



# **Simulación en MATLAB, SCILAB y GNU OCTAVE del Reformado de Etanol con Vapor de Agua para Producir Hidrógeno en un Microrreactor**

**Autor: Pablo Barroso Rodríguez**

**Tutor: Angel Luis Villanueva Perales**

21/05/15



Máster en Ingeniería Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

## Índice

1	Resumen.....	4
2	Diseño de procesos.....	5
3	Modelado de procesos.....	7
3.1	Modelo matemático de un proceso químico.....	8
3.2	Errores e incertidumbres en los modelos.....	12
4	Software para el de modelado y simulación matemática.....	13
4.1	MATLAB.....	13
4.2	SCILAB.....	15
4.3	GNU OCTAVE.....	16
5	Hidrógeno.....	17
5.1	Historia.....	17
5.2	Características y uso.....	18
5.3	Seguridad (Da Rosa, 2009).....	18
5.4	Propiedades termofísicas del hidrógeno (CAS=1333-74-0)2.....	19
5.4.1	Propiedades críticas y factor acéntrico.....	19
5.4.2	Densidad del líquido.....	19
5.4.3	Densidad del sólido.....	20
5.4.4	Entalpía de vaporización.....	20
5.4.5	Area y volumen de Van der Waals.....	20
5.4.6	Radio de giro.....	20
5.4.7	Tensión superficial.....	20
5.4.8	Diagrama p-h (Aguer, 2006).....	21
5.5	Producción de hidrógeno.....	21
5.5.1	A partir de compuestos de hidrógeno (Davis, 2010).....	23
5.5.2	A partir de vapor e hidrocarburos a alta temperatura.....	23
5.5.3	Procedente de la electrólisis.....	24
5.5.4	Gasificación de carbón.....	25
5.5.5	Procedente de la biomasa.....	26
5.5.6	Oxidación parcial del etanol.....	26
5.5.7	Reformado autotérmico.....	26
5.5.8	Oxidación parcial de hidrocarburos.....	27
5.5.9	Procedente de la energía nuclear.....	27
5.5.10	Procedimientos biológicos.....	27
5.6	Purificación de hidrógeno.....	27
5.7	Transporte y distribución de hidrógeno.....	27
5.8	Almacenamiento.....	28
5.9	Celdas de combustible.....	28
5.9.1	Características de los distintos tipos de celdas de combustibles (Hikosaka, 2013).....	30
5.9.2	Termodinámica de las celdas de combustible (Züttel, 2008).....	31
6	Reformado de etanol con vapor de agua para producir hidrógeno.....	32
6.1	Introducción a la reacción química (Izquierdo, 2004).....	32
6.2	Mecanismo de reacción (Francesconi, TD5).....	33
6.3	Catalizadores usados en el reformado de etanol (Liu, 2010).....	36
6.3.1	A bajas temperaturas.....	36
6.3.2	A altas temperaturas.....	37
6.4	Cinética simplificada (López, 2012).....	37
7	Cálculo de las constantes de equilibrio (Smith, 2001).....	39

8	Modelo matemático del reformado de etanol con vapor de agua en un microrreactor con catalizador de Paladio (Anzola, 2011)	43
8.1	Microrreactor	43
8.1.1	Base teórica	43
8.1.2	Microrreactores tubulares	45
8.2	Consideraciones geométricas	48
9	Simulación. Valores introducidos. MATLAB y SCILAB	52
9.1	Rendimiento	52
9.2	Selectividad	52
9.3	Calor intercambiado total y $U_a$	52
10	Cálculo de las propiedades termofísicas de los componentes involucrados en el sistema. Uso de Engineering Equation Solver (EES) y Microsoft Excel	54
11	Simulación del caso base	55
12	Gráficas derivadas de los resultados obtenidos del caso base. MATLAB	56
12.1	Isocorriente	56
12.1.1	Caudal total de hidrógeno	56
12.1.2	Calor total transferido, $Q$	56
12.1.3	Coefficiente global de transferencia ( $U \cdot a$ )	57
12.1.4	Conversión etanol	57
12.1.5	Selectividad hidrógeno	58
12.2	Configuración en contracorriente	58
12.2.1	Caudal total de hidrógeno	58
12.2.2	Calor total transferido, $Q$	59
12.2.3	Coefficiente global de transferencia ( $U_a$ )	59
12.2.4	Conversión etanol	60
12.2.5	Selectividad hidrógeno	60
13	Comparación con los resultados del artículo original (Anzola, 2011)	61
13.1	Configuración en isocorriente. MATLAB	61
13.2	Configuración en isocorriente. SCILAB	62
13.3	Configuración en isocorriente. GNU OCTAVE	63
13.4	Configuración en contracorriente. MATLAB	64
13.5	Configuración en contracorriente. GNU OCTAVE	65
14	Conclusiones de los resultados del caso base	66
14.1	Configuración en isocorriente	66
14.1.1	Transferencia de calor	66
14.1.2	Reacción (producción de hidrógeno)	66
14.2	Configuración en contracorriente	67
14.2.1	Transferencia de calor	67
14.2.2	Reacción (producción de hidrógeno)	67
14.3	Velocidad en ambas configuraciones	67
15	Determinación de la longitud de un microrreactor con datos de laboratorio	69
15.1	Isocorriente-Matlab	70
15.2	Contracorriente-Matlab	73
15.3	Isocorriente-Scilab	76
15.4	Isocorriente-Gnu Octave	78
16	Anexo I. Gráficas obtenidas de MATLAB	82
16.1	$T=600$ °C. Configuración en isocorriente	82
16.1.1	$T_H=800$ °C, $b=200$ micras	82
16.1.2	$T_H=900$ °C, $b=1000$ micras	83
16.1.3	$T_H=1000$ °C, $b=2000$ micras	83

16.2T=600°C. Configuración en contracorriente.....	84
16.2.1TH=800°C, b=200 micras.....	84
16.2.2TH=900°C, b=1000 micras.....	84
16.2.3TH=1000°C, b=2000 micras.....	85
17Anexo II. Gráficas obtenidas en SCILAB.....	86
17.1.1 Configuración Isocorriente.....	86
17.1.2TH=800°C, b=200 micras.....	86
17.1.3TH=900°C, b=1000 micras.....	86
17.1.4TH=1000 °C, b=2000 micras.....	87
18Anexo III. Gráficas obtenidas en GNU OCTAVE.....	88
18.1.1 Configuración Isocorriente.....	88
18.1.2TH=800°C, b=200 micras.....	88
18.1.3TH=900°C, b=1000 micras.....	89
18.1.4TH=1000°C, b=2000 micras.....	89
18.1.5 Configuración Contracorriente.....	90
18.1.6TH=900°C, b=1000 micras.....	90
18.1.7TH=1000°C, b=2000 micras.....	91
19Anexo IV. Algoritmo de Rosenbrock (resolvidor ode23s) y la función de bvp4c.....	92
19.1Bvp4c.....	93
20Anexo V. Código Matlab.....	94
20.1Basico_Matlab.m.....	94
20.2 fEtanol.m.....	101
20.3fsalida.m.....	106
20.4Keq.m.....	106
21Código de Scilab.....	107
21.1Basico_Scilab.sce.....	107
22Código de GNU Octave.....	115
22.1Basico_Octave.m.....	115
22.2fEtanol.m.....	121
22.3fsalida.m.....	121
23Bibliografía.....	122
23.1Libros.....	122
23.2Artículos.....	124
23.3Proyectos Fin de Carrera (PFC), Trabajos Fin de Máster (TFM) y Tesis Doctorales (TD).....	125
23.4 Capítulos sueltos de libros.....	125
23.5Apuntes y tutoriales.....	125
24Software Utilizado.....	126
25Sistemas Operativos usados.....	126

# Simulación en MATLAB, SCILAB y GNU OCTAVE del Reformado de Etanol con Vapor de Agua para Producir Hidrógeno en un Microrreactor

## 1 Resumen

En este trabajo se realizará una simulación en MATLAB, SCILAB (sólo una de las dos partes) y GNU OCTAVE del reformado de etanol con vapor de agua para producir hidrógeno en un microrreactor de sección rectangular con una serie de microcanales con catalizador en su superficie de Paladio y de determinada longitud. En dos microcanales contiguos pasarán una corriente de gases reactivos por uno de ellos y gases de combustión por otro. Los gases reactivos serán vapores de agua y etanol, mientras que los gases de combustión serán vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno. Los reactivos y los gases de combustión entrarán a distinta temperatura, a mayor la de los combustibles. El producto número de microcanales por el área de sección total es constante de forma que se obtiene una relación entre el número de microcanales con el ancho de microcanal de tipo potencial negativa (a menor ancho de microcanal más número de ellos). Se conoce tanto el número de canales en altura como en anchura del microrreactor, por lo que podemos realizar una aproximación del espesor de aleta que tiene cada microcanal (se desprecia el espesor de catalizador). La relación del espesor respecto del ancho de microcanal es lineal (a mayor ancho de microcanal, mayor espesor de aleta). La sección transversal será siempre constante. Para una temperatura fija de 600 °C en la entrada de microrreactor se irá variando tanto la temperatura de entrada de los gases de combustión (800°C, 900°C y 1000°C) como el ancho de microcanal (200, 500, 1000, 1500 y 2000 micras), tanto para una configuración, respecto a la entrada de gases, en isocorriente y en contracorriente. Como se verá en las conclusiones el tiempo de residencia es constante para el caso base, tanto para el lado de la reacción como para los gases de combustión, ya que no varía ni la velocidad de los mismos para una longitud de 80 mm de microrreactor (reactor de flujo pistón). Para su simulación se usó, para el caso de isocorriente, el ode23s en MATLAB, ode23s en GNU OCTAVE y el que posee por defecto SCILAB, ode, y el "método del disparo o shooting" para el caso de la configuración en contracorriente, mediante las funciones bvp4c y bvp5c en MATLAB, no se pudo en SCILAB ya que es muy complejo en GNU OCTAVE mediante la función bvp4c del paquete odepkg. Las propiedades termofísicas de los reactivos, productos y gases de combustión (densidad, capacidad calorífica, Prandtl, viscosidades y conductividades térmicas) se calcularon mediante el software Engineering Equation Solver para todas las temperaturas necesarias y sus correspondientes regresiones lineales con el programa Microsoft Excel. Las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas se determinan mediante un método descrito en Smith (2001) y para contrastar con la aplicación informática Thermosolver de Barnes y Koretsky, dando resultados idénticos. Las reacciones y cinética química usadas son del artículo de López (2012), mientras que el modelo matemático del proceso es de Anzola (2011). Se da un repaso al diseño, modelado y simulación de procesos químicos, al hidrógeno, características, uso y métodos de producción y al reformado de etanol con vapor de agua en sí. Las reacciones reversibles son:

- Endotérmica:
  - Reacción 2, ya que, T aumenta,  $dT > 0$  y  $d(\ln K) > 0$ . La constante de equilibrio aumenta.
- Exotérmica:
  - Reacción 3, ya que, T aumenta,  $dT > 0$  y  $d(\ln K) < 0$ . La constante de equilibrio disminuye.

## 2 Diseño de procesos

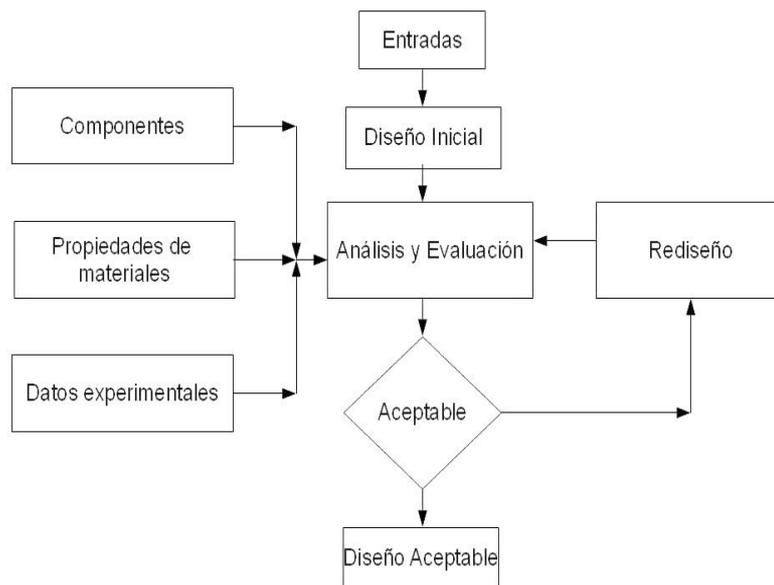
Previamente al diseño de procesos existen dos etapas:

- Investigación
- Desarrollo

En la primera se identifican y desarrollan nuevos productos, mientras que en la segunda etapa se intenta construir el proceso a nivel industrial. Posteriormente vienen el diseño o escalado final y el diseño detallado del proceso y equipos necesarios.

Un proyecto de diseño de ingeniería química busca, no una solución correcta, sino la mejor solución bajo una serie de consideraciones económicas de distintas alternativas. Para ello se requiere de un estudio de factibilidad y una gestión del tiempo. Los estados del diseño son (Martyn, 1998):

- Concepción y definición.
- Desarrollo del diagrama de flujos.
- Diseño del equipo.
- Analisis Económico.
- Optimización y reporte.



*Ilustración 1: Procedimiento de diseño (Jaluria, 2008)*

El alcance del proyecto (Martyn, 1998) dependerá de la producción, de la materia prima, las utilidades, la localización, el mercado esperado y la ruta del proceso.

En la formulación del problema de diseño tenemos que tener en cuenta que se requiere del sistema, que está dado o fijado y que se puede variar para obtener un diseño satisfactorio. El diseño final es el que tendrá una serie de requisitos a satisfacer mediante una serie de restricciones o limitaciones (que generalmente se refieren al material, peso, disponibilidad, coste, espacio, etc) y será su finalidad u objeto la consideración más importante del diseño, dado este en forma de requisitos. Si la mayoría de los parámetros están fijados el problema es relativamente sencillo ya que tendremos que averiguar menos variables. Sin embargo en un problema en que estos no están fijados el problema llega a ser muy flexible pudiéndose dar muchas consideraciones. En el diseño las variables van cambiando en el sistema para satisfacer unos requisitos. Otras consideraciones se deben dar además de las expuestas hasta ahora como pueden ser la seguridad, el medioambiente, disponibilidad de materias primas,

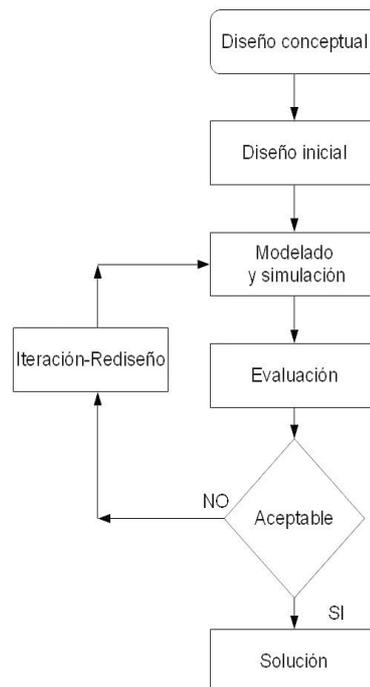
eliminación de residuos, aspectos económicos, etc.

Por lo tanto se resume la formulación en (Jaluria, 2008):

- Requisitos.
- Cantidades dadas.
- Diseño de variables.
- Restricciones y limitaciones.
- Seguridad, medioambiente y otras consideraciones.

Los pasos a seguir en el diseño y optimización de procesos son (Jaluria, 2008):

- Sistema físico inicial.
- Modelado del sistema.
- Simulación del sistema.
- Evaluación de diferentes sistemas.
- Iteración hasta obtener el diseño aceptable.
- Optimización del diseño.
- Automatización y control del diseño.
- Comunicar el diseño final.



*Ilustración 3: Proceso iterativo en el diseño (Jaluria, 2008)*

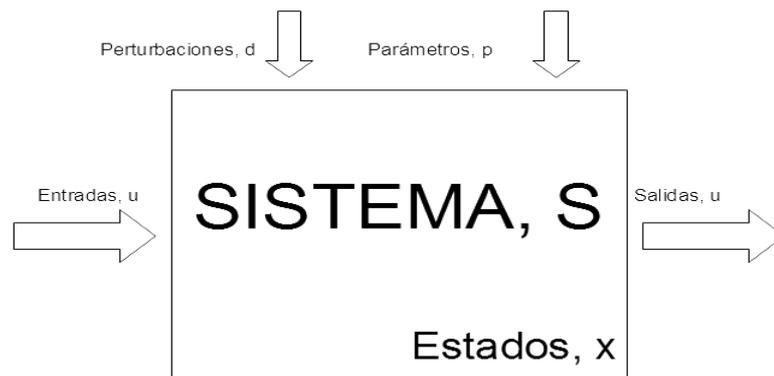
### 3 Modelado de procesos

El modelado de procesos químicos es la representación de una situación fisicoquímica real, que está constituido por los siguientes elementos:

- Límites: componen el límite, la frontera del modelo.
- Sistema: incluyen las principales entidades dentro de los límites y sus interconexiones, además de los mecanismos primarios que operan en el mismo. Pueden ser:
  - Determinístico: no contiene ningun elemento aleatorio.
  - Estocástico: contiene algún elemento aleatorio.
  - Continuo: solo es necesario que un elemento evolucione continuamente.
  - Discreto: el sistema evoluciona en un número finito de puntos en el tiempo.

La complejidad del sistema dependerá de una serie de factores (Koolen, 2002):

- Número de componentes.
- Número de interconexiones.
- Del número y nivel de interacciones, y la variedad de componentes.



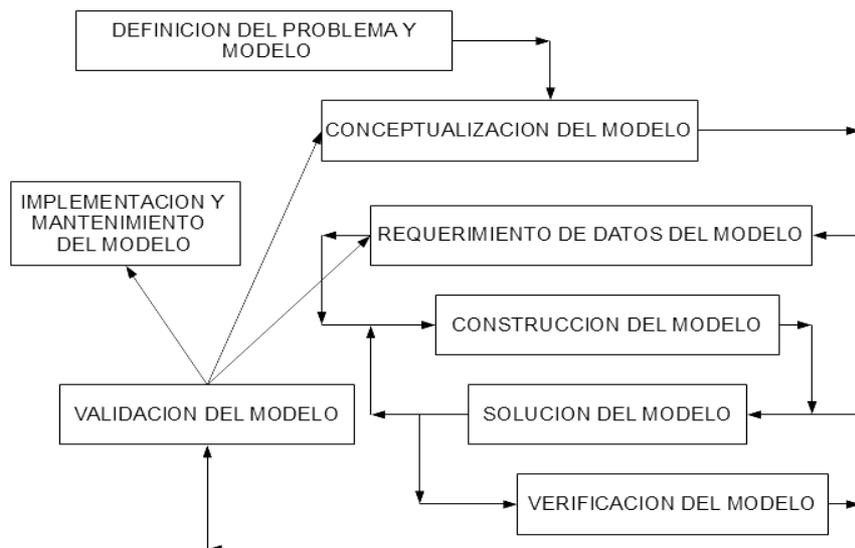
*Ilustración 4: Modelado de procesos químicos*

- Entidades: componentes que forman parte del sistema.
- Estado: son variables que determinan la situación del proceso en un punto del tiempo y del espacio. En un modelo matemático habitual un estado está relacionado con una simple diferencia o ecuación diferencial. Puede ser:
  - Estacionario: se mantiene constante en el tiempo. A su vez pueden ser:
    - Estable: si vuelven a sus valores iniciales una vez es perturbado.
    - Inestable: no lo hace.
  - Dinámico: por el contrario, evoluciona con el tiempo.
- Parámetros: son variables asociadas a constantes, geometría, física, propiedades químicas dentro del sistema. Pueden ser:
  - Entradas: son variables que generalmente se conocen y que se pueden elegir para un comportamiento determinado del sistema.
  - Salidas: son variables que reflejan propiedades internas del sistema que están relacionadas con estados del sistema. Son cantidades que pueden ser medidas o

estimadas, siendo desde el punto de vista de la simulación el valor derivado de los estados y las entradas. Se mide mediante instrumentación, usándose para el control de la planta y para la información de los operadores de la misma.

- Perturbaciones: son variables que afectan al sistema y que son incontroladas.
- Almacenamiento de los estados e inicialización: Los estados deben estar almacenados con valores iniciales para ser ejecutados.
- Datos: Es el paquete de valores numéricos de todos los coeficientes de las ecuaciones que se usan en el modelo tanto estático como dinámico.

El modelado de procesos químicos puede seguir el siguiente esquema:



*Ilustración 5: Esquema del modelado*

### 3.1 Modelo matemático de un proceso químico

Un modelo matemático es la representación, en términos matemáticos, de un sistema no matemático. Un proceso químico es un sistema en el que se interconectan equipos y corrientes, que depende del conocimiento del que lo modela. Un modelo debe ser realista, preciso, exacto, no tener desviaciones respecto a los datos experimentales, robusto y provechoso. Está descrito mediante expresiones algebraicas o ecuaciones diferenciales o una mezcla de ambas, donde se combinan hechos experimentales y relaciones establecidas con variables de proceso, cuyo resultado depende del modelo que se use y con el cual se pretende predecir el comportamiento del proceso. Un modelo matemático requiere de tres pasos:

- Formalización: formulación matemática (Luyben, 1996):
  - Bases: Leyes físicas y químicas, como leyes de conservación de la materia, la energía y la cantidad de movimiento.
  - Suposiciones: compromiso entre un modelo riguroso y aquél que dé una respuesta dependiendo de lo que quiera uno obtener. Un modelo se puede simplificar lo que supone convertir variables en constantes, eliminar o variar constantes, suponer linealidad e imponer restricciones.
  - Consistencia del modelo matemático: los grados de libertad del sistema deben ser nulos, es decir no deben estar sobrespecificados ni lo contrario.
  - Solución del modelo de ecuaciones.
  - Verificación.

- Desarrollo de un algoritmo para el proceso.
- Testeo del modelo y la solución de la misma

Los modelos matemáticos se usan tanto en la investigación como en el desarrollo de plantas e incluso en estudios económicos. Estos se basan en leyes fundamentales de la física y la química tales como la conservación de la masa, la energía y de la cantidad de movimiento en el que se realizan una serie de asunciones para simplificarlo, ya que el modelo riguroso sería excesivo. Se tiende hacia el modelo óptimo. Las restricciones (Sinnott, 2005) en el modelo pueden ser de dos tipos, externas e internas:

- Externas: no están directamente bajo el control del diseñador:
  - Especificaciones de producto.
  - Seguridad.
  - Especificaciones de fuente.
- Internas: determinadas por la naturaleza del proceso y las funciones del equipo:
  - Estequiometría del proceso, conversiones del reactor y rendimientos
  - Equilibrio Químico.
  - Equilibrio físico (separaciones liquido-liquido y gas-liquido).
  - Azeotropos y otras composiciones fijas.
  - Restricciones en el balance de energía.
  - Cualquier limitación sobre el diseño de equipos.

Este modelo debe ser consistente y debe verificarse. Los tipos de modelos matemáticos que podemos encontrar vienen dados en la siguiente figura:



Ilustración 6: Modelados matemáticos (Bavu, 2004)

En general el balance de ecuaciones de un modelo de procesos están basadas en la Ley de la conservación, en términos como siguen:

$$0 = f(y, z, t)$$

$$\frac{dy}{dt} = f(y, z, t)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial u} = f(y, u, z, t)$$

Representando, respectivamente, ecuaciones algebraicas, ecuaciones diferenciales ordinarias y ecuaciones diferenciales parciales.

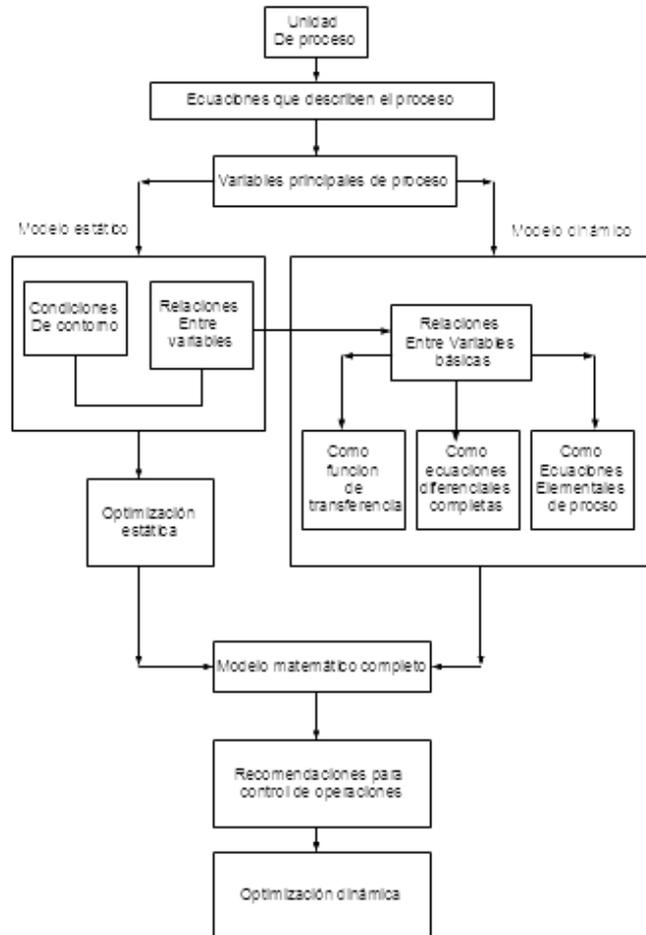


Ilustración 7: Modelo matemático completo (Bavu, 2004)

En el modelo de parámetros distribuidos las variables de proceso varían en el tiempo y en espacio formulándose (un reactor de flujo pistón, por ejemplo) mediante ecuaciones diferenciales parciales, mientras que el modelo de parámetros agrupados varía sólo con el tiempo y se formulan mediante ecuaciones diferenciales ordinarias (por ejemplo, un reactor de mezcla perfecta). El modelo estacionario o estático ignora el cambio de las variables de proceso con el tiempo, mientras que el dinámico no. Para ello se requiere de programas de ordenador. El modelo matemático completo comprendería los siguientes puntos:

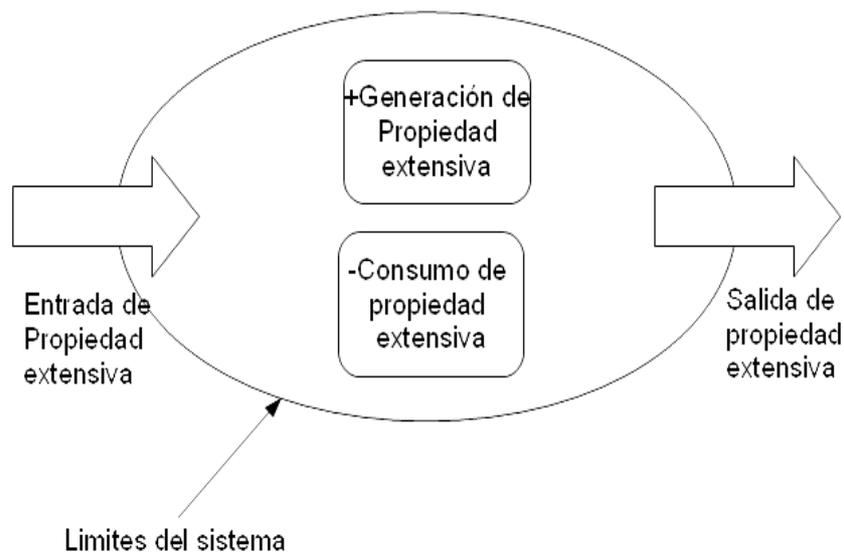
- Variables básicas de proceso.
- Relaciones entre las anteriores bajo condiciones de estado estacionario.

- Restricciones.
- Criterios de optimización.
- Funciones objetivo.
- Relaciones entre las variables básicas bajo condiciones dinámicas.

Para validar un modelo de un procesos químico se requiere de diversos datos como son:

- Las propiedades termofísicas de los componentes que intervienen .
- Modelos predictivos relevantes para las propiedades.
- Datos de fase de equilibrio.
- Cinética de la reacción.
- Coeficientes de transferencia de masa y de calor.
- Paquetes termodinámico y de reacciones.
- Especificaciones de equipo como pueden ser áreas, volúmenes, etc, además de sus restricciones de control.

La mayoría de los modelos matematicos se basan en balances de una o más propiedades como la mostrada en la siguiente imagen:



*Ilustración 8: Descripción de las Leyes de la Conservación (Özilgen, 2011)*

Para procesos de parámetros agrupados en estado no estacionario <sup>1</sup>el balance de materia y energia vienen dadas por la siguientes leyes de conservación:

$$\frac{d(\rho \cdot V)}{dt} = \sum_{e=1}^m \rho_e q_e - \sum_{s=1}^r \rho q_s$$

$$\frac{d(\rho \cdot V \cdot C_p \cdot T)}{dt} = \sum_{e=1}^m \rho_e q_e C_{pe} T_e - \sum_{s=1}^r \rho q_s C_p T - \sum_{e=1}^s Q_l$$

Donde:

- $\rho, \rho_e, \rho_s$  = Densidades

<sup>1</sup> Procesos en los que la mezcla es ideal, no hay cambios de variables en el espacio y se describen mediante ecuaciones diferenciales

- $V$  =Volumen
- $q, q_e, q_s$  = Caudales volumétricos
- $C_p, C_{pe}$  = Calores caloríficos específicos
- $T, T_e$  = Temperaturas
- $Q_i$  = Calor por unidad de tiempo
- $m$  = Número de caudales de entrada
- $r$  = Número de caudales de salida
- $s$  = Número de fuentes y consumos de calor
- $t$  = Tiempo

Como ejemplo para la simulación de las propiedades termofísicas se usa el principio de isomorfismo, el cual dice que existe una analogía entre los distintos procesos de transferencia:

- Transferencia de momento  $\tau_{yx} = \eta \cdot \frac{dw_y}{dx}$
- Transferencia de calor  $q_x = \lambda \cdot \frac{dt}{dx}$
- Transferencia de materia  $N_{Ax} = -D_A \cdot \frac{dC_A}{dx}$
- Transferencia de electricidad  $i_x = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dU}{dx}$

### 3.2 Errores e incertidumbres en los modelos

Una simulación contiene tanto errores (deficiencia reconocible, no debida a la falta de conocimiento) como incertidumbres (si se debe a una falta de conocimiento). Para ello se deben validar (asegurarse de que el modelo describe correctamente el proceso real) y verificar (resuelto de manera correcta)

## 4 Software para el de modelado y simulación matemática

### 4.1 MATLAB

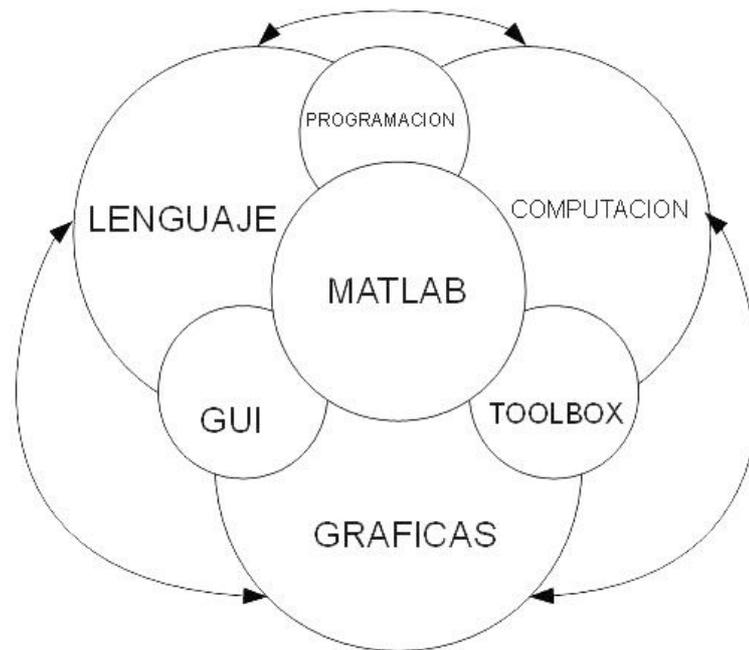
MATLAB ((MATrix LABoratory) es un lenguaje de alto nivel para el computo para Microsoft Windows, UNIX, Linux o Mac OS X, desarrollado por MathWorks. Originalmente fue desarrollado para los softwares de cálculo matricial LINPACK y EISPACK. Fue ideado por Cleve Moler en la década de los 70 del siglo pasado para hacer cálculos numéricos más fáciles para los alumnos de la Universidad de Nuevo Mexico. En 1984, junto con otro colega crearía Mathworks. Es una aplicación cuyos archivos pueden ser probados y depurados más rápidamente sin compilar, enlazar y ejecutar. MATLAB es capaz de resolver problemas analíticos y numéricos mediante métodos que usan matrices con una buena interfaz. Posee gran flexibilidad y versatilidad, porporcionando gran variedad de algoritmos de calidad y permitiendo integrar herramientas fáciles con gran capacidad computacional. Son más cortos que los de FORTRAN o C.



*Ilustración 9: Logotipo de MATLAB*

Las principales ventajas de MATLAB son (Kiusalaas, 2005):

- Tiene muchas funciones con acceso a bibliotecas numéricas, ya probadas.
- Gran soporte de gráficos que permiten que los resultados de los cálculos se realicen con pocas declaraciones.
- Todos los objetos numéricos se tratan como matrices de precisión doble. No hay necesidad de declarar los tipos de datos ni llevar a cabo sus conversiones.



*Ilustración 10: MATLAB y sus componentes (Lyshevski, 2003)*

Se puede reproducir sonido y animaciones gráficas. Pueden hacerse simulaciones y modelos (Simulink incluido). Es un software que permite hacer matemáticas y computación, análisis de datos, desarrollo de algoritmos, producir presentaciones gráficas e interfaces gráficas de usuario. Los comandos de entrada se introducen en la ventana de comandos y salen de dos formas:

- Por texto en la misma ventana de comandos
- Mediante gráficos en una ventana de figuras separada

MATLAB utiliza aritmética de doble precisión de punto flotante, que tiene una precisión de aproximadamente 15 dígitos. Utilizando Symbolic Math Toolbox de MATLAB, se realizan cálculos algebraicos o simbólicos, como la factorización de polinomios o la resolución de ecuaciones algebraicas. MATLAB fue escrito originalmente para permitir el manejo de herramientas del álgebra lineal (es decir, vectores y matrices) fácilmente. Se pueden usar tanto funciones creadas como las incorporadas, indistintamente unas de otras. Se pueden introducir de dos formas:

- Mediante comandos en línea.
- O usando @ para crear "funciones anónimas".

Hay cuatro tipos diferentes de datos en MATLAB: números de punto flotante, cadenas, expresiones simbólicas y funciones.

Es capaz de dar un nombre a un valor. Un valor con nombre se llama variable.

Por defecto el escritorio de MATLAB posee cuatro partes:

- Ventana de comandos.
- Navegador.
- Explorador.
- Historia de comandos.

Posee una barra de menús y de otra de herramientas, con atajos de teclado a las distintas partes que lo componen. La colección completa de las variables definidas se le conoce como "Workspace" (se ve en el explorador). El navegador del Workspace contiene una lista de las variables y sus

tamaños, pero no de sus valores. Si se cliquea sobre una variable, aparecerá su contenido en una nueva ventana llamada Editor de Arrays, que se puede utilizar para editar las entradas individuales de un vector o matriz.

Para guardar múltiples comandos en un archivo M (texto normal). Estos pueden ser funciones o scripts. El script contiene una secuencia de comandos que se ejecutarán en orden, mientras que la función permite especificar valores de entrada cuando se ejecutan desde la línea de comandos de MATLAB o desde otro archivo M.

## 4.2 SCILAB

Es un software libre "open-source" (desde la versión 5 está bajo la licencia GPL compatible con la licencia CeCILL) basado en la computación científica numérica (álgebra, integración numérica y optimización) con una serie de librerías (simulación, optimización, proceso de señales, control, etc). Este fue desarrollado desde 1990 por INRIA ("Institut National de Recherche en Informatique et en Automatique") y ENPC ("Ecole Nationale des Ponts et des Chaussées"); y actualmente mantenido por "Scilab Consortium" e integrado en la Fundación Digiteo. Trabaja en distintas plataformas como GNU Linux, Windows y MacOSX. La sintaxis de SCILAB es simple y el uso de matrices (reales, complejas, string, polinomiales y racionales; concatenación, traspuesta, inversa, etc) se facilita por la existencia de funciones y operadores para ello. Los programas en Scilab son más cortos que los algoritmos equivalentes en C, C++ y Java. Ofrece funcionalidades gráficas en 2D y 3D, contornos, gráficas paramétricas y animaciones.



*Ilustración 11: Logotipo de SCILAB*

SCILAB, en sus archivos, contiene (Campbell et al., 2010):

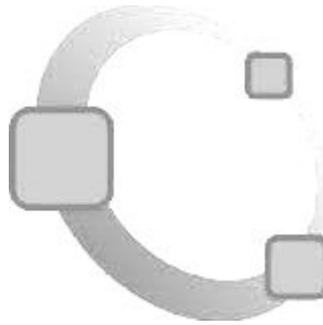
- Funciones elementales de cálculo científico.
- Álgebra lineal y matrices dispersas.
- Funciones polinomiales y racionales.
- Control clásico y robusto, optimización LMI.
- Métodos no lineales (optimización, ecuaciones ordinarias diferenciales, ecuaciones algebraicas diferenciales, Scicos – híbrido entre modelador dinámico de sistemas y simulador-).
- Procesado de señales.
- Muestras aleatorias y estadísticas.
- Gráficos (algoritmos, visualización).
- Gráficas, animación.
- Paralelismo usando PVM.
- Traductor de MATLAB A Scilab

- Mucho más.

Scilab está constituido en tres partes, un interprete, librerías de funciones y librerías de rutinas Fortran y C.

### **4.3 GNU OCTAVE**

GNU OCTAVE es un lenguaje de alto nivel diseñado por una compañía para un libro de texto y continuado por la comunidad científica, muy compatible con MATLAB, siendo su código muy semejante.



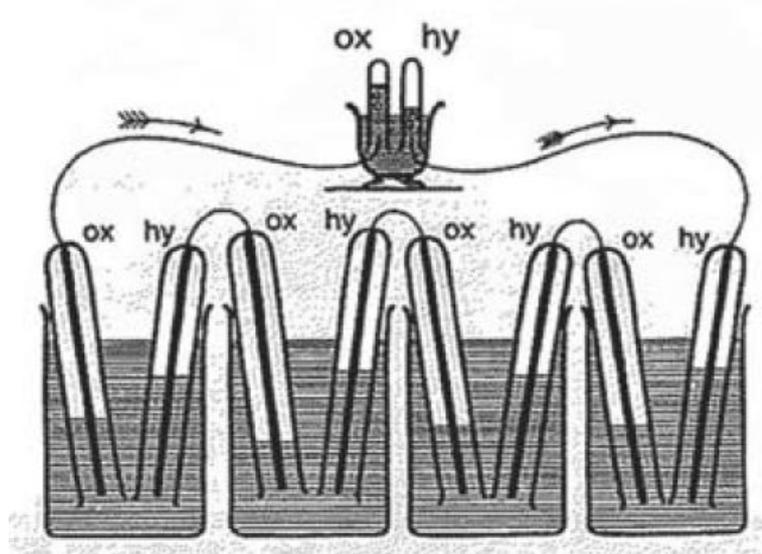
*Ilustración 12: Logotipo de GNU OCTAVE*

Tiene una consola (aunque a partir de la versión 3.8 se puede forzar una GUI experimental) para resolver problemas numéricos.

## 5 Hidrógeno

### 5.1 Historia

El hidrógeno proviene del francés "hydrogène", y a su vez del griego "hydor" (agua) y "gennasin" (generar). Jan Baptista van Helmont (1577-1644) diría por primera vez que había otros "aires" con distintas propiedades a parte del aire. La existencia del hidrógeno se remonta hasta el siglo XVI, siendo reportado varias veces como "aire inflamable". Teofrasto de Paracelso (1493-1541) fue uno de los primeros observar la existencia de un gas. Turquet de Mayeme (1573-1655) notó la existencia de un gas inflamable. En 1671, el químico Robert Boyle casi descubre el hidrógeno al añadir hierro al ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, llamándole "aire artificial". El químico Georg Ernst Stahl (1659-1734) escribiría su teoría "flogista", según la cual todos los materiales inflamables tenían una sustancia llamada "flogisto", que se liberaba al combustionar. En 1766, Henry Cavendish fue el primer en elucidar la naturaleza del mismo (en 1781 descubriría que ardía con oxígeno y si se combinaba daba agua). Independientemente fue descubierto por el sueco Carl Wolhem Schede y el Inglés Priestley, denominado "fireair" en inglés. En 1776 J. Warltire observó que se formaba agua cuando quemaba el gas y en 1783 fue llamado por Lavoisier, hidrógeno. Nicholson y Carlisle separarían por primera vez agua para dar oxígeno de hidrógeno mediante una corriente eléctrica. En 1832 Michael Faraday descubre la electrólisis y generó hidrógeno a partir de agua. Entre 1839-1845 Sir William Robert Grove crearía las que denominó como "baterías de gas" (El nombre de pila de combustible la acuñaría por primera vez Ludwig Mond y Charles Langer en 1889).



*Ilustración 13: "Baterías de gas" (Sir William Robert Grove)*

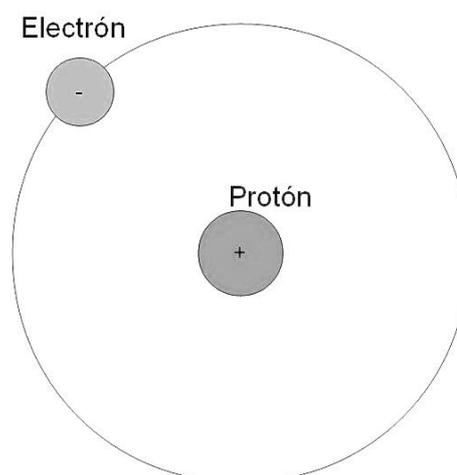
Gustav Kirchhoff y Robert Bunsen descubrirían por primera vez la existencia de hidrógeno en el espectro del Sol en 1861. En 1803 W.H. Wollaston y T. Graham encontrarían que el paladio adsorbe gran cantidad de hidrógeno. En 1898, Sir James Dewar licuaría por primera vez el hidrógeno a 20.4 K y en 1899 lo solidificaría (14.01 K). El ejército francés lo usó para globos de reconocimiento (hasta antes de que finalizara el siglo XVIII). En 1909 Fritz Haber (Premio Nobel) sintetizaría el amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno. En la década de 1920 empezó la producción a escala industrial del hidrógeno. Alemania lo emplearía en sus dirigibles y zeppelines (hasta 1937 debido a la catástrofe de Hindenburg). En 1929 Karl F. Bonhoeffer y Paul Harteck demostraron que el hidrógeno natural está compuesto por dos moléculas llamadas ortohidrógeno y parahidrógeno (idea anticipada por P.M. Dennison). En 1932 Harold C. Urey, Ferdinand G. Brickwedde y George M. Murphy descubrirían el isótopo del hidrógeno (deuterio). E. Rutherford, Marcus L.E. Oliphant y

Harteck en 1934 descubrirían el tritio. En 1974 empezó la investigación para obtener energía a partir del hidrógeno, debido a una profunda crisis petrolera mundial. El uso masivo se hidrógeno se desechó por el uso en el siglo XIX del carbón y del petróleo en el XX.

## 5.2 Características y uso

Cerca de 9 átomos de 10 son de hidrógeno en el universo, seguido del Helio (75) y de los demás componentes (1%). La concentración del hidrógeno en la corteza terrestre es de 1400 mg/Kg y estando en la atmósfera entorno al 0.00005%, pero en el agua es el más abundante, un 10.8% en peso. Es el átomo más sencillo de todos, constituido por un protón y un electrón (número atómico igual a 1). Es incoloro, inodoro e insípido y está en forma gaseosa en condiciones normales. Es diatómico en condiciones normales. No es venenoso, posee baja densidad ( a 25 °C es de 0.0838 kg/m<sup>3</sup>) y se quema con facilidad (incluso con una explosión de sonido). Posee el punto de ebullición más bajo a presión atmosférica. El hidrógeno líquido tiene un cuarto de densidad que el agua y no es corrosivo, y menos reactivo que los halógenos. Se puede encontrar en el carbón, petróleo, gas natural y en seres vivos (plantas, por ejemplo). A 1 bar de presión la molécula de hidrógeno (dihidrógeno) condensa a 20 K y solidifica a 14K. El hidrógeno diatómico es poco soluble en agua (es muy apolar). Los metales lo adsorben bien, por ejemplo el paladio lo hace 850 veces su volumen. La combustión de hidrógeno es muy interesante ya que sólo produce agua (si el comburente es oxígeno puro) y energía, por lo que se puede llamar combustible limpio. La energía específica de su combustión es de 120 MJ/kg comparado con los 50 del gas natural y las 44.6 del petróleo. A temperatura ambiente reacciona muy lentamente con el oxígeno. Se almacena como líquido o gas y transportado por tuberías. Es llamado como "vector energético" o portador secundario de energía. Industrialmente el hidrógeno abastece a las refinerías a 2-3 Mpa con bajos ratios vapor/carbono, aunque termodinámicamente se ve favorecido por ratios altos. Esto hace que el caudal másico sea menor, al igual que el tamaño de los equipos. Los procesos más importantes en los que se incluye el hidrógeno gaseoso:

- "Proceso Haber" para la síntesis de amoníaco (fertilizantes).
- Hidrogenación de aceites vegetales, grasas e insaturados.
- Fabricación de ácido clorhídrico, metanol y de hidruros de metal.



*Ilustración 14: Hidrógeno*

## 5.3 Seguridad (Da Rosa, 2009)

- Al ser el gas más ligero este se eleva y dispersa rápidamente, mientras que el líquido puede formar piscinas que pueden favorecer la formación de fuego.
- Debido al pequeño tamaño molecular, el hidrógeno puede escapar a través de roturas y

agujeros, por lo que es fácilmente acumulable y provocar concentraciones explosivas.

- Su baja densidad hace que sea menos peligroso que el gas natural o la gasolina.
- A presión atmosférica la temperatura de autoignición del hidrógeno es de 580 °C, mientras que la de la gasolina es de 280°C, por lo que es más difícil provocar un fuego.
- Mezclas de hidrógeno/aire con menos de un 4.1 % (v/v) en combustible no provoca fuego mientras que en la gasolina el límite de inflamabilidad es del 1%.
- La llama del hidrógeno puro irradia poca energía, por lo que un bombero puede estar más cerca de de la misma.
- Puede ser inhalado a altas concentraciones , ya que no es tóxico.

## 5.4 Propiedades termofísicas del hidrógeno (CAS=1333-74-0)<sup>2</sup>

### 5.4.1 Propiedades críticas y factor acéntrico

<b>Temperatura de Fusión (K)</b>	13.95
<b>Temperatura de ebullición (K)</b>	20.39
<b>Temperatura crítica (K)</b>	33.18
<b>Presión crítica (bar)</b>	13.13
<b>Volumen crítico (ml/mol)</b>	64.15
<b>Densidad crítica (g/ml)</b>	0.0314
<b>Factor de compresibilidad crítico</b>	0.305
<b>Factor acéntrico</b>	-0.2150

Tabla 1: Propiedades críticas y factor acéntrico

### 5.4.2 Densidad del líquido

$$\rho = A \cdot B \left(1 - \frac{T}{C}\right)^n \quad \text{Densidad en g/ml y T en K.}$$

- A=0.03125
- B=0.34730
- C=33.18
- n=0.27130
- Tmin=13.95
- Tmax=33.18

---

2 Yaws, 2008

- Densidad(13.95)=0.0776

### 5.4.3 Densidad del sólido

Densidad(-259.35 °C)=0.0865 g/ml

### 5.4.4 Entalpía de vaporización

$$H_{vap} = A \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^n \quad \text{En kJ/mol y T en K}$$

- A=1.3962
- TC=33.18
- n=0.4560
- Tmin=13.95
- Tmax=33.18
- Hvap(20.39)=0.904

### 5.4.5 Area y volumen de Van der Waals

Area= 1.379E9 cm<sup>2</sup>/mol

Volumen=6.210 cm<sup>3</sup>/mol

### 5.4.6 Radio de giro

Rg=0.371 Angstrom

### 5.4.7 Tensión superficial

$$\sigma = A \cdot \left(1 - \frac{T}{B}\right)^n \quad \text{En dynas/cm y T en K}$$

- A=5.336
- B=33.18
- n=1.0622
- Tmin=13.95
- Tmax=33.18
- sigma(13.95)=2.99

### 5.4.8 Diagrama p-h (Aguer, 2006)

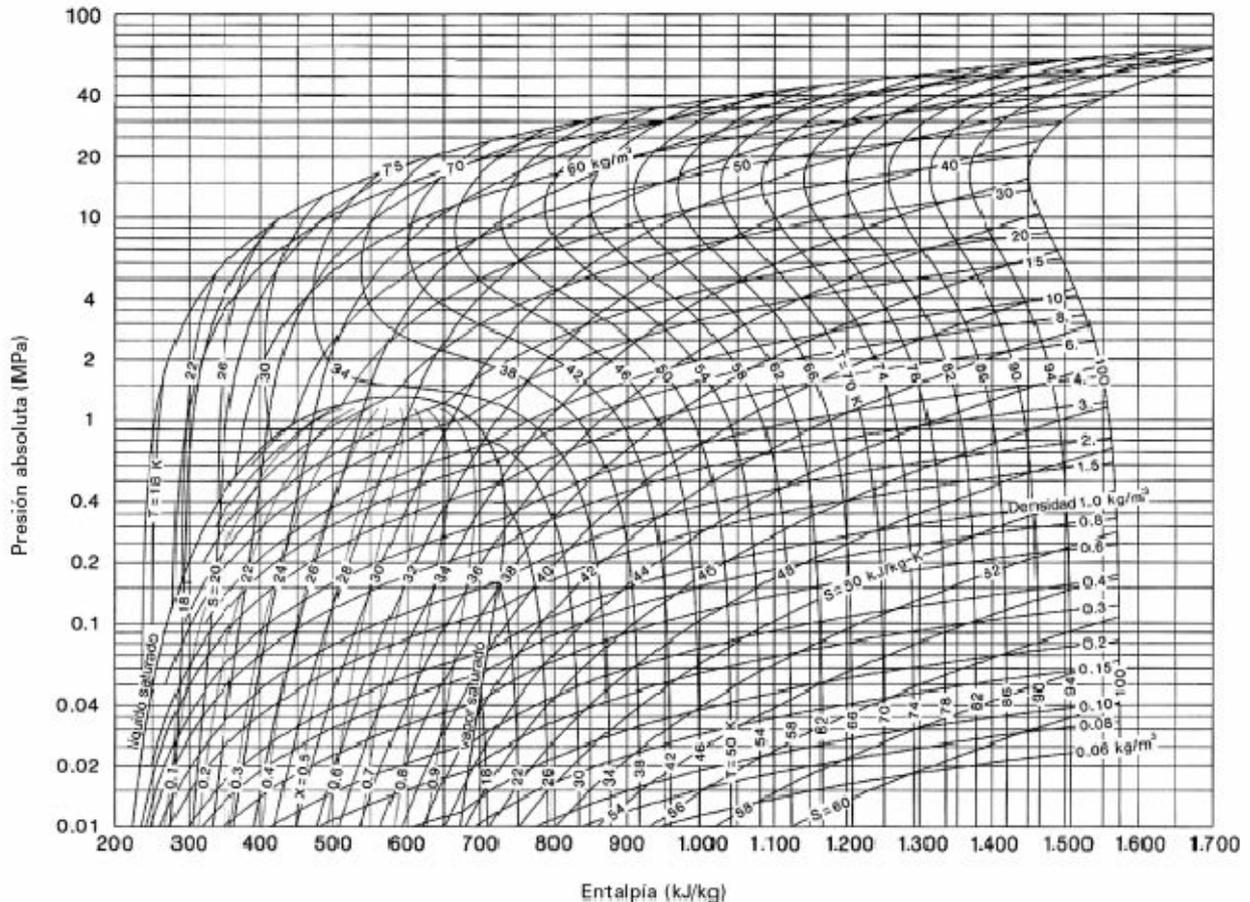


Ilustración 15: Diagrama p-h del hidrógeno

### 5.5 Producción de hidrógeno

El hidrógeno no es un recurso natural, hay que producirlo. La producción puede ser química, electrolítica, termolítica, fotolítica y biológica. Actualmente se producen entorno a los  $5 \cdot 10^{11}$  Nm<sup>3</sup> de hidrógeno en el mundo, siendo menos del 10 % comercializado (El resto es para autoconsumo en refinerías y procesos químicos). El 95% del hidrógeno se produce mediante hidrocarburos y el resto por electrólisis.

La producción de hidrógeno a partir de gas natural se caracteriza por ser de las más rentables, ya que está muy disponible, es fácil de manejar, tiene una alta relación hidrógeno-carbono (minimizando así la formación de CO<sub>2</sub>). El metano es transformado en hidrógeno mediante reformado de vapor, oxidación parcial o ambas en serie (reformado autotérmico). Actualmente la mitad de todo el hidrógeno producido es por esta vía.

La producción a partir de carbón también es viable, sin embargo la formación de CO<sub>2</sub> es grande, por lo que se necesita de sistema de secuestro del mismo. Se usa la gasificación.

La electrólisis es más cara, que por ejemplo, obtenerla a partir del gas natural, pero es importante en la economía del hidrógeno, porque pueden instalarse estaciones de servicio en las ya existentes y pueden ayudar cuando se alcanza el pico de demanda de energía por esta vía. Demanda grandes cantidades de energía eléctrica. Su impacto medioambiental depende del origen de la energía consumida, por lo que el uso las renovables, para tal fin, es la principal ventaja que posee.

En cuanto a la extracción de hidrógeno es más fácil a partir de combustibles fósiles que del agua, ya que están en estados energéticos altos, requiriendo menos energía que los otros.

Producir hidrógeno cuesta entorno a 3-15 veces más que producir gas natural y entre 1.5-9 veces la gasolina.

Debido a la gran cantidad de este elemento en el mundo, se considera que puede abastecer las demandas energéticas futuras en el mismo, pero no se encuentra de forma directa y hay que producirlo a través de cualquier fuente de energía:

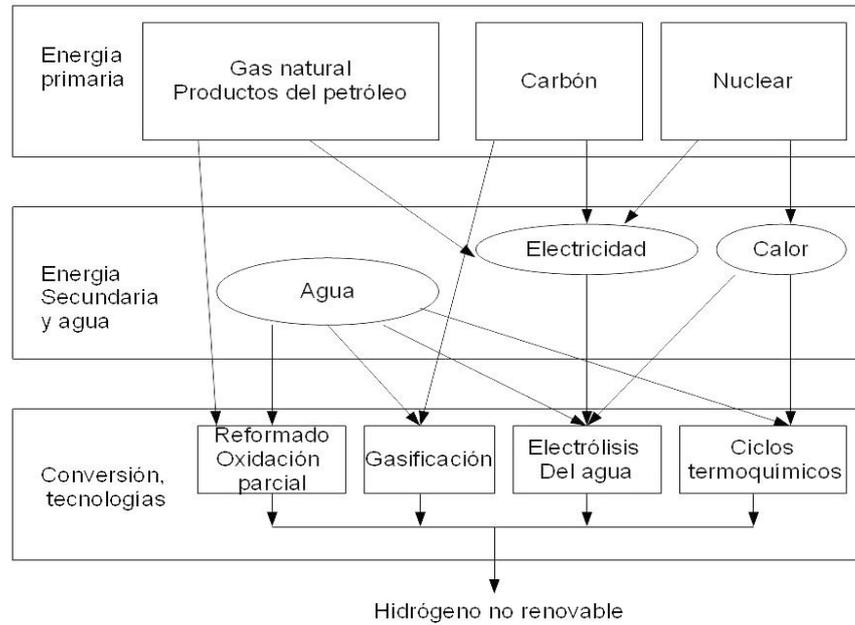


Ilustración 16: Producción de hidrógeno no renovable (Gandía, 2013)

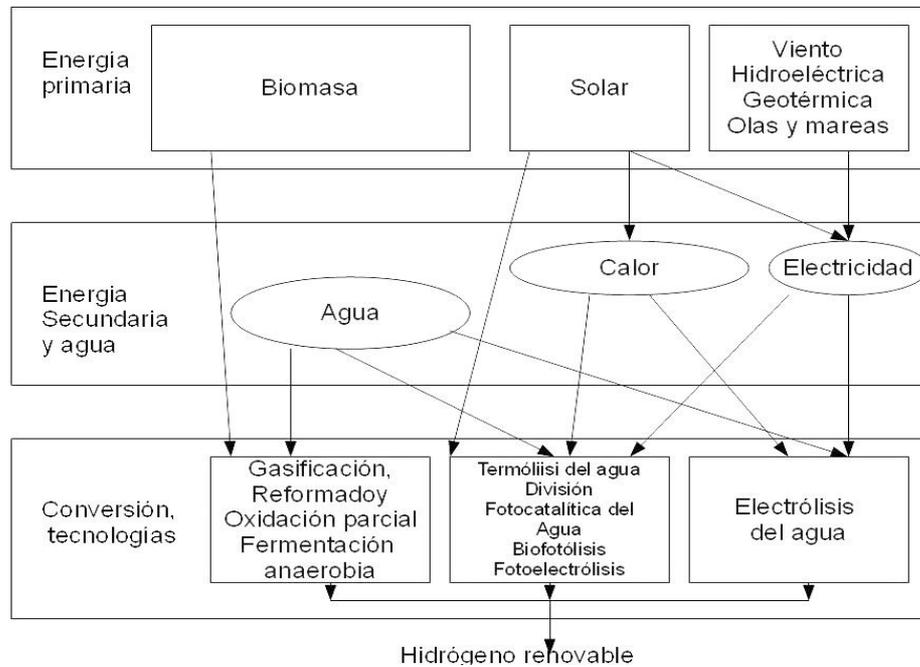


Ilustración 17: Producción de hidrógeno renovable (Gandía, 2013)

Es la alternativa energética y ambiental del mundo ya que (Prades, 2006):

- El agua es elemento más abundante de la Tierra.
- Puede ser usado en países energéticamente pobres o ricos.
- El petróleo y el gas son limitados.
- Los productos de combustión son muy poco contaminantes.

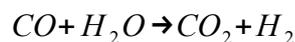
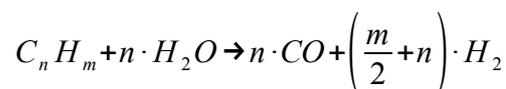
### 5.5.1 A partir de compuestos de hidrógeno (Davis, 2010)

<b>Compuesto</b>	<b>Elementos del compuesto</b>	<b>Usos comunes</b>
<b>Amoníaco</b>	Nitrogeno e Hidrógeno	Producción de Fertilizantes y productos de limpieza
<b>Ácido Clorhídrico</b>	Hidrógeno y Cloro	Fertilizantes
<b>Azúcar</b>	Carbono, Hidrógeno y Oxígeno	Edulcorantes
<b>Peróxido de hidrógeno</b>	Hidrógeno y Oxígeno	Desinfectantes

Tabla 2: Producción de hidrógeno a partir de otras materias

### 5.5.2 A partir de vapor e hidrocarburos a alta temperatura

Para ello se reforma el vapor de metano, por ejemplo, procedente del gas natural. Este se encuentra entre los 700°C y los 1000 °C y presiones de 20-30 bar, teniendo lugar una reacción que produce una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. Este ultimo reacciona con el vapor para dar dióxido de carbono. Este proceso tiene una eficiencia energética del 65-75%<sup>3</sup>. La mayor desventaja de este proceso es que es caro debido al equipo que se usa ya que el dióxido de carbono no debe pasar a la atmósfera. Las reacciones básicas, para un hidrocarburo genérico, son:



3 Eficiencia energética: cantidad de energía útil que se obtiene del sistema.

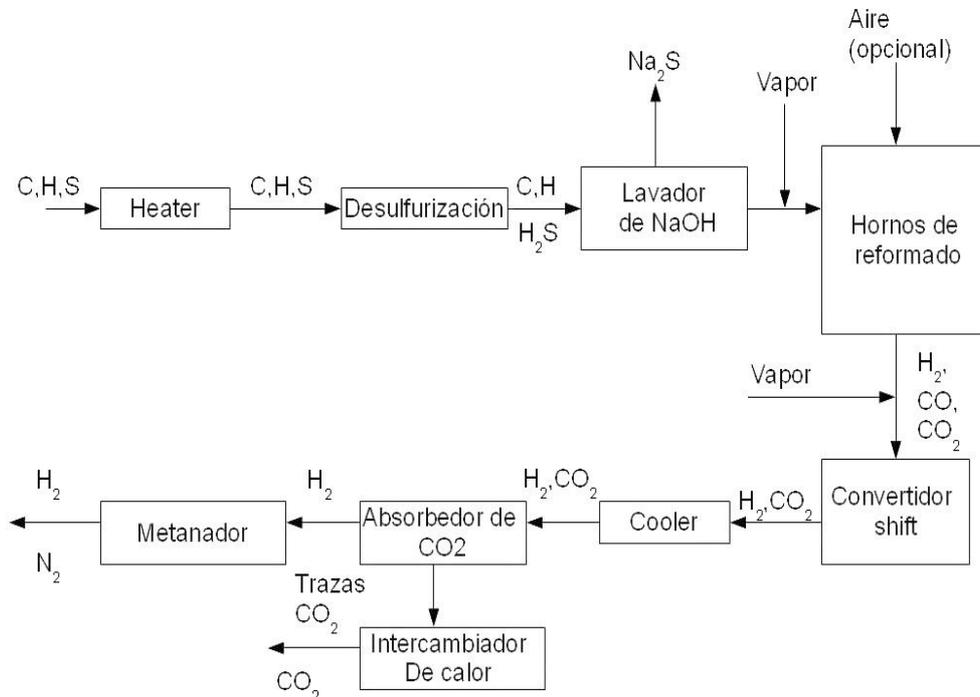


Ilustración 18: Reformado de vapor general de hidrocarburos (Chenier, 2002)

Además con el reformado se puede producir hidrógeno a partir de la digestión anaerobia (biogás), de la fermentación de la biomasa (bioalcohol) o a partir del gas de síntesis mediante su gasificación y pirólisis (metanol).

### 5.5.3 Procedente de la electrólisis

Usa electricidad en el agua que provoca una reacción que libera oxígeno e hidrógeno. La energía usada para ello no debe proceder de ninguna fuente fósil, sino de renovables como la solar o la eólica, por ejemplo. Se estima que la eficiencia energética de este proceso es del 80-85%, pero es muy costosa, sobre todo si la energía procede de combustible fósil. Entre el 1%-2% del hidrógeno se produce a partir de la electrólisis, suponiendo el coste de la electricidad dos tercios la del coste total de operación. Pero interesa por varios motivos (León, 2008):

- El agua es más abundante que los hidrocarburos.
- La electrólisis puede llegar a reemplazar en el futuro a la gasolina y otros combustibles para el transporte.
- La electrólisis es considerada potencialmente la más rentable para producir hidrógeno y necesitará de celdas de combustible para vehículos.
- La electrólisis es el camino para transformar electricidad en combustible.
- Los electrolizadores operan junto con otros dispositivos para la generación de energía, representando una nueva arquitectura en el mercado de la misma.

Los electrolizadores suelen operar con una potencia de calidad en la red (utilizando energías renovables como eólica, hidroeléctricas y solares). En la solar se puede dar una cogeneración, ya que de día se puede usar y almacenar. De noche se obtendría calor y energía a través de celdas de

combustible.

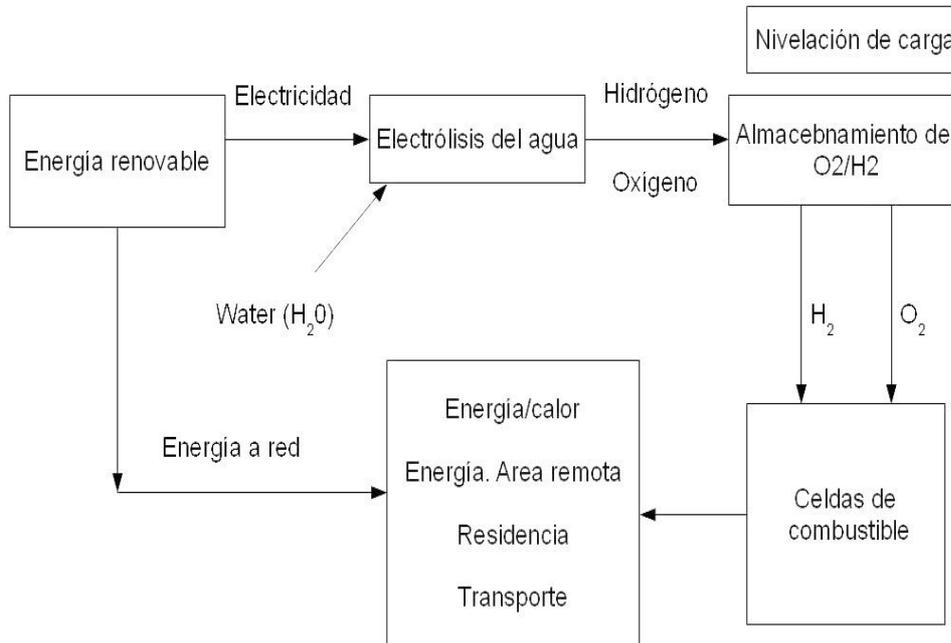
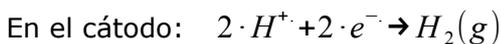
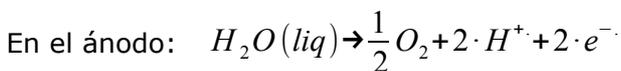


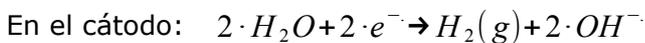
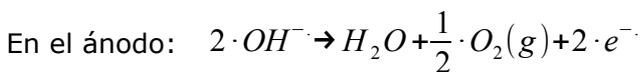
Ilustración 19: Electrólisis dentro de la red de energía (León, 2008)

En ella hay dos parámetros a controlar, la temperatura y el pH del electrolito. Pueden ser procesos a baja temperatura ( $T < 150\text{ °C}$ ), media ( $200\text{-}600\text{ °C}$ ) y alta ( $> 600\text{ °C}$ ). Dependiendo del medio ácido o base se dan unas u otras reacciones.

En medio ácido:



En medio básico:



Las tecnologías actuales pueden enmarcarse en dos categorías:

- Polímero sólido que usa una membrana de intercambio de protones (PEM)
- Electrolito líquido, generalmente KOH.

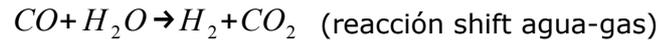
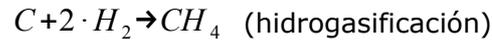
Ambas se producen en agua donde se les introduce una corriente eléctrica para disociarlo. El hidrógeno obtenido por hidrólisis posee un 99.7-99.8% de pureza, siendo el resto aire (y conteniendo sólo un 0.1% de oxígeno). El eficiencia energética<sup>4</sup> es del 50-75%.

#### 5.5.4 Gasificación de carbón

El carbón puede convertirse en gases mediante la gasificación. Estos gases se denominan gas de síntesis o syngas (una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono). Estos gases al reaccionar con

4 Relación entre el poder calorífico del producto y la energía consumida para su obtención

el vapor producen más hidrógeno (y dióxido de carbono, un residuo) y separado de los demás. Por ello puede considerarse un proceso más limpio que una combustión normal. El syngas puede usarse como materia prima para químicos y fertilizantes, usar el hidrógeno en refinерías en hidroprocesos o para generar electricidad quemando syngas en una turbina de gas. Las reacciones que tienen lugar son:



### 5.5.5 Procedente de la biomasa

La biomasa posee materiales orgánicos tales como, semillas, paja, residuos animales y forestales y cultivos especiales. El proceso es semejante a la de carbón, salvo que producen más residuos como dióxido de carbono.

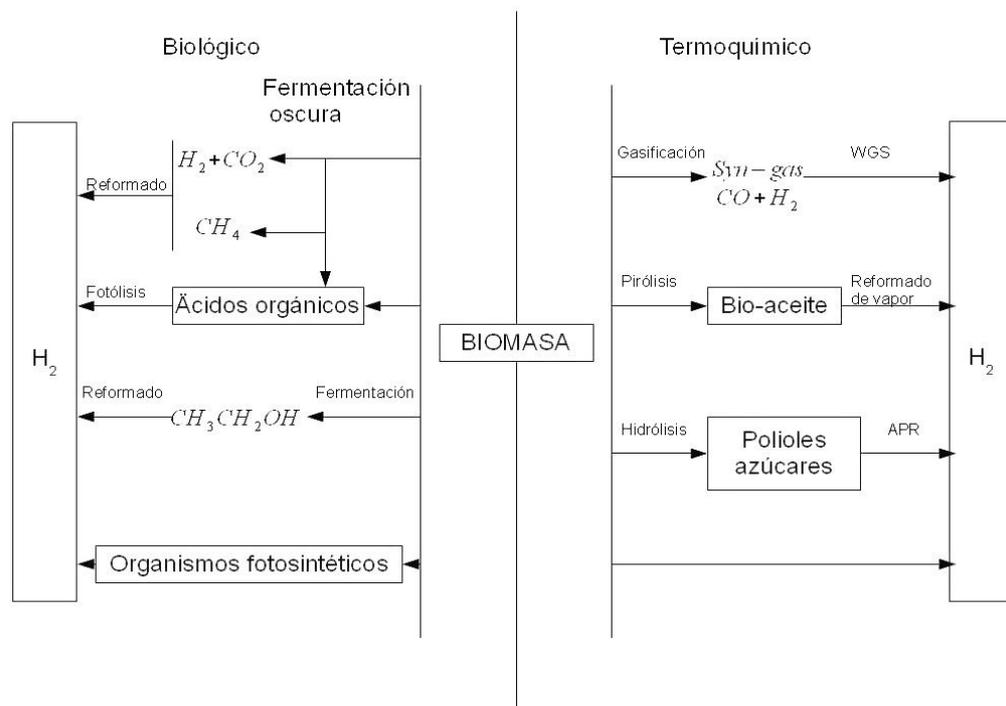


Ilustración 20: Procesos de producción de hidrógeno a partir de biomasa (Gandía, 2013)

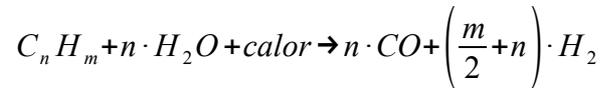
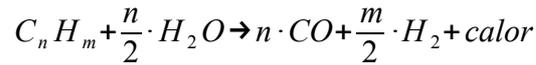
También puede obtenerse del gas de vertedero y de digestores de una depuradora de aguas residuales.

### 5.5.6 Oxidación parcial del etanol

Es una combustión incompleta del etanol para dar hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción tiene lugar a temperaturas superiores a los 800 °C. Es una reacción exotérmica. Es un proceso más rápido que el reformado (reactores más pequeños). Se produce menos cantidad de hidrógeno por unidad de combustible que en el reformado de vapor.

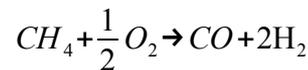
### 5.5.7 Reformado autotérmico

Es una combinación entre el reformado y la oxidación parcial. Las reacciones que tienen lugar son:



### 5.5.8 Oxidación parcial de hidrocarburos

Consiste en oxidar CH<sub>4</sub> de forma parcial:



La reacción se realiza a una temperatura de 800 °C con una eficiencia del 70%. El CO se oxida a CO<sub>2</sub> o se trata con vapor de agua para obtener más hidrógeno. La reacción es exotérmica.

### 5.5.9 Procedente de la energía nuclear

Es la opción que produce grandes cantidades de hidrógeno sin emisión de gases invernadero, ya que genera alrededor de 200-800 toneladas por día.

### 5.5.10 Procedimientos biológicos

Se usan microalgas (*Chlamydomonas reinhardtii*, *Spirulina*) o cianobacterias (*Anabaena cylindrica*) que absorben, en condiciones determinadas, energía solar y descomponen el agua en hidrógeno y oxígeno. Para ello hacen uso de la fotosíntesis, consumiendo agua y produciendo hidrógeno (subproducto) por medio de sus procesos metabólicos. Pero la eficiencia actualmente es baja, 10% en el caso de las algas verdes y 6% de bacterias fotosintéticas. Se está intentando modificar dichos microorganismos.

## 5.6 Purificación de hidrógeno

El hidrógeno procedente de la electrólisis viene muy limpio, pero aquél procedente de combustibles fósiles no tanto, por lo que hay que realizar una purificación previa. Este contiene dióxido de carbono, nitrógeno y azufre. Las etapas son:

- Desulfuración: En forma gaseosa se le añade caliza (con un spray), de forma que el SO<sub>2</sub> se transforme en sulfitos y sulfatos.
- Eliminación de CO<sub>2</sub>: se usa tanto para el syngas como el biogás. Este se puede realizar mediante adición de hidróxido cálcico para formar el correspondiente carbonato. También se pueden usar procesos físicos de adsorción como el TSA (Temperature swing adsorption) y el PSA (Pressure swing adsorption). En el primero se usan como solventes agua, metanol, MEA, DEA o TEA y en el segundo zeolitas, por ejemplo. Otro método es mediante membranas, como las de acetato de celulosa.

## 5.7 Transporte y distribución de hidrógeno

Dependen de las características fisicoquímicas del hidrógeno, que entorpecen la utilización de infraestructuras establecidas para tal fin. Puede efectuarse por carretera, ferrocarril o barco con depósitos a presión o criogénicos. Se necesitan alrededor de 21 camiones de 40 toneladas cada uno para vender 25 toneladas de combustible cada día (comparado con un solo camión de gasolina), por lo que aumentaría el tráfico de camiones hasta el 17%. Por lo que no es muy eficiente.

No se pueden usar gaseoductos del gas natural por sí solas, porque debido a la diferencia de viscosidad habría mucha pérdida por difusión. Para ello se colocarían bombas cada 150 km, alimentadas por el propio gas que impulsan (0.3% de gasto).

Se puede sustituir la gasolina por hidrógeno en todo tipo de transporte, por ejemplo mediante celdas de combustibles en los automóviles.

Algunos ejemplos reales de transporte por hidrogenoductos son (Gutiérrez, 2005):

<b>Hidrogenoductos</b>						
<b>Empresa</b>	<b>Situación</b>	<b>Caudal Mm<sup>3</sup>/dia</b>	<b>Longitud, km</b>	<b>Diámetro, cm</b>	<b>Presión , atm</b>	<b>Año funcionamiento</b>
<b>PRAXAIR</b>	Texas, TX Point, NJ Whiting, IN	2.7 0.2 0.1	8	20		1970
<b>Air Products and Chemicals</b>	La porte, TX Plaquemine, LA	1 0.8	200	10-30	3.4-54.4	1970
<b>Chemische, Week Hulls, AG</b>	Rhur Valley; Alemania	2.7	220	10-30	24.5	1938
<b>ICI</b>	Teeside, Inglaterra	0.5	16		51	1970
<b>Air Liquide</b>	Francia, Bélgica	0.4	340	10	100	1985

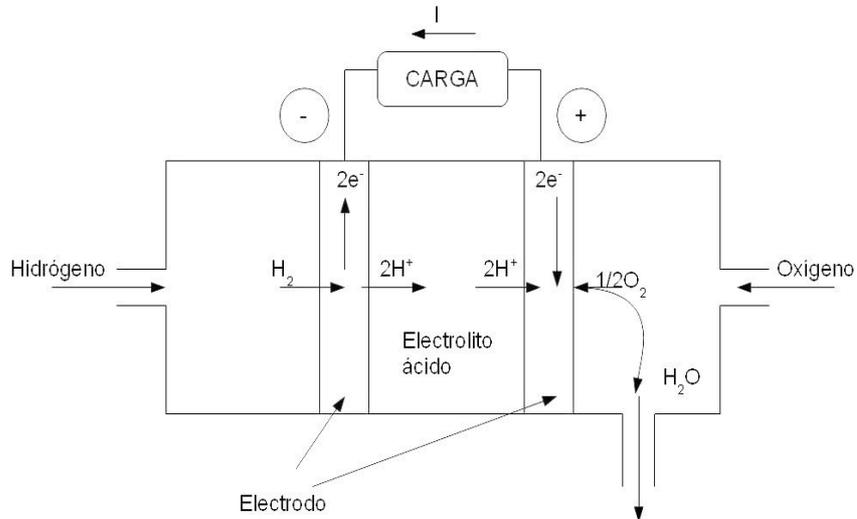
Tabla 3: Hidrogenoductos

### 5.8 Almacenamiento

Puede almacenarse en estado gaseoso, líquido y sólido. En estado gaseoso puede almacenarse en botellas de acero de 20000 kPa en tamaños de 10-50 L en aplicaciones estacionarias. En aplicaciones móviles son de alta capacidad, con unas presiones de 20000-70000 kPa. En estado líquido se enfría hasta los -253°C en tanques o cilindros criogénicos a 1500 kPa. En estado sólido, en hidruros o absorbido en materiales como carbono ultraporoso.

### 5.9 Celdas de combustible

Son transformadores de energía química de ciertos compuestos en energía eléctrica a baja tensión (1V). Para obtener un voltaje alto se usan varias conectadas en serie, formando, lo que se denomina stack que tiene que evacuar los gases inertes, agua, evitar problemas de refrigeración, etc. En la celda de combustible podemos diferenciar el ánodo del cátodo y el electrolito. En el primero se da la reacción de oxidación (electrodo negativo) y en el segundo la de reducción (electrodo positivo). El electrolito facilita el paso de iones.



*Ilustración 21: Celda de combustible (Aguer, 2006)*

Clasificación de las celdas de combustible (Aguer, 2006, principalmente):

AFC: celda de combustible alcalina (Alkaline Fuel Cell).

DMFC: celda de combustible de metanol (Direct Methanol Fuel Cell).

MCFC: celda de combustible de carbonato fundido (Molten Carbonate Fuel Cell).

PAFC: celda de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell).

PEMFC: celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

SOFC: celda de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel cell).

MFC: celdas de combustible microbianas (Microbial Fuel cell)

### 5.9.1 Características de los distintos tipos de celdas de combustibles (Hikosaka, 2013)

Tipo de celda	Electrolito común	Temperatura de operación	Tamaño de stack	de Eficiencia	Aplicación	Ventajas	Desventajas
<b>PEMFC</b>	Acido perfluorosulfónico	50-100°C 122-212°C Entorno a 80°C	<1-100kW	En transporte un 60% 35% en estacionario	Energía de reserva Energía portátil Generación distribuida Transporte Vehículos especiales	El electrolito sólido reduce la corrosión y problemas de mantennimiento Baja temperatura Rapido comienzo	Catalizadores caros Sensibilidad a las impurezas de los combustibles
<b>AFC</b>	Solución acuosa de hidróxido potásico mojado en una matriz	90-100°C 194-212°C	10-100kW	60%	Militar Espacial	La reacción catódica es la más rápida, lo que conduce a un alto rendimiento	Sensible al CO <sub>2</sub> del combustible y del aire Mantenimiento del electrolito
<b>PAFC</b>	Acido fosfórico mojado en una matriz	150-200°C 302-392 °C	400 kW 100kW modulo	40%	Generación distribuida	Elevada temperatura Se incrementa la tolerancia a las impurezas del combustible	Comienza tarde Baja corriente y energía
<b>MCFC</b>	Solución de carbonatos de potasio, litio y/o sodio mojado en una matriz	600-700°C 112-1292°C	300kW-3MW 300kW modulo	45-50%	Utilidad eléctrica Generación distribuida	Alta eficiencia Flexibilidad en el combustible Puede usar gran variedad de catalizadores	Las altas temperaturas pueden provocar corrosión y rotura de componentes de la celda Comienzo tardío Baja densidad de energía
<b>SOFC</b>	Zirconia estabilizada con itria	700-100°C 1202-1832°C	1kW-2MW	60%	Energía auxiliar Utilidad eléctrica Generación distribuida	Alta eficiencia Flexibilidad en el combustible Puede usar gran variedad de catalizadores Electrolito solido	Las altas temperaturas pueden provocar corrosión y rotura de componentes de la celda Comienzo tardío
<b>DMFC</b>	Metanol	60-90°C	100W				

Tabla 4: Celdas de combustibles

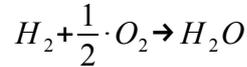
### 5.9.2 Termodinámica de las celdas de combustible (Züttel, 2008)

La energía Libre de Gibbs está relacionada con el voltaje de la celda por:

$$\Delta G = -nF \Delta U_0$$

Donde n es el número de electrones que hay en la reacción y F la constante de Faraday.

Para el caso de la reacción:



La  $\Delta G = -237 \frac{kJ}{mol}$ , y por tanto  $\Delta U_0 = U_{0,cátodo} - U_{0,ánodo} = 1.23 V$

La dependencia de esta con la temperatura viene dada por:

$$\Delta U_{0C} = \Delta U_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{\prod actividad_{reactivos}}{\prod actividad_{productos}} \right)$$

Si tomamos la actividad como  $p' = p/p_0$ :

$$\Delta U_{0C} = \Delta U_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( p'_{H_2} \cdot \frac{\sqrt{p'_{O_2}}}{p'_{H_2O}} \right)$$

Siendo la eficiencia termodinámica de la celda, si toda la energía de la reacción se convierte en energía eléctrica:

$$\varepsilon_t^{celda} = \frac{W_e}{-\Delta H} = \frac{nF \Delta U_0}{-\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H}$$

La eficiencia electroquímica:

$$\varepsilon_V = \frac{\Delta U_{celda}}{\Delta U_0} = 1 - \frac{(|\eta_{ánodo}(j)| + |\eta_{cátodo}(j)| + R_0 j)}{\Delta U_0}$$

La eficiencia de Faraday es la relación entre la corriente real y la máxima posible:

$$\varepsilon_F = \frac{I_{real}}{I_{max}}$$

Si tenemos un factor de utilización U del combustible, la eficiencia global de la celda sería:

$$\varepsilon_G = \varepsilon_t^{celda} \cdot \varepsilon_V \cdot \varepsilon_F \cdot U$$

## 6 Reformado de etanol con vapor de agua para producir hidrógeno.

El etanol puede ser producido de fuentes renovables como el azúcar de caña, residuos sólidos urbanos y residuos agrícolas. Se usa en la automoción, de forma pura o mezclado con gasolina (90% gasolina, 10% de etanol) y es llamado gasohol.

El reformado de etanol se considera como una posible tecnología alternativa de abastecimiento de hidrógeno para distintas aplicaciones industriales. Hay gran interés por una serie de razones, el gran desarrollo de la industria del bioetanol y por su no toxicidad. También el CO<sub>2</sub> producido por el reformado es igual al de crecimiento de la biomasa por lo que el ciclo de CO<sub>2</sub> está cerrado y no hay contaminantes al medioambiente. El reformado tiene una alta eficiencia y un producto de calidad, alto rendimiento en hidrógeno, baja velocidad de las reacciones no deseadas y pocos subproductos. El reformado de etanol con vapor no es tan fácil como, por ejemplo, con metanol ya que es fácilmente deshidratado por etileno, que es un precursor del coque.

### 6.1 Introducción a la reacción química (Izquierdo, 2004)

Una reacción química es un proceso molecular donde una o varias sustancias se transforman en uno o varios productos. La cinética química está relacionada con la velocidad de reacción, sus mecanismos y sus constantes de velocidad (cuyas unidades dependen de los órdenes de reacción) con el rendimiento de la reacción. La velocidad de reacción depende de la naturaleza, concentración de los reactivos y la temperatura de operación. Generalmente para un rango de temperaturas no grande la constante de velocidad se incrementa con la temperatura mostrando un comportamiento que es representado por la ecuación de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}}$$

Siendo:

R: constante de los gases.

A: factor preexponencial o factor de frecuencia.

E: Energía de activación.

T: temperatura de reacción.

La reacción se describe mediante el mecanismo de reacción o etapas elementales a través de las que da la reacción global y que está relacionada con la estequiometría y la ecuación de la velocidad de reacción. Estos mecanismos pueden ser de secuencia abierta (los elementos intermedios producidos en una etapa se consumen en la siguiente) o secuencia cerrada (además de consumirse en una etapa determinada aparecen en etapas posteriores). Para encontrar un mecanismo se acude a dos métodos:

- Aproximación del estado estacionario: la variación de concentración de los componentes intermedios es nula en el tiempo, debido a que reaccionan y desaparecen muy rápidamente a bajas concentraciones, por lo que no se acumulan en el proceso y se pueden considerar constantes en el mismo.
- Aproximación de la etapa controlante: depende de si una reacción es más rápida que otra, por lo que se puede considerar unas como controlantes y otras en pseudoequilibrio.

Por otra parte una reacción puede estar catalizada por sólidos donde la adsorción de reactivos, reacción química y desorción se realiza en serie de forma que si una reacción es controlante las demás poseen igual velocidad aunque no la controlen. Estos catalizadores aceleran la velocidad de reacción sin consumirse en ellas.

La conversión permite relacionar las concentraciones de componentes de la reacción, relacionando los caudales molares de los componentes que reaccionan y las que se producen.

En un proceso no isoterma, como en nuestro caso, se tienen de N ecuaciones (Beltrán, 2009):

- (N-1) ecuaciones de balances de materia y el balance de entalpía

- (N-1) de concentraciones (o N-2 concentraciones y volumen de reacción)
- Conversiones.
- Temperaturas.

La selectividad determina cuantitativamente el carácter selectivo de la reacción química (principalmente en reacciones paralelas) de dos componentes formados en la reacción con otro componente alimentado al reactor, es decir, el cociente de las velocidades netas de ambos compuestos.

Otro parámetro importante es el rendimiento de un componente o relación entre la formación del producto valioso y de la desaparición del componente inicial del que fue formado.

En nuestro caso, el reformado de etanol con vapor de agua, se realiza en fase gas por lo que puede considerarse una reacción catalizada por metales (Paladio y Rutenio). Por tanto la velocidad es función de las concentraciones de los componentes de la reacción y de las constantes cinéticas de la mismas. A su vez se caracteriza por ser un sistema de reacciones de tipo paralelo en el que determinaremos una serie de parámetros como la distribución de productos en un reactor multicanal catalítico.

Un catalizador se caracteriza por:

- Aumentar o disminuir (inhibidores) la velocidad de reacción.
- Influenciar la dirección o selectividad de una reacción.
- Su consumo en la reacción es despreciable con respecto a los componentes de la misma.

En el reformado de etanol con vapor de agua se realiza una catálisis heterogénea, ya que el catalizador y los reactivos están en distinta fase (sólido y gas, respectivamente). Las etapas que ocurren son (Tomás, 1996):

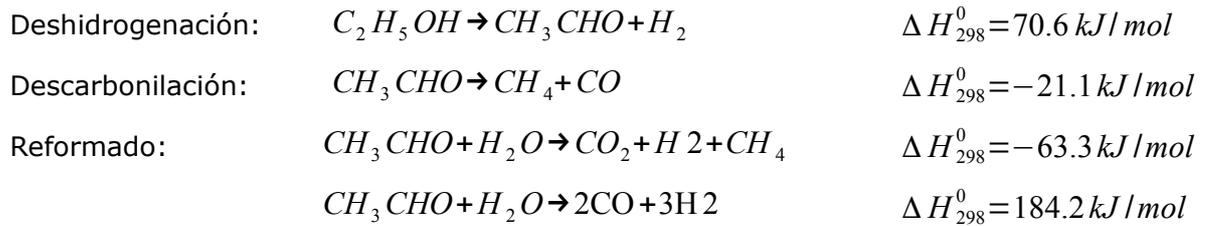
- Transferencia de masa de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie exterior de la película del catalizador.
- Difusión molecular y/o flujo de Knudsen de los reactivos desde la superficie exterior de la partícula catalítica hacia la estructura porosa interna.
- Adsorción química de uno de los reactivos al menos sobre la superficie del catalizador.
- Desorción sobre la superficie (pueden ser varias etapas).
- Transferencia de productos desde el interior de los poros hasta la superficie externa por difusión molecular ordinaria y/o de Knudsen.
- Transferencia de masa de los productos desde la superficie exterior de la partícula hacia el seno del fluido.

El modelo de múltiples reacciones (Beltrán, 2009) existen  $n$  incógnitas de concentraciones de componentes presentes en la cinética de las distintas reacciones o  $(n-1)$  concentraciones más el volumen de reacción y se necesitan  $n$  ecuaciones de balance de materia o  $(n-1)$  ecuaciones de balance de materia y la ecuación de balance de masa total.

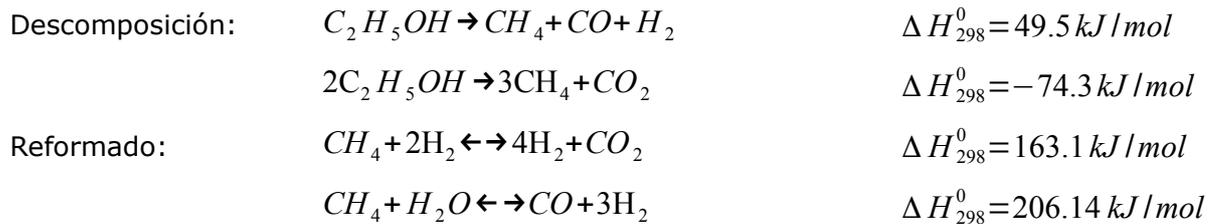
## **6.2 Mecanismo de reacción (Francesconi, TD<sup>5</sup>)**

Las posibles reacciones que pueden tener lugar son:

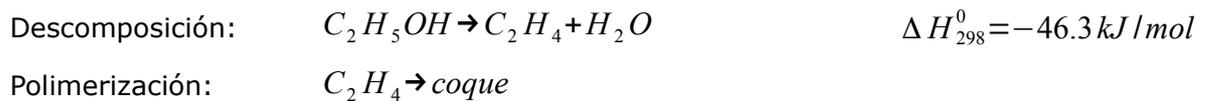
- **Deshidrogenación de etanol a acetaldehído, seguido de una descarbonilación o reformado de CH<sub>3</sub>CHO**



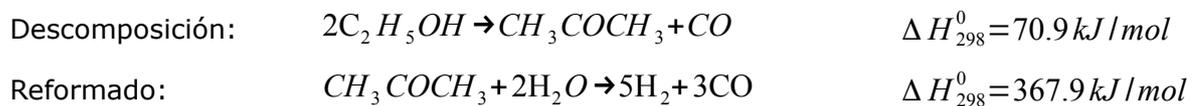
- **Descomposición del etanol, seguido por el reformado con vapor de metano**



- **Deshidratación de etileno y agua, seguida de polimerización del etileno en forma de coque**



- **Descomposición de etanol en acetona, seguida por el reformado de vapor**



- **Reformado de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH a gas de síntesis**



- **Reacción de desplazamiento de gas de agua**



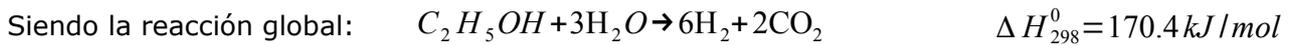
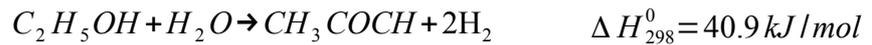
- **Metanación**



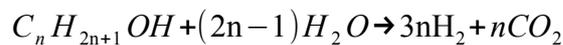
• **Coque de la descomposición de metano**



• **Formación de ácido acético**



Por tanto se producen seis moles de hidrógeno por cada mol de etanol si la reacción es ideal. Y para cualquier alcohol en general:



En la siguiente figura se ve esquematizada:

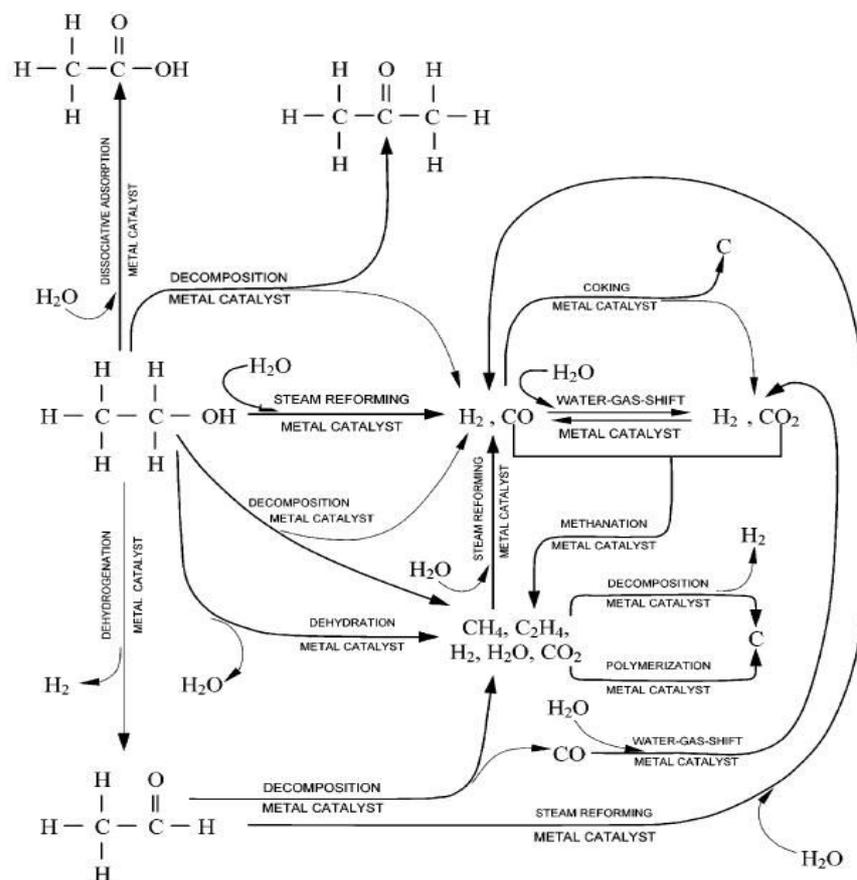


Ilustración 22: Mecanismo del reformado de Etanol con vapor de agua (Haryanto, 2003)

Que simplificada queda:

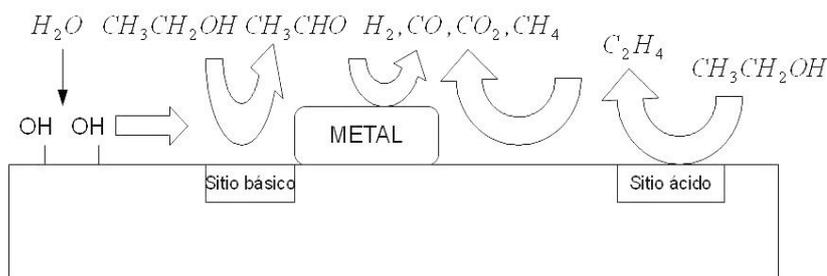


Ilustración 23: Mecanismo simplificado del reformado de etanol con vapor de agua (Bion, 2010)

### 6.3 Catalizadores usados en el reformado de etanol (Liu, 2010)

#### 6.3.1 A bajas temperaturas

Catalizador	Temperatura	H <sub>2</sub> /EtOH convertido	Composición de salida (Base seca, %)			
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Co/ZnO	350	2.5	73.4		25	1.6
Co/ZnO	450		71.3		20.2	0.8
Co/ZnO	400		70.3		19.8	0.2
Co/SiO <sub>2</sub>	400		70.0	<1	20.0	8.0
Rh/ZrO <sub>2</sub>	450		71.1	2.1	20.3	ND
Rh/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	450	4.3	Nd	2.8	16.0	6.3
Rh/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	450		71.7	2.1	20.2	6.0
Cu/CeO <sub>2</sub>	320		63		16.2	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400		70.5	6.0	12.2	11.3

Tabla 5: Catalizadores a baja temperatura

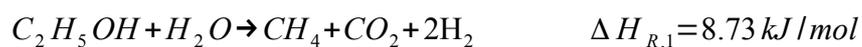
### 6.3.2 A altas temperaturas

Catalizador	Temperatura	H <sub>2</sub> /EtOH convertido	Composición de salida (Base seca, %)			
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Ir/CeO <sub>2</sub>	500		60	4	17	16
Co/CeO <sub>2</sub>	500		65	2.5	21	9
Ni/CeO <sub>2</sub>	500		65	3	23	6
Rh/MgO/NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	4.68	70.2	13.4	13.6	2.7
Co/ZrO <sub>2</sub>	700		70	10	23	2
Rh - Ce -monolito	900	4.7	75	12.5	12.5	<5
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500		57	9	27	7
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800		71.7	6	18	1.5
Ni/MgO	650	5.3		7.5	17	<1
Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	550		69	3.7	21.3	6
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500		70	18	9	<5
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800		72	17	6	<5

Tabla 6: Catalizadores a alta temperatura

### 6.4 Cinética simplificada (López, 2012)

Las reacciones que se dan en el reformado del etanol con vapor de agua se pueden simplificar a:



La primera reacción es irreversible, ya que la reacción inversa es nula o despreciable frente a la

velocidad de reacción directa. Las otras dos son reversibles.

La cinética viene dada por:

$$r_1 = k_1 \cdot p_{EtOH} \cdot p_{H_2O}$$

$$r_2 = k_2 \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} \cdot \left( 1 - \frac{1}{Keq2} \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^2}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \right)$$

$$r_3 = k_3 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot \left( 1 - \frac{1}{Keq3} \cdot \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^2}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \right)$$

Donde:

$$K = k_{i,\infty} \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}}$$

Al considerarse condiciones isobáricas las presiones las podremos modelar como:

$$P_i = x_i \cdot PT = \frac{F_i}{F_T} \cdot PT$$

También pueden modelarse las presiones según la siguiente ecuación<sup>6</sup> :

$$P_i = \frac{(F_i \cdot R \cdot T)}{A \cdot v}$$

Y sus valores vienen en la siguiente tabla:

<b><i>i</i></b>	<b><i>k<sub>i,∞</sub></i> (kmol/m<sup>3</sup><sub>R</sub>/seg/bar<sup>n</sup>)</b>	<b><i>E<sub>i</sub></i> (J/mol)</b>
<b>1</b>	2.4E9	148000
<b>2</b>	2.1E6	107300
<b>3</b>	7.7E2	59900

*Tabla 7: Parámetros de la cinética de la reacción*

<sup>6</sup> Está implementado la opción en el código de MATLAB, SCILAB y GNU OCTAVE

## 7 Cálculo de las constantes de equilibrio (Smith, 2001)

La dependencia de  $\Delta G^0$  con la Temperatura está dada por la ecuación:

$$d \cdot \frac{(\Delta G^0 / RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{R \cdot T^2}$$

que puede pasar a:

$$\frac{d \cdot \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T^2}$$

Que dependiendo del signo de la entalpía la reacción será endotérmica (>0) o exotérmica(<0):

- Endotérmica:
  - Si T disminuye,  $dT < 0$  y  $d(\ln K) < 0$ . La constante de equilibrio disminuye.
  - Si T aumenta,  $dT > 0$  y  $d(\ln K) > 0$ . La constante de equilibrio aumenta.
- Exotérmica:
  - Si T disminuye,  $dT < 0$  y  $d(\ln K) > 0$ . La constante de equilibrio aumenta.
  - Si T aumenta,  $dT > 0$  y  $d(\ln K) < 0$ . La constante de equilibrio disminuye.

Para el calculo de las constantes de equilibrio se seguirá un desarrollo riguroso basado en la Energía de Gibbs:

$$G_i^0 = H_i^0 - T \cdot S_i^0$$

Que para todas las especies resulta:

$$\sum_i \nu_i \cdot G_i^0 = \sum_i \nu_i \cdot H_i^0 - T \cdot \sum_i \nu_i \cdot S_i^0$$

Que se reduce a:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

Relacionada esta con el calor de reacción estándar:

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + R \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{R} \cdot dT$$

Para el resto de la ecuación anterior a esta:

$$dS_i^0 = Cp_i^0 \cdot \frac{dT}{T}$$

Que en forma de gradientes queda como:

$$d \Delta S_i^0 = \Delta C_{p_i}^0 \cdot \frac{dT}{T}$$

Que integrada da:

$$\Delta S^0 = \Delta S_0^0 + R \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot \frac{dT}{T}$$

Sustituyendo en la ecuación original obtenemos:

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 + R \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot dT - T \cdot \Delta S_0^0 + R \cdot T \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot \frac{dT}{T}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\Delta S_0^0 = \frac{\Delta H_0^0 - \Delta G_0^0}{T_0}$$

Podemos determinar las constantes de equilibrio mediante el siguiente método (descrito en Smith -2001-):

$$K = K_0 \cdot K_1 \cdot K_2$$

Siendo:

$$K_0 = e^{\frac{-\Delta G_0^0}{R \cdot T_0}}$$

$$K_1 = e^{\left[ \frac{\Delta H_0^0}{RT_0} \right] \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right)}$$

$$K_2 = e^{\left\{ \Delta A \left[ \ln \tau - \left( \frac{\tau-1}{\tau} \right) + \frac{1}{2} \cdot \Delta B T_0 \cdot \frac{(\tau-1)^2}{\tau} + \frac{1}{6} \Delta C T_0^2 \cdot \frac{(\tau-1)^2(\tau+2)}{\tau} + \frac{1}{2} \frac{\Delta D}{T_0^3} \cdot \frac{(\tau-1)^2}{\tau^2} \right] \right\}}$$

$$\tau = \frac{T}{T_0}$$

$$T_0 = 298 \text{ K}$$

$$T = 600 ; 700 \text{ y } 790 \text{ K}$$

Reacción 2:  $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

$$\Delta G_0^0 = 141863 \text{ J/mol} \quad \Delta H_0^0 = 205813 \text{ J/mol}$$

$$A = (1.701; 3.470; 3.376; 2.244) ; \quad \Delta A = 7.951$$

$$B = (9.081; 1.450; 0.557; 0.422) \cdot 1E-3 ; \quad \Delta B = 8.709E-3$$

$$C = (-2.164; 0; 0; 0) \cdot 1E-6 ; \quad \Delta C = 2.164E-6$$

$$D = (0; 0.121; -0.031; 0.083) \cdot 1E6 ; \quad \Delta D = 9.7E3$$

Reacción 3:  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

$$\Delta G_0^0 = -28618 J/mol \quad \Delta H_0^0 = -41166 J/mol$$

$$A = (4.476; 3.376; 3.2249; 5.457) ; \quad \Delta A = 1.860$$

$$B = (1.450; 0.557; 0.422; 1.045) \cdot 1E-3 ; \quad \Delta B = 0.540E-3$$

$$C = (0; 0; 0; 0) ; \quad \Delta C = 0$$

$$D = (0; 0.121; -0.031; 0.083) \cdot 1E6 ; \quad \Delta D = -1.164E5$$

Introducimos en matlab las órdenes y realizamos regresiones cuadráticas para las mismas (Archivo Keq.m).

Resultando :

```
K2600=0.5196
K2700=12.414
K2790=131.3051

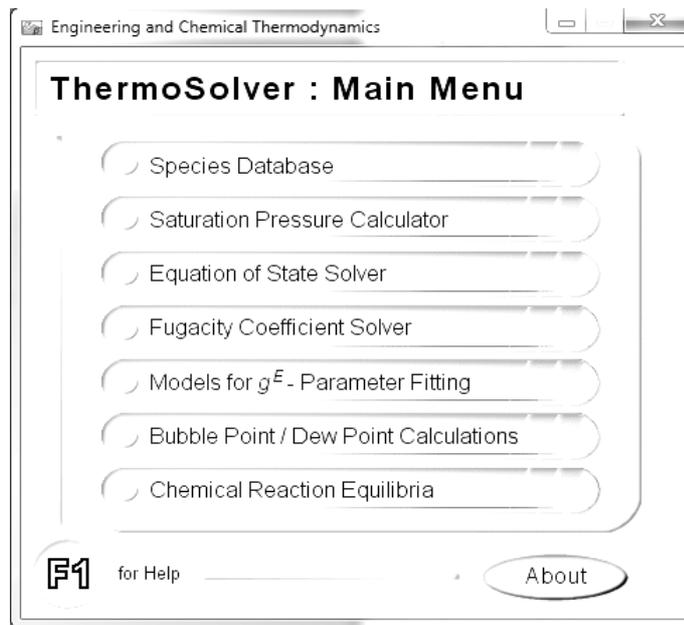
K3600=2.7013
K3700=1.6360
K3790=1.1407
```

Resultando:

$$Keq2 = 6.3266E-3 \cdot T^2 - 11.5561996 \cdot T - 5269.47709;$$

$Keq3 = 2.7103E-5 \cdot T^2 - 0.060942 \cdot T - 35.0329811$ ; con esta última también hubiera valido una lineal.

Estos resultados se pueden contrastar con un programa termodinámico denominado Thermosolver, de Connolly Barnes y Milo Koretsky, dando resultados idénticos.



*Ilustración 24: ThermoSolver*

Observando, por tanto, que la segunda reacción (según las relaciones anteriores) es endotérmica mientras que la tercera es exotérmica.

## 8 Modelo matemático del reformado de etanol con vapor de agua en un microrreactor con catalizador de Paladio (Anzola, 2011) .

### 8.1 Microrreactor

#### 8.1.1 Base teórica

La miniaturización tiene como consecuencia la disminución del volumen y las distancias en la difusión y un incremento en los gradientes, en las superficies e interfases específicas.

Las tres tareas que deben satisfacer un reactor son (Hessel, 2004):

- El necesario tiempo de residencia para que se realice la reacción.
- Eliminación eficiente o alimentación de calor.
- Suficiente interfase.

Un microrreactor se puede usar cuando es alto el coeficiente de transferencia de masa (conversión alta) y están bien definidos los patrones de flujo.

Las etapas del diseño de un microrreactor se especifican en la siguiente figura:

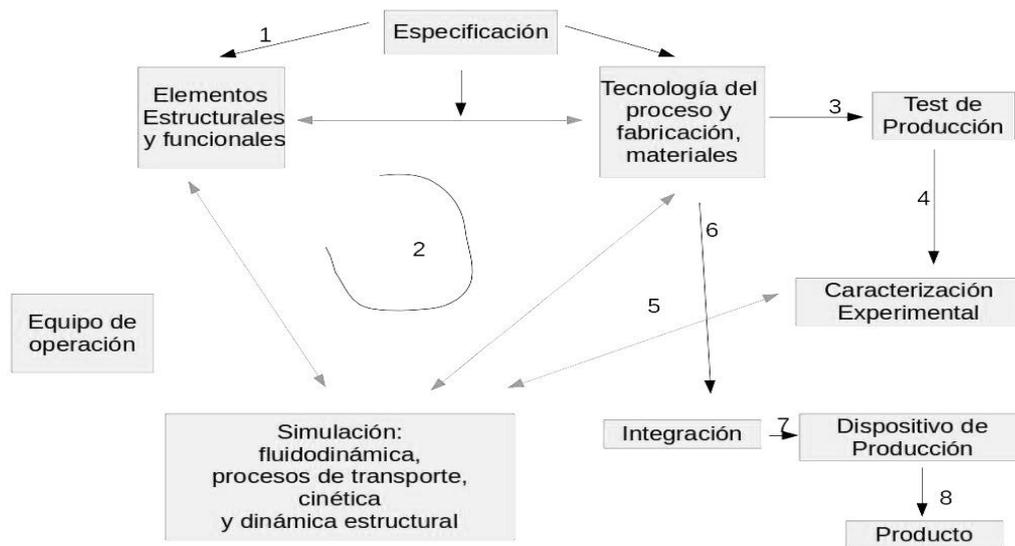


Ilustración 25: Etapas del diseño de un microrreactor (Kockmann, 2008)

En reacciones heterogéneas catalizadas, para que se den condiciones de flujo laminar (velocidad y concentración) existe la siguiente relación para la longitud de entrada fluidodinámica:

$$L_e \leq 0.06 \cdot Re \cdot d_h$$

Mientras que para la transferencia de materia:

$$L_e \leq 0.05 \cdot Re \cdot Sc \cdot d_h$$

Para gases, como es nuestro caso el número de Sc es prácticamente 1, por lo que ambas expresiones se se aproximan una otra.

Se tiene además el número de Sh:

$$Sh = B \cdot \left( 1 + 0.095 \cdot \frac{d_h}{L} \cdot Re \cdot Sc \right)^{0.45}$$

Pudiendo tener B los siguientes valores según sea la geometría del canal (Hockmann, 2008):

- 3.66 circular
- 3.74 elipse con L/ancho=2
- 7.54 platos paralelos
- 4.44 rectangular con L/ancho=4
- 3.39 rectangular con L/ancho=2
- 2.98 cuadrado
- 2.47 triangulo equilátero
- 2.47 Sinusoidal
- 3.66 hexagonal

Generalmente los microrreactores dan mejores resultados que los reactores convencionales. Esto es debido a que existe mezcla ideal de reactivos, el tiempo de residencia es pequeño y el calor para la reacción tiene que ser suministrada. Altas velocidades de transferencia calor y masa elevan la selectividad y eliminan las resistencias a la misma. El control (temperatura, presión, tiempo de reacción y velocidad del fluido) mucho más fácil. Un diámetro de canal en centímetros (reactor convencional) hace que el flujo sea turbulento, frente a un diámetro de micras (microrreactor) que hace que sea laminar ( $Re < 2300$ ) provocando que el área superficial para el intercambio de calor sea mucho mayor. A pesar de las altas presiones que pueden llegar a operar los microrreactores estos se llevan a cabo en condiciones más seguras. A altas presiones y temperaturas se pueden realizar operaciones en condiciones supercríticas. La pequeña cantidad de reactivos y catalizador usadas para tal cometido hace que los microrreactores sean más seguros ante explosiones. La temperatura es un factor que influye en la cinética y las características cualitativas de los productos de una reacción. Un cambio en ella puede provocar una variación en la selectividad. La relación de área superficial a volumen oscila entre 10000 y 50000  $m^2/m^3$ , mientras que uno convencional está entorno a los 100  $m^2/m^3$ . La velocidad de los gases dentro del microcanal oscila entre 1 y 50m/s (en líquidos está entre 0.1 y 10 m/s).

Un microrreactor se caracteriza por (Cai et al.,2009):

- Baja caída de presión comparado con otros reactores como los de lecho fijo.
- Trabajo en condiciones de flujo laminar.
- Buena estabilidad térmica y estructural.
- Altos rendimientos de productos.
- Pequeña distribución de tiempos de residencia de gases en la difusión radial.
- Óptimo contacto entre reactivos y catalizador evitando la formación de compuestos no deseados.
- Desde el punto de vista de la seguridad, se evita la retención de gases.

Desventajas son que su coste es aún elevado para su fabricación y es difícil fijar el catalizador en superficies metálicas.

### 8.1.2 Microrreactores tubulares

La transferencia de calor depende del coeficiente global de transferencia (U) y de la superficie de intercambio. Para determinar el perfil de temperatura y concentraciones se tienen que resolver simultáneamente los balances de calor y masa. El comportamiento de un reactor tubular ideal dependerá por tanto de la velocidad de transferencia de calor, la capacidad calorífica de la mezcla y por el calor de generación (dependiente de la temperatura, a su vez). Para reacciones heterogéneas catalíticas, como en nuestro caso, tenemos microrreactores con paredes de microcanal recubiertas con catalizador. Sus ventajas es que poseen una caída de presión baja, alto rendimiento a la transferencia de masa interna y externa y operación casi isoterma. La reacción se realiza en la superficie del catalizador. Para el reactor de flujo pistón se asume (Reschetilowski, 2013):

- Fluido perfectamente mezclado en dirección radial, no distribución radial de velocidad.
- El fluido no está mezclado en la dirección axial, por lo que el coeficiente de difusión axial es nulo.
- No hay calor por conducción.

Las ecuaciones que tenemos que usar este microrreactor son las del flujo pistón:

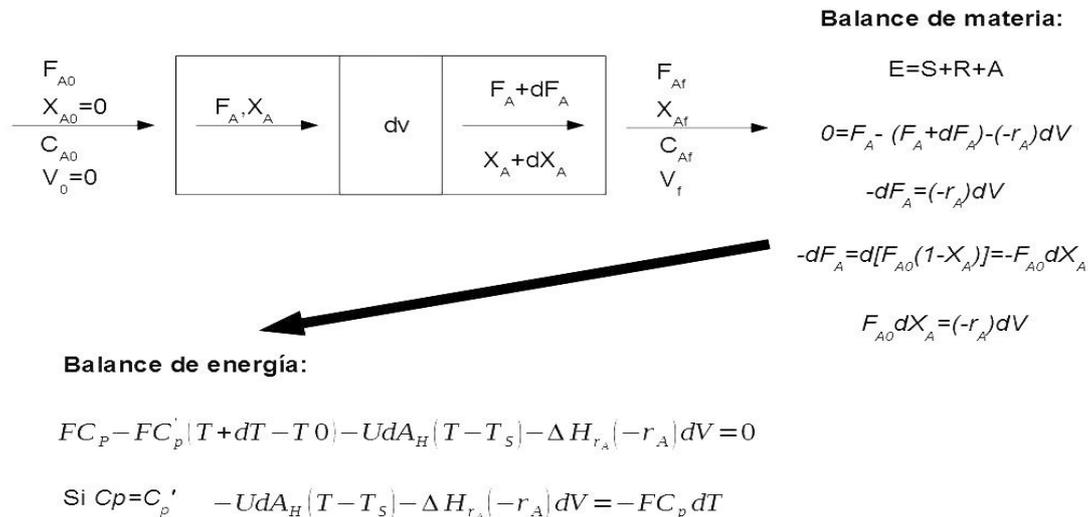


Ilustración 26: Ecuaciones de reactor de flujo pistón

El microrreactor tiene una serie de microcanales de sección cuadrada de ancho b y una longitud L por el que pasan los reactivos, alternativamente con los gases de combustión. Los reactivos entran a una temperatura T y una caudal F mientras que los gases a T<sub>H</sub> y F<sub>H</sub>, tanto e isocorriente como a contracorriente. Salen a distinta temperatura debido a la reacción y la diferencia de temperatura entre microcanales contiguos. La siguiente figura esquematiza la estructura del microrreactor:

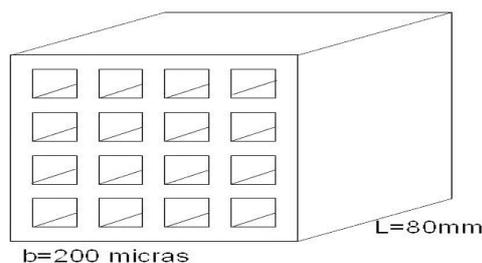


Ilustración 27: Sección transversal del microrreactor

Las condiciones base de operación que rigen el proceso vienen en la siguiente tabla:

<b>Condiciones de operación caso base</b>	
<b>Presión de alimentación</b>	0.1MPa
<b>Caudal molar de alimentación, <math>F_{ent}</math></b>	10.24 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Relación molar vapor-carbono S/C</b>	3
<b>Caudal molar de los gases de combustión</b>	14.51 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Fracción molar de los gases de combustión</b>	
<b>CO<sub>2</sub></b>	10.43
<b>H<sub>2</sub>O</b>	15.78
<b>O<sub>2</sub></b>	3.05
<b>N<sub>2</sub></b>	70.74
<b>Temperatura de entrada en el lado de la reacción</b>	600 °C
<b>Temperatura de entrada en el lado de los gases</b>	600-1000 °C
<b>Velocidad de los reactivos</b>	740.73 cm/s
<b>Velocidad de los gases de combustión</b>	1298.85 cm/s
<b>Cociente entre el volumen catalizador y de reactor</b>	0.015 cm <sup>3</sup> <sub>cat</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>rect</sub>
<b>NC (número de celdas) anchura</b>	200
<b>NC (número de celdas) altura</b>	158

Tabla 8: Condiciones de operación caso base

Para el modelo matemático se usará un modelo pseudohomogéneo 1D para el estado estacionario y se asumirá:

- Condiciones isobáricas.
- Las pérdidas de calor del microrreactor al medioambiente son despreciables.
- Sin gradientes de masa y temperatura radiales.
- Distribución de caudal uniforme en todos los microcanales.
- Dos canales contiguos se modelan.

## Lado de la reacción

Balance de masa:

$$\frac{dF_{Et}}{dz} = A_T(-r_1)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = A_T(-r_1 - r_2 - r_3)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = A_T(-r_2 - r_3)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = A_T(r_1 + r_3)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = A_T(2r_1 + 3r_2 + r_3)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = A_T(r_1 - r_2)$$

Balance de energía:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_T \left[ \sum_{i=1}^{i=3} (r_i)(-\Delta H_{R,i}) + Ua(T_H - T) \right]}{\sum_{j=1}^N F_j C_{P,j}}$$

Para  $i= 1-3$  y  $j=$  Etanol, Agua, Metano, Dióxido de Carbono, Monóxido de Carbono e Hidrógeno.

## Lado de los gases de combustión

$$\frac{dT_H}{dz} = \frac{\pm A_T Ua(T_H - T)}{\sum_{j=1}^{N_H} F_{H,j} C_{PH,j}}$$

Para  $j =$  Agua, Dióxido de Carbono, oxígeno y Nitrógeno.

## Condiciones de contorno

Isocorriente:

$$z=0 \left\{ \begin{array}{l} F_j = F_{j,ent} \\ T = T_{ent} \\ T_H = T_{H,ent} \end{array} \right\}$$

Contracorriente:

$$z=0 \left\{ \begin{array}{l} F_j = F_{j,ent} \\ T = T_{ent} \end{array} \right\}$$

$$z=L \left\{ T_H = T_{H,ent} \right\}$$

## Coficiente global de transferencia de calor

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

Donde  $e/k$  tiende a cero debido a que el espesor del catalizador muy pequeño y la conductividad térmica muy alta. Los coeficientes de convectivos son obtenidos mediante la siguiente ecuación:

$$Nu = \frac{hd_h}{\lambda} = 2.978 \cdot \left( 1 + 0.985 Re \cdot Pr \cdot \frac{b}{L} \right)^{0.45}$$

$d_h$  es el diámetro hidráulico de los microcanales y tiene un valor de:

$$d_h = \frac{2b^2}{b+b}$$

$a$  es la superficie por unidad de volumen:

$$a = \frac{2bL}{b^2 L}$$

## 8.2 Consideraciones geométricas

Consideramos la superficie transversal como un rectángulo de  $200 \cdot 158$  microcanales, por lo que la relación de ancho/altura de la estructura del interior es de  $200/158=r$ .

Tenemos que satisfacer la igualdad de  $AT \cdot NC = 12.45 \text{ cm}^2$ , donde  $AT = b^2$ , de esta forma conseguimos los siguientes valores de NC (Número de microcanales).

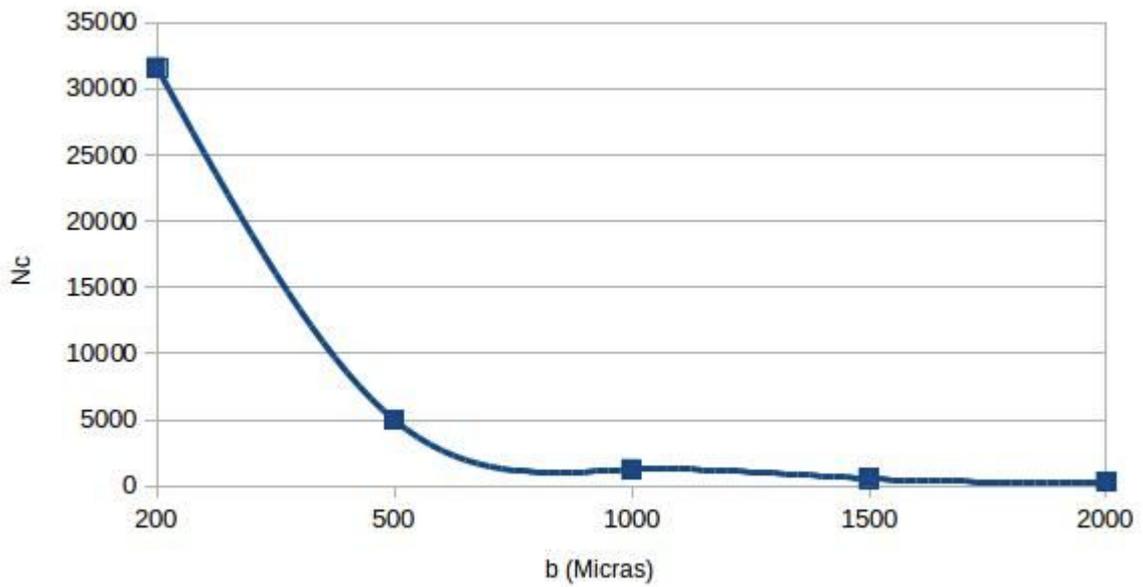
$$NC = \frac{12.45 \cdot 10^{-4}}{b^2}$$

(b en metros)

De esta forma conseguimos que la velocidad espacial (relación caudal molar por volumen de catalizador) sea constante:

<b><i>b(m)</i></b>	<b><i>NC</i></b>
<b><i>200E-6</i></b>	<b><i>31125</i></b>
<b><i>500E-6</i></b>	<b><i>4980</i></b>
<b><i>1000E-6</i></b>	<b><i>1245</i></b>
<b><i>1500E-6</i></b>	<b><i>553</i></b>
<b><i>2000E-6</i></b>	<b><i>311</i></b>

*Tabla 9: Ancho de microcanal y número de microcanales*



*Ilustración 28: Número de microcanales frente a anchura del mismo en micras*

Para obtener el número de microcanales en altura podemos usar la siguiente relación:

$$NC_{altura}^2 \cdot r = NC$$

Obteniendo:

<b><i>b(m)</i></b>	<b><i>NC anchura</i></b>	<b><i>NC altura</i></b>
<b><i>200E-6</i></b>	200	158
<b><i>500E-6</i></b>	79	63
<b><i>1000E-6</i></b>	40	31
<b><i>1500E-6</i></b>	27	21
<b><i>2000E-6</i></b>	20	16

*Tabla 10: Ancho de microcanal y número de microcanales en anchura y altura*

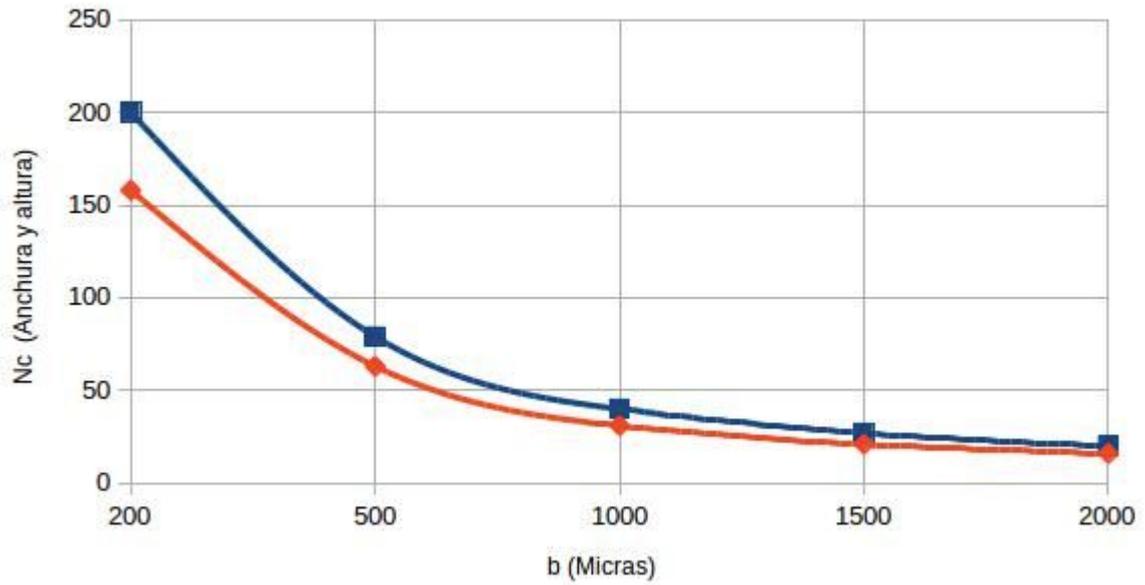


Ilustración 29: Numero de microcanales en anchura y en altura (micras)

Obteniendo las siguientes regresiones lineales (que no se usarán en este trabajo):

$$Nc_{anchura} = 0.04062358 \cdot e^{-1.0039445}; r^2 = 0.99996$$

$$Nc_{altura} = 0.03172374 \cdot e^{-1.0017593}; r^2 = 0.99992$$

El microrreactor será de tamaño fijo. Se tomará un volumen de control que ocupe la sección de la figura siguiente:

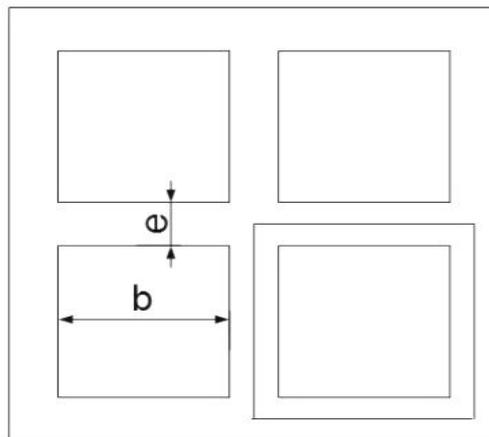


Ilustración 30: Volumen de control

El área completa de la sección transversal del catalizador, que será constante con la variación de b, será:

$$ATT = NC \cdot \left(b + \frac{e}{2}\right)^2 + e \cdot (b+e) \cdot NC_{anchura} + e \cdot (b+e) \cdot NC_{altura} + 4 \cdot \left(\frac{e^2}{4}\right)$$

Tenemos todos los datos para el caso base, por lo que (despreciando el espesor de catalizador):

$$ATT_{200} = 0.00198578 \text{ m}^2$$

Al ser fija podemos determinar los espesores para distintos ancho de microcanal con la misma relación:

$$ATT_{500} = 4980 \cdot \left( 500E-6 + \frac{e}{2} \right)^2 + e \cdot (500E-6 + e) \cdot 79 + e \cdot (500E-6 + e) \cdot 63 + 4 \cdot \left( \frac{e^2}{4} \right)$$

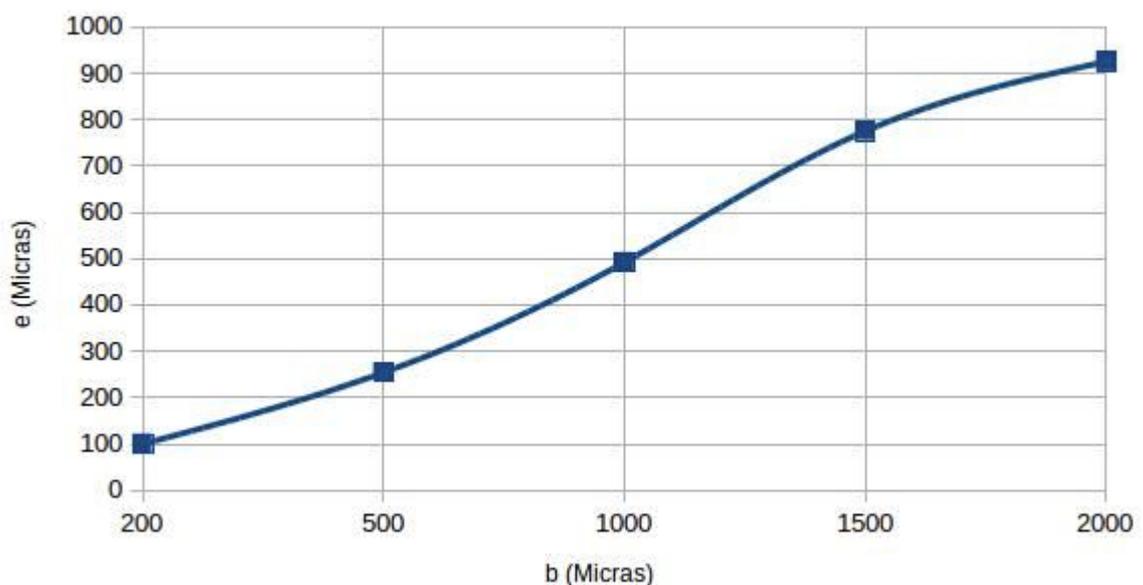
$e_{500} = 252.65$  micras.

<b><i>b(m)</i></b>	<b><i>e (espesor de aleta, m)</i></b>
<b>200E-6</b>	100E-6
<b>500E-6</b>	254.42E-6
<b>1000E-6</b>	492.31E-6
<b>1500E-6</b>	775.41E-6
<b>2000E-6</b>	925.14E-6

*Tabla 11: Ancho de microcanal y espesor de aleta*

Podemos realizar una regresión lineal con la misma obteniendo:

$$e = 0.47079915 \cdot b + 1.9824E-5; r^2 = 0.996$$



*Ilustración 31: Espesor frente a ancho de microcanal en micras*

## 9 Simulación. Valores introducidos. MATLAB y SCILAB.

La simulación se hará para un valor fijo de temperatura de los reactivos, en este caso  $T=600$  °C. Para este valor se variará el ancho de microcanal en  $b = 200, 500, 1000, 1500$  y  $2000$  micras para tres temperaturas distintas de gases de combustión,  $TH=800, 900$  y  $1000$  °C. El código de la simulación está en Anexo I, donde se muestran las 45 gráficas básicas de la mismas. Esta simulación se realizará con MATLAB tanto en isocorriente con el Algoritmo de Rosenbrock (ode23s) como en contracorriente mediante el "método del disparo o shooting" (con los integradores bvpc4 y bvpc5). Los archivos son tres Etanol.m; fEtanol.m y fsalida. Etanol.m es el archivo principal donde se encuentran el ode23s y los integradores bvpc4 y bvpc5, mientras que fEtanol.m y fsalida.m son dos funciones. En la primera se encuentran todas las regresiones de las propiedades de los fluidos, tanto de los reactivos como de los gases de combustión, además del sistema de ecuaciones y las consideraciones geométricas y de velocidad. En el segundo están las condiciones de frontera de la configuración en contracorriente. Para comparar los valores y gráficas obtenidas en el caso isocorriente se han usado otros lenguajes de programación, en este caso de carácter libre y gratuito como es SCILAB y GNU OCTAVE. El contracorriente en SCILAB se intentó, pero no fue posible. Con el código que se deja sale la curvatura invertida. Se deja al lector, por tanto, una idea para su posible solución en SCILAB (no se usa bvode). En GNU Ocave se consiguió pero con un integrador (bvp4c) muy lento (de varios decenas de minutos a días). El archivo principal es TFM.m, siendo la función de MATLAB fEtanol.m y las condiciones de frontera fsalida.m las usadas en GNU OCTAVE, ya que hay compatibilidad en el lenguaje. En la simulación, a parte de los parámetros ya descritos, se calculan los rendimientos de los productos, sus selectividades, además del calor intercambiado.

### 9.1 Rendimiento

Para el hidrógeno (Otra bibliografía lo divide por 6):

$$Y_{hid} = \frac{F_{hid}}{F_{et0}}$$

Para el resto de productos:

$$Y_i = \frac{F_i}{2 \cdot F_{et0}}$$

### 9.2 Selectividad

Para el hidrógeno:

$$S_{hid} = \frac{F_{hid}}{6 \cdot (F_{et0} - F_{et})}$$

Para el resto de productos:

$$S_i = \frac{F_i}{2 \cdot (F_{et0} - F_{et})}$$

### 9.3 Calor intercambiado total y $Ua$

Calor intercambiado total:

$$Q = NC \cdot FHT \cdot PM_{gases} \cdot c_{p_{H, medio}} \cdot (TH_{inicio} - T_{final})$$

Donde NC es el número de microcanales, y FHT es caudal molar de gases que entra en cada uno de

ellos.

$$Ua = \frac{U \cdot a}{1000}$$

## 10 Cálculo de las propiedades termofísicas de los componentes involucrados en el sistema. Uso de Engineering Equation Solver (EES) y Microsoft Excel.

Para determinar las propiedades termofísicas de los componentes nos ayudamos de EES, para obtener las capacidades caloríficas, viscosidades, conductividades térmicas y número de Prandtl (Pr) necesarias en la correlación de transferencia de calor, tanto de reactivos como gases de combustión a las temperaturas que se exponen en el apartado siguiente.

Con el programa de Microsoft Excel realizaremos las regresiones lineales de los mismos y serán introducidos, tanto en el código de MATLAB como de SCILAB y GNU OCTAVE, para contrastar resultados. En anexos correspondientes se encuentran los mismos.



*Ilustración 32: Logotipo de EES*

Se realizarán regresiones lineales para las propiedades termofísicas que cambian con la temperatura y/o presión. Tenemos dos casos el agua y las densidades de todos los componentes. En el agua todas las propiedades varían con la presión y la temperatura. Todas las densidades dependen de temperatura y presión. El resto solo varían con la temperatura.

Para aquellos casos en que varían con temperatura y presión, realizaremos un análisis multivariable, mientras que con aquellos que varían con la temperatura solo una regresión lineal de una variable. Variamos la temperatura entre 600 y 850 °C para el lado de la reacción y entre 800-1000° C en el lado de los gases de combustión, mientras que la presión entre 1 y 2.5 bar. En anexos se calculan.

## 11 Simulación del caso base

El diseño del caso base se caracteriza porque el área transversal permanece constante tanto para el lado de la reacción química como de los gases de combustión, al igual que el tiempo de residencia. Todo esto cambiando el ancho de microcanal. Este debido a la relación constante de  $AT \cdot NC$ , hace que el número de ellos varía a su vez con el ancho del mismo, reduciéndolo conforme aumenta su número. GNU OCTAVE no tiene Interfaz Gráfica por lo que hay que hacerlo directamente por consola. También hay que destacar que el código de GNU OCTAVE es compatible con el de MATLAB debido a la semejanza en el lenguaje de programación.

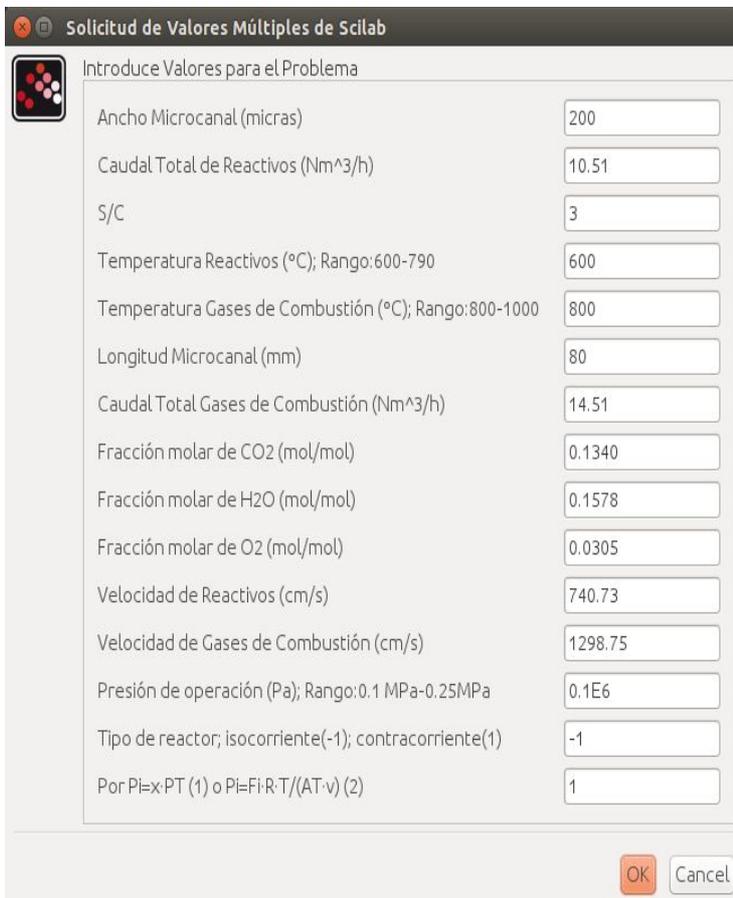


Ilustración 34: Cuadro de dialogo de SCILAB

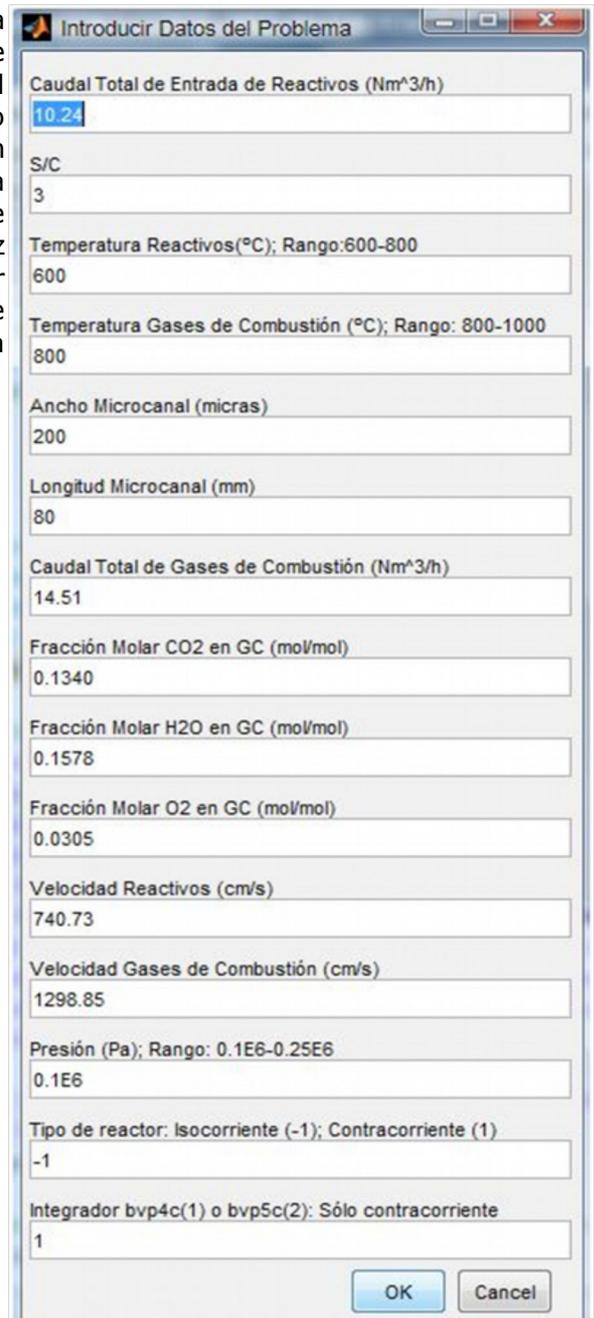


Ilustración 33: Primer cuadro de dialogo en MATLAB

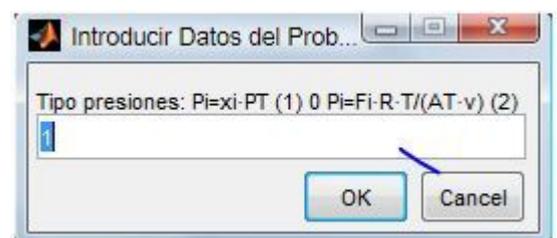


Ilustración 35: Segundo cuadro de dialogo del programa en MATLAB

## 12 Gráficas derivadas de los resultados obtenidos del caso base. MATLAB.

Fijada la temperatura de reactivos a 600 °C y para las distintas temperaturas de gases de combustión (800, 900 y 1000 °C) y tamaño de microcanal (200, 500, 1000, 1500 y 2000 micras). Las unidades vienen en Nm<sup>3</sup>/h para los caudales totales en todos los microcanales, en kW/(m<sup>3</sup>·K) para U·a (coeficiente global de transferencia), kW para Q (calor transferido), en K para las temperaturas y sin dimensiones para el resto (conversión de etanol, rendimiento y selectividad del hidrógeno).

### 12.1 Isocorriente

#### 12.1.1 Caudal total de hidrógeno

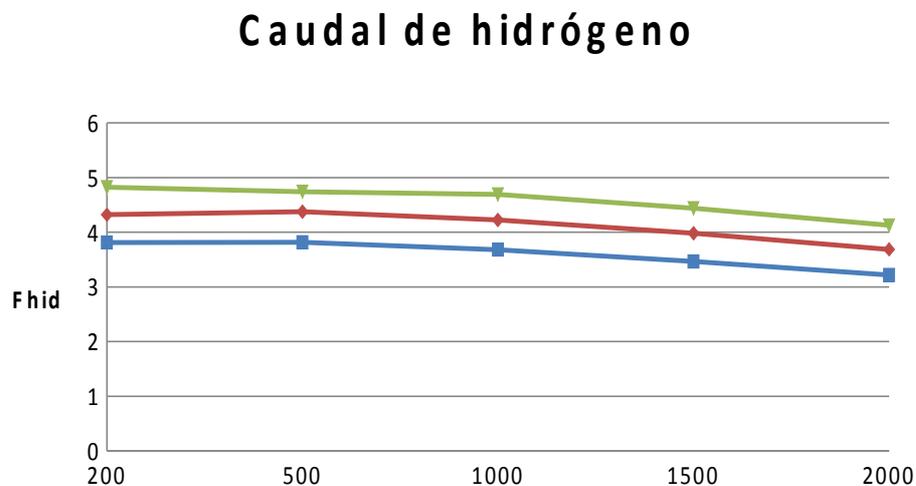


Ilustración 36: Caudal total de hidrógeno

#### 12.1.2 Calor total transferido, Q

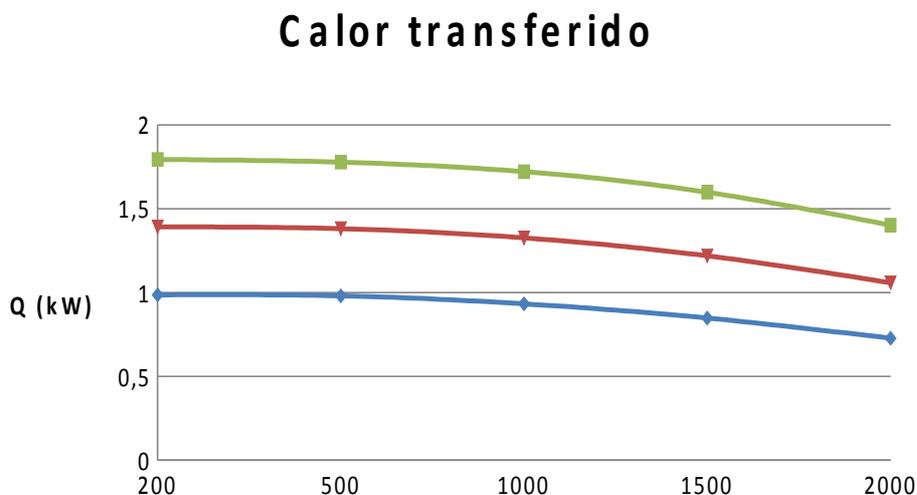


Ilustración 37: Calor total transferido, Q

### 12.1.3 Coeficiente global de transferencia (U·a)

#### Coeficiente Global de transferencia

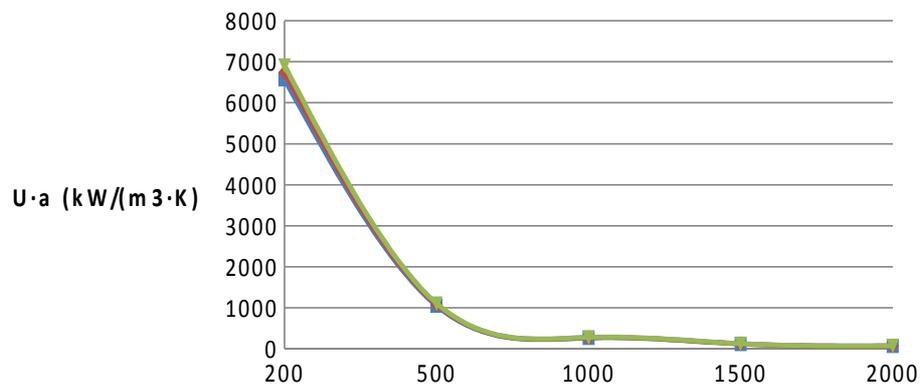


Ilustración 38: Coeficiente global de transferencia (U·a)

### 12.1.4 Conversión etanol

#### Conversión de Etanol

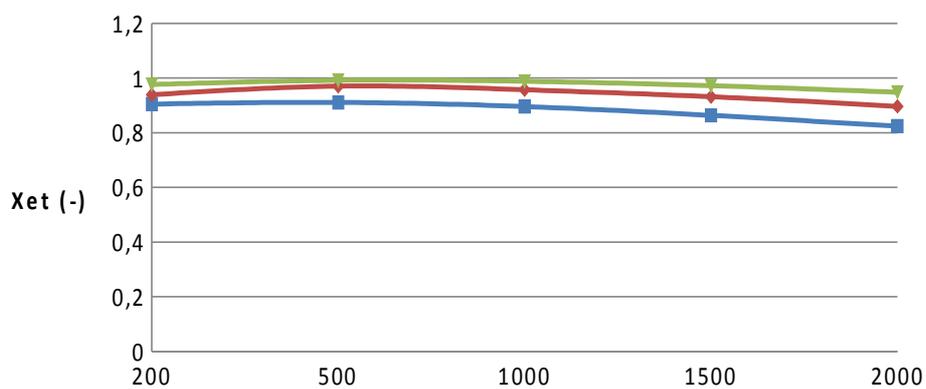


Ilustración 39: Conversión etanol

### 12.1.5 Selectividad hidrógeno

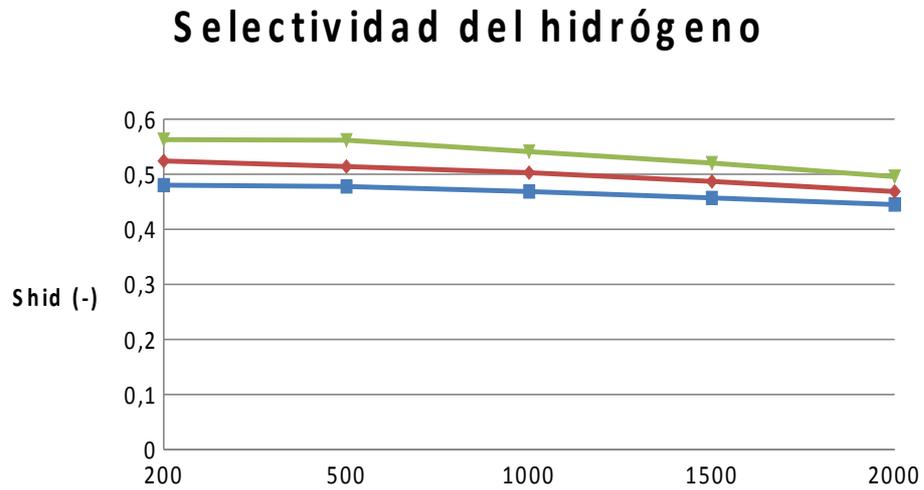


Ilustración 40: Selectividad hidrógeno

### 12.2 Configuración en contracorriente

#### 12.2.1 Caudal total de hidrógeno

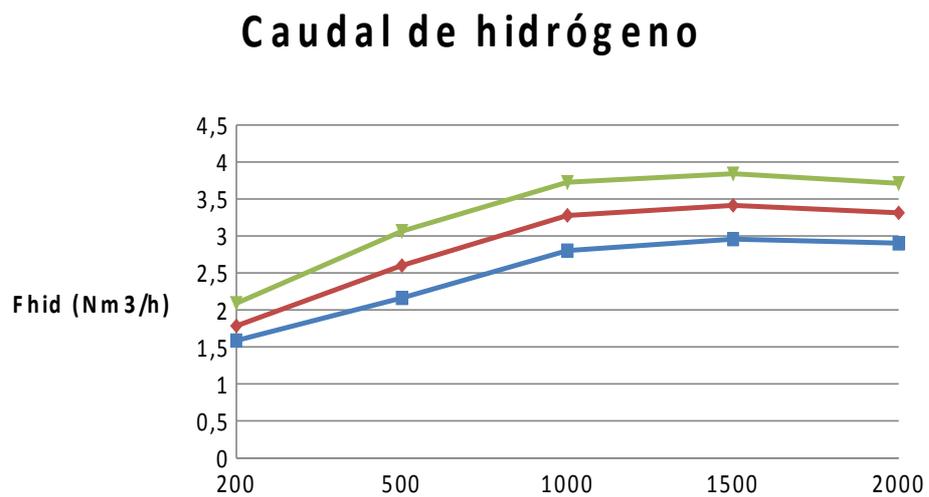


Ilustración 41: Caudal total de hidrógeno

### 12.2.2 Calor total transferido, $Q$

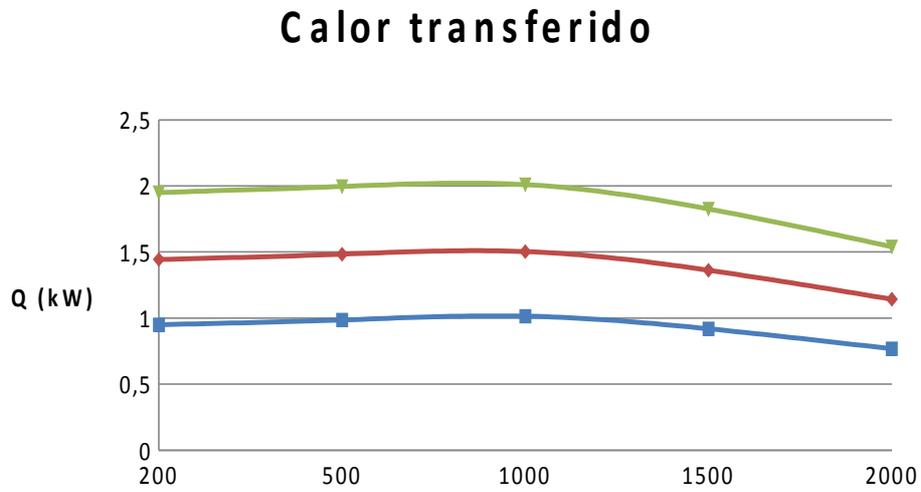


Ilustración 42: Calor total transferido,  $Q$

### 12.2.3 Coeficiente global de transferencia ( $U_a$ )

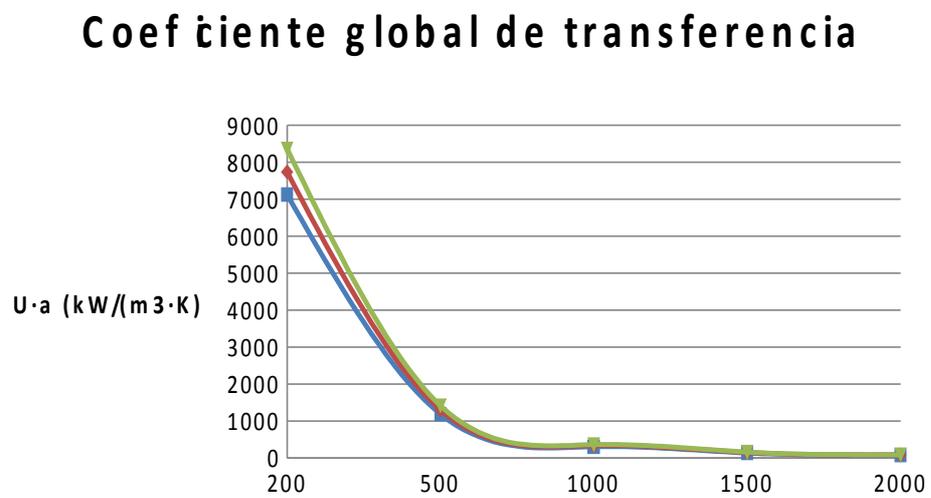


Ilustración 43: Coeficiente global de transferencia ( $U_a$ )

### 12.2.4 Conversión etanol

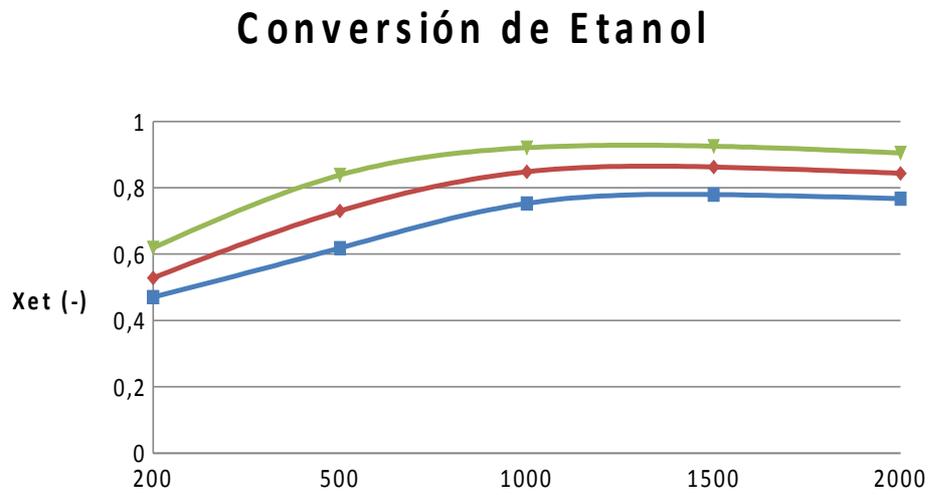


Ilustración 44: Conversión etanol

### 12.2.5 Selectividad hidrógeno

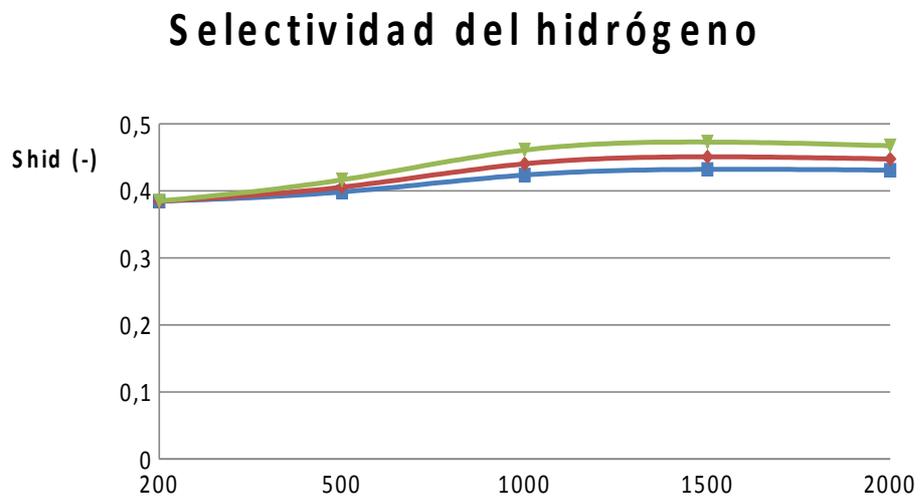


Ilustración 45: Selectividad hidrógeno

### 13 Comparación con los resultados del artículo original (Anzola, 2011)

Temperatura de reactivos fija a la entrada del microrreactor de 600 °C y de gases de combustión a 800 °C a la entrada de mismo.

#### 13.1 Configuración en isocorriente. MATLAB

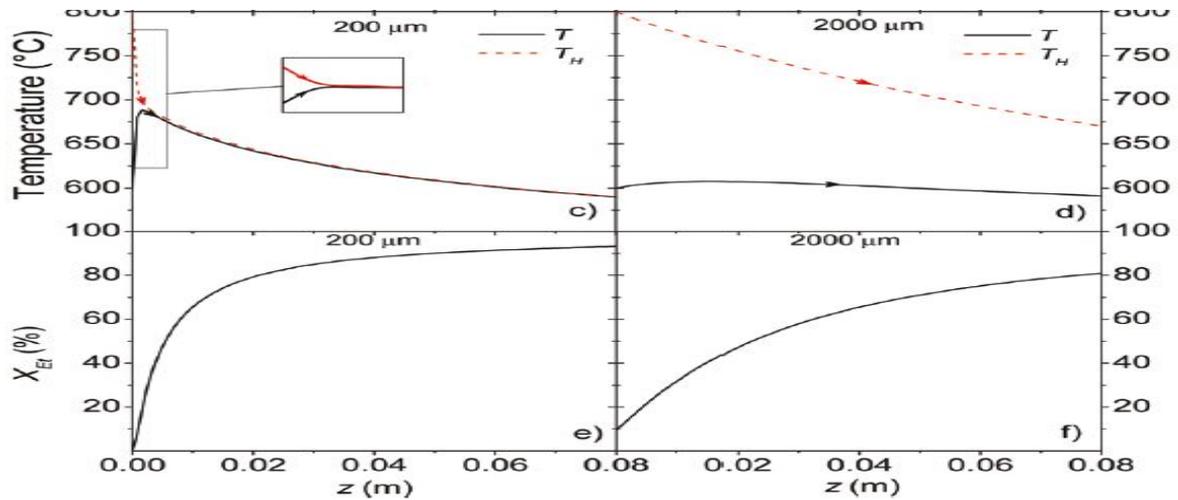


Ilustración 46: Configuración en isocorriente (Anzola, 2011)

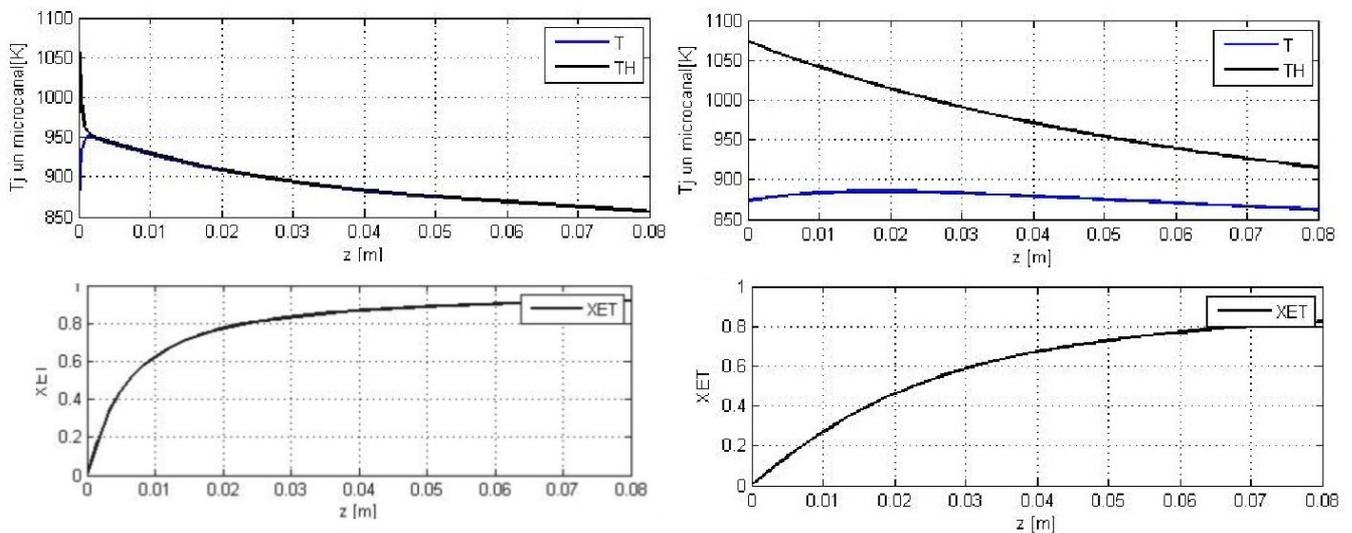


Ilustración 47: Comparación con el artículo de Anzola (2011). Isocorriente. MATLAB.

### 13.2 Configuración en isocorriente. SCILAB

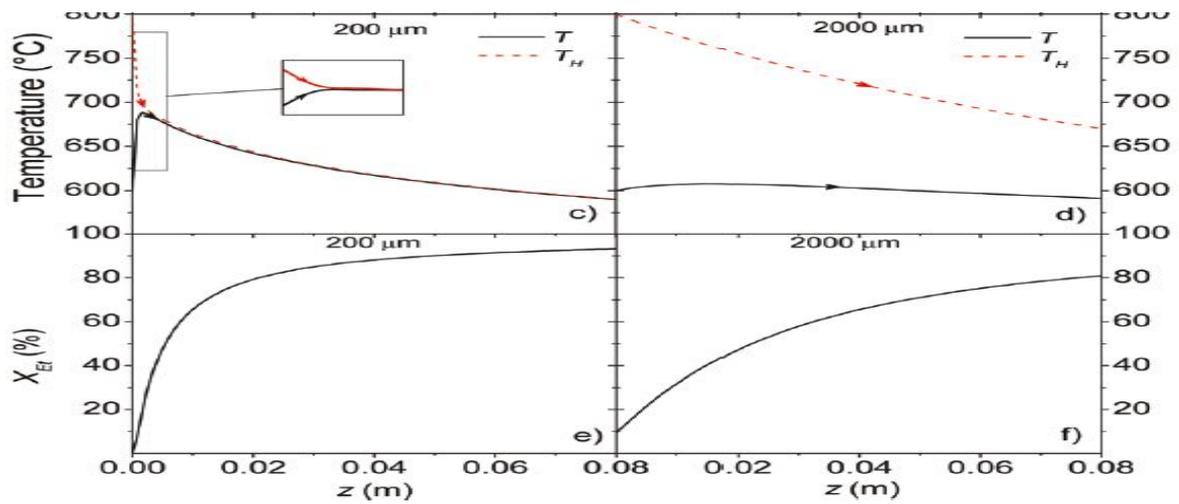


Ilustración 48: Configuración en isocorriente (Anzola, 2011)

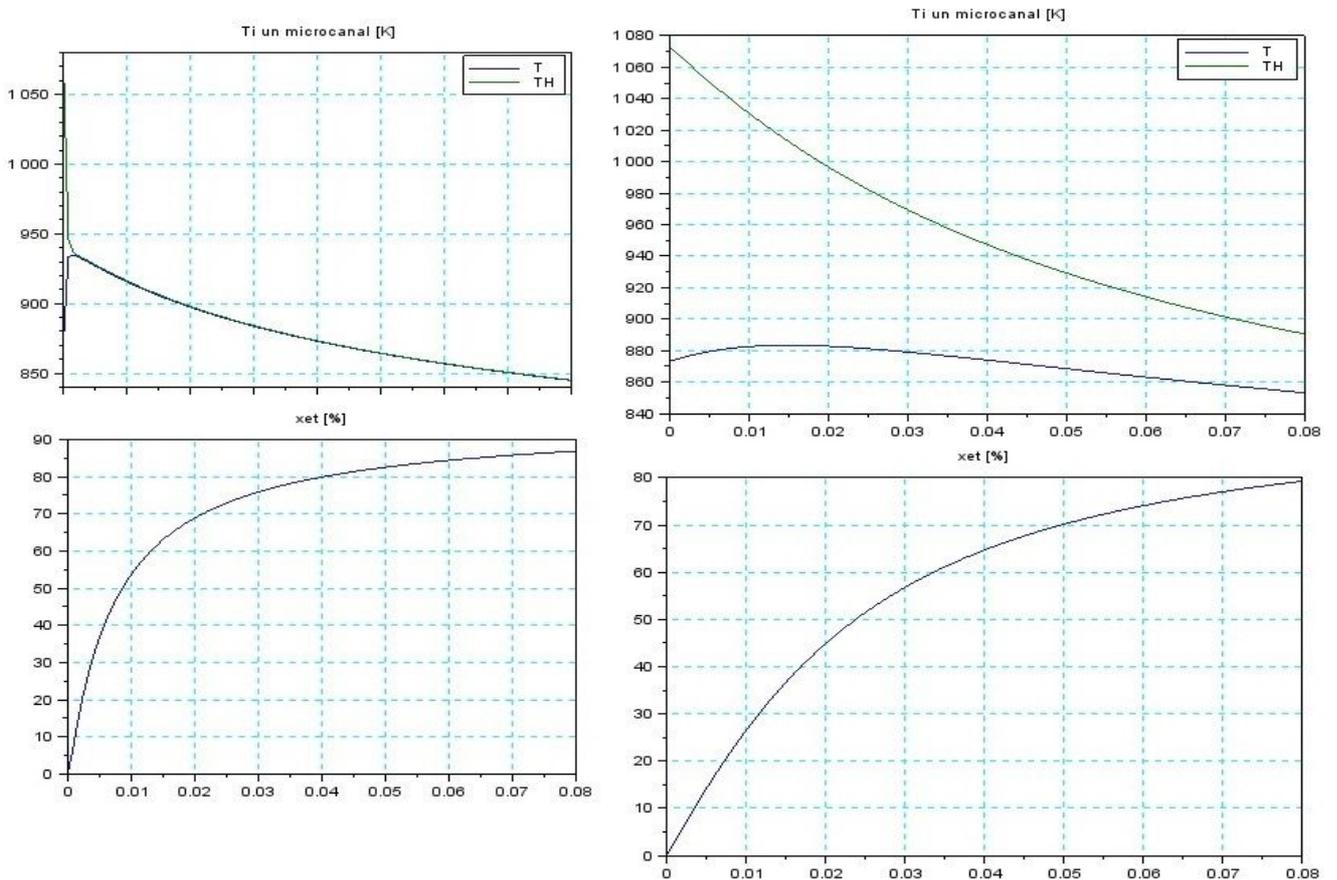


Ilustración 49: Isocorriente. SCILAB

Obteniendo, como se puede apreciar, resultados idénticos con el algoritmo usado en SCILAB.

### 13.3 Configuración en isocorriente. GNU OCTAVE.

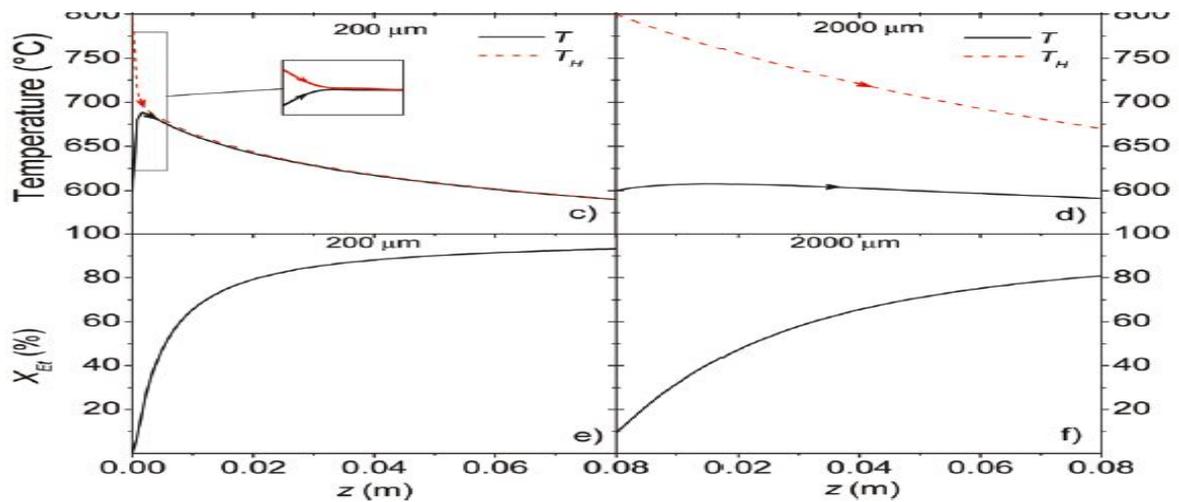


Ilustración 50: Configuración en isocorriente (Anzola, 2011)

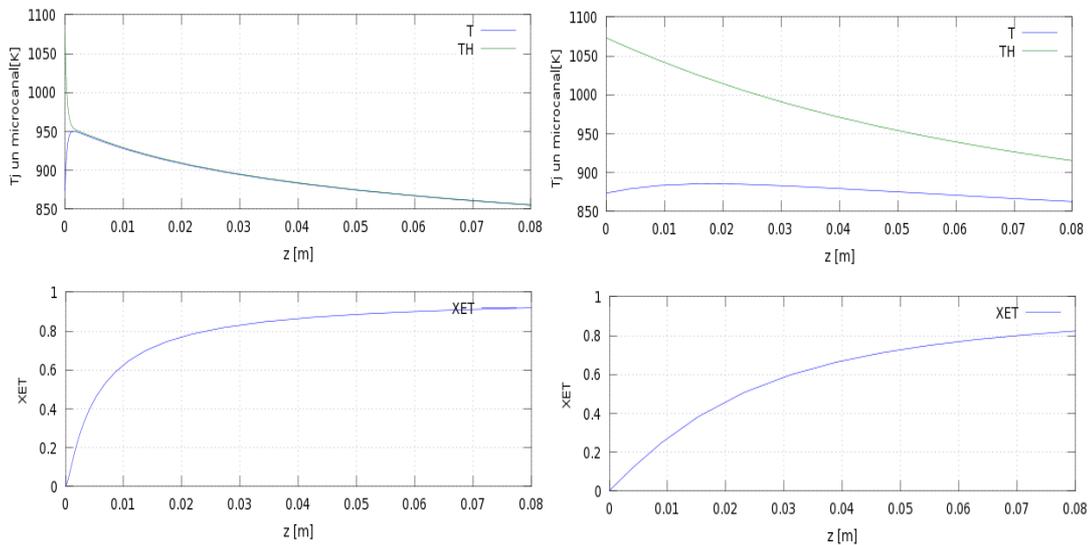


Ilustración 51: Isocorriente. GNU OCTAVE

Siendo resultados semejantes, a los del artículo referencia (Anzola, 2011) y al obtenido en SCILAB.

### 13.4 Configuración en contracorriente. MATLAB.

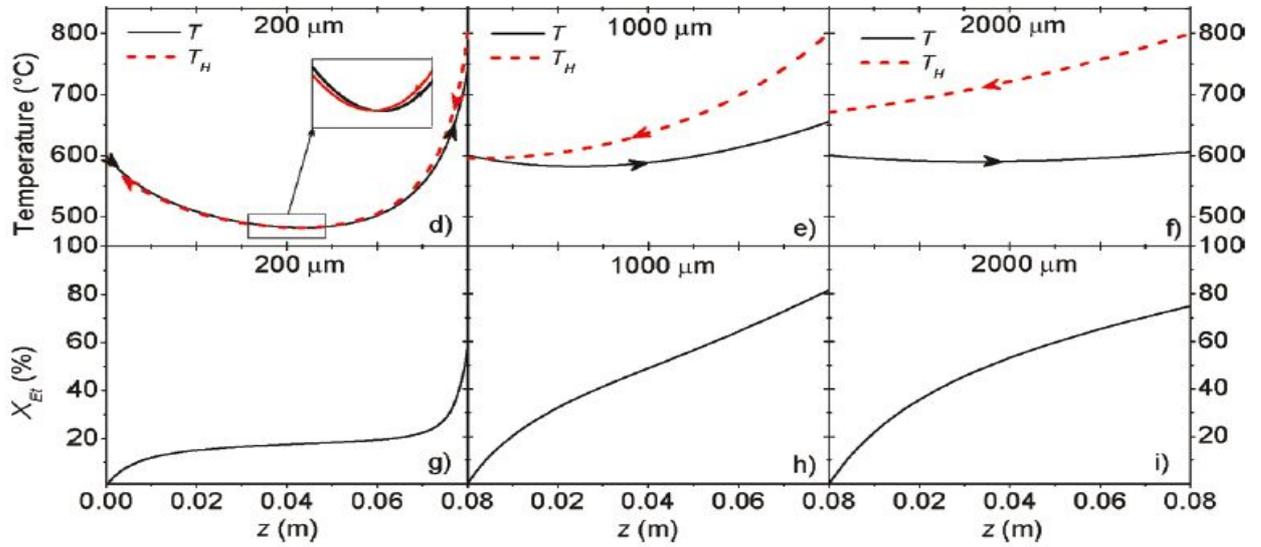


Ilustración 52: Configuración en contracorriente (Anzola, 2011)

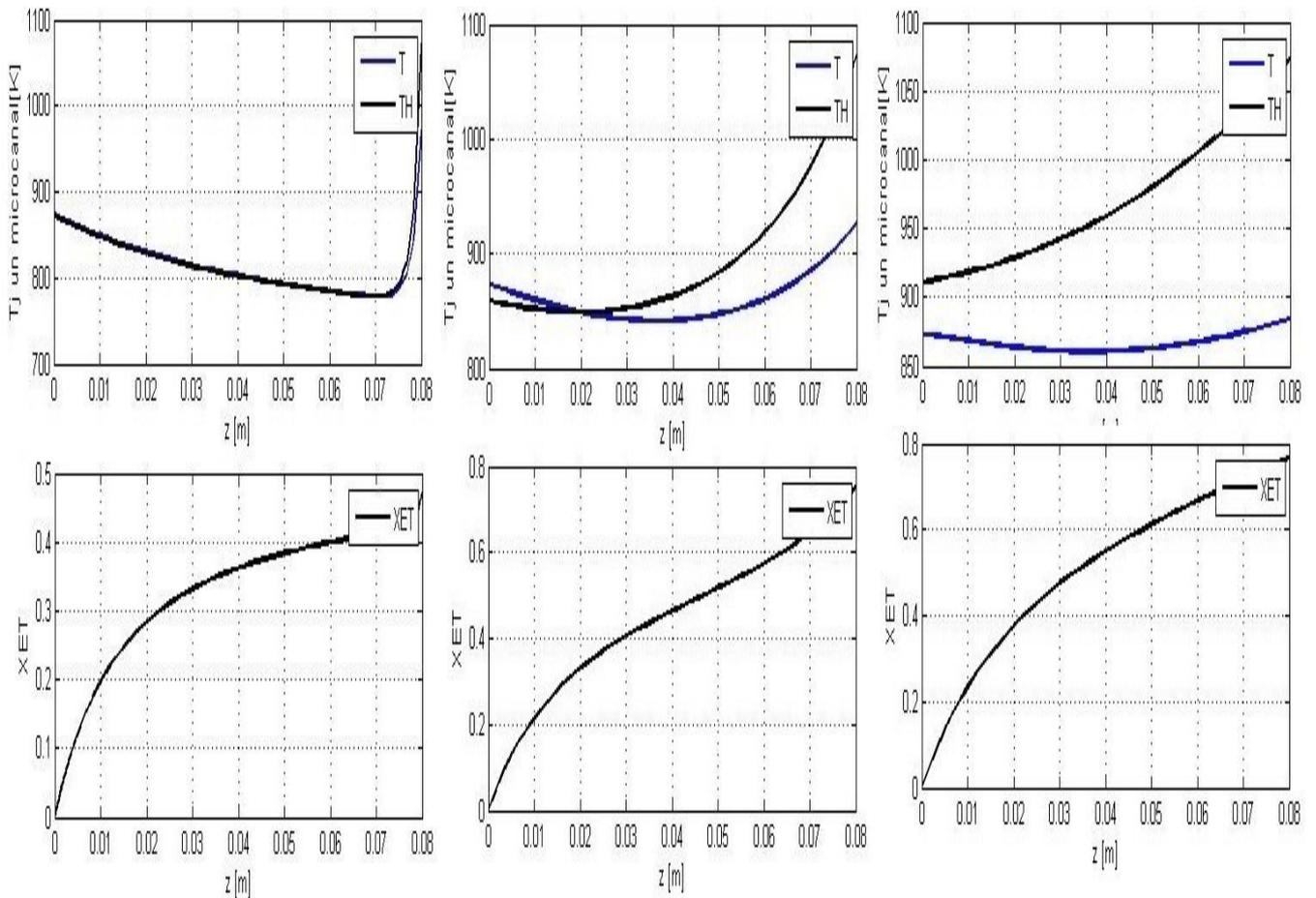


Ilustración 53: Comparación (contracorriente). MATLAB.

Como se puede observar los resultados para 1000 y 2000 micras de ancho de microcanal son

idénticas al del algoritmo implementado en MATLAB, sin embargo, para el de 200 micras el mínimo de temperaturas no cae en una longitud de 40 mm, sino en el de 70 mm. Esto puede ser debido a que en la función `bvp4c` o `bvp5c`, se tuvo que dar una solución aproximada para el problema. Puede que el algoritmo usado ("shooting") en el artículo de Anzola (2011) sea más complejo.

### **13.5 Configuración en contracorriente. GNU OCTAVE.**

Se intento simular con los datos de las tres tandas anteriores, pero el algoritmo es tan lento en sus cálculos hacia el lado de las 200 micras, se muestran los resultados para 1000 micras (5 horas de cálculos) y 2000 micras (20 minutos). Supuestamente si el tiempo es exponencial se tendría que haber encontrado un resultado hacia las 40 horas de computación para el mismo ordenador<sup>7</sup>. Por otra parte los resultados numericos se dan en estructura (tipo `struct`) y su dificultad en el manejo imposibilitó obtener las gráficas de la conversión (Ver Anexo III). Observando que para esas dos tandas de datos los resultados tanto en MATLAB como en GNU OCTAVE son idénticas en contracorriente. Los caudales están en mol/s no en Nm<sup>3</sup>/h.

---

7 Amd Athlon II al 50% las 2 cpus

## 14 Conclusiones de los resultados del caso base

Como se ha comentado en este trabajo, el área de la sección transversal y el tiempo de residencia se mantienen constantes, además de la relación entre volumen de catalizador y volumen de reactor.

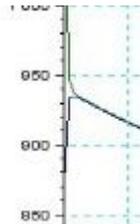
Se simula para distintos anchos de canal, y para cada uno de ellos un número de canales (decreciente en número).

Las conclusiones a las que se llegan en este trabajo son básicamente las mismas a las que llega el autor del modelo matemático original (Anzola, 2011), pero con cierta variación en algún punto, tal y como se detalla en este apartado.

### 14.1 Configuración en isocorriente

#### 14.1.1 Transferencia de calor

Para la transferencia de calor tenemos que  $U_a$  decrece con el ancho de microcanal, esto se debe a que el área de transferencia de calor específica depende inversamente del ancho de microcanal y que el coeficiente de transferencia ( $h$ ) disminuye con el diámetro hidráulico. Para anchos pequeños de microcanal el flujo de calor es menor debido a que  $U_a$  es menor, por lo que en esta zona se experimenta un aumento de temperatura, hasta cierta longitud de microcanal, punto a partir de la cual disminuye. A su vez provoca una alta velocidad de reacción que se traduce en una alta conversión de etanol.



*Ilustración  
54:  
Entrada  
microrreactor.  
Anchos  
pequeños  
de  
microcana  
l*

Conforme el ancho microcanal aumenta este efecto disminuye hasta desaparecer, debido a la disminución del valor de  $U_a$  y a pesar de la gran diferencia entre temperatura de reactivos y de gases de combustión.

#### 14.1.2 Reacción (producción de hidrógeno)

La conversión de etanol y la producción de otros componentes dependen del calor transferido desde los gases de combustión hasta el proceso químico. La conversión de etanol y el rendimiento de hidrógeno aumentan con el flujo de calor aportado.

Cuando se emplean canales grandes el microrreactor suministra menos calor a los reactivos, siendo la conversión de etanol y el rendimiento de hidrógeno son menores en esos tamaños de canal.

La conversión y el rendimiento de hidrógeno aumentan conforme la temperatura de entrada de los

gases de combustión es mayor

## 14.2 Configuración en contracorriente

### 14.2.1 Transferencia de calor

Es igual al descrito por el caso de isocorriente. Sin embargo el calor no presenta un decrecimiento con  $b$ , presentando un máximo en valores intermedios de canal de microcanal. Es más pronunciada que en el caso isocorriente. El calor, por el contrario, no baja con  $b$ , como en isocorriente, sino que para cada temperatura de entrada de la corriente de gas de combustión, el calor se produce un máximo en un valor intermedio de la anchura del canal.

En el modelo de Anzola para un ancho de microcanal de 200 micras el gas de combustión actúa como refrigerante para una longitud menor a 40 mientras que el que se presenta este trabajo para longitud cercana menor a 70 mm:

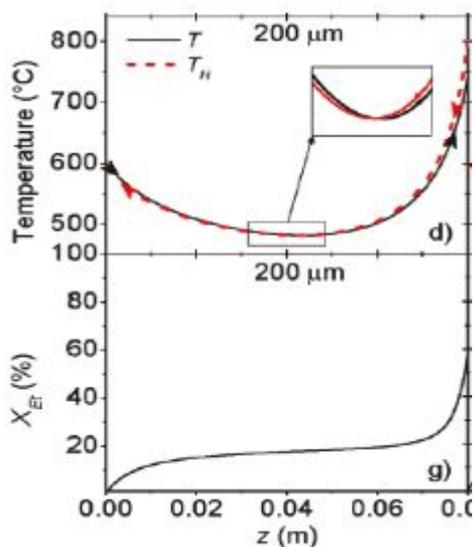


Ilustración 55:  $z < 40$  mm (Anzola, 2011)

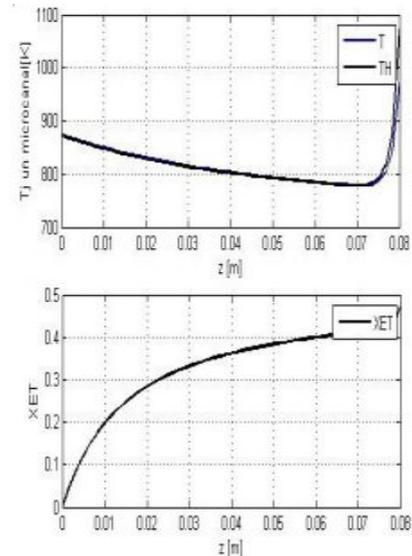


Ilustración 56:  $z < 70$  mm (MATLAB)

Esto provoca que en la simulación de Anzola la conversión sea plana en una longitud intermedia de microrreactor. Sin embargo en el que se expone en este trabajo no actúa de esa manera.

### 14.2.2 Reacción (producción de hidrógeno)

La conversión de etanol tiene una tendencia semejante a la del calor teniendo un máximo en un ancho de microcanal medio. Tanto rendimiento como la selectividad del hidrógeno son menores en contracorriente frente a la configuración en isocorriente.

## 14.3 Velocidad en ambas configuraciones

La velocidad del caso base es constante a lo largo del microcanal de 80 mm, por lo que el tiempo de residencia, tanto de los gases de combustión como de los reactivos, es constante.

$$\tau_{\text{Reactivos}} = \frac{L}{v_{\text{Reactivos}}} = \frac{80}{7407.3} = 0.01 \text{ s}$$

$$\tau_{Gases} = \frac{L}{v_{Gases}} = \frac{80}{12988.5} = 0.00616 \text{ s}$$

## 15 Determinación de la longitud de un microrreactor con datos de laboratorio

Alimentación al reformador

- Caudal de etanol: 0,91 kmol/hr
- Caudal de vapor de agua: 8,19 kmol/hr (está en relación 9:1 molar respecto al etanol) → **La suma de ambos da 9100 mol/h → 203.967 Nm<sup>3</sup>/h**
- Temperatura: 700 °C
- Presión: 2,5 bar

**El s/c correspondiente es de 4.5**

Lado de gases de combustión para dar calor al reformador:

Caudal (kg/hr):

- N<sub>2</sub>: 279,2 → **19.943 kmol/h → 78.44 % (mol/mol)**
- O<sub>2</sub>: 36,1 → **1.128 → 4.436**
- H<sub>2</sub>O: 35,28 → **1.965 → 7.729**
- CO<sub>2</sub>: 105,3 → **2.39 → 9.412**

**La suma total da 25430.2 mol/h → 569.99 Nm<sup>3</sup>/h**

Temperatura entrada: 1250 °C

Ilustración 57: Datos introducidos en MATLAB

Ilustración 58: Datos introducidos en SCILAB

Suponemos igual velocidad de reactivos y gases que en el artículo. Se realiza una extrapolación de las propiedades de los gases ya que tenemos regresiones lineales de los mismos.

Los datos obtenidos (a ojo) son:

### 15.1 Isocorriente-Matlab

#### B=200 MICRAS

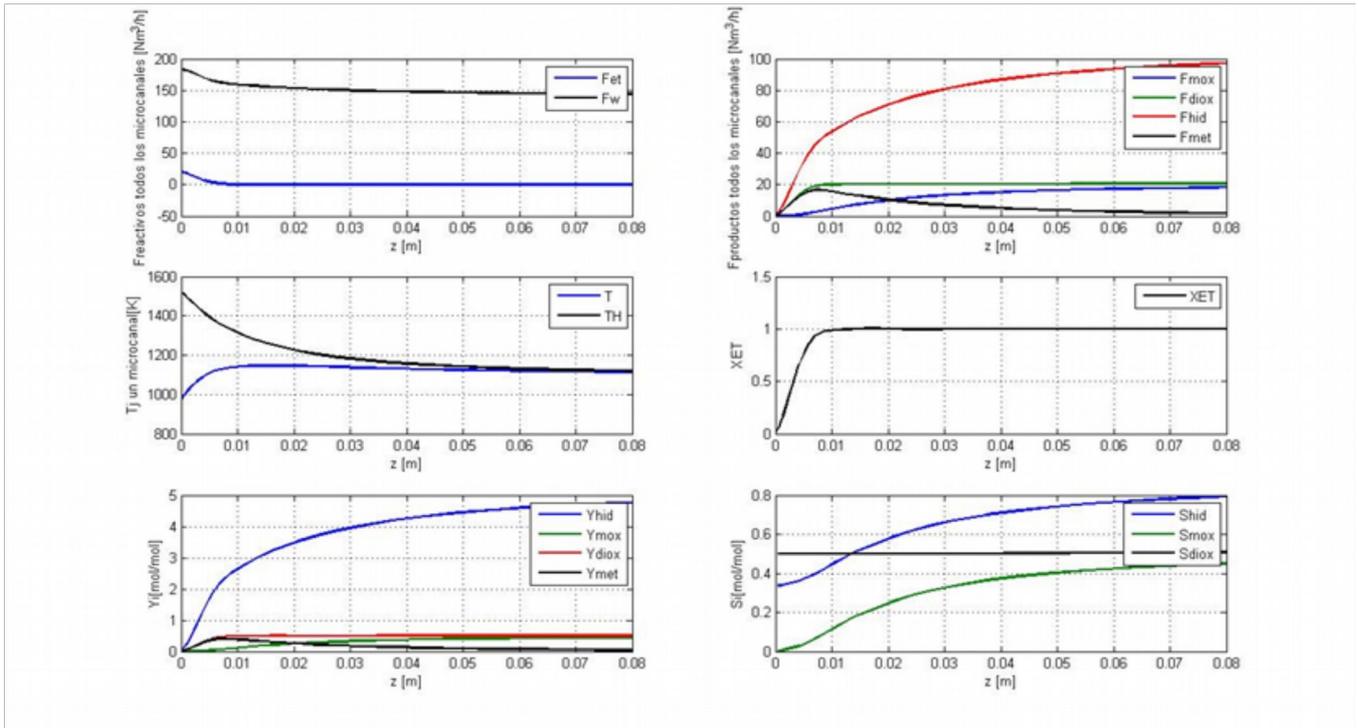


Ilustración 59:  $L=15\text{mm}$

**B=500 MICRAS**

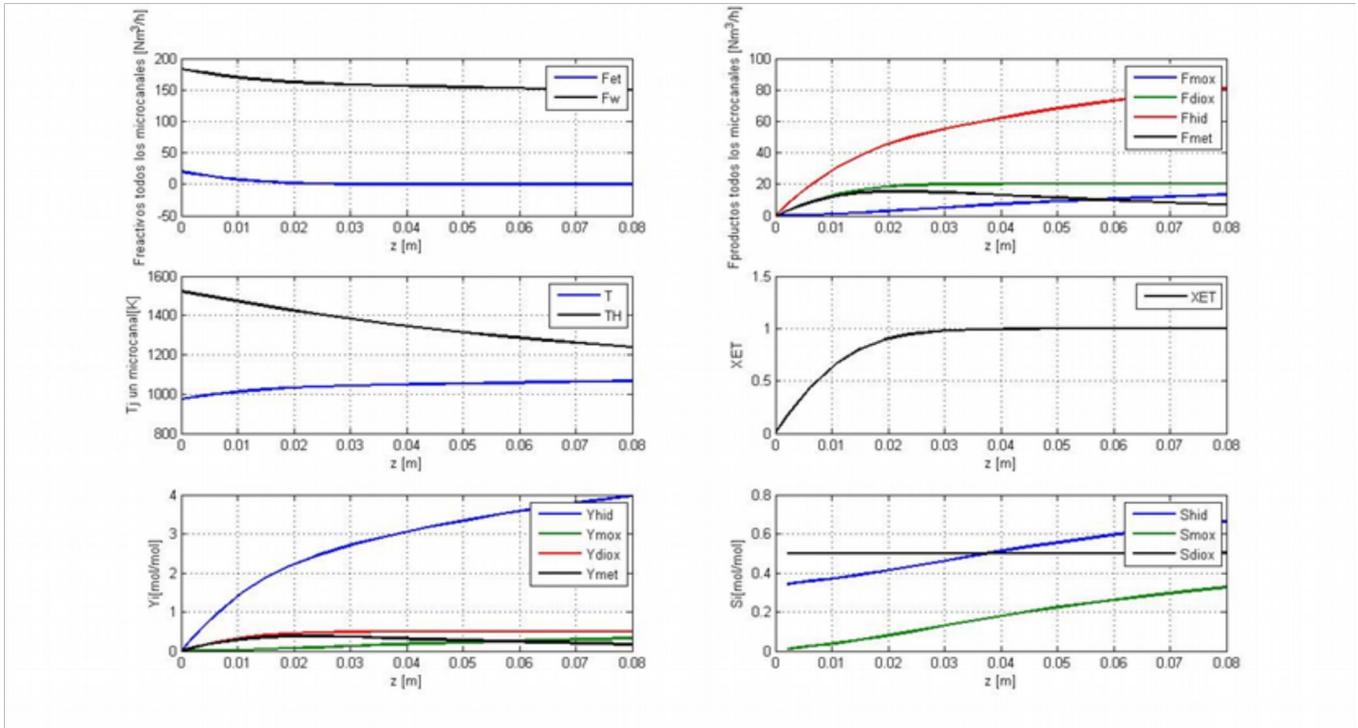


Ilustración 60:  $L=45$  mm

**B=1000 MICRAS**

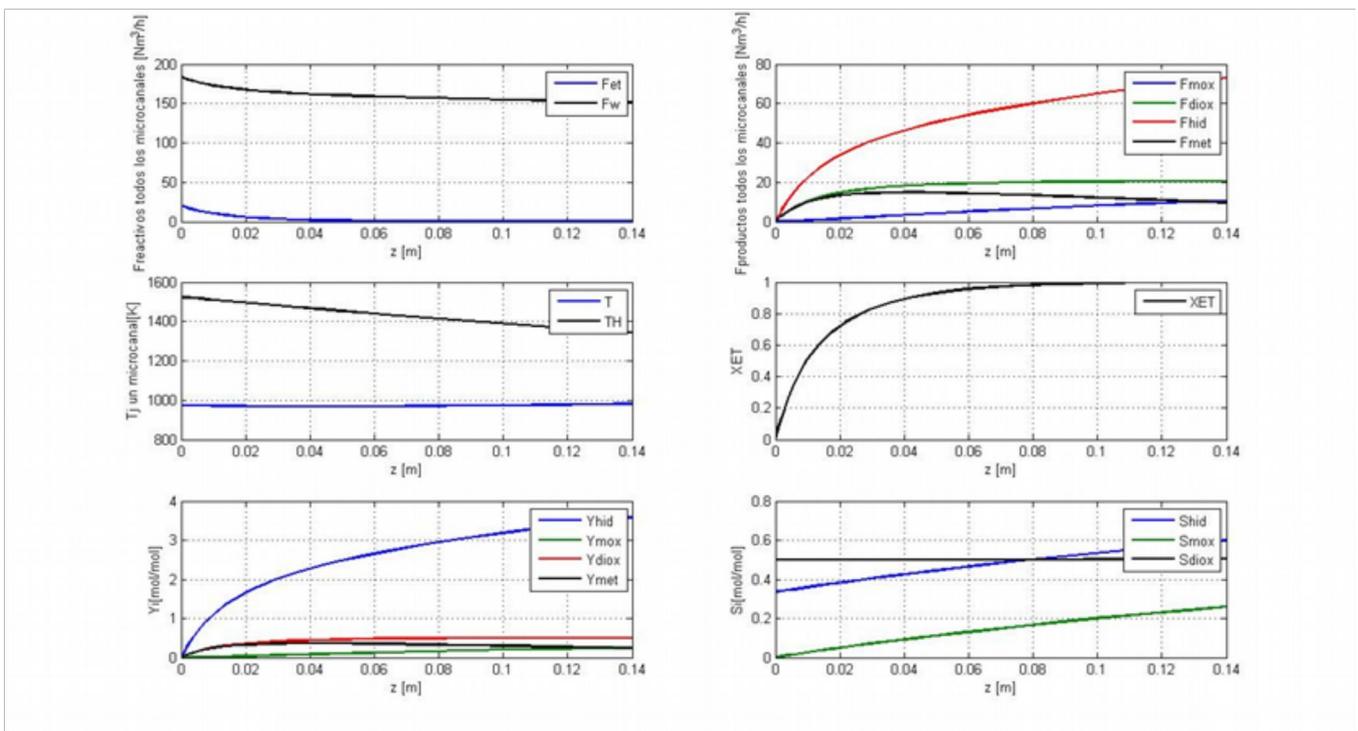


Ilustración 61:  $L=105$  mm

**B=1500 MICRAS**

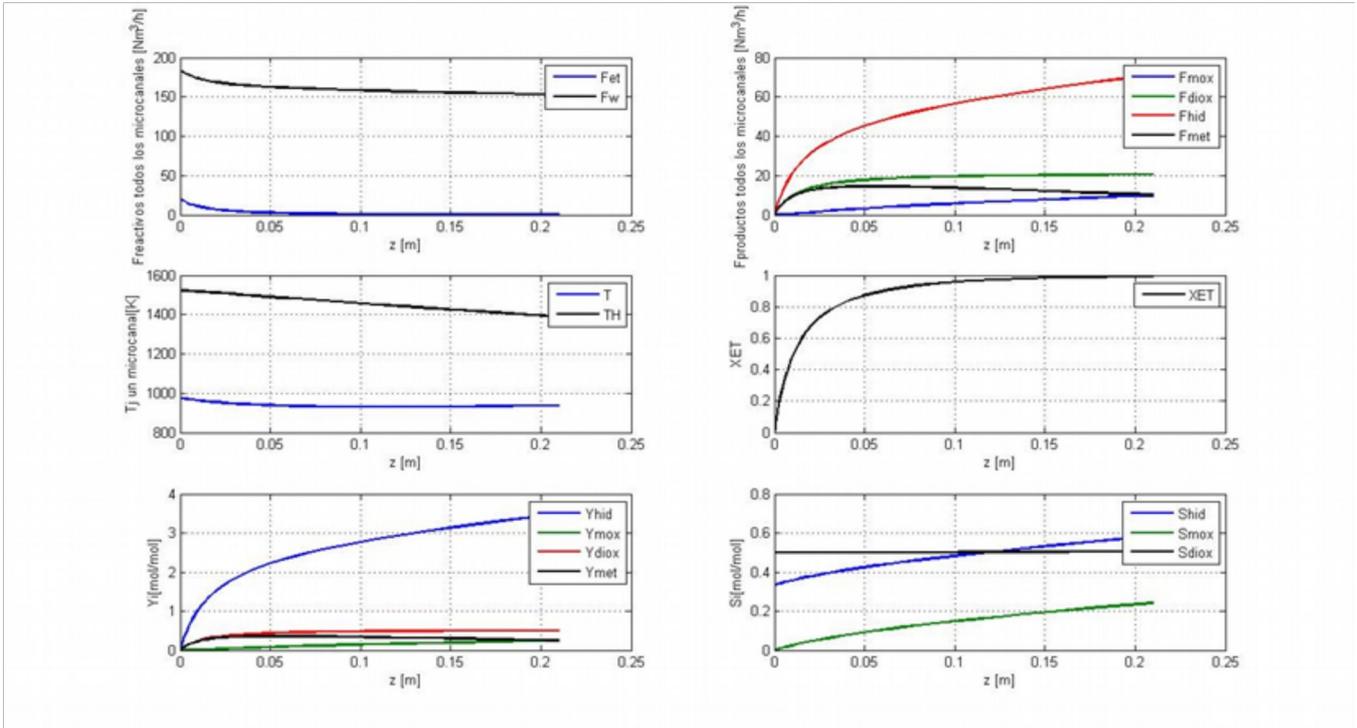


Ilustración 62:  $L=210$  mm

**B=2000 MICRAS**

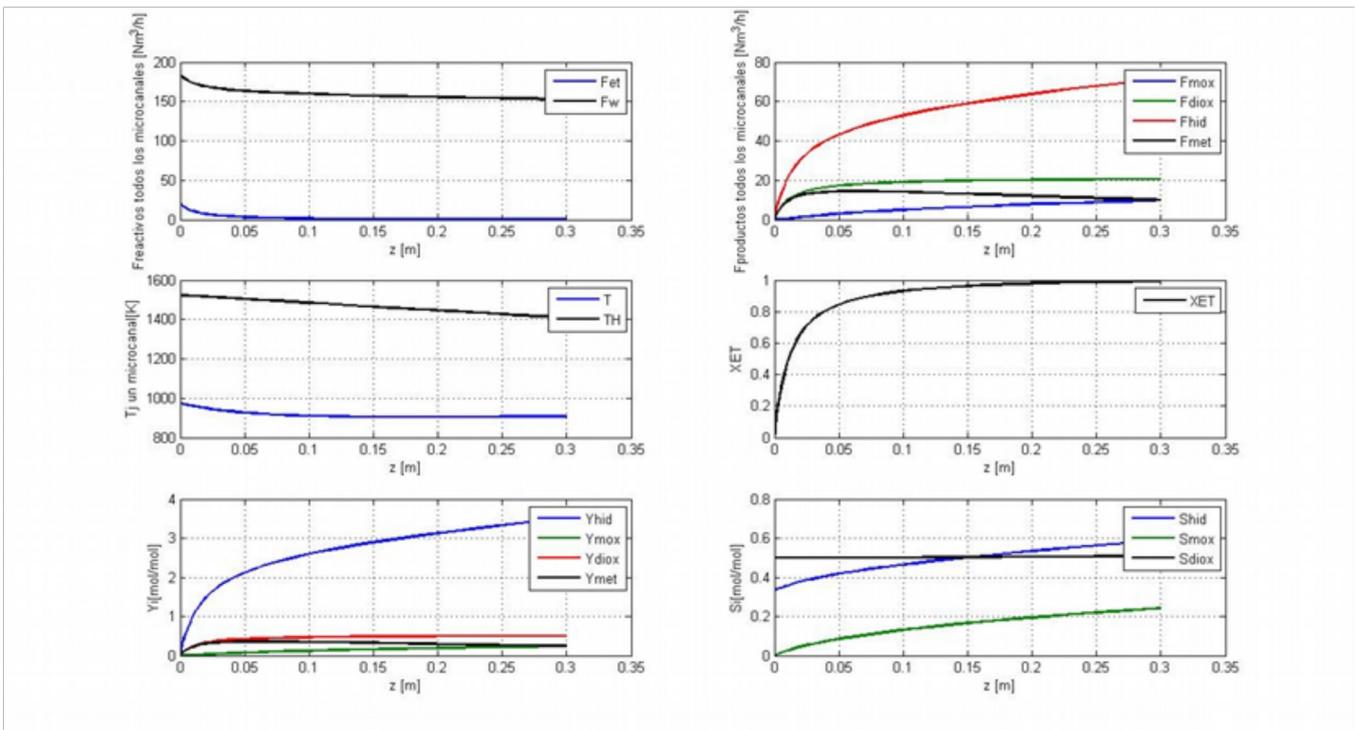


Ilustración 63:  $L=260$  mm

## 15.2 Contracorriente-Matlab

### B: 200 MICRAS

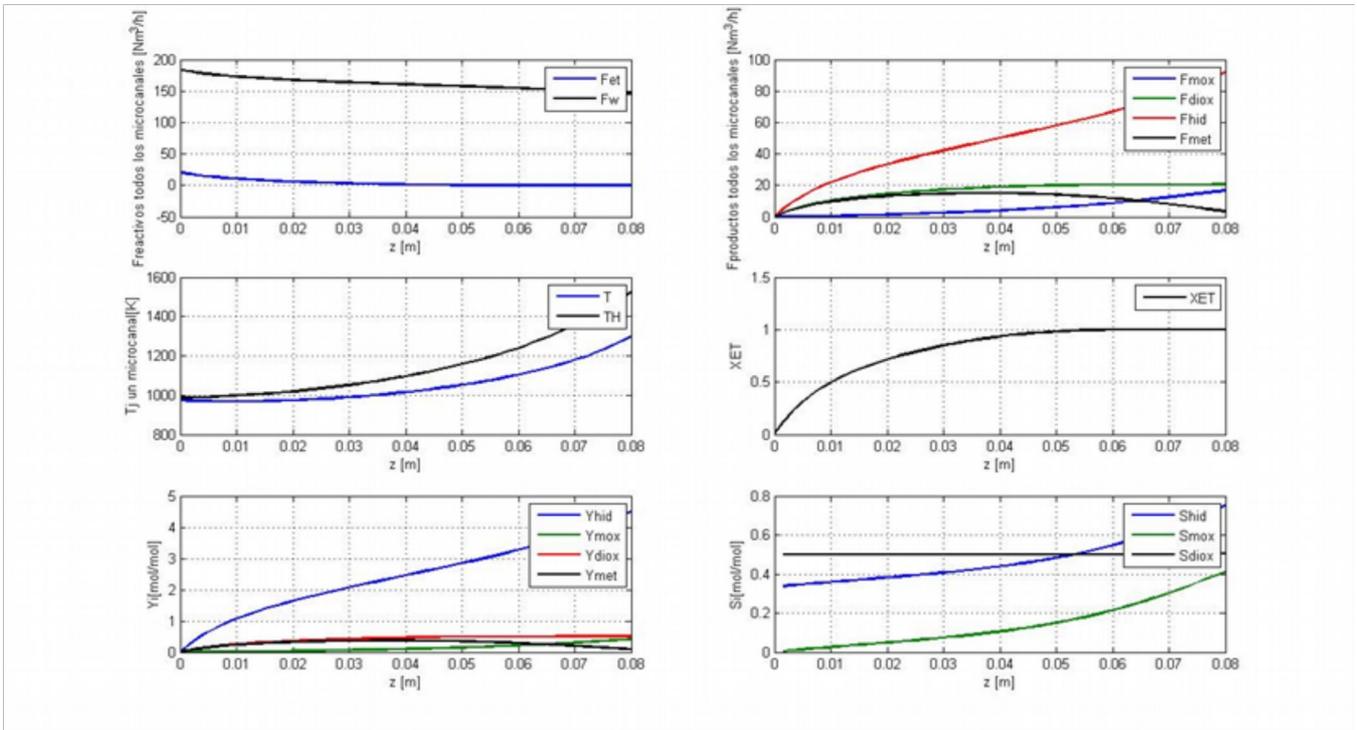


Ilustración 64:  $L=60$  mm

### B=500 MICRAS

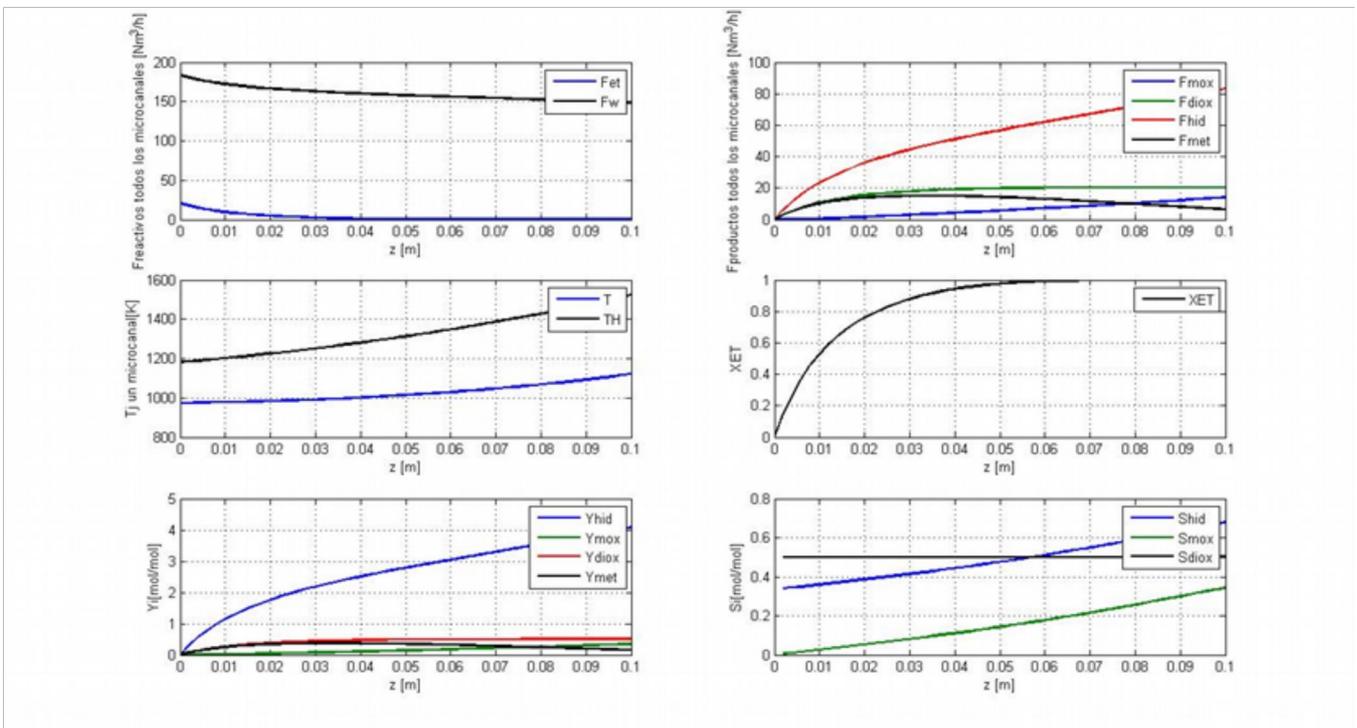


Ilustración 65:  $L=65$  mm

**B=1000 MICRAS**

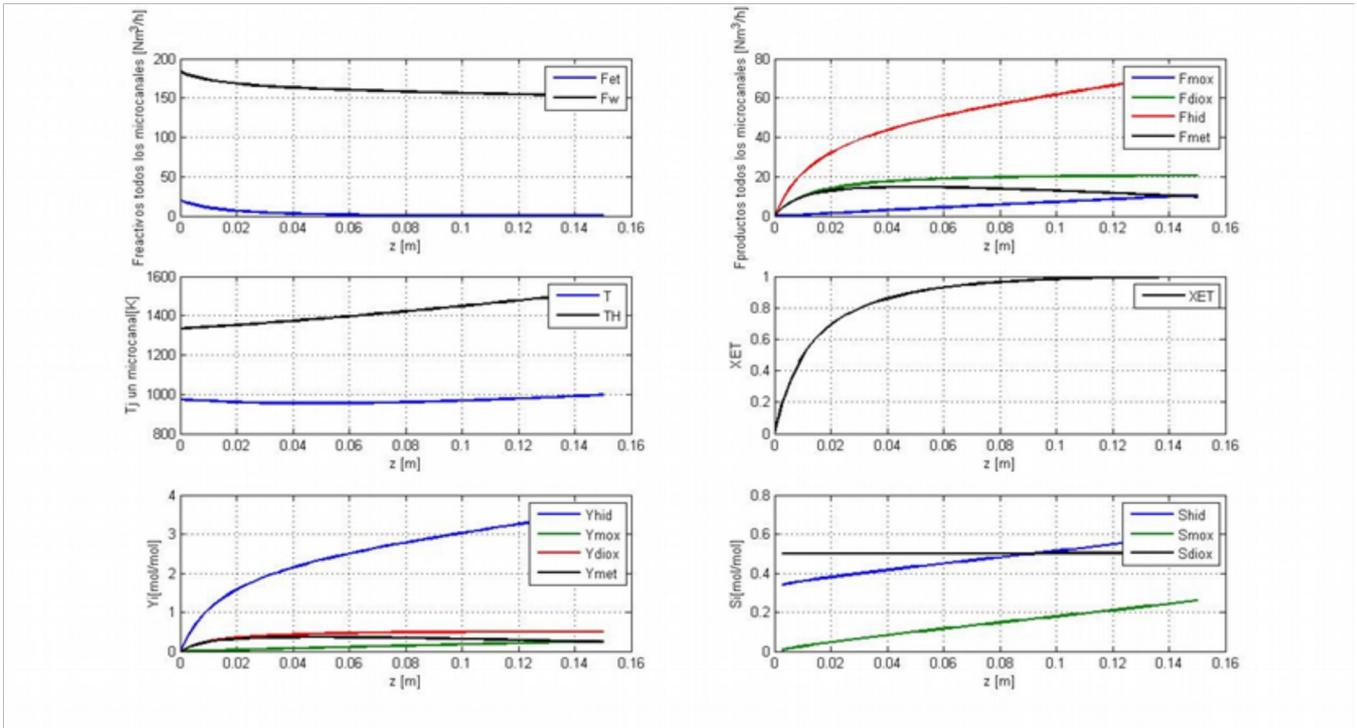


Ilustración 66: L=125mm

**B = 1500 MICRAS**

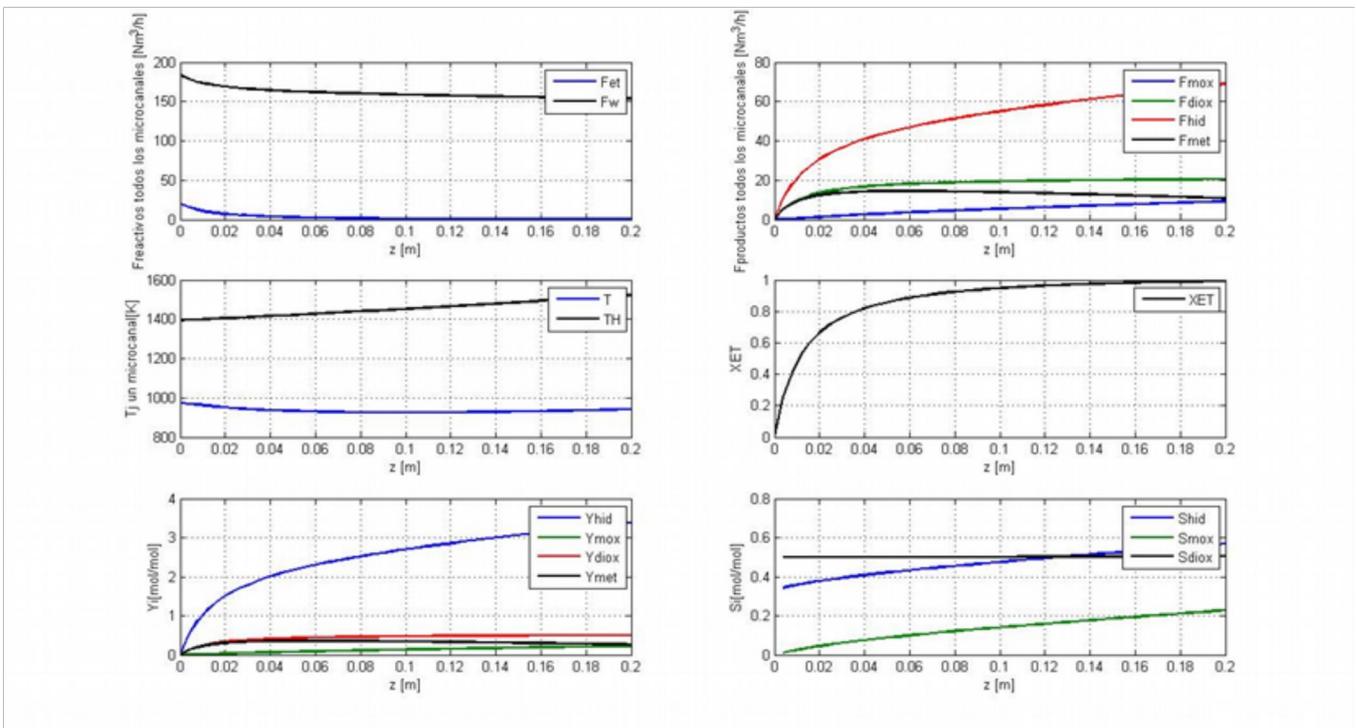


Ilustración 67: L=190 mm

**B=2000 MICRAS**

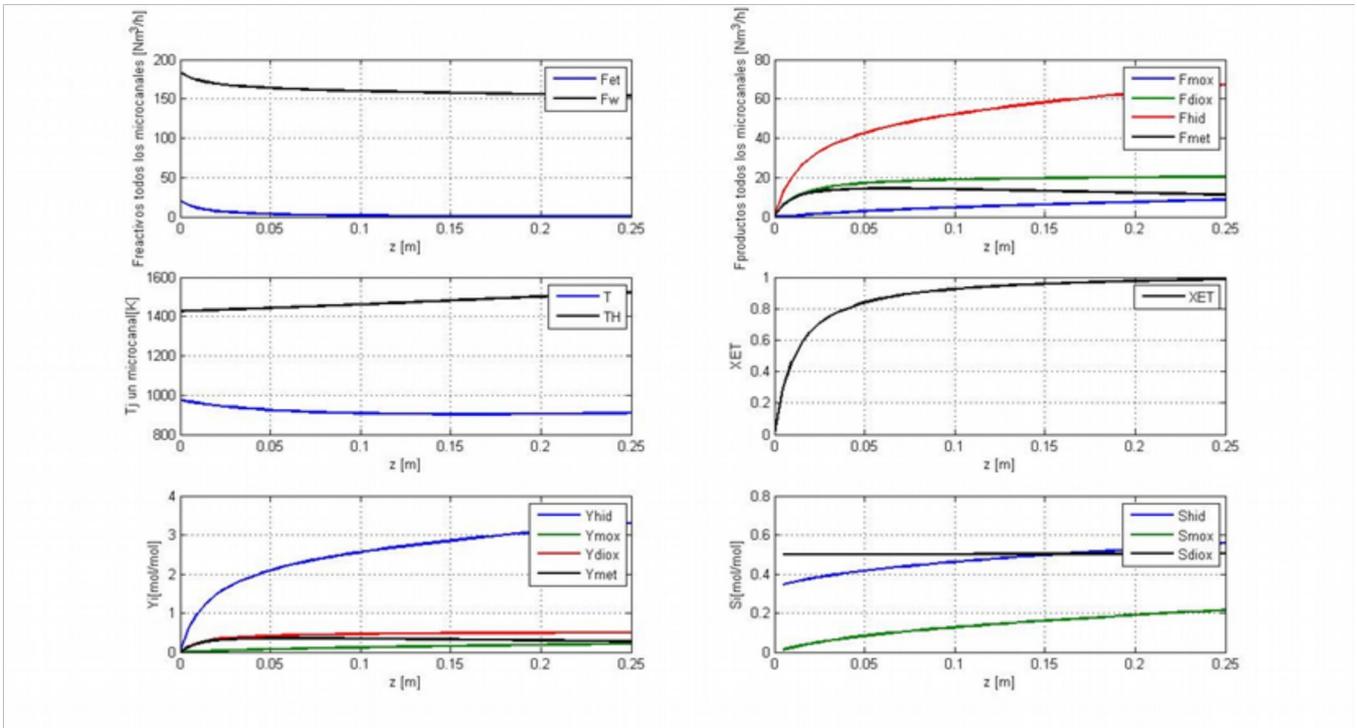


Ilustración 68:  $L=215$  mm

**Longitud microrreactor. MATLAB**

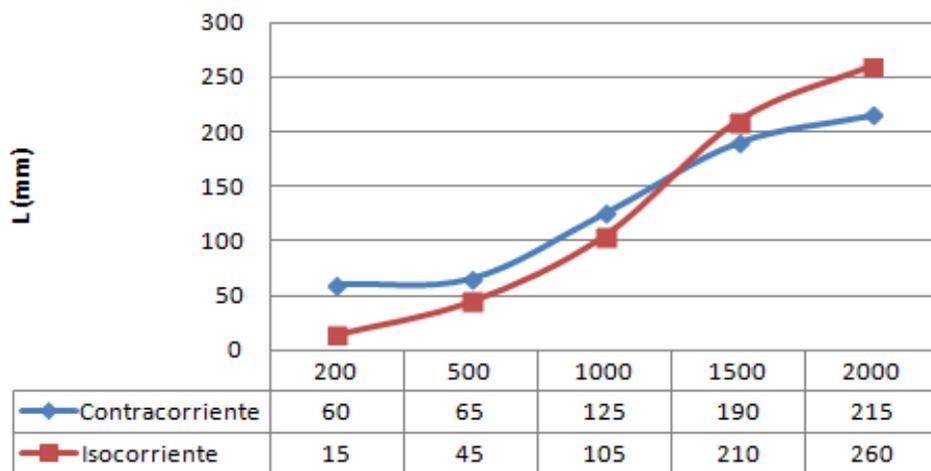


Ilustración 69: Gráfica de resultados

### 15.3 Isocorriente-Scilab

#### B=200 MICRAS

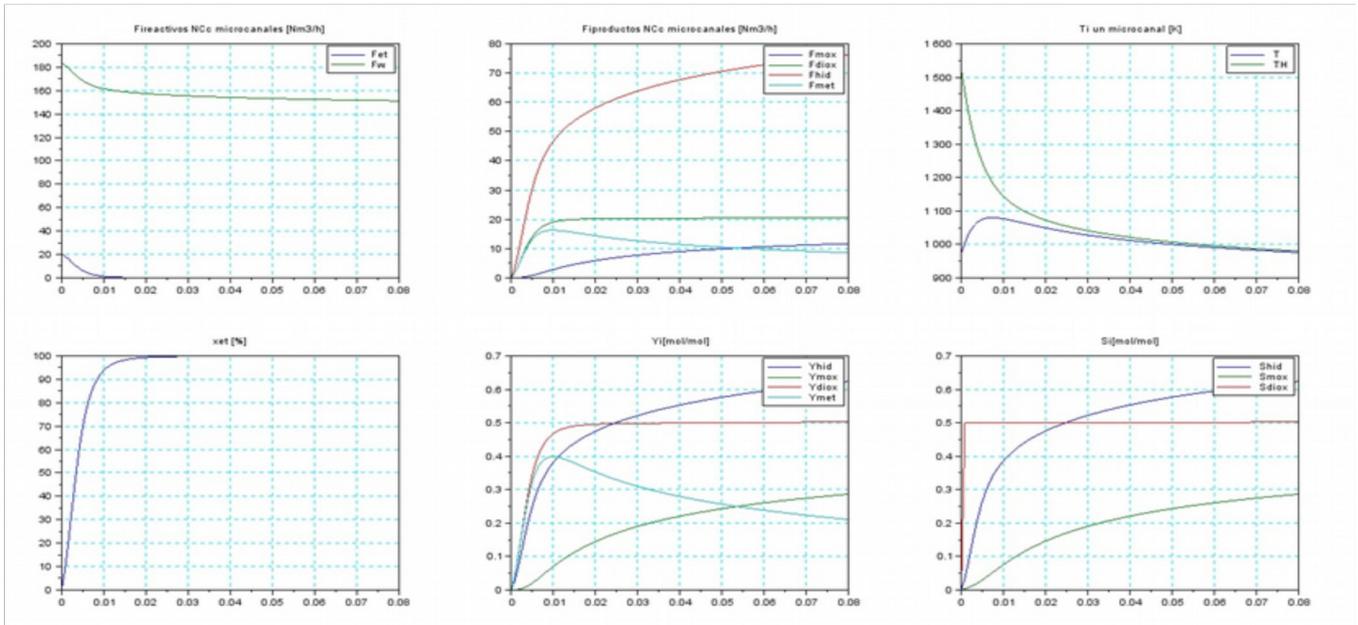


Ilustración 70:  $L=30$ mm

#### B=500 MICRAS

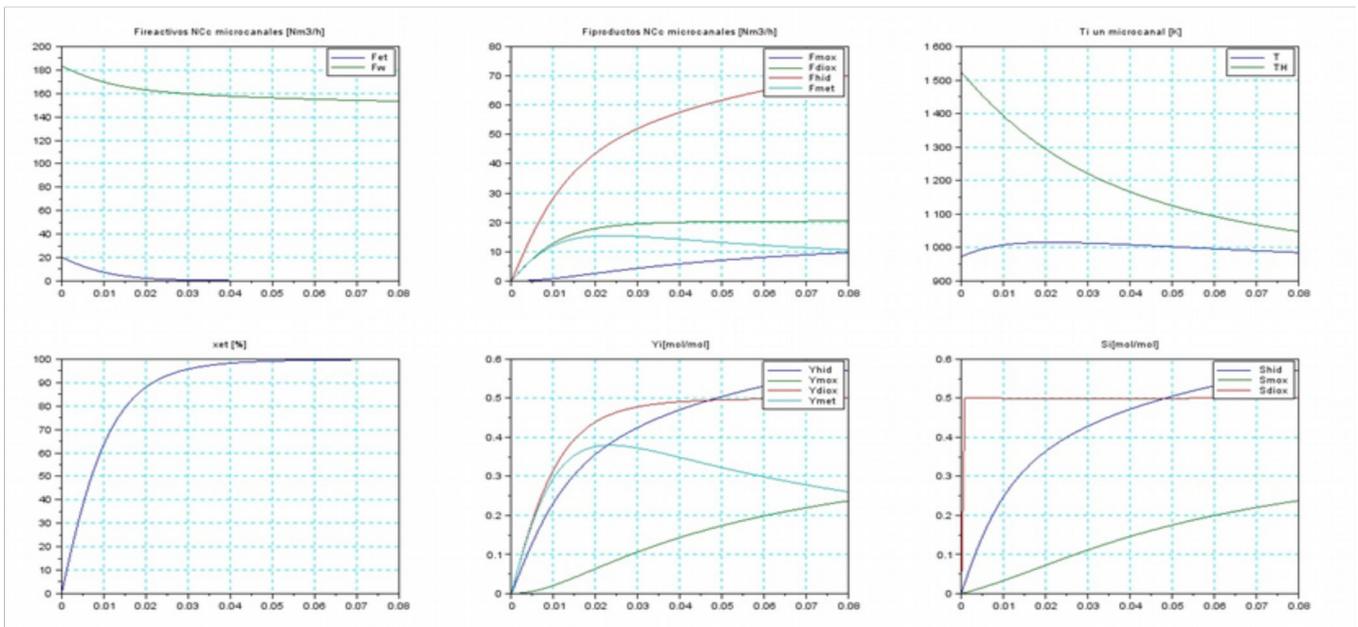


Ilustración 71:  $L=70$  mm

### B=1000 MICRAS

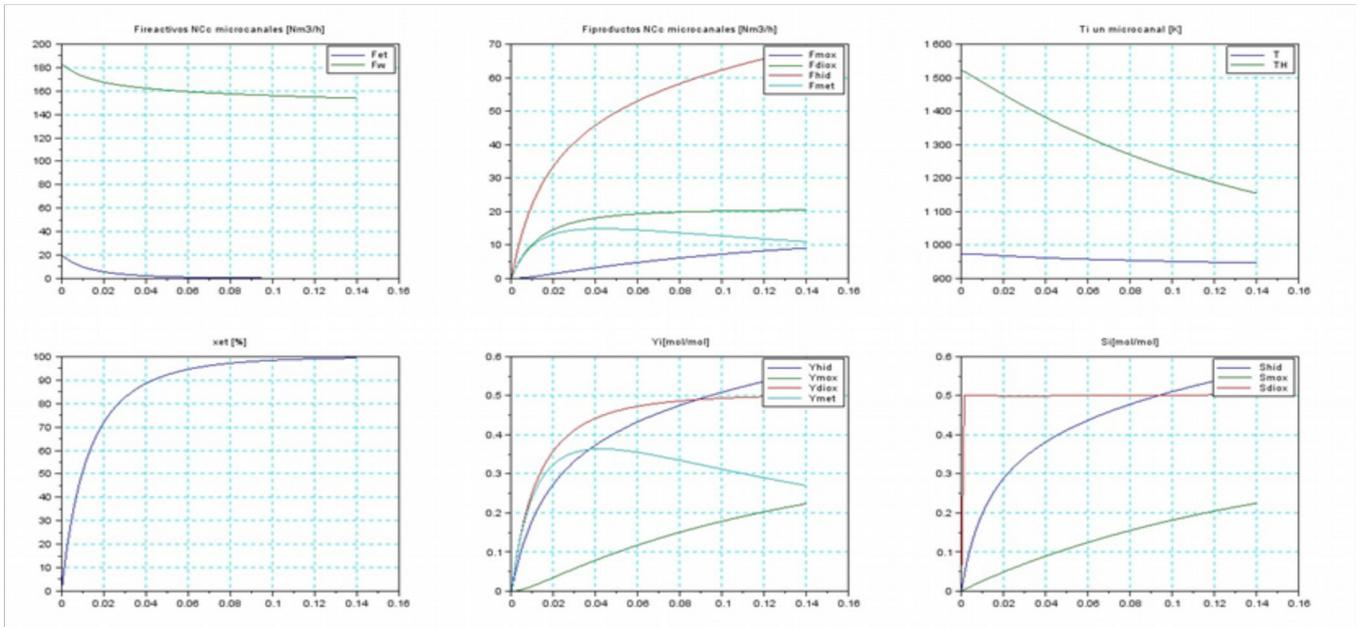


Ilustración 72:  $L=140$  mm

### B=1500 MICRAS

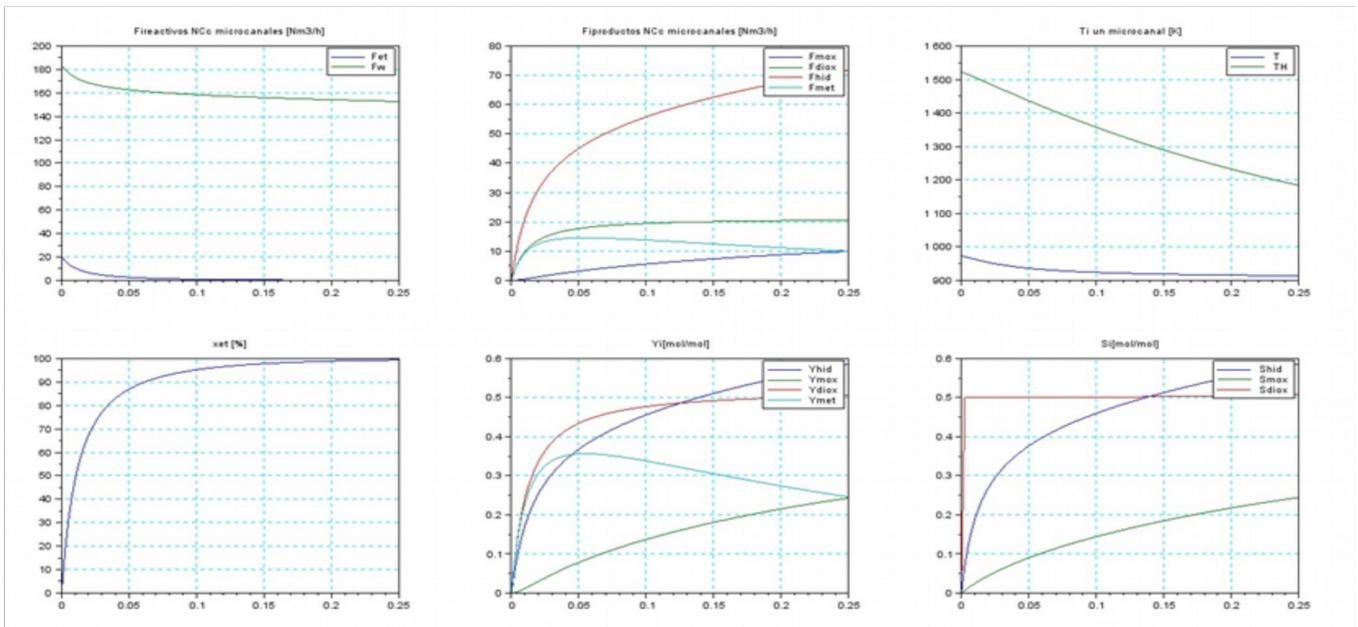


Ilustración 73:  $L=250$  mm

**B=2000 MICRAS**

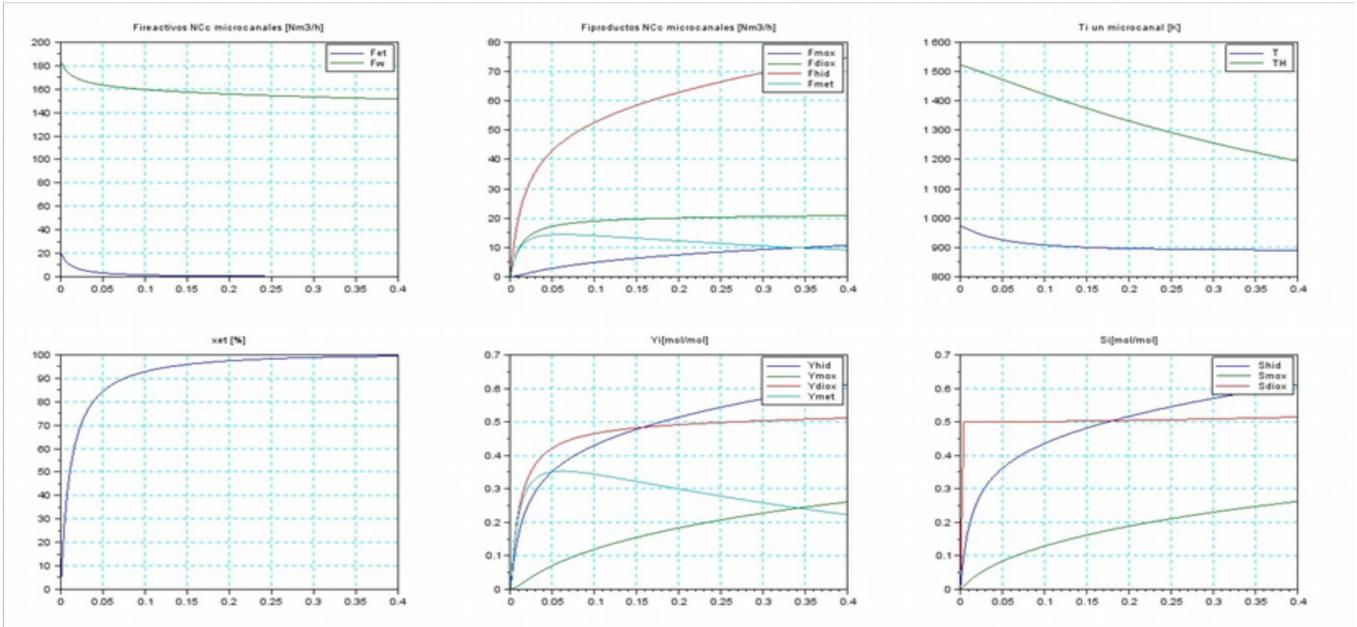


Ilustración 74:  $L=375$  mm

**15.4 Isocorrente-Gnu Octave**

**B=200 MICRAS**

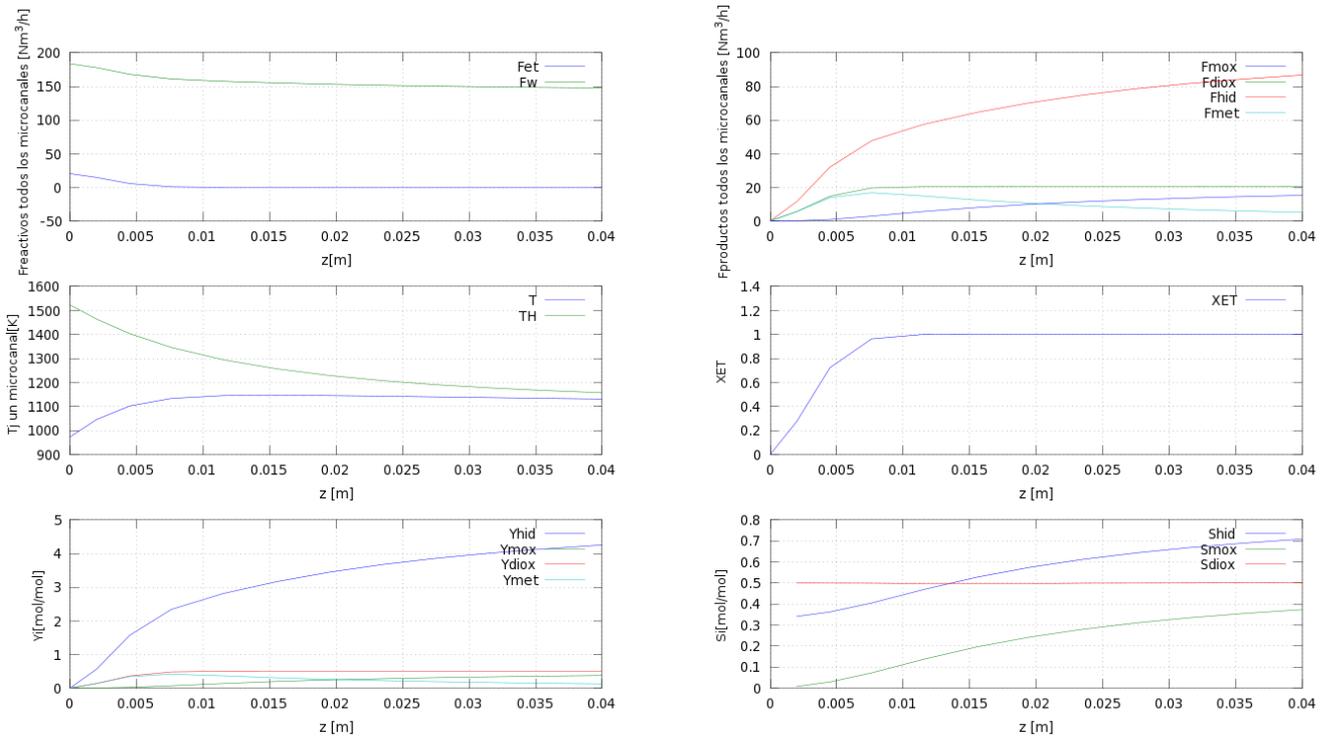


Ilustración 75:  $L=15$  mm

**b=500 MICRAS**

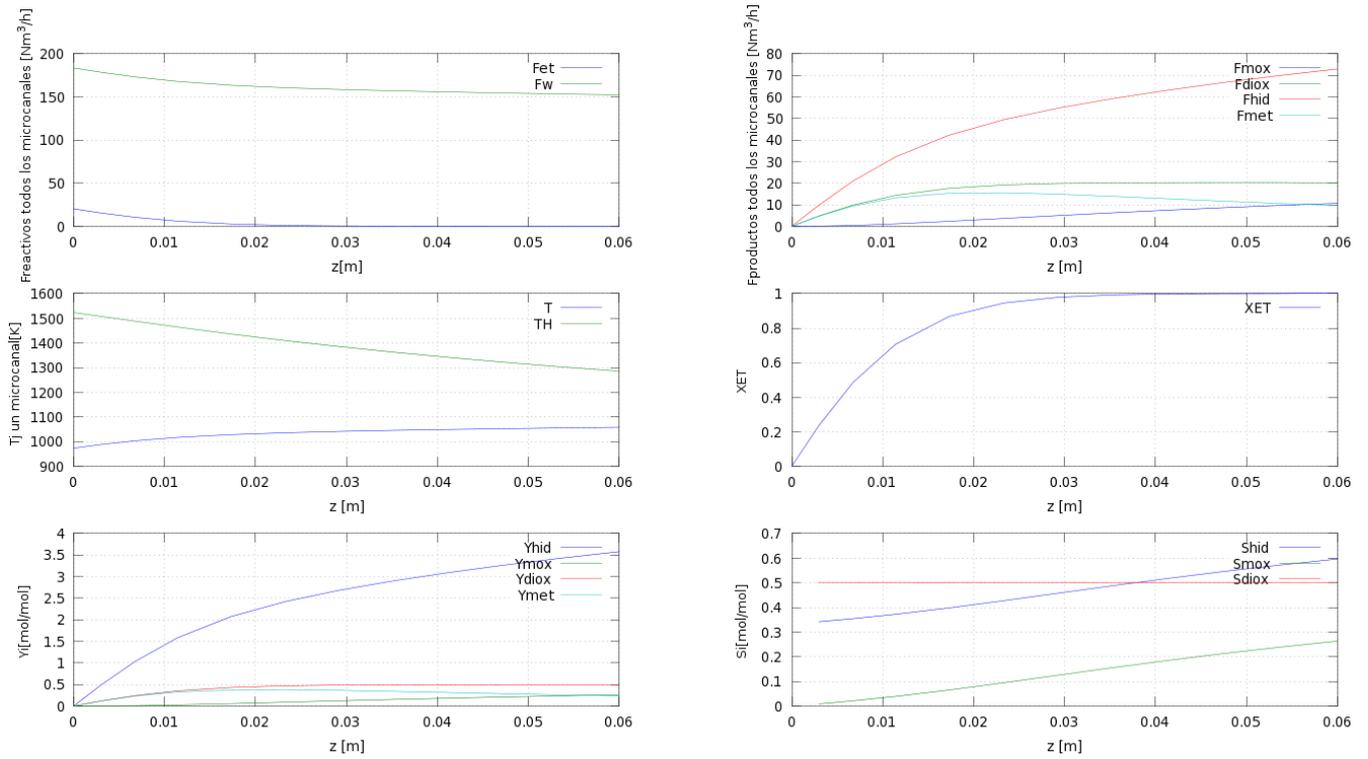


Ilustración 76:  $L=40$  mm

**B=1000 MICRAS**

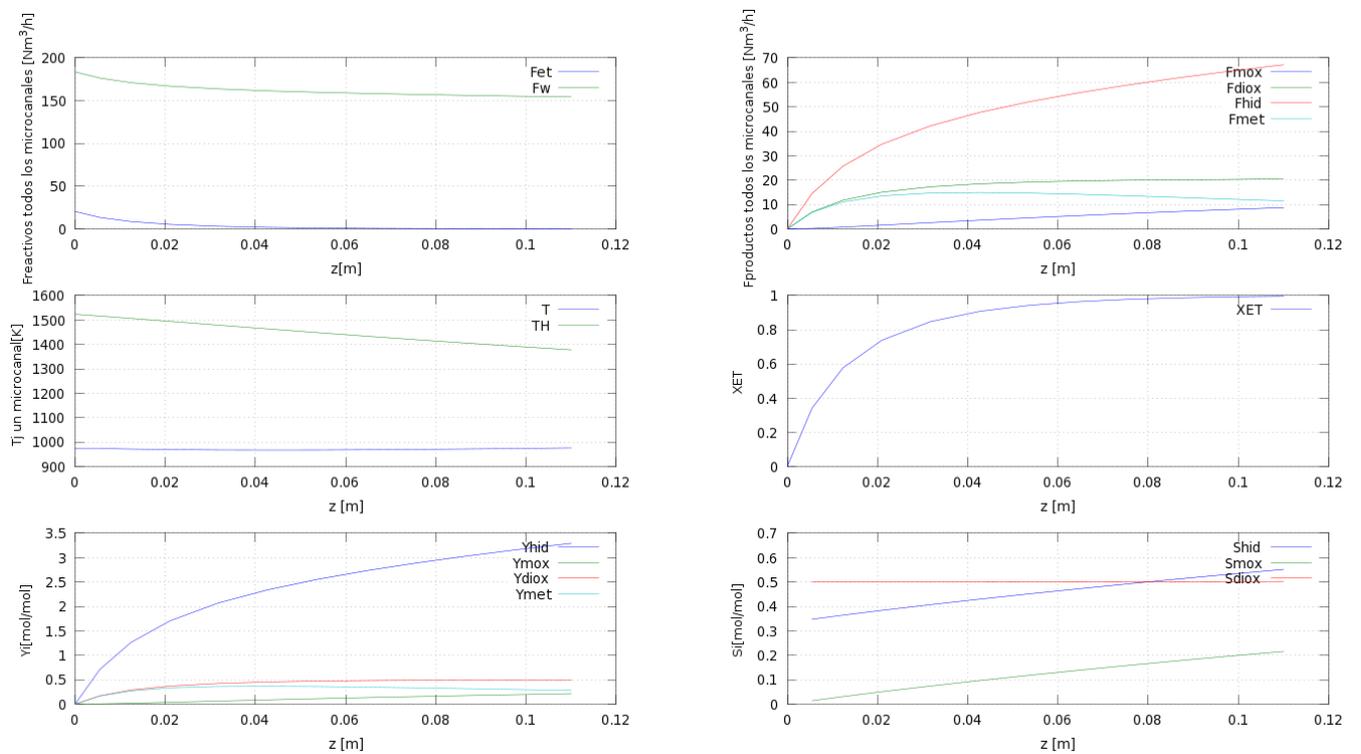


Ilustración 77:  $b=115$  mm

**B=1500 MICRAS**

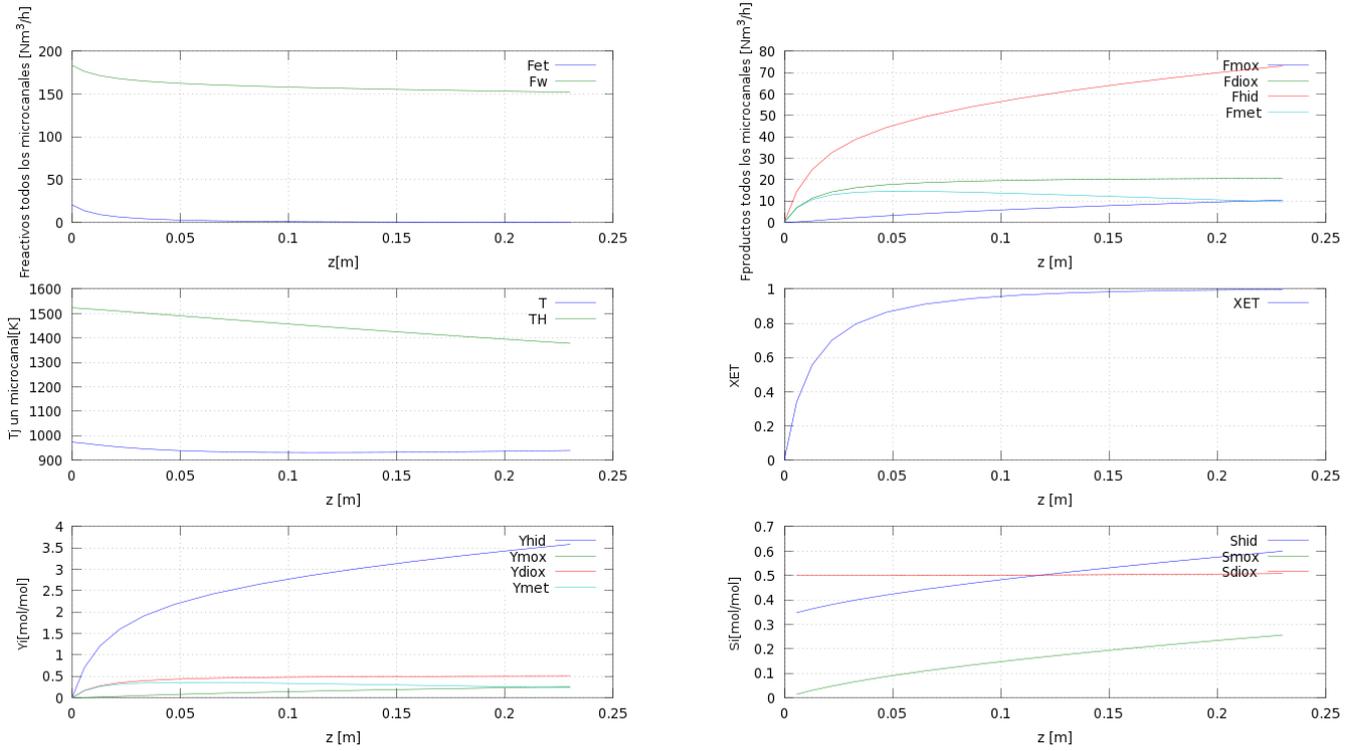


Ilustración 78: L=213 mm

**B= 2000 MICRAS**

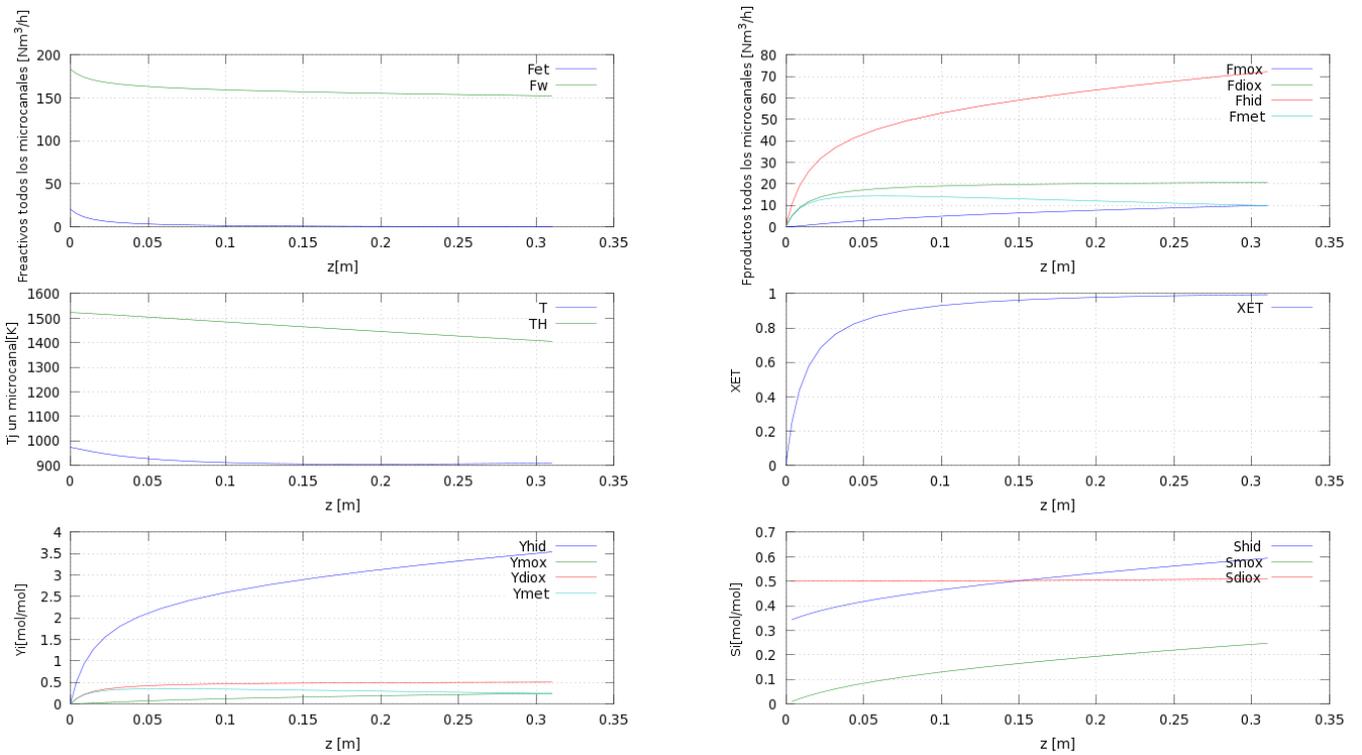
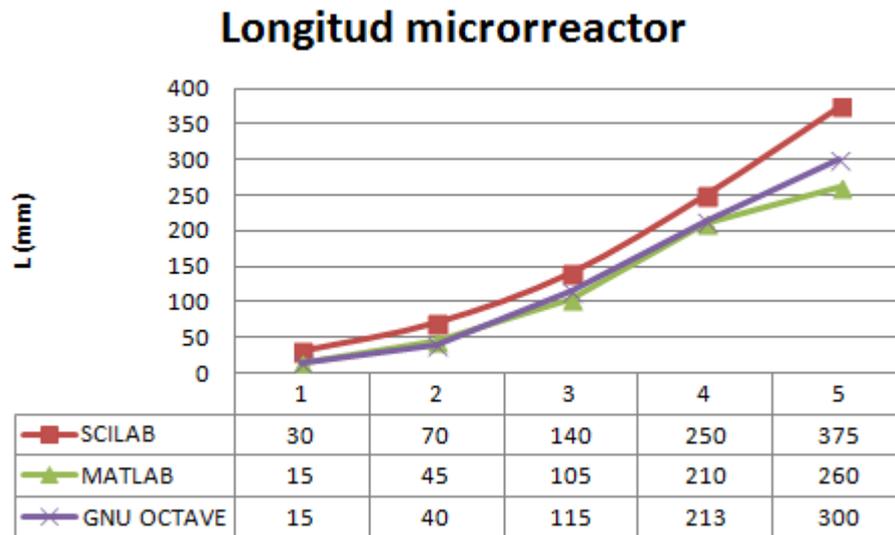


Ilustración 79: L=300 mm



*Ilustración 80: Comparación de los resultados en isocorriente entre MATLAB, SCILAB y GNU OCTAVE*

Se observa de las dos gráficas anteriores que las longitudes tanto en la configuración isocorriente y como en la contracorriente son ascendentes conforme aumenta el tamaño de ancho de microcanal. Al principio es algo mayor el valor del contracorriente, pero a la altura de un ancho de 1300 micras de microcanal se cortan. A partir de este punto las longitudes de la configuración en isocorriente superan a la de contracorriente. Por otra parte los resultados en al configuración en isocorriente con Scilab son superiores que con Matlab. Esto es debido a posibles diferencias en las funciones ode (Scilab) y ode23s (Matlab), ya que el código introducido es el mismo (a parte de la diferencia en el lenguaje de programación). Los resultados de MATLAB y GNU OCTAVE son practicamente semejante hasta un ancho de microcanal de 2000 micras, a partir del cual, los resultados de GNU OCTAVE son mayores.

## 16 Anexo I. Gráficas obtenidas de MATLAB

Cudales totales en los microcanales ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ ). Las temperaturas están en K. Se han realizado 30 tandas de gráficas (180 subgráficas en total) para realizar este Trabajo, pero se muestran sólo para temperaturas de los gases de combustión de Los casos (TH, b) de (800, 200), (900,1000) y (1000,2000).

### 16.1 $T=600$ °C. Configuración en isocorriente

#### 16.1.1 TH=800°C, b=200 micras

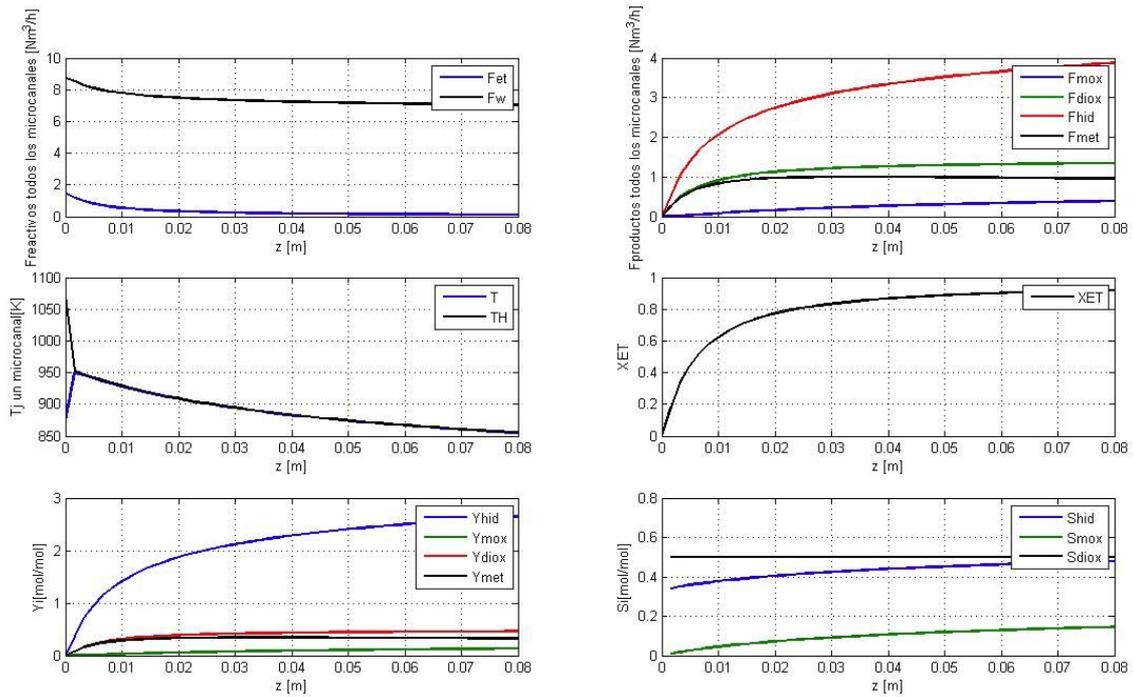


Ilustración 81: (800,200)

### 16.1.2 TH=900°C, b=1000 micras

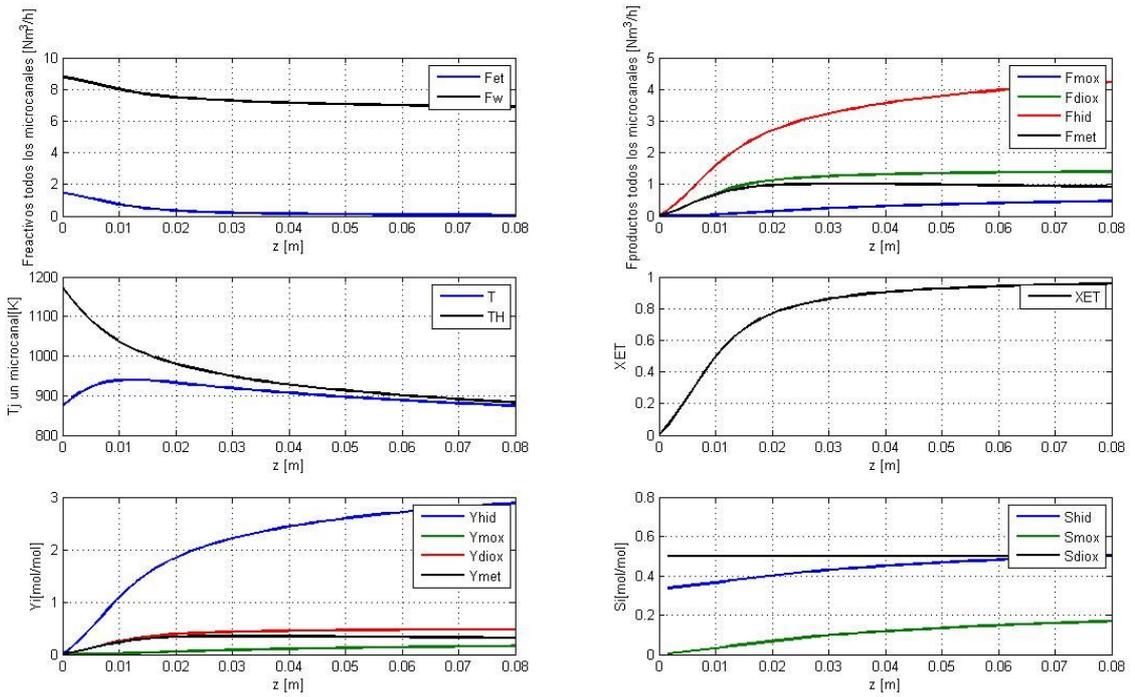


Ilustración 82: (900,1000)

### 16.1.3 TH=1000°C, b=2000 micras

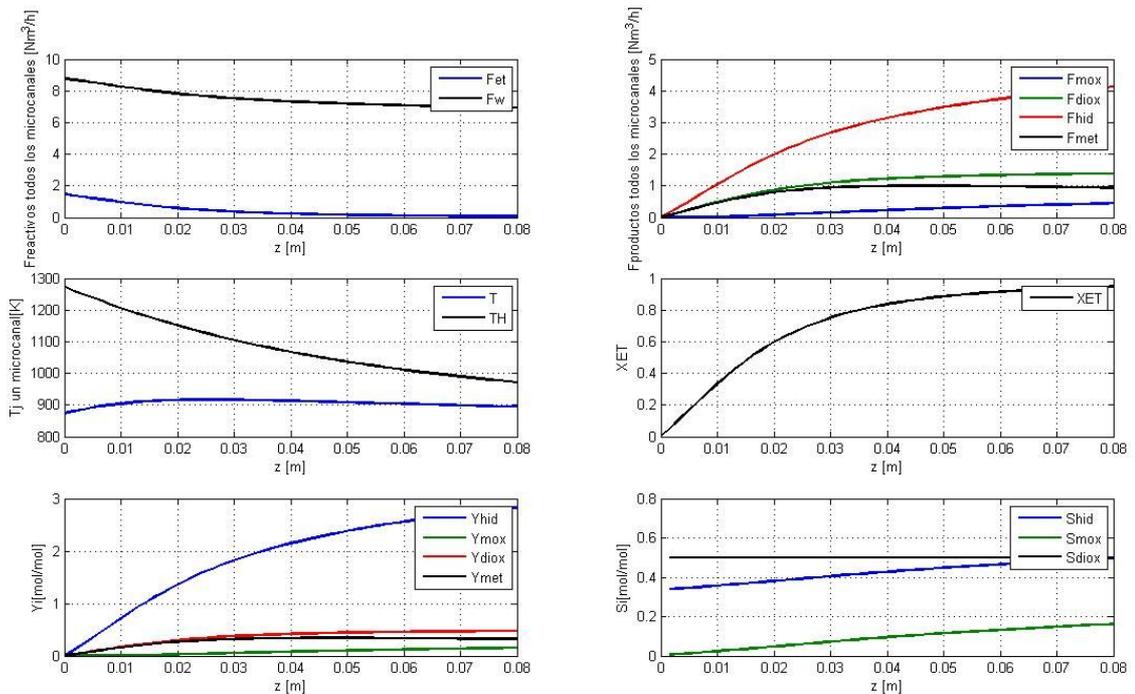


Ilustración 83: (1000,2000)

## 16.2 $T=600^{\circ}\text{C}$ . Configuración en contracorriente

### 16.2.1 $TH=800^{\circ}\text{C}$ , $b=200$ micras

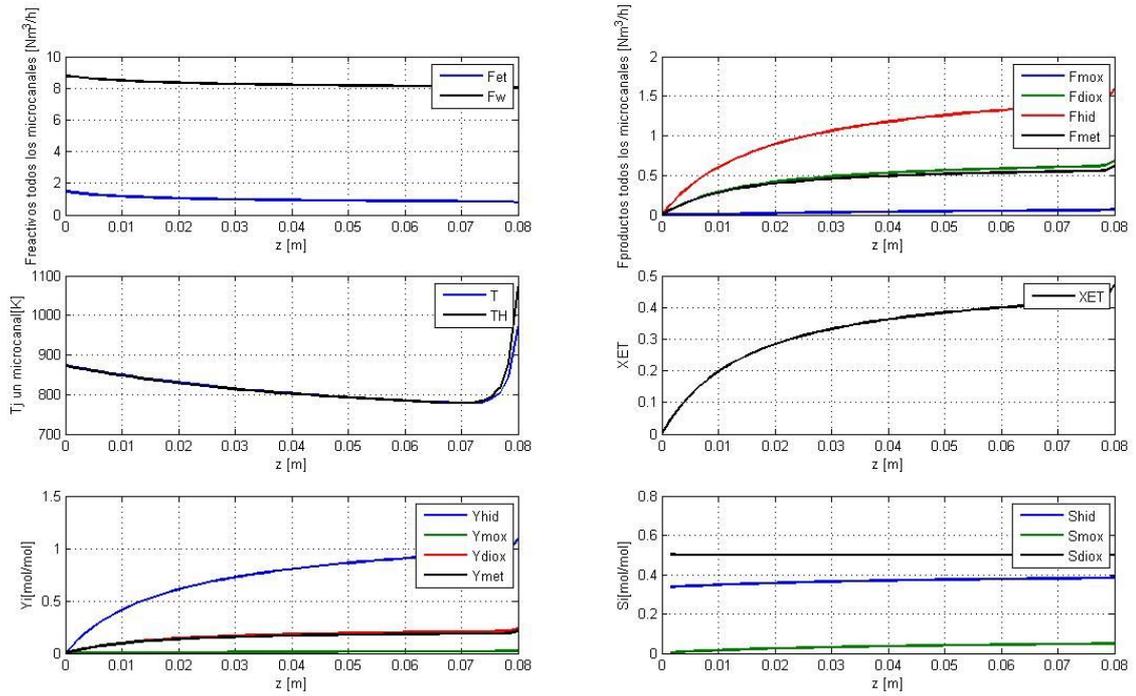


Ilustración 84: (800,200)

### 16.2.2 $TH=900^{\circ}\text{C}$ , $b=1000$ micras

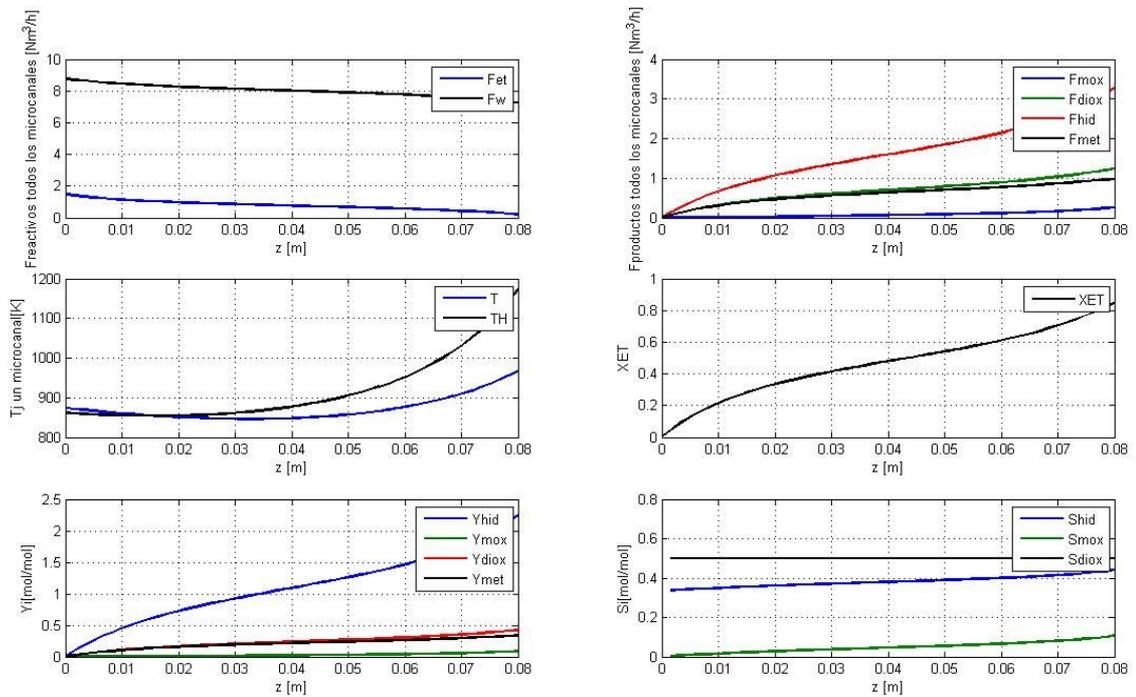


Ilustración 85: (900,1000)

### 16.2.3 TH=1000°C, b=2000 micras

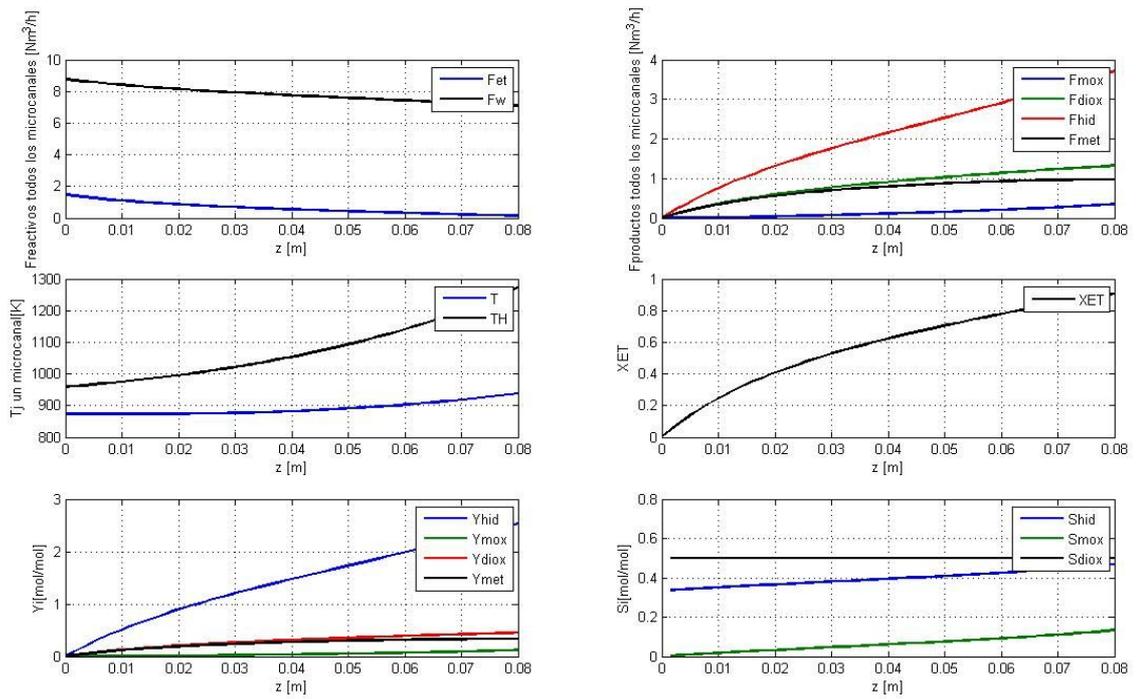


Ilustración 86: (1000,2000)

## 17 Anexo II. Gráficas obtenidas en SCILAB

Las gráficas obtenidas en SCILAB son prácticamente semejantes a las obtenidas en MATLAB, por ello se mostrarán unas cuantas. La temperatura de reactivos está fijada en 600 °C.

### 17.1.1 Configuración Isocorriente

#### 17.1.2 TH=800°C, b=200 micras

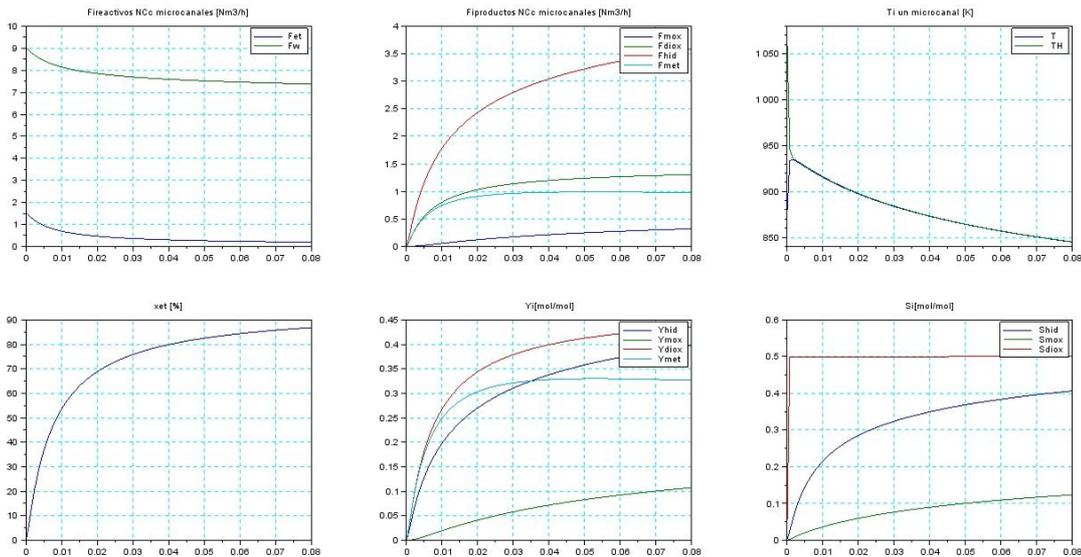


Ilustración 87: 200 micras

#### 17.1.3 TH=900°C, b=1000 micras

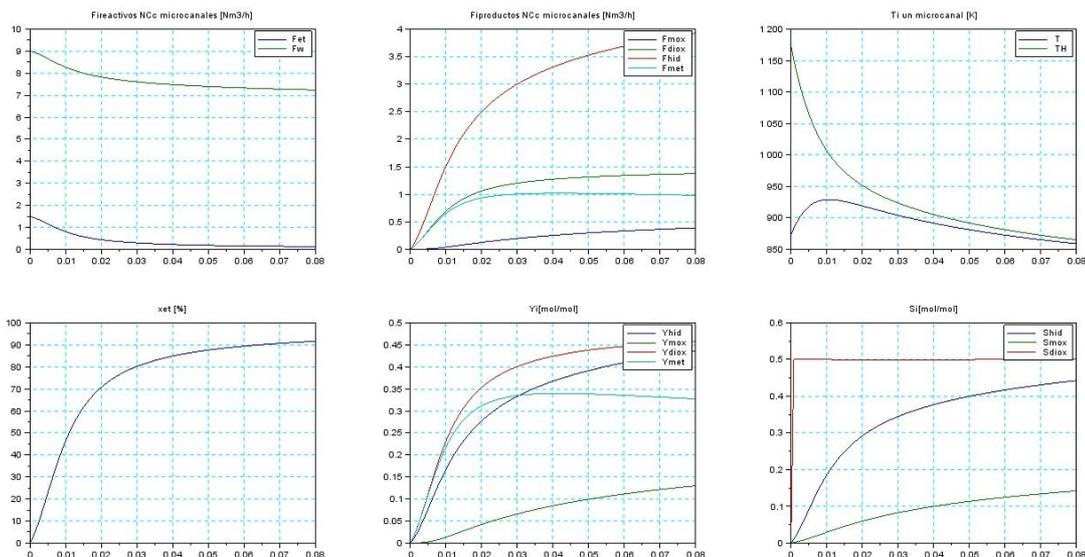


Ilustración 88: 1000 micras

### 17.1.4 TH=1000 °C, b=2000 micras

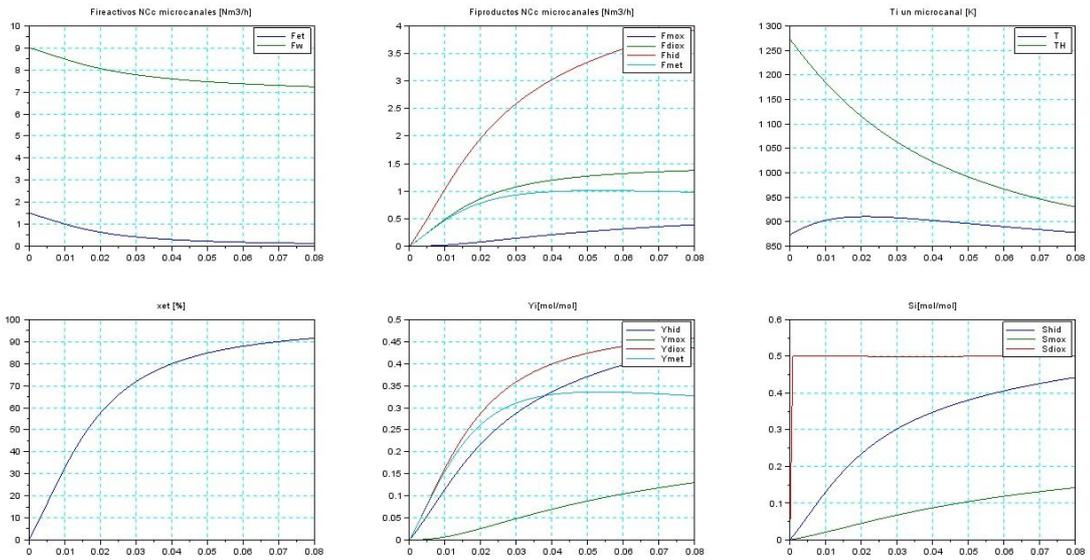


Ilustración 89: 2000 micras

### 18 Anexo III. Gráficas obtenidas en GNU OCTAVE.

La temperatura de reactivos está fijada en 600 °C.

#### 18.1.1 Configuración Isocorriente

#### 18.1.2 TH=800°C, b=200 micras

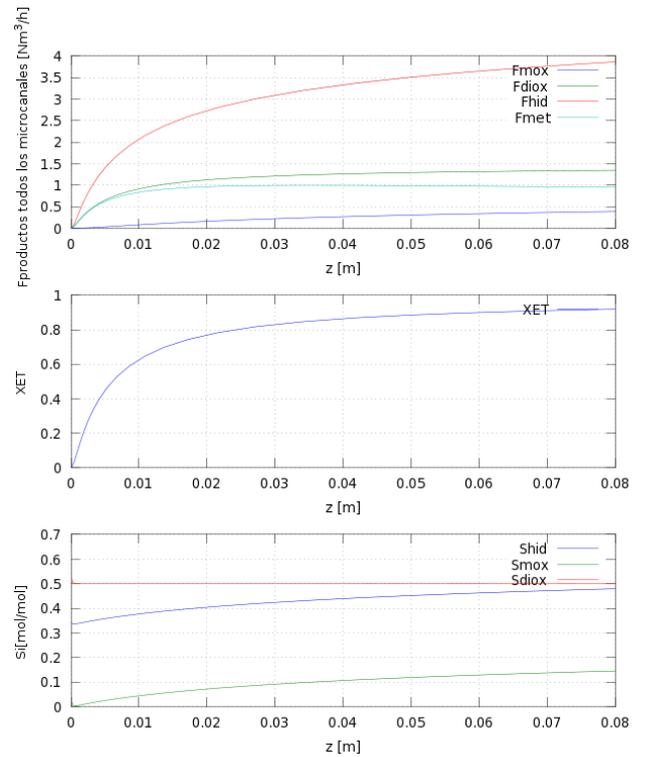
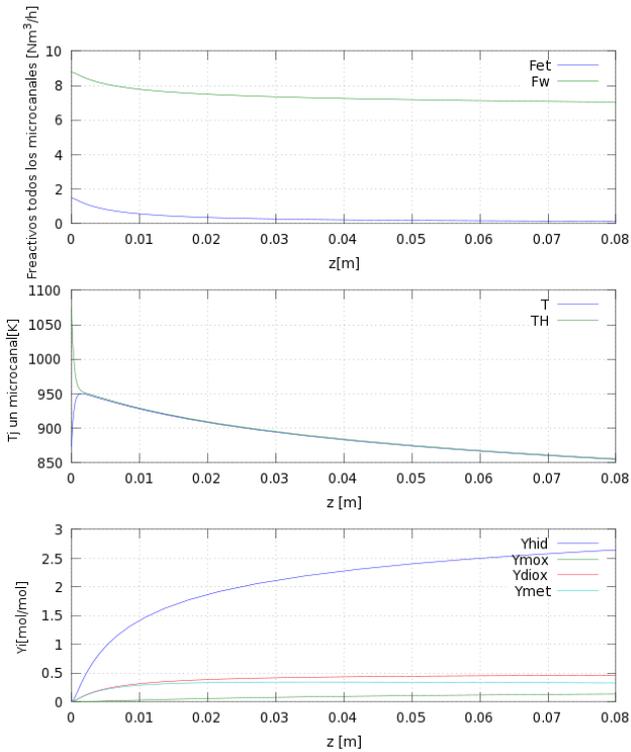


Ilustración 90: 200 micras

### 18.1.3 TH=900°C, b=1000 micras

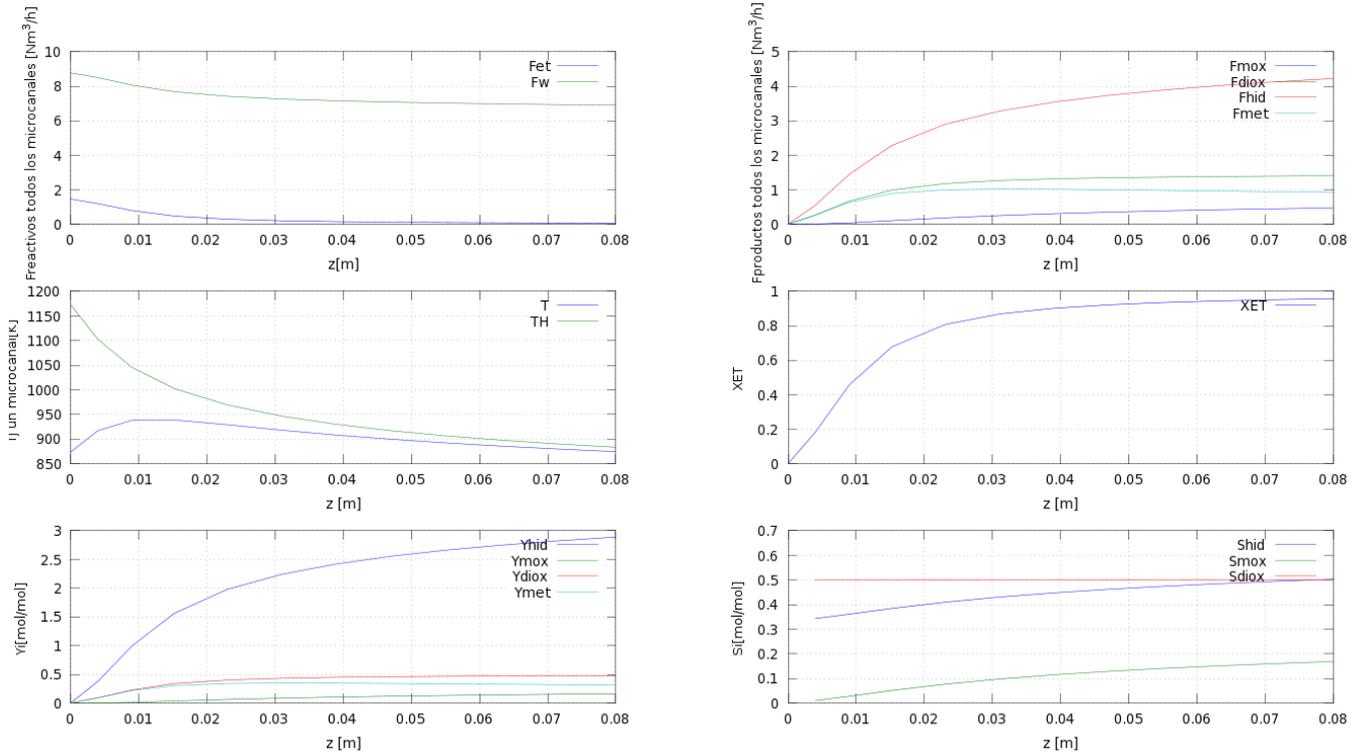


Ilustración 91: 1000 micras

### 18.1.4 TH=1000°C, b=2000 micras

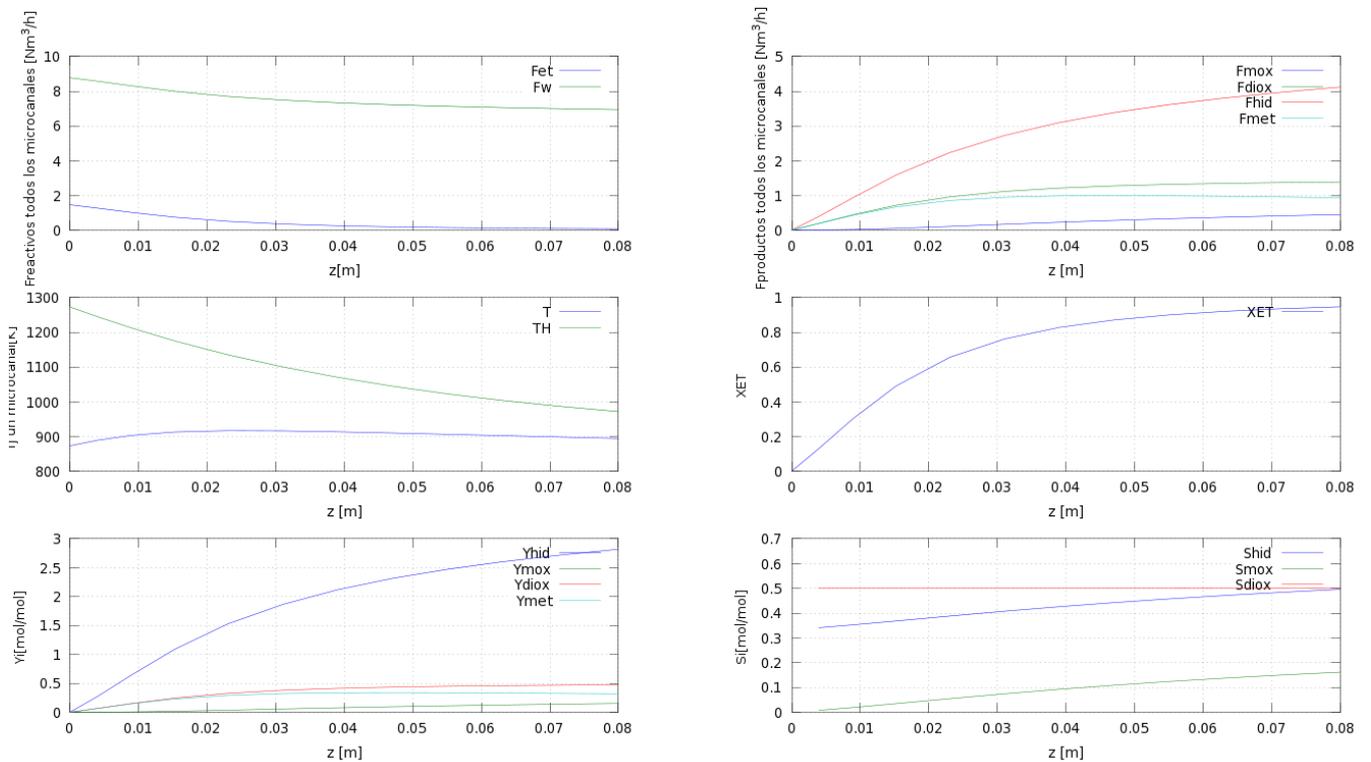
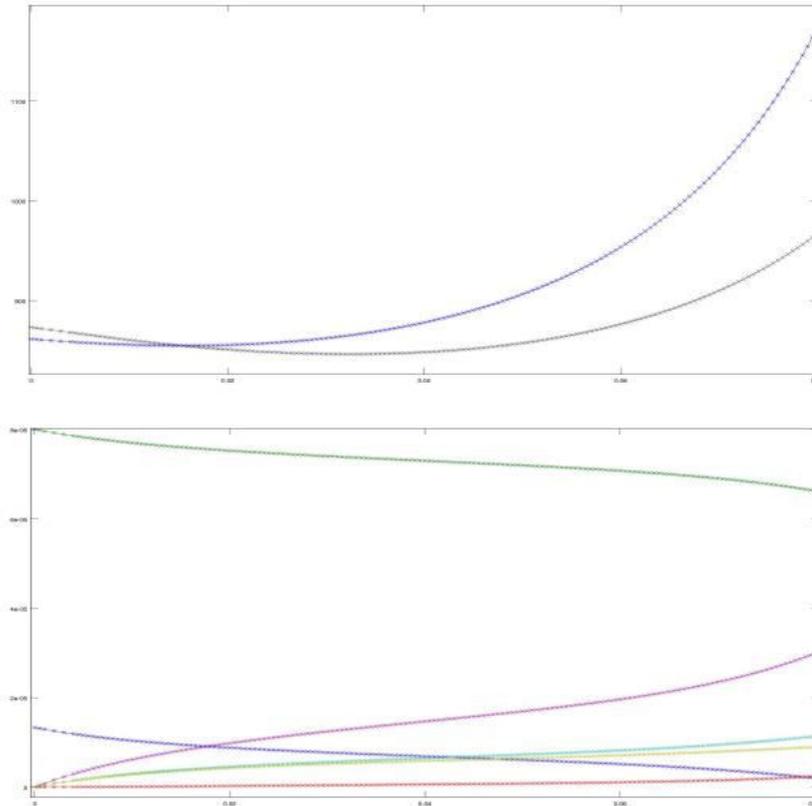


Ilustración 92: 2000 micras

### 18.1.5 Configuración Contracorriente

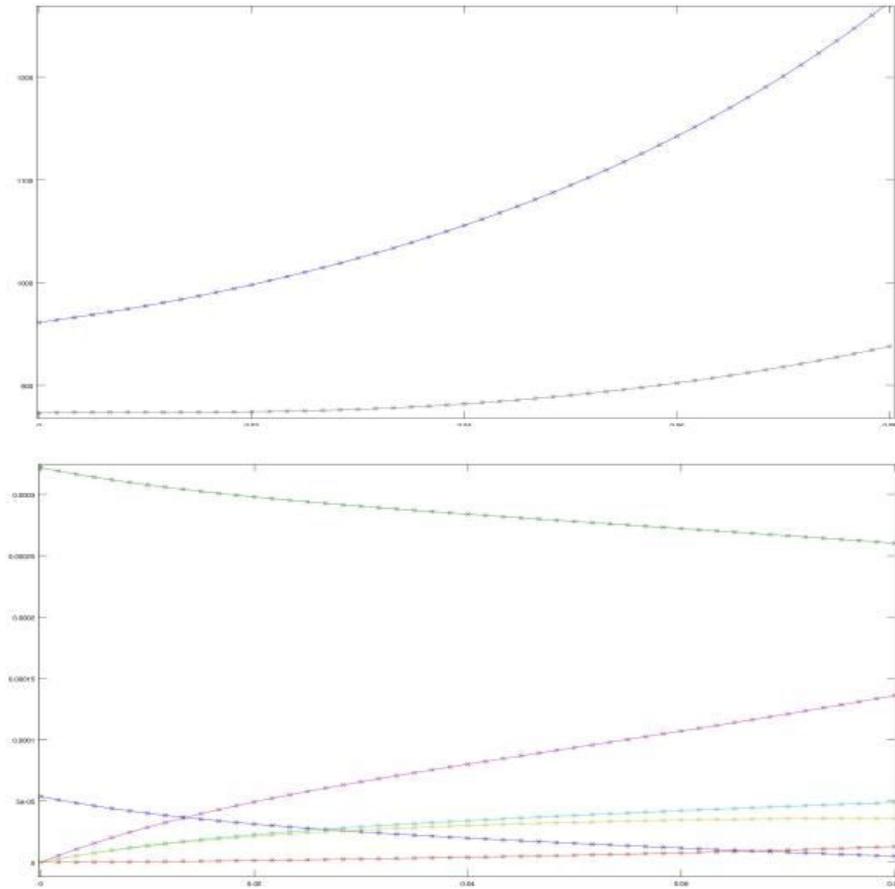
Los caudales están en mol/s no en Nm<sup>3</sup>/h.

### 18.1.6 TH=900°C, b=1000 micras



*Ilustración 93: 1000 micras*

**18.1.7  $T_H=1000^{\circ}\text{C}$ ,  $b=2000$  micras**



*Ilustración 94: 2000 micras*

**19 Anexo IV. Algoritmo de Rosenbrock (resolvedor ode23s) y la función de bvp4c**

<b>Resolvedor</b>	<b>Resuelve</b>	<b>Método</b>	<b>Orden de Precisión</b>
<b>ode45</b>	Ecuaciones diferenciales no rígidos	Runge-Kutta	Media
<b>ode23</b>	Ecuaciones diferenciales no rígidos	Runge-Kutta	Baja
<b>ode113</b>	Ecuaciones diferenciales no rígidos	Adams	Baja a a alta
<b>ode15s</b>	Ecuaciones diferenciales rígidas y DAEs	"NDFs (BDFs) "	Baja a media
<b>ode23s</b>	Ecuaciones diferenciales rígidas	Rosenbrock	Baja
<b>ode23t</b>	Ecuaciones moderadamente rígidas y DAEs	Regla Trapezoidal	Baja
<b>ode23tb</b>	Ecuaciones diferenciales rígidas	"TR-BDF2"	Baja
<b>ode15i</b>	Ecuaciones diferenciales completamente implícitas	"BDFs"	---

*Tabla 12: Distintos "odes" en MATLAB (Web de MATLAB)*

### 19.1 Bvp4c

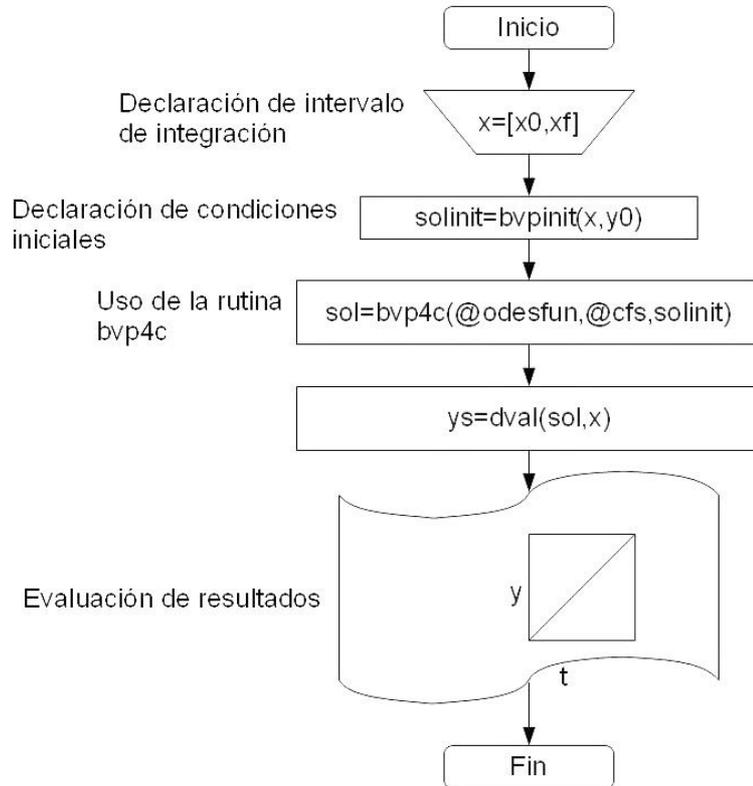


Ilustración 95: BVP4C (a)

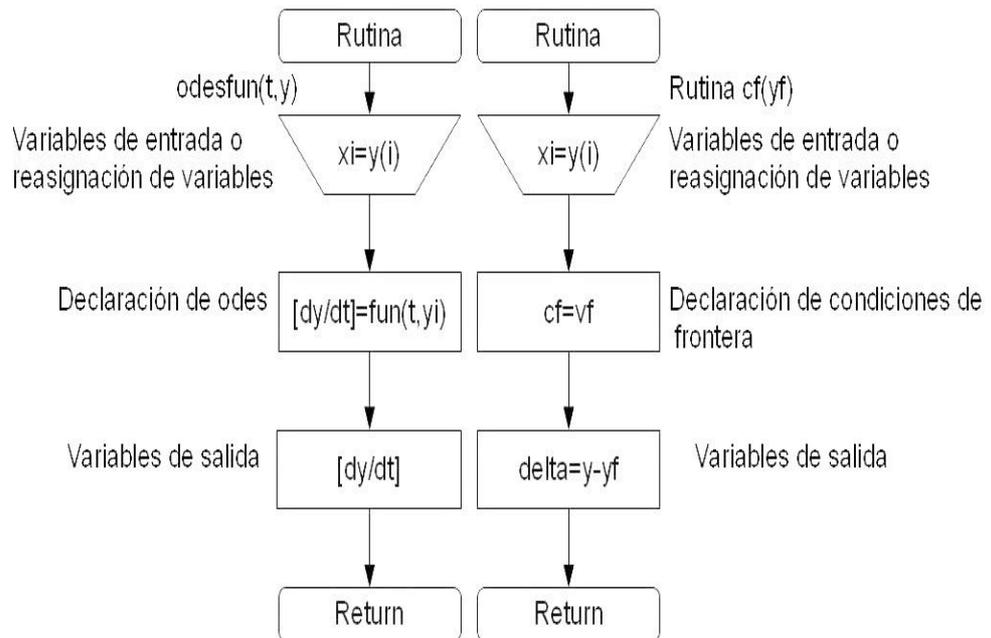


Ilustración 96: BVP4C (b)

## 20 Anexo V. Código Matlab

### 20.1 Basico\_Matlab.m

```

%MODELADO DEL REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA PARA PRODUCIR HIDROGENO
%EN UN MICRORREACTOR CON CATALIZADOR DE PALADIO ESTANDO EN ISOCORRIENTE
%(ALGORITMO DE ROSENBROCK)Y CONTRACORRIENTE (MÉTODO DEL DISPARO)LOS REACTIVOS Y LOS
%GASES DE COMBUSTION. PABLO BARROSO RODRIGUEZ.

clear
clf

global Fet0 Fw0 Fmox0 Fdiox0 Fhid0 Fmet0 T0 TH0 R v AT b L DeltaHR1 ...
    DeltaHR2 DeltaHR3 FHT xHdiox xHw xHox xHnit kinf1 E1 kinf2 E2 kinf3 E3 vH ...
    PT PMet PMw PMmet PMdiox PMmox PMhid PMox PMnit NC tiporeactor ...
    cpHmedio U mumedio lambdamedio Prmedio rhomedio muHmedio PrHmedio ...
    lambdaHmedio rhoHmedio v3 vH3 presiones R2 v33 a PMr0

%Pequeña interfaz para introducir los datos iniciales de los articulos. Es un vector de string
mm = {'Caudal Total de Entrada de Reactivos (Nm^3/h)', 'S/C', ...
    'Temperatura Reactivos(°C); Rango: 600-800', ...
    'Temperatura Gases de Combustión (°C); Rango: 800-1000', ...
    'Ancho Microcanal (micras)', 'Longitud Microcanal (mm)', 'Caudal Total de Gases de Combustión (Nm^3/h)', ...
    'Fracción Molar CO2 en GC (mol/mol)', 'Fracción Molar H2O en GC (mol/mol)', ...
    'Fracción Molar O2 en GC (mol/mol)', 'Velocidad Reactivos (cm/s)', ...
    'Velocidad Gases de Combustión (cm/s)', 'Presión (Pa); Rango: 0.1E6-0.25E6', ...
    'Tipo de reactor: Isocorriente (-1); Contracorriente (1)', ...
    'Integrador bvp4c(1) o bvp5c(2): Sólo contracorriente'};
titulo = 'Introducir Datos del Problema';
lineas = 1;
valor = {'10.24', '3', '600', '800', '200', '80', '14.51', '0.1340', '0.1578', '0.0305', ...
    '740.73', '1298.85', '0.1E6', '-1', '1'};
salida = inputdlg(mm, titulo, lineas, valor);

%Pasamos el vector de string a vector de números tipo double
ww=str2double(salida);

nn = {'Tipo presiones: Pi=xi·PT (1) 0 Pi=Fi·R·T/(AT·v) (2)'};
titulo2 = 'Introducir Datos del Problema';
lineas2 = 1;
valor2 = {'1'};
salida2 = inputdlg(nn, titulo2, lineas2, valor2);

ee=str2double(salida2);

```

```

%¿como calculamos las presiones parciales?
presiones=ee(1);
%Pesos moleculares de componentes
PMet=46; %g/mol
PMw=18; %g/mol
PMmet=16; %idem
PMdiox=44; %idem
PMmox=28; %idem
PMhid=2; %idem
PMox=32; %idem
PMnit=14; %idem

%Relación de vapor a carbono molar
relSC=ww(2);

%Fet0=ww(1).*((1+2.*relSC).^(-1))./(0.022414*3600.*NC); %mol/s

%Dimensiones del microcanal
b=ww(5)/1E6; %m
L=ww(6)/1E3; %m

%Número de microcanales, conforme más, menos microcanales para un tamaño de
%microrreactor fijo. Se mantiene la relación  $AT \cdot NC = 12.45 \text{ cm}^2$ . Regresión
%potencial
NC=floor(12.45E-4/b^2);

%Caudal molar inicial de Etanol para un microcanal
Fet0=ww(1).*((1+2.*relSC).^(-1))./(0.022414*3600.*NC); %mol/s

%Caudal molar inicial de vapor para un microcanal
Fw0=Fet0*2.*relSC; %idem

%Fraccione molares al inicio
xet0=Fet0/ww(1);
xw0=1-xet0;
%Peso molecular medio reactivos inicio
PMr0=xet0*Fet0+xw0*Fw0;

%Caudal molar inicial del resto de componentes de reacción
Fmox0=1E-10; %idem
Fdiox0=1E-10; %idem
Fhid0=1E-10; %idem
Fmet0=1E-10; %idem

```

```

%Temperatura de reacción inicial
T0=ww(3)+273.15; %K

%Temperatura de gases de combustión inicial
TH0=ww(4)+273.15; %idem

%Constante de los gases
R=8.314472; %J/(K·mol)
R2=R*10*1E-6; %bar*m^3/(K·mol)

%Caudal gases de combustión
FHT=ww(7)./(0.022414*3600*NC); %mol/s

%area transversal de los microcanales (lado de la reacción)
AT=b^2;

%Espesor de la aleta
espesor=0.47079915*b+1.982E-5;

%Parámetros de las tres reacciones
%Reaccion 1
DeltaHR1=8730; %J/mol
kinf1=2.4E9*1E3; %paso de Kmol/(m^3·s·bar^2) a mol/(m^3·s·atm^2)
E1=148000; %J/mol

%Reacción 2
DeltaHR2=205800; %idem
kinf2=2.1E6*1E3; %idem
E2=107300; %idem

%Reacción 3
DeltaHR3=-41170; %idem
kinf3=7.7E2*1E3; %idem
E3=59900; %idem

%Velocidad reactivos
v=ww(11)/100; %m/s

%Velocidad Gases
vH=ww(12)/100; %idem

%Area microcanal+semiespesor aleta
ATT=(b+espesor/2)^2;

```

```

%Velocidad en un microcanal Qentrada(microcanal+espesor aleta)=Qmicrocanal;

v3=v;
vH3=vH;

%Fracciones molares componentes gases de combustión
xHdiox=ww(8);
xHw=ww(9);
xHox=ww(10); %El nitrógeno está en la función

%Peso molecular medio de los gases de combustión
PMgases=xHdiox*PMdiox+xHw*PMw+xHox*PMox+xHnit*PMnit;

%Presión de operación
PT=ww(13)/100000; %en bar

%Rv
%Rv=0.015; %cm^3cat/cm^3react

%Tipo de reactor
tiporeactor=ww(14);

%Matriz de 8 columnas
y0(1)=Fet0;
y0(2)=Fw0;
y0(3)=Fmox0;
y0(4)=Fdiox0;
y0(5)=Fhid0;
y0(6)=Fmet0;
y0(7)=T0;
y0(8)=TH0;

%zRango=[0 L];
if tiporeactor== -1;
    z=linspace(0,L,50);
    [z,y] = ode23s('fEtanol',z,y0);
    yy=[z,y];
    %Escribimos en una hoja de Excel y abrimos
    xlswrite('IsoMatlab.xls',yy);
    open('IsoMatlab.xls');
elseif tiporeactor==1;

```

```

if ww(15)==1;
%Uso al algoritmo de shooting o disparo con la función de Matlab BVP4C
z=linspace(0,L,50); %pongo 50 porque es el mismo número de filas que en
%la configuración isocorriente
solinit=bvpinit(z,[Fet0 Fw0 Fmox0 Fdiox0 Fhid0 Fmet0 T0 T0]);
sol=bvp4c('fEtanol','fsalida',solinit);
y=deval(sol,z);
z=z';
yy=[z,y];

%Escribimos en una hoja de Excel y abrimos
xlswrite('ContraMatlab.xls',yy);
open('ContraMatlab.xls');

elseif ww(15)==2;
%Uso al algoritmo de shooting o disparo con la función de Matlab BVP5C
z=linspace(0,L,50); %pongo 50 porque es el mismo número de filas que en
%la configuración isocorriente
solinit=bvpinit(z,[Fet0 Fw0 Fmox0 Fdiox0 Fhid0 Fmet0 T0 T0]);
sol=bvp5c(@fEtanol,@fsalida,solinit);
y=deval(sol,z);
z=z';
yy=[z,y];

%Escribimos en una hoja de Excel y abrimos
xlswrite('ContraMatlab.xls',yy);
open('ContraMatlab.xls');

end
end
%Caudales para todos los microcanales
Fet=y(:,1)*NC*(0.022414*3600);
Fw=y(:,2)*NC*(0.022414*3600);
Fmox=y(:,3)*NC*(0.022414*3600);
Fdiox=y(:,4)*NC*(0.022414*3600);
Fhid=y(:,5)*NC*(0.022414*3600);
Fmet=y(:,6)*NC*(0.022414*3600);
%Temperatura para un microcanal
T=y(:,7);
TH=y(:,8);

FT=Fet+Fw+Fmox+Fdiox+Fhid+Fmet;

```

```

subplot(3,2,1)
plot(z,Fet,z,Fw,'-k','LineWidth',2,'MarkerFaceColor','k');
    grid on;
    %axis([0 L Fet(end)*0.9 Fw(1)*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('Freactivos todos los microcanales [Nm^3/h]');
    hleg1 = legend('Fet','Fw');

yy1=[z,Fet,Fw];

%Escribimos en una hoja de Excel
if tiporeactor== -1
xlswrite('IsoFreactivos.xls',yy1);
elseif tiporeactor==1
xlswrite('ContraFreactivos.xls',yy1);
end

subplot(3,2,2)
plot(z,Fmox,z,Fdiox,z,Fhid,z,Fmet,'-k','LineWidth',2,'MarkerFaceColor','k');
    grid on;
    %axis([0 L 0 Fhid(end)*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('Fproductos todos los microcanales [Nm^3/h]');
    hleg2 = legend('Fmox','Fdiox','Fhid','Fmet');

yy2=[z,Fmox,Fdiox,Fhid,Fmet];

%Escribimos en una hoja de Excel
if tiporeactor== -1
xlswrite('IsoFproductos.xls',yy2);
elseif tiporeactor==1
    xlswrite('ContraFproductos.xls',yy2);
end

subplot(3,2,3)
plot(z,T,z,TH,'-k','LineWidth',2,'MarkerFaceColor','k');
    grid on;
    %axis([0 L T(floor(end*3/4))*0.8 TH0*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('Tj un microcanal[K]');
    hleg3=legend('T','TH');

yy3=[z,T,TH];

```

```

%Escribimos en una hoja de Excel y abrimos
if tiporeactor== -1
xlswrite('IsoTTH.xls',yy3);
elseif tiporeactor==1
xlswrite('ContraTTH.xls',yy3);
end

%Conversión del etanol
XET=(Fet0*NC*(0.022414*3600)-Fet)/(Fet0*NC*(0.022414*3600));

subplot(3,2,4)
plot(z,XET,'-k','LineWidth',2,'MarkerFaceColor','k');
    grid on;
    %axis([0 L 0 XET(end)*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('XET');
    hleg4=legend('XET');

yy4=[z,XET];

%Escribimos en una hoja de Excel y abrimos
if tiporeactor== -1
xlswrite('IsoXET.xls',yy4);
elseif tiporeactor==1
xlswrite('ContraXET.xls',yy4);
end

%Rendimiento hidrógeno
Yhid=Fhid/(Fet0*NC*(0.022414*3600));
Ymox=Fmox/(2*Fet0*NC*(0.022414*3600));
Ydiox=Fdiox/(2*Fet0*NC*(0.022414*3600));
Ymet=Fmet/(2*Fet0*NC*(0.022414*3600));

subplot(3,2,5)
plot(z,Yhid,z,Ymox,z,Ydiox,z,Ymet,'-k','LineWidth',2,'MarkerFaceColor','k');
    grid on;
    %axis([0 L 0 Yhid(end)*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('Yi[mol/mol]');
    hleg5=legend('Yhid','Ymox','Ydiox','Ymet');

yy5=[z,Yhid,Ymox,Ydiox,Ymet];

%Escribimos en una hoja de Excel y abrimos

```

```

if tiporeactor== -1
xlswrite('IsoYi.xls',yy5);
elseif tiporeactor==1
xlswrite('ContraYi.xls',yy5);
end

%Selectividad hidrógeno respecto al etanol y el agua de salida
Shid=Fhid./(6*(Fet0*NC*(0.022414*3600)-Fet)); %Podría expresarse así.
Smox=Fmox./(2*(Fet0*NC*(0.022414*3600)-Fet));
Sdiox=Fdiox./(2*(Fet0*NC*(0.022414*3600)-Fet));

subplot(3,2,6)
plot(z,Shid,z,Smox,z,Sdiox,'-k','LineWidth',2,'MarkerFaceColor','k');
    grid on;
    %axis([0 L 0 Shid(end)*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('Si[mol/mol]');
    hleg6=legend('Shid','Smox','Sdiox');

yy6=[z,Shid,Smox,Sdiox];

%Escribimos en una hoja de Excel y abrimos
if tiporeactor== -1
xlswrite('IsoSi.xls',yy6);
elseif tiporeactor==1
xlswrite('ContraSi.xls',yy6);
end

%Calor en kW aprox 1
Q=NC*FHT*PMgases*cpHmedio*(TH(1)-TH(end))/1000;
Ua=U*a/1000;

```

## 20.2 fEtanol.m

```

function dydz = fEtanol(z,y)
global R v AT b L DeltaHR1 DeltaHR2 DeltaHR3 FHT xHdiox xHw ...
    xHox xHnit kinf1 E1 kinf2 E2 kinf3 E3 vH PT PMet PMw PMmet PMdiox ...
    PMmox PMhid PMox PMnit tiporeactor U a cpHmedio T0 TH0 mumedio lambdamedio ...
    Prmedio rhomedio muHmedio PrHmedio lambdaHmedio rhoHmedio NC v3 vH3 ...
    presiones R2 Fet0 v33 PMr0
%Caudales para un microcanal
Fet=y(1);
Fw=y(2);
Fmox=y(3);

```

```

Fdiox=y(4);
Fhid=y(5);
Fmet=y(6);
%temperaturas para un microcanal
T=y(7);
TH=y(8);

%Caudal total Reactivos
FT=Fet+Fw+Fmox+Fdiox+Fhid+Fmet;

%Fracciones molares de Componentes de las tres reacciones
xet=Fet./FT;
xw=Fw./FT;
xmox=Fmox./FT;
xdiox=Fdiox./FT;
xhid=Fhid./FT;
%xmet=1-xet-xw-xmox-xdiox-xhid;
%o como sigue:
xmet=Fmet./FT;

%Peso molecular medio de los gases de combustión
%PMrT=xet*PMet+xw*PMw+xmox*PMmox+xdiox*PMdiox+xhid*PMhid+xmet*PMmet;
%Por si se usara

%Velocidad en un microcanal

v33=v3;
vH33=vH3;

%Presiones parciales en atm. Pongo PT porque que se puede suponer isobárico
%el problema
if presiones==1
%Presiones parciales
Pet=xet*PT;
Pw=xw*PT;
Pmox=xmox*PT;
Pdiox=xdiox*PT;
Phid=xhid*PT;
Pmet=xmet*PT;
elseif presiones==2
%Segunda forma
Pet=Fet.*T*R2./(AT*v33);
Pw=Fw.*T*R2./(AT*v33);
Pmox=Fmox.*T*R2./(AT*v33);

```

```

Pdiox=Fdiox.*T*R2./(AT*v33);
Phid=Fhid.*T*R2./(AT*v33);
Pmet=Fmet.*T*R2./(AT*v33);
end

%Fracción molar del nitrógeno en los gases de combustión
xHnit=1-xHdiox-xHw-xHox;

%Reacciones en equilibrio (2) y (3)
%Constantes de equilibrio K de 600 a 790 °C hechas a mano. Adimensionales
Keq2=6.3266E-3*T.^2-11.5561996*T-5269.47709;
Keq3=2.7103E-5*T.^2-0.0606942*T+35.0329811;

%En gases con comportamiento ideal se pueden suponer iguales la K=KP con la
%presión de referencia a 1 atm
KPeq2=Keq2;
KPeq3=Keq3;

%Reactivos-----
%Capacidades caloríficas; EES
cpet= 0.001295*T+1.762437417;
cpw=1.592672319+0.001555556*PT+0.0006975*T;
cpmox= 0.000195*T+0.98723575;
cpdiox=0.000285*T+0.944985583;
cphid=0.0018*T+13.23499667;
cpmet=0.00253*T+1.927597167;
cpmedio=xet*cpet+xw*cpw+xmox*cpmox+xdiox*cpdiox+xhid*cphid+xmet*cpmet;

%viscosidades; EES
muet=1.0515E-07*T-5.30134E-05;
muw=-1.24378E-06+2.22222E-09*PT+3.88E-08*T;
mumox=2.285E-08*T+1.62869E-05;
mudiox=3.03E-08*T+1.10536E-05;
muhid=1.407E-8*T+6.05335E-06;
mumet=1.465E-08*T+8.97677E-06;
mumedio=xet*muet+xw*muw+xmox*mumox+xdiox*mudiox+xhid*muhid+xmet*mumet;

%Conductividades térmicas; EES
lambdaet=0.000224*T-0.0933856;
lambdaw=-0.039956643+5.77778E-05*PT+0.0001371*T;
lambdamox=0.0000498*T+0.015910463;
lambdadiox=6.58E-05*T+0.002550063;
lambdahid=0.0003375*T+0.088895208;
lambdamet=0.000214*T-0.046687433;

```

```

lambdamedio=xet*lambdaet+xw*lambdaw+xmox*lambdamox+xdiox*lambdadiox+xhid*lambdahid+xmet*lambdamet;

%Prandtl; EES
Pret= 0.00092*T+0.297035333;
Prw=0.97741799+ 0.000222222*PT-8.975E-05*T;
Prmox=-1.3E-05*T+0.71755095;
Prdiox=-5.5E-06*T+0.750385658;
Prhid= 2.7E-5*T+0.70332495;
Prmet=-4.75E-05*T+0.788257958;
Prmedio=xet*Pret+xw*Prw+xmox*Prmox+xdiox*Prdiox+xhid*Prhid+xmet*Prmet;

%Densidades; EES
rhoet=1.005673904+0.573266667*PT-0.00103325*T;
rhow= 0.395153299+0.224488889*PT-0.00040625*T;
rhomox=0.612321304+0.348666667*PT-0.00062925*T;
rhodiox=0.963251833+0.547933333*PT-0.00099*T;
rhhid= 0.044059366 +0.025093333*PT-0.000045275*T;
rhomet=0.225051283+0.1848 *PT-0.000193*T;
rhomedio=xet*rhoet+xw*rhow+xmox*rhomox+xdiox*rhodiox+xhid*rhhid+xmet*rhomet;

%Gases de Combustión-----
%Capacidades caloríficas de EES
cpHdiox=0.00021*TH+1.025305167;
cpHw=1.621167736+ 0.000888889*PT+0.0006725*TH;
cpHox=0.00012*TH+0.968555333;
cpHnit=0.000155*TH+1.01616175;
cpHmedio=xHdiox*cpHdiox+xHw*cpHw+xHox*cpHox+xHnit*cpHnit;

%Viscosidades; correlaciones obtenidas a partir de EES
muHdiox=2.72E-08*TH+1.43737E-05;
muHw=1.3058E-06+2.2222E-09*PT+3.6425E-08*TH;
muHox=3.06E-08*TH+1.83783E-05;
muHnit=2.095E-08*TH+1.92892E-05;
muHmedio=xHdiox*muHdiox+xHw*muHw+xHox*muHox+xHnit*muHnit;

%Número adimensional de Prandtl; obtenidas de EES
PrHdiox=0.000005*T+0.739000917;
PrHw=0.962495047+ 0.000111111*PT-0.0000755*TH;
PrHox=1.5E-06*TH+0.696906942;
PrHnit=-9.5E-05*TH+0.823782583;
PrHmedio=xHdiox*PrHdiox+xHw*PrHw+xHox*PrHox+xHnit*PrHnit;

%Conductividades térmicas; de EES
lambdaHdiox=0.000059*TH+0.009857483;

```

```

lambdaHw=-0.048384528+4.44444E-05*PT+0.000145*TH;
lambdaHox=0.00005775*TH+0.018487254;
lambdaHnit=0.00005455*TH+0.009868001;
lambdaHmedio=xHdiox*lambdaHdiox+xHw*lambdaHw+xHox*lambdaHox+xHnit*lambdaHnit;

%Densidades; EES
rhoHdiox=0.796093386+ 0.453288889*PT-0.0006785*TH;
rhoHw=0.326046811+0.185688889*PT-0.000278*TH;
rhoHox=0.57836295 +0.329666667*PT-0.000493*TH;
rhoHnit=0.506507513+0.2886*PT-0.00043175*TH ;
rhoHmedio=xHdiox*rhoHdiox+xHw*rhoHw+xHox*rhoHox+xHnit*rhoHnit;

%Coeficiente global de transferencia funcion de T y TH-----
dh=2*b^2/(b+b); %m diámetro hidraulico
a=2*b*L/(b^2*L); %m^2/m^3

%Coeficientes convectivos para un microcanal
h_G=2.978/dh*lambdaHmedio.*(1+0.095*vH33*dh*rhoHmedio.*PrHmedio./muHmedio*b/L)^0.45;
h_R=2.978/dh*lambdaHmedio.*(1+0.095*v33*dh*rhomedio.*Prmedio./mumedio*b/L)^0.45;

U=(h_R.^(-1)+h_G.^(-1)).^(-1);

%Constantes de reacción-----
k1=kinf1*exp(-E1/R*T.^(-1));
k2=kinf2*exp(-E2/R*T.^(-1));
k3=kinf3*exp(-E3/R*T.^(-1));

%Velocidades de Reacción en mol/(m^3.s)
r1=k1.*Pet.*Pw;
r2=k2.*Pmet.*Pw.*(1-(KPeq2.^(-1)).*(Pmox.*(Phid.^3))./(Pmet.*Pw));
r3=k3.*Pmox.*Pw.*(1-(KPeq3.^(-1)).*(Pdiox.*Phid))./(Pmox.*Pw));

%Caudales molares parciales Gases de combustión
FHdiox=xHdiox*FHT;
FHw=xHw*FHT;
FHox=xHox*FHT;
FHnit=xHnit*FHT;

%Los Fi de los denominadores en las ecuaciones de Temperatura se
%multiplican por PMi y a su vez por 1E-3, pero a su vez por 1E3 porque los cp
%están en kJ/(kg.K)
dydz(1)=AT*(-r1);
dydz(2)=AT*(-r1-r2-r3);

```

```

dydz(3)=AT*(r2-r3);
dydz(4)=AT*(r1+r3);
dydz(5)=AT*(2*r1+3*r2+r3);
dydz(6)=AT*(r1-r2);
dydz(7)=AT*(r1*(-DeltaHR1)+r2*(-DeltaHR2)+r3*(-DeltaHR3)+a*U.*(TH-T))./(Fet.*cpet*PMet+...
    Fw.*cpw*PMw+Fmox.*cpmox*PMmox+Fdiox.*cpdiox*PMdiox+Fhid.*cphid*PMhid+Fmet.*cpmet*PMmet);
dydz(8)=tiporeactor*AT*(a*U.*(TH-T))/
(FHdiox*cpHdiox*PMdiox+FHw*cpHw*PMw+FHox*cpHox*PMox+FHnit*cpHnit*PMnit);

dydz=dydz';

```

### 20.3 *fsalida.m*

```

function salida=fsalida(ya,yb)
global Fet0 Fw0 Fmox0 Fdiox0 Fhid0 Fmet0 T0 TH0
salida=[ya(1)-Fet0
    ya(2)-Fw0
    ya(3)-Fmox0
    ya(4)-Fdiox0
    ya(5)-Fhid0
    ya(6)-Fmet0
    ya(7)-T0
    yb(8)-TH0];

```

### 20.4 *Keq.m*

```

clear

T0=298;
T=790+273.15;
tau=T/T0;
R=8.314472;

%Reacción 2
DeltaG0r2=141863;
DeltaH0r2=205813;

K0r2=exp(-DeltaG0r2/(R*T0));

K1r2=exp(DeltaH0r2/(R*T0)*(1-T0/T));

```

```

deltaAr2=7.951;
deltaBr2=-8.708E-3;
deltaCr2=2.164E-6;
deltaDr2=9.7E3;
K2r2=exp(deltaAr2*(log(tau)-(tau-1)/tau)+1/2*deltaBr2*T0*(tau-1)^2/tau+1/6*deltaCr2*T0^2*(tau-1)^2*(tau+2)/tau+1/2*deltaDr2/T0^2*(tau-1)^2/tau^2);

K2=K0r2*K1r2*K2r2;

%Reacción 3
DeltaG0r3=-28618;
DeltaH0r3=-41166;

K0r3=exp(-DeltaG0r3/(R*T0));

K1r3=exp(DeltaH0r3/(R*T0)*(1-T0/T));

deltaAr3=1.860;
deltaBr3=-0.540E-3;
deltaCr3=0;
deltaDr3=-1.164E5;
K2r3=exp(deltaAr3*(log(tau)-(tau-1)/tau)+1/2*deltaBr3*T0*(tau-1)^2/tau+1/6*deltaCr3*T0^2*(tau-1)^2*(tau+2)/tau+1/2*deltaDr3/T0^2*(tau-1)^2/tau^2);

K3=K0r3*K1r3*K2r3;

```

## 21 Código de Scilab

### 21.1 Basico\_Scilab.sce

```

//MODELO DE REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA EN SCILAB
//MICRORREACTOR A ISOCORRIENTE. PABLO BARROSO RODRIGUEZ.

clc
clear all

valores = ['Ancho Microcanal (micras)';'Caudal Total de Reactivos (Nm^3/h)';...
'S/C';'Temperatura Reactivos (°C); Rango:600-790';'Temperatura Gases de Combustión (°C); Rango:800-1000';...
'Longitud Microcanal (mm)';'Caudal Total Gases de Combustión (Nm^3/h)';'Fracción molar de CO2 (mol/mol)';...
'Fracción molar de H2O (mol/mol)';'Fracción molar de O2 (mol/mol)';'Velocidad de Reactivos (cm/s)';...
'Velocidad de Gases de Combustión (cm/s)';'Presión de operación (Pa); Rango:0.1 MPa-0.25MPa';...
'Tipo de reactor; isocorriente(-1); contracorriente(1)';'Por Pi=x·PT (1) o Pi=Fi·R·T/(AT·v) (2)'];
sig = x_mdialog('Introduce Valores para el Problema',valores,['200';'10.51';'3';'600';'800';'80';'14.51';...
'0.1340';'0.1578';'0.0305';'740.73';'1298.75';'0.1E6';'-1';'1'])

```

```

b = evstr(sig(1))/1E6 //m

//hay que tener en cuenta que conforme el aumento el microcanal menos microcanales
//tendremos para una misma altura y ancho de microrreactor y se tiene que satisfacer
//que ATNC=12.45 cm^2
NCc=12.45E-4/b^2
FHT = evstr(sig(2))/(0.022414*3600*NCc) //mol/s
relSC = evstr(sig(3))
T0 = evstr(sig(4))+273.15 //K
TH0 = evstr(sig(5))+273.15 //idem
L = evstr(sig(6))/1E3 //idem
FH0 = evstr(sig(7))/(0.022414*3600*NCc) //mol/s
xHdiox = evstr(sig(8))
xHw = evstr(sig(9))
xHox = evstr(sig(10))
v = evstr(sig(11))/100 //m/s
vH = evstr(sig(12))/100 //idem
PT = evstr(sig(13))/100000 //bar
tiporeactor= evstr(sig(14))
presiones=evstr(sig(15))

//Espesor de aleta
espesor=0.47079915*b+1.9824E-5; //m

//Pesos moleculares de componentes
PMet=46; //g/mol
PMw=18; //g/mol
PMmet=16; //idem
PMdiox=44; //idem
PMmox=28; //idem
PMhid=2; //idem
PMox=32; //idem
PMnit=14; //idem

Fet0=FHT/(1+2*relSC)
Fw0=Fet0*2*relSC; //idem
Fmox0=1E-35; //idem
Fdiox0=1E-35; //idem
Fhid0=1E-35; //idem
Fmet0=1E-35; //idem
R=8.314472;
R2=83.14472E-6 // en m^3*bar/(K·mol)

```

```

xHnit=1-xHdiox-xHw-xHox;

//Reaccion 1
DeltaHR1=8730; //J/mol
kinf1=2.4E9*1E3; //mol/(m^3·s·bar)
E1=148000; //J/mol

//Reacción 2
DeltaHR2=205800; //idem
kinf2=2.1E6*1E3; //idem
E2=107300; //idem

//Reacción 3
DeltaHR3=-41170; //idem
kinf3=7.7E2*1E3; //idem
E3=59900; //idem

Rv=0.015;

z0 = 0;
z = linspace(z0,L,100);

function w=f(z,F)

w =zeros(8,1);

//Caudal total Reactivos
FT=F(1)+F(2)+F(3)+F(4)+F(5)+F(6);

//Fracciones molares de Reactivos
xet=F(1)./FT;
xw=F(2)./FT;
xmox=F(3)./FT;
xdiox=F(4)/FT;
xhid=F(5)./FT;
xmet=F(6)./FT;
//al inicio
xet0=Fet0/FHT;
xw0=1-xet0;

//Peso molecular de los reactivos al inicio y en la reacción
PM0=xet0*PMet+xw0*PMw;
PMT=xet*PMet+xw*PMw+xmox*PMmox+xdiox*PMdiox+xhid*PMhid+xmet*PMmet;

```

```

//Reacciones en equilibrio (2) y (3)
//Constantes de equilibrio de 500 a 1250 °C
Keq2=6.3266E-3*(F(7)).^2-11.5561996*F(7)-5269.47709;
Keq3=2.7103E-5*(F(7)).^2-0.0606942*F(7)+35.0329811;
KPeq2=Keq2.*(R2*F(7))^(3+1-1-1);
KPeq3=Keq3.*(R2*F(7))^(1+1-1-1);

//Reactivos-----
//Capacidades caloríficas; EES
cpet= 0.001295*F(7)+1.762437417;
cpw=1.592672319+0.001555556*PT+0.0006975*F(7);
cpmox= 0.000195*F(7)+0.98723575;
cpdiox=0.000285*F(7)+0.944985583;
cphid=0.0018*F(7)+13.23499667;
cpmet=0.00253*F(7)+1.927597167;
cpmedio=xet*cpet+xw*cpw+xmox*cpmox+xdiox*cpdiox+xhid*cphid+xmet*cpmet;

//viscosidades; EES
muet=1.0515E-07*F(7)-5.30134E-05;
muw=-1.24378E-06+2.22222E-09*PT+3.88E-08*F(7);
mumox=2.285E-08*F(7)+1.62869E-05;
mudiox=3.03E-08*F(7)+1.10536E-05;
muhid=1.407E-8*F(7)+6.05335E-06;
mumet=1.465E-08*F(7)+8.97677E-06;
mumedio=xet*muet+xw*muw+xmox*mumox+xdiox*mudiox+xhid*muhid+xmet*mumet;

//Conductividades térmicas; EES
lambdaet=0.000224*F(7)-0.0933856;
lambdaw=-0.039956643+5.77778E-05*PT+0.0001371*F(7);
lambdamox=0.0000498*F(7)+0.015910463;
lambdadiox=6.58E-05*F(7)+0.002550063;
lambdahid=0.0003375*F(7)+0.088895208;
lambdamet=0.000214*F(7)-0.046687433;
lambdamedio=xet*lambdaet+xw*lambdaw+xmox*lambdamox+xdiox*lambdadiox+xhid*lambdahid+xmet*lambdamet;

//Prandtl; EES
Pret= 0.00092*F(7)+0.297035333;
Prw=0.97741799+ 0.000222222*PT-8.975E-05*F(7);
Prmox=-1.3E-05*F(7)+0.71755095;
Prdiox=-5.5E-06*F(7)+0.750385658;
Prhid= 2.813E-5*F(7)+0.70332495;
Prmet=2.7E-05*F(7)+0.788257958;

```

```

Prmedio=xet*Pret+xw*Prw+xmox*Prmox+xdiox*Prdiox+xhid*Prhid+xmet*Prmet;

//Densidades; EES
rhoet=1.005673904+0.573266667*PT-0.00103325*F(7);
rhow= 0.395153299+0.224488889*PT-0.00040625*F(7);
rhomox=0.612321304+0.348666667*PT-0.00062925*F(7);
rhodiox=0.963251833+0.547933333*PT-0.00099*F(7);
rhold= 0.044059366 +0.025093333*PT-0.000045275*F(7);
rhomet=0.225051283+0.1848 *PT-0.000193*F(7);
rhomedio=xet*rhoet+xw*rhow+xmox*rhomox+xdiox*rhodiox+xhid*rhold+xmet*rhomet;

//Gases de Combustión-----
//Capacidades caloríficas de EES
cpHdiox=0.00021*F(8)+1.025305167;
cpHw=1.621167736+ 0.000888889*PT+0.0006725*F(8);
cpHox=0.00012*F(8)+0.968555333;
cpHnit=0.000155*F(8)+1.01616175;

//Viscosidades; correlaciones obtenidas a partir de EES
muHdiox=2.72E-08*F(8)+1.43737E-05;
muHw=1.3058E-06+2.2222E-09*PT+3.6425E-08*F(8);
muHox=3.06E-08*F(8)+1.83783E-05;
muHnit=2.095E-08*F(8)+1.92892E-05;
muHmedio=xHdiox*muHdiox+xHw*muHw+xHox*muHox+xHnit*muHnit;

//Número adimensional de Prandtl; obtenidas de EES
PrHdiox=0.000005*F(7)+0.739000917;
PrHw=0.962495047+ 0.000111111*PT-0.0000755*F(8);
PrHox=1.5E-06*F(8)+0.696906942;
PrHnit=-9.5E-05*F(8)+0.823782583;
PrHmedio=xHdiox*PrHdiox+xHw*PrHw+xHox*PrHox+xHnit*PrHnit;

//Conductividades térmicas; de EES
lambdaHdiox=0.000059*F(8)+0.009857483;
lambdaHw=-0.048384528+4.44444E-05*PT+0.000145*F(8);
lambdaHox=0.00005775*F(8)+0.018487254;
lambdaHnit=0.00005455*F(8)+0.009868001;
lambdaHmedio=xHdiox*lambdaHdiox+xHw*lambdaHw+xHox*lambdaHox+xHnit*lambdaHnit;

//Densidades; EES
rhoHdiox=0.796093386+ 0.453288889*PT-0.0006785*F(8);
rhoHw=0.326046811+0.185688889*PT-0.000278*F(8);
rhoHox=0.57836295 +0.329666667*PT-0.000493*F(8);
rhoHnit=0.506507513+0.2886*PT-0.00043175*F(8) ;

```

```

rhoHmedio=xHdiox*rhoHdiox+xHw*rhoHw+xHox*rhoHox+xHnit*rhoHnit;

AT=b^2;

a=2*b*L/(b^2*L); //m^2/m^3

//Area Total del microrreactor
//Area Total de microcanal mas semiespesor por donde circula v y vH. Paso a
//calcular que velocidad hay por el microcanal
ATT=(b+espesor/2)^2;
//Velocidad en el microcanal
v2=v;
vH2=vH;

//Coeficiente global de transferencia funcion de T y TH-----
dh=2*b^2/(b+b);
h_G=2.978/dh*lambdaHmedio.*(1+0.095*vH2*dh*rhoHmedio.*PrHmedio./muHmedio*b/L)^0.45;
h_R=2.978/dh*lambdaHmedio.*(1+0.095*v2*dh*rhoHmedio.*Prmedio./mumedio*b/L)^0.45;

U=(h_R.^(-1)+h_G.^(-1)).^(-1); //W/(m^2.K)

FHdiox=xHdiox*FHT;
FHw=xHw*FHT;
FHox=xHox*FHT;
FHnit=xHnit*FHT;

//Constantes de reacción

k1=kinf1*exp(-E1./(R*F(7)));
k2=kinf2*exp(-E2./(R*F(7)));
k3=kinf3*exp(-E3./(R*F(7)));

//Velocidades de reacción
if presiones==1 then
//Presiones parciales
Pet=xet*PT;
Pw=xw*PT;
Pmox=xmox*PT;
Pdiox=xdiox*PT;
Phid=xhid*PT;
Pmet=xmet*PT;
elseif presiones==2
Pet=F(1).*F(7).*R2./(AT*v2);

```

```

Pw=F(2).*F(7).*R2./(AT*v2);
Pmox=F(3).*F(7).*R2./(AT*v2);
Pdiox=F(4).*F(7).*R2./(AT*v2);
Phid=F(5).*F(7).*R2./(AT*v2);
Pmet=F(6).*F(7).*R2./(AT*v2);
end

r1=k1.*Pet.*Pw;
r2=k2.*Pmet.*Pw*(1-(Keq2.^(-1))*(Pmox.*(Phid^3))./(Pmet.*Pw));
r3=k3.*Pmox.*Pw*(1-(Keq3.^(-1))*(Pdiox.*Phid))./(Pmox.*Pw));

w(1)=AT*(-r1);
w(2)=AT*(-r1-r2-r3);
w(3)=AT*(r2-r3);
w(4)=AT*(r1+r3);
w(5)=AT*(2*r1+3*r2+r3);
w(6)=AT*(r1-r2);
w(7)=AT*(r1*(-DeltaHR1)+r2*(-DeltaHR2)+r3*(-DeltaHR3)+a*U.*(F(8)-F(7)))./
(F(1).*cpet*Pmet+F(2).*cpw*PMw+F(3).*cpmox*PMmox+F(4).*cpdiox*PMdiox+F(5).*cphid*PMhid+F(6).*cpmet*PMmet);
w(8)=tiporeactor*AT*(a*U.*(F(8)-F(7)))./
(FHdiox*PMdiox*cpHdiox+FHw*cpHw*PMw+FHox*cpHox*PMox+FHnit*cpHnit*PMnit);

[xx,yy,zz,jj,nn]=resume(U,v2,vH2,a,cpmedio)

endfunction

if tiporeactor==-1 then

x=ode([Fet0;Fw0;Fmox0;Fdiox0;Fhid0;Fmet0;T0;TH0],z0,z,f);

elseif tiporeactor==1

function x=g(TH00)

rtol=[1;1;1;1;1;1;1]*1e-12;
x=ode([Fet0;Fw0;Fmox0;Fdiox0;Fhid0;Fmet0;T0;TH00],z0,L,rtol,f);
x=x(7,$)-1;
endfunction

//fsolve
TH00=fsolve(TH0,g);

//Sistema de Ecuaciones Diferenciales

```

```

zz=linspace(0,L,200);
rtol=[1;1;1;1;1;1;1;1]*1e-12;
x=ode([Fet0;Fw0;Fmox0;Fdiox0;Fhid0;Fmet0;T0;TH00],z0,zz,rtol,f);
z=linspace(0,L,size(x,"c"));

end

Fet=NCc*(0.022414*3600)*x(1,:)
Fw=NCc*(0.022414*3600)*x(2,:)
Fmox=NCc*(0.022414*3600)*x(3,:)
Fdiox=NCc*(0.022414*3600)*x(4,:)
Fhid=NCc*(0.022414*3600)*x(5,:)
Fmet=NCc*(0.022414*3600)*x(6,:)
T=x(7,:)
TH=x(8,:)

subplot(2,3,1);
plot(z',[Fet Fw]);
xgrid(4);
xtitle('Fireactivos NCc microcanales [Nm3/h]');
legend(['Fet';'Fw']);

subplot(2,3,2);
plot(z',[Fmox Fdiox Fhid Fmet]);
xgrid(4);
xtitle('Fiproductos NCc microcanales [Nm3/h]');
legend(['Fmox';'Fdiox';'Fhid';'Fmet']);

subplot(2,3,3);
plot(z',[T TH]);
xgrid(4);
xtitle('Ti un microcanal [K]');
legend(['T';'TH']);

//Conversión del etanol
xet=(Fet0*(0.022414*3600)-Fet/NCc)./(Fet0*(0.022414*3600));
subplot(2,3,4);
xgrid(4);
plot(z',[xet*100]);
xtitle('xet [%] ');

Yhid=Fhid/(6*Fet0*(0.022414*3600)*NCc);
Ymox=Fmox/(2*Fet0*(0.022414*3600)*NCc);

```

```

Ydiox=Fdiox/(2*Fet0*(0.022414*3600)*NCc);
Ymet=Fmet/(2*Fet0*(0.022414*3600)*NCc);

subplot(2,3,5);
plot(z',[Yhid Ymox Ydiox Ymet]);
xgrid(4);
xlabel('Yi[mol/mol] ');
legend(['Yhid';'Ymox';'Ydiox';'Ymet']);

Shid=Fhid./(6*(Fet0+10E-15)*(0.022414*3600)*NCc-Fet);
Smox=Fmox./(2*((Fet0+10E-15)*(0.022414*3600)*NCc-Fet));
Sdiox=Fdiox./(2*((Fet0+10E-15)*(0.022414*3600)*NCc-Fet));

subplot(2,3,6);
plot(z',[Shid Smox Sdiox]);
xgrid(4);
xlabel('Si[mol/mol] ');
legend(['Shid';'Smox';'Sdiox']);

```

## 22 Código de GNU Octave

### 22.1 *Basico\_Octave.m*

```

%MODELADO DEL REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA PARA PRODUCIR HIDROGENO
%EN UN MICRORREACTOR CON CATALIZADOR DE PALADIO ESTANDO EN ISOCORRIENTE
%(ALGORITMO DE ROSENBROCK)Y CONTRACORRIENTE (MTODO DEL DISPARO)LOS REACTIVOS Y LOS
%GASES DE COMBUSTION. PABLO BARROSO RODRIGUEZ.

%Ser debe tener instalado el paquete odepkg
pkg load odepkg

clear
clf

global Fet0 Fw0 Fmox0 Fdiox0 Fhid0 Fmet0 T0 TH0 R v AT b L DeltaHR1 DeltaHR2
global DeltaHR3 FHT xHdiox xHw xHox xHnit kinf1 E1 kinf2 E2 kinf3 E3 vH PT
global PMet PMw PMmet PMdiox PMmox PMhid PMox PMnit NC tiporeactor cpHmedio
global U mumedio lambdamedio Prmedio rhomedio muHmedio PrHmedio lambdaHmedio
global rhoHmedio v3 vH3 presiones R2 v33 a PMr0

%como calculamos las presiones parciales?
presiones=1;
%Pesos moleculares de componentes

```

```

PMet=46; %g/mol
PMw=18; %g/mol
PMmet=16; %idem
PMdiox=44; %idem
PMmox=28; %idem
PMhid=2; %idem
PMox=32; %idem
PMnit=14; %idem

%Relacin de vapor a carbono molar
relSC=3;

%Dimensiones del microcanal
b=2000/1E6; %m
L=80/1E3; %m

%Nmero de microcanales, conforme ms, menos microcanales para un tamao de
%microrreactor fijo. Se mantiene la relacin ATNC=12.45 cm2. Regresin
%potencial
NC=floor(12.45E-4/b2);

%Caudal molar inicial de Etanol para un microcanal
Fet0=10.24*((1+2*relSC)(-1))/(0.022414*3600*NC); %mol/s

%Caudal molar inicial de vapor para un microcanal
Fw0=Fet0*2*relSC; %idem

%Fraccione molares al inicio
xet0=Fet0/10.24;
xw0=1-xet0;
%Peso molecular medio reactivos inicio
PMr0=xet0*Fet0+xw0*Fw0;

%Caudal molar inicial del resto de componentes de reaccin
Fmox0=1E-10; %idem
Fdiox0=1E-10; %idem
Fhid0=1E-10; %idem
Fmet0=1E-10; %idem

%Temperatura de reaccin inicial
T0=600+273.15; %K

%Temperatura de gases de combustin inicial
TH0=800+273.15; %idem

```

```

%Constante de los gases
R=8.314472; %J/(Kmol)
R2=R*10*1E-6; %bar*m^3/(Kmol)

%Caudal gases de combustin
FHT=14.51/(0.022414*3600*NC); %mol/s

%area transversal de los microcanales (lado de la reaccin)
AT=b^2;

%Espesor de la aleta
espesor=0.47079915*b+1.982E-5;

%Parmetros de las tres reacciones
%Reaccion 1
DeltaHR1=8730; %J/mol
kinf1=2.4E9*1E3; %paso de Kmol/(m^3sbar^2) a mol/(m^3satm^2)
E1=148000; %J/mol

%Reaccin 2
DeltaHR2=205800; %idem
kinf2=2.1E6*1E3; %idem
E2=107300; %idem

%Reaccin 3
DeltaHR3=-41170; %idem
kinf3=7.7E2*1E3; %idem
E3=59900; %idem

%Velocidad reactivos
v=740.73/100; %m/s

%Velocidad Gases
vH=1298.85/100; %idem

%Area microcanal+semiespesor aleta
ATT=(b+espesor/2)^2;

%Velocidad en un microcanal
v3=v;
vH3=vH;

%Fracciones molares componentes gases de combustin

```

```

xHdiox=0.1340;
xHw=0.1578;
xHox=0.0305; %El nitrógeno está en la función

%Peso molecular medio de los gases de combustión
PMgases=xHdiox*PMdiox+xHw*PMw+xHox*PMox+xHnit*PMnit;

%Presión de operación
PT=0.1E6/100000; %en bar

%Rv
%Rv=0.015; %cm3cat/cm3react

%Tipo de reactor
tiporeactor=-1;

%Matriz de 8 columnas
y0(1)=Fet0;
y0(2)=Fw0;
y0(3)=Fmox0;
y0(4)=Fdiox0;
y0(5)=Fhid0;
y0(6)=Fmet0;
y0(7)=T0;
y0(8)=TH0;

if tiporeactor==-1;
    %Uso el algoritmo de Rosenbrock con la función ode23s de GNU Octave del paquete odepkg
    [z,y] = ode23s(@fEtanol,[0 L],y0);
    yy=[z,y];
elseif tiporeactor==1;
    %Uso el algoritmo de shooting o disparo con la función bvp4c de GNU Octave del paquete odepkg.

%Se hallan soluciones cercanas a b=2000 micras en un tiempo relativamente razonable (unos 20 minutos de cálculo). Para
valores de 1000 micras, 6 horas y para 200 micras para GNU OCTAVE en Linux con 2 cpu amd64 al 50% aprox.

Nint=20;
z=linspace(0,L,Nint+1);
jj=ones(1,Nint+1);
%de 200 a 1500 micras aprox
y_0=[Fet0*jj; Fw0*jj; Fmox0*jj; Fdiox0*jj; Fhid0*jj; Fmet0*jj; T0*jj; T0*jj];
%de 1500 a 2000 micras aprox
%y_0=[Fet0*jj; Fw0*jj; Fmox0*jj; Fdiox0*jj; Fhid0*jj; Fmet0*jj; T0*jj; (T0+100)*jj];

```

```

solinit.x=z;
solinit.y=y_0;
sol=bvp4c(@fEtanol,@fsalida,solinit);
plot(sol.x,sol.y,'x-');
end

if tiporeactor==1;
break;
end

%Caudales para todos los microcanales
Fet=y(:,1)*NC*(0.022414*3600);
Fw=y(:,2)*NC*(0.022414*3600);
Fmox=y(:,3)*NC*(0.022414*3600);
Fdiox=y(:,4)*NC*(0.022414*3600);
Fhid=y(:,5)*NC*(0.022414*3600);
Fmet=y(:,6)*NC*(0.022414*3600);
%Temperatura para un microcanal
T=y(:,7);
TH=y(:,8);

FT=Fet+Fw+Fmox+Fdiox+Fhid+Fmet;

subplot(3,2,1);
plot(z,Fet,z,Fw);
grid
xlabel('z[m]'),ylabel('Freactivos todos los microcanales [Nm^3/h]');
legend('Fet','Fw')

yy1=[z,Fet,Fw];

subplot(3,2,2)
plot(z,Fmox,z,Fdiox,z,Fhid,z,Fmet);
grid ;
%axis([0 L 0 Fhid(end)*1.1]);
xlabel('z [m]');
ylabel('Fproductos todos los microcanales [Nm^3/h]');
legend('Fmox','Fdiox','Fhid','Fmet');

yy2=[z,Fmox,Fdiox,Fhid,Fmet];

subplot(3,2,3)

```

```

plot(z,T,z,TH);
    grid;
    %axis([0 L T(floor(end*3/4))*0.8 TH0*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('Tj un microcanal[K]');
    legend('T','TH');

yy3=[z,T,TH];

%Conversin del etanol
XET=(Fet0*NC*(0.022414*3600)-Fet)/(Fet0*NC*(0.022414*3600));

subplot(3,2,4)
plot(z,XET);
    grid;
    %axis([0 L 0 XET(end)*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('XET');
    legend('XET');

yy4=[z,XET];

%Rendimiento hidrgeno
Yhid=Fhid/(Fet0*NC*(0.022414*3600));
Ymox=Fmox/(2*Fet0*NC*(0.022414*3600));
Ydiox=Fdiox/(2*Fet0*NC*(0.022414*3600));
Ymet=Fmet/(2*Fet0*NC*(0.022414*3600));

subplot(3,2,5)
plot(z,Yhid,z,Ymox,z,Ydiox,z,Ymet);
    grid;
    %axis([0 L 0 Yhid(end)*1.1]);
    xlabel('z [m]');
    ylabel('Yi[mol/mol]');
    legend('Yhid','Ymox','Ydiox','Ymet');

yy5=[z,Yhid,Ymox,Ydiox,Ymet];

%Selectividad hidrgeno respecto al etanol y el agua de salida
Shid=Fhid./(6*(Fet0*NC*(0.022414*3600)-Fet)); %Podra expresarse as.
Smox=Fmox./(2*(Fet0*NC*(0.022414*3600)-Fet));

```

```
Sdiox=Fdiox./(2*(Fet0*NC*(0.022414*3600)-Fet));  
  
subplot(3,2,6)  
plot(z,Shid,z,Smox,z,Sdiox);  
    grid;  
    %axis([0 L 0 Shid(end)*1.1]);  
    xlabel('z [m]');  
    ylabel('Si[mol/mol]');  
    legend('Shid','Smox','Sdiox');  
  
yy6=[z,Shid,Smox,Sdiox];
```

## 22.2 fEtanol.m

El archivo fEtanol.m de MATLAB sirve para GNU Octave.

## 22.3 fsalida.m

El archivo fsalida.m de MATLAB sirve para GNU Octave.

## 23 Bibliografía

### 23.1 Libros

1. Aguer, M. & Miranda A. L. El Hidrógeno: Fundamento de un Futuro Equilibrado. Ediciones Díaz de Santos, 2006.
2. Aris, Rutherford. Mathematical Modeling. A Chemical Engineer' s Perspective. Academic Press, 1999.
3. Barnes, B. & Fulford, G.R. Mathematical Modelling With Case studies: A differential Equations Approach Using Maple and MATLAB. CRC Press, 2009.
4. Basmadjan, Diran. The Art of Modeling in Science and Engineering. Chapman&Hall/CRC, 1999.
5. Bavu. B.V. Process Plant Simulation. Oxford University Press, 2004.
6. Beltrán Novillo, Fernando J. Ejemplos Resueltos de Reactores Químicos (I). Universidad de Extremadura, 2009.
7. Brauer, G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. Academic Press, 1963.
8. Campbell, S. & Chacellier, J-P. & Nikoukhah, R. Modeling and Simulation in Scilab/Scicos With ScicosLab 4.4. Springer, 2010.
9. Castells, X. E. & Jurado, L.. El Hidrógeno y las Pilas de Combustible. Ediciones Díaz de Santos, 2012.
10. Chenier, P. J. Survey of Industrial Chemistry. Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2002.
11. Cox, P.A. Inorganic Chemistry. BIOS Scientific Publishers, 2004.
12. Da Rosa, Aldo V. Fundamentals of Renewable Energy Processes. Academic Press, 2009.
13. Davis, Barbara J. Hydrogen Fuel. Chelsea ClubHouse, 2010.
14. Dobre, Tanase G. & Sánchez Marcano, José G. Chemical Engineering. Modelling, Simulation and Similitude. Wiley-VCH, 2007.
15. Elnashaie, Said S.E:H: & Garhyan Parag. Conservation Equations and Modeling of Chemical and Biochemical Processes. Marcel Dekker, 2003.
16. Gandía, Luis M. & Arzamendi, Gurutze & Diéguez, Pedro M. Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety. Elsevier, 2013.
17. Hessel, V. et al. Chemical Micro Process Engineering. Wiley-VCH, 2004.
18. Hikosaka, N. FuelCells. Current Technology Challenges and Future Research Needs. Elsevier, 2013.
19. Hordeski, Michael. Alternative Fuels: The Future of Hydrogen. CRC Press, 2007.
20. Hordeski, Michael. Hydrogen & Fuel Cells: Advances in Transportation and Power. CRC Press, 2009.
21. Hunt, B. R. & Lipsman, R. L. & Rosenberg J. M. A Guide to Matlab for Beginners and Experience Users. Cambridge, 2006.
22. Izquierdo, José Felipe & Cunill, Fidel & Tejero, Javier & Iborra, Montserra & Fité, Carles. Problemas Resueltos de Cinética de las Reacciones Químicas. Edicions Universitata de Barcelona, 2004.
23. Jaluria, Yogesh. Design and Optimization of Thermal Systems. CRC Press, 2008.
24. Kiusalaas, J. Numerical Methods in Engineering with MATLAB. Cambridge, 2005.

25. Kockmann, N. Transport Phenomena in Micro Process Engineering. Springer, 2008.
26. Knight, A. Basic of MATLAB and Beyond. Chapman & Hall/CRC, 2000.
27. Koolen, J,K. Design of Simple and Robust Process Plants. Wiley-VCH, 2002.
28. León, Aline. Hydrogen Technology. Springer, 2008.
29. Levenspiel, Octave. El Minilibro de los Reactores Químicos. Editorial Reverté, 2002.
30. Liu, K. & Song, C. & Subramani, V. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technology. Wiley, 2010.
31. Llera, E. M. & Zabalza, I. Hidrógeno : Producción, Almacenamiento y Usos Energéticos. Prensas Universitarias de Zaragoza, 2011.
32. Luyben, W. L. Process Modelling, Simulation, and Control for Chemical Engineers. McGraw-Hill, 1996.
33. Lyshevski, S. E. Engineering and Scientific Computations Using MATLAB. Wiley, 2003.
34. Martyn, S. Ray & Sneesby, Martin S. Chemical Engineering Design Project: A Case Study Approach. Taylor & Francis, 1998.
35. Mestre Beltrán, Sergio. Reactores Químicos y Procesos Industriales (Q35).Universitat Jaume I, 2001.
36. Mikles, Ján & Mikar Miroslav. Process Modelling, Identification and Control. Springer, 2007.
37. Minter, Shelley. Alcoholic Fuels. CRC/Taylor&Francis, 2006.
38. Newton, D. E. Chemicals Elements. CENGAGE Learning, 2010.
39. Ollero, P & de Prada, C, & Puigjaner, L. & Jiménez, L. Estrategias de Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos. Editorial Síntesis, 2006.
40. Özilgen, Mustafa. Handbook of Food Processing Modelling and Statistical Quality Control with Extensive MATLAB Applications. CRC Press, 2011.
41. Özilgen, Mustafa. Food Process Modelling and Control. Chemical Engineering Applications. Gordon and Breach Science Publishers, 1998
42. Patnaik, Pradyot. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 2002.
43. Prades, C. A. Hidrógeno Hoy: Una Alternativa Energética y Ambiental. Ediciones Cathedra Jurídica, 2006.
44. Priz, Heino. Numerical Methods for The Life Scientist: Binding and Enzyme Kinetics Calculated With GNU Octave and MATLAB. Springer, 2011.
45. Rajeshwar, Krishnan & McConnell, Robert & Licht, Stuart. Solar Hydrogen Generation. Toward a Renewable Energy Future. Springer, 2008.
46. Ramirez, W. Fred. Computational Methods for Process Simulation. Butterworth - Heinemann, 1997.
47. Rasmunson, A. et al. Mathematical Modeling in Chemical Engineering. Cambridge, 2014.
48. Reschetilowski, W. Microreactors in Preparative Chemistry. Wiley- VCH, 2013.
49. Sallet, G. Ordinary Differential Equations With Scilab. Universidad de San Luis, 2004.
50. Shekhawat, D. & Spivey, J.J. & Berry, D. A. Fuel Cells: Technologies for Fuel Pocessing. Elsevier, 2011.
51. Sinnott, R.K. Chemical Engineering Design. Coulson & Richardson' s Chemical Engineering. Elsevier, 2005.
52. Smith, J. M. & Van Ness, H. C. & Abbott, M. M. Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill, 2001.

53. Tomás Alonso, Francisca & Ruiz Gimeno, José. Catálisis Heterogénea. Universidad de Murcia, 1996.
54. Towler, Gavin & Sinnott, Ray. Chemical Engineering Design: Principles , Practice and Economics of Plant and Process Design. Elsevier, 2008.
55. Vande Wouwer, Alain et al. Simulation of ODE/PDE Models with MATLAB, OCTAVE and SCILAB. Springer, 2014.
56. Westerberg, A. W. Process Flowsheeting. Cambridge University Press, 1979.
57. Woodford, C. & Phillips, C. Numerical Methods with Worked Examples: Matlab Edition. Springer, 2012.
58. Yaws C. L. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. William Andrew, 2008.
59. Züttel, A. & Brogschulte & Schlapbach, L. Hydrogen as a Future Energy Carrier. Wiley-VCH, 2008.

### **23.2 Artículos**

1. Anzola A. M. et al. Heat Supply and Hydrogen Yield in an Ethanol Microreformer. I&EC, 2011.
2. Bshish, Ahmed et al. Steam-Reforming of Ethanol for Hydrogen Production. Universidad de Buenos Aires, 2010.
3. Cai, Weijie et al. Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming in a Micro-channel Reactor. Universidad de Lyon, 2009.
4. Cybulski, A. Monolithic reactors For Fine Chemicals Industries: A Comparative Analysis of A Monolithic Reactor And Mechanically Agitated Slurry Reactor. Pergamen, 1999.
5. Das, Nikhil K. et al. Hydrogen Yield from Low Temperature Steam Reforming of Ethanol. Universidad de Saskatchewan, 2007.
6. Eblad, Mohamed A. et al. Ni supported High Surface Area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming. RSC Advances, 2012.
7. Görke, O. et al. Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor. Elsevier, 2009.
8. Gutiérrez, L. El Hidrógeno, Combustible del Futuro. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2005.
9. Grashinsky, C. Ethanol Steam Reforming over Rh(1%)MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Kinetic Study
10. Hatyanto, A. et al. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. 2003.
11. López, E. et al. Ethanol Steam Reforming Thermally Coupled with Fuel Combustion in a Parallel Plate Reactor. I&EC, 2012.
12. Rampe et al. Hydrogen Generation from Ethanol by Alloverthermal Reforming.
13. Rawlings James, B. Diffusion and Heat Transfer. University of Wisconsin-Madison, 2011.
14. Wang, Wenju. Production of Hydrogen by Ethanol Steam reforming over Nickel-Metal Oxide Catalysts Prepared Via Urea-Nitrate Combustion Method. Universidad de Tianjin, 2011.
15. Wang Wenju & Wang, Y.Q. Thermodynamic Analysis of Steam Reforming of ethanol for Hydrogen Generation. Universidad de Tianjin, 2008.
16. Zhang, Chengxi et al. Steam Reforming of Ethanol over Skeletal Ni-Based Catalysts: a Temperature Programmed Desorption and Kinetic Study. Universidad de Tianjin, 2013.

### **23.3 Proyectos Fin de Carrera (PFC), Trabajos Fin de Máster (TFM) y Tesis Doctorales (TD)**

1. Casco, M. Estudio Técnico-Económico de la Producción de Hidrógeno Vía Electrolítica a Partir de Energías Renovables. Universidad de Sevilla. PFC.
2. Fernández-Bolaños, C. Energética del hidrógeno. Contexto, Estado actual y Perspectivas de Futuro. Universidad de Sevilla. PFC.
3. Francesconi, F. Modelado, Síntesis y Optimización del Proceso de Reformado de Bioetanol para la Producción de Hidrógeno Grado PEM. Universidad Nacional del litoral. TD.
4. García, V. M. Modelado, Análisis y Control Dinámico de un Reformador de Etanol en Tres Etapas para Aplicaciones en Pilas de Combustible. Universidad Politécnica de Cataluña. TD.
5. Mengíbar, R. Optimización Económica y Energética de un Sistema Integrado de Producción de Hidrógeno a Partir de la Eólica. Universidad de Sevilla. PFC.
6. Pino, A. Aprovechamiento de Recursos Energéticos Renovables no Integrables en la Red Eléctrica. El Caso de la Producción de Hidrógeno. Universidad de Sevilla. PFC.
7. Tapia, E. Estudio de Alternativas para la Producción de Hidrógeno con Ciclos Termoquímicos y Energía Solar Térmica de Alta Temperatura. Universidad de Sevilla. TFM.
8. Vega, M. C. Estudio Sobre la Previsión de la demanda de Hidrógeno Como vector Energético de Andalucía. Universidad de Sevilla. PFC.
9. Vivo, S. Energéticas: Ciudad, Hidrógeno, Electricidad. Universidad de Sevilla. TFM.

### **23.4 Capítulos sueltos de libros**

1. Bion, Nicolas et al. Biotehanol Reforming for H<sub>2</sub> production. A Comparison with Hydrocarbon Processing. 2010.

### **23.5 Apuntes y tutoriales**

1. Rivera Toledo, Martin. Soluciones de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias con Valores de Frontera. Universidad Iberoamericana.
2. Rawlings James B.& Eaton, John W. A User's Guide for Translating Octave to MATLAB. University of Wisconsin, 2009.
3. Reactores Químicos. 4º Ingeniero Químico Plan del 98. ETSI Sevilla.

## **24 Software Utilizado**

1. Engineering Equation Solver (EES)
2. GNU OCTAVE
3. LibreOffice (Writer, Draw)
4. MATLAB
5. Microsoft Office (Office, Excel)
6. SCILAB
7. Thermosolver

## **25 Sistemas Operativos usados**

1. Ubuntu 14.04 LTS
2. Windows 7