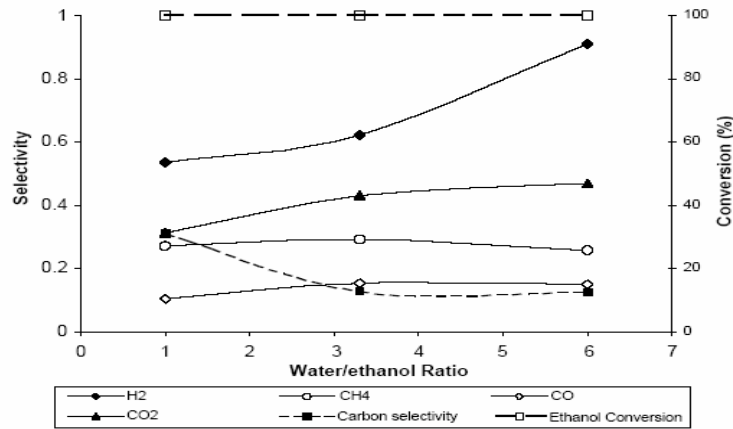
selectividad del H<sub>2</sub> y la conversión del etanol, lo que es un resultado favorable, pero la producción de metano, acetaldehído y etileno es elevada para la mayoría de los mismos lo que lleva a la necesidad de utilizar reactores siguientes a la reformación con el objetivo de eliminar estas sustancias de la corriente de gaseosa, o sea, un proceso de purificación, debido a que las mismas son consideradas como contaminantes para las celdas combustibles.

**Therdthianwong, 2001** utiliza catalizador de Níquel sobre Alúmina con temperaturas entre los 400 – 650°C y presión atmosférica obtiene que al aumentar la temperatura la selectividad del metano disminuye y aumenta la del Hidrógeno. A temperaturas superiores a los 650 °C hay un significativo cracking térmico. Con el aumento de la relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$  aumenta la selectividad de Hidrógeno y disminuye la deposición de carbón. Utiliza el siguiente patrón de reacciones:



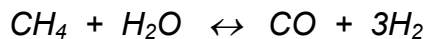
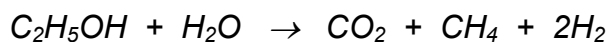
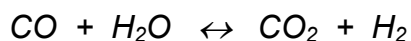
**José Comas y Col, 2004**, analizan el proceso de reformación húmeda de bioetanol sobre un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en función de las variables fundamentales, es decir temperatura, relación agua/etanol en la alimentación, demostrando la ausencia de resistencias difusionales para el flujo de operación ( $210 \frac{ml}{min}$ ) incluso a tamaños de partícula muy pequeño (< 0.45mm). Los autores plantean que la conversión del etanol es del 100% para todo el rango de estudio de cada una de las variables y que el incremento de la temperatura y la relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$  favorece grandemente la selectividad a H<sub>2</sub> (91%  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}=6$  y T=773 °K) **Ver Figura 1.7**. Además no se encuentran evidencias de la ocurrencia de la WGSR en el rango de estudio ni de sustancias intermedias (CH<sub>3</sub>CHO). La formación de coke fue estudiada obteniéndose resultados similares a (**Fierro**,

2003), donde un incremento de la relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$  elimina la formación de coque hasta un límite, a partir del cual permanece constante.

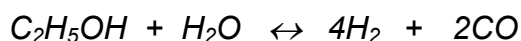


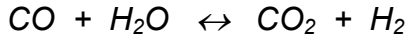
**Figura 1.7.** Comportamiento de la selectividad y la conversión ( $T = 773 \text{ }^\circ\text{K}$  y  $cita = 1\text{mg/minml}$ ). Tomado de **Comas, 2004**.

**Laborde, 2004** utiliza un catalizador de Níquel sobre Alúmina con temperaturas entre los  $300 - 500^\circ\text{C}$  y presión atmosférica, obtiene una conversión máxima del Etanol (100 %) se produce Metano, Hidrógeno Monóxido y Dióxido de Carbono. La selectividad del Hidrógeno y la conversión de Etanol aumentan con la temperatura. Desarrolla el siguiente patrón de reacciones:



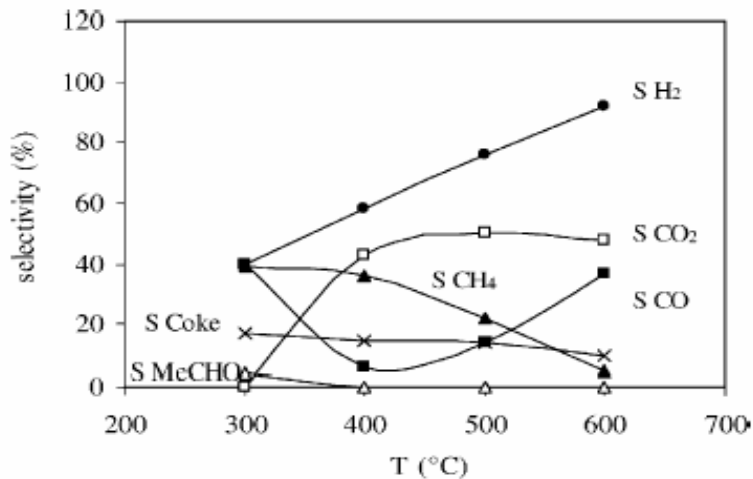
**Hubner, 2002** con catalizador de Níquel sobre Alúmina con temperaturas entre los  $500 - 700^\circ\text{C}$  y presión de 1, 5, 9 bar obtiene que al aumentar la presión disminuye el rendimiento de Hidrógeno y la conversión de Metano. Al aumentar la relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$  aumenta la selectividad del Hidrógeno y la conversión de Etanol.





**Fierro, 2003 y Mariño, 2004** plantean que la utilización de catalizadores de Ni y Cu (sobre silicato y alúmina) prometen ser las variantes más adecuadas para aplicarse en el proceso reformativo a baja temperatura (300°C). Además (**Mariño, 2004**) plantea que la influencia de los efectos difusionales, el tiempo de residencia, y la relación molar  $\frac{\text{Agua}}{E_{\text{tan ol}}}$  en la alimentación son los factores de mayor influencia en el proceso cuando se utilizan estos catalizadores.

**V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos**, analizan la utilización de un catalizador barato de Ni-Cu/SiO<sub>2</sub>, encontrando un 100% de conversión del etanol en todo el rango de las variables estudiadas (300<T<600°C y  $1.6 < \frac{\text{Agua}}{E_{\text{tan ol}}} < 5.5$ ). La presencia de CH<sub>3</sub>CHO se evidencia hasta temperaturas cercanas a los 400°C como se puede observar en la **Figura 1.8**, pero a partir de aquí la selectividad de este compuesto es nula, lo que corrobora lo planteado por **Amadeo, 2004**. El uso de este catalizador demostró estabilidad en el rango de estudio.



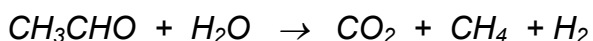
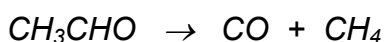
**Figura 1.8.** Comportamiento de la selectividad con la temperatura. Tomado de **Fierro, 2003**.

**Breen, J, Burch, R y Coleman, 2002**; afirman que los catalizadores soportados sobre alúmina son muy activos en la deshidratación de etanol a bajas temperaturas, el cual se convierte a altas temperaturas en H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>,



en este sentido (**Llorca, 2001**) encontró que el uso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece la conversión del etanol a bajas temperaturas ( $450^\circ\text{C}$ , 100%), pero la producción de  $\text{H}_2$  para estas condiciones resulta ser muy baja.

**Laborde, 2003 y Comas, 2004** utilizan como catalizador óxidos de Cobre, Zinc y Alúmina, a temperaturas por debajo de los  $300^\circ\text{C}$  y presión atmosférica ocurre la descomposición del etanol en Acetaldehído e Hidrógeno, a temperaturas entre los  $400 - 500^\circ\text{C}$  obtiene como resultado que no hay limitaciones difusionales, que un aumento de la temperatura, nos lleva a un aumento de la selectividad del Hidrógeno y a un aumento de la conversión de etanol. La conversión máxima de Etanol es a los  $500^\circ\text{C}$ . Al aumentar la relación  $\frac{\text{Agua}}{\text{Etanol}}$  aumenta la selectividad del Hidrógeno y disminuye la del acetaldehído, también disminuye la deposición de carbón y el acetaldehído aparece como un intermediario de otros productos.



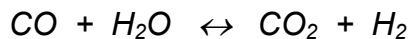
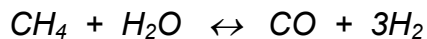
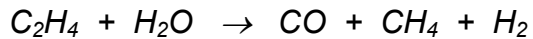
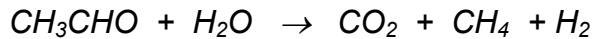
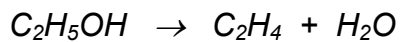
**Fernando Mariño y Col.**, afirman que cuando se utilizan catalizadores de Ni-Cu soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a bajas temperaturas ( $300^\circ\text{C}$ ) y presión atmosférica, las variables fundamentales en el proceso son el tiempo de residencia, la relación molar agua/etanol y el flujo de operación. Además se demuestra que el Cu es un fuerte promotor en la deshidrogenación del etanol (**Comas 2004**), teniendo el acetaldehído un comportamiento de intermediario, lo que coincide completamente con lo planteado por (**Comas, 2004 y Laborde, 2004**). La etapa controlante en el proceso es la difusión externa probándose esto en variaciones del flujo y el tiempo de residencia lográndose conversiones de etanol superiores a las de equilibrio (**Rampe, 2004**), cuando las resistencias difusionales son

eliminadas. Además la selectividad a H<sub>2</sub> se ve favorecida por la relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$  hasta un punto a partir del cual permanece constante. Cuando se trabaja se trabaja sobre Ni a bajas temperaturas y flujos reducidos la gasificación y conversión del etanol es pobre como se demuestra en la **Tabla 1.1**.

Catalyst	C6N0	CON6
Ethanol conversion (%)	70.2	7.1
Product distribution (%)		
H <sub>2</sub>	54.7	50.9
CH <sub>4</sub>	0	1.8
CO	0	2.0
CH <sub>3</sub> CHO	43.1	45.3
CH <sub>3</sub> COOH	2.2	0

**Tabla 1.1.** Conversión de Etanol y Distribución de Productos Logrados con los Catalizadores Monometálicos C<sub>6</sub>NO<sub>6</sub> y CON<sub>6</sub> (R= 2.5, FVIN = 0.125 ml/min, θ = 2.0 g min/ml).

**Laborde, 2004** utiliza como catalizador el Níquel con la Alúmina dopado de Magnesio a temperaturas sobre los 500 – 600°C a presión atmosférica y obtiene resultados similares a los expuestos anteriormente en cuanto a la selectividad del Hidrógeno y rendimiento de Bioetanol, aunque aquí aparecen como intermediario de otros productos el Acetaldehído y el Etileno.



### 1.9.2. Conclusiones del Estudio.

1. La reformación por vapor es un mecanismo de reacciones serie-paralelo, que parte de cuatro reacciones fundamentales (deshidrogenación, deshidratación, WGSR y descomposición del Acetaldehído).
2. La selectividad a H<sub>2</sub> se ve favorecida con la relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$  y la temperatura.
3. Catalizadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> rinden conversiones de etanol del 100 % en un amplio rango de operación, lo que corrobora su actividad.
4. Las resistencias difusionales aparecen como una impedimenta a flujos de operación pequeños, sin embargo pueden eliminarse con su incremento y el tiempo espacial.
5. La selección del soporte adecuado es un paso significativo en la formulación de los catalizadores.
6. El Cu promueve la deshidrogenación mucho más que el Ni a 300 °C. En presencia de Cu y ausencia de Ni se obtiene una alta deshidrogenación y ninguna gasificación; en caso contrario se obtiene una baja deshidrogenación y muy baja gasificación (aquí el Cu se encuentra reducido y no protegido y el Ni oxidado y protegido).
7. A presiones elevadas el rendimiento en Hidrógeno se favorece y la conversión de etanol va en detrimento.

El presente proyecto está encaminado al análisis de catalizadores de Cu y/o Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> debido a que estos son de fácil accesibilidad en el mercado y pudieran ser en un futuro producidos en nuestro país por la disponibilidad de dichas materias primas.

### 1.10. Conceptualización de Reactor Químico.

El reactor químico es un equipo en el cual la transferencia de calor y masa, la difusividad y la fricción son fenómenos que marchan a la par de la reacción y

deben ser controlables y estar de acuerdo con los resultados que se persiguen. Por lo tanto en el proceso de diseño de reactores se debe ser muy cuidadoso en la identificación del tipo de reactor y en la caracterización fenomenológica del mismo.

### **1.10.1. Tipos de Reactores Químicos (*Perry, 6<sup>th</sup>Ed*)**

En general los reactores son clasificados de la siguiente forma:

#### ***Reactores Discontinuos (Batch).***

Son utilizados en producciones a pequeña escala, cuando los tiempos de residencia son grandes o en reacciones donde se requiere elevada selectividad. Generalmente estos son tanques agitados donde después de alimentarse, las corrientes de materiales, se conservan en el interior del equipo, sin efectuarse evacuaciones ni alimentaciones intermedias durante la reacción.

#### ***Reactor Continuo.***

La entrada de reactantes y la salida de productos se producen simultáneamente. Estos pueden tener forma de tanque, estructura tubular o de torres. Se aplican en procesos a gran escala con el propósito de reducir los costos de operación y facilitar el control en la calidad del producto.

#### ***Tanques agitados de Acción Continua.***

Estos equipos son utilizados fundamentalmente en serie, y los reactantes se alimentan en el primero y pasan a través de la serie de aparatos mezclándose en cada uno de ellos. Se asume para el trabajo que la composición es uniforme en los equipos individuales pero existe un gradiente en el sistema como un todo.

#### ***Reactores Tubulares.***

Se caracterizan por un gradiente de concentración constante en la dirección del flujo que se aproxima al flujo en pistón. Están conformados generalmente por una serie de tubos en paralelo donde los reactantes se alimentan continuamente a la vez que son evacuados.

### *Reactores en forma de Torre.*

Estos reactores tienen como característica fundamental una relación altura/diámetro elevada. En estos aparatos los reactantes entran por un extremo y salen por el otro, sufriendo un cambio de composición en la región intermedia.

### *Operaciones Semi Continuas (Semi –Batch)*

En estos reactores la alimentación se hace diferenciada, es decir algunos de los reactantes son dosificados sobre los otros que conforman la carga inicial. Este tipo de equipo se utiliza cuando los efectos térmicos de la reacción son importantes. El contacto entre la corriente de reaccionantes y el catalizador (para cada uno de estos reactores), puede efectuarse de diferentes maneras y cada una ofrece ventajas y desventajas específicas. En el presente proyecto solo se analizan las características de los reactores de lecho fijo debido a que estos son los equipos típicos utilizados en la obtención de Hidrógeno para aplicaciones de celdas combustibles y para ellos se han encontrado resultados relevantes.

### **1.10.2. Reactores de Lecho Fijo.**

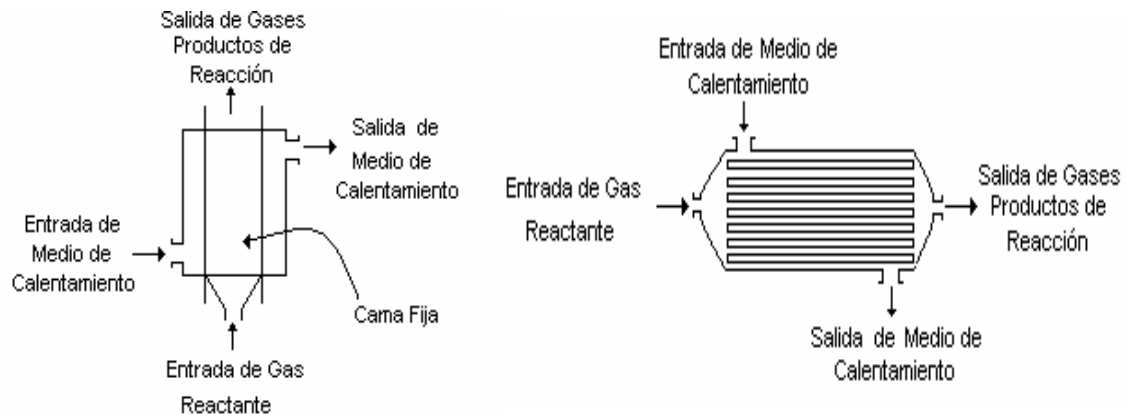
Los reactores de lecho fijo están relacionados con procesos catalíticos donde el producto del reactor es un fluido (*gas*), mientras que el sólido catalítico permanece dentro del mismo. A través de este lecho de pastillas catalíticas, fluyen los reactivos y productos gaseosos. (**Parisi, 2003**).

El reactor Flujo Pistón Ideal (*FPI*) es una de las aproximaciones más utilizadas en la industria de procesos. La simplificación consiste en suponer que en un reactor tubular los perfiles de las propiedades que describen al fluido (*velocidad, temperatura, presión y composición*) son planos perpendiculares a la dirección de avance del fluido (*axial*). En general, esta hipótesis es válida para regímenes turbulentos del fluido. (**Parisi, 2003**).

### 1.10.3. Bondades de los reactores de lecho fijo en los procesos reformativos.

- La circulación de gases a través del lecho se aproxima al comportamiento de flujo en pistón, por lo tanto si se quiere lograr una elevada eficacia en el contacto estos equipos serían la variante idónea.
- 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 y por un gran desprendimiento y absorción de calor. Por lo tanto en reacciones muy exotérmicas existe la posibilidad de formación de zonas o frentes calientes móviles que pueden perjudicar al catalizador.
- El uso de tamaños reducidos de catalizador provoca la formación de tapones y eleva las pérdidas de presión.
- Se obtienen rendimientos de Hidrógeno elevados.
- Es el modelo más difundido en estas aplicaciones con posibilidad de compactación y elevados valores de conversión para el H<sub>2</sub>, sobre catalizadores Cu-Ni-Alúmina. (**Arteaga, 2004**).

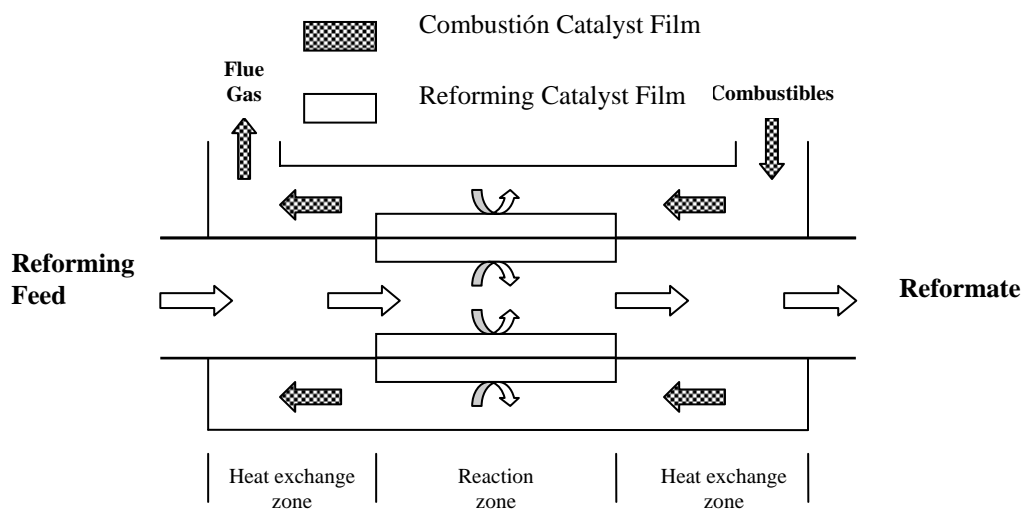
En la **Figura 1.9**. se muestran algunos modelos de Reactores Catalíticos de cama fija descritos por **Levenspiel, 1985**.



**Figura 1.9.** Esquemas de Reactores Catalíticos de Cama Fija.

**Fatsikostas, A.N. 2005**, refiere sobre el diseño de reactores de cama fija lo siguiente:

Debido a la gran endotermicidad del proceso de Reformación se necesitan grandes cantidades de energía calorífica. Los suministros de calor en los tubos que contienen el catalizador son ineficientes. Debido a las grandes resistencias a la transferencia de calor los diámetros de los tubos suelen ser relativamente grandes. El reactor tipo intercambiador de calor es con el propósito de mejorar la operación, pero el problema está en el área de transferencia entre la pared del tubo y el soporte del catalizador (*usualmente pellets*). Se han desarrollado varias configuraciones con el objetivo de integrar el calor en la pared del reactor como se muestra en la **Figura 1.10**.



**Figura 1.10.** Concepto de Integración Energética en la pared del Reactor.

El reactor consiste en un conjunto de tubos los cuales poseen en su interior una película delgada de catalizador. El catalizador para la combustión se deposita en la parte exterior del tubo, de esta manera la combustión es controlada más cerca de donde se demanda el calor, mientras que la transferencia es más eficiente en la pared del tubo. La posición relativa de las dos películas puede ser diseñada para proveer de esta forma mejor el calor en las áreas de grandes demandas (por ejemplo en la parte final de la zona de reformación) mientras que la cantidad relativa de los dos catalizadores también puede ser variada en dependencia de la aplicación. La película catalítica puede cubrir la longitud completa del tubo, como se muestra en la **Figura 1.10.**, la zona de intercambio de calor puede ser permitida como un precalentamiento en las corrientes entrantes y un

enfriamiento en las corrientes salientes. Esto puede resultar un diseño del sistema mucho más eficiente y compacto, minimizando la necesidad de complicar la integración energética entre los equipos. (*Fatsikostas, A.N. 2005*).

### **1.11. Diseño de Reactores.**

Para el diseño de un reactor que tiene como finalidad la industria de procesos químicos hay que tener en cuenta sin lugar a dudas todos los fenómenos que tienen lugar en dichos procesos de reacción tanto físicos como químicos. Existen varios métodos para el diseño de estos reactores entre los cuales tenemos:

#### **Diseño mediante escalado.**

Este procedimiento se basa fundamentalmente en leyes empíricas a partir de las cuales se llevan a cabo aproximaciones sucesivas hasta obtener las dimensiones del reactor industrial. El punto de partida no puede ser puramente teórico sino que debe pasar necesariamente por pruebas de laboratorio y/o planta piloto para obtener una población de datos que le de fiabilidad al proceso. Este método tiene como principal desventaja un gasto considerable de recursos y tiempo lo que va en contraste con las necesidades actuales. (*Arteaga, 2004*).

- **Principio de Similitud:**

Este principio involucra las relaciones entre sistemas de diferentes tamaños. En el caso de un reactor químico esta similitud se representa generalmente por grupos adimensionales, que caracterizan los fenómenos del proceso y que permanecen constantes durante el escalado. El significado físico de estos grupos es una relación de constantes de tiempo para los diferentes mecanismos involucrados. Por eso, mantener grupos adimensionales constantes significa que la importancia relativa de los mecanismos involucrados no cambia durante el escalado.

**La similitud química:** Para todas las reacciones químicas, las temperaturas o perfiles de temperatura-tiempo deben ser las mismas en las industrias grandes que en las pequeñas.



En sistemas homogéneos, los tiempos de reacción y las concentraciones iniciales deberán ser los mismos.

En sistemas heterogéneos, el producto del tiempo de reacción por el área de interfase de la unidad de volumen del reactor ha de ser el mismo para ambos.

- **Modelos y Mockups (escala demostrativa o modelo de tamaño real):** Han alcanzado gran desarrollo sobre todo en sistemas muy complejos tales como los que incluyen reactores heterogéneos y catalíticos.
- **Modelación Matemática:** Implica la representación de un sistema físico por una serie de ecuaciones, las cuales en una forma limitada pueden representar el sistema bajo estudio en dependencia del nivel de descripción que se decida tomar. El modelo matemático es la implementación ideal para el escalado de un proceso. *(Rodríguez, 2000).*

### **1.12. Simulación de Procesos Industriales.**

Según lo planteado por *(Parisi, 2003)*, las simulaciones de procesos industriales en particular, se basan en modelos matemáticos y datos tomados de experiencias previas. Suelen tener la forma de un código de computación y su comportamiento debe ser equivalente al proceso que se desea simular. Presenta las siguientes ventajas:

- Permite verificar la viabilidad y rendimiento de procesos que no existen aún.
- Permite ensayar los cambios que se deseen introducir en un proceso ya existente sin necesidad de realizar corridas de prueba en la planta industrial real. Esto ahorra tiempo de productividad y los ensayos en el simulador son de menor costo, pudiendo realizarse un gran número de pruebas.
- Las simulaciones permiten visualizar los perfiles de concentración de gases y de temperatura en el interior de todos los reactores. En general, estas variaciones son difíciles y muchas veces imposible de medir en plantas industriales.

- Es relativamente sencillo optimizar procesos con respecto a cualquier función objetivo. En general se pretende aumentar al máximo la productividad y/o disminuir el consumo energético del proceso que se simula.

### 1.13. Conclusiones Parciales.

- El Bioetanol es el mejor combustible desde el punto de vista medio ambiental para el proceso de reformación.
- La reformación con vapor es la mejor alternativa eficiente y económicamente para la producción de Hidrógeno a partir de Bioetanol.
- La utilización del catalizador de Níquel sobre Alúmina disminuye en gran proporción la necesidad de suministro de calor.
- La selectividad a Hidrógeno se ve muy favorecida a 500°C. Con el catalizador de Níquel sobre Alúmina, y a esta temperatura, se obtiene un 100 % de conversión de Bioetanol y además se elimina la presencia de sustancias diluyentes, lo cual favorece en gran medida la energética del proceso. Este catalizador tiene grandes posibilidades de producción a nivel nacional.
- Para llevar a cabo el proceso de reformación con vapor, la variante más prometedora es sin dudas el reactor de lecho fijo.
- El procedimiento de diseño y simulación por modelado mediante la utilización de *Software* permite describir de una forma rápida y exacta el funcionamiento de los intercambiadores de calor y del reactor de cama fija.

### **2.1. Descripción general del proceso de obtención de Hidrógeno a partir de Bioetanol.**

La mezcla Bioetanol – Agua primeramente se vaporiza en un vaporizador (V - 101) tipo intercambiador de calor de tubos y concha utilizando como agente de calentamiento los gases de combustión productos de la combustión de Metano en un Horno con ese propósito, de aquí los vapores alcohólicos salen a la temperatura de vaporización de esta mezcla que está sobre los 94.39°C. Luego se calienta en el intercambiador de calor de tubo y concha (E-102) para lo cual se utiliza como medio de calentamiento los gases de combustión antes referenciados **(Kafarov. V, 2003)**.

Posteriormente se pasa a la reformación, obteniendo gas de síntesis en el interior de los tubos de un reactor catalítico tipo intercambiador de calor de tubos y concha (R-100). Aquí ocurre la reacción de reformación y obtenemos como producto una mezcla gaseosa a 500 °C y 2 atm. El proceso se trabaja isotérmicamente para garantizar la efectividad del catalizador y la mayor conversión. La mezcla gaseosa obtenida está compuesta por *Hidrógeno, Agua, Dióxido y Monóxido de Carbono, Metano y Nitrógeno*. Esta reacción ocurre por la presencia de un catalizador en base de Níquel (Níquel - Alúmina). **(Arteaga, 2004), (Kafarov. V, 2003)**.

Los productos de reacción deben ser purificados, mediante procesos Shif de alta y baja temperatura a través de los cuales se lleva a cabo la conversión y limpieza del Monóxido de Carbono para que se puedan utilizar estos gases en la generación de electricidad mediante las celdas combustibles. **(Kafarov. V, 2003)**. En el **(Anexo V)** se muestra el diagrama completo del proceso de producción de Hidrógeno.

## 2.2. Cálculo de las diferentes corrientes involucradas.

### 2.2.1. Diseño del bloque generador. Parámetros fundamentales.

Primeramente partimos del cálculo de los aspectos relacionados con el bloque generador de la planta donde se procede a la generación de 200 KW de electricidad en un sistema de celdas combustibles con arreglo en paralelo. Para ello utilizamos las ecuaciones que se relacionan en el (**HandbookFC, 2002**).

#### Corriente en el módulo

$$I = \frac{P}{V} = \left( \frac{0.2MW}{0.7V} \right) * \left( \frac{10^6 W}{MW} \right) * \left( \frac{1VA}{W} \right) * \left( \frac{1KA}{1000A} \right) = 285.71KA \quad (ec.I)$$

#### Voltaje de Celda

$$V_{real} = \frac{\eta}{0.675} = 0.7V \quad (ec.II)$$

#### Número de Celdas Necesarias

$$N^{\circ} cells = \frac{V_{STACK}}{V_{CELL}} = \frac{110Volts}{0.7Volts/Celda} = 158Celdas \quad (ec.III)$$

**Donde:**  $I$  es la corriente en el módulo (KA),  $V_{real}$  es el voltaje real de la celda (V),  $P$  es la potencia del sistema (MW),  $N^{\circ} cells$  es el número de celdas arregladas en paralelo necesarias.

### 2.2.2. Cálculo de la mezcla de alimentación al calentador y vaporizador.

Para el cálculo de la masa de la mezcla de Etanol – Agua a alimentar utilizamos las siguientes ecuaciones propuestas por (**Comas, 2004**):

$$SH_2 = \frac{nH_2 producido}{[3(nE_{in} - nE_{out}) + (nA_{in} - nA_{out})]} \quad (ec.IV)$$

$$nE = \frac{nH_2 producido}{[(3 + (Rae * XAgua)) * SH_2]} \quad para \quad x_E = 1 \quad (ec.V)$$

$$nA = Rae * nE \quad (ec.VI)$$

$$mmez c = (nE + nA) * Mmez c \quad (ec.VII)$$

$$M_{mezcl} = \sum y_i * M_i$$

**Donde:**  $SH_2$  es la selectividad del catalizador a Hidrógeno,  $nH_2$  producido son los  $\frac{mol}{s}$  de  $H_2$  necesarios para la celda (en este caso asumimos que en el reformador sólo se obtiene el 85 % del necesario),  $n_{E in}$  y  $n_{E out}$  son los  $\frac{mol}{s}$  de Etanol a la entrada y a la salida respectivamente, (se trabaja con un 100 % de conversión de Etanol),  $R_{ae}$  es la relación de alimentación Agua – Bioetanol,  $M_{mezcl}$  es la masa molecular de la mezcla ( $\frac{g}{mol}$ ) y  $X_{Agua}$  es la conversión de agua.

### 2.2.3. Cálculo del Hidrógeno necesario en la celda (*HandbookFC, 2002*).

$$m(H_2)_{Req} = 0.0829 \frac{lbH_2}{h - KA} * I(KA) = 23.69 \frac{lbH_2}{h} \quad (ec.VIII)$$

$$m(H_2)_{Nec} = \frac{m(H_2)_{REQ}}{cuc} = \frac{23.69}{0.8} = 29.61 \frac{lbH_2}{h} \quad (ecIX)$$

$$n(H_2)_{Nec} = \frac{m(H_2)_{Nec}}{\rho_{H_2}} = \frac{29.61 \frac{lbH_2}{h}}{0.0044 \frac{lb}{mol} * 3600 \frac{s}{h}} = 1.87 \frac{molH_2}{s} \quad (ec.X)$$

**Donde:**  $m(H_2)_{REQ}$  es la cantidad de Hidrógeno requerido en la celda ( $\frac{lbH_2}{h}$ ),  $m(H_2)_{NEC}$  es la cantidad de Hidrógeno necesario teniendo en cuenta el factor de conversión del combustible ( $cuc$ ) en ( $\frac{lbH_2}{h}$ ),  $n(H_2)_{NEC}$  son los  $\frac{mol}{s}$  de Hidrógeno necesarios y  $\rho_{H_2}$  es la densidad del Hidrógeno ( $\frac{lb}{mol}$ ).

### 2.3. Metodología para el Diseño del Calentador.

Para el diseño del calentador nos auxiliamos del Software Profesional *PSI*, en el cual se implementaron las diferentes ecuaciones de diseño y de balances de masa y energía del método convencional de cálculo de (**Kern, 1999**) con el fin de poder realizar diferentes corridas.

Para el cálculo del calor necesario a suministrar a la mezcla de bioetanol – agua partimos de la siguiente ecuación propuesta por **(Kern, 1999)**:

$$Q_c = m_{mezcla} * C_p * \Delta T \quad (ec.XI)$$

**Donde:**  $Q_c$  es la cantidad de Calor que necesita la mezcla de alimentación ( $KJ/h$ ),  $m_{mezcla}$  es la masa de la mezcla de Bioetanol – Agua ( $Kg/h$ ),  $C_p$  es la capacidad calorífica a presión constante ( $KJ/Kg^{\circ}C$ ) y  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura que experimenta la mezcla de Bioetanol – Agua ( $^{\circ}C$ ).

### 2.3.1. Capacidad Calorífica de la mezcla.

Para el cálculo de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) de la mezcla se obtuvo con la ayuda del *Microsoft Excel* un modelo con un coeficiente de correlación de 1, a partir de los datos experimentales ofrecidos por **(Garcell, 1988)**, que se muestra a continuación:

$$C_p = 2 * 10^{-5} T_{med} + 0.0021 \quad (ec.XII)$$

**Donde:**  $C_p$  es la Capacidad Calorífica de la mezcla ( $KJ/Kg^{2o}C$ ),  $T_{med}$  es la temperatura media de la mezcla Bioetanol – Agua ( $^{\circ}C$ ).

Para el diseño del calentador se parte de la ecuación de diseño como lo sugiere **(Kern, 1999)**:

$$Q_c = UD * A * \Delta T_{verd} \quad (ec.XIII)$$

$$\Delta T_{verd} = Ft * MLDT \quad (ecXIV)$$

**Donde:**  $UD$  es el coeficiente de diseño sucio ( $KJ/hm^{2o}C$ ),  $A$  es el área de transferencia de calor ( $m^2$ ) y  $\Delta T_{verd}$  es la diferencia de temperatura verdadera ( $^{\circ}C$ ),  $Ft$  es el factor de corrección de la temperatura y  $MLDT$  es la media logarítmica de la diferencia de temperatura ( $^{\circ}C$ ).

Para el cálculo de  $UD$  utilizamos la siguiente ecuación propuesta por **(Perry, 1999)**:

$$UD = \frac{1}{\frac{1}{ha} + Rdo + \frac{x * Ao}{Kx * Aml} + \frac{1}{hi} + Rdi * \frac{Ao}{Ai}} \quad (ec.XV)$$

$$Kx = -0.0153 * T_1 + 45.678 \quad (ec.XVI)$$

**Donde:**  $Ao$  y  $Ai$  son las áreas de tubos exterior e interior respectivamente ( $m^2$ ),  $Aml$  es el área media logarítmica,  $Rdo$  y  $Rdi$  son los coeficientes de obstrucción exterior e interior respectivamente ( $m^{2o} C/W$ ),  $x$  es el espesor de los tubos ( $m$ ),  $ha$  y  $hi$  son los coeficientes peliculares de transferencia de calor combinado de convección y radiación exterior e interior respectivamente ( $W/m^{2o} C$ ) y  $Kx$  es la conductividad térmica del material (para ella se obtuvo un modelo a partir de datos experimentales ofrecidos por **(Garcell, 1988)** mediante el *Microsoft Excel* con un coeficiente de correlación de 0.9758).

### 2.3.2. Cálculo del coeficiente pelicular interior ( $hi$ ).

Para el cálculo del coeficiente pelicular interior ( $hi$ ) se utiliza el criterio del número de Nusselt:

$$hi = \frac{Nu * di}{K} \quad (ec.XVII) \quad (Garcell,1988)$$

$$Nu = 0.40 * Re^{0.6} * Pr^{0.36} + \left( \frac{Pr * f}{Pr * p} \right)^{0.25} \quad (ec.XVIII) \quad Para \quad gases \quad \frac{Pr * f}{Pr * p} = 1$$

$$K = ye * Ke + ya * Ka$$

$$Ke = 8.3225 * 10^{-2} \frac{\sqrt{Tmed/M}}{\tau^2 * \Omega} \left[ \frac{4}{15} \left( \frac{Cv * \mu}{R} \right) + \frac{3}{5} \right] \quad (ec.IXX) \quad (Garcell,1988)$$

$$Ka = 0.0001 * Tmed - 0.0232 \quad (ec.XX)$$

$$\mu = 3 * 10^{-8} * Tmed + 8 * 10^{-6} \quad (ec.XXI)$$

**Donde:**  $K$  es la conductividad térmica de la mezcla ( $W/m^o C$ ),  $Ke$  y  $Ka$  son las conductividades térmicas del etanol y el agua respectivamente ( $W/m^o C$ ), obtenidas de ([www.fuelcellknowledge.org/Transport Data](http://www.fuelcellknowledge.org/TransportData)),  $Re$  y  $Pr$  son los números de



Reynold y Prandtl respectivamente,  $M$  es la masa molecular del fluido ( $\frac{g}{mol}$ ),  $\tau$  es el diámetro de colisión ( $A^\circ$ ),  $\Omega$  es el factor de corrección de la desviación respecto al comportamiento de la esfera rígida (*adimensional*),  $C_v$  es la capacidad calorífica a volumen constante ( $\frac{J}{Kg^\circ K}$ ),  $\mu$  es la viscosidad del fluido ( $Pa\cdot s$ ) y  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 \frac{J}{Kmol^\circ K}$ ).

### 2.3.3. Cálculo del coeficiente pelicular exterior ( $ha$ ).

Para el cálculo del coeficiente pelicular combinado de convección y radiación ( $ha$ ) seguimos el siguiente procedimiento propuesto por (**Perry, 1999**):

$$ha = \frac{Q_{cr}}{A_1 * T_c} \quad (ec.XXII)$$

$$Q_{cr} = GS_1 * \tau * (T_g^4 - T_1^4) \quad (ec.XXIII)$$

$$GS_1 = GS + \frac{h_1 * A_1}{4 * \tau * T_c^3} \quad (ec.XXIV)$$

$$GS = \left( \frac{ae}{\frac{ae}{E_{ge}} + \frac{1}{E_1} - 1} \right) * A_1 \quad (ec.XXV)$$

$$A_1 = 3.14 * d_o * L$$

$$ae = \frac{(E_g * Lm)^2}{(2 * E_g * Lm) - (E_g * Lm)} \quad (ec.XXVI)$$

$$E_{ge} = \frac{E_g - \alpha \left( \frac{T_1^4}{T_g^4} \right)}{1 - \left( \frac{T_1}{T_g} \right)^4} \quad (ec.XXVII)$$

$$A = \frac{Q_c}{UD * \Delta T_{verd}} \quad (ec.XXVIII)$$

$$N_{tc} = A / A_1 \quad (ec.XXIX)$$

**Donde:**  $Q_{cr}$  es el calor transferido por convección y radiación,  $A_1$  es el área receptora por tubo ( $m^2$ ),  $T_c$  es la temperatura media entre la superficie emisora y receptora ( $^{\circ}K$ ),  $GS_1$  es el área de transferencia por convección y radiación,  $\tau$  es la constante de Stefan – Boltzman ( $5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$ ),  $E_1$  es la emisividad del material,  $E_g$  es la emisividad del gas,  $\alpha$  es la absorbancia,  $Lm$  es la longitud de la superficie emisora ( $m$ ),  $h_1$  es el coeficiente pelicular del material ( $\frac{W}{m^2 \cdot ^{\circ}C}$ ).

### 2.3.4. Otros parámetros generales de diseño.

Luego se procede al cálculo de otros aspectos de diseño generales para calentadores:

$$dc = m * Ntc + n \quad (ec.XXX)$$

$$m = -260.37 * do^3 + 23.56 * do^2 - 0.6115 * do + 0.0065 \quad (ec.XXXI)$$

$$n = -7485.6 * do^3 + 659.68 * do^2 - 11.982 * do + 0.1924 \quad (ec.XXXII)$$

$$Esp = 18063 * do^3 - 1484.3 * do^2 + 40.147 * do - 0.3264 \quad (ec.XXXIII)$$

$$B = \frac{L}{dc} \quad (ec.XXXIV)$$

$$Lc = L + dc \quad (ec.XXXV)$$

**Donde:**  $dc$  es el diámetro interior de la concha ( $m$ ),  $m$  y  $n$  son parámetros encontrados a partir de modelos desarrollados tomando como base los datos reportados en la **Tabla 9** del (**Kern, 1999**). Los modelos encontrados resultaron ser de tercer orden, al igual que el desarrollado para el  $Esp$  que es el espaciado entre los tubos ( $m$ ),  $B$  es el número de deflectores necesarios para evitar el pandeo de los tubos y  $Lc$  es la longitud ( $m$ ) de la concha incluyendo los cabezales ( $m$ ).

Estos modelos son válidos para diferentes rangos, en el caso del diámetro exterior de los tubos entre 0.019 y 0.038 m y el espaciado entre 0.024 y 0.048 m. Aunque se pueden hacer ligeras extrapolaciones sin cometer errores considerables.

Los modelos para el cálculo de  $m$  y  $n$  tienen un coeficiente de correlación de 1 y el modelo del espaciado de 0.9967, lo cual nos muestra la efectividad de los mismos.

Según lo referido por **(Peter's, 2003)** cuando estamos en presencia de reactores de este tipo donde existe catalizador en los tubos no se recomienda trabajar con diámetros pequeños, para de esta forma evitar los efectos de pared.

Es por esto que ante la ausencia de datos de diseño para grandes diámetros se hizo, para el caso del reactor que presenta una dilución del gas de alimentación de 80 % de Nitrógeno, un diseño de forma manual tal y como se hace en los intercambiadores de calor representando el número de tubos en, los diferentes cuadrantes que forman el reactor. De esta forma se pudo dar un diseño completo del reactor con diámetros interiores de tubos hasta 0.1 m.

Se encontraron modelos para la determinación del diámetro de la concha y el espaciado entre tubos con los diámetros grandes (*mayores de 0.05 m*) que son los mostrados a continuación. Ambos modelos son de tercer orden y presentan un coeficiente de correlación de 1. Son válidos en el rango de  $0.0633 \leq d_o \leq 0.1033$  m.

$$dc = -0.0063 * Ntc^3 + 0.226 * Ntc^2 - 2.7057 * Ntc + 11.302 \quad (ec.XXXVI)$$

$$Esp = 1666.7 * do^3 - 416.5 * do^2 + 35.528 * do - 0.9228 \quad (ec.XXXVII)$$

## **2.4. Metodología para el Diseño del Vaporizador.**

Para el diseño del vaporizador se procede de una forma similar al calentador y se utiliza la ecuación (XI), (XIII) y la (XV), debido a que la vaporización también se llevará a cabo en un vaporizador tipo intercambiador de calor de tubos y concha.

El coeficiente combinado de convección y radiación se mantiene de la forma explicada con anterioridad, mientras que el coeficiente interior tiene una particularidad en este caso y es un coeficiente pelicular de ebullición propuesto por **(Perry, 1999)**, como sigue:

$$hi = c * P_{cm}^{0.69} * F^{0.7} \left[ 1.8 * \left( \frac{P}{P_{cm}} \right)^{0.17} + 4 * \left( \frac{P}{P_{cm}} \right)^{1.2} + 10 * \left( \frac{P}{P_{cm}} \right)^{10} \right] \quad (ec.XXXVIII)$$

$$F = P_{cm} * c_1 * \left( \frac{P}{P_{cm}} \right)^{0.35} * \left( 1 - \frac{P}{P_{cm}} \right)^{0.9} \quad (ec.XXXIX)$$

$$P_{cm} = \sum yi * P_{ci} \quad (ec.XL)$$

**Donde:**  $c$  y  $c_1$  son constantes ( $3.75 \cdot 10^{-5}$  y  $0.368$ ) respectivamente,  $P_{cm}$  es la presión crítica de la mezcla (*atm*),  $P$  es la presión del sistema (*atm*) y  $F$  es el flujo máximo de calor.

## 2.5. Metodología para el Diseño del Reformador.

El procedimiento utilizado se corresponde con lo planteado en el **Capítulo I** para el diseño de reactores de lecho fijo tipo flujo pistón y la modelación matemática de los mismos (para el estado estacionario). Todas las ecuaciones fueron implementadas sobre el software profesional *PSI*, para llevar a cabo el dimensionamiento por medio de simulación computacional. Se toma como fenómeno controlante para el dimensionamiento la transferencia de calor, por lo que el método empleado representa una analogía entre el reactor y un intercambiador de tubos y concha, donde la mezcla reaccionante fluye por el interior de los tubos y los gases productos de la combustión del metano son utilizados como medio de calentamiento por la parte de la concha. Los principios utilizados están en completa concordancia con lo representado en (**Peter's, 2003 Cap.13**), aunque el método empleado en el presente proyecto es aun más robusto puesto que utiliza una cinética promedio a lo largo del reactor.

El diseño se efectúa para la capacidad de generación de electricidad establecida en el sub-epígrafe 2.2.1.

### 2.5.1. Cálculo de la mezcla de alimentación al Reformador.

La cantidad de Etanol y Agua necesarios en el proceso se determinan a partir de las ecuaciones (IV) y (V) referidas con anterioridad. Por otra parte el flujo total de alimentación al reformador está en dependencia del factor de dilución (*cdg*) que se utilice, debido a que este determina la cantidad de Nitrógeno alimentado a fin de minimizar los efectos térmicos en el reactor.

$$n_{alim} = nE + nA + nN \quad (ec.XLI)$$

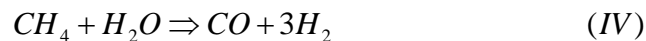
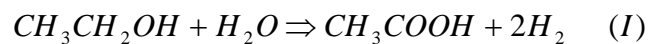
$$n_{N_2} = cdg * n_{AE} \quad (ec.XLII)$$

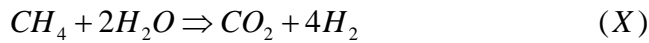
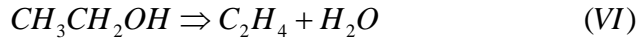
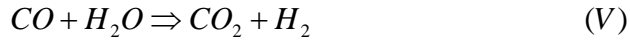
**Donde:**  $n_{alim}$  y  $n_{N_2}$  son los moles totales alimentados y de Nitrógeno respectivamente ( $mol/s$ ), y  $n_{AE}$  son los ( $mol/s$ ) de Etanol - Agua.

### 2.6. Cálculo del calor de reacción involucrado en el proceso de reformación.

El proceso reformativo analizado esta definido por la utilización de un reactor de cama fija, cargado con un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con las características definidas por (**Laborde, 2004**), el mismo se encuentra operando a 500 °C y 2 atm de presión, con flujo en contracorriente entre los fluidos reaccionante y de intercambio. Dicho proceso está dado por un mecanismo complejo de reacciones en serie, en paralelo y en serie-paralelo (**Comas, 2004 y Arteaga, 2005**), el se representa a continuación.

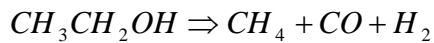
#### Mecanismo de Reacción Propuesto:



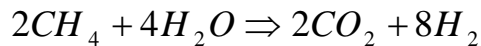


Para el cálculo del calor presente en este proceso utilizamos las ecuaciones globales las cuales requieren de evoluciones energéticas de mayor cuantía. A continuación se definen las reacciones consideradas:

Si se procede a combinar las reacciones (II) y (III) se obtiene la primera reacción global energéticamente importante:



Por otra parte al combinar las reacciones (IV), (V) y (X), obtenemos la segunda reacción global que es:



$$Q_{nec} = \frac{nE * mc}{Q_{ea}} * (\Delta H_{v1} * R_1 + \Delta H_{v2} * R_2 * 0.25) * 3.6 * 4.18675 \quad (ec.XLIII)$$

$$m_c = cita * Q_{ea} * 60 \quad (Kg) \quad (ec.XLIV)$$

**Donde:**  $Q_{nec}$  es el calor que necesitan las reacciones ( $\frac{Kj}{h}$ ),  $m_c$  es la masa de catalizador necesaria (Kg),  $n_E$  son los moles de Etanol que reaccionan ( $\frac{mol}{s}$ ),  $Q_{ea}$  es el flujo volumétrico de la mezcla Etanol – Agua ( $\frac{m^3}{s}$ ),  $\Delta H_{v1}$  y  $\Delta H_{v2}$  son

las entalpías de reacción de las ecuaciones globales *I* y *II* respectivamente ( $Kcal/mol$ ),  $R_i$ , son las velocidades de reacción experimentales obtenidas de **(Comas, 2004)** y  $\Delta H_i$ , son las entalpías de reacción determinadas según la metodología representada en **(Glasstone, 1979)** y **(Mondeja, 1989)**.

Después de cuantificar el calor que se consume en el proceso se procede a realizar el diseño del reactor partiendo de las ecuaciones fundamentales de diseño destacadas en los sub-epígrafes 2.3.1-2.3.4.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor (*UD*) se procedió de forma similar a lo planteado para el caso del intercambiador de calor, con la particularidad de que en este caso el coeficiente pelicular interior (*hi*) se utilizó una conductividad térmica efectiva que incluye las propiedades promedios del fluido, el catalizador y del relleno de vidrio como lo sugiere **(Senn, S.M. 2004)**.

$$K_{ef} = \frac{1}{\frac{1-\varepsilon}{3K_s} + \frac{\varepsilon}{2K_s + K_f}} - 2K_s \quad (ec.XLV)$$

**Donde:**  $K_{ef}$  es la conductividad térmica efectiva ( $W/m^{\circ}K$ ),  $\varepsilon$  es la porosidad de la cama,  $K_s$  es la conductividad térmica del catalizador y el relleno ( $W/m^{\circ}K$ ),  $K_f$  es la conductividad térmica media del fluido ( $W/m^{\circ}K$ ).

## 2.7. Cálculo de las propiedades promedios.

Para el cálculo de las propiedades promedios se utilizaron las siguientes ecuaciones propuestas por **(Perry, 1999)**:

$$C_{pmez} = \sum_{i=1}^n x_i * C_{pi} \quad (ecXLVI)$$

$$\mu_{mez} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i * \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j * \Phi_{ij}} \quad (ec.XLVII)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{1 + \left[ \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\sqrt{8} \left[ 1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{1/2}} \quad (\text{ec.XLVIII})$$

$$K_{mez} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i * K_i}{\sum_{j=1}^n x_j * A_{ij}} \quad (\text{ec.XLIX})$$

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[ \frac{\mu_i}{\mu_j} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \left( \frac{T_{med} + S_i}{T_{med} + S_j} \right) \right]^{1/2} \right\}^2 \left( \frac{T_{med} + S_{ij}}{T_{med} + S_i} \right) \quad (\text{ec.L})$$

$$S_i, j = 1.5 * T_{bi, j} \quad (\text{ec.LI})$$

$$S_{ij} = S_{ji} = C * (S_i * S_j)^{1/2} \quad (\text{ec.LII})$$

**Donde:**  $Cp_{mez}$  y  $Cp_i$  es la capacidad calorífica de la mezcla y del componente  $i$  respectivamente ( $\frac{KJ}{Kg \cdot ^\circ C}$ ),  $x_{i,j}$  es la fracción mol del componente  $i$  o  $j$  en la mezcla,  $\mu_{mez}$  y  $\mu_{i,j}$  es la viscosidad de la mezcla y de los componentes puros  $i$  o  $j$  respectivamente ( $Pa \cdot s$ ),  $\Phi_{ij}$  y  $A_{ij}$  son números adimensionales,  $M_{i,j}$  es la masa molecular del componente  $i$  o  $j$  ( $\frac{g}{mol}$ ),  $K_{mez}$  y  $K_i$  son las conductividades térmicas de la mezcla y del componente puro  $i$  respectivamente ( $\frac{W}{m \cdot ^\circ K}$ ),  $T_{bi,j}$  es la temperatura de ebullición normal del componente  $i$  o  $j$  respectivamente ( $^\circ K$ ),  $C$  es un factor establecido por el autor con valor de 1.

Para el cálculo de las propiedades de los componentes puros se utilizaron los siguientes modelos encontrados con la ayuda del *Microsoft Excel* a partir de los datos reportados en ([www.fuelcellknowledge.org/TransportData](http://www.fuelcellknowledge.org/TransportData)). En el caso del Etanol se hizo por el Nomograma mostrado en la **Figura 9.32** del (**Perry, 1999**).



Para la viscosidad  $\mu(Pa - s)$  y  $T(^{\circ}K)$  :

**Tabla 2.1.** Modelos encontrados para el cálculo de la viscosidad de los componentes puros.

<b>Componente</b>	<b>Modelo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<i>Etanol</i>	$\mu = 3 * 10^{-8} * T_{med} + 8 * 10^{-6}$	0.9998
<i>Dióxido de Carbono</i>	$\mu = 4 * 10^{-8} * T_{med} + 2 * 10^{-6}$	0.9986
<i>Hidrógeno</i>	$\mu = 2 * 10^{-8} * T_{med} + 4 * 10^{-6}$	0.9989
<i>Metano</i>	$\mu = 3 * 10^{-8} * T_{med} + 3 * 10^{-6}$	0.9977
<i>Agua</i>	$\mu = 4 * 10^{-8} * T_{med} - 2 * 10^{-6}$	0.9941
<i>Monóxido de Carbono</i>	$\mu = 3 * 10^{-8} * T_{med} + 8 * 10^{-6}$	0.9970
<i>Nitrógeno</i>	$\mu = 4 * 10^{-8} * T_{med} + 6 * 10^{-6}$	0.9965

Para la Capacidad Calorífica del Etanol se encontró el siguiente modelo con un coeficiente de correlación de 1:

$$C_p = 2 * 10^{-5} * T_{med} + 0.0021 \quad (ec.LIII)$$

**Donde:**  $C_p$  ( $\frac{KJ}{Kg^{\circ}C}$ ) y  $T$  ( $^{\circ}C$ )

Todos estos modelos fueron evaluados en las condiciones extremas e intermedias y arrojaron resultados satisfactorios. En cada caso se obtuvieron coeficientes de correlación por encima de 0.996, lo cual nos muestra y corrobora la veracidad y efectividad de los mismos en el rango que estamos trabajando.

Para la capacidad calorífica de los demás componentes se utilizó la fórmula general a partir de las constantes reportadas por:

[www.prode.com/usersmanual/ProdeThermophysicalPropertiesGenerator](http://www.prode.com/usersmanual/ProdeThermophysicalPropertiesGenerator)

**Tabla 2.2.** Constantes utilizadas para el cálculo de la capacidad calorífica de los componentes puros.

$$C_p = \alpha + \beta * T_{med} + \gamma * T_{med}^2 \quad (ec.LIV)$$

<b>Componente</b>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>Dióxido de Carbono</i>	4.728	$1.75 * 10^{-2}$	$-1.34 * 10^{-5}$
<i>Hidrógeno</i>	6.483	$2.22 * 10^{-3}$	$-3.30 * 10^{-6}$
<i>Metano</i>	4.598	$1.25 * 10^{-2}$	$2.86 * 10^{-6}$
<i>Agua</i>	7.701	$4.60 * 10^{-4}$	$2.52 * 10^{-6}$
<i>Monóxido de Carbono</i>	7.373	$-3.07 * 10^{-3}$	$6.66 * 10^{-6}$
<i>Nitrógeno</i>	7.440	$-3.24 * 10^{-3}$	$6.40 * 10^{-6}$

**Tabla 2.3.** Modelos encontrados para el cálculo de la Conductividad Térmica de los componentes puros.

Para la conductividad Térmica  $K$  ( $W/m^{\circ}K$ ) y  $T(^{\circ}K)$ .

<b>Componente</b>	<b>Modelo</b>	$R^2$
<i>Dióxido de Carbono</i>	$K = 7 * 10^{-5} * T_{med} + 0.0075$	0.9971
<i>Hidrógeno</i>	$K = 0.0004 * T_{med} + 0.0536$	0.9931
<i>Metano</i>	$K = 0.0002 * T_{med} - 0.0094$	0.9850
<i>Agua</i>	$K = 0.0001 * T_{med} - 0.0232$	0.9961
<i>Monóxido de Carbono</i>	$K = 7 * 10^{-7} * T_{med}$	0.9800
<i>Nitrógeno</i>	$K = 6 * 10^{-5} * T_{med} + 0.0074$	0.9915

Para la conductividad del Etanol se procede de la misma forma explicada con anterioridad en la ecuación (IXX) en el diseño del calentador a partir de los datos ofrecidos por (**Garcell, 1988**).

## 2.8. Cálculo de la cantidad de gases de combustión necesarios para cada uno de los equipos.

En todos los equipos mencionados con anterioridad se necesita un agente de calentamiento que van a ser los gases de combustión productos de la combustión del Metano en un horno con un 15 % en exceso de Oxígeno. Para el cálculo de los mismos se hicieron balances de energía teniendo en cuenta el calor involucrado en cada proceso.

$$Q_{ci} = m_{gi} * C_{pgi} * \Delta T_{gi} \text{ (ec.LV)}$$

$$m_{gi} = \frac{Q_{ci}}{C_{pg} * \Delta T_g} \quad \text{(ec.LVI)}$$

$$C_{pg} = \sum Y_i * C_{pi} \quad \text{(ec.LVII)}$$

$$C_{pi} = \alpha + \beta * T + \gamma * T^2 \text{ (ec.LVIII)}$$

**Donde:**  $m_{gi}$  es la masa de gases de combustión necesarios en el equipo (i) ( $\text{Kg}/\text{h}$ ),  $Q_{ci}$  es la cantidad de calor necesaria en cada caso ( $\text{KJ}/\text{h}$ ),  $C_{pg}$  es la capacidad calorífica de la mezcla gaseosa ( $\text{KJ}/\text{Kg}^\circ\text{C}$ ) y  $\Delta T_{gi}$  es la variación de temperatura de los gases ( $^\circ\text{C}$ ), y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son constantes para estimar la capacidad calorífica de las sustancias puras mostradas en la **Tabla 2.2.** ([www.prode.com/usersmanual/ProdeThermophysicalPropertiesGenerator](http://www.prode.com/usersmanual/ProdeThermophysicalPropertiesGenerator))

## 2.9. Simulación y diseño de los equipos.

A continuación pretendemos desarrollar varios programas capaces de describir el comportamiento de los diferentes equipos, mediante las ecuaciones desarrolladas anteriormente. El Software que se utilizará será capaz de simular la operación y diseñar tecnológicamente cada equipo, así como describir el comportamiento de los mismos.

### 2.9.1. Condiciones para la simulación del vaporizador.

Para la simulación del vaporizador partimos de que contamos con una mezcla de Etanol – Agua con una relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ o l}}$  de 3.3 a temperatura ambiente (30°C), la cual es necesario llevar hasta la temperatura de saturación de la mezcla, que es de 94.39 °C. Contamos como agente portador de energía calorífica con gases productos de la combustión de Metano que tiene lugar en un Horno desarrollado para este fin.

Para esta vaporización se utiliza un vaporizador tipo intercambiador de calor de tubos y concha, en el cual fluye la mezcla de Bioetanol - Agua por el interior de los tubos, mientras que por la concha fluyen los gases productos de la combustión del Metano.

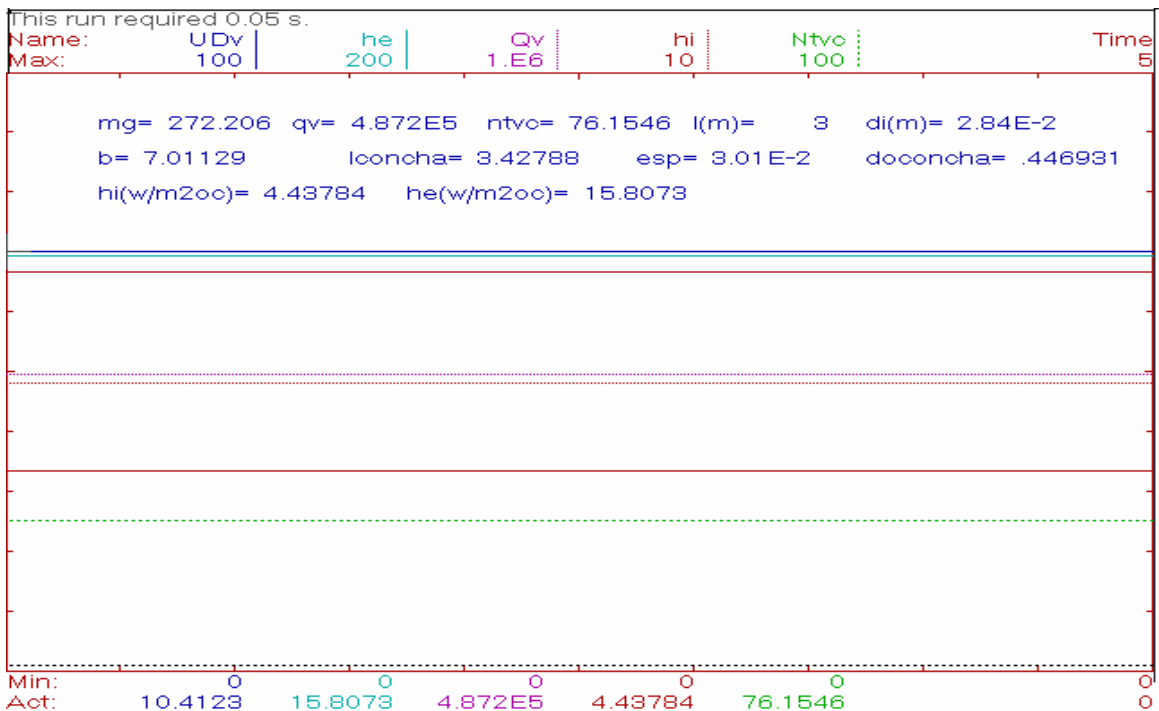
### 2.9.2. Resultados del diseño del vaporizador por simulación:

Los resultados obtenidos por la simulación son los mostrados en la siguiente *Tabla*:

**Tabla2.4.**Resultados del diseño del vaporizador por Simulación.

<b>Parámetro</b>	<b>Resultado</b>	<b>UM</b>
Longitud de los tubos	3	m
Diámetro interior de los tubos	0.028	m
Diámetro exterior de los tubos	0.032	m
Número de tubos	77	-
Área de transferencia de calor	68.33	m <sup>2</sup>
Coefficiente sucio de diseño	10.4123	$\frac{KJ}{hm^2}$
Coefficiente pelicular interior	4.44	$\frac{W}{m^2oC}$

Coeficiente pelicular exterior	15.81	$W/m^2 \cdot C$
Longitud de la concha	3.43	m
Diámetro interior de la concha	0.43	m
Diámetro exterior de la concha	0.45	m
Número de deflectores	8	-
Espaciado entre los tubos	$3.01 \cdot 10^{-2}$ m	m



**Figura 2.1.** Corrida Obtenida mediante el PSI en el diseño del Vaporizador.

En cuanto a los gases de combustión se determinó con la ayuda de los balances referidos con anterioridad que los mismos entran al vaporizador a  $900^{\circ}C$  y salen a  $215.23^{\circ}C$  y es necesaria una cantidad de  $272.21 \frac{Kg}{h}$  y tienen la composición mostrada en la **Tabla 2.5**.

**Tabla2.5.** Composición media de los gases de Combustión.

<b>Componente</b>	<b>Fracción mol</b>
Dióxido de Carbono	$1.23 \cdot 10^{-2}$
Agua	0.849
Oxígeno	$5.32 \cdot 10^{-3}$
Nitrógeno	0.133

Se determinó además el calor removido en este proceso que resultó ser  $4.87 \cdot 10^5 \text{ KJ/h}$ .

### **2.9.3. Condiciones para la simulación del Calentador.**

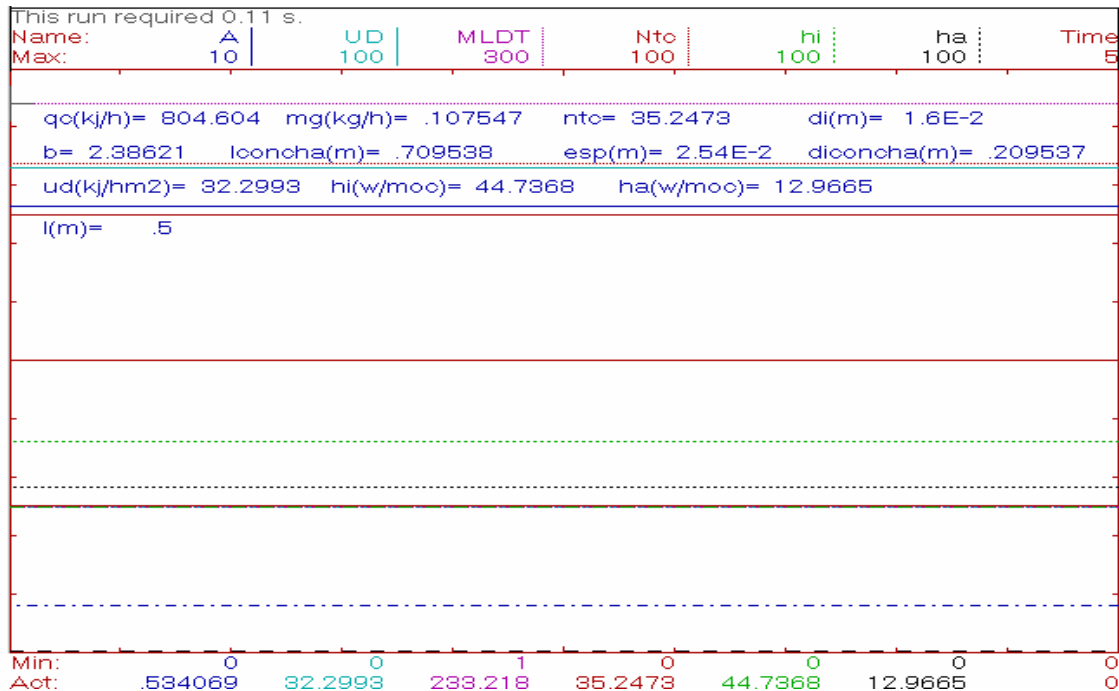
Para el diseño del calentador tenemos la misma mezcla que se vaporizó anteriormente con las mismas características en cuanto a composición de Bioetanol -Agua, sólo que ahora es necesario calentarla hasta  $500^\circ\text{C}$  que es la temperatura a la que posteriormente ocurrirá la reacción en el reformador.

Se utilizará el tradicional intercambiador de calor de tubos y concha de acero, debido a su efectividad en este proceso. La disposición de los fluidos será igual que en vaporizador, Bioetanol – Agua en el interior de los tubos y gases productos de la combustión del Metano por la concha.

## 2.9.4. Resultados del diseño del calentador por simulación:

**Tabla2.6.** Resultados del diseño del calentador por Simulación.

<b>Parámetro</b>	<b>Resultado</b>	<b>UM</b>
Longitud de los tubos	0.5	m
Diámetro interior de los tubos	0.016	m
Diámetro exterior de los tubos	0.019	m
Número de tubos	36	-
Área de transferencia de calor	0.534	m <sup>2</sup>
Coefficiente sucio de diseño	32.3	$KJ/hm^2$
Coefficiente pelicular interior	44.74	$W/m^2oC$
Coefficiente pelicular exterior	12.97	$W/m^2oC$
Longitud de la concha	0.71	m
Diámetro interior de la concha	0.21	m
Diámetro exterior de la concha	0.23	m
Número de deflectores	3	-
Espaciado entre los tubos	$2.54*10^{-2}$	m



**Figura 2.2.** Corrida Obtenida mediante el *PSI* en el diseño del Calentador.

En cuanto a los gases de combustión agentes de calentamiento tenemos que los mismos entran al calentador a 900°C y salen a 215.23°C y es necesaria una cantidad de  $0.11 \frac{Kg}{h}$  y tienen la misma composición mencionada con anterioridad.

El calor removido en este proceso resultó ser de  $804.60 \frac{KJ}{h}$ .

### 2.9.5. Condiciones para la simulación del Reformador.

Para la simulación del reformador primeramente se calcularon los aspectos relacionados con la celda combustible, para de esta forma obtener la cantidad de Etanol - Agua necesario en el proceso que resultó ser de  $8.76 \cdot 10^{-2} \frac{m^3}{s}$ . Luego se procedió al cálculo de los gases de síntesis obtenidos mediante el cálculo de las selectividades de los diferentes compuestos, partiendo de los resultados



obtenidos por **(Comas, 2004)** en el cual se utiliza una relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$  de 3.3.

Según los datos reportados por **(Comas, 2004)** obtuvo un conjunto de modelos que calculan con mucha efectividad la selectividad de los diferentes compuestos en función de la relación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$ .

**Tabla 2.7.** Modelos encontrados para el cálculo de la Selectividad de los diferentes componentes.

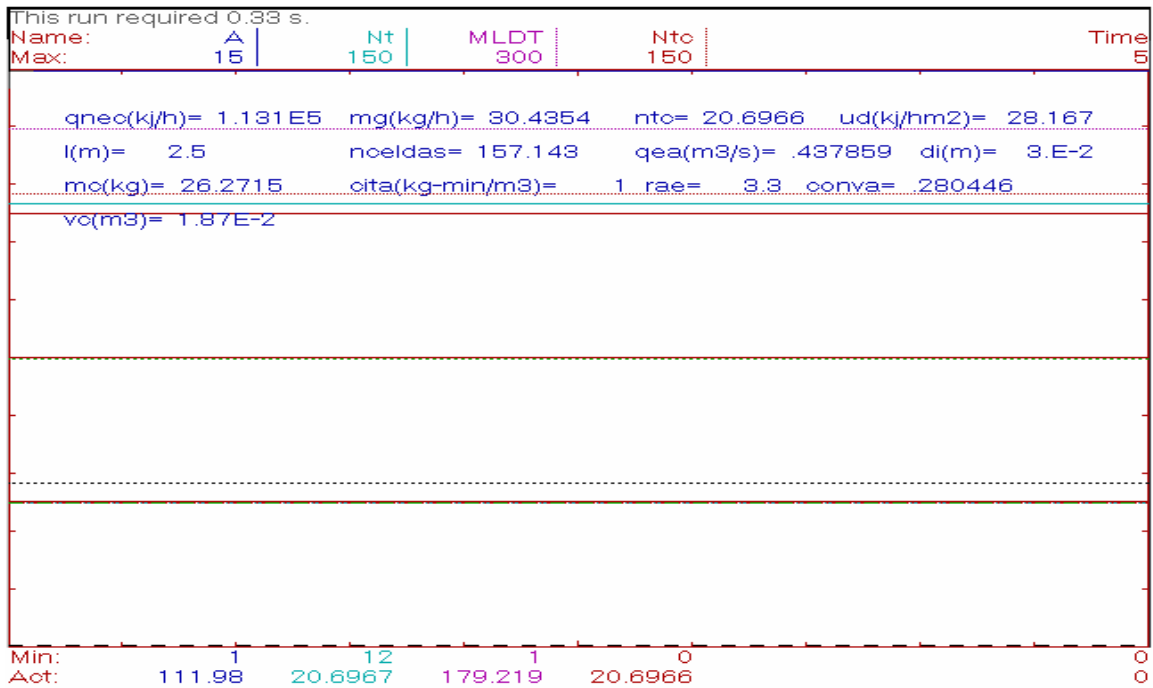
<b>Componente</b>	<b>Modelo</b>
<b>Hidrógeno</b>	$SH = 0.492106 + 0.056962 * Rae - 0.01946 * Rae^2 + 0.004326 * Rae^3$ <p style="text-align: right;">(Para <math>1 &lt; Rae \leq 5</math>)</p> $SH = 0.004032 + 0.155484 * Rae$ <p style="text-align: right;">(Para <math>5 &lt; Rae &lt; 6</math>)</p>
<b>Dióxido de Carbono</b>	$SD = 0.24052 + 0.078489 * Rae - 0.00605 * Rae^2 - 0.00017 * Rae^3$ <p style="text-align: right;">(Para todo el rango)</p>
<b>Monóxido de Carbono</b>	$SM = 0.033058 + 0.084569 * Rae - 0.01899 * Rae^2 + 0.00136 * Rae^3$ <p style="text-align: right;">(Para todo el rango)</p>
<b>Metano</b>	$SME = 0.224691 + 0.055401 * Rae - 0.01229 * Rae^2 + 0.000761 * Rae^3$ <p style="text-align: right;">(Para todo el rango)</p>

### **2.9.6. Resultados del diseño del Reformador por simulación:**

Para el diseño del reformador tipo intercambiador de calor de tubos y concha, se hizo un conjunto de corridas experimentales, variando en cada uno de los casos el diámetro interior de los tubos. En cada caso se encontraron los parámetros de diseño y se optimizó el número de tubos con la ayuda del Software Profesional *PSI*.

Se hicieron además varios diseños distintos para diferentes cantidades de Nitrógeno a alimentar para la dilución de la mezcla gaseosa (80%, 50% y 1%), para de esta forma ver la influencia de este inerte en la velocidad de reacción y con ello en los efectos calóricos del sistema que trae consigo cambios en los diseños. Los resultados de los diseños se muestran en la **Tabla 2.8**.

En la **Figura 2.3**. se muestra un ejemplo de corrida obtenida con el *PSI* (con  $2.0 \cdot 10^{-2}$  m de diámetro interior de tubo y 80 % de  $N_2$ ).



**Figura 2.3.** Ejemplo de Corrida Obtenida mediante el *PSI* en el diseño del Reformador.

**Tabla 2.8.** Resultados del diseño del Reformador.

**Con 80 % de Nitrógeno en la alimentación.**

$d_i$ (m)	$d_o$ (m)	$Nt_{opt}$	$A$ (m <sup>2</sup> )	$UD$ (KJ/hm <sup>2</sup> )	$h_i$ (W/m <sup>2o</sup> C)	$h_a$ (W/m <sup>2o</sup> C)	Nº Def	Esp (m)	dic(m)	doc(m)	Lc (m)
0.01	0.0133	42	176.65	17.86	1397.62	5.04	12	-	0.21	0.23	2.71
0.02	0.0233	28	135.94	23.20	12355.50	6.53	11	3.17*10 <sup>-2</sup>	0.22	0.24	2.74
0.03	0.0333	21	111.98	28.17	17756.40	7.94	8	3.16*10 <sup>-2</sup>	0.30	0.32	2.80
0.04	0.0433	17	95.98	32.86	17881.90	9.28	7	9.54*10 <sup>-2</sup>	0.35	0.37	2.85
0.05	0.0533	15	84.53	37.32	16194.30	10.57	9	0.04	0.30	0.32	2.80
0.06	0.0633	13	75.93	41.54	14151.00	11.80	6	0.08	0.48	0.50	2.98
0.07	0.0733	11	69.24	45.55	12234.10	12.96	5	0.099	0.50	0.52	3.00
0.08	0.0833	10	63.89	49.37	10633.30	14.08	5	0.11	0.55	0.56	3.05
0.09	0.0933	10	59.51	53.00	9164.90	15.15	5	0.12	0.55	0.56	3.05
0.1	0.1033	9	55.86	56.46	7988.19	16.18	4	0.14	0.66	0.68	3.16

**Con 50 % de Nitrógeno en la alimentación.**

<i>di (m)</i>	<i>do (m)</i>	<i>Nt opt</i>	<i>A (m<sup>2</sup>)</i>	<i>UD(KJ/hm<sup>2</sup>)</i>	<i>hi (W/m<sup>2o</sup>C)</i>	<i>ha (W/m<sup>2o</sup>C)</i>	<i>Nº Def</i>	<i>Esp (m)</i>	<i>dic(m)</i>	<i>doc(m)</i>	<i>Lc (m)</i>
0.01	0.0133	53	284.2	17.76	752.70	5.04	11	-	0.23	0.25	2.73
0.02	0.0233	35	217.6	23.19	6666.56	6.53	11	3.17*10 <sup>-2</sup>	0.24	0.26	2.74
0.03	0.0333	27	179.3	28.15	9581.32	7.94	8	3.16*10 <sup>-2</sup>	0.32	0.34	2.82
0.04	0.0433	22	153.64	32.85	9648.97	9.29	7	9.54*10 <sup>-2</sup>	0.37	0.39	2.87

**Con 1 % de Nitrógeno en la alimentación.**

<i>di (m)</i>	<i>do (m)</i>	<i>Nt opt</i>	<i>A (m<sup>2</sup>)</i>	<i>UD(KJ/hm<sup>2</sup>)</i>	<i>hi (W/m<sup>2o</sup>C)</i>	<i>ha (W/m<sup>2o</sup>C)</i>	<i>Nº Def</i>	<i>Esp (m)</i>	<i>dic(m)</i>	<i>doc(m)</i>	<i>Lc (m)</i>
0.01	0.0133	200	1.5*10 <sup>4</sup>	16.06	74.46	5.03	5	-	0.52	0.54	3.02
0.02	0.0233	200	1.1*10 <sup>4</sup>	22.78	454.59	6.53	5	3.17*10 <sup>-2</sup>	0.53	0.55	3.03
0.03	0.0333	187	9112.8	27.69	542.40	7.94	4	3.16*10 <sup>-2</sup>	0.74	0.76	3.24
0.04	0.0433	152	7824.0	32.25	545.80	9.29	2	9.54*10 <sup>-2</sup>	0.77	0.79	3.27

### 2.9.7. Determinación de las distintas corrientes involucradas en el proceso.

Para cada una de las distintas alimentaciones de Nitrógeno se calculó la cantidad de gas de alimentación y de síntesis por componente, así como su composición. En el caso del gas de alimentación en todos los casos la composición de Etanol fue de 0.23 y la de Agua fue de 0.76. Los resultados obtenidos para los gases de alimentación y de síntesis se muestran en la **Tabla 2.9.** y la **Tabla 2.10.**

**Tabla 2.9.** Flujos de Nitrógeno y Total alimentado al Reformador.

<b>Porcentaje de Nitrógeno</b>	<b>Flujo (<math>mol/s</math>)</b>	<b>Flujo Total Alim. (<math>mol/s</math>)</b>
80	11.05	13.80
50	6.90	9.67
1	0.138	2.90

**Tabla 2.10.** Composición Media del gas de síntesis del Reformador.

<b>Con 80 % de Nitrógeno en la alimentación.</b>		
<b>Componente</b>	<b>Flujo (<math>mol/s</math>)</b>	<b>Fracción mol</b>
Hidrógeno	1.57	$9.78 \cdot 10^{-2}$
Dióxido de Carbono	0.82	$5.13 \cdot 10^{-2}$
Monóxido de Carbono	0.20	$1.23 \cdot 10^{-2}$
Agua	1.94	0.12
Metano	0.47	$2.95 \cdot 10^{-2}$
Nitrógeno	11.04	0.69

<b>Con 50 % de Nitrógeno en la alimentación.</b>		
<b>Componente</b>	<b>Flujo (<math>\text{mol}/\text{s}</math>)</b>	<b>Fracción mol</b>
Hidrógeno	1.57	0.13
Dióxido de Carbono	0.82	$6.91 \cdot 10^{-2}$
Monóxido de Carbono	0.20	$1.66 \cdot 10^{-2}$
Agua	1.94	0.16
Metano	0.47	$3.98 \cdot 10^{-2}$
Nitrógeno	6.90	0.58
<b>Con 1 % de Nitrógeno en la alimentación.</b>		
<b>Componente</b>	<b>Flujo (<math>\text{mol}/\text{s}</math>)</b>	<b>Fracción mol</b>
Hidrógeno	1.57	0.31
Dióxido de Carbono	0.82	0.16
Monóxido de Carbono	0.20	$3.84 \cdot 10^{-2}$
Agua	1.94	0.38
Metano	0.48	$9.22 \cdot 10^{-2}$
Nitrógeno	0.138	$2.68 \cdot 10^{-2}$

Se determinó además el *calor necesario* en el proceso de reformación en cada una de las corridas, los resultados se muestran en la **Tabla 2.11**. Las entalpías para las reacciones globales referenciadas con anterioridad son:

Para la reacción global I:  $\Delta H_1 = 13.31 \text{ Kcal}/\text{mol}$

Para la reacción global II:  $\Delta H_2 = 42.67 \text{ Kcal}/\text{mol}$

**Tabla 2.11.** Calores involucrados en el proceso de Reformación.

<b>Porcentaje de Nitrógeno</b>	<b>Calor Nec. (<math>KJ/h</math>)</b>
80	$1.13 \cdot 10^5$
50	$1.81 \cdot 10^5$
1	$9.04 \cdot 10^6$

Se calculó además la cantidad de gases de combustión que es necesario para el reformador como medio de calentamiento en cada uno de los casos y resultó ser de  $29.22 \text{ Kg/h}$  para 80 % de Nitrógeno en la alimentación,  $46.76 \text{ Kg/h}$  para 50 % y  $2337.99 \text{ Kg/h}$  para 1 %. Estos entran al reformador a  $900^\circ\text{C}$  y salen a  $560^\circ\text{C}$ .

También se calculó la cantidad de catalizador en cada uno de los casos que es lo que se muestra en la **Tabla 2.12.** a continuación.

**Tabla 2.12.** Cantidades de Catalizador necesarias en cada una de las corridas.

<b>Porcentaje de Nitrógeno</b>	<b>mc (Kg)</b>	<b>Vc (<math>m^3</math>)</b>
80	26.27	$1.87 \cdot 10^{-2}$
50	18.39	$1.31 \cdot 10^{-2}$
1	5.52	$3.93 \cdot 10^{-3}$

## 2.10. Análisis de los resultados obtenidos en la simulación.

Como se puede apreciar, los resultados obtenidos por optimización y simulación computacional en los distintos equipos, convergen en gran medida con los resultados obtenidos por **(Comas, 2004)**; lo cual permite afirmar que los programas desarrollados para el diseño de los diferentes equipos relacionados con el proceso de reformación de Bioetanol para la obtención de Hidrógeno constituyen una herramienta potente para ese propósito, así como para la descripción fenomenológica del proceso de reformación.

Esto constituye un paso de avance en el estudio de la reformación debido a que conforma una facilidad indispensable en el caso de aplicaciones al diseño del reactor y al comportamiento en estado estacionario del mismo, evitándose de esta forma la realización de técnicas de laboratorio complejas que desembocan en la necesidad de consumo de reactivos, uso de equipamiento y tiempo. Los programas desarrollados tienen una gran velocidad de respuesta que oscila entre 0.05 – 0.35 seg, lo que facilita la realización de corridas sucesivas sin que la variable tiempo sea un factor agravante o determinante.

Lo anteriormente destacado hace posible el estudio y diseño de los diferentes equipos (*Vaporizador, Calentador y Reformador*) a nivel computacional para todos los diámetros de tubos relacionados en el rango de (0.01m – 0.04m). En el caso del reformador (con 80 % de N<sub>2</sub> en la alimentación) se hizo un diseño completo hasta 0.1 m de diámetro interior utilizando una relación de alimentación  $\frac{Agua}{E_{tan\ ol}}$  de 3.3, que según lo reportado por (**Comas, 2004**) oscila entre los valores óptimos.

El sistema programable desarrollado permite realizar el escalado del proceso de reformación en cuanto a la concentración de reactivos en la alimentación (variando el flujo de N<sub>2</sub>). De donde se puede concluir en que una disminución de la cantidad de nitrógeno (inerte utilizado) hace que se incremente en gran medida la velocidad de reacción del proceso por concepto de incremento en las presiones parciales de ambos reactivos, esto trae consigo que los efectos calóricos en el reactor se agraven, lo cual hace que aumente en gran medida el área de transferencia de calor necesaria, revirtiéndose esto en equipos de mayores dimensiones (cantidad de tubos). Los mejores resultados se obtuvieron para 80 % y 50 % de N<sub>2</sub> en la alimentación.



## 2.10. Conclusiones Parciales.

- Las propiedades físicas de los fluidos involucrados son evaluadas mediante modelos matemáticos encontrados con la ayuda del Software *Microsoft Excel*.
- Se implementa un método novedoso para el diseño de reactores de cama fija por analogía entre estos equipos y un intercambiador de calor de tubos y concha (**Peter's, 2003**).
- Se logra obtener una serie de modelos fenomenológicos que describen con exactitud la reformación húmeda de Bioetanol.
- Se elabora un *Software* completo para el diseño y evaluación de una sección (Vaporizador + Calentador + Reactor) de planta para la producción de Hidrógeno.
- Se diseñó un vaporizador con un área de transferencia de calor de  $68.33 \text{ m}^2$  y 77 tubos. También se diseñó un intercambiador de calor de tubo y concha con un área de transferencia de calor de  $0.534 \text{ m}^2$  y 36 tubos. Se hicieron además varias corridas para el diseño del reformador con distintas diluciones del gas de alimentación, siendo la mejor la dilución de 80 % con Nitrógeno y las que tienen tubos con diámetros interiores grandes en correspondencia con lo planteado por (**Peter's, 2003**).
- Se corrobora la eficacia de los modelos y *Softwares* desarrollados por optimización matemática, estableciendo un mínimo error en la convergencia de sus resultados con los obtenidos a escala de laboratorio.

## ***Capítulo III: Análisis Económico del Diseño del Proceso.***

### **3.1. Consideraciones generales sobre el proceso de obtención de Hidrógeno a partir de Bioetanol.**

El proceso de obtención de Hidrógeno es un proceso en el cual se ha avanzado mucho, sin embargo todavía existen muchas dudas sobre algunos aspectos tales como el mercado del producto. Por lo que en el presente proyecto queremos evaluar de una forma preliminar cómo se comportan algunos indicadores económicos para de esta forma tener una visión sobre el proceso y su aplicabilidad en nuestro país, ya que el principal problema de estas tecnologías está en que es un proceso caro y que aún no es rentable, según los estudios que se han hecho hasta el momento.

### **3.2. Costos de adquisición de los equipos.**

Para la determinación del costo de adquisición de los diferentes equipos nos basamos en tres referencias fundamentales:

- Según lo planteado por ***(Sinnott, 1993)***.
- Según lo planteado por ***(Walas, 1990)***.
- Según lo planteado por ***(Peter's, 2003)***.

La principal consideración que hicimos en todas las variantes a la hora de estimar el costo de adquisición fue la de evaluar el reformador según la analogía entre el mismo y un intercambiador de calor de tubos y concha, y como es natural, siempre teniendo en cuenta el costo del catalizador utilizado ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### **3.3. Estimación de costos de adquisición según lo planteado por *(Sinnott, 1993)*.**

El referido autor hace el análisis de costos fundamentalmente basado en las capacidades y dimensiones de los equipos. Lo cual nos permite decir que no

hace un análisis detallado al máximo, pero nos ayuda a tener una idea sobre estos importantes indicadores.

### 3.3.1. Costo de intercambiadores de calor y reformador.

Para los intercambiadores de calor se presenta un modelo que describe el comportamiento del precio del equipo en función del área de transferencia de calor y el material de construcción. Cuando nos referimos al reformador hay que tener en cuenta un elemento adicional que es la cama catalítica cuyo valor depende, de su composición ( $Ni$ ,  $Al_2O_3$ ) y volumen. El costo de adquisición de este catalizador es de  $20 \frac{\$}{Kg}$ .

$$CAdq = FC * (-0.7056A_{IC}^2 + 209.83A_{IC} + 1072.2) \quad \text{para } 1 < A_{IC} < 100 \text{ m}^2 \quad (ec.I)$$

$$CAdq = FC * (-0.0004A_{IC}^3 + 0.3083A_{IC}^2 + 6.6667A_{IC} + 11667) \quad \text{para } 100 < A_{IC} < 500 \text{ m}^2 \quad (ec.II)$$

**Donde:**  $A_{IC}$  es el área de transferencia de calor necesaria ( $m^2$ ).

Todos los modelos están afectados por un factor de corrección que tiene en cuenta la actualización de los índices de costo al año 2003 y la conversión de estos costos de libras esterlinas a dólares.

### 3.3.2. Costo del evaporador.

Para la determinación del costo de adquisición del evaporador (**Sinnott, 1993**) propone una ecuación que tiene en cuenta un índice determinado para el equipo, un parámetro característico de tamaño y el factor de actualización de costos. La ecuación para el mismo se muestra a continuación:

$$CAdq = FC * 6000 * A_{IC}^{0.53} \quad (ec.III)$$

### 3.3.3. Costo del horno.

Para el horno encargado de quemar el Metano con un 15 % en exceso de Oxígeno (**Sinnott, 1993**) también propone un modelo que está en función del caballaje del mismo y tiene en cuenta también el factor de actualización del costo.

$$C_{HO} = FC * 290 * C_{AB}^{0.77} \quad 10 < C_{AB} < 10000 \text{ Kw} \quad (ec.IV)$$

### 3.4. Estimación de costos de adquisición según lo planteado por (**Walas, 1990**).

Para la determinación de los costos de adquisición de los equipos (**Walas, 1990**) es un poco más minucioso, ya que toma en cuenta varios factores para el cálculo.

#### 3.4.1. Costo de intercambiadores de calor y reformador.

En el caso de los intercambiadores de calor de tubos y concha presenta el siguiente modelo:

$$Cadq = FC * fd * fm * fp * Cb \quad (ec.V)$$

$$Cb = \exp[8.821 - 0.30863(\ln A_{IC}) + 0.0681(\ln A_{IC})^2] \quad 150 < A_{IC} < 12000 \text{ pie}^2 \quad (ec.VI)$$

$$fd = \exp[-1.1156 + 0.0906 \ln(A_{IC})] \quad \text{Fixed Head} \quad (ec.VII)$$

$$fm = 1.68246 \quad \text{Incoloy 825}$$

$$fp = 0.7771 + 0.04981(\ln A_{IC}) \quad 100 < P < 300 \text{ psi} \quad (ec.VIII)$$

**Donde:** *FC* es el factor de actualización de los costos, *fd* es un factor de diseño, *fm* es un factor de material, *fp* es un factor de presión y *Cb* es un factor de área. El material seleccionado para este diseño de intercambiadores es el Incoloy 825 y se trabaja a bajas presiones (2 atm).

### 3.4.2. Costo del evaporador.

Para la estimación del costo de adquisición del evaporador (**Walas, 1990**) propone una ecuación más general que es la siguiente:

$$CA_{dq} = \exp\left[5.9785 - 0.6056(\ln A_{IC}) + 0.08514(\ln A_{IC})^2\right] \quad 150 < A_{IC} < 8000 \quad \text{pie}^2 \quad (\text{ec.IX})$$

### 3.4.3. Costo del horno.

Para el cálculo del horno se escoge el de tipo caja y se tiene en cuenta varios factores:

$$CA_{dq} = k * (1 + fd + fp) * Q^{0.86} \quad 20 < Q < 200 \quad \text{MBTU/hr} \quad (\text{ec.X})$$

$$k = 25.5 \quad \text{Carbon Steel}$$

$$fd = 0.35 \quad \text{Re former (Without Catalyst)}$$

$$fp = 0 \quad P < 500 \quad \text{psi}$$

**Donde:** (*K*) factor de material, (*fd*) el factor de diseño y (*fp*) el factor de presión.

## 3.5. Estimación de costos de adquisición según lo planteado por (**Peter's, 2003**).

Lo planteado por (**Peter's, 2003**), es sin dudas el mejor análisis hecho en materia de costo ya que tiene en cuenta una serie de aspectos y lo mejor que aporta es que permite hacer correcciones en todos los sentidos, lo cual hace que la estimación de los costos pueda ser aún más exacta.

### 3.5.1. Costo de intercambiadores de calor y reformador.

En la *figura 14-20* del mencionado libro se ofrece el costo de intercambiadores de calor de acero al carbono con 0.0317 m de diámetro interior de tubos y 4.88 m de longitud, en función del área de transferencia de calor, de la misma pudimos obtener un modelo lineal que nos permite calcular el costo de cualquier intercambiador sin necesidad de tener la gráfica presente y con un nivel de

precisión aceptable, ya que el coeficiente de correlación del modelo fue de 0.9976.

$$CA_{dq} = (5.5818 * A_{TC} + 9760.1) * C_d * C_l * C_p * C_m \quad 100 \leq A_{TC} \leq 1000 \text{ m}^2 \quad (ec.XI)$$

Para la corrección del diámetro ( $C_d$ ) pudimos encontrar un modelo de segundo orden extraído de la *figura 14-21* del mismo libro. El modelo presenta un coeficiente de correlación de 1, lo cual nos demuestra la validez del mismo.

$$C_d = 661.11 * d_i^2 - 13.907 * d_i + 0.9335 \quad 0.016 \leq d_i \leq 0.038 \text{ m} \quad (ec.XII)$$

También se ofrece además la *figura 14-22* que nos permite encontrar la corrección por el efecto de la longitud de los tubos ( $C_l$ ). Encontramos un modelo de tercer orden con un coeficiente de correlación de 0.9997, que nos demuestra la eficacia del mismo.

$$C_l = -0.009 * l^3 + 0.1522 * l^2 - 0.8739 * l + 2.7025 \quad (ec.XIII)$$

Pudimos determinar además con la ayuda de la *figura 14-23* el efecto de la presión ( $C_p$ ) que se puede describir con un modelo de tercer orden que presenta un coeficiente de correlación de 0.9998.

$$C_p = -3 * 10^{-6} * P^3 + 0.0004 * P^2 + 0.0035 * P + 0.9079 \quad 0 \leq P \leq 40 \text{ atm} \quad (ec.XIV)$$

Por último determinamos el efecto del material de construcción con la ayuda de la *tabla 14-8* del mencionado libro la cual trae coeficientes para distintos materiales y está hecha para 150 m<sup>2</sup> de área de transferencia de calor. Para el reformador tomamos como material el Inconel 625. Haciendo relaciones entre los diferentes materiales incluyendo los que presenta la *figura 14-24* pudimos encontrar una relación entre el costo relativo entre el acero inoxidable y el acero al carbono en función del área de transferencia de calor con un coeficiente de correlación de 0.9994 que es la siguiente:

$$C_{Rel} = 1.0521 * A_{TC}^{0.149} \quad (ec.XV)$$

Con todas estas relaciones pudimos determinar finalmente el efecto del material que sería:

$$C_m = (1.0521 * A_{TC}^{0.149}) * \frac{5}{2.2} \quad (ec.XVI)$$

Donde  $\frac{5}{2.2}$  es la relación entre los factores de corrección de *Inconel/CarbonSteel*.

### 3.5.2. Costo del evaporador.

Para el costo del evaporador (**Peter's, 2003**) ofrece la *figura 14-33* que es una relación entre el costo y el área de transferencia de calor. Con la misma pudimos encontrar un modelo de tercer orden para la estimación del costo de adquisición.

$$C_{Adq} = 0.2673 * A_{TC}^3 - 299.25 * A_{TC}^2 + 42494 * A - 511517 \quad 10 \leq A_{TC} \leq 1000 \quad m^2$$

(ec.XVII)

### 3.5.3. Costo del horno.

Para la estimación del costo del horno nos basamos en la *figura 14-37*, la cual nos da una relación entre el costo del horno y el caballaje del mismo. Encontramos un modelo lineal para la estimación del mismo con un coeficiente de correlación de 0.9987.

$$C_{Adq} = 1.2637 * K_w + 5385.6 \quad 2000 \leq K_w \leq 100000 \quad K_w \quad (ec.XVIII)$$

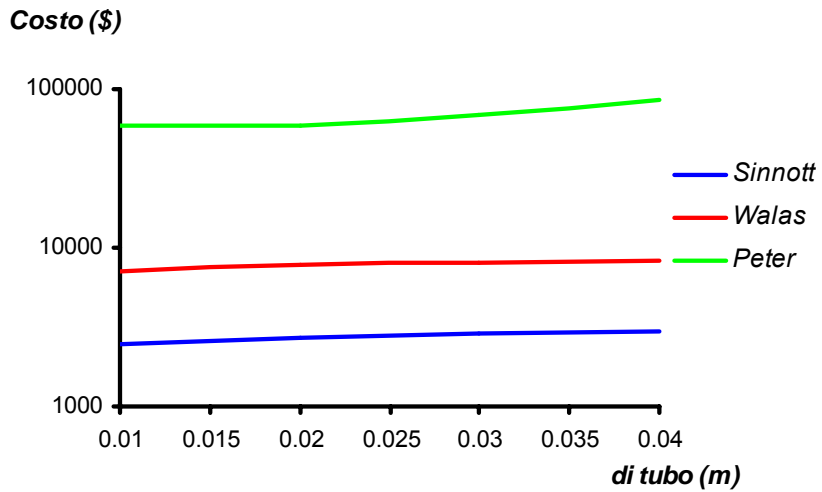
### 3.5.4. Costo de acondicionadores.

En cada una de las variantes se tuvo en cuenta el costo de los acondicionadores necesarios para la purificación del Hidrógeno a través del reactor *WGS* y el de *COPROX* de acuerdo al diseño realizado por (**Peralta, L.M. 2005**).

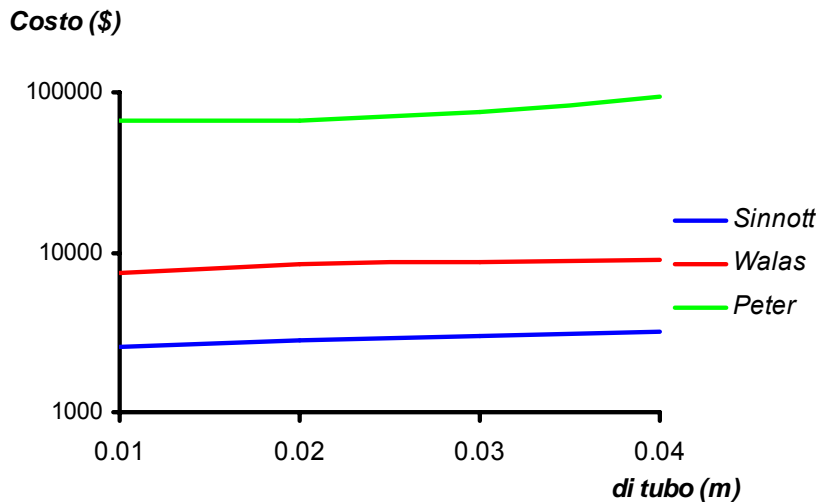
## 3.6. Determinación de costos de Reformador según sus dimensiones.

Los modelos y gráficas antes descritas nos permitieron implementarlas en el Software profesional *PSI*, con la ayuda del cual calculamos los costos del reformador incluyendo la cama catalítica para las diferentes variantes de dilución del gas de alimentación. Con la ayuda del *Microsoft Excel* se construyeron

gráficas que nos permiten de una forma rápida determinar el costo del reformador en función de los diámetros interiores de los tubos del reformador por los tres autores antes referidos. Las mismas se muestran en las **Figuras 3.1, 3.2** y **3.3** como sigue.

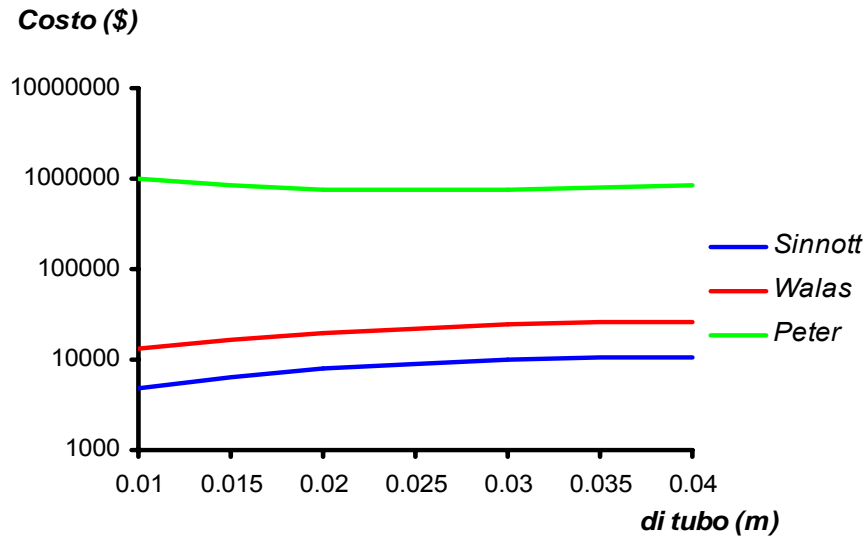


**Figura 3.1.** Costo de Adquisición del reformador incluyendo el costo del catalizador en función del diámetro interior de los tubos. (Para 80 % de alimentación de  $N_2$ ).



**Figura 3.2.** Costo de Adquisición del reformador incluyendo el costo del catalizador en función del diámetro interior de los tubos. (Para 50 % de alimentación de  $N_2$ ).





**Figura 3.3.** Costo de Adquisición del reformador incluyendo el costo del catalizador en función del diámetro interior de los tubos. (Para 1 % de alimentación de N<sub>2</sub>).

A continuación se muestra la **Tabla 3.1** que resume los resultados obtenidos de los costos de los reformadores incluyendo el costo del catalizador.

**Tabla 3.1.** Costos del reformador en función del diámetro interior de los tubos. (Para diferentes diluciones del gas de alimentación).

**Con 80 % de N<sub>2</sub> en la alimentación.**

<i>di (m)</i>	<i>Costo Ad (\$) Sinnott</i>	<i>Costo Ad (\$) Walas</i>	<i>Costo Ad (\$) Peter</i>
0.01	2492.89	7159.72	58584.0
0.02	2744.61	7840.45	58945.2
0.03	2869.75	8163.23	68224.8
0.04	2958.84	8387.89	85224.2

**Con 50 % de N<sub>2</sub> en la alimentación.**

<i>di (m)</i>	<i>Costo Ad (\$) Sinnott</i>	<i>Costo Ad (\$) Walas</i>	<i>Costo Ad (\$) Peter</i>
0.01	2533.23	7541.24	66168.00
0.02	2836.81	8318.90	65747.50
0.03	3031.75	8794.83	75608.70
0.04	3155.19	9088.73	94057.80

**Con 1 % de N<sub>2</sub> en la alimentación.**

<b>di (m)</b>	<b>Costo Ad (\$) Sinnott</b>	<b>Costo Ad (\$) Walas</b>	<b>Costo Ad (\$) Peter</b>
0.01	4807.80	12980.40	1028000.00
0.02	7914.35	19287.50	766000.00
0.03	10131.80	23958.80	761000.00
0.04	10731.50	25284.80	846900.00

**3.7. Determinación de costos totales de producción.**

Para cada una de las variantes posibles de reformadores se calculó el costo de producción de electricidad mediante la utilización de celdas combustibles. Todos se calcularon en el Software *PSI* con las tres variantes de autores referenciadas anteriormente.

Las principales ecuaciones utilizadas para el cálculo de los costos se resumen a continuación:

$$CTP = 1.1 * (CV + CF) \quad \$/a \quad (ec.IXX)$$

$$CV = CMP + CMM + CRe \quad \$/a \quad (ec.XX)$$

$$CF = 1.13 * (CMo + CL + CSup + CGG + CCC) \quad \$/a \quad (ec.XXI)$$

$$CUP = \frac{(CTP + CAD)}{Prod} \quad \$/Kw-h \quad o \quad \$/m^3 H_2 \quad (ec.XXII)$$

**Donde:** *CV* son los costos variables de producción, *CF* son los costos fijos, *CMP* son los costos de materia prima, *CMM* son los costos por mantenimiento, *CRe* son los costos por otros recursos, *CMo* es el costo por mano de obra, *CL* son los costos de labor, *CSup* son los costos de supervisión, *CGG* son los gastos generales, *CCC* es el costo capital anual, *CAD* es una adición por el resto de las operaciones y *Prod* es la producción anual de electricidad o de Hidrógeno según el caso que estemos analizando. Los factores que afectan a las ecuaciones son porcentajes que se les da como una seguridad. En el **Anexo VI** se muestra el programa desarrollado de forma detallada donde se pueden apreciar todos, los aspectos tratados.

Los principales parámetros calculados en cada una de las variantes son: el costo directo de producción (*CDP*), el costo variable de producción (*CVP*), el costo total de producción (*CTP*), los costos fijos (*CF*), el costo total de inversión (*CTI*), el costo por unidad de producto (*CUP*), costo por unidad de producto según la metodología del (*HandbookFC, 2002*) y la ganancia neta del proceso (*G*). También se calculó el costo por unidad de producto y la ganancia considerando que el Hidrógeno una vez producido iba a ser vendido directamente envasado en botellones. En la **Tabla 3.2** se muestra de forma detallada los resultados obtenidos.

**Tabla 3.2.** Resultados obtenidos del análisis económico.

**Para 80 % de N<sub>2</sub>. Según (Sinnott, 1993).**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP (\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	3.92*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.312*10 <sup>5</sup>	8.34*10 <sup>4</sup>	5.91*10 <sup>5</sup>	0.299757	5.41*10 <sup>-2</sup>	-41.951	0.378477	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.02	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.317*10 <sup>5</sup>	8.35*10 <sup>4</sup>	5.91*10 <sup>5</sup>	0.299824	5.41*10 <sup>-2</sup>	-41.965	0.378539	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.03	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.318*10 <sup>5</sup>	8.36*10 <sup>4</sup>	5.92*10 <sup>5</sup>	0.299858	5.42*10 <sup>-2</sup>	-41.972	0.378539	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.04	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.318*10 <sup>5</sup>	8.36*10 <sup>4</sup>	5.92*10 <sup>5</sup>	0.299881	5.42*10 <sup>-2</sup>	-41.976	0.378554	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.05	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.319*10 <sup>5</sup>	8.36*10 <sup>4</sup>	5.92*10 <sup>5</sup>	0.299915	5.42*10 <sup>-2</sup>	-41.983	0.378574	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.06	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.319*10 <sup>5</sup>	8.37*10 <sup>4</sup>	5.92*10 <sup>5</sup>	0.299929	5.42*10 <sup>-2</sup>	-41.986	0.378583	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.07	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.319*10 <sup>5</sup>	8.37*10 <sup>4</sup>	5.92*10 <sup>5</sup>	0.299924	5.42*10 <sup>-2</sup>	-41.985	0.378580	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.08	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.319*10 <sup>5</sup>	8.37*10 <sup>4</sup>	5.92*10 <sup>5</sup>	0.299938	5.42*10 <sup>-2</sup>	-41.988	0.378588	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.09	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.320*10 <sup>5</sup>	8.37*10 <sup>4</sup>	5.93*10 <sup>5</sup>	0.299985	5.43*10 <sup>-2</sup>	-41.997	0.378617	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.10	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.320*10 <sup>5</sup>	8.37*10 <sup>4</sup>	5.93*10 <sup>5</sup>	0.299985	5.43*10 <sup>-2</sup>	-41.997	0.378617	-1.20*10 <sup>-2</sup>

**Para 50 % de N<sub>2</sub>. Según (Sinnott, 1993).**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP(\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.317*10 <sup>5</sup>	83483.2	5.91*10 <sup>5</sup>	0.299793	5.41*10 <sup>-2</sup>	-41.959	0.378485	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.02	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.318*10 <sup>5</sup>	83587.9	5.92*10 <sup>5</sup>	0.299874	5.42*10 <sup>-2</sup>	-41.975	0.378534	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.03	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.319*10 <sup>5</sup>	83655.3	5.92*10 <sup>5</sup>	0.299926	5.42*10 <sup>-2</sup>	-41.985	0.378566	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.04	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.319*10 <sup>5</sup>	83698.0	5.93*10 <sup>5</sup>	0.299959	5.43*10 <sup>-2</sup>	-41.992	0.378586	-1.20*10 <sup>-2</sup>

**Para 1 % de N<sub>2</sub>. Según (Sinnott, 1993)**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP(\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	3.93*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.326*10 <sup>5</sup>	84327.8	5.97*10 <sup>5</sup>	0.300445	5.46*10 <sup>-2</sup>	-42.089	0.378860	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.02	3.94*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.339*10 <sup>5</sup>	85436.6	6.05*10 <sup>5</sup>	0.301300	5.53*10 <sup>-2</sup>	-42.260	0.379369	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.03	3.95*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.348*10 <sup>5</sup>	86254.2	3.09*10 <sup>5</sup>	0.301931	5.58*10 <sup>-2</sup>	-42.386	0.379733	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.04	3.96*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.350*10 <sup>5</sup>	86480.2	6.12*10 <sup>5</sup>	0.302105	5.60*10 <sup>-2</sup>	-42.421	0.379831	-1.20*10 <sup>-2</sup>

**Tabla 3.2.** Resultados obtenidos del análisis económico (*Continuación*).

**Para 80 % de N<sub>2</sub>. Según (Walas, 1990).**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP(\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60935.8	4.31*10 <sup>5</sup>	0.282397	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.479	0.351176	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.02	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60937.3	4.31*10 <sup>5</sup>	0.282398	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.480	0.351284	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.03	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60950.8	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282409	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.482	0.351336	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.04	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60963.6	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282418	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.484	0.351372	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.05	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60984.9	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282435	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.487	0.351421	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.06	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60995.0	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282443	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.489	0.351442	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.07	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60991.6	4.32*10 <sup>5</sup>	0.28244	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.488	0.351435	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.08	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	61001.9	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282448	4.03*10 <sup>-1</sup>	-38.490	0.351456	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.09	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.068*10 <sup>5</sup>	61039.3	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282477	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.495	0.351523	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.10	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.068*10 <sup>5</sup>	61039.3	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282477	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.495	0.351523	-1.10*10 <sup>-2</sup>

**Para 50 % de N<sub>2</sub>. Según (Walas, 1990).**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP(\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.066*10 <sup>5</sup>	60911.3	4.31*10 <sup>5</sup>	0.282378	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.476	0.351236	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.02	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60947.1	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282406	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.481	0.282406	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.03	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	60983.2	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282434	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.487	0.351437	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.04	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.067*10 <sup>5</sup>	61009.3	4.32*10 <sup>5</sup>	0.282454	4.03*10 <sup>-2</sup>	-38.491	0.351485	-1.10*10 <sup>-2</sup>

**Para 1 % de N<sub>2</sub>. Según (Walas, 1990).**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP(\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	3.70*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.073*10 <sup>5</sup>	61483.7	4.35*10 <sup>5</sup>	0.282820	4.06*10 <sup>-2</sup>	-38.564	0.352112	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.02	3.71*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.083*10 <sup>5</sup>	62413.9	4.42*10 <sup>5</sup>	0.283537	4.12*10 <sup>-2</sup>	-38.707	0.353130	-1.10*10 <sup>-2</sup>
0.03	3.72*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.091*10 <sup>5</sup>	63128.8	4.47*10 <sup>5</sup>	0.284089	4.16*10 <sup>-2</sup>	-38.818	0.353884	-1.20*10 <sup>-2</sup>
0.04	3.72*10 <sup>5</sup>	3.09*10 <sup>5</sup>	4.093*10 <sup>5</sup>	63333.0	4.48*10 <sup>5</sup>	0.284247	4.17*10 <sup>-2</sup>	-38.849	0.354098	-1.20*10 <sup>-2</sup>

**Tabla 3.2.** Resultados obtenidos del análisis económico (*Continuación*).

**Para 80 % de N<sub>2</sub>. Según (Peter's, 2003).**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP(\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	5.44*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	5.982*10 <sup>5</sup>	2.33*10 <sup>5</sup>	1.65*10 <sup>6</sup>	0.415404	0.146212	-65.081	0.540757	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.02	5.46*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.000*10 <sup>5</sup>	2.35*10 <sup>5</sup>	1.66*10 <sup>6</sup>	0.416701	0.147245	-65.340	0.540834	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.03	5.51*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.055*10 <sup>5</sup>	2.40*10 <sup>5</sup>	1.70*10 <sup>6</sup>	0.420505	0.150275	-66.101	0.542372	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.04	5.59*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.148*10 <sup>5</sup>	2.48*10 <sup>5</sup>	1.76*10 <sup>6</sup>	0.426934	0.155396	-67.387	0.545182	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.05	5.71*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.280*10 <sup>5</sup>	2.60*10 <sup>5</sup>	1.84*10 <sup>6</sup>	0.436143	0.162731	-69.229	0.549179	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.06	5.86*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.449*10 <sup>5</sup>	2.75*10 <sup>5</sup>	1.95*10 <sup>6</sup>	0.447836	0.172045	-71.567	0.554286	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.07	6.05*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.650*10 <sup>5</sup>	2.94*10 <sup>5</sup>	2.08*10 <sup>6</sup>	0.461840	0.183200	-74.368	0.560482	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.08	6.27*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.894*10 <sup>5</sup>	3.16*10 <sup>5</sup>	2.23*10 <sup>6</sup>	0.478764	0.196681	-77.758	0.567743	-2.00*10 <sup>-2</sup>
0.09	6.54*10 <sup>5</sup>	3.12*10 <sup>5</sup>	7.189*10 <sup>5</sup>	3.42*10 <sup>5</sup>	2.42*10 <sup>6</sup>	0.499209	0.212966	-81.842	0.576062	-2.00*10 <sup>-2</sup>
0.10	6.82*10 <sup>5</sup>	3.12*10 <sup>5</sup>	7.501*10 <sup>5</sup>	3.71*10 <sup>5</sup>	2.62*10 <sup>6</sup>	0.521200	0.230483	-86.240	0.585395	-2.00*10 <sup>-2</sup>

**Para 50 % de N<sub>2</sub>. Según (Peter's, 2003).**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP(\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	5.45*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	5.999*10 <sup>5</sup>	2.35*10 <sup>5</sup>	1.66*10 <sup>6</sup>	0.416614	0.147176	-65.323	0.541986	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.02	5.47*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.017*10 <sup>5</sup>	2.37*10 <sup>5</sup>	1.67*10 <sup>6</sup>	0.417856	0.148165	-65.571	0.541937	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.03	5.52*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.075*10 <sup>5</sup>	2.42*10 <sup>5</sup>	1.71*10 <sup>6</sup>	0.421878	0.151368	-66.376	0.543571	-1.90*10 <sup>-2</sup>
0.04	5.61*10 <sup>5</sup>	3.11*10 <sup>5</sup>	6.173*10 <sup>5</sup>	2.51*10 <sup>5</sup>	1.77*10 <sup>6</sup>	0.428656	0.156768	-67.731	0.546618	-1.90*10 <sup>-2</sup>

**Para 1 % de N<sub>2</sub>. Según (Peter's, 2003).**

<i>di (m)</i>	<i>CDP(\$/a)</i>	<i>CVP(\$/a)</i>	<i>CTP(\$/a)</i>	<i>CF(\$/a)</i>	<i>CTI(\$)</i>	<i>CUP \$/kw-h</i>	<i>\$/kw-h (Handb)</i>	<i>Gan elct(\$/a)</i>	<i>CUP \$/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub></i>	<i>G H<sub>2</sub>(\$/a)</i>
0.01	6.86*10 <sup>5</sup>	3.12*10 <sup>5</sup>	7.543*10 <sup>5</sup>	3.74*10 <sup>5</sup>	2.65*10 <sup>6</sup>	0.523816	0.232566	-86.763	0.697209	-2.40*10 <sup>-2</sup>
0.02	6.52*10 <sup>5</sup>	3.12*10 <sup>5</sup>	7.170*10 <sup>5</sup>	3.40*10 <sup>5</sup>	2.41*10 <sup>6</sup>	0.497901	0.211924	-81.580	0.654975	-2.30*10 <sup>-2</sup>
0.03	6.57*10 <sup>5</sup>	3.12*10 <sup>5</sup>	7.226*10 <sup>5</sup>	3.45*10 <sup>5</sup>	2.45*10 <sup>6</sup>	0.501802	0.215031	-82.360	0.654234	-2.30*10 <sup>-2</sup>
0.04	6.77*10 <sup>5</sup>	3.12*10 <sup>5</sup>	7.452*10 <sup>5</sup>	3.66*10 <sup>5</sup>	2.59*10 <sup>6</sup>	0.517495	0.227531	-85.499	0.668186	-2.30*10 <sup>-2</sup>

### 3.8. Análisis de los resultados obtenidos en los costos calculados.

En el cálculo de los costos pudimos observar que el costo total de producción se comporta de una forma similar en todos los casos, aunque los calculados por **(Peter's, 2003)** son ligeramente superiores, esto lo podemos justificar debido a que el autor para el cálculo tiene en cuenta varios factores, lo cual hace que sea más exacto y confiable.

El costo por unidad de producto se comporta según los datos establecidos por diversos autores entre 0.29 y 0.52  $\$/Kw-h$  de electricidad. El mismo parámetro calculado por la metodología del **(HandbookFC, 2002)** tiene valores inferiores, debido a que esta metodología sólo tiene en cuenta el costo de inversión y el costo de materia prima fundamentalmente.

Por otra parte pudimos comprobar que estas tecnologías aún no son rentables y se debe fundamentalmente a los altos costos que tienen las celdas combustibles que es como mínimo de 2000  $\$/Kw$ .

Un aspecto importante a tener en cuenta es sin dudas el precio de venta de la electricidad que se tomó para este proyecto que fue el de nuestro país, (0.09  $\$/Kw-h$ ) lo cual es un precio muy barato (subsidiado) que no se comporta de esta forma en el resto del mundo, pudiendo llegar en algunos casos hasta 0.20  $\$/Kw-h$ . Esto sin dudas influye en la ganancia que pueda tener el proceso de forma general.

Por otra parte es importante destacar que esta estación para la producción de electricidad no es para utilizarla de una forma permanente o continua, sino que se quiere como una planta alternativa para los casos de fallas o emergencia en la red principal. Se conoce que las celdas combustibles son equipos duraderos y de elevada eficiencia generativa, lo cual las hace muy versátiles para aplicaciones estacionarias de pequeña y mediana capacidad.

Los procesos a partir de los combustibles fósiles son rentables, pero es que en realidad no consideran el Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ) que están emanando a la atmósfera, en cuyo caso la única solución para ellos sería la captura y

confinamiento del mismo, lo cual en la actualidad es muy costoso. La variante de las celdas combustibles es la más ecológica, puesto que la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se desprende es mínima y puede ser compensada con la cantidad que necesitan las plantas para su proceso biológico y lo convertiría en un proceso cíclico.

Además se pudo analizar que si se tomara el proceso sólo para la producción de Hidrógeno, el costo por unidad de producto se comporta por debajo de 0.59

$\$/m^3 H_2$  a 500 °C, pero a 25°C sería 1.52  $\$/m^3 H_2$ , lo cual está por encima de

los indicadores que ofrece **(Corp, S.L. 2005)**. El referido autor ofrece como

precio de venta 0.803  $\$/m^3 H_2$ , que como se puede observar está por encima

del costo del mismo, por tanto en concordancia con lo planteado por él esta producción no es rentable. Es de señalar que estos parámetros tienen valores cercanos a los ofrecidos por **(Corp, S.L. 2005)**.

Las variantes seleccionadas como óptimas según el criterio de **(Peter's, 2003)** está en los reformadores que presentan diámetros interiores de tubos grandes (0.04 m o más), ya que evitan o minimizan los efectos de pared.

Teniendo en cuenta todos los factores referenciados anteriormente proponemos seleccionar para la aplicación la variante de reformador que presenta un diámetro interior de 0.04 m y 80 % de dilución del gas de alimentación con Nitrógeno, ya que cumple con todos los requisitos que queremos, aunque se debe mejorar en la disminución del costo por unidad de producto ( $\$/Kw-h$ ).



### 3.9. Conclusiones Parciales.

- Se obtiene un paquete de programas capaz de evaluar económicamente las distintas variantes propuestas.
- Se escoge para la implementación de la planta la variante que tiene diámetro interior de los tubos de 0.04 m y 80 % de dilución del gas de alimentación con Nitrógeno. La misma según lo estimado por **(Peter's, 2003)** tiene un costo total de producción de  $6.148 \cdot 10^5 \text{ } \$/a$  y un costo por unidad de producto de  $0.426934 \text{ } \$/Kw-h$  de electricidad.
- La variante generativa propuesta no es económicamente viable para su implementación a corto plazo en nuestro país, cuando se analizan los resultados de forma absoluta; pero puede ser una opción para generar electricidad en forma alternativa en una instalación estacionaria complementaria.
- La utilización de celdas combustibles en la generación de electricidad promete sin dudas ser la tecnología más viable para la reducción de las emisiones de Dióxido de Carbono a la atmósfera, por este concepto, así como las más eficientes como aplicaciones alternativas.

## ***Conclusiones.***

- I. La reformación con vapor es una alternativa sustentable para la producción de Hidrógeno a partir de Bioetanol, que puede ser eficiente económicamente a mediano plazo, en la medida que las materias primas no renovables se agoten y tengan precios más elevados.
- II. La selectividad a Hidrógeno se ve muy favorecida a 500°C. Con el catalizador de Níquel sobre Alúmina, y a esta temperatura, se obtiene un 100 % de conversión de Bioetanol. Este catalizador tiene grandes posibilidades de producción a nivel nacional.
- III. Se implementa un método novedoso para el diseño de reactores de cama fija por analogía entre estos equipos y un intercambiador de calor de tubos y concha (***Peter's, 2003***).
- IV. Se logra obtener una serie de modelos fenomenológicos que describen con exactitud la reformación húmeda de Bioetanol.
- V. Se elabora un *Software* completo para el diseño y evaluación de una sección (*Vaporizador + Calentador + Reactor*) de planta para la producción de Hidrógeno.
- VI. Se diseñó un vaporizador con un área de transferencia de calor de 68.33  $m^2$  y 77 tubos. También se diseñó un intercambiador de calor de tubos y concha con un área de transferencia de calor de 0.534  $m^2$  y 36 tubos. Se hicieron además varias corridas para el diseño del reformador con distintas diluciones del gas de alimentación, siendo la mejor la dilución de 80 % con Nitrógeno y las que tienen tubos con diámetros interiores grandes en correspondencia con lo planteado por (***Peter's, 2003***).
- VII. Se obtiene un paquete de programas capaz de evaluar económicamente las distintas variantes propuestas.
- VIII. Se escoge para la implementación de la planta la variante que tiene diámetro interior de los tubos de 0.04 m y 80 % de dilución del gas de alimentación con Nitrógeno. La misma según lo estimado por (***Peter's,***

**2003)** tiene un costo total de producción de  $6.148 \cdot 10^5 \text{ \$/a}$  y un costo por unidad de producto de  $0.426934 \text{ \$/Kw-h}$  de electricidad.

- IX.** La variante generativa propuesta no es económicamente viable para su implementación a corto plazo en nuestro país, cuando se analizan los resultados de forma absoluta; pero puede ser una opción para generar electricidad en forma alternativa en una instalación estacionaria complementaria.

## ***Recomendaciones.***

- I.** Llevar a cabo una serie de corridas experimentales para probar la dinámica de los programas desarrollados en otras condiciones de operación.
- II.** Utilizar la metodología de analogía entre el reactor y el intercambiador de calor para el diseño de los acondicionadores.
- III.** Diseñar un reactor multi-empacado que permita elevar el rendimiento en la producción de Hidrógeno con un mínimo de consumo energético.
- IV.** Hacer corridas variando la dilución del gas de alimentación en el reformador.
- V.** Que se valore el impacto de la inserción de esta tecnología en la red eléctrica nacional como una opción para generar electricidad en forma alternativa en una instalación estacionaria complementaria.

## *Bibliografía*

1. Arteaga Pérez, Luis E. **“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. Julio 2004.
2. Arteaga L.E., Peralta L.M., Laborde M. **“Kinetic Model of the Etanol Steam Reforming Over a Cu – Ni Catalyst”**. SIMPOSIUM HYPOTHESIS VI. Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International May 2005.
3. Athanasios N. Fatsikostas, Dimitris I. Kondarides and Xenophon E. Verykios. **“Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications.”** *Chem. Commun.*, 2001, 851–852.
4. Bentley, J. and Derby, R. **“Ethanol and Fuel Cells: Converging Paths of Opportunity”**. Renewable Fuels Association. USA. 2002.
5. Bichon, P.; Haugom, G. and Venvik, H. J. **“Hydrogen from Etanol Steam Reforming of over Supported Co and Ni Catalysts.”** Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering. November, 2004.
6. Browning, L. **“Projected Automotive Fuel Cells Use in California.”** California Energy Commission. October 2001.
7. Comas J., et al. **“Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”**. Chemical Engineering Journal. (98) 2004.
8. Comas J., Mariño F., Laborde M., Amadeo N. **“Reformado de etanol con vapor empleando un catalizador de Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.”** SBCat, IBP, Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 2004, 648 – 653.
9. Comas J., Laborde M., Amadeo N. **“Catalytic behavior of Ni (II)-Al hydrotalcite like compounds in bioethanol steam reforming”**. 2004. Fuente Internet.

10. Corp, S.L., Vázquez, L. H. and Álvarez, M.G. **“Considerations for a strategy of solar clean Hydrogen development by electrolysis using renewable energy sources in Cuba”**. SIMPOSIUM HYPOTHESIS VI. Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International. May 2005.
11. Fateev, R. Blach, A. Vishnjakov, F. Pekhota. **“Facilities and Restrictions in the Technology of on Board Hydrogen Production and Purification for Zero Emission Vehicles”**. Paper 01ATT035. 2003.
12. Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Liguras D.K. and Verykios X.E. **“Hydrogen from Biomass for Combined Heat and Power Production”**. University of Patras. Greece. SIMPOSIUM HYPOTHESIS VI. Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International. May, 2005.
13. Fierro, V, Klouz, V y Mirodatos, C. **“Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications”**. Catalysis Today 75 (2002) 141-144. Institut de Recherches sur la Catalyse. France.
14. Fierro, R. M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván and F. Rosa (1). **“Production of Hydrogen by Oxidative Reforming of Ethanol on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Doped with Ce and La.”** Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie s.n. Cantoblanco 28049, Madrid, Spain. 2003.
15. Fuel Cells Hand Book. 4<sup>TH</sup> Edition. Nov 1998.
16. Fuel Cells Hand Book. 6<sup>TH</sup> Edition. Nov 2002.
17. Garcell, L., Diaz, A. **“ Transferencia de cantidad de movimiento, calor y masa”**. Editorial Pueblo y Educación. Habana, 1988.
18. Glasstone. S. **“Termodinámica para Químicos”**. Editorial Pueblo y educación. 1979.
19. González E., González M., Peralta L.M., Laborde M. **“Investigative Strategy for the Material and Energetic Integration of the Fuel Cells and the Hydrogen production to the Bioethanol Production from Sugar Cane”**. SIMPOSIUM HYPOTHESIS VI. Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International. May 2005.

20. Hubner, Peter. **“Research on the Reforming of Ethanol”**. Fraunhofer, Institut Solare Energiesysteme. Brasilia. 2002.
21. Isorna, Fernando. **“Pilas de combustible: Introducción, Historia y Principios básicos de Operación”**. EOI – Sevilla. Junio 2004.
22. A. Kaddouri, A. Tartagliab, F. Martinib, G. Modicab, S. Marengoc and C. Mazzocchia. **“Production of H<sub>2</sub> from ethanol over ZnO catalyts.”** 2004.
23. Kafarov, V. **“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. 2003.
24. Kern, D. Q. **“Procesos de transferencia de Calor.”** Compañía Editorial Continental S.A de C.V. México. 1999.
25. Kirschbaum, E. **“Destilación y Rectificación.”** Ediciones Aguilar. Madrid.
26. Laborde, Miguel. **“Hidrógeno y la Energía del Futuro”**. Universidad del Buenos Aires. Argentina. Marzo 2004.
27. León T., González E., González M, Laborde M. **“Technological Surveillance in the Hydrogen Production for Fuel Cell by Reformation of Bioethanol”**. SIMPOSIUM HYPOTHESIS VI. Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International. May 2005.
28. Llorca J., Ramírez de la Piscina P., Sales J., and Homs N. **“Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide Catalysts.”** *Chem. Commun.* 641. Departamento de química inorgánica. Universidad de Barcelona. 2001.
29. Llorca J., Ramírez de la Piscina P., Sales J., and Homs N. **“Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming.”** *Journal of Catalysis* 209, 306–317. 2002.
30. Llorca J., Ramírez de la Piscina P., Dalmon J., and Homs N., **“In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol, Applied Catalysis A: ”** *General* 243 (2003) 261–269.

31. Llorca J., Ramírez de la Piscina P., Dalmon J., and Homs N. **“CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts Effect of the metallic precursor, Applied Catalysis B: ”** Environmental 43 (2003) 355–369.
32. Llorca J., Ramírez de la Piscina P., Sales J., and Homs N., Fierro J., **“Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO based catalysts for hydrogen production from bioethanol. ”** Journal of Catalysis 222 (2004) 470 – 480.
33. Luigi Manzini, Fabio ; Macías Guzmán, Paloma. **“Nuevas Energías Renovables: Una alternativa Energética sustentable para México (Análisis y Propuesta).”** Instituto de Investigaciones Legislativas del Senado de la República. Agosto 2004.
34. Manual **“Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies”**. Revision 0, December 2001). Energy Technology Training Center, College of the Desert. 2002.
35. Mariño F, Cerella E, Duhalde S, Jobbagy M, Laborde M. **“Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper–nickel supported catalysts. ”** Int J Hydrogen Energy 1998; 23(12):1095–101.
36. Mariño, F. Marcelo Boveri, Graciela Baronetti, Miguel Laborde. **“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. 5 marzo 2004.
37. Mondeja, D. **“Termodinámica para Ingenieros Químicos”**. Edición Revolucionaria, 1989.
38. Parisi, Daniel R. **“Simulación de Reactores Sólido – Gas. Flujos Granulares – Redes Neuronales”**. Tesis para Obtener el Grado de Doctor Especialista en la Simulación de Procesos Industriales. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería y Instituts National des Sciences Appliquées de Rennes. Argentina. Marzo 2003.



39. Peralta, L.M., Arteaga, L.E., and et. **“Mathematical Modeling of Ethanol Steam Reforming”**. SIMPOSIUM HYPOTHESIS VI. Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International. May 2005.
40. Perry, Robert H. **“Chemical Engineering Handbook”**. Edición Revolucionaria, 1989.
41. Perry, Robert H. **“Chemical Engineering Handbook”**. 6<sup>th</sup>Ed, 1999.
42. Peters, Max. S; Timmerhaus, Klaus D and West, Ronald E. **“Plant Design and Economics for Chemical Engineers”**. Fifth Edition. McGraw-Hill. 2003.
43. Rampe, T.; Peter Hubner, Bernard Vogel, Angelika Heinzl. **“Hydrogen Generation from Ethanol by allothermal Reforming”**. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. 2000.
44. Rivera, O. M; Peralta, L. M. **“Comparación de Catalizadores en la Reformación Húmeda de Etanol para H<sub>2</sub>.”** Universidad Central Marta Abreu de las Villas. 2005.
45. Rodríguez Rico, Iván. **“Algunas Consideraciones sobre el Escalado en la Industria Química.”** Universidad Central Marta Abreu de las Villas. 2000.
46. Senn, S. M. **“Polymer Electrolyte Fuel Cells With Porous Materials as Fluid Distributors and Comparisons With Traditional Channeled Systems.”** Institute of Energy Technology. Zurich. Journal of Heat Transfer. Vol. 126. June 2004.
47. Sinnott. R. K. **“Chemical Engineering Design”**. Volume 6. Second Edition. University College of Swansea. Pergamon Press, 1993.
48. Smith. J y Van Ness.H. **“Introduction to Chemical Engineers Thermodynamics”**. Edición Revolucionaria, 1987.
49. Therdthianwong, Apichai; Sakulkoakiet Tawee. **“Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming”**. Thailand. Science Asia N° 27. 2001.
50. Walas Stanley. M. **“Chemical Process Equipment. Selection and Design”**. Butterworth – Heinemann Series in Chemical Engineering. University of Kansas. 1990.

51. <http://cipres.cec.uchile.cl/~dreyes/>
52. [www.ehec.info](http://www.ehec.info)
53. [www.epa.gov/ne](http://www.epa.gov/ne)
54. [www.fuelcellknowledge.org/](http://www.fuelcellknowledge.org/) Transport Data
55. [www.infohidrogen.com](http://www.infohidrogen.com)
56. [www.ntu.edu.sg/MPE/Divisions/thermal/energy\\_env/fc/index.htm](http://www.ntu.edu.sg/MPE/Divisions/thermal/energy_env/fc/index.htm)
57. [www.prode.com/usersmanual/Prode](http://www.prode.com/usersmanual/Prode) ThermophysicalPropertiesGenerator
58. [www.solartoday.org/2004/may\\_june04/h2\\_afford\\_it.htm](http://www.solartoday.org/2004/may_june04/h2_afford_it.htm)

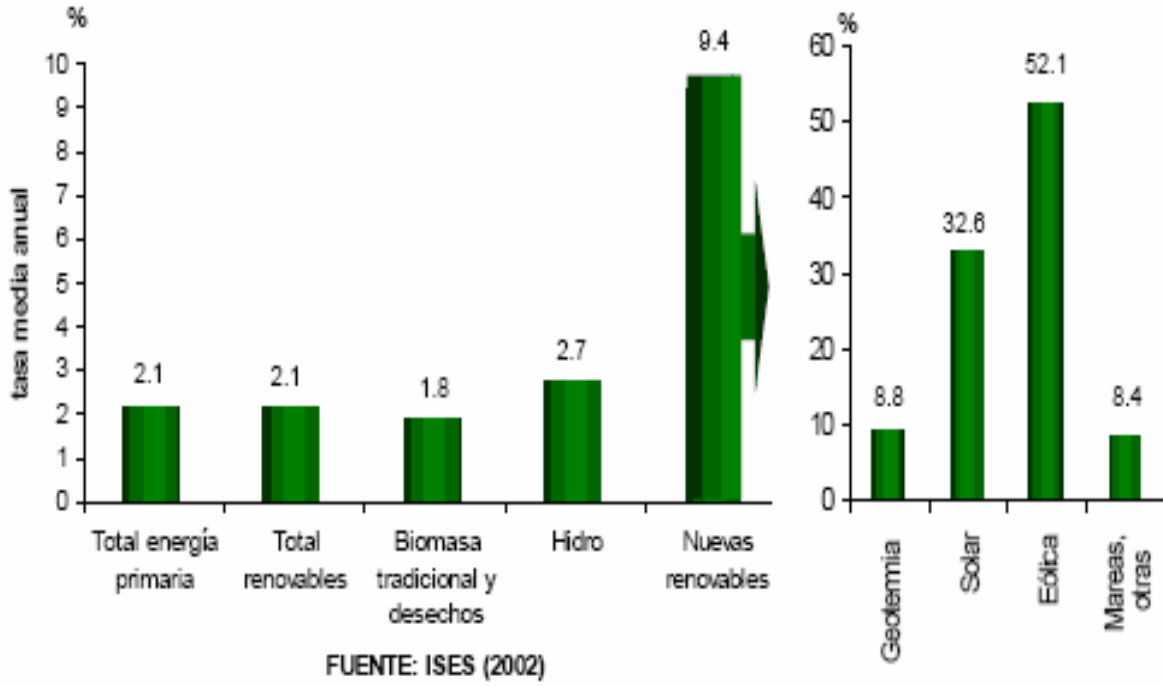
## Anexo I.



FUENTE: EIA, 2004

**Figura 1.** Emisiones Estimadas de CO<sub>2</sub> por producción y uso de la energía de 1970 – 2025.

## Anexo II



**Figura 2.** Crecimiento anual de la oferta renovable.

### Anexo III: Tipos de Celdas Combustibles.

<i>Tipo de Celda.</i>	<i>Electrolito</i>	<i>Temp (°C).</i>	<i>Combustible</i>	<i>Rendimiento (%)</i>	<i>Densidad Corriente</i>
PEMFC(Electrolito de Polímero Sólido)	Membrana de Intercambio de Protones (Nafión)	70 - 100	H <sub>2</sub>	60	Alta
Alcalina (AFC)	KOH (ac)	80 - 100	H <sub>2</sub>	60	Alta
Alcalina (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	175 - 200	H <sub>2</sub>	50 - 80	Moderada
De carbonatos fundidos MCFC	Carbonatos Li, Na, K	600 - 1000	H <sub>2</sub>	60 - 90	Moderada
De óxido sólido (SOFC)	(Zr,Y) O <sub>2</sub>	800 - 1000	H <sub>2</sub>	60 - 90	Alta
Conversión directa de metanol (DMFC)	Nafión	60 - 100	CH <sub>3</sub> OH	-	Moderada

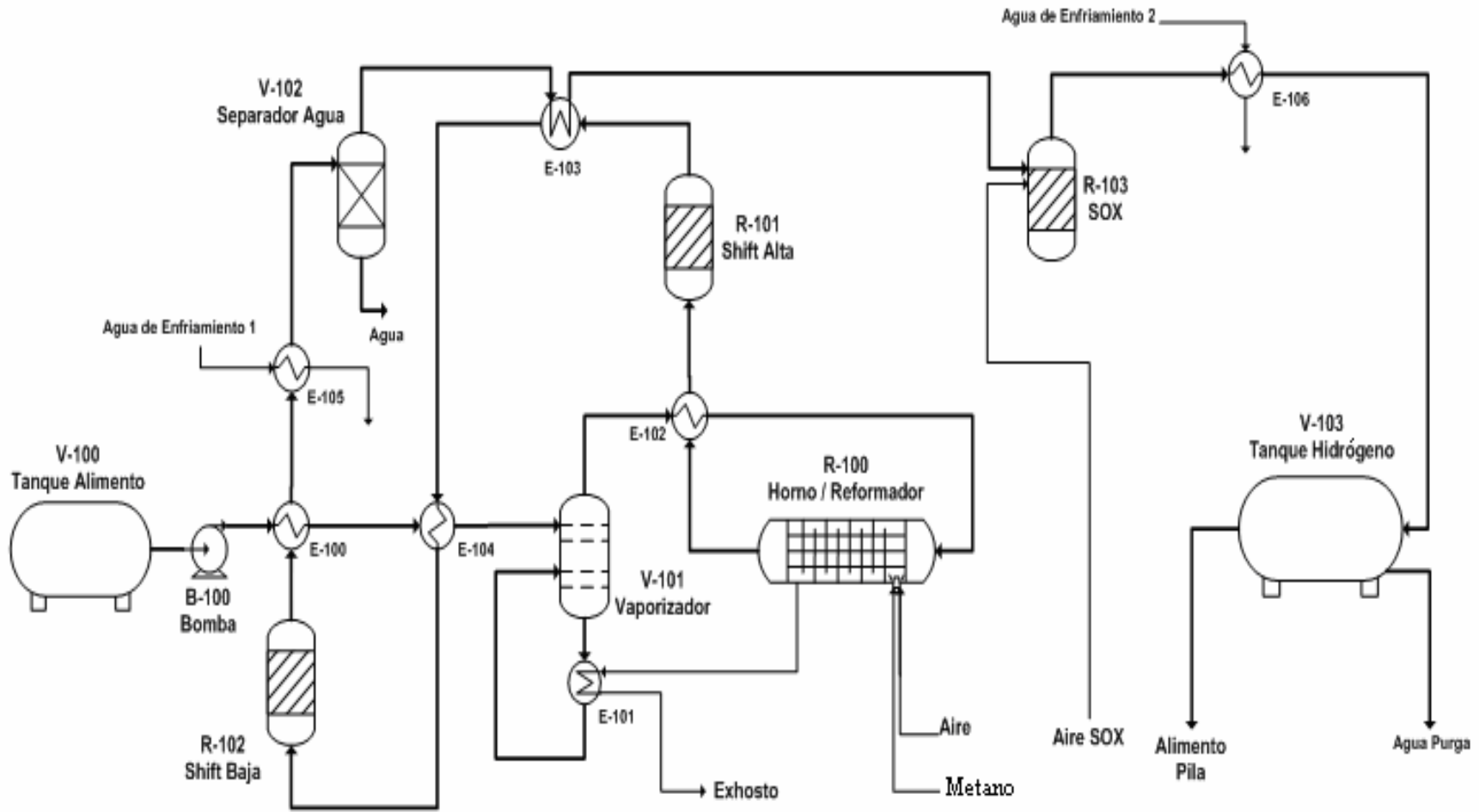
**Tomado de:** Manual. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies, 2001.

**Isorna, 2001.**

### Anexo IV. Catalizadores Sólidos.

<i><b>Tipos de sólidos</b></i>	<i><b>Reacciones</b></i>	<i><b>Catalizadores</b></i>
<b>Conductores</b>	- Hidrogenación - Deshidrogenación - Hidrólisis (oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
<b>Semiconductores</b>	-Oxidación Deshidrogenación	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
<b>Óxidos y Sulfuros</b>	- Desulfuración (Dihidrogenación)	
<b>Aislantes</b>	- Deshidratación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
<b>Óxidos</b>	- Deshidratación	
<b>Ácidos</b>	- Isomerización polimerización - Craqueo - Alkilación	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zeolitas

## Anexo V: Diagrama de Flujo del Proceso de Producción de Hidrógeno a partir de Bioetanol.



## Anexo VI: Programa desarrollado para la evaluación económica.

### DATOS A ENTRAR

$F_{eag}=8.757e-2$ ;  $m^3/s$  de Etanol Agua gaseoso

*Según el método escogido para costos de adquisición:*

$P_{eac}=2.72e5$ ; \$ Precio del sistema

$P_{ev}=1.08e6$ ; \$ Precio del evaporador

$P_{Ho}=5697.82$ ; \$ Precio del Horno

$P_{int}=42728.4$ ; \$ Precio del Intercambiador de calor

$P_{ref}=85224.2$ ; \$ Precio del reformador incluyendo catalizador

$n_{EA1}=1 * F_{eag} * 1000 / (0.08205 * 773)$ ; mol/s de Etanol agua líquido

$F_{EA}=n_{EA1} * 46.069 / 1000 / (den_{EA}) * 60$ ; l/min

$Cad_{ME}=20632.5$ ; \$/a Costo de adquisición del Metano

### Datos

$n_{H2}=1.5715$ ; Mol/s de  $H_2$  producido

$t_{da}=300$ ; días de trabajo al año

$t_{op}=8$ ; h, tiempo de operación diario

$SBD=9.62$ ; \$/8h, salario básico del operario

$PH_2O=8$ ; \$/m<sup>3</sup>, precio del agua

$r_{AE}=3.3$ ; Relación Agua/Etanol

$x_E=1 / (r_{AE} + 1)$ ; Fracción de Etanol

$x_A=1 - x_E$ ; Fracción de Agua

$p_{mAE}=46.069 * x_E + 18.015 * x_A$ ;

$x_{mE}=x_E * 46.069 / p_{mAE}$ ;

$x_{mA}=x_A * 18.015 / p_{mAE}$ ;

$x_{vE}=x_{mE} * den_{EA} / 0.789$ ;

$x_{vA}=x_{mA} * den_{EA} / 1$ ;

$den_{EA}=1 / (x_{mE} / 0.789 + x_{mA} / 1)$ ; Kg/l

$f_{mEA}=f_{EA} * den_{EA} * 60$ ; Kg/h

$f_{mA}=f_{mEA} * x_{mA}$ ;

$f_{mE}=f_{mEA} * x_{mE}$ ;



$\text{ConsEtOH} = f_{EA} \cdot 60 \cdot 24 \cdot t_{da} / 1000$ ; m<sup>3</sup>/a, Consumo de Etanol

$\text{PEtOH} = 0.3023 \cdot 1e3 \cdot x_{vE} / 0.96 \cdot f_{int}$ ; \$/m<sup>3</sup>, Precio del etanol

$f_{int} = 1$ ;

$\text{CadEtOH} = \text{ConsEtOH} \cdot \text{PEtOH}$ ; \$/a Costo del Etanol

$N_{op} = 3$ ; Número de operarios diario

$\text{CadE} = 0.09$ ; Precio de venta de la electricidad \$/Kw-h en Cuba

$c_{pg} = 0.5871$ ; cal/g-mol

### **Celda combustible**

$\text{kwCel} = 200$ ; kW

$\text{ckWcel} = 2000$ ; \$/Kw

$\text{Pcelda} = \text{ckWcel} \cdot \text{kwCel}$ ; \$

### **Costo del agua de enfriamiento**

$f_4 = 104.255 \cdot 60 \cdot 1e-6$ ; m<sup>3</sup>/min

$f_5 = 104.226 \cdot 60 \cdot 1e-6$ ; m<sup>3</sup>/min

$\text{fen}_4 = f_4 \cdot 1.7e3 \cdot c_{pg} \cdot (200 - 80) / (1000 \cdot 1 \cdot 60)$ ; m<sup>3</sup>/h

$\text{fen}_5 = f_5 \cdot 2e3 \cdot c_{pg} \cdot (200 - 80) / (1000 \cdot 1 \cdot 60)$ ;

$\text{fen} = \text{fen}_4 + \text{fen}_5$ ;

$\text{pAen} = 0.567$ ; \$/m<sup>3</sup>

$\text{CadH}_2\text{O} = \text{paen} \cdot \text{fen} \cdot 24 \cdot t_{da}$ ; \$/a

### **Costos de producción**

#### **Costos Variables (Cov)**

$\text{CoV} = \text{CoMP} + \text{CoMM} + \text{CoRe}$ ;

$\text{CoMP} = \text{CadEtOH} + \text{CadH}_2\text{O} + \text{CadME}$ ;

$\text{CoMM} = 0.1 \cdot \text{CoMto}$ ;

$\text{CoRe} = \text{CadH}_2\text{O}$ ;

#### **Costos Fijos (CoF)**

$T_{pago} = 8$ ; Años

$\text{CoF} = 1.13 \cdot (\text{CoMO} + \text{CoL} + \text{CoSup} + \text{CoGGP} + \text{CoCC})$ ;

$Cad_{total} = P_{celda} + P_{ev} + P_{reac} + P_{Ho}$ ;

$Cad_{sincelda} = P_{ev} + P_{ref} + P_{Ho} + P_{int}$ ; Para producir H<sub>2</sub> solamente

$Co_{FS} = 1.13 * (Co_{MO} + Co_{L} + Co_{Sup} + Co_{GGP} + Co_{CCs})$ ; (sólo para producir H<sub>2</sub>)

$Co_{CCS} = Cad_{sincelda} / T_{pago}$ ;

$Co_{CC} = Cad_{total} / T_{pago}$ ; Costo Capital anual

$Co_{Mto} = 0.1 * Co_{F}$ ; Mantenimiento

$Co_{MO} = 0 * 1.2218 * (SBD) * 3 * tda$ ; Mano de obra

$Co_{L} = 0.23 * Co_{MO}$ ; Labor

$Co_{Sup} = 0.2 * Co_{MO}$ ; Supervisión

$Co_{GGP} = 0.5 * Co_{MO}$ ;

$Co_{Seg} = 0.01 * Co_{F}$ ; Seguros

$Co_{IL} = 0.02 * Co_{F}$ ; Ingeniería

### **Costos directos de producción (CoDP)**

$Co_{DP} = Co_{V} + Co_{F}$ ;

$Co_{GV} = 0.3 * Co_{DP}$ ; Gastos de Venta

$Co_{GG} = Co_{Adm} + Co_{IB}$ ; Gastos Generales

$Co_{Adm} = 0.05 * Co_{AP}$ ; Administración

$Co_{IB} = 0.7 * Co_{F}$ ; Impuestos Básicos

$Co_{ID} = 0.05 * Co_{AP}$ ; Costos de Investigación y desarrollo

### **Costo anual de Producción (CoAP)**

$Co_{AP} = 1.1 * (1.3 * Co_{V} / 1.3 + 2 * Co_{F} / 2)$ ;

$IMP = 0.02 * Co_{AP}$ ; Impuestos

### **Costo de Operación Unitario para la electricidad**

$Co_{PU} = (Co_{AP} + Co_{AD}) / Proda * 1e-3$ ; \$/Kw-h

$Prod = 200$ ; KW

$Proda = Prod * tda * 24 * 1e-3$ ; MW-h/a

$Co_{AD} = 0 * 0.4 * Co_{AP}$ ; Adición por el resto de las operaciones (40%)

$AH = CadE - Co_{PU}$ ; Ganancia Unitaria

$Gan = (CadE - Co_{PU}) * prod$ ; Ganancia Neta

### **Costo de Operación Unitario para el H<sub>2</sub>**

$$\text{CoAPS}=1.1*(1.3*\text{CoV}/1.3+2*\text{CoFS}/2);$$

$$\text{CoADS}=0*0.4*\text{CoAPS};$$

$$\text{CoPUH}_2=(\text{CoAPS}+\text{CoADS})/\text{ProdaH}_2; \text{ \$/m}^3 \text{ de H}_2$$

$$\text{ProdH}_2=n\text{H}_2*2/1000/0.08376; \text{ m}^3/\text{s Producción de H}_2$$

$$\text{ProdaH}_2=\text{ProdH}_2*3600*24*\text{tda}; \text{ m}^3/\text{a}$$

$$\text{CadH}_2=\text{ProdH}_2*\text{PH}_2;$$

$$\text{PH}_2=1.258; \text{ \$/m}^3 \text{ Precio de H}_2$$

$$\text{AH}_2=\text{CadH}_2-\text{CoPUH}_2; \text{ Ganancia Unitaria}$$

$$\text{GanH}_2=(\text{CadH}_2-\text{CoPUH}_2)*\text{ProdH}_2; \text{ Ganancia Neta}$$

### **Metodología del Handbook de celdas combustibles**

$$\text{CoCCH}=0.125*\text{CadTotal}/(\text{kWCel}*\text{tda}*24);$$

$$\text{CoCH}=3412*\text{CoMP}/(\text{Hcel}^*0.45*0.95^6);$$

$$\text{CoOMH}=\text{CoOM}/(\text{tda}*24);$$

$$\text{CopuH}=\text{CoCCH}+\text{CoCH}+\text{CoOMH}; \text{ \$/Kw-h}$$

$$\text{cpAE}=12.57*3.97\text{e-}3; \text{ Btu/mol-oC}$$

$$\text{nAE}=\text{fmEA}*1\text{e}3/\text{PMEA}; \text{ mol/h}$$

$$\text{PMEA}=\text{xE}*46.07+(1-\text{xE})*18;$$

$$\text{Hcel}=1.235\text{e}9*9.4845\text{e-}4*\text{nAE}^2*\text{tda}; \text{ H}_2 \text{ alimentado a celdas en BTU/a}$$

$$\text{CoOM}=20; \text{ \$/Kw-a}$$

### **Variables en Display**

$$\text{DV1}=\text{DPV} (\text{Proda par: } 0.01, 0.85, 1 \text{ MW-h/a=});$$

$$\text{DV2}=\text{DPV} (\text{CoPU par: } 0.2, 0.85, 1 \text{ \$/kW-h-de-electricidad=});$$

$$\text{DV3}=\text{DPV} (\text{CoAP par: } 0.58, 0.85, 1 \text{ Costo-total Prod-anual (\$/a=});$$

$$\text{DV4}=\text{DPV} (\text{Cadttotal par: } 0.01, 0.8, 1 \text{ Costo-Inv-total (\$)=});$$

$$\text{DV5}=\text{DPV} (\text{Pcelda par: } 0.35, 0.8, 1 \text{ Cadq-CeldaC (\$)=});$$

$$\text{DV6}=\text{DPV} (\text{codp par: } 0.75, 0.8, 1 \text{ Codp-\$/a=});$$

$$\text{DV7}=\text{DPV} (\text{CopuH par: } 0.01, 0.75, 1 \text{ \$/KW-h-Handbook (\$)=});$$

$$\text{DV8}=\text{DPV} (\text{cof par: } 0.75, 0.75, 1 \text{ Cof-\$/a=});$$

DV9=DPV (Cov par: 0.75, 0.7, 1 Cov-\$/a=);

DV10=DPV (Gan par: 0.75, 0.65, 1 Ganelct(\$/a)=);

DV11=DPV (CoPUH<sub>2</sub> par: 0.01, 0.7, 1 \$/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>=);

DV12=DPV (petoh par: 0.25, 0.7, 1 Precio-EtOH(\$/m<sup>3</sup>)=);

DV13=DPV (ganH<sub>2</sub> par: 0.75, 0.6, 1 GanH<sub>2</sub>(\$/a)=);

DV14=DPV (prodaH<sub>2</sub> par: 0.01, 0.65, 1 Proda-H<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>/a)=);