



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN LUIS
FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS AGROPECUARIAS**

**Estrategias de Provisión de Calor a un Microrreactor para
Reformado de Etanol con Vapor**

GONZALO ADRIEL FUNES

DIRECTOR:

PABLO SANTIAGO BELZUNCE

CO-DIRECTORA:

MARIA LAURA RODRIGUEZ

INGENIERÍA QUÍMICA

VILLA MERCEDES – ARGENTINA

2026

RESUMEN

El presente trabajo consiste en el modelado y simulación de la operación no isotérmica y en estado estacionario, de un microrreactor de placas, con enfoque en la reacción de reformado de etanol con vapor y en su aplicación para la producción de hidrógeno con fines energéticos. Se pondrá en contacto un flujo de etanol con vapor para llevar a cabo un proceso para la obtención de hidrógeno como producto principal, mediante el suministro de calor de un flujo de gas proveniente de una cámara de combustión externa.

Se presenta el modelado y los resultados de la simulación del comportamiento de un microrreactor metálico de manera teórica, se analizaron diferentes alternativas de alimentación a fin de encontrar la opción a la cual se alcanza el mayor rendimiento de obtención de hidrógeno. Se consideró un modelo bidimensional y pseudohomogéneo, verificando validez física, química y termodinámica del modelo.

El análisis demuestra que, al modificar únicamente la configuración de alimentación de las corrientes gaseosas de combustión y reformado, manteniendo constantes la geometría del microrreactor y las condiciones de operación, se obtiene un rendimiento similar en los casos propuestos. En todos ellos, se supera el 70% de rendimiento, cumpliendo así el objetivo de producción fijado para el equipo.

La configuración alternativa en la alimentación de la corriente calefactora no solo permite un consumo completo del reactivo en una longitud reducida del reactor, sino que también promueve una distribución térmica más homogénea. Este hecho confirma la influencia decisiva de la configuración del flujo en la eficiencia del proceso, ya que una mejor distribución del calor se traduce en un mejor aprovechamiento del equipo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a Dios por darme la capacidad de poder obtener el tan anhelado título.

Agradecer a mis padres, Miguel y Alicia, ya que me enseñaron el valor del esfuerzo, concientizaron en la importancia de la educación y sobre todo me inculcaron la perseverancia para poder completar mis estudios. Por qué en cada logro, examen y avance en mi carrera, su felicidad siempre era mayor a la mía.

A mi hermana Mayra y ahijada Ainara, por el apoyo y acompañamiento en todo el trayecto, impulsándome a no rendirme.

Sobre todo, agradecer a mi director Pablo a quien admiro, por su dedicación, dirección y paciencia en este trabajo. Por darme la oportunidad de poder trabajar en conjunto y enseñarme continuamente, impulsándome a nunca dejar de avanzar y obviar los obstáculos manteniendo siempre la mirada en el objetivo.

A mi codirectora Laura, por su acompañamiento, asesoramiento y trabajo invertido en el proceso.

A mi compañera, tutora, colega y sobre todo amiga, Florencia. Por siempre impulsarme a la meta, siendo mi tutora en mis años de estudiante, mi actual colega donde nunca dejo de aprender siendo mi referente en el ámbito laboral y, por último, y la más importante, por ser mi amiga, aquella que con sus charlas y consejos siempre me generó fuerza para continuar y hoy pude completar mi carrera.

Agradecer a Alex, Gilda, Helvis, Luciano y Victoria, ya que todos me acompañaron en el proceso y en las etapas más importantes, con sus consejos de no abandonar por un examen, final o cátedra la carrera, por ayudarme siempre a levantar los brazos y seguir a pesar de las circunstancias, por todo eso muchas gracias.

A todos mis compañeros y profesores que conocí en todo el proceso universitario, cada uno con sus consejos, enseñanzas y compañerismo me ayudaron a culminar la etapa.

A todos ellos le agradezco por todos los aportes que adicionaron en todos los ámbitos de mi vida, logrando hoy en día uno de mis más grandes objetivos.

Índice de Contenido

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS	8
1.1 Panorama Energético	9
1.2 El Hidrógeno.....	10
1.3 Producción de Hidrógeno Industrial.....	13
1.4 Proceso de reformado de etanol para obtención de hidrógeno.....	14
1.4.1 Reformado con vapor de agua (ESR, por sus siglas en inglés)	15
1.4.2 Oxidación parcial	18
1.4.3 Reformado Autotérmico	18
1.5 Reformado en microrreactores.....	19
1.6 Simulación de Microrreactores.....	20
1.7 Objetivos.....	21
CAPÍTULO N°: 2: MICRORREACTORES	23
2.1 Microrreactores	24
2.2 Ventajas de Microrreactores	27
2.3 Principales Aplicaciones	30
2.4 Microrreactores e Impacto Ambiental.....	31
CAPÍTULO N°3: MODELO Y METODOLOGÍA	33
3.1 Metodología	34
3.2 Modelo Matemático: Alimentación en Flujo Cruzado	34
3.3 Modelo Matemático: Doble Alimentación.	42
CAPÍTULO N° 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1 RESULTADOS OBTENIDOS	47
4.1.1 Flujo Cruzado.....	47
4.1.2 Flujo Doble Alimentación	54
CAPÍTULO N° 5: CONCLUSIONES.....	68
Anexo A	72
Nomenclatura	79
Bibliografía	81

Índice de Figuras

Figura 1.1: Esquema del proceso simplificado de reformado de etanol con vapor .	17
Figura 2.1: Diferentes soportes estructurados	24
Figura 3.1: Diagrama de microrreactor a flujo cruzado	35
Figura 3.2: Diagrama del proceso de manera simplificada para un volumen diferencial para el reformado.....	38
Figura 3.3: Diagrama de microrreactor a doble alimentación de gas	43
Figura 4.1: <i>Flujos molares vs z para etanol, metano e hidrógeno en condiciones de operación de la tabla 1 para una configuración de flujo cruzado.</i>	50
Figura 4.2: Perfiles de temperatura correspondientes a los gases de combustión en la dirección x para las condiciones de operación de la tabla 1.	51
Figura 4.3: Gráfico de rendimiento de hidrógeno a flujo cruzado para condiciones de la tabla 1.	52
Figura 4.4: Gráfico de contorno de temperatura del lado del reformado para condiciones de la tabla 1	53
Figura 4.5: Flujos molares vs z para etanol, metano e hidrógeno en condiciones de operación de la tabla 1 para esquema doble alimentación.	55
Figura 4.6: Perfiles de temperatura correspondientes a los gases en flujo doble alimentación en condiciones de operación tabla 1.	56
Figura 4.7: Perfiles de calor para esquema de flujo de doble alimentación en condiciones de operación de la tabla 1.....	58
Figura 4.8: Gráfico de rendimiento a flujo de hidrógeno para condiciones de la tabla 1 en el esquema de doble alimentación.....	60
Figura 4.9: Gráfico de contorno de temperatura para flujo doble alimentación para condiciones de la tabla 1	61
Figura 4.10: Gráfico comparativo de contorno de rendimiento de hidrógeno. a) flujo doble alimentado b) flujo cruzado	64
Figura 4.11: Gráfico comparativo de contorno de temperatura del lado del reformado. a) flujo doble alimentado b) flujo cruzado.	65
Figura 4.12: Temperatura de salida para las corrientes de reformado en las situaciones estudiadas.	66

Índice de Tablas

Tabla 1.1: Propiedades de hidrógeno como combustible	12
Tabla 3.1: Constante y energía de activación.....	36
Tabla 4.1: Variables Operativas y Parámetros de Diseño	48
Table 4.2: Variables Operativas para el flue gas con modificación en la temperatura de ingreso.	63
Tabla 4.3: Resumen de parámetros de desempeño para diferentes temperatura de alimentación y diferentes configuraciones de flue gas.	67

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS

1.1 Panorama Energético

El calentamiento global y la multiplicación de sus impactos adversos pusieron a la crisis climática en un lugar central de las agendas públicas alrededor del mundo.

Debido a esto muchos países asumieron ambiciosos compromisos de descarbonización, que se vieron acelerados a partir de la crisis energética y las tensiones en las cadenas de suministros provocadas por la pandemia. Frente a este escenario las principales economías industriales del mundo están impulsando políticas públicas en torno a nuevas energías para alcanzar un objetivo triple: cumplir con las metas de reducción de gases de efecto invernadero, garantizar la seguridad energética e impulsar el desarrollo tecnológico y productivo en torno a las industrias de la transición. Desde entonces, las principales economías del mundo han desplegado políticas industriales orientadas a garantizar la sostenibilidad ambiental, la seguridad energética y la resiliencia de las cadenas de valor [1].

El consumo energético mundial ha crecido de manera sostenida como resultado del aumento poblacional, la industrialización y el desarrollo tecnológico. Este contexto impulsa el desarrollo de vectores energéticos alternativos que permitan satisfacer la demanda futura y reducir los impactos ambientales asociados a los combustibles fósiles, entre los cuales el hidrógeno se destaca como una opción estratégica [2].

Los impactos ambientales derivados de la combustión de combustibles fósiles han generado un interés creciente en el desarrollo de fuentes de energía alternativas, esto se debe a que la reacción de combustión típica en un motor (combustible más aire ($N_2 + O_2$)) emite gases tóxicos como monóxido de carbono (CO), ozono (O_3), óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles, que son tóxicos para el sistema respiratorio humano y son responsables del aumento de la temperatura ambiental. Entre las fuentes alternativas, el hidrógeno destaca por sus beneficios ecológicos, como su alta eficiencia energética y ausencia de emisiones contaminantes.

El panorama energético actual sigue basado en su mayoría en el uso de combustibles fósiles, lo que inevitablemente implica un aporte en emisiones de CO_2

a la atmósfera, y a menudo de otros contaminantes, al ya preocupante escenario del cambio climático y de la contaminación atmosférica.

El hidrógeno tiene el potencial de abordar desafíos ambientales, ya que es una fuente de energía limpia con una baja huella de contaminación, ya que cuando se utiliza como combustible solo produce vapor de agua como subproducto, lo que lo convierte en un combustible sin emisiones [3].

En lo que se refiere al fenómeno del cambio climático, este se relaciona con la quema de combustibles fósiles y la acumulación de gases de efecto invernadero (CO₂), considerados como el principal factor de cambio climático. Las consecuencias perjudiciales son una reducción de la capa de ozono y cambios en la temperatura media de la tierra.

Los datos de la Organización Mundial de la Salud muestran que casi toda la población mundial (99%) respira un aire que supera los límites recomendados por la Organización y contiene altos niveles de contaminantes [4]. La calidad del aire está estrechamente relacionada con el clima del planeta y los ecosistemas de todo el mundo.

El hidrógeno se posiciona como un vector energético clave para la transición hacia fuentes más limpias y sostenibles, debido a su alta densidad energética másica y su nula emisión de contaminantes durante su uso. Si bien en la actualidad su producción depende mayoritariamente de combustibles fósiles, tecnologías como el reformado de bioetanol surgen como alternativas viables y eficientes, especialmente por su bajo costo y facilidad de almacenamiento y transporte.

1.2 El Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más simple, consiste en un protón y un electrón, siendo el elemento más ligero de todos. Este también es el más abundante del universo. A pesar de su simplicidad y abundancia, no existe como gas libre de manera natural en la Tierra, siempre aparece combinado con otros elementos, principalmente en moléculas orgánicas y el agua.

El contenido energético por unidad de masa del hidrógeno es casi 3 veces mayor que el de los combustibles líquidos, pero su baja densidad a temperatura

ambiente (0.9 kg/m^3) provoca que el contenido energético del hidrógeno por unidad de volumen sea muy inferior al de los combustibles líquidos [5].

El mismo puede producirse a partir de diversas fuentes de energías primarias o secundarias, dependiendo de la disponibilidad regional. Las fuentes de energía primaria útiles para la producción de hidrógeno comprenden fuentes renovables, como la biomasa, así como los combustibles fósiles, como el gas natural y el carbón. Así, el hidrógeno puede generarse a partir de los hidrocarburos (renovables o no renovables) mediante la aplicación de calor (reformado catalítico con vapor de agua). El principal factor a considerar con respecto al carbón son las altas emisiones de CO_2 en la producción de hidrógeno en comparación con otros métodos y otras fuentes.

La electricidad de origen renovable (eólica o solar) también se puede utilizar para la generación de hidrógeno mediante la electrólisis del agua. Una tecnología prometedora para la división de agua en sus componentes, hidrógeno y oxígeno.

El hidrógeno se piensa como una alternativa a los combustibles fósiles, el cual es considerado un portador de energía limpia que puede ser quemado, de forma similar a combustibles carbonosos convencionales, o puede convertirse directamente en electricidad en las pilas de combustible. Estos sistemas de energía a partir del hidrógeno se encuentran entre los sistemas sostenibles prometedores para el futuro del sector de la producción de energía, sobre todo cuando el hidrógeno se obtiene de fuentes renovables [6].

El hidrógeno es considerado el combustible más prometedor del futuro debido a su gran capacidad para reducir la emisión de contaminantes al medio ambiente, y por su alta densidad energética másica (121000 kJ/kg) en comparación con el gas natural o las naftas [7].

Como cualquier otro combustible, el hidrógeno es inflamable y puede reaccionar violentamente al entrar en contacto con el oxígeno del aire. Sin embargo, esto también puede ocurrir y con mucha más intensidad que con la gasolina, el diésel o el gas natural. Por lo tanto, el uso del hidrógeno puede contribuir al ahorro de energía, la lucha contra los problemas ambientales, y el aumento de la seguridad energética [6].

En la siguiente Tabla 1.1 se representa algunas propiedades del hidrógeno como combustible frente a las naftas o gases como el metano.

Tabla 1.1: Propiedades de hidrógeno como combustible

Propiedades	Hidrógeno	Metano	Nafta
Valor calorífico inferior, kWh/kg	33.33	13.9	12.4
Temperatura de ignición, °C	545	580	228-501
Temperatura de llama, °C	2045	1875	2200
Límites de ignición en aire, vol%	4.0-75	5.3-15	1.0-7.6
Energía mínima de ignición, mWs	0.02	0.29	0.24
Velocidad de propagación de la llama en aire, m/s	2.65	0.4	0.4
Límites de detonación, vol. %	13-65	6.3-13.5	1.1-3.3
Velocidad de detonación, km/s	1.48-2.15	1.39-1.64	1.4-1.7
Energía de explosión, kg TNT/m ³	2.02	7.03	44.22
Coefficiente de difusión en aire, cm ² /s	0.61	0.16	0.05

Fuente: Pérez, T., & Laborde, M. Á. (2023) [5]

La mayor producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles, principalmente mediante el reformado con vapor de agua de gas natural, alcanzando el 97 Mt/año. Estos métodos, aunque bien establecidos, generan huella de carbono. Solo el 1% del hidrógeno generado es de bajas emisiones [8]. Las preocupaciones ambientales están ejerciendo presión para buscar nuevas fuentes renovables, así la producción de biocombustibles, por ejemplo, el bioetanol y el biodiesel.

Como se mencionó el hidrógeno se está analizando como combustible alternativo, y dado que ocupa un volumen muy grande comparado a otros combustibles, la logística se convierte en un punto crítico. Una posible solución a esto, es utilizar recursos renovables como el etanol, para transportar el hidrógeno, y luego liberarlo del carbono asociado en un reformador. En este contexto resulta especialmente atractivo el bioetanol, ya que puede obtenerse fácilmente por fermentación de varias fuentes de biomasa.

El bioetanol puede clasificarse según su origen en: bioetanol de primera o segunda generación, el primero es obtenido a partir de un proceso industrial mediante fermentación de cereales, caña de azúcar o remolacha [9,10].

Por otro lado, los que conforman el segundo grupo se obtienen a partir de biomasa lignocelulósica o también a partir de los llamados cultivos energéticos, estos últimos, son plantaciones no aptas para alimentación y se llevan a cabo generalmente en tierras inadecuadas para otros fines, esta característica los hace mucho más atractivos que los de primera generación en términos medioambientales, éticos y de salud humana [11].

1.3 Producción de Hidrógeno Industrial

Actualmente, casi el 80% de la demanda mundial de hidrógeno es abastecida por combustibles fósiles y aproximadamente la mitad proviene del gas natural.

Entre los procesos descritos se encuentra el reformado del gas natural, por ser el proceso más extendido para producir hidrógeno, y se describen sus tres variantes: reformado con vapor usando agua como oxidante y fuente de hidrógeno, oxidación parcial usando oxígeno como oxidante, o una combinación de ambos llamada reformado autotérmico [5].

Los principales métodos de producción de hidrógeno a nivel industrial son los siguientes:

- Craqueo con vapor (SR): Reformado con vapor de agua de gas natural o destilados ligeros a muy alta temperatura.
- Oxidación parcial de hidrocarburos (POX).
- Reformado autotérmico de hidrocarburos (ATR).
- Descomposición catalítica del metano (DMC).
- Gasificación del carbón (CG).
- Electrólisis de vapor de alta temperatura (HTE).
- Gasificación del carbono combinada con electrólisis a alta temperatura.
- Craqueo térmico de gas natural (DCG).

- Proceso Hierro-Vapor.
- Electrólisis del agua.
- Gasificación y cambio electroquímico.

Como se dio a entender, el bioetanol es una de las materias primas prometedoras para la obtención de hidrógeno, esto se debe a su baja toxicidad, alta densidad energética, seguridad de almacenamiento y transporte, bajo costo y alta disponibilidad. Es por ello que el reformado de etanol con vapor (ESR) para producir hidrógeno se vuelve importante.

El bioetanol ofrece un compromiso favorable entre facilidad de reformado, alta capacidad de producción de hidrógeno [12], menor huella de carbono y disponibilidad renovable, posicionándose como una alternativa estratégica frente a metano, metanol y alcoholes superiores [13].

1.4 Proceso de reformado de etanol para obtención de hidrógeno

La conversión catalítica de bioetanol a hidrógeno puede lograrse a través del reformado con vapor de agua.

Los diferentes catalizadores que han sido investigados para su uso en el reformado de etanol se pueden dividir en dos grupos principales: catalizadores metálicos soportados y óxidos metálicos. Los del primer grupo están basados en metales como:

- Níquel: es uno de los más utilizados en el reformado de etanol con vapor por su buena actividad y debido a que son mucho más económicos que los metales nobles. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes, no es resistente a la formación de coque, el cual conlleva a una importante desactivación del catalizador a largo plazo [14].
- Cobalto: es el segundo metal más investigado y al igual que el anterior, se ha elegido al cobalto debido a su costo relativamente menor en comparación con los metales nobles y porque se conoce su

actividad para la ruptura del enlace C-C a temperaturas relativamente bajas 350 – 400 °C [15].

- Cobre: se utiliza principalmente como un aditivo para el catalizador de níquel en el reformado de metano, con lo cual se reduce la formación de coque y la selectividad hacia hidrógeno aumenta [14].
- Metales nobles: se consideran juntos a los metales nobles Pt, Pd, Ir, Rh y Ru. Son más resistentes hacia la coquización, son reconocidos por su característica de romper el enlace C-C, y conduce a menores depósitos de carbón. Resultan ser además catalizadores más estables, siempre y cuando se seleccionen temperaturas elevadas para la reacción.

Los del segundo grupo introducen oxígeno al etanol, por lo que éste se oxida parcialmente. Dentro de los óxidos de diferentes grupos de la tabla periódica, se ha puesto especial énfasis en los elementos del cuarto período de la tabla. Un aspecto a tener en cuenta en el uso de estos catalizadores es la generación de mayor cantidad de subproductos indeseados [16].

Cabe destacar que este trabajo se lleva a cabo con un catalizador perteneciente a los metales nobles, más específicamente el Pd, ya que la reacción se produce a elevadas temperaturas, el cual se comporta como un catalizador estable y de menor costo que otros mencionados.

1.4.1 Reformado con vapor de agua (ESR, por sus siglas en inglés)

El reformado de etanol mediante vapor de agua consiste en obtener el hidrógeno de los combustibles, los cuales se descomponen ante la presencia del vapor con la ayuda de un catalizador [7]. El ESR es el mecanismo comparativamente más barato y eficiente para producir hidrógeno a partir de biomasa, ya que ambos reactivos (agua y etanol) incluyen átomos de hidrógeno que contribuyen al rendimiento total.

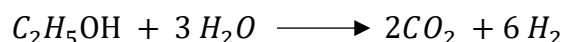
Al ser un proceso catalítico endotérmico, se requiere de un aporte de calor de una fuente externa para evaporar los reactivos y propiciar la reacción. Si bien

consume calor, produce más hidrógeno por mol de etanol y es el método más eficiente y económico para obtener hidrógeno de biomasa, con una eficiencia térmica superior al 85% [17].

Teóricamente el proceso se puede realizar a temperaturas superiores a 300 °C, obteniendo hidrógeno, óxidos de carbono y metano como productos principales. Desde un punto de vista termodinámico las mejores condiciones de operación para el reformado con vapor del bioetanol son: $T = 700$ °C, presiones bajas y relación molar etanol/agua entre 1:3 y 1:6 [6].

El reformado (reforming), de forma general, el etanol en contacto con el vapor de agua se convierte principalmente en un gas constituido por hidrógeno, metano y óxidos de carbono, denominado gas de síntesis.

La reacción que se lleva a cabo en este proceso es la siguiente:



La mezcla etanol/agua entra al reformador y termina de calentarse en el interior del reactor hasta la temperatura de reacción. Como el reformado es una etapa muy endotérmica que requiere de una gran cantidad de energía externa, la reacción se lleva a cabo en el interior de un reactor tubular que se encuentra localizado en el interior de un combustor que suministra la energía necesaria para el proceso. Habitualmente, la energía procede de la combustión de parte del gas, producto que se obtiene en la etapa de purificación o bien de etanol adicional, creando así un sistema de calentamiento eficiente y seguro.

Con el fin de poder emplear la corriente enriquecida en H_2 como vector energético, ya sea como combustible en sistemas de generación de energía o en pilas de combustible, resulta necesario adecuar su composición a los requerimientos de la aplicación final. En particular, para el uso en pilas de combustible, la presencia de monóxido de carbono resulta altamente perjudicial debido a su efecto venenoso sobre los catalizadores, lo que exige procesos de purificación rigurosos.

En aplicaciones de combustión, si bien las exigencias de pureza son menos estrictas, la eliminación de dióxido de carbono permite incrementar el poder calorífico del combustible y mejorar la eficiencia del proceso. Por este motivo, los sistemas de producción de hidrógeno suelen incorporar etapas de purificación

orientadas a la remoción de especies indeseadas, tales como CO_2 y CO , en función del uso final del gas producido.

Para ello existen diferentes métodos de limpieza en función de la pureza de H_2 deseada para su aplicación posterior. Cuando se busca una corriente de H_2 de muy elevada pureza ($> 99.9\%$) se acude a un sistema de adsorción PSA (Pressure Swing Adsorption), en el que múltiples lechos empaquetados, que contienen alúmina, zeolitas o carbón activado, adsorben las distintas impurezas que contiene la corriente gaseosa. Otra posibilidad de limpieza consiste en emplear una disolución de monoetanolamina (MEA) en un absorbedor húmedo del CO_2 [18].

Comúnmente se emplea a continuación de la reacción de reformado un reactor *water gas shift* (WGS) que transforma el monóxido de carbono y agua en más hidrógeno y dióxido de carbono. Observe la figura 1.1.

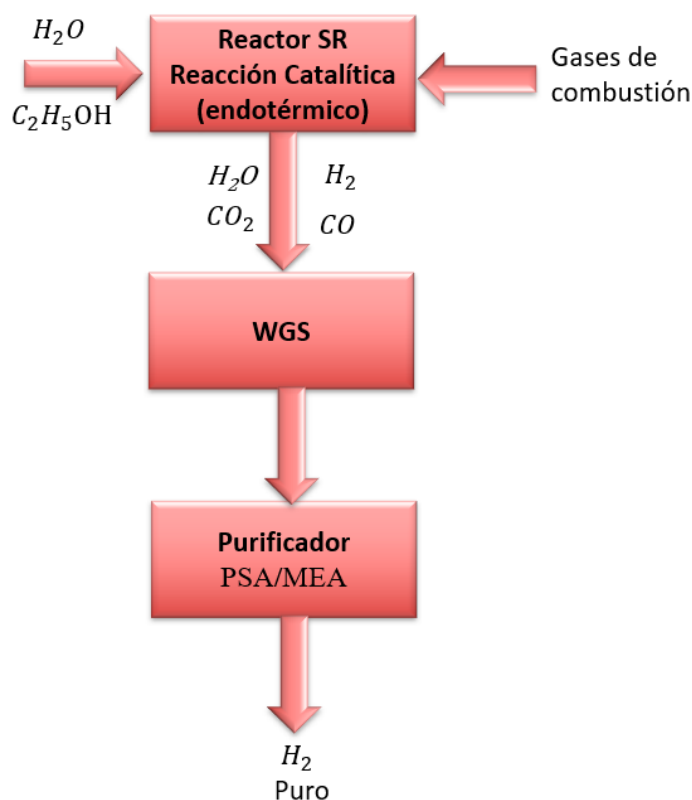
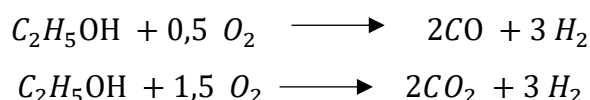


Figura 1.1. Esquema del proceso simplificado de reformado de etanol con vapor

1.4.2 Oxidación parcial

Es una reacción exotérmica que no requiere suministro de calor. La manera más sencilla de llevar a cabo la oxidación es mediante el suministro de oxígeno (aire) junto con el etanol sobre un catalizador adecuado. Este proceso tiene un rendimiento bajo en la producción de hidrógeno, ya que suele generar zonas calientes dentro del reactor que disminuyen la eficiencia global.

Los productos de este proceso son hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono.

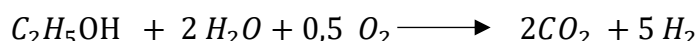


La oxidación parcial de etanol tiene un bajo rendimiento en la producción de hidrógeno. En este proceso, la temperatura de operación puede alcanzar los 1573-1773 K, lo que hace que la puesta en práctica de este tipo de proceso sea compleja [6].

1.4.3 Reformado Autotérmico

En este proceso se combina las características del reformado de vapor de agua con el reformado oxidativo. La alimentación consta tanto de agua como de oxígeno junto al hidrocarburo que se desea reformar. Se introduce oxígeno, con el propósito de utilizar el calor generado por la oxidación parcial del etanol para promover su reacción de reformado. El oxígeno suministrado disminuye la entalpía total del sistema, con lo cual la necesidad de aportar calor desde una fuente externa disminuye drásticamente, así como se reducen los puntos del proceso donde se emite CO₂. Sin embargo, este proceso conlleva una disminución en el rendimiento a H₂.

En este tipo de reformado la reacción que se produce es la siguiente:



Se observa en la reacción que el etanol reacciona con vapor de agua y aire para generar un gas rico en hidrógeno.

La ventaja que se presenta es que los equipos de reformado autotérmico pueden operar a elevadas temperaturas, de hasta 1300 °C, lo que beneficia además que los sulfuros presentes en los hidrocarburos no sean perjudiciales para el catalizador. Otra ventaja a resaltar es que no requiere suministro de calor externo y puede llevarse a cabo en reactores adiabáticos compactos, más económicos que los reactores tubulares instalados en hornos [6].

Para este trabajo se selecciona como ruta de estudio el reformado con vapor de agua para la conversión catalítica del etanol a hidrógeno debido a su elevada capacidad teórica de producción (hasta 6 moles H₂/mol etanol), su carácter renovable y su menor impacto ambiental respecto de procesos basados en hidrocarburos fósiles, ya que se minimiza la formación de subproductos indeseados cuando se opera con relaciones vapor/etanol adecuadas.

1.5 Reformado en microrreactores

Los microrreactores son sistemas de reacción química miniaturizados que contienen canales paralelos con diámetros típicos entre 10 y 500 μm [19]. En sus paredes puede depositarse un catalizador sólido en forma de recubrimiento. Gracias a las reducidas dimensiones de los canales, se incrementa la relación superficie/volumen, lo que favorece el transporte de calor y masa. Los aspectos constructivos, aplicaciones y ventajas de estos dispositivos se abordarán en detalle en el capítulo 2.

Diversas experiencias han sido reportadas en el uso de microrreactores para procesos térmicos orientados a la producción de hidrógeno, tales como reformado, gasificación y craqueo térmico. Izquierdo et al. (2012) compararon los resultados experimentales del reformado con vapor de metano y gas natural en sistemas convencionales y en microrreactores [20].

El microrreactor utilizado estaba compuesto por 14 microcanales de acero inoxidable, con dimensiones de 500 × 250 μm (ancho × profundidad). El catalizador se depositó en los microcanales mediante impregnación, empleando dos formulaciones basadas en Ni (sobre MgO y Al₂O₃) y dos basadas en metales nobles (Pd y Pt sobre Al₂O₃). En todos los casos, a igual velocidad espacial horaria en peso, los microrreactores alcanzaron mayores conversiones de hidrocarburos y

rendimientos superiores de hidrógeno en comparación con los reactores de lecho fijo.

En este contexto, la simulación de microrreactores se presenta como una herramienta clave para analizar distintos esquemas de reformado. Permite comparar su desempeño bajo un mismo marco de modelado y establecer criterios de selección tecnológica orientados a la producción intensificada de hidrógeno

1.6 Simulación de Microrreactores

La simulación de microrreactores consiste en la formulación y resolución numérica de los sistemas de ecuaciones que describen los fenómenos de transporte y reacción en dominios computacionales apropiados, incorporando parámetros cinéticos y de transferencia de masa y calor. Según los objetivos del estudio, los modelos pueden desarrollarse en una, dos o tres dimensiones, y bajo condiciones de estado estacionario o transitorio.

En un sistema de flujo, se establecen un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales generalizadas que describen balances de calor, masa y de momento.

Estas ecuaciones pueden ser simplificadas para diferentes dominios computacionales [21], con estas simplificaciones, las ecuaciones se resuelven de manera numérica para obtener perfiles de concentración, temperatura, velocidad de reacción en función de la sección transversal, o axial.

El modelado matemático y la simulación ayudan a comprender la complejidad de interacciones entre diversos procesos físicos y químicos que ocurren dentro de un reactor [10]. La necesidad de simular y modelar reactores surge de consideraciones prácticas de economizar y de seguridad en las industrias químicas. En base a esto podemos predecir el comportamiento del reactor, optimizar el proceso, comprender fenómenos complejos, minimizar costos y tener mayor seguridad y control del proceso.

Conocer la ventana operativa y las condiciones de diseño que garanticen alcanzar la producción y concentración de hidrógeno deseada se traduce en economía tanto de tiempo y dinero como de esfuerzo de experimentación.

Los perfiles de temperatura y de concentración tanto en el catalizador como en el seno del fluido se pueden determinar a lo largo del reactor. Sin embargo, bajo

ciertas circunstancias modelar un único canal podría no ser suficiente. Tal caso puede deberse por ejemplo a la distribución no uniforme del gas a la entrada, canales bloqueados o desactivados, la pérdida de calor al ambiente y la distribución no uniforme de calor entre los canales, entre otros factores. En este caso todos los canales que interactúan entre sí mediante transferencia de calor y están acoplados en su conjunto como un reactor completo, deben ser modelados [22].

Stefanidis y Vlachos (2010) [23] realizaron un estudio de simulación de reformado con vapor de gas natural centrado en la elección del combustible y el catalizador de reformado. Este microrreactor multifuncional combina un canal de combustión catalítica y un canal de reformado con vapor. El canal de combustión catalítica está recubierto de Pt y se alimentan propano o metano junto con aire. El canal de reformado con vapor está recubierto de Rh o Ni y se alimentan metano y vapor. La pared sólida que separa los dos canales actúa como un intercambiador de calor entre los dos procesos. Algunas dimensiones del microrreactor son: $d_w = 750 \mu\text{m}$, $d_1 = 300 \mu\text{m}$, $d_2 = 200 \mu\text{m}$ y una longitud del reactor de 5 cm.

En el presente trabajo se desarrolla un modelo matemático del proceso de reformado de etanol con vapor de agua, cuyos parámetros son obtenidos a través de información reportada en la bibliografía. La elección de los microrreactores para este proceso, se debe a que permiten suministrar el calor requerido para el reformado intensificando el proceso y minimizando gradientes térmicos que limitan la conversión o afectan al catalizador.

A partir de este modelo obtenido, se realizan simulaciones numéricas con el objetivo de analizar el efecto de distintas variables operativas y configuraciones de alimentación sobre el comportamiento del sistema, sin abordar la estimación de parámetros cinéticos o termodinámicos.

1.7 Objetivos

* Objetivo general

Modelar y simular la operación no isotérmica en estado estacionario de un microrreactor de placas, para el reformado de etanol calefaccionado a flujo cruzado con gases provenientes de una cámara de combustión externa.

* Objetivos Específicos

- Incorporar conocimientos teóricos de modelado matemático de reactores y la resolución de las ecuaciones diferenciales involucradas utilizando software específico.
- Obtener el conjunto de ecuaciones matemáticas (modelo) con las condiciones de borde adecuadas para su resolución.
- Adecuar rutinas de resolución desarrolladas por el grupo de trabajo para simular los modelos planteados.
- Definir diferentes estrategias de alimentación de la corriente calefactora, con el fin de mejorar el rendimiento del equipo.

CAPÍTULO N°: 2: MICRORREACTORES

2.1 Microrreactores

El uso de catalizadores depositados sobre soportes estructurados viene en continuo crecimiento y existen diversos tipos, como monolitos, espumas y mallas.

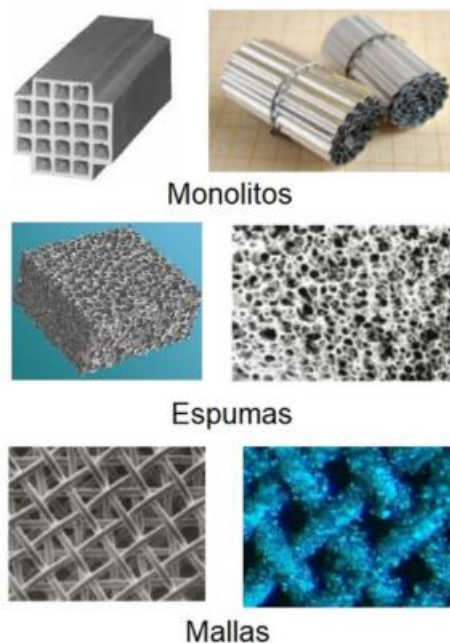


Figura 2.1 Diferentes soportes estructurados.

Los monolitos son estructuras unitarias continuas, atravesadas longitudinalmente por canales paralelos. El número de canales, su diámetro y espesor de pared determinan la densidad de celda. Los canales longitudinales presentan baja resistencia al flujo y por lo tanto baja pérdida de carga [24-26].

Los reactores más comunes (reactores de lecho fijo) son simples y si están bien diseñados presentan buenos rendimientos, pero presentan limitaciones de transferencia de calor y masa en reactores de gran tamaño. Las reacciones fuertemente endotérmicas pueden generar una caída de temperatura en el lecho es por ello que se propone en este trabajo usar microrreactores [27]

Se han desarrollado un tipo de monolitos compactos particulares, los microrreactores. Un microrreactor es una estructura de escala submilimétrica en la que una reacción química es desarrollada por la interacción de diferentes microflujos de reactivos en el sistema [28]. Los monolitos basados en polímeros son fáciles de preparar y manejar, mientras que las técnicas requeridas para la preparación de monolitos inorgánicos son más complejas [29].

En sí, los microrreactores son reactores estructurados (el fluido circula por canales de geometría definida y el catalizador se encuentra generalmente depositado sobre la pared de los canales) constituidos por canales paralelos dispuestos en láminas metálicas contiguas. Dadas las pequeñas dimensiones de los micro-canales (50-500 micrones), ofrecen elevadas relaciones área/volumen y muy altos coeficientes de transferencia de calor y masa, con lo cual es posible alcanzar altos flujos calóricos a través de las paredes [30,31]. Estas características los convierten en unidades potencialmente aptas en procesos controlados por la transferencia de calor hacia la corriente de proceso.

Estos grandes coeficientes de transferencia son el principal motivo por el cual se propone el uso de microrreactores en reacciones altamente endo- o exotérmicas, pues entre otras ventajas, previenen la formación de puntos calientes [32]. Los puntos calientes tienen un impacto perjudicial en la vida útil de los catalizadores ya que generan la sinterización y probablemente la desactivación y, además, pueden presentar riesgos de seguridad. Cuando las reacciones son endotérmicas, los puntos fríos disminuyen el rendimiento del equipo hacia los productos deseados, perjudicando la eficiencia del reactor.

Estos diseños constituyen un compromiso muy conveniente entre la disminución de costo de fabricación con respecto a reactores convencionales.

Los microrreactores tienen la ventaja de ser más fáciles de escalar en comparación con los reactores convencionales. Mientras que el escalado de un reactor convencional requiere modificar el tamaño del conducto y rediseñar el reactor, en los microrreactores solo se necesita agregar más placas sin cambiar el tamaño del canal. Esto simplifica el proceso y evita rediseños estructurales. Además, su integración en módulos es más segura debido a que los flujos de reactivos, como el hidrógeno, son pequeños y menos peligrosos.

Por otra parte, los altos coeficientes de transferencia de energía que brindan los microrreactores otorgan la posibilidad de trabajar en condiciones cuasi-isotérmicas y en ausencia de *hot spots*, permitiendo operar reacciones altamente exotérmicas controladamente.

Los principales tipos de microrreactores catalíticos corresponden a: microrreactores de pared revestida (el catalizador es incorporado al microrreactor

mediante el recubrimiento de paredes catalíticas), microrreactores de lecho empacado (como partículas de polvo) y microrreactores monolito [33].

Los microrreactores con revestimiento de pared se emplean para prevenir una caída excesiva de presión, ya que el revestimiento catalítico cumple la función de fijar el catalizador a la pared del canal y proporcionar superficie activa para la reacción. Su diseño es más complejo que el de los lechos empacados, ya que requiere un recubrimiento delgado y uniforme en los microcanales. En esta configuración, generalmente se admite una menor carga de catalizador. Estos microrreactores pueden estar formados por canales individuales o por sistemas multicanales con diversas configuraciones, como los monolitos con estructura de panal.

Los microrreactores al permitir alta transferencia de calor y masa debido a su geometría, hacen óptimos a estos equipos por su alta eficiencia en las reacciones, ya que se obtienen mejores rendimientos y tasas altas de conversión de reactivos. Además, por su diseño permite una mezcla de compuestos en segundos y un mejor control de temperatura, generando un entorno favorable para la química altamente selectiva.

Los reactores convencionales, como los reactores discontinuos, tienen perfiles de temperatura más amplios, lo que aumenta la posibilidad de reacciones no deseadas disminuyendo la selectividad [3]. Por el contrario, los microrreactores restringen las reacciones únicamente a los productos deseados debido a sus estrechas distribuciones de temperatura. Se sabe que los microrreactores producen productos con altos niveles de pureza, además, en una reacción altamente exotérmica se puede controlar de forma segura como también puede lidiar con los reactivos tóxicos y explosivos de manera segura.

El rango de temperatura utilizado en los procesos de reformado de etanol es amplio (300-800 °C), y la temperatura de trabajo determina la selectividad para los productos: dado que el proceso de reformado es endotérmico, un aumento de la temperatura desplaza la reacción hacia el lado de los productos, aumentando de manera general la producción de hidrógeno. Sin embargo, dado que el etanol puede descomponerse fácilmente, deshidratarse o deshidrogenarse, la distribución final de

los productos también depende de la reactividad de los productos intermedios (etileno, acetaldehído, acetona, metano) y no únicamente del etanol [6].

El calentamiento mediante una fuente de calor externo, como son los gases de combustión, resulta conveniente a fines de evitar perfiles térmicos abruptos y previene la presencia de puntos calientes dentro del reactor que puedan causar estrés térmico severo y la sinterización del catalizador.

Los catalizadores de paladio (Pd) han sido ampliamente estudiados para las reacciones ESR, ya que se caracterizan por suprimir casi por completo la formación de especies químicas no deseadas, pues el etanol se convierte principalmente en una mezcla de hidrógeno, metano y óxidos de carbono.

2.2 Ventajas de Microrreactores

Algunas de las potenciales ventajas del empleo de microrreactores en comparación con sistemas de reacción macroscópicos son:

-Seguridad intrínseca: dado que se manejan volúmenes pequeños y en condiciones muy controladas, esto los torna especialmente útiles para su empleo con reactivos o reacciones que son potencialmente peligrosas.

-Alta relación superficie-volumen: Gracias al pequeño volumen interno de los microrreactores, la razón área superficial respecto al volumen interno (AV) es alta [34], por lo que se incrementa la transferencia neta de calor y masa entre la pared catalítica y la mezcla de reacción, lo que termina acelerando los procesos catalíticos, muchas veces limitados por problemas difusivos.

-Control de presión [34]: Cuando las dimensiones son pequeñas, incluso presiones muy altas resultan en fuerzas moderadas en las paredes del microrreactor. Por lo tanto, se pueden llevar a cabo reacciones a alta presión de forma segura, incluso a presiones superiores a los 400 atm en microrreactores capilares. Trabajar a tales presiones en reactores convencionales en que los volúmenes son litros o incluso metros cúbicos requiere diseños específicos para condiciones severas/extremas, y técnicos

calificados para operarlos. Los microrreactores son, por lo tanto, ideales para estudiar las reacciones a altas presiones y temperaturas.

-Escalado por replicación de unidades: el escalado de estos sistemas para la producción química se puede lograr por *numbering up*, lo cual es más sencillo que el tradicional *scaling up* para reactores convencionales. El *numbering up* involucra la implementación de arreglos de micro-reactores operados en paralelo sin la necesidad de un escalado previo en planta piloto, con pasos de rediseño del reactor.

-Estudio de películas catalíticas: estos sistemas permiten una caracterización catalítica precisa de la película ya que se puede controlar muy bien la temperatura real de la misma, que es difícil de alcanzar con sistemas estructurados convencionales como ser monolitos o esponjas.

-Fácilmente desmontables y permite el recambio de catalizador.

-Favorece un buen mezclado de flujo de gases.

-Permite la medición de temperatura.

-Flexibilidad de la producción. Para conseguir un aumento en la capacidad, basta añadir un mayor número de canales operando en paralelo. Si se quiere disminuir la producción, basta con bloquear una fracción de los canales [35].

-Una mayor conversión y selectividad, y supresión de la formación de subproductos debido al control preciso de temperatura [32].

-Plantas, equipos y procesos más económicos. Menor costo energético [36].

-Facilidad de movilidad o traslado [36].

Los microrreactores pueden obtenerse empleando diversos materiales, como así también en variadas configuraciones. En la literatura se reportan sistemas construidos con sustratos de distintos materiales, como aleaciones metálicas, cerámicas, carbonosas o materiales compuestos, los cuales a su vez pueden encontrarse en forma de láminas con micro-canales, mallas, espumas o fibras.

En los últimos años, los microrreactores han recibido una atención considerable, al permitir reducir el tamaño de los equipos y aumentar la eficiencia a través de la intensificación del proceso. Las ventajas obtenidas con la disminución del tamaño de los reactores y el aumento en la relación superficie/volumen conlleva

a la disminución en el camino difusional y una notable mejora en la transferencia de calor y masa [32,36, 37,38].

En particular, el reactor de placa catalítico (CPR) es una alternativa atractiva, consiste en placas de metal con canales que suelen tener una altura de cientos de micrómetros. Las ranuras se recubren con un catalizador adecuado y cada placa puede disponerse en pilas para que las reacciones exotérmicas y endotérmicas tengan lugar en placas alternas. El calor se transfiere por conducción desde la región exotérmica a la endotérmica.

En los microrreactores la eficiencia depende además del recubrimiento del catalizador, ya que una operación prolongada puede afectar la cantidad de catalizador activo. La desactivación del catalizador debido a desviaciones térmicas conduce a una reducción del rendimiento, ya que, a menor temperatura, menor es la producción de hidrógeno que se lleva a cabo, conllevando a mayor contenido de CO, impactando de manera negativa en el rendimiento del equipo.

El acoplamiento entre reacciones exotérmicas y endotérmicas se basa en la posibilidad de hacer un sistema energéticamente autosuficiente. Para ello se han propuesto procesos como el reformado con vapor de agua, el reformado oxidativo y reformado autotérmico con vapor de etanol, mencionados en el capítulo 1 de este trabajo.

Específicamente en la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor, se pueden citar dos ventajas del uso de microrreactores [20]:

- La intensificación del proceso permite combinar las reacciones de reformado y la energía de entrada requerida en un espacio reducido. Esto logra una mejor transferencia de calor que en los reactores convencionales, lo cual es fundamental.

- Esta tecnología contribuye al desarrollo de sistemas de generación de energía distribuidos y portátiles. Actualmente existen diversas aplicaciones, desde dispositivos electrónicos portátiles, como computadoras portátiles y teléfonos celulares, hasta la producción de energía a bordo de vehículos [23]. Estos sistemas de reacción avanzados pueden utilizarse para la producción descentralizada de hidrógeno a partir de gas natural.

2.3 Principales Aplicaciones

Las áreas principales de aplicación de los microrreactores son:

➤ Obtención de productos químicos peligrosos, que se ve particularmente favorecida por la menor retención de material en estos sistemas miniaturizados. Por ejemplo, se ha utilizado un proceso continuo para la producción de nitroglicerina en el sitio de Xi'an en China con una capacidad de producción de 15 kg/h [39].

➤ Producción portátil de hidrógeno, que está motivada por el deseo emergente de dispositivos electrónicos portátiles [40-42] y el reformado a bordo en el transporte [43-46]. La fabricación y la operación se han realizado en microsistemas multifuncionales de alta temperatura para la producción de gas de síntesis, se han logrado mejores rendimientos en eficiencia energética y se ha demostrado la estabilidad de la pila mediante estudios computacionales [47].

Otros ejemplos de implementación pueden encontrarse en la revisión de Holladay y colab. (2004) [48].

➤ Industria química y farmacéutica fina: Roberge y colab. (2004, 2005) [49] analizaron 86 reacciones de este tipo para observar los beneficios del uso de la operación continua de microrreactores en lugar de la producción original de lotes o semilotes. El 44% de las reacciones analizadas se beneficiaron de la operación continua con microrreactores.

Según Yue (Yue 2018) [50] los microrreactores se han explorado en síntesis químicas en presencia de fases inmiscibles, como la hidrogenación selectiva de gas y líquido, oxidación aeróbica de alcoholes, combinación directa de hidrógeno y oxígeno para la síntesis de peróxido de hidrógeno, epoxidación con soluciones acuosas de agua oxigenada.

Para estas reacciones, la velocidad de reacción global en los reactores convencionales a menudo está limitada por la transferencia de masa entre fases, especialmente cuando la cinética de reacción es rápida. Sin embargo, realizando tales reacciones multifásicas sobre una capa de catalizador delgada recubierta en microrreactores, esta velocidad de transferencia de masa se mejora significativamente.

La producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor depende de varios factores que afectan significativamente las tasas de transferencia de calor y el rendimiento. Los parámetros que pueden afectar el rendimiento de un microrreactor, son las propiedades termofísicas de las especies entrantes, el tipo de catalizador, el peso y la distribución del catalizador, la temperatura de funcionamiento, la presión de funcionamiento, la velocidad del flujo y el material utilizado para el microcanales.

Por otro lado, los parámetros estructurales de los microrreactores, como la forma de microcanal, la relación de aspecto, la forma de la sección transversal, las dimensiones del canal, los puertos de entrada y salida, la forma del colector y la longitud del microcanal, tienen un impacto significativo en el rendimiento del microrreactor.

2.4 Microrreactores e Impacto Ambiental

Si pretendemos dejar a las futuras generaciones un planeta habitable sin renunciar a satisfacer nuestras necesidades energéticas, se deben resolver algunos desafíos con vistas a una política de desarrollo sostenible. El primero de ellos es reducir el empleo de combustibles fósiles como fuente de energía. El segundo desafío es desarrollar tecnologías de captura de CO_2 para que sean aplicadas en los procesos que utilizan combustibles fósiles como materia prima. El tercero es producir energía a partir de fuentes renovables.

Las investigaciones y desarrollos tecnológicos en la producción y purificación de H_2 y en la obtención de gas de síntesis (mezcla de H_2 , CO y CO_2) poseen un gran potencial en el camino de alcanzar tres principales desafíos en el área de energía:

- (a) suministrar combustibles más limpios
- (b) incrementar la eficiencia en la utilización de energía para la producción de combustibles y electricidad
- (c) eliminar contaminantes en el uso final del sistema [51].

Como se dijo previamente, el hidrógeno se considera como portador de energía limpia que puede ser quemado, de forma similar a combustibles carbonosos convencionales, o puede convertirse directamente en electricidad en las pilas de combustible. Estos sistemas de energía a partir del hidrógeno se encuentran entre los sistemas sostenibles prometedores para el futuro del sector de la producción de energía, sobre todo cuando el hidrógeno se obtiene de fuentes renovables.

Además, por las diversas mejoras que poseen los microrreactores, como las ya mencionadas: mayor selectividad del proceso, con menor generación de productos secundarios indeseables y menor consumo energético, el empleo de los mismos implica beneficios tanto económicos como de impacto ambiental.

En la evolución hacia un escenario energético futuro en que el hidrógeno (como portador de energía) tome preponderancia dentro de la oferta energética, es necesario imaginar que seguirán utilizándose el resto de recursos disponibles (fósiles o nucleares) mientras se establece un sistema de energía basado en unos recursos naturales renovables y agua que, por un lado son inagotables y, por otro, ofrecen una distribución en el globo terráqueo mucho más igualitaria que la que hoy en día presentan los combustibles fósiles. En este sentido, la producción distribuida de hidrógeno a partir de etanol contribuirá a distender el profundo desequilibrio geopolítico que se establece por la concentración de las reservas de recursos fósiles en muy pocas zonas de la Tierra.

CAPÍTULO N°3: MODELO Y METODOLOGÍA

3.1 Metodología

En este trabajo se simuló microrreactores de placas para la producción de hidrógeno a partir de bioetanol y agua. Se estudian dos casos, el primero consiste en placas ubicadas en flujo cruzado convencional mientras que, en el segundo caso, se propone la modificación del sentido de circulación de la corriente que aporta energía al equipo.

En este capítulo se desarrollan las ecuaciones que representan los modelos de ambos casos y los parámetros utilizados para compararlos. Los modelos fueron resueltos mediante métodos numéricos apropiados a través de una rutina en lenguaje FORTRAN, y los resultados obtenidos fueron presentados en gráficos elaborados por medio de ORIGINPRO 8.

Con el objetivo de definir la configuración del reactor y modelar su comportamiento, se establece una metodología basada en la formulación de hipótesis explícitas y la definición del volumen de control. A partir de estas consideraciones, se desarrollan los balances de materia y energía que conforman el modelo matemático del sistema.

De esta manera se logra comprender la influencia de las principales variables operativas (temperatura, presión, flujo, velocidad de reacción, etc.) como además el comportamiento del reactor de acuerdo a las configuraciones propuestas.

3.2 Modelo Matemático: Alimentación en Flujo Cruzado

En la siguiente figura se puede observar el esquema de la representación de un reactor de placas con microcanales calefaccionado con una corriente de gases resultantes de la combustión a flujo cruzado.

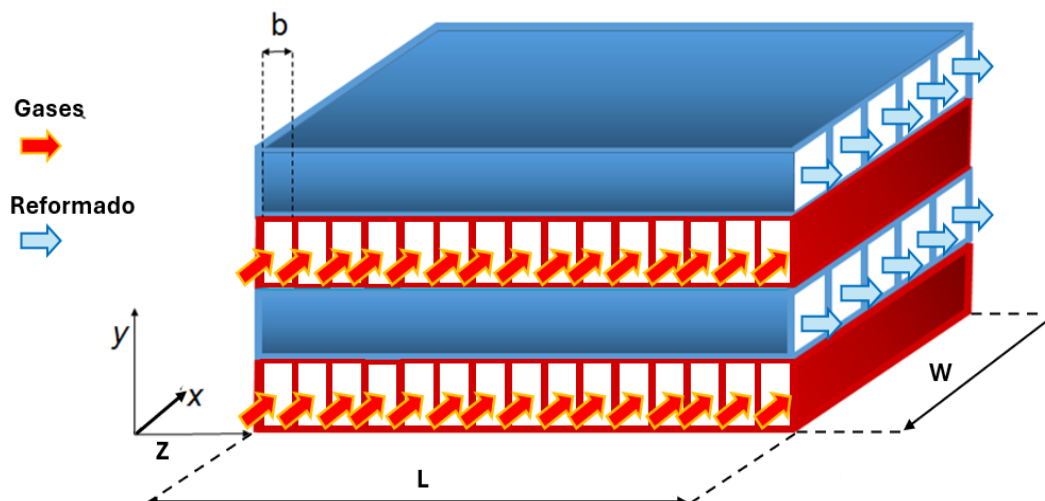


Figura 3.1: Diagrama de microrreactor a flujo cruzado

Primeramente, se obtendrán las ecuaciones modelos que representan el comportamiento de los fluidos en base a una alimentación de gases en flujo cruzado.

Esta configuración adoptada constituye una alternativa promisorio para operar microrreactores debido a que los canales calefactores y de reacción se encuentran separados y orientados perpendicularmente, lo que permite la conexión, distribución y manejo de las corrientes de forma más simple que los reactores convencionales [2].

Se ingresará una corriente de agua y etanol al reactor de placas paralelas y microcanales, que denominaremos por simplicidad microrreactor.

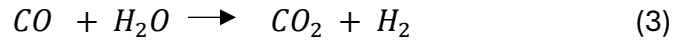
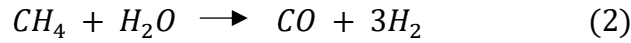
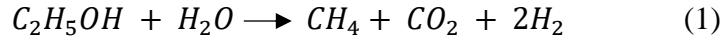
Las placas paralelas se encuentran intercaladas de manera tal que permita el ingreso de los flujos de manera cruzada.

Las filas de placas por la cual ingresa el reformado estarán indicadas de color azul y aquellas donde circule los gases resultantes de la combustión se indicarán de color rojo. Estas placas serán las encargadas de suministrar la energía requerida para las reacciones endotérmicas del reformado.

Los canales son de sección cuadrada revestidos con un catalizador de Pd. Las reacciones del reformado se evalúan mediante el modelo cinético propuesto por López y colab. (2012) [52]. Estos propusieron expresiones cinéticas efectivas (u observables) tipo ley de potencia para el sistema de las reacciones involucradas: Una reacción irreversible de etanol con agua para dar metano dióxido de carbono e

hidrógeno (reacción 1), reformado de metano con vapor (reacción 2) y reacción de wáter gas shift (reacción 3).

Las reacciones que se llevarán a cabo en los canales de reformado son las siguientes:



Las reacciones al igual que las siguientes expresiones cinéticas fueron determinados por López y colab 2012 [52].

$$r_1 = k_1 p_{Et} p_{H_2O}$$

$$r_2 = k_2 p_{CH_4} p_{H_2O} \left(1 - \frac{1}{K_{eq_2}} \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O}} \right)$$

$$r_3 = k_3 p_{CO} p_{H_2O} \left(1 - \frac{1}{K_{eq_3}} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \right)$$

$$k_i = K_i e^{-E_i/RT}$$

Los valores de la constante y energía de activación para la expresión de la ley de velocidad se extraen de la siguiente tabla:

Tabla 3.1: Constante y energía de activación

i	k_i [kmol/m ³ /s /bar ⁿ]	E_i [J/mol]
1	2.4×10^9	148000
2	2.1×10^6	107300
3	7.7×10^2	59900

Fuente: López y colab 2012 [52]

Para describir el comportamiento del microrreactor de flujo cruzado en estado estacionario se propone un modelo pseudohomogéneo bidimensional [53] según las siguientes hipótesis:

➤ Distribución uniforme del flujo en todos los microcanales. Dentro del canal el flujo es unidireccional. Los distribuidores se han diseñado correctamente.

➤ Se supone flujo laminar completamente desarrollado a través de los canales. Valores de Re pequeños y relación alta de L/D debido a la longitud característica pequeña típico de microrreactores.

➤ Las pérdidas de calor del reactor de placas al medio ambiente se desprecian (reactor adiabático con intercambio de calor). Se supone que el reactor está adecuadamente aislado.

➤ Se considera la transferencia de calor por conducción a través del sólido (acero inoxidable) entre canales a diferente temperatura.

➤ Perfiles radiales de composición y temperatura planos (flujo pistón). Los valores altos de coeficientes de transferencia la alta relación superficie a volumen y la pequeña distancia de difusión “radial” típicas de microrreactores abalan esta hipótesis

➤ Se desprecian los fenómenos de dispersión axial de masa y calor, teniendo en cuenta el elevado número de Peclet ($Pe > 350$).

➤ Condiciones isobáricas. Las caídas de presión se desprecian debido a la gran cantidad de sección transversal libre, típico de este tipo de equipos

El diagrama del proceso de manera simplificada para un volumen diferencial para el reformado se puede representar de la siguiente manera:

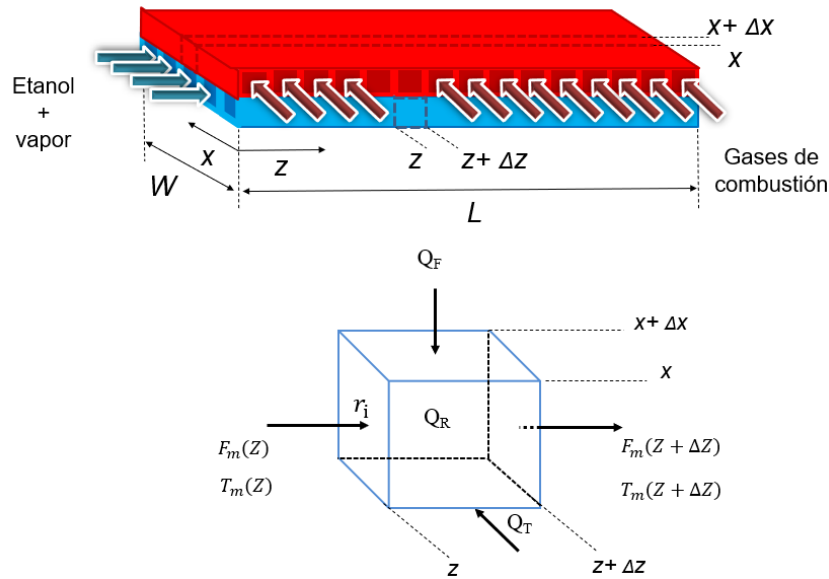


Figura 3.2: Diagrama del proceso de manera simplificada para un volumen diferencial para el reformado

El análisis se aplica a la geometría del microreactor, donde las ecuaciones resultantes son las siguientes:

*Balance de masa.

Los grados de libertad me determinarán cuantas variables puedo fijar libremente antes de que el sistema quede completamente determinado.

Se cuenta con 3 reacciones independientes y se tienen 6 especies que serán las incógnitas. Por lo que de acuerdo a lo predicho se tendrá:

$$\text{Grados de libertad} = 6 - 3 = 3$$

Esto indica que podemos realizar 3 balances independientes a nuestro sistema en análisis.

Balance de masa lado de reacción

Los balances se realizarán sobre 3 especies de interés: etanol, metano e hidrógeno. Se parte de ecuación general de balance de masa para el etanol:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Consumo} = \text{Acumulación}$$

Como estamos en estado estacionario y además no se genera por reacción el etanol, se tiene:

$$F_{Etanol}(Z) - F_{Etanol}(Z + \Delta Z) - (r_{Etanol} * \Delta V) = 0$$

r : velocidad de reacción

ΔV : volumen diferencial. Se expresa como $\Delta Z * b^2$, siendo este último el espesor del canal.

Reordenando y aplicando límite nos queda lo siguiente:

$$F_{Etanol}(Z) - F_{Etanol}(Z + \Delta Z) - (r_1) * b^2 * \Delta Z = 0$$

$$- \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{F_{Etanol}(Z+\Delta Z) - F_{Etanol}(Z)}{\Delta Z} = -(r_1) * b * \Delta Z$$

$$\frac{dF_{Et,m}}{dz} = -r_{1,m} b^2$$

m : número de canal del reformado.

Al desarrollar de manera análoga para las otras dos especies, se tienen las siguientes ecuaciones diferenciales:

-Metano

$$\frac{dF_{CH_4,m}}{dz} = (r_{1,m} - r_{2,m}) b^2$$

-Hidrógeno

$$\frac{dF_{H_2,m}}{dz} = (2r_{1,m} + 3r_{2,m} + r_{3,m}) b^2$$

*Balance de energía.

Balance de energía lado de reacción

Se parte de la ecuación general del balance de energía para un volumen de control

*Energía acumulada = Energía que entra – Energía que sale ±
Calor transferido ± Trabajo realizado por el sistema +
calor generado por reacción*

$$\frac{dE}{dt} = \sum Fm_z H_z - \sum Fm_{z+\Delta Z} H_{z+\Delta Z} + \dot{Q} + \dot{W} + \sum (-\Delta H_r) r V$$

Consideraciones:

- Se desprecia energía cinética y potencial.
- No hay trabajo mecánico realizado.
- El término de la acumulación se desprecia por ser un proceso en estado estacionario.

$$0 = \sum Fm_z H_z - \sum Fm_{z+\Delta Z} H_{z+\Delta Z} + \dot{Q} + \sum (-\Delta H_r) r V$$

Para un elemento entre z y $z + \Delta Z$ se tiene:

- Área transversal: b^2
- Volumen: $dV = b^2 \Delta Z$
- área de transferencia de calor por canales superior e inferior: $2b \Delta Z$
- área de transferencia de calor por canales de reformado adyacentes a diferente temperatura: $b \Delta Z$

Para el canal m se arriba a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} 0 = Fm_z Cp T(z) - Fm_{z+\Delta Z} Cp[T(z) + dT] \\ + U 2b \Delta Z (T_m^f - T_m) + U_T b \Delta Z (T_{m+1} - T_m) \\ + [(r_{1,m} \Delta H_1 + r_{2,m} \Delta H_2 + r_{3,m} \Delta H_3) b^2 \Delta Z] \end{aligned}$$

Trabajando las expresiones y aplicando límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$, se llega a la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{dT_m}{dz} = \frac{-Q_{R,m} + Q_{F,m} + Q_{T,m}}{Fm Cp}$$

donde

$$Q_{R,m} = (r_{1,m}\Delta H_1 + r_{2,m}\Delta H_2 + r_{3,m}\Delta H_3)b^2$$

$$Q_{F,m} = 2bU_m (T_m^f - T_m)$$

$$\text{para } m=1 \quad bU_{T,m} (T_{m+1} - T_m)$$

$$Q_{T,m} = \text{para } 1 < m < 19 \quad bU_{T,m} (T_{m+1} - T_m) + bU_{T,m-1} (T_{m-1} - T_m)$$

$$\text{para } m=19 \quad bU_{T,m-1} (T_{m-1} - T_m)$$

Q_R representa el calor consumido por reacción, Q_F representa el calor suministrado mediante convección desde la corriente de *flue gas*, y Q_T representa el calor transferido entre canales adyacentes en el lado de reformado.

*Balance de energía lado de flue gas

Se desarrolla de manera análoga al balance de energía lado de reacción, y se arriba a lo siguiente:

$$\frac{dT_n^f}{dx} = \frac{Q_{F,n}^f + Q_{T,n}^f}{Fm^f \overline{Cp}^f}$$

Q_F^f representa el calor transferido por convección, y Q_T^f representa el calor transferido entre canales adyacentes del lado de *flue gas*.

n : es el número de canales para el flue gas.

$$Q_{F,n}^f = 2bU_n (T_n - T_n^f)$$

$$\begin{aligned}
 & \text{para } n=1 && bU_{T,n}^f \left(T_{n+1}^f - T_n^f \right) \\
 Q_{T,n}^f = & \text{para } 1 < n < 57 && bU_{T,n}^f \left(T_{n+1}^f - T_n^f \right) + bU_{T,n-1}^f \left(T_{n-1}^f - T_n^f \right) \\
 & \text{para } n=57 && bU_{T,n-1}^f \left(T_{n-1}^f - T_n^f \right)
 \end{aligned}$$

El sistema resultante se resuelve con las siguientes condiciones de borde.
En la entrada los flujos molares y temperaturas son constantes y conocidos.

para $z=0, \forall x$

$$F_{j,m} = F_{j0,m}$$

para $j = \text{Et, CH}_4, \text{H}_2$

$$T_m = T_{0,m}$$

para $x=0, \forall z$

$$T_n^f = T_{0,n}^f$$

3.3 Modelo Matemático: Doble Alimentación.

En esta instancia consideraremos el mismo diseño de reactor bajo las mismas consideraciones operativas, pero difiriendo de la forma de alimentar los gases de combustión.

Se considera el reactor dividido en dos secciones, cada una de ellas se encontrará alimentada por un flujo de gases resultantes de la combustión ingresando al reactor en sentido opuesto. La finalidad de esta alternativa es comparar el desempeño.

La alimentación al reactor será de la siguiente manera:

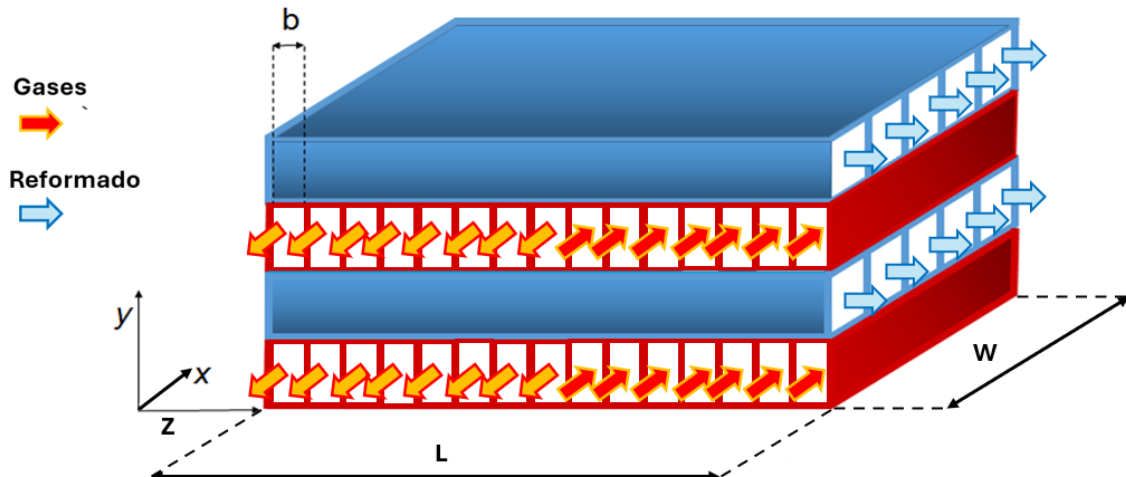


Figura 3.3: Diagrama de microrreactor a doble alimentación de gas.

En la primera sección del reactor, las ecuaciones y condiciones iniciales son iguales, debido a que la dirección del flujo de gas es similar a la del flujo cruzado. En la siguiente mitad del equipo el reformado se encuentra nuevamente con el flujo de la corriente calefactora, pero con sentido contrario de flujo de ingreso, es mayor el gradiente energético ya que la corriente tiene las mismas condiciones que el extremo más caliente. Debido al cambio de dirección que presenta la segunda corriente calefactora, se genera que, si bien las hipótesis son las mismas, haya una excepción en el balance de energía del lado del flujo de gas.

Las ecuaciones de los modelos resultantes son:

$$-\frac{dT_n^f}{dx} = \frac{Q_{F,n}^f + Q_{T,n}^f}{Fm^f Cp^f}$$

Las condiciones de borde son las mismas que el caso anterior, salvo que en la segunda mitad del equipo la corriente calefactora ingresa por el extremo opuesto entonces la temperatura es conocida y constante se utilizan las siguientes:

para $x=W, \forall z$

$$T_n^f = T_{0,n}^f$$

Las ecuaciones resultantes de los modelos están compuestas por ecuaciones lineales que resultan en ecuaciones diferenciales parciales bidimensionales y

ecuaciones algebraicas no lineales. Las primeras se discretizan (se convierten las ecuaciones diferenciales con derivadas parciales en un sistema discreto de ecuaciones algebraicas) mediante diferencias finitas de primer orden, que consiste en representar la función por su valor en un conjunto discreto de punto de grilla. Al conjunto de ecuaciones algebraicas no líneas se resuelven a través del algoritmo Quasi-Newton. Proponiendo valores iniciales eh iterando hasta cumplir las condiciones de borde propuestas.

Para la resolución de los modelos planteados, se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros y correlaciones:

➤ Las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte se tomaron de Smith y colab (2005) y Poling y colab (2001) [54,55]. El coeficiente de transferencia de calor convectivo se obtuvo de la expresión empírica obtenida por Hawthorn [56-57] para canales de sección cuadrada:

$$h = 2.978 \left(1 + 0.095 \text{Re} \text{Pr} \frac{b}{L} \right)^{0.45} \frac{\lambda}{b}$$

El coeficiente global de transferencia de calor, U , se calcula considerando las resistencias de transferencia de calor en serie: convección para el lado de los gases de combustión y lado de reformado y conducción a través de la pared metálica:

$$U = \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{h^f} + \frac{e}{\lambda_w} \right)^{-1}$$

Para ver más detalles, ver Anexos.

➤ Para representar el rendimiento del equipo, se calculan los siguientes parámetros operativos globales:

$$\text{Conversión de etanol, } X_{Et} = \frac{\Sigma(F_{0,Et} - F_{L,Et})}{\Sigma F_{0,Et}}$$

Donde, $F_{0,Et}$ y $F_{L,Et}$ son los flujos molares de etanol de entrada y salida, respectivamente.

$$\text{Rendimiento a hidrógeno, } \eta = \frac{\sum F_{L,H_2}}{6 \sum F_{0,Et}} \times 100$$

Donde, F_{L,H_2} es el flujo molar de hidrógeno a la salida del reactor.

$$\text{Rendimiento a metano, } \eta_{CH_4} = \frac{\sum F_{L,CH_4}}{\sum F_{0,Et}} \times 100$$

Donde, F_{L,CH_4} es el flujo molar de metano a la salida del reactor.

$$\text{Relación de producción de hidrógeno, } R = \frac{\sum F_{L,H_2}}{F_{H_2}^*}$$

Donde, $F_{H_2}^*$ es el objetivo fijado de producción de hidrógeno.

$$\text{Velocidad espacial del gas, } GHSV = \frac{F_v}{V}$$

Donde, F_v es el caudal volumétrico del gas en condiciones de presión y temperatura estándar (298 K y 1 bar) y V es el volumen del reactor.

CAPÍTULO N° 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS OBTENIDOS

En el presente capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos de la simulación en estado estacionario de un microrreactor de placas operando bajo diferentes configuraciones en la alimentación.

En particular se expone los resultados para una configuración de flujo cruzado y doble alimentado, de la corriente que realiza el suministro de energía al proceso, evaluando su influencia sobre el comportamiento térmico y el rendimiento para la obtención de hidrógeno.

4.1.1 Flujo Cruzado

La simulación se llevó a cabo en un microrreactor con dimensiones de 19 x 57 canales, cuyo equipo mide 1,33 x 4 cm.

Las condiciones operativas elegidas fueron definidas con el objetivo de producir 1 kW de energía (LHV) equivalente a 15 mol/h de hidrógeno.

Las condiciones de la simulación de la experiencia se realizaron bajo las siguientes características operativas:

Tabla 4.1: Variables Operativas y Parámetros de Diseño

Canales del reformado		
Descripción	Formulación	Unidad
<i>Presión</i>	<i>1 bar</i>	<i>bar</i>
<i>Temperatura de Entrada</i>	<i>550 °C</i>	<i>°C</i>
<i>Flujo Molar Total Alimentado</i>	<i>52.28 mol/h</i>	<i>mol/h</i>
<i>Velocidad Espacial</i>	<i>1.14×10⁵ 1/h</i>	<i>1/h</i>
<i>Ancho de Canal</i>	<i>500 μm</i>	<i>μm</i>
<i>Longitud de Canal</i>	<i>4 cm</i>	<i>cm</i>
<i>Ancho de Placa</i>	<i>1.33 cm</i>	<i>cm</i>
<i>Espesor de Pared</i>	<i>200 μm</i>	<i>μm</i>
<i>Espesor de Película Catalítica</i>	<i>1 μm</i>	<i>μm</i>
<i>Área Superficial Geométrica</i>	<i>8000 m²/m³</i>	<i>m²/m³</i>
<i>Cantidad de Canales por Placa</i>	<i>19</i>	
<i>Cantidad Total de Placas</i>	<i>60</i>	
<i>Cantidad Total de Canales</i>	<i>1140</i>	
<i>Área Total Libre Transversal</i>	<i>2.85 cm²</i>	<i>cm²</i>
Canales del flue gas		
Variable Operativa /Parámetro de Diseño	Valor	Unidad
<i>Presión</i>	<i>1</i>	<i>bar</i>
<i>Temperatura de Entrada</i>	<i>750</i>	<i>°C</i>
<i>Flujo Molar Total Alimentado</i>	<i>508.2</i>	<i>mol/h</i>
<i>Velocidad Espacial</i>	<i>1.11×10⁶</i>	<i>1/h</i>
Composición molar de Gases de Combustión		
<i>CO₂</i>	<i>10.43</i>	<i>%</i>
<i>H₂O</i>	<i>15.78</i>	<i>%</i>
<i>O₂</i>	<i>3.05</i>	<i>%</i>
<i>N₂</i>	<i>70.74</i>	<i>%</i>
<i>Ancho de Canal</i>	<i>500</i>	<i>μm</i>
<i>Longitud de Canal</i>	<i>1.33</i>	<i>cm</i>
<i>Cantidad de Canales por Placa</i>	<i>57</i>	

<i>Cantidad Total de Canales</i>	3420	
<i>Área Total Transversal</i>	8.55	<i>cm²</i>

Bajo estas condiciones el reactor opera en flujo laminar Re (16-58) y se obtiene elevados coeficientes de transferencia h (350-800 $W/m^2/K$) principalmente por la pequeña distancia característica, permitiendo despreciar las resistencias externas a la transferencia de calor. A su vez el pequeño espesor de la película catalítica (10micras) nos permite despreciar las resistencias internas, de este modo el factor de efectividad es cercano a la unidad y el sistema está controlado por la reacción química. (Para ver cálculos de parámetros ver anexo). Bajo estas condiciones las hipótesis planteadas para el modelo se consideran válidas.

La figura 4.1 representa los flujos molares axiales para las 3 especies representativas del proceso (etanol, metano e hidrógeno) para tres de los 19 canales del lado del reformado (canal 1, 10 y 19). Las líneas continuas representan los perfiles de flujo molar para el canal 1 (Ch1), el más cercano a la entrada de los gases de combustión, las líneas de trazo largo refieren a los perfiles de flujo molar correspondiente al canal 10 (Ch10), siendo las líneas de trazo corto referente al perfil para el canal 19 (Ch19).

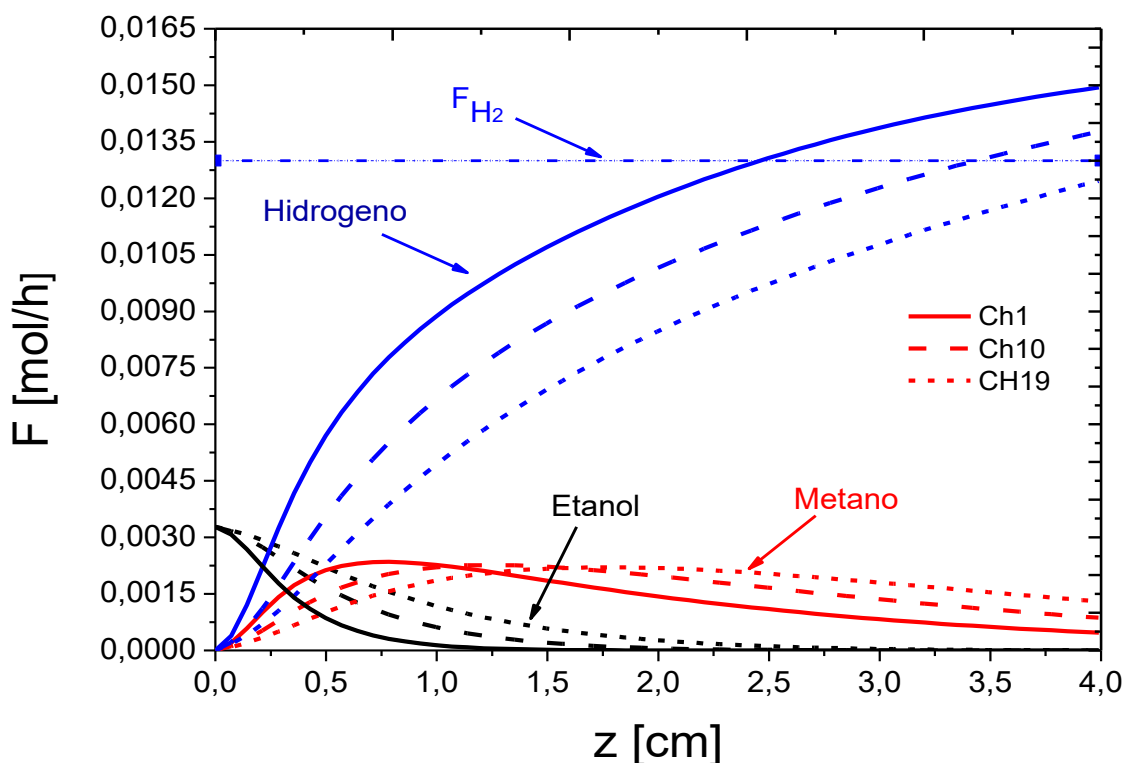


Figura 4.1: Flujos molares vs z para etanol, metano e hidrógeno en condiciones de operación de la tabla 1 para una configuración de flujo cruzado.

En la figura la curva en negro que representa el etanol, disminuye progresivamente, debido al comportamiento de naturaleza que tiene como reactivo. Además, el mismo se consume por completo en la reacción a la mitad del equipo dando lugar a los dos productos mencionados.

El metano (línea roja) tiene el comportamiento característico de un intermediario. El hidrógeno tiene un perfil creciente para todos los canales.

La producción de hidrógeno en el Ch1 es mayor al Ch19 y se debe a que este último canal está más alejado del ingreso de la corriente calefactora, por ende, su performance es más pobre, mientras que el Ch1 está más próximo recibiendo mayor energía que en el resto de los canales.

Para el volumen del reactor propuesto, se requiere un flujo molar promedio de hidrógeno producido ($F^*_{H_2}$) de 1.3×10^{-2} mol/h por canal para lograr el objetivo de producción impuesto, esto se alcanza aproximadamente a 2.5 cm de trayectoria para el primer canal.

El hidrógeno (línea azul) supera los objetivos de producción de dicho gas para el canal Ch1 y Ch10, pero esto no sucede para el Ch19, por lo mencionado anteriormente.

Cabe destacar que se observa en la gráfica que al comienzo del reactor se presenta una meseta o decir que los perfiles comienzan planos, lo cual sucede debido a que la temperatura a la que ingresa el reformado es baja (550°C) y en esta condición la reacción no es importante. Al aumentar la temperatura comienza a proceder la reacción, ya que al aumentar dicha variable aumenta la velocidad de reacción.

En la figura 4.2 se visualizan los perfiles de temperatura del flue gas para una condición de flujo cruzado.

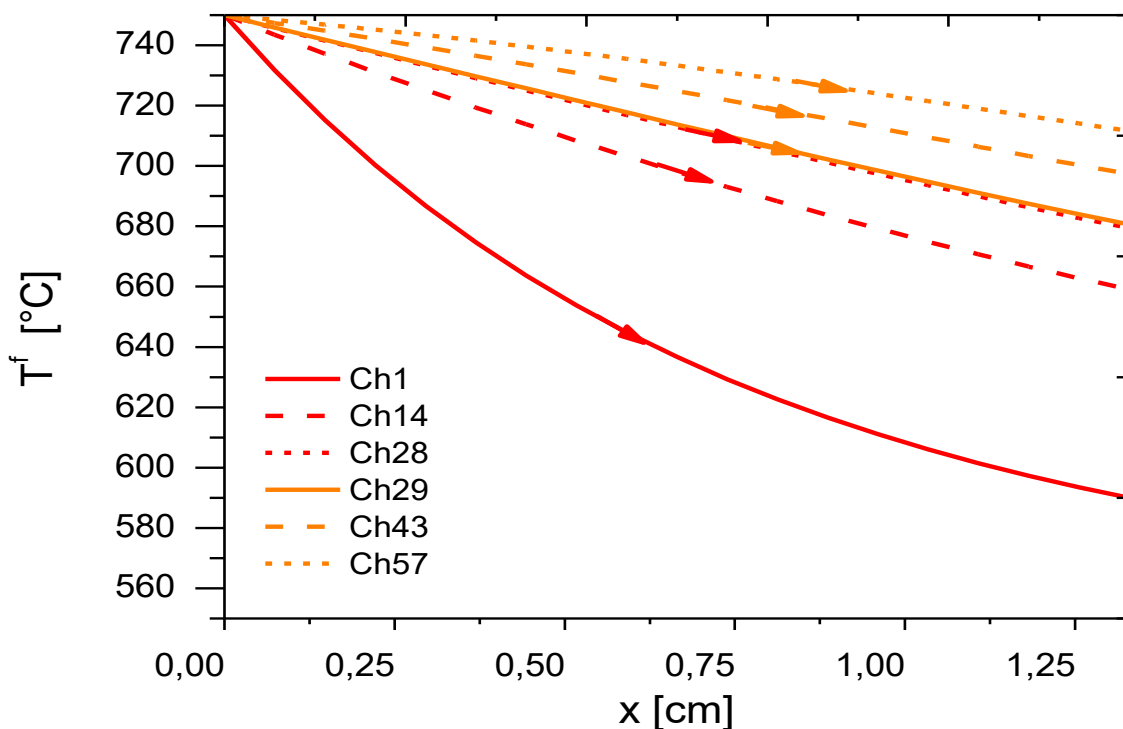


Figura 4.2: Perfiles de temperatura correspondientes a los gases de combustión en la dirección x para las condiciones de operación de la tabla 1.

Se observa que en el Ch1 (referente a TB1) la temperatura del flue gas sufre una fuerte disminución energética (aproximadamente 150°C) frente a los demás canales del equipo, debido a que es el extremo más frío, siendo el que aporta mayor calor a la entrada del reformador.

A medida que el reformado avanza axialmente por el reactor la disminución de temperatura no es tan abrupta como el primer canal, sino de manera más uniforme, ya que al ser menor la fuerza impulsora lo es también el gradiente térmico, observándose una tendencia más tenue.

En la figura 4.3 se observa el rendimiento correspondiente al proceso. En ella se puede ver que para las condiciones establecidas de operación y condiciones de ingreso de las corrientes se alcanza un rendimiento aproximado al 70% para la formación del hidrógeno. A medida que aumenta la temperatura se ve favorecido la formación de hidrógeno por motivos cinéticos.

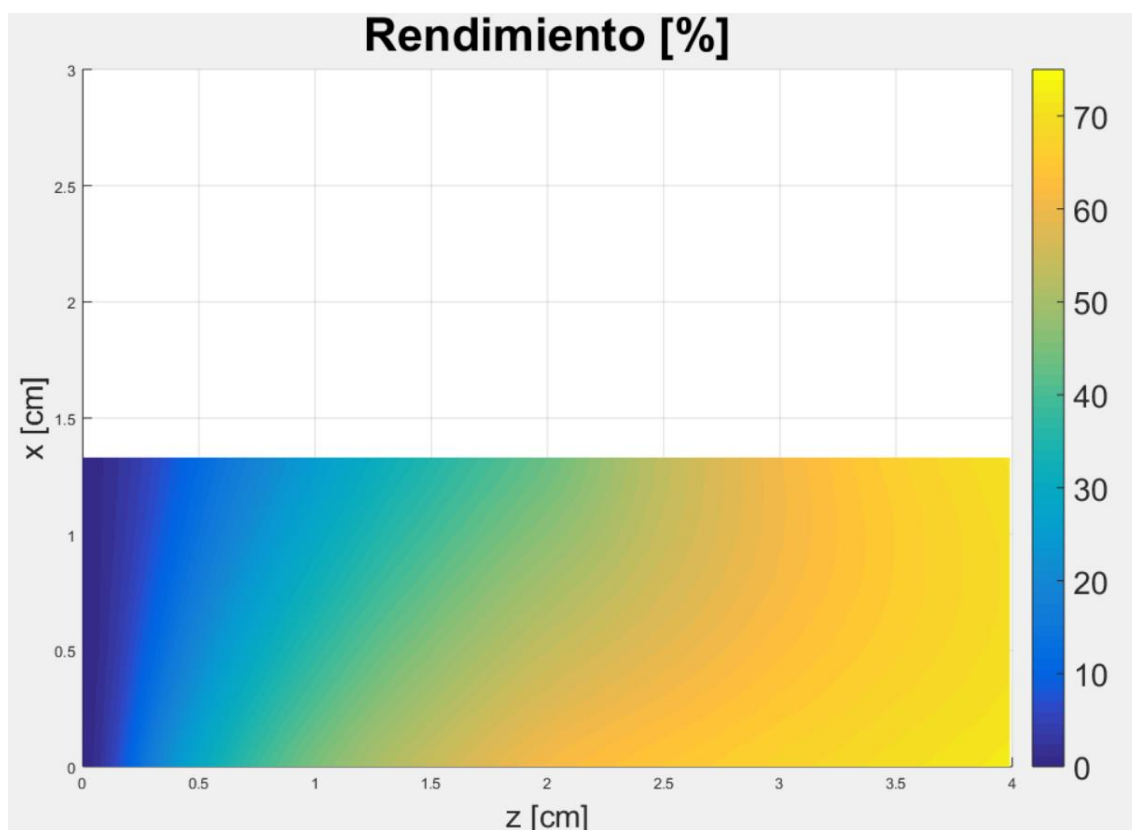


Figura 4.3: Gráfico de rendimiento de hidrógeno a flujo cruzado para condiciones de la tabla 1.

La figura 4.4 muestra una gráfica de temperatura en flujo cruzado, notándose un crecimiento continuo de temperatura, donde el extremo caliente está contrapuesto a la entrada del reformado y cercano a la entrada de los gases de combustión. Esto tiene sentido ya que la performance es más pobre mientras más alejado se encuentra de la fuente calefactora.

Se puede decir además que en el extremo más frío del reactor la eficiencia es menor, consecuencia de esto es que el catalizador no se aprovecha y por lo tanto la conversión hacia los productos formados es menor.

En la primera mitad del equipo los cambios de temperatura son más abruptos, debido al estado térmico que presenta el reformado en esta sección. Posterior los crecimientos térmicos son menos abruptos.

Podemos ver que en los primeros canales del microrreactor el reformado alcanza temperaturas de casi 700°C a 1.5 cm, esto se debe al contacto continuo que el canal tiene con el gas a la mayor temperatura, mientras que los canales paralelos lo hacen en menor medida, estos también alcanzan dicha temperatura,

Puede verse que la temperatura del reformado crece de manera uniforme canal a canal, siendo la diferencia notoria entre los dos extremos axiales del equipo, ya que al Ch1 alcanza 700°C a una distancia de 1.2 cm aproximadamente desde la entrada, mientras que el último Ch19 no alcanza este valor en la sección del equipo.

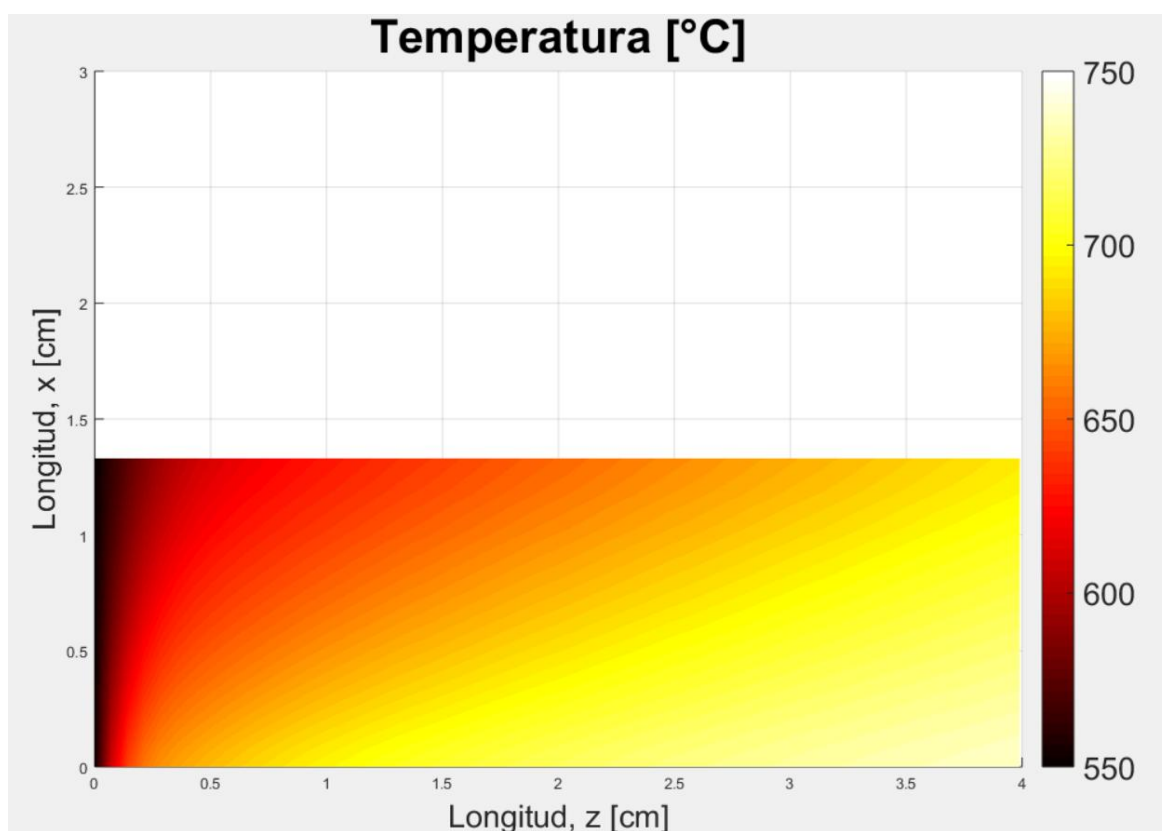


Figura 4.4: Gráfico de contorno de temperatura del lado del reformado para condiciones de la tabla 1.

Por la eficiencia que presenta el sistema respecto al extremo más frío, se define una alternativa en la configuración de la corriente de alimentación, y surge de esta manera ingresar una doble corriente de gases provenientes de la combustión y se espera que la performance resultante sea mayor.

4.1.2 Flujo Doble Alimentación

La simulación se lleva a cabo en el mismo reactor bajo las mismas condiciones operativas que el flujo cruzado, con la excepción de que se cuenta dos corrientes de flujo de gas resultante de la combustión ingresando al equipo con sentidos de flujo distintos.

Si bien ahora se cuenta con dos corrientes calefactoras, el flujo total alimentado es el mismo que el estudiado en la configuración anterior.

La figura 4.5 representa los axiales de flujo molar para las 3 especies representativas del proceso (etanol, metano e hidrógeno) para tres de los 19 canales del lado del reformado (canal 1, 10 y 19). Las líneas continuas representan los perfiles de flujo molar para el canal 1 (Ch1), lo cual es análogo a lo estudiado en la figura 4.1.

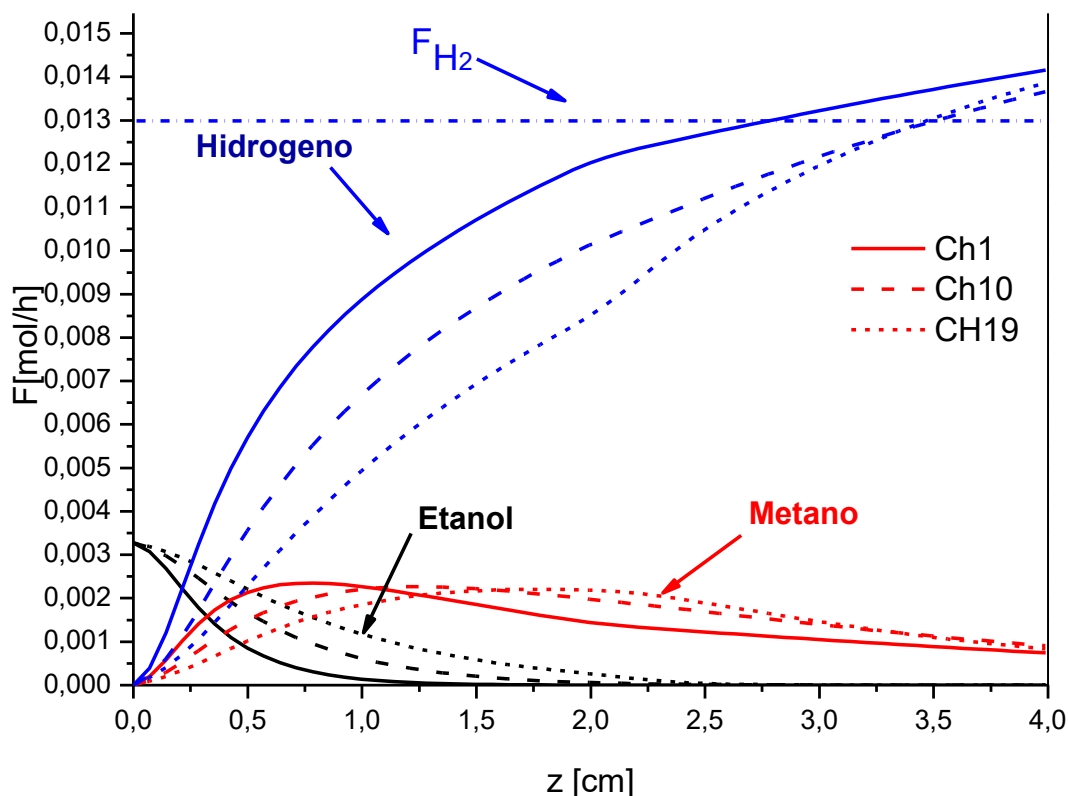


Figura 4.5: Flujos molares vs z para etanol, metano e hidrógeno en condiciones de operación de la tabla 1 para esquema doble alimentación.

En la figura 4.5 el flujo de etanol disminuye progresivamente con la reacción, esto es el comportamiento de un reactivo. A su vez se genera el metano.

El metano crece progresivamente a medida que el etanol se consume, debido a que se genera por la reacción 1 o se consume por la reacción 2, donde ambas reacciones producen hidrógeno.

El hidrógeno es mayor en el Ch1, donde puede visualizarse que el mismo se genera progresivamente gracias al consumo del etanol y metano. Cuando el metano comienza a consumirse una vez que adquiere su comportamiento de reactivo, la velocidad de generación de hidrógeno comienza a disminuir lentamente debido al continuo consumo de los reactivos a medida que transitan los canales del reactor.

En la figura 4.6 refiere a los perfiles térmicos del lado de la corriente del gas calefactor. En el mismo se presentan los perfiles para 6 canales del reactor, siendo los Ch28 y Ch29 correspondiente a secciones con direcciones de flujo del gas de distintas direcciones.

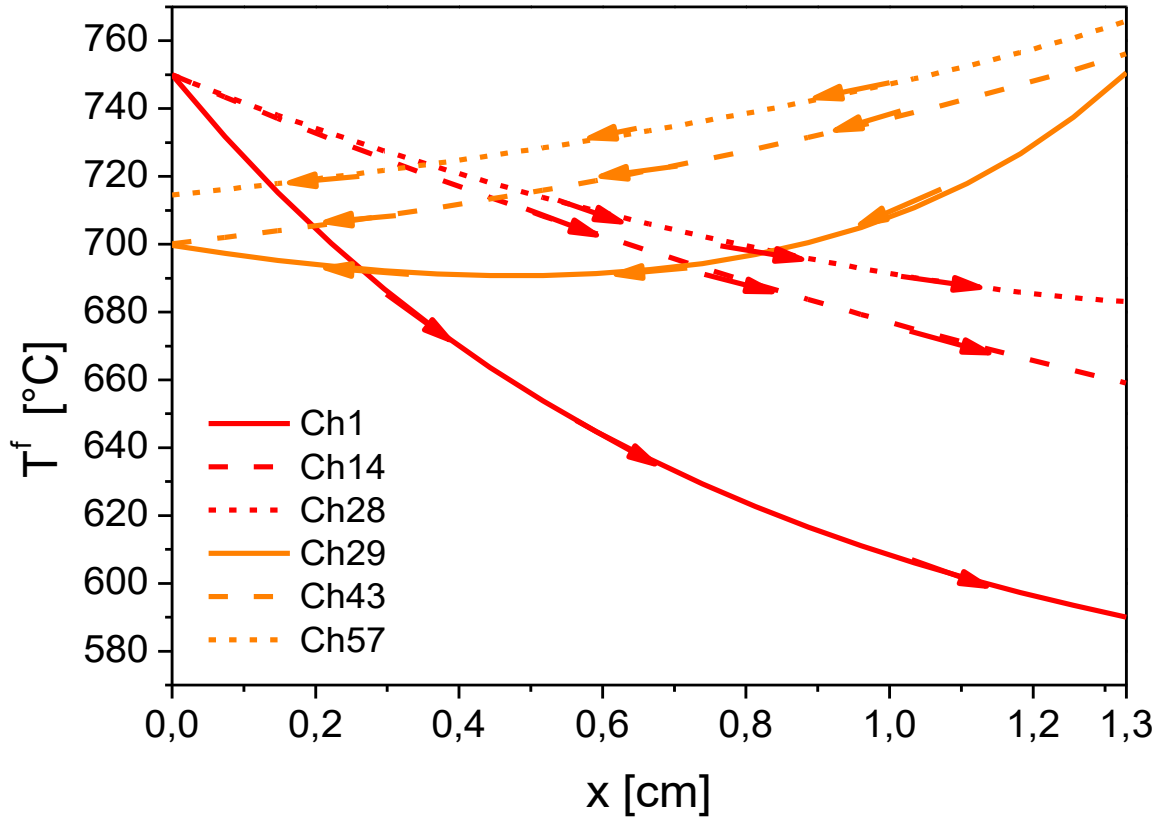


Figura 4.6: Perfiles de temperatura correspondientes a los gases en flujo doble alimentación en condiciones de operación tabla 1.

En el Ch1 se observa una fuerte disminución de la temperatura debido a que aporta calor a la corriente fría de entrada de los gases del reformado.

Los perfiles térmicos de los canales Ch14, Ch28 presentan una disminución más leve o atenuada de temperatura, ya que el reformado tiene un contenido energético mayor canal a canal, por lo que el descenso térmico en el Ch14 es mayor que el Ch28.

A medida que el reformado recorre el equipo, se va alejando de la entrada de los gases de combustión y conduce a una pérdida en la fuerza impulsora (ΔT) ocasionando una menor transferencia energética.

En el Ch29 se visualiza una disminución abrupta de temperatura posterior de un leve aumento, esto se debe a que el reformado se encuentra con una segunda corriente de gases de combustión en condiciones de alimentación siendo el gradiente en este canal menor al del Ch1, debido a que el reformado cuenta con mayor energía. Claramente el reformado presenta un mayor contenido energético

que los canales previos por lo la fuerza impulsora entre el reformado y gas en estas condiciones es menor a Ch1. El crecimiento que puede observarse en este canal se debe a que el mismo absorbe calor del lado del reformado y del canal contiguo que es el Ch28. El comportamiento de los Ch43 y Ch57 se asemeja su justificación con el comportamiento de los Ch14 y Ch28.

Importante resaltar que los decrecimientos térmicos de las corrientes del gas suceden en orientaciones distintas en el equipo, esto se debe a que las corrientes circulan a flujo cruzado, pero en diferentes direcciones de x indicado con flechas en la figura. Puede verse como la caída de temperatura de los tres primeros canales se presenta de izquierda a derecha que corresponde a la primera mitad del microrreactor, mientras que la segunda mitad la disminución se presenta de derecha a izquierda.

Para entender mejor el fenómeno de los que está sucediendo, se representa los calores Q_F como el calor suministrado X mediante convección desde la corriente de flue gas, y Q_T el calor transferido entre canales adyacentes en el lado de reformado. Para ello las líneas rojas refieren a los Q_F y azul a Q_T .

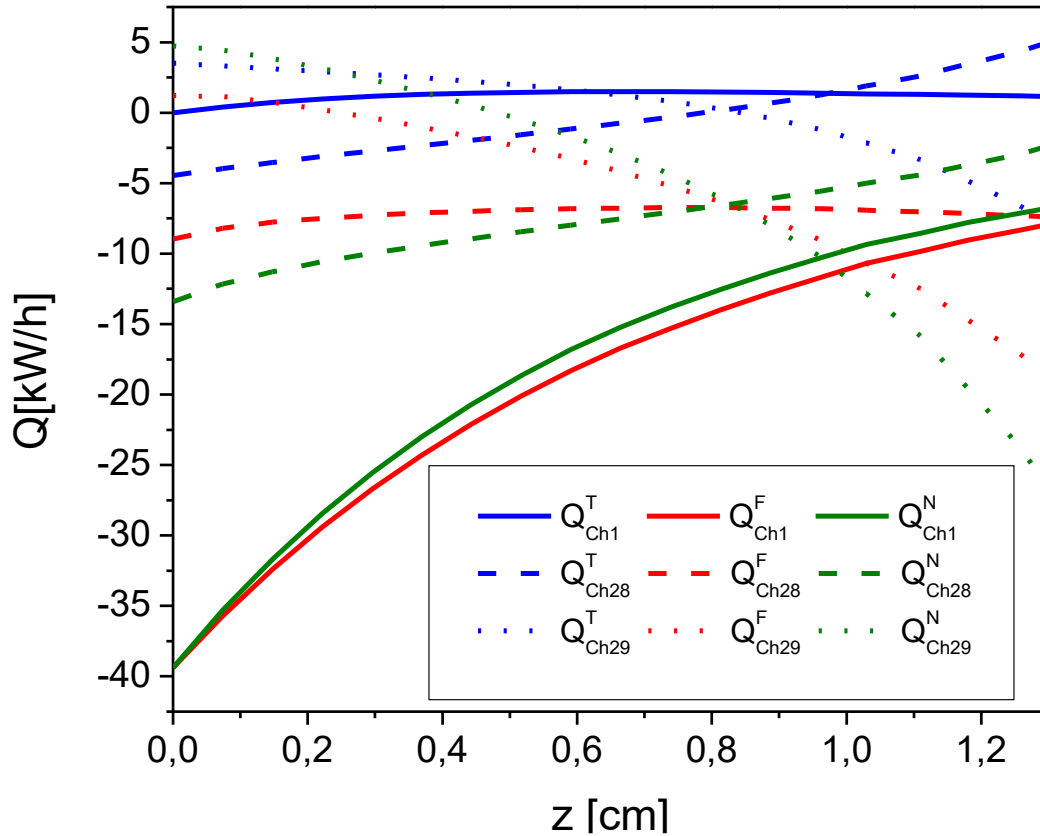


Figura 4.7: Perfiles de calor para esquema de flujo de doble alimentación en condiciones de operación de la tabla 1.

Analizando el Ch1 podemos ver que el calor suministrado por flue gas hacia el reformado es creciente de manera constante a medida que circula por el canal. Por otro lado, recibe calor en menor medida del canal adyacente, que este se encuentra a una mayor temperatura lo que explica el perfil mostrado en la figura 4.6.

En el Ch28 podemos ver que también transfiere energía al lado de reformado de forma casi constante. Pero con respecto al calor transferido por los canales adyacentes sucede un fenómeno diferente, en la entrada ($x=0$) aporta energía a los canales adyacentes mientras que en el otro extremo recibe lo que puede explicarse por el cruce de temperatura. En todo el trayecto el calor entregado es mayor que el recibido lo que explica el perfil térmico descendiente.

En el Ch29 se observa que Q_T disminuye linealmente, esto se debe a la liberación continua de energía al canal contiguo de menor energía. Por otro lado, Q_F presenta una caída de energía muy grosera observada en el gráfico debido que

el gradiente de temperatura entre este canal y el reformado es mayor en referencia a los canales anteriores. El comportamiento visualizado es semejante al del Ch1.

Falta resaltar que cerca de la salida ($x=0$) el canal recibe energía tanto del lado de reformado como de los canales adyacentes explicando el ascenso de temperatura observado en la figura 3.6

De la figura en estudio puede verse que en el Ch1 el calor neto resultante es negativo, esto se debe a que es mayor la absorción de energía del lado del flue gas por el reformado. En la primera parte es mayor el calor liberado por el flue gas.

Con respecto al Ch28 podemos observar que la tendencia de esta curva se debe a que la primera mitad del equipo la transferencia es de manera continua del lado del flue gas y del canal contiguo. El fenómeno observado en el canal es que a la mitad de la trayectoria se presenta una elevación de calor neto más pronunciado, y esto sucede a que es mayor la transferencia entre canales.

En el Ch29 se ve un comportamiento lineal del calor liberado hacia el reformado.

Con referencia al último canal puede verse que no hay márgenes considerables de calor.

La figura 4.8 representa el rendimiento obtenido en las condiciones especificadas de operación para una configuración de alimentación de doble flujo.

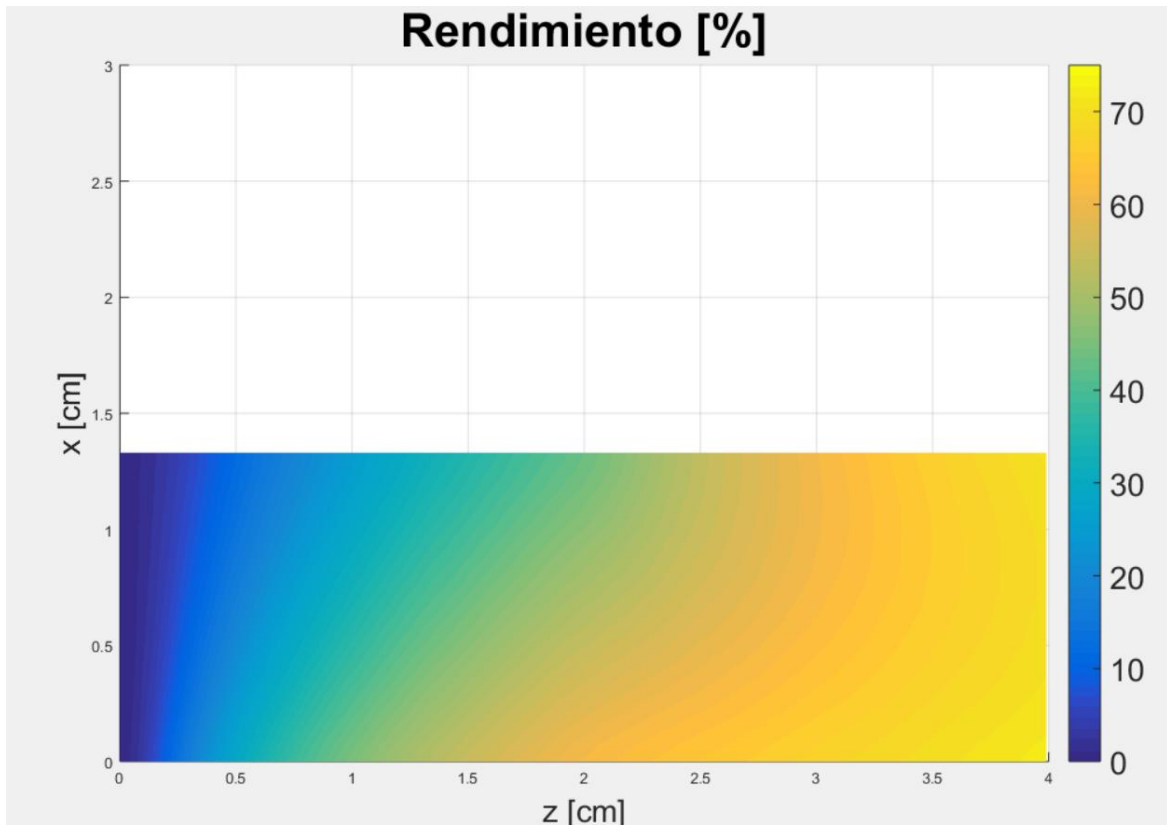


Figura 4.8: Gráfico de rendimiento de hidrógeno a flujo doble alimentado para condiciones de la tabla 1.

Al igual que en flujo cruzado, el rendimiento de hidrógeno que se obtiene es superior al 70%. Esto indicaría que la forma de alimentar el flujo no es un factor clave si se mantienen las condiciones operativas, ya que los componentes presentan comportamientos similares en ambos extremos del microrreactor, siendo la discrepancia, la manera en que se comportan dentro del equipo.

La imagen 4.9 representa el contorno de temperatura para la configuración en cuestión.

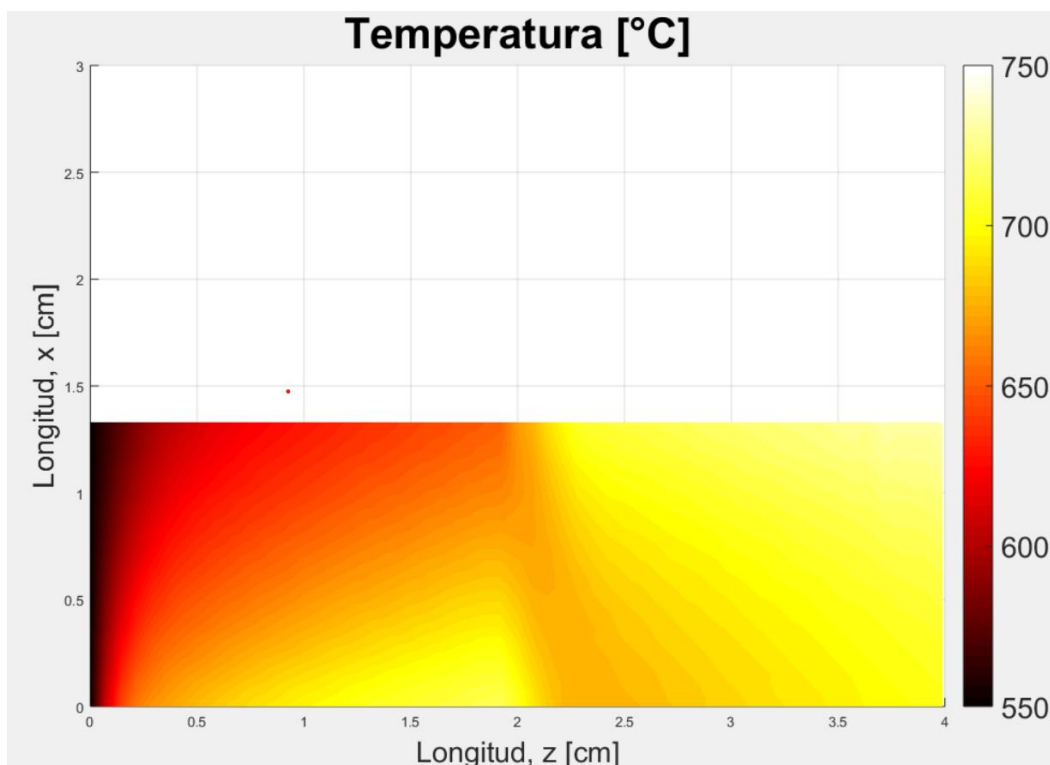


Figura 4.9: Gráfico de contorno de temperatura para flujo doble alimentación para condiciones de la tabla 1

La temperatura que alcanza ocasiona un buen rendimiento bajo condiciones especificadas de operación, el crecimiento de temperatura no es creciente de manera uniforme como el flujo cruzado, esto se debe a que en la mitad del equipo el reformado entra nuevamente en contacto con la corriente de gases de combustión, por lo que el gradiente sufre un rápido crecimiento energético (canal 29) y a medida que el mismo traspasa el reactor el gradiente comienza a disminuir.

En la figura la mayor diferencia entre ambas experiencias se presenta en el contacto entre los canales Ch 28 y Ch 29, ya que, a diferencia de flujo cruzado, donde el crecimiento térmico es uniforme en el equipo, en esta última experiencia a la mitad del equipo el comportamiento no es lineal, y esto se debe a que el contacto entre ambos canales en cuestión se presenta en orientaciones distintas de flujo. El Ch29 del lado del reformado se encuentra con intercambio energético con el gas a la más alta temperatura y contiguamente al Ch28.

Es importante resaltar que en esta configuración todos los canales alcanzan temperaturas más homogéneas y mayores a la salida a diferencia del flujo cruzado donde el Ch1 y Ch19 se encuentran a temperaturas diferentes.

A raíz de lo estudiado hasta acá podemos determinar que manteniendo las condiciones de operación constantes al igual que la geometría del microrreactor, modificando solamente las configuraciones de la alimentación de las corrientes gaseosas provenientes de la combustión, se observa que en ambos casos estudiados el rendimiento que se alcanza es similar, llegando a un valor del 70% de conversión de hidrógeno y alcanzando el objetivo de producción fijado para el equipo.

Se analiza a continuación cual es el efecto de la nueva estrategia de alimentación en otras condiciones operativas. Para ello dejaremos las mismas características de la corriente de alimentación del reformado proponiendo que el flujo de entrada de los gases resultantes de la combustión se encuentre a 700 °C para ambas configuraciones estudiadas. En la tabla 4.2 se muestran las características de la corriente calefactora.

Tabla 4.2: Variables Operativas para el flue gas con modificación en la temperatura de ingreso

Canales del flue gas		
Variable Operativa /Parámetro de Diseño	Valor	Unidad
<i>Presión</i>	<i>1</i>	<i>bar</i>
<i>Temperatura de Entrada</i>	<i>700</i>	<i>°C</i>
<i>Flujo Molar Total Alimentado</i>	<i>508.2</i>	<i>mol/h</i>
<i>Velocidad Espacial</i>	<i>1.11×10^6</i>	<i>1/h</i>
<i>Composición molar de Gases de Combustión</i>		
<i>CO₂</i>	<i>10.43</i>	<i>%</i>
<i>H₂O</i>	<i>15.78</i>	<i>%</i>
<i>O₂</i>	<i>3.05</i>	<i>%</i>
<i>N₂</i>	<i>70.74</i>	<i>%</i>
<i>Ancho de Canal</i>	<i>500</i>	<i>μm</i>
<i>Longitud de Canal</i>	<i>1.33</i>	<i>cm</i>
<i>Cantidad de Canales por Placa</i>	<i>57</i>	
<i>Cantidad Total de Canales</i>	<i>3420</i>	
<i>Área Total Transversal</i>	<i>8.55</i>	<i>cm²</i>

En la figura 4.10 se comparan los contornos de rendimiento de hidrógeno bajo la configuración doble alimentada y la configuración de flujo cruzado en las mismas condiciones de operación. Se observa que el rendimiento para la formación del hidrógeno alcanza un valor aproximado al 60% en ambas configuraciones. En la imagen b) se destaca que el canal más cercano a la alimentación de flue alcanza un mayor rendimiento y el más alejado el menor, situación que no se presenta en la imagen a).

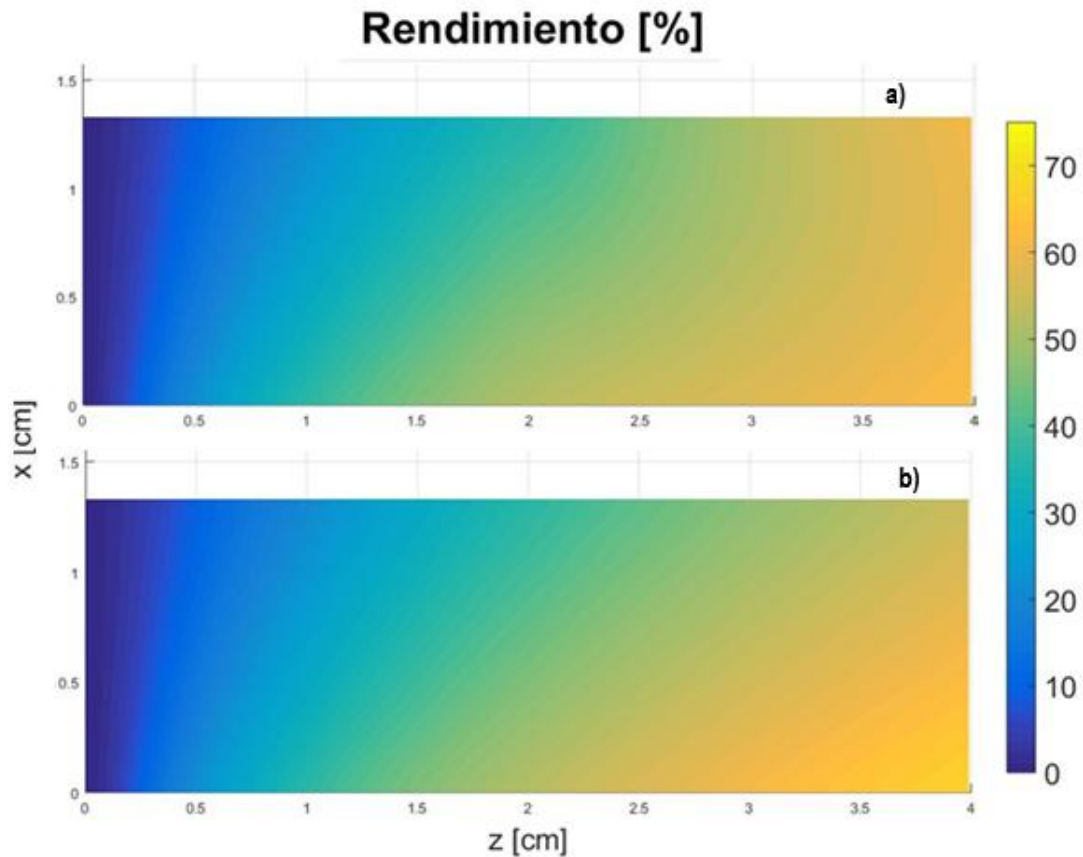


Figura 4.10: Gráfico comparativo de contorno de rendimiento de hidrógeno. a) flujo doble alimentado b) flujo cruzado.

La figura 4.11 compara los perfiles de temperatura de los canales de reformado para las diferentes configuraciones de alimentación y en las mismas condiciones operativas. Obsérvese que en el flujo doble alimentado el aumento de la temperatura no es uniforme, lo cual es de esperarse, ya que como se dijo previamente esto sucede porque en la mitad del equipo el reformado se pone en contacto con el extremo frío de la corriente calefactora, por lo que el gradiente térmico cambia mientras procede la reacción endotérmica estos cambios son abruptos en esa sección del equipo.

En la imagen b) Puede verse que el Ch19 presenta un crecimiento rápido y continuo en la segunda a lo largo de todo el equipo alcanzando el máximo mostrado, mientras que, para el Ch1, presenta el menor aumento de temperatura. Esto se debe a que es el canal más desfavorecido energéticamente en esta condición.

En la configuración doblemente alimentada (a) la diferencia térmica entre los canales Ch1 y Ch19 es menos abrupta frente a la configuración de flujo cruzado, por lo que la temperatura del reformado en todos los canales es más uniforme.

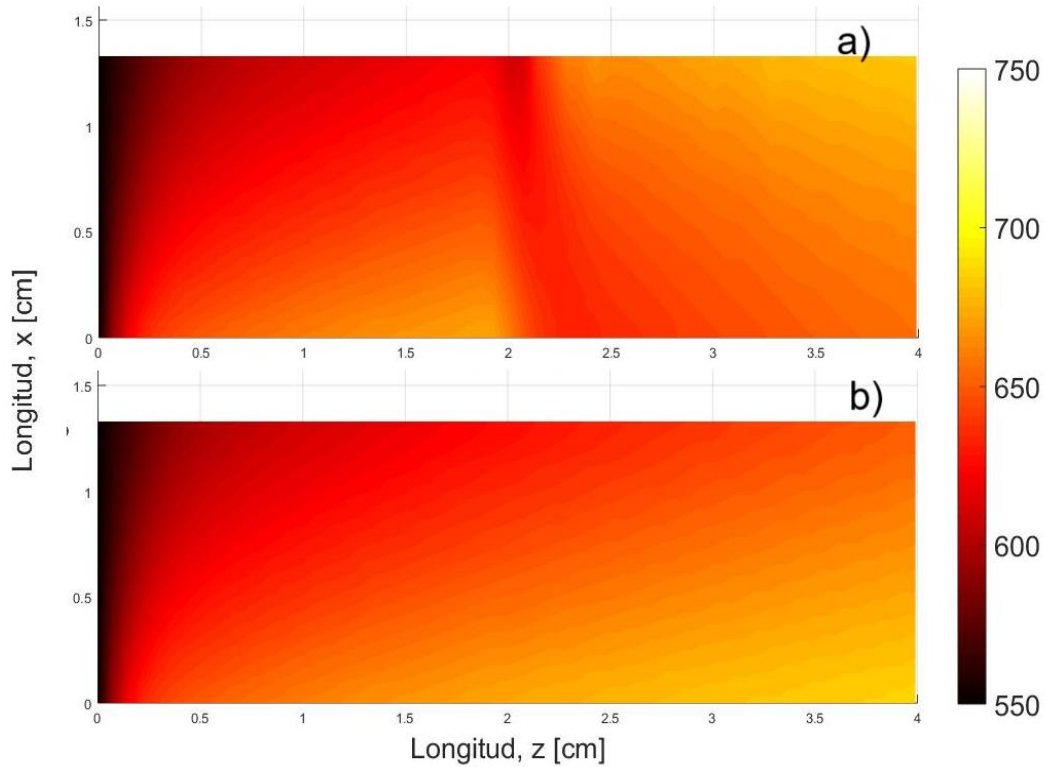


Figura 4.11: Gráfico comparativo de contorno de temperatura del lado del reformado. a) flujo doble alimentado b) flujo cruzado.

La imagen 4.12 muestra los perfiles de temperatura a la salida de los canales de reformado. En esta figura se ve claramente que los perfiles térmicos de las corrientes dobles alimentadas son más suaves (líneas de trazos) que los de flujo cruzado (línea continua) más específicamente las temperaturas más altas alcanzadas en la configuración flujo cruzado son 737°C y 686°C dependiendo de la temperatura de flue alimentada mientras que para la corriente doblemente alimentada son 734° y 682°C respectivamente. En cuanto al extremo frío podemos ver que la configuración flujo cruzado presenta las temperaturas más bajas siendo 693°C y 650°C para las diferentes temperaturas de alimentación, mientras que la configuración de doble alimentación alcanza temperaturas más altas en estos canales más desfavorecidos (702°C y 656°C respectivamente).

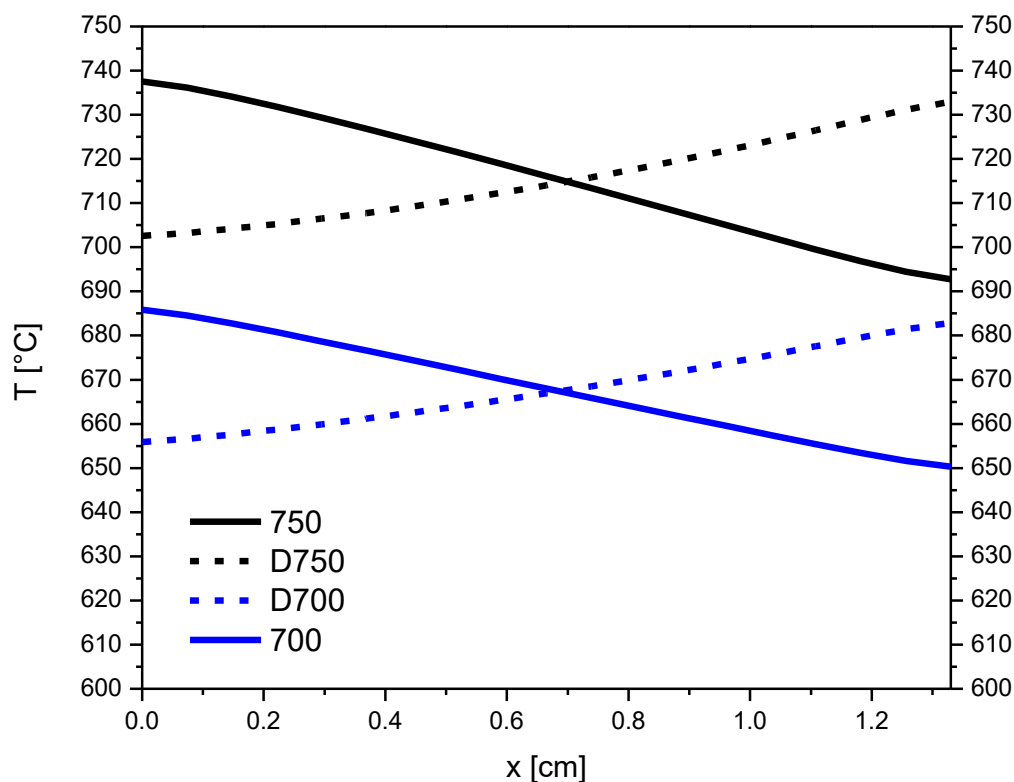


Figura 4.12: Temperatura de salida para las corrientes de reformado en las situaciones estudiadas.

A continuación, en la tabla 4.3 se muestran los indicadores globales para comparar las configuraciones propuestas véase que al disminuir la temperatura de alimentación se observa la disminución de la producción de hidrógeno, la conversión y el rendimiento a hidrogeno tanto como la temperatura de salida, mientras que aumenta el rendimiento a metano, en cuanto al efecto de la alimentación podemos ver que en ambas situaciones mejora la conversión y la temperatura de salida pero presentan diferentes comportamientos en el reactor operado a alta temperatura se produce más hidrógeno mientras que a baja temperatura se produce más metano.

Tabla 4.3: Resumen de parámetros de desempeño para diferentes temperaturas de alimentación y diferentes configuraciones de alimentación de flue gas.

Parámetro	$T^f=700^{\circ}\text{C}$		$T^f=750^{\circ}\text{C}$	
	FC	FDA	FC	FDA
Configuración				
hidrógenos producidos (mol/h)	13.65	13.56	15.66	15.73
Conversión Global (%)	0.9946	0.9964	0.9998	0.9999
η_{H_2}	60.91	60.54	69.91	70.21
η_{CH_4}	0.4405	0.4511	0.2676	0.2621
T^f salida ($^{\circ}\text{C}$)	643.1	663.2	676	705.1

Los resultados demuestran que la temperatura de salida es más alta y mejor distribuida, sin embargo, esto no significa necesariamente mayor producción de hidrógeno debido a que en estos sistemas complejos el rendimiento a hidrógeno depende de la transferencia de energía, el equilibrio químico y la cinética de la reacción. La estrategia de doble alimentación permite menor estrés térmico en el equipo y una distribución de temperatura más homogénea en ambas condiciones operativas.

CAPÍTULO N° 5: CONCLUSIONES

En el trabajo se logró modelar y simular la operación no isotérmica en estado estacionario de un microrreactor de placas utilizando Pd como catalizador, para el reformado de etanol calefaccionado mediante dos alternativas de alimentación de gases provenientes de una cámara de combustión externa.

Los resultados y conclusiones alcanzados se fundamentan en el desarrollo de un modelo matemático bidimensional pseudohomogéneo que integra balances de materia y energía, cinética de reformado y fenómenos de transferencia de calor en los microcanales. La formulación del modelo se sustentó en hipótesis explícitas y físicamente consistentes (régimen estacionario, flujo laminar completamente desarrollado, condiciones isobáricas, desprecio de la dispersión axial y consideración del acoplamiento térmico entre canales) en el volumen de control, donde se discretizó una de las variables a fin de obtener las mismas en expresiones algebraicas y se resolvieron mediante métodos numéricos apropiados.

En este contexto, la originalidad del trabajo radica en el desarrollo del modelo matemático correspondiente a una configuración de doble alimentación de la corriente calefactora y en la evaluación comparativa de ambas condiciones operativas del microrreactor. Este enfoque permitió analizar la influencia del esquema y de las condiciones de alimentación, particularmente, sobre el rendimiento de hidrógeno obtenido.

El microrreactor con doble alimentación presenta un consumo de reactivo más homogéneo logrando que se consuma completamente a valores de longitud menor (2,6 cm para flujo doble alimentado frente a 3,2 cm para flujo cruzado desde la entrada del microrreactor), esto se debe a que el reformado se encuentra con la corriente calefactora a 750°C, el cual ingresa por la segunda mitad del equipo, intercambiando energía con el reformado desde el canal 19. Esto genera un nuevo gradiente térmico sobre el reactivo favoreciendo de esta manera su consumo, ya que tanto la velocidad de reacción como la termodinámica son favorables.

Del análisis de las temperaturas de los canales de reformado para ambas situaciones estudiadas, vemos que en el caso del flujo cruzado la temperatura aumenta de manera gradual y uniforme, alcanzando una temperatura máxima de 737 °C, pero el primer canal del equipo llega hasta 700 °C aproximadamente a 1.2 cm desde la entrada, siendo que los último tres canales no alcanzan esta

temperatura. Por otro lado, la alternativa de alimentación se visualiza que la temperatura máxima alcanzada es de 733 °C y todos los canales superan los 700°C, por lo que la alimentación del gas en distintas secciones del equipo genera una mayor homogeneidad (la diferencia de temperatura en los canales a la salida tiene una amplitud de 30 °C frente a 47°C para el flujo cruzado) de temperatura hacia el reformado, sin embargo esta mejor distribución térmica también afecta la transferencia de energía por lo que el rendimiento a producto deseado solo mejora en 0.3 %.

Al aumentar la temperatura del vapor, conduce a un aumento de la velocidad de reacción, generando en consecuencia que esta sea más rápida, lo que permite aumentar el rendimiento del equipo, generando mayores tasas de conversión de reactivos a productos deseados, pero también más enfriamiento por reacción. Es por ello que el sistema es complejo de analizar y la simulación es una excelente herramienta.

El estudio realizado con una doble alimentación permite operar el microrreactor a una temperatura más homogénea aumentando el rendimiento del equipo ligeramente, ya que permite redistribuir el gradiente térmico a lo largo del reactor, por lo que reduce la severidad de puntos calientes y puntos fríos localizados, por lo se tienen menores inconvenientes en la selectividad. Esto demuestra que la configuración del flujo adoptado tiene un impacto en la distribución del calor en el microrreactor, y, por ende, en su rendimiento de obtención de hidrógeno.

Como resultado adicional se observa que es de interés proponer otras alternativas en la configuración de corrientes de entrada del gas, que permitan una operación térmica más homogénea. Ya que se demostró que la manera en que se alimentan las corrientes tiene influencia sobre la conversión hacia el producto deseado y por consecuencia el rendimiento del equipo. Debido a esto deberían adoptarse aquellas configuraciones que permitan mayor intercambio energético entre las especies involucradas para afectar en sí a la velocidad de reacción, permitiendo de esta manera generar reducciones en el impacto de tiempos operativos y económicos.

Se propuso cambiar la temperatura de ingresos de los gases resultantes de la combustión. Los rendimientos alcanzados en este caso son 0.4% menores para la configuración de doble alimentación pero nuevamente se observa mayor uniformidad en la temperatura.

La configuración doblemente alimentada presenta perfiles de temperaturas más uniformes y suaves a lo largo del reactor, favoreciendo una operación más estable. Por otro lado, el flujo cruzado exhibe mayores diferencias térmicas entre los canales, especialmente en los extremos del equipo.

El análisis global de trabajo indica que la estrategia de doble alimentación ofrece ventajas operativas referentes a una mejor distribución térmica.

Anexo A

A. 1 Cálculo de las propiedades físico-químicas

En esta sección se presentan las expresiones utilizadas para el cálculo de las propiedades físico-químicas y de transporte necesarias para la simulación del microrreactor. Para la simulación de los modelos matemáticos planteados a lo largo de la tesis se requiere el cálculo de estas propiedades, las cuales deben actualizarse para cada posición del reactor ya que la temperatura y la composición de la mezcla cambian punto a punto.

A.2.1 Capacidades caloríficas

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

$$C_{p_j} = R(A_{cp} + B_{cp}T + C_{cp}T^2 + D_{cp}T^3 + E_{cp}T^4)$$

Los coeficientes A_{cp} , B_{cp} , C_{cp} , D_{cp} y E_{cp} dependen del gas considerado cuyos valores utilizados fueron extraídos de la literatura (Yaws, 1999) [58] y se reportan en la Tabla A.1 y las unidades de C_{p_j} derivan de las unidades elegidas para la constante universal de los gases R.

Tabla A.1 Coeficientes para cálculo de capacidad calorífica

Especie	A	B	C	D	E
C2H5OH	27,091	$1,1055 \cdot 10^{-1}$	$1,0957 \cdot 10^{-4}$	$-1,5046 \cdot 10^{-7}$	$4,6601 \cdot 10^{-11}$
H2O	33,933	$-8,4186 \cdot 10^{-3}$	$2,9906 \cdot 10^{-5}$	$-1,7825 \cdot 10^{-8}$	$3,6934 \cdot 10^{-12}$
H2	25,399	$2,0178 \cdot 10^{-2}$	$-3,8549 \cdot 10^{-5}$	$3,1880 \cdot 10^{-8}$	$-8,7585 \cdot 10^{-12}$
CO2	27,437	$4,2315 \cdot 10^{-2}$	$-1,9555 \cdot 10^{-5}$	$3,9968 \cdot 10^{-9}$	$-2,9872 \cdot 10^{-13}$
CH4	34,942	$-3,9957 \cdot 10^{-2}$	$1,9184 \cdot 10^{-4}$	$-1,5303 \cdot 10^{-7}$	$3,9321 \cdot 10^{-11}$
CO	29,556	$-6,5807 \cdot 10^{-3}$	$2,0130 \cdot 10^{-5}$	$-1,2227 \cdot 10^{-8}$	$2,2617 \cdot 10^{-12}$
O2	29,526	$-8,8999 \cdot 10^{-3}$	$3,8083 \cdot 10^{-5}$	$-3,2629 \cdot 10^{-8}$	$8,8607 \cdot 10^{-12}$
N2	29,342	$-3,5395 \cdot 10^{-3}$	$1,0076 \cdot 10^{-5}$	$-4,3116 \cdot 10^{-9}$	$2,5935 \cdot 10^{-13}$
C2H4O	34,140	$4,0020 \cdot 10^{-2}$	$1,5634 \cdot 10^{-4}$	$-1,6445 \cdot 10^{-7}$	$4,7248 \cdot 10^{-11}$

A.2.2 Conductividad térmica

La conductividad térmica, λ_j (en W/m·K) de cada compuesto se expresa como polinomio de la temperatura (en K). Los coeficientes utilizados fueron extraídos de la literatura [58] y se presentan en la Tabla A.2.

$$\lambda_j = A_\lambda + B_\lambda T + C_\lambda T^2$$

Tabla A.2 Coeficientes para cálculo de conductividad térmica

Especie	A	B	C
C2H5OH	-0,00556	$4,3620 \cdot 10^{-5}$	$8,5033 \cdot 10^{-8}$
H2O	0,00053	$4,7093 \cdot 10^{-5}$	$4,9551 \cdot 10^{-8}$
H2	0,03951	$4,5918 \cdot 10^{-4}$	$-6,4933 \cdot 10^{-8}$
CO2	-0,01200	$1,0208 \cdot 10^{-4}$	$-2,2403 \cdot 10^{-8}$
CH4	-0,00935	$1,4028 \cdot 10^{-4}$	$3,3180 \cdot 10^{-8}$
CO	0,00158	$8,2511 \cdot 10^{-5}$	$-1,9081 \cdot 10^{-8}$
O2	0,00121	$8,6157 \cdot 10^{-5}$	$-1,3346 \cdot 10^{-8}$
N2	0,00309	$7,5930 \cdot 10^{-5}$	$-1,1014 \cdot 10^{-8}$
C2H4O	-0,00181	$2,1187 \cdot 10^{-5}$	$8,0192 \cdot 10^{-8}$

La conductividad térmica media de la corriente λ , se calculó según la siguiente regla de mezclado que considera las conductividades de los compuestos puros [55]:

$$\lambda = \frac{\sum_j y_j \lambda_j PM_j^{1/2}}{\sum_j y_j PM_j^{1/2}}$$

A.2.3 Viscosidad

La viscosidad, μ (en Pa·s) de cada compuesto, se expresa como polinomio de la temperatura (en K). Los coeficientes utilizados fueron extraídos de la literatura [59].

$$\mu_j = (A_\mu + B_\mu T + C_\mu T^2) \cdot 10^{-7}$$

Tabla A.3 Coeficientes para cálculo de viscosidad

Especie	A	B	C
C2H5OH	1,499	$3,0741 \cdot 10^{-1}$	$-4,4479 \cdot 10^{-5}$
H2O	-36,826	$4,2900 \cdot 10^{-1}$	$-1,6200 \cdot 10^{-5}$
H2	27,758	$2,1200 \cdot 10^{-1}$	$-3,2800 \cdot 10^{-5}$
CO2	11,811	$4,9838 \cdot 10^{-1}$	$-1,0851 \cdot 10^{-4}$
CH4	3,844	$4,0112 \cdot 10^{-1}$	$-1,4303 \cdot 10^{-4}$

CO	23,811	$5,3944 \cdot 10^{-1}$	$-1,5411 \cdot 10^{-4}$
O2	44,224	$5,6200 \cdot 10^{-1}$	$-1,1300 \cdot 10^{-4}$
N2	42,606	$4,7500 \cdot 10^{-1}$	$-9,8800 \cdot 10^{-5}$
C2H4O	0,069	$3,0246 \cdot 10^{-1}$	$-4,2372 \cdot 10^{-5}$

La viscosidad de mezcla se calculó según la expresión propuesta por Wilke (1950) [59].

$$\mu = \frac{\sum_j y_j \mu_j PM_j^{1/2}}{\sum_j y_j PM_j^{1/2}}$$

A.2.4 Difusividad

Siguiendo los lineamientos propuestos por Hayes y Kolaczowski (1997) [60], la difusividad molecular de cada componente j en la mezcla gaseosa se evalúa mediante la ecuación reportada por Reid et al. (1987) [61].

$$\frac{1}{D_{m,j}} = \sum_{k \neq j} \frac{y_k}{D_{jk}}$$

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

Las difusividades moleculares binarias requeridas en la ecuación anterior se estiman a partir de la siguiente fórmula publicada por Fuller et al. (1966) [62]:

$$D_{jk} = \frac{1.01310^{-2} T^{1.75} \left(\frac{1}{PM_j} + \frac{1}{PM_k} \right)^{1/2}}{P \left[\left(\sum v_l \right)_j^{1/3} + \left(\sum v_l \right)_k^{1/3} \right]^2}$$

Donde P representa la presión total del gas, PM j y PM k los pesos moleculares de ambos componentes gaseosos y son los valores de los volúmenes difusionales presentados en la Tabla A.4 [62].

Tabla A.4 Volúmenes difusionales

C	16.5
H	1.98
O	5.48
N	5.69

A.2.5 Densidad del gas

La densidad del gas se calcula a partir de la ley de los gases ideales.

$$\rho = \frac{P \cdot PM}{R \cdot T}$$

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

A.2.6 Coeficientes de transferencia de calor y masa

Los coeficientes de transferencia de calor y masa dentro de los canales se definen a partir de los lineamientos reportados por Cybulski y Moulijn (1994) [54] para monolitos de canales cuadrados y flujo completamente desarrollado.

$$Nu = 2.978 \cdot \left(1 + 0.95 \cdot Re \cdot Pr \cdot \frac{b}{L} \right)^{0.45}$$
$$Sh_j = 2.978 \cdot \left(1 + 0.95 \cdot Re \cdot Sc_j \cdot \frac{b}{L} \right)^{0.45}$$

Donde los números de Nusselt, Nu, y de Sherwood, Sh, están definidos según:

$$Nu = \frac{h \cdot b}{\lambda}$$
$$Sh_j = \frac{k_j \cdot b}{D_{m,j}}$$

Además, las correlaciones utilizan los siguientes números adimensionales:

Número de Reynolds

$$Re = \frac{\rho \cdot u_s \cdot b}{\mu}$$

Número de Prandtl

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda}$$

Número de Schmidt

$$Sc_j = \frac{\mu}{\rho D_{m,j}}$$

A.4 Propiedades de transporte de calor para caso base

Tabla A.5 Propiedades de transporte canal 1 lado de reformado

z cm	h W/m ² /°C	λ W/m/°C	Re	Pr	U_s m/s	ρ g/m ³	μ Pa.s	T K	U W/m ² /°C	ΔP Pa
0.00	441.1	0.0734	16.04	1.12	3.49	321	3.49E-05	823.2	194.1	11.12
0.14	468.5	0.0780	15.58	1.10	3.65	307	3.60E-05	852.8	199.2	11.97
0.29	492.9	0.0820	15.38	1.06	3.78	296	3.64E-05	869.8	203.5	12.57
0.43	515.2	0.0858	15.32	1.03	3.89	288	3.66E-05	878.9	207.2	12.99
0.57	535.5	0.0892	15.33	0.99	3.99	281	3.66E-05	883.8	210.4	13.31
0.71	553.9	0.0923	15.36	0.96	4.08	275	3.65E-05	886.6	213.2	13.57
0.86	570.5	0.0951	15.41	0.93	4.16	270	3.64E-05	888.5	215.6	13.80
1.00	585.6	0.0976	15.45	0.90	4.23	265	3.63E-05	889.8	217.8	14.00
1.14	599.4	0.0999	15.50	0.88	4.30	261	3.62E-05	891.0	219.6	14.18
1.28	612.1	0.1020	15.54	0.86	4.36	257	3.61E-05	891.9	221.3	14.34
1.43	623.7	0.1040	15.57	0.84	4.42	254	3.60E-05	892.8	222.8	14.50
1.57	634.5	0.1058	15.60	0.83	4.47	251	3.59E-05	893.6	224.2	14.64
1.71	644.6	0.1075	15.63	0.81	4.52	248	3.59E-05	894.3	225.4	14.78
1.85	653.9	0.1091	15.66	0.80	4.57	246	3.58E-05	895.0	226.6	14.91
2.00	662.7	0.1105	15.68	0.79	4.61	243	3.58E-05	895.7	227.6	15.03
2.14	670.9	0.1119	15.70	0.78	4.65	241	3.57E-05	896.3	228.6	15.14
2.28	678.6	0.1132	15.72	0.77	4.69	239	3.57E-05	896.9	229.5	15.25
2.42	685.9	0.1144	15.73	0.76	4.73	237	3.56E-05	897.5	230.3	15.36
2.57	692.8	0.1156	15.75	0.76	4.76	235	3.56E-05	898.0	231.1	15.46
2.71	699.3	0.1167	15.76	0.75	4.79	234	3.56E-05	898.6	231.8	15.55
2.85	705.5	0.1177	15.77	0.74	4.83	232	3.55E-05	899.1	232.4	15.65
2.99	711.3	0.1187	15.78	0.74	4.86	231	3.55E-05	899.6	233.1	15.73
3.14	716.9	0.1196	15.79	0.73	4.89	229	3.55E-05	900.0	233.7	15.82
3.28	722.3	0.1205	15.79	0.73	4.91	228	3.55E-05	900.5	234.2	15.90
3.42	727.4	0.1214	15.80	0.72	4.94	227	3.55E-05	900.9	234.8	15.98
3.56	732.3	0.1222	15.81	0.72	4.96	226	3.55E-05	901.4	235.3	16.06
3.71	736.9	0.1230	15.81	0.71	4.99	225	3.55E-05	901.8	235.8	16.13

3.85	741.4	0.1237	15.81	0.71	5.01	224	3.54E-05	902.2	236.2	16.20
4.00	745.7	0.1245	15.82	0.70	5.03	223	3.54E-05	902.6	236.7	16.27

Tabla A.6 Propiedades de transporte canal 19 lado de reformado

z cm	h W/m ² /°C	λ W/m/°C	Re	Pr	Us m/s	ρ g/m ³	μ Pa.s	T K	U W/m ² /°C	ΔP Pa
0.00	441.1	0.0734	16.04	1.12	3.49	321	3.49E-05	823.2	189.9	11.12
0.14	449.9	0.0748	15.99	1.10	3.53	317	3.51E-05	827.8	191.9	11.29
0.29	459.7	0.0765	15.93	1.09	3.58	313	3.52E-05	833.1	194.1	11.49
0.43	470.2	0.0782	15.88	1.07	3.63	308	3.53E-05	838.4	196.3	11.70
0.57	480.9	0.0800	15.84	1.05	3.69	304	3.54E-05	843.3	198.4	11.90
0.71	491.7	0.0818	15.81	1.03	3.74	300	3.54E-05	847.4	200.4	12.09
0.86	502.2	0.0836	15.80	1.01	3.79	296	3.55E-05	850.7	202.3	12.27
1.00	512.4	0.0853	15.80	0.99	3.84	292	3.55E-05	853.3	204.0	12.43
1.14	522.2	0.0870	15.81	0.97	3.89	288	3.55E-05	855.4	205.7	12.57
1.28	531.6	0.0885	15.82	0.96	3.93	285	3.54E-05	857.0	207.2	12.70
1.43	540.6	0.0900	15.84	0.94	3.97	282	3.54E-05	858.4	208.6	12.82
1.57	549.1	0.0915	15.86	0.93	4.01	279	3.53E-05	859.5	209.9	12.94
1.71	557.4	0.0929	15.88	0.91	4.05	277	3.53E-05	860.4	211.1	13.05
1.85	565.2	0.0942	15.90	0.90	4.09	274	3.53E-05	861.3	212.3	13.15
2.00	572.8	0.0955	15.92	0.89	4.13	272	3.52E-05	862.1	213.4	13.25
2.14	580.1	0.0967	15.94	0.88	4.16	269	3.52E-05	862.8	214.4	13.35
2.28	587.1	0.0978	15.96	0.86	4.19	267	3.51E-05	863.5	215.4	13.44
2.42	593.8	0.0990	15.97	0.85	4.23	265	3.51E-05	864.2	216.3	13.53
2.57	600.3	0.1001	15.99	0.84	4.26	263	3.51E-05	864.8	217.2	13.61
2.71	606.6	0.1011	16.01	0.84	4.29	261	3.50E-05	865.5	218.1	13.70
2.85	612.7	0.1021	16.02	0.83	4.32	260	3.50E-05	866.1	218.9	13.78
2.99	618.6	0.1031	16.03	0.82	4.35	258	3.50E-05	866.7	219.7	13.86
3.14	624.3	0.1041	16.04	0.81	4.38	256	3.49E-05	867.3	220.4	13.94
3.28	629.8	0.1050	16.06	0.80	4.40	255	3.49E-05	867.9	221.1	14.02
3.42	635.2	0.1059	16.07	0.80	4.43	253	3.49E-05	868.5	221.8	14.09
3.56	640.4	0.1068	16.08	0.79	4.46	252	3.49E-05	869.1	222.5	14.17
3.71	645.5	0.1077	16.08	0.79	4.48	250	3.48E-05	869.7	223.1	14.24
3.85	650.5	0.1085	16.09	0.78	4.51	249	3.48E-05	870.3	223.7	14.31
4.00	655.2	0.1093	16.10	0.77	4.53	247	3.48E-05	870.8	224.3	14.38

Tabla A.7 Propiedades de transporte canal 1 lado de corriente calefactora

x cm	h^f W/m ² /°C	λ^f W/m/°C	Re^f	Pr^f	Us^f m/s	ρ^f g/m ³	μ^f Pa.s	T^f K	U^f W/m ² /°C	ΔP^f Pa
0.00	348.0	0.0569	54.5	0.95	12.67	368	4.274E-05	923.2	194.1	51.23
0.15	345.5	0.0565	55.3	0.94	12.43	375	4.212E-05	905.5	193.3	49.53

0.30	343.3	0.0561	56.0	0.93	12.24	381	4.161E-05	891.1	192.6	48.15
0.44	341.3	0.0558	56.5	0.92	12.07	386	4.120E-05	879.4	192.0	47.04
0.59	339.7	0.0555	57.0	0.92	11.94	390	4.086E-05	869.7	191.5	46.14
0.74	338.3	0.0553	57.4	0.91	11.83	394	4.058E-05	861.8	191.1	45.41
0.89	337.1	0.0551	57.7	0.91	11.74	397	4.035E-05	855.3	190.7	44.81
1.03	336.1	0.0549	58.0	0.91	11.67	399	4.016E-05	849.9	190.4	44.32
1.18	335.3	0.0548	58.2	0.90	11.61	401	4.000E-05	845.5	190.1	43.92
1.33	334.6	0.0547	58.4	0.90	11.56	403	3.987E-05	841.8	189.9	43.58

Tabla A.8 Propiedades de transporte canal 57 lado de corriente calefactora

x cm	h^f W/m ² /°C	λ^f W/m/°C	Re^f	Pr^f	Us^f m/s	ρ^f g/m ³	μ^f Pa.s	T^f K	U^f W/m ² /°C	ΔP^f Pa
0.00	348.0	0.0569	54.5	0.95	12.67	368	4.274E-05	923.2	236.7	51.23
0.15	347.4	0.0568	54.7	0.94	12.61	369	4.257E-05	918.5	235.4	50.78
0.30	346.7	0.0567	54.9	0.94	12.55	371	4.241E-05	913.9	233.9	50.34
0.44	346.1	0.0566	55.1	0.94	12.49	373	4.226E-05	909.6	232.4	49.91
0.59	345.4	0.0565	55.3	0.94	12.43	375	4.211E-05	905.3	230.9	49.50
0.74	344.8	0.0564	55.5	0.93	12.37	377	4.196E-05	901.1	229.5	49.10
0.89	344.2	0.0562	55.7	0.93	12.32	378	4.182E-05	897.1	228.1	48.72
1.03	343.6	0.0561	55.9	0.93	12.26	380	4.168E-05	893.2	226.7	48.35
1.18	343.0	0.0560	56.1	0.93	12.21	381	4.155E-05	889.4	225.4	47.99
1.33	342.4	0.0560	56.2	0.93	12.16	383	4.143E-05	885.9	224.3	47.65

Nomenclatura

a: Área superficial geométrica [m^2/m^3].

AT: Área total libre transversal [m^2].

b: Ancho de canal [*m*].

C: Carbono.

Ch: Canal.

CH₄: Metano.

CO: Monóxido de Carbono.

CO₂: Dióxido de Carbono.

e: Espesor de pared [*m*].

E: Energía de activación [*J/mol*].

F_m: Flujo de masa total, por canal [*g/s*].

F₀: Flujo molar total alimentado [*mol/s*].

GHSV: Velocidad espacial [*1/h*].

k: Constantes de velocidad [*kmol/m³ /s /barⁿ*]

K_{eq}: Contante global de equilibrio [*barⁿ*].

h: Coeficiente individual de transferencia de calor [*W/m²/K*].

L: Longitud del microrreactor [*m*].

NC_p: Cantidad de canales por placa.

NP: Cantidad de placas.

NC: Cantidad total de canales.

O₂: Oxígeno.

Pe: Número adimensional de Peclet.

P₀: Presión [*bar*].

Pr: Número adimensional de Prandtl.

Q_R : calor consumido por reacción [W].

Q_F : calor suministrado mediante convección [W/m].

Q_T : calor transferido entre canales adyacente [W/m].

Q_C : Calor total consumido por reacción [W/m].

Q_H : Calor total transferido por convección [W].

r : Velocidad de reacción [mol/s/m³].

R : Relación de producción de hidrógeno.

Re : Número adimensional de Reynolds.

T_0 : Temperatura de entrada [K].

T_m^f : Temperatura de gas de combustión [K].

T_m : Temperatura de reformado [K].

U : Coeficiente global de transferencia de calor [W/m²/K].

V : Volumen del reactor [m³].

W : Ancho de placa [cm].

X_{Et} : Conversión de etanol.

Letras Griegas

δ : Espesor de película catalítica [cm].

η : Rendimiento a hidrógeno [%].

λ : Calor latente.

ΔH : Calor de reacción [KJ/mol].

Bibliografía

1. Secretaría de Asuntos Estratégicos de la Presidencia de la Nación & Secretaría de Energía del Ministerio de Economía de la Nación. (2023, septiembre). *Estrategia Nacional para el Desarrollo de la Economía del Hidrógeno*.
https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/2023/07/estrategia_nacional_de_hidrogeno_-_sae.pdf
2. Belzunce, Pablo, Cadús, Luis, Rodríguez, Maria Laura (2021, julio). Cross-flow plate reactor for ethanol steam reforming: A theoretical study. *Revista Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. Volúmen 164.
3. Devendra Yadav, Xinlong Lu, Chandra Bhushan Vishwakarma, Dengwei Jing, Advancements in microreactor technology for hydrogen production via steam reforming: A comprehensive review of experimental studies, *Journal of Power Sources*, Volume 585, 2023, 233621, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233621>.https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1
4. Organización Mundial de la Salud. Air pollution [En línea]. Disponible en: https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1 [Accedido: 18/03/2024].
5. Pérez, T., & Laborde, M. Á. (Eds.). (2023). *El hidrógeno y el litio: Actores fundamentales en la transición energética* (1ª edición). Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
<https://www.cytod.org/assets/img/redes/144/noticia/EL%20HIDROGENO%20Y%20EL%20LITIO.pdf>
6. Reyes Rodríguez, M. (2016). *Producción de hidrógeno a partir del reformado de bioetanol en un reactor catalítico de membrana* [Trabajo de fin de máster, Universitat Politècnica de Catalunya]. Escola de Camins, UPC BarcelonaTech.
7. Alves, H. J., Junior, C. B., Niklevicz, R. R., Frigo, E. P., & Coimbra-Araujo, C. H. (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 5215–5225.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.057>
8. Ammar, M.; Oyewale, B.O.; Elseragy, A.; Albayati, I.M.; Aliyu, A.M. A Global Review of Blue and Green Hydrogen Fuel Production Technologies, Trends and Future Outlook to 2050. *Fuels* 2025, 6, 88. <https://doi.org/10.3390/fuels6040088>.
9. Hernández, L., & Kafarov, V. (2009). *Use of bioethanol for sustainable electrical energy production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16), 7041-7050.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.089>
10. Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N., & Faruq, G. (2017). *Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 475–501. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>
11. Wiloso, E. I., Heijungs, R., & de Snoo, G. R. (2012). *LCA of second generation bioethanol: A review and some issues to be resolved for good LCA practice*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 5295-5308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.035>
12. Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(3), 401–425.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>

13. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>
14. Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J., & Nørskov, J. K. (2002). *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*. En G. C. Bond (Ed.), *Advances in Catalysis* (Vol. 47, pp. 65–139).
15. Llorca, J., Homs, N., Sales, J. & Ramírez de la Piscina, P. R. (2002). *Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming*. *Journal of Catalysis*, 209(2), 306-317
16. Nishiguchi, T., Matsumoto, T., Kanai, H., Utani, K., Matsumura, Y., Shen, W.-J., & Imamura, S. (2005). Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. *Applied Catalysis A: General*, 279(1-2), 273-277. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.035>
17. Suryawanshi, P. L., Gumfekar, S. P., Bhanvase, B. A., Sonawane, S. H., & Pimplapure, M. S. (2018). A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications. En *Chemical Engineering Science* (Vol. 189, pp. 431–448). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.026>
18. Martínez Berges, I. (2010). *Optimización energética del proceso de reformado de metano con captura in situ de CO₂* (Tesis de Máster, Universidad de Zaragoza). Zaguán. https://zaguan.unizar.es/record/4913/files/TAZ-TFM-2010-016_ANE.pdf
19. Löwe, H., & Ehrfeld, W. (1999). *State-of-the-art in microreaction technology: Concepts, manufacturing and applications*. *Electrochimica Acta*, 44(21-22), 3679-3689. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00071-7)
20. Izquierdo, U., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Reques, J., Guémez, M. B., Arias, P. L., Kolb, G., Zapf, R., Gutiérrez, A. M., & Arráibi, J. R. (2012). *Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 7026–7033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.048>
21. Young, L. C., & Finlayson, B. A. (1976a). Mathematical models of the monolith catalytic converter: Part I. Development of model and application of orthogonal collocation. *AIChE Journal*, 22(2), 331–343. <https://doi.org/10.1002/aic.690220216>
22. James, A., Brindley, J., & McIntosh, A. C. (2003). Multi-channel monolith reactors as dynamical systems. *Combustion and Flame*, 134(3), 193–205. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(03\)00094-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00094-4)
23. Stefanidis, G., & Vlachos, D. G. (2010). *Intensification of steam reforming of natural gas: choosing combustible fuel and reforming catalyst*. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.007>

24. Chen, J., Yang, H., Wang, N., Ring, Z., y Dabros, T. (2008). Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions. En *Applied Catalysis A: General* (Vol. 345, Número 1, pp. 1–11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.010>
25. Ferrandon, M., Berg, M., & Björnbom, E. (1999). Thermal stability of metal supported catalysts for reduction of cold-start emissions in a wood-fired domestic boiler. *Catalysis Today*, 53(4), 647–659. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00152-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00152-2)
26. Kucharczyk, B., Tylus, W., & Kępiński, L. (2004). Pd-based monolithic catalysts on metal supports for catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.006>
27. García, L. (2015). *Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks*. En V. Subramani, A. Basile & T. N. Véziroğlu (Eds.), *Compendium of Hydrogen Energy* (pp. 83–107). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-361-4.00004-2>
28. Sun, H., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., & Zhao, Y. (2007). Preparation of well adhered γ -Al₂O₃ washcoat on metallic wire mesh monoliths by electrophoretic deposition. *Applied Surface Science*, 253(6), 3303–3310. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.044>
29. Hessel, V. Hardt S. Löwe H, *Chemical micro process engineering : fundamentals, modelling and reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004, <https://doi.org/10.1002/3527603042>.
30. Jaenicke, S.; Alhooshani, K.; Tanimu, A. 2017. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications. *Chem. Eng. J.* 327: 792-821. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.161>
31. Ehrfeld W. Hessel V. Löwe H. *Microreactors New Technology for Modern Chemistry* . Printing: Strauss Offsetdruck GmbH, D-69509 Mörlenbach Bookbinding: Wilh. Osswald & Co., D-67433 Neustadt Printed in the Federal Republic of German
32. HesselV., HardtS., LöweH., *Chemical micro process engineering. Fundamentals, modelling and reactions*. Weinheim: Wyley-Vch (2004).
33. Kolb, G., & Hessel, V. (2004). Micro-structured reactors for gas phase reactions. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 98, Números 1–2, pp. 1–38). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.10.005>
34. Sun, H., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., & Zhao, Y. (2007). Preparation of well adhered γ -Al₂O₃ washcoat on metallic wire mesh monoliths by electrophoretic deposition. *Applied Surface Science*, 253(6), 3303–3310. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.044>

35. Rossetti, I. 2018. Continuous flow (micro-)reactors for heterogeneously catalyzed reactions: Main design and modelling issues. *Catal. Today*. 308: 20-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.040>
36. Olivera, R. 2012. Actividad y estabilidad de catalizadores para obtención de hidrógeno por oxigenación parcial y reformado de etanol. Tesis Doctoral. Madrid, España: Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid.
37. Fuentes Pereira A. 2022. Modelo Teórico, Numérico y Experimental de un Prototipo de Microrreactor Para la Alimentación de CO_2 Como Alternativa de Tecnología Power-To-Gas. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
38. Fanelli, F., Parisi, G., Degennaro, L., & Luisi, R. (2017). Contribution of microreactor technology and flow chemistry to the development of green and sustainable synthesis. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 13(1), 520–542. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.51>
39. Doble, M., & Kruthiventi, A. K. (2007). *Green chemistry and engineering*. Elsevier.
40. Patil, A. S., Dubois, T. G., Sifer, N., Bostic, E., Gardner, K., Quah, M., & Bolton, C. (2004). Portable fuel cell systems for America's army: Technology Pablo Belzunce-FQByF-UNSL 35 Estudio de microrreactores metálicos para el reformado y la combustión de etanol transition to the field. *Journal of Power Sources*, 136(2 SPEC. ISS.), 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.009>
41. Stone, C. (2007). Fuel cell technologies powering portable electronic devices. *Fuel Cells Bulletin*, 2007(10), 12–15. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(07\)70399-1](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(07)70399-1)
42. Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
43. Ellis, M. W., Von Spakovsky, M. R., & Nelson, D. J. (2001). Fuel Cell Systems: Efficient, Flexible Energy Conversion for the 21st Century. *Proceedings of the IEEE*, 89(12), 1808–1817. <https://doi.org/10.1109/5.975914>
44. Golunski, S. (2010). What is the point of on-board fuel reforming? En *Energy and Environmental Science* (Vol. 3, Número 12, pp. 1918–1923). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c0ee00252f>
45. Kirubakaran, A., Jain, S., & Nema, R. K. (2009). A review on fuel cell Pablo Belzunce-FQByF-UNSL 33 Estudio de microrreactores metálicos para el reformado y la combustión de etanol technologies and power electronic interface. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 13, Número 9, pp. 2430–2440). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.04.004>
46. Prater, K. B. (1996). Solid polymer fuel cells for transport and stationary applications. *Journal of Power Sources*, 61(1–2), 105–109. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02345-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02345-2)
47. Mettler, M. S., Stefanidis, G. D., & Vlachos, D. G. (2010). Scale-out of microreactor stacks for portable and distributed processing: Coupling of exothermic and endothermic processes for syngas production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(21), 10942–10955. <https://doi.org/10.1021/ie100459b>

48. Holladay JD, Wang Y, Jones E. Review of Developments in Portable Hydrogen Production Using Microreactor Technology. *Chem Rev.* 2004 Oct; 104(10):4767-89. DOI: 10.1021/CR020721B. PMID: 15669168.
49. Roberge, D. M., Ducry, L., Bieler, N., Cretton, P., & Zimmermann, B. (2005). Microreactor technology: A revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries. *Chemical Engineering and Technology*, 28(3), 318–323. <https://doi.org/10.1002/ceat.200407128>
50. Yue, J. 2018. Multiphase flow processing in microreactors combined with heterogeneous catalysis for efficient and sustainable chemical synthesis. *Catal. Today*, 308: 3-19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.041>
51. Song Ch., Introduction to hydrogen and syngas production and purification technologies. En: Liu K., Song Ch., Subramani V. (Eds.), *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. New Jersey: Wiley & Sons, Inc. (2010).
52. E. Lopez, V. Gepert, A. Gritsch, U. Nieken, G. Eigenberger, Ethanol steam reforming thermally coupled with fuel combustion in a parallel plate reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 4143–4151, <https://doi.org/10.1021/ie202364y>.
53. A.M. De Grote, G. Froment, Reactor modeling and simulations in synthesis gas production, *Rev. Chem. Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005). Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill.
54. Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005). *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill.
55. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill.
56. Cybulski, A., & Moulin, J. (1994). Monoliths in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Reviews*, 36(2), 179–270. <https://doi.org/10.1080/01614949408013925>.
57. Hawthorn, R. D. (1974). Afterburner catalysts effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface. *Amer.Inst.Chem.Engs Symp.Ser.*, 70(137), 428–438.
58. Yaws, C. L. (1999). *Chemical properties handbook: Physical, thermodynamics, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. McGraw-Hill.
59. Wilke, C. R. (1950). A viscosity equation for gas mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 18(4), 517–519. <https://doi.org/10.1063/1.1747673>.
60. Hayes, R. E., & Kołaczowski, S. T. (1997). *Introduction to catalytic combustion*. Gordon and Breach Science Publishers.
61. Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Poling, B. E. (1987). *The properties of gases and liquids* (4th ed.). McGraw-Hill.
62. Fuller, E. N., Schettler, P. D., & Giddings, J. C. (1966). A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58(5), 18–27. <https://doi.org/10.1021/ie50677a007>