



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

REFORMADO DE ALCOHOLES
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO:
ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y PROPUESTA DE
MECANISMOS DE REACCIÓN MEDIANTE GRAFOS-P

TESIS

PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

POR

FELIPE ANDRÉS DÍAZ ALVARADO

PROFESOR GUÍA:

DR. FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

DR. PAULO ARAYA FIGUEROA

DR. LUIS AMÉSTICA SALAZAR

DR. ANDRÉS MEJÍA MATALLANA

Este trabajo ha sido financiado por CONICYT, Beca de Doctorado 2008

SANTIAGO DE CHILE

SEPTIEMBRE 2012

RESUMEN

El Hidrógeno puede ser utilizado en una *Batería Continuamente Alimentada* para generar potencia eléctrica, y ha sido propuesto como una opción atractiva para la sustitución de combustibles fósiles, especialmente cuando es producido a partir de fuentes renovables. Entre ellas, la obtención de Hidrógeno asociada a fuentes biológicas se propone competitiva en los próximos veinte años, y en dicho conjunto, los alcoholes son considerados materias primas atractivas y sustentables. Este trabajo aborda el Reformado de Etanol y Glicerol con Vapor de Agua, procurando definir un límite teórico para el rendimiento de Hidrógeno bajo distintas condiciones de temperatura y composición, y describir los cambios que sufren las moléculas involucradas en el Reformado de alcoholes.

Desde un punto de vista termodinámico, el límite para la producción de Hidrógeno a partir de estos alcoholes depende de la razón agua / alcohol y oxígeno / alcohol, de la temperatura y de la presencia de otros agentes que modifiquen el equilibrio del sistema reactivo, como adsorbentes. Existen subproductos sólidos, como depósitos carbónicos, que pueden desactivar el catalizador utilizado en el Reformado. La formación de tales depósitos es favorecida por proporciones molares agua / alcohol bajo 4,0 y diferentes condiciones térmicas: en el sistema de Reformado de Etanol, bajo 400°C domina la presencia de grafito; y sobre esta temperatura, nanotubos de carbono. Análogo comportamiento se da en el Reformado de Glicerol, pero con una frontera en 450°C. La adición de Hidrotalcitas como adsorbente de Dióxido de Carbono, desplaza el equilibrio hacia los productos del Reformado, favoreciendo la producción de Hidrógeno incluso cuando es agregado Oxígeno para sostener térmicamente el sistema. Con el uso de este tipo de adsorbentes, se puede lograr un rendimiento teórico máximo de 6,0 y 7,0 $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{alcohol}}} \right]$, para sistemas de Reformado de Etanol y Glicerol, respectivamente, con temperaturas entre 375 y 450°C.

En cuanto al conjunto de cambios que ocurren al interior de un sistema de Reformado, una búsqueda combinatorialmente completa de mecanismos de reacción mediante el uso de Grafos-P, a partir de un conjunto de reacciones y especies, presenta ventajas ligadas con la velocidad de construcción de tales mecanismos por parte de la comunidad científica. Los resultados de dicha búsqueda constituyen un *mapa* para refinar la propuesta de mecanismos de reacción. En el presente estudio, y a partir de 16 reacciones, existen alrededor de 43 millones de mecanismos combinatoriales, que son reducidos a un conjunto de 9 posibles mecanismos en el caso del Reformado de Etanol; y 12, en el caso del Reformado de Glicerol, imponiendo, en cada caso, la condición de balance estequiométrico y la existencia de intermediarios, como etileno, acetaldehído y ácido acético, este último sólo en el caso del Reformado de Glicerol. Uno de los mecanismos para el Reformado de Etanol es tomado como base para construir un modelo de un reactor de Lecho Empacado para Reformado Catalítico, que considera cambios en la conversión y la presión.

Este trabajo, lejos de acabar, abre una discusión respecto al modo en que se proponen mecanismos de reacción para el Reformado de Alcoholes y establece una guía para enfrentar tal búsqueda.

ABSTRACT

Hydrogen can be used in a Fuel Cell for electric power generation, and has been proposed as an attractive option for fossil fuel replacement, especially that produced from renewable sources. Between them, Hydrogen from biological sources is proposed competitive in the next twenty years, and alcohols are considered attractive and sustainable materials. This work attends the Steam Reforming of Ethanol and Glycerol, looking for a theoretical limit for Hydrogen yield under different temperatures and compositions, and describing the molecular changes as a set of mechanisms.

From thermodynamical analysis, the limit for Hydrogen production depends on the steam-to-alcohol and oxygen-to-alcohol ratios, on the temperature and on the presence of other agents which can modify the reaction equilibrium, as sorbents. There are solid subproducts, as carbon deposits, which could deactivate the Reforming catalyst. The formation of those deposits is favored by steam-to-alcohol ratios below 4.0 and different thermal conditions: in Steam Reforming of Ethanol, graphite dominates below 400°C; and above, carbon nanotubes. Similar behavior is obtained in Steam Reforming of Glycerol, but with a boundary in 450°C. The addition of Hydrotalcites as CO₂ sorbent shifts the equilibrium to Reforming products, favoring Hydrogen production even when Oxygen is aggregated for thermal support. With this type of sorbents, is possible to obtain a maximum yield of 6.0 and 7.0 $\left[\frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{mol}_{\text{alcohol}}} \right]$, for Steam Reforming of Ethanol and Glycerol, respectively, and temperatures between 375 and 450 °C.

Attending the molecular changes in a Reforming system, a complete search of mechanisms, meaning the search in the combination spectrum, using P-graphs with a set of reactions and species, has advantages over classical search, linked with the velocity of construction of those mechanisms by the scientific community.

The results of this search constitute a *map* for future refinements, pointing to reaction mechanism proposal. In the present study, from 16 reactions, there are about 43 million combinatorial mechanisms, which are reduced to 9 possible mechanisms in the case of Ethanol Reforming; and 12, in the case of Glycerol Reforming, imposing, in each case, the stoichiometrical balance with global reaction and the existence of intermediaries, as ethylene, acetaldehyde and acetic acid, the latter only included in the Steam Reforming of Glycerol. One of the mechanisms for Steam Reforming of Ethanol has been taken as base for constructing a model of a Packed Bed Reactor for Catalytic Reforming, considering changes in conversion and pressure.

This work, far from over, opens a discussion on the way how mechanisms are proposed in the field of Steam Reforming of Alcohols, and provides a guide to face such a search.

*No puede ni el más flamante
pasar en indiferencia
si brilla en nuestra conciencia
amor por los semejantes.*

Violeta Parra.

DEDICATORIA

Afortunadamente no he olvidado mis promesas vitales, y tengo para mí que me acompañarán definitivamente: Sra. Andrea Marillanca, este trabajo, y mi mejor esfuerzo, siempre serán para quienes, como Ud., nunca sabrán de su existencia, pues tienen suficiente labor con sacar a sus familias adelante en una sociedad que olvida que están ahí, perdidos en un cerro.

A ti, Javi, por ser mi compañera, por soportarme, por ayudarme a disfrutar las pequeñas cosas cotidianas y por ser valiente. Porque sigo sintiendo que eres un milagro. Por construir conmigo un refugio para los dos. Por el amor que nos tenemos.

A ustedes, Carmen y Alberto, mamá y papá, porque todo lo que he hecho en la vida ha partido de la infancia que tuve, del niño que criaron y del ejemplo enorme que me han dado en todo. Quisiera, cuando llegue a viejo, poder decir que fui tan pleno como ustedes: que pude vivir la vida que quise, que no me comió el trabajo y que mis esfuerzos siempre fueron por el amor que sentí por mi familia y por la pasión que acompañó todo lo que hice. Poder decir que, como ustedes, soy un hombre libre. Noto que las palabras nunca serán suficientes para expresar todo lo que atesoro aquí adentro gracias a ustedes dos.

A ustedes, mis hermanitos: Dani, María y José, porque la vida me ha vuelto, una y otra vez, a decir que sin importar lo que pase en la vida, y sin importar la cantidad de cosas que hagamos, siempre estarán presentes. Todos los días los traigo conmigo, junto con sus recuerdos y esos pequeños gozos personales que nadie nunca entenderá, salvo nosotros.

A tí, tía Chely, por comprender que estoy ahora un poco menos en tu casa. Discúlpame, por favor. Quiero que sepas que tu calma no dejará de enseñarme y que todavía está conmigo.

A Ud., profesor Francisco Gracia, por las largas horas de conversación, por el espacio que me brindó para crecer, por confiar tanto en mi trabajo, y por escucharme. Fue un agrado encontrar una persona como Ud., que quisiera algo mejor para sus alumnos. He disfrutado mucho del trabajo conjunto en los cursos. Para decirlo en chileno, disfruté como chanco, en realidad. Creo que nos ha hecho muy bien a los dos, también. Además, quisiera darle las gracias por compartir conmigo las opiniones sobre lo que hacemos. No sobre las tareas de todos los días, sino sobre lo que realmente hacemos en la universidad.

A Ud., profesor Leandro Herrera, porque encontrarme con Ud. en el camino universitario fue importantísimo. Todavía recuerdo aquella conversación (un domingo más encima) en que me decidí a hacer el doctorado. Le quiero dar gracias por la franqueza, por la confianza permanente en mí, y por la cantidad de lecciones que me ha dado. Espero, como Ud. siempre me dice, que cuando llegue alto, el ego no se encumbre tanto, ni se lleve el trato humano.

A ustedes, Don Paulo Araya y profesora María Elena Lienqueo, porque me han ayudado mucho.

Muy silenciosamente, como los más grandes. Tengo con ustedes una deuda de vida. Sinceramente, espero dar el ancho.

A Don Sergio Quinteros, por las largas conversaciones de política y humanidad. Y por las arengas y los buenos deseos. También por conseguirme un escritorio.

A Francisco Díaz por la amistad, por las conversaciones y por la enorme ayuda en todo lo relacionado con los equipos de análisis y reacción. También por confiar en mí y aconsejarme. Eres un hombre sabio.

A todos ustedes, mis alumnos, que cursaron los ramos en que fui prof. auxiliar: ha sido un honor participar de sus caminos, dentro y fuera de la sala de clases. Discúlpenme los errores y ojalá haya yo aportado con algo positivo. Si la vida me premia mostrándome cuán lejos han llevado lo que hemos tratado de transmitirles, ¡me sentiré tan realizado! Quiero que sepan que a ustedes he dedicado el mayor de mis esfuerzos, mi ocupación favorita y mi cariño.

A todos ustedes que marcaron mi camino, en esta, mi vuelta a la universidad: Daniela Adán, Bayron Cayunao, Valeria Proboste, Carmen Leyton, María Constanza Sadino, Ignacio López, Elisa Díaz, Matías Tapia y Waldo Aracena. El camino habría sido tan diferente sin ustedes. Las conversaciones que hemos tenido le han dado el sentido completo a la universidad que siempre busqué. Gracias a ustedes, ahora sé que puede ser construida.

A Ud. Sr. Francisco Brieva, Decano de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, por abrir la puerta, por hablarme y escucharme de una manera tan llana. Yo también aprendí a distinguir la inteligencia, la sabiduría y esa sensibilidad tan propia de las personas profundas. A través suyo, además, quiero agradecer a los académicos, funcionarios y alumnos de nuestra Facultad, por estos años de crecimiento, afecto y exigencia.

La dedicatoria es mucho más larga de lo que cabe en estas hojas. Crecí queriendo a las personas, la naturaleza, la música, el pensamiento y mis ocupaciones. No puedo nombrarlos a todos, pero están aquí.

Quiero darle las gracias a la vida y a Dios, por la inmensa fortuna que tengo. Si no es mucho pedir, desearía que todo esto que hoy siento, pienso y vivo no se transforme en un recuerdo incómodo cuando gane años. Y que muchas otras personas tengan las oportunidades que yo he tenido.

Gracias a todos quienes cultivaron en mí el verbo educar.

Por la potencia renovadora que provoca, espero dedicar a eso mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. Francisco Gracia por el apoyo constante durante el desarrollo de esta Tesis.

Al Dr. Paulo Araya por su apoyo, recomendaciones y por brindarnos a todos un espacio en el Laboratorio de Catálisis.

Al Sr. Javier Carrillo por la nutritiva discusión de nuestros trabajos, y por la calidad y generosidad de sus apreciaciones.

Al Sr. Francisco Díaz por la construcción permanente del mejor clima laboral, por la paciencia y la ayuda constante durante la puesta en marcha de las unidades de análisis y reacción.

Al Sr. Manuel Caro por el trabajo en las unidades de reacción y análisis. Más aún, por la curiosidad. Es muy diferente notar el interés en una persona por lo que hace. Sinceramente muchas gracias.

Al Dr. Andrés Mejía por sus inestimables consejos en el campo de la Termodinámica, y por el tiempo invertido en la lectura de este trabajo.

Al Dr. Luis Améstica por la conversación sobre mecanismos de reacción y la discusión sobre aquellos ámbitos que fueran novedosos en esta Tesis.

Al Dr. Ljubisa Radovic por sus recomendaciones en la descripción termodinámica de los depósitos carbónicos.

A Gina Madariaga e Irene Román por su permanente ayuda durante estos años y por la infinidad de problemas que me ayudaron a resolver.

A mis compañeros del Laboratorio de Catálisis: Daniela Salinas, Gonzalo Águila y Sergio Quinteros, por su compañía, amistad y fuerza.

Índice

Índice	VIII
Índice de figuras	XVII
Índice de tablas	XIX
1. Introducción	1
1.1. El Hidrógeno como vector energético	1
1.2. El Reformado de Alcoholes	5
1.3. Presentación y Objetivos del Trabajo de Tesis	7
2. Estudio termodinámico	9
2.1. Preludio al Reformado Oxidativo de Etanol con Vapor	9
2.2. Preludio al Reformado Oxidativo de Glicerol con Vapor	10
2.3. Formación de intermediarios superficiales y depósitos de coque en sistemas de Reformado	12
2.4. Presentación del estudio	13
2.5. Metodología	14
2.6. Resultados para el Reformado Oxidativo de Etanol con Vapor	23
2.6.1. Conclusiones parciales	30
2.7. Resultados para el Reformado Oxidativo de Glicerol con Vapor	31
2.7.1. Representación extendida de depósitos carbónicos	31
2.7.2. Efecto de las Hidrotalcitas	34
2.7.3. Efecto del Oxígeno	39
2.7.4. Conclusiones parciales	42
3. Búsqueda de posibles mecanismos de reacción mediante Grafos-P	46
3.1. Uso de Grafos-P para la representación de procesos de síntesis y mecanismos de reacción	48
3.2. Uso de los Grafos-P para la búsqueda de posibles mecanismos de reacción	52

3.3.	Antecedentes sobre mecanismos para el Reformado de Alcoholes	60
3.3.1.	Aspectos cinéticos del Reformado de Etanol con Vapor	60
3.3.2.	Aspectos cinéticos del Reformado de Glicerol con Vapor	63
3.4.	Metodología para la búsqueda de mecanismos de Reformado usando Grafos-P . . .	67
3.5.	Mecanismos propuestos mediante el uso de Grafos-P	71
3.5.1.	Mecanismos para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua	71
3.5.2.	Mecanismos para el Reformado de Glicerol con Vapor de Agua	78
3.6.	Sobre los puntos pendientes	86
4.	Modelo de un reactor de Reformado	87
4.1.	Creación de modelos de reactores catalíticos	87
4.2.	Elaboración del modelo	88
4.3.	Una expresión cinética para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua	97
4.4.	Solución del modelo para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua	102
4.5.	Un problema abierto	107
5.	Conclusiones	108
	Referencias	111
	Anexos	121
A.	Rutinas computacionales para Análisis Termodinámico	122
A.1.	Gsystem.m	122
A.2.	GminAnt.m	130
A.3.	functionG.m	134
A.4.	GfunctionVirial.m	134
A.5.	GfunctionRossi.m	142
A.6.	GfunctionTeor.m	147
A.7.	GfunctionHSC.m	147
A.8.	sorption capacity.m	149
A.9.	cargarDatos.m	150
A.10.	cargarDatosforAnalysis.m	155
A.11.	antsearch.m	156
A.12.	atomcount.m	158
A.13.	nrandom4.m	160
A.14.	maxmoles2.m	161
A.15.	Gcon.m	162
A.16.	actmolar.m	162

A.17.ui0.m	164
A.18.dGRTdT.m	164
A.19.dHdT.m	165
A.20.Hmol.m	166

B. Definiciones y Rutinas computacionales para la búsqueda de mecanismos de reacción posibles con Grafos-P 168

B.1. main v4.m	168
B.2. mainFan.m	171
B.3. mainEt v4.m	172
B.4. are equals rows.m	174
B.5. are equals set.m	175
B.6. are equals superset.m	175
B.7. CandidateSolution.m	175
B.8. cFreedom.m	177
B.9. complement rows.m	177
B.10.complement set.m	178
B.11.complement superset.m	178
B.12.concat reaction.m	178
B.13.concat specie.m	179
B.14.diff rows.m	180
B.15.diff set.m	181
B.16.diff superset.m	182
B.17.EFE rows.m	182
B.18.EFE set.m	183
B.19.epsilon.m	183
B.20.intersection rows.m	183
B.21.intersection set.m	184
B.22.intersection superset.m	185
B.23.isempty rows.m	186
B.24.isempty set.m	186
B.25.isempty superset.m	186
B.26.ismember rows.m	187
B.27.ismember set.m	187
B.28.ismember superset.m	187
B.29.nu.m	188
B.30.nu minus.m	188
B.31.nu plus.m	189

B.32. NX.m	189
B.33. omega.m	190
B.34. omega minus.m	190
B.35. omega plus.m	191
B.36. PBTv2.m	191
B.37. pFreedom.m	195
B.38. phi.m	195
B.39. phi minus.m	196
B.40. phi plus.m	196
B.41. powerset rows.m	196
B.42. powerset set.m	197
B.43. psi.m	197
B.44. psi minus.m	198
B.45. psi plus.m	198
B.46. puntaje.m	199
B.47. puntaje set.m	199
B.48. reactions Fan.m	199
B.49. reactions v4.m	200
B.50. reactionsEt v4.m	201
B.51. RPIMSG.m	203
B.52. RPIRSG.m	204
B.53. RPISSG.m	204
B.54. Solution.m	206
B.55. sort rows.m	208
B.56. sort set.m	208
B.57. sort superset.m	208
B.58. species Fan.m	209
B.59. species v3.m	209
B.60. speciesEt v2.m	210
B.61. union rows.m	211
B.62. union set.m	212
B.63. union superset.m	213
B.64. unique rows.m	214
B.65. unique set.m	214
B.66. unique superset.m	215
B.67. X.m	215
B.68. Archivos de la carpeta <i>mat de inicio</i>	216
B.68.1. avoid m.mat	216

B.68.2. cell m.mat	216
B.68.3. first time.mat	216
B.68.4. M.mat	216
B.68.5. O.mat	217
B.68.6. sol.mat	217
B.68.7. tag.mat	217
B.68.8. avoid o.mat	217
B.68.9. E.mat	217
B.68.10invokes.mat	218
B.68.11names.mat	218
B.68.12o maxim.mat	218
B.68.13super O.mat	218
B.68.14tag maxim.mat	218
B.69. Rutinas para cargar y filtrar grafos después de ser obtenidos	219
B.69.1. load result.m	219
B.69.2. filter result.m	221
B.70. Rutinas para la ejecución en un <i>cluster</i>	223
B.70.1. octaveEt v4.condor	223
B.70.2. octaveEt v4.sh	225
B.70.3. octave v4.condor	225
B.70.4. octave v4.sh	226
C. Grafos obtenidos para el Reformado de Etanol con Vapor	227
C.1. Grafo 1	227
C.2. Grafo 2	227
C.3. Grafo 3	227
C.4. Grafo 4	228
C.5. Grafo 5	228
C.6. Grafo 6	228
C.7. Grafo 7	228
C.8. Grafo 8	229
C.9. Grafo 9	229
C.10. Grafo 10	229
C.11. Grafo 11	230
C.12. Grafo 12	230
C.13. Grafo 13	230
C.14. Grafo 14	230
C.15. Grafo 15	231

C.16. Grafo 16	231
C.17. Grafo 17	231
C.18. Grafo 18	232
C.19. Grafo 19	232
C.20. Grafo 20	232
C.21. Grafo 21	233
C.22. Grafo 22	233
C.23. Grafo 23	233
C.24. Grafo 24	234
C.25. Grafo 25	234
C.26. Grafo 26	235
C.27. Grafo 27	235
C.28. Grafo 28	235
C.29. Grafo 29	236
C.30. Grafo 30	236
C.31. Grafo 31	237
C.32. Grafo 32	237
C.33. Grafo 33	237
C.34. Grafo 34	238
C.35. Grafo 35	238
C.36. Grafo 36	238
C.37. Grafo 37	239
C.38. Grafo 38	239
C.39. Grafo 39	240
C.40. Grafo 40	240
C.41. Grafo 41	240
C.42. Grafo 42	241
C.43. Grafo 43	241
C.44. Grafo 44	242
C.45. Grafo 45	242
C.46. Grafo 46	242
C.47. Grafo 47	243
C.48. Grafo 48	243
C.49. Grafo 49	244
C.50. Grafo 50	244
C.51. Grafo 51	245
C.52. Grafo 52	245
C.53. Grafo 53	245

C.54. Grafo 54	246
C.55. Grafo 55	246
C.56. Grafo 56	247
C.57. Grafo 57	247
C.58. Grafo 58	248
C.59. Reacciones consideradas	248
D. Grafos obtenidos para SRE que incluyen Etileno y Acetaldehído como intermediarios	250
D.1. Grafo 29	250
D.2. Grafo 47	250
D.3. Grafo 48	251
D.4. Grafo 49	251
D.5. Grafo 50	252
D.6. Grafo 52	252
D.7. Grafo 53	252
D.8. Grafo 55	253
D.9. Grafo 56	253
E. Grafos obtenidos para el Reformado de Glicerol con Vapor	255
E.1. Grafo 1	255
E.2. Grafo 2	255
E.3. Grafo 3	256
E.4. Grafo 4	256
E.5. Grafo 5	256
E.6. Grafo 6	257
E.7. Grafo 7	257
E.8. Grafo 8	258
E.9. Grafo 9	258
E.10. Grafo 10	258
E.11. Grafo 11	259
E.12. Grafo 12	259
E.13. Grafo 13	260
E.14. Grafo 14	260
E.15. Grafo 15	261
E.16. Grafo 16	261
E.17. Grafo 17	262
E.18. Grafo 18	262
E.19. Grafo 19	263

E.20. Grafo 20	263
E.21. Grafo 21	264
E.22. Grafo 22	264
E.23. Grafo 23	265
E.24. Grafo 24	265
E.25. Grafo 25	266
E.26. Grafo 26	266
E.27. Grafo 27	267
E.28. Grafo 28	267
E.29. Grafo 29	268
E.30. Grafo 30	268
E.31. Grafo 31	269
E.32. Grafo 32	269
E.33. Grafo 33	270
E.34. Grafo 34	271
E.35. Grafo 35	271
E.36. Grafo 36	272
E.37. Grafo 37	272
E.38. Grafo 38	273
E.39. Grafo 39	273
E.40. Grafo 40	274
E.41. Grafo 41	274
E.42. Grafo 42	275
E.43. Grafo 43	276
E.44. Reacciones consideradas	276

F. Grafos obtenidos para SRG que incluyen Etileno, Acetaldehído y Ácido Acético como intermediarios 278

F.1. Grafo 11	278
F.2. Grafo 19	278
F.3. Grafo 22	279
F.4. Grafo 23	279
F.5. Grafo 24	280
F.6. Grafo 31	280
F.7. Grafo 35	281
F.8. Grafo 36	282
F.9. Grafo 37	282
F.10. Grafo 39	283

F.11. Grafo 42	283
F.12. Grafo 43	284
G. Códigos para el ajuste de parámetros y la solución del modelo de un reactor de Reformado de Etanol con Vapor de Agua	285
G.1. parammainsre.m	285
G.2. paramEsre.m	286
G.3. dxdzsre.m	287
G.4. muv01.m	289
G.5. fkTe.m	291
G.6. rsitesre.m	291
G.7. mainsre.m	292
H. Publicaciones	293
H.1. Chemical Engineering Journal 165(2): 649–657, 2010	294
H.2. Chemical Engineering & Technology 35(5): 847-858, 2012	303
H.3. The Canadian Journal of Chemical Engineering (<i>In press</i>), 2012	315
H.4. International Journal of Hydrogen Energy (<i>In press</i>), 2012	328

Índice de figuras

1.1. El H ₂ como vector energético	3
1.2. Costo de H ₂ al 2009	4
1.3. Progresión en la complejidad de alcoholes para la producción de Hidrógeno mediante Reformado	7
2.1. Capacidades de adsorción de CO ₂	17
2.2. Espacio discontinuo para la minimización de la Energía Libre de Gibbs	19
2.3. Construcción de un nuevo vector de composiciones válido	20
2.4. Diagrama de flujos de la rutina de cálculo de vectores de composición	21
2.5. Diagrama de flujos para la minimización de la función G	22
2.6. Evaluación de la rutina	24
2.7. Comparación con datos experimentales OSR	25
2.8. Comparación con datos experimentales ATR	25
2.9. Resultados con Depósitos de Carbono representados por Grafito	26
2.10. Resultados para H ₂ con representación de depósitos carbónicos como Grafito, MWCNT y Carbono Amorfo	27
2.11. Resultados para Grafito con representación de depósitos carbónicos como Grafito, MWCNT y Carbono Amorfo	28
2.12. Resultados para MWCNT con representación de depósitos carbónicos como Grafito, MWCNT y Carbono Amorfo	29
2.13. Depósitos carbónicos con rep. <i>sólo Grafito</i> o <i>Extendida</i>	32
2.14. Depósitos carbónicos y gases, con representaciones <i>sólo Grafito</i> o <i>Extendida</i>	33
2.15. H ₂ con adsorción de CO ₂	35
2.16. CO ₂ con adsorción de CO ₂	36
2.17. Depósitos carbónicos con representación Extendida y adsorción de CO ₂	37
2.18. Rendimiento de H ₂ con diferentes adsorbentes de CO ₂	38
2.19. Rendimiento de H ₂ para diferentes razones S/G y O/G a T=375°C	40
2.20. Mínima razón S/G para un máximo rendimiento de H ₂	41
2.21. Rendimiento de H ₂ para diferentes proporciones O/G	43

2.22. Rendimiento de especies carbónicas para diferentes razones O/G	44
3.1. Operaciones unitarias para la construcción de un proceso	48
3.2. Nomenclatura numérica de operaciones unitarias	49
3.3. Primer orden de etapas en un proceso	49
3.4. Segundo orden de etapas en un proceso	49
3.5. Digrafo para la representación de los ejemplos 1 y 2	51
3.6. Grafo de flujo de señales para la representación de los ejemplos 3 y 4	51
3.7. Grafo-P para la representación del ejemplo 1	51
3.8. Grafo-P para la representación de los ejemplos 2 y 3	52
3.9. Grafo-P para la representación del ejemplo 4	52
3.10. Especies para ser representadas por nodos tipo <i>componente</i>	54
3.11. Reacciones para ser representadas por nodos tipo <i>operación</i>	54
3.12. Posibles rutas de reacción propuestas para sistema SRE	62
3.13. Posibles rutas de reacción para un sistema de SR de Glicerol	66
3.14. Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 1/5	72
3.15. Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 2/5	73
3.16. Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 3/5	74
3.17. Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 4/5	75
3.18. Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 5/5	76
3.19. Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 1/6	80
3.20. Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 2/6	81
3.21. Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 3/6	82
3.22. Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 4/6	83
3.23. Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 5/6	84
3.24. Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 6/6	85
4.1. Una opción de mecanismo para el reformado de Etanol con Vapor de Agua	98
4.2. Ajuste de parámetros cinéticos mediante la solución del modelo	104
4.3. Estimación del comportamiento de un reactor de SRE	106

Índice de tablas

1.1. Recursos energéticos globales	2
2.1. Formas y reactividades de especies de carbónicas formadas por descomposición de CO sobre Ni	13
2.2. Set de componentes	26
3.1. Ensayos de reformado	61

Capítulo 1

Introducción

1.1. El Hidrógeno como vector energético

Conforme pasan los años, nuevas estimaciones son levantadas respecto al tiempo de agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, a saber, petróleo, gas natural y carbón. Estas estimaciones varían, naturalmente, con la tasa de consumo inferida a partir del crecimiento económico.

Actualmente, se propone un tiempo de explotación de 40 a 80 años para el petróleo, 60 años para el gas natural y 170 a 200 años para el carbón [1]. Si bien la estimación de dicho horizonte temporal puede ser objeto de discusión, es un hecho que las reservas mundiales de combustibles fósiles se agotarán algún día o, antes de eso, el precio de los combustibles fósiles será impagable.

Así, se están invirtiendo grandes esfuerzos en la búsqueda de alternativas que permitan el uso de otras formas de energía.

La Tabla 1.1 muestra una estimación de la cantidad de energía disponible en recursos renovables y no renovables. Parece sensato que la solución a largo plazo pase por hacer uso de recursos renovables. A diferencia del presente, en el futuro será necesario explotar muchas fuentes de energía diferentes, de acuerdo a las características geofísicas, técnicas, económicas y sociales de cada país. El intercambio energético, además, tendrá una dinámica diferente a la actual, puesto que no se tranzarán exclusivamente hidrocarburos.

En este punto, el problema cambia hacia el desarrollo de tecnologías para transformar la energía de fuentes renovables primarias a otra forma de energía utilizable en la matriz energética humana, esto es, electricidad o fluidos.

En este contexto, el Hidrógeno se propone como un *vector de energía*, es decir, un componente que, al no encontrarse en forma pura, debe ser obtenido a partir de fuentes de energía (renovables y no renovables) y utilizado en otro lugar para obtener energía. Presenta una ventaja respecto a la

Fuente	Reservas y recursos	
	Recursos energéticos no renovables	[miles de exajoule]
Carbón		199,7
Petróleo		32,4
Gas natural		49,8
Uranio		32,0
	Recursos energéticos renovables	[miles de exajoule / año]
Hidrológicas		0,05
Biomasa		0,28
Solar		1,57
Vientos		0,64
Geotérmica		5,00

Tabla 1.1: Recursos energéticos globales [2]. Los recursos energéticos no renovables consideran reservas y recursos, es decir, aquello que *es* y aquello que *no es* actualmente explotable por razones técnico-económicas.

electricidad y es que el H₂ podría ser almacenado a un costo menor que el de la electricidad [2], que puede ser almacenada en un capacitor o en una batería (como energía química).

El H₂ podría ser utilizado como vector energético (Fig. 1.1), tal como concebimos la electricidad, y ser inyectado en una *Fuel Cell* para obtener su energía, pero ser tranzado comercialmente como los fluidos energéticos que conocemos, haciendo posible, por ejemplo, su almacenamiento en tanques, su transporte en barcos u otros medios, a diferencia de la electricidad.

Las *Baterías Continuamente Alimentadas*¹ (*Fuel Cells*) requieren un combustible para generar, electro-químicamente, un flujo de electrones. Existen alternativas que funcionan con alimentación de H₂ y oxígeno (o aire), generando electricidad y agua [2]. Esta tecnología, sumada al uso de Hidrógeno como combustible, se ha propuesto como una de las soluciones energéticas más prometedoras ambientalmente, en relación con la reducción de los niveles de emisión móvil del creciente parque automotriz e industrial, todo esto sujeto a la tecnología utilizada en la producción del combustible de la batería [3, 4]. El principal atractivo de estas *Baterías Continuamente Alimentadas* radica en su eficiencia energética, pues es mayor que la de los motores de combustión interna [5, 6].

El Hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo, pero en la Tierra no abunda su forma molecular (H₂) en estado libre. Existen tres fuentes importantes de Hidrógeno en la Tierra:

- Agua.

¹Corrientemente, el término *Fuel Cell* es traducido, desafortunadamente, como *Celda de Combustible*. Tomando en cuenta su funcionamiento y características, una traducción más acertada sería *celda o batería que recibe alimentación de un combustible continuamente*, y como es más intuitivo en español el funcionamiento y uso de una *batería*, la traducción podría ser abreviada en *Batería Continuamente Alimentada*. La clave del funcionamiento de una *Fuel Cell* no está en el combustible, sino en su alimentación permanente.

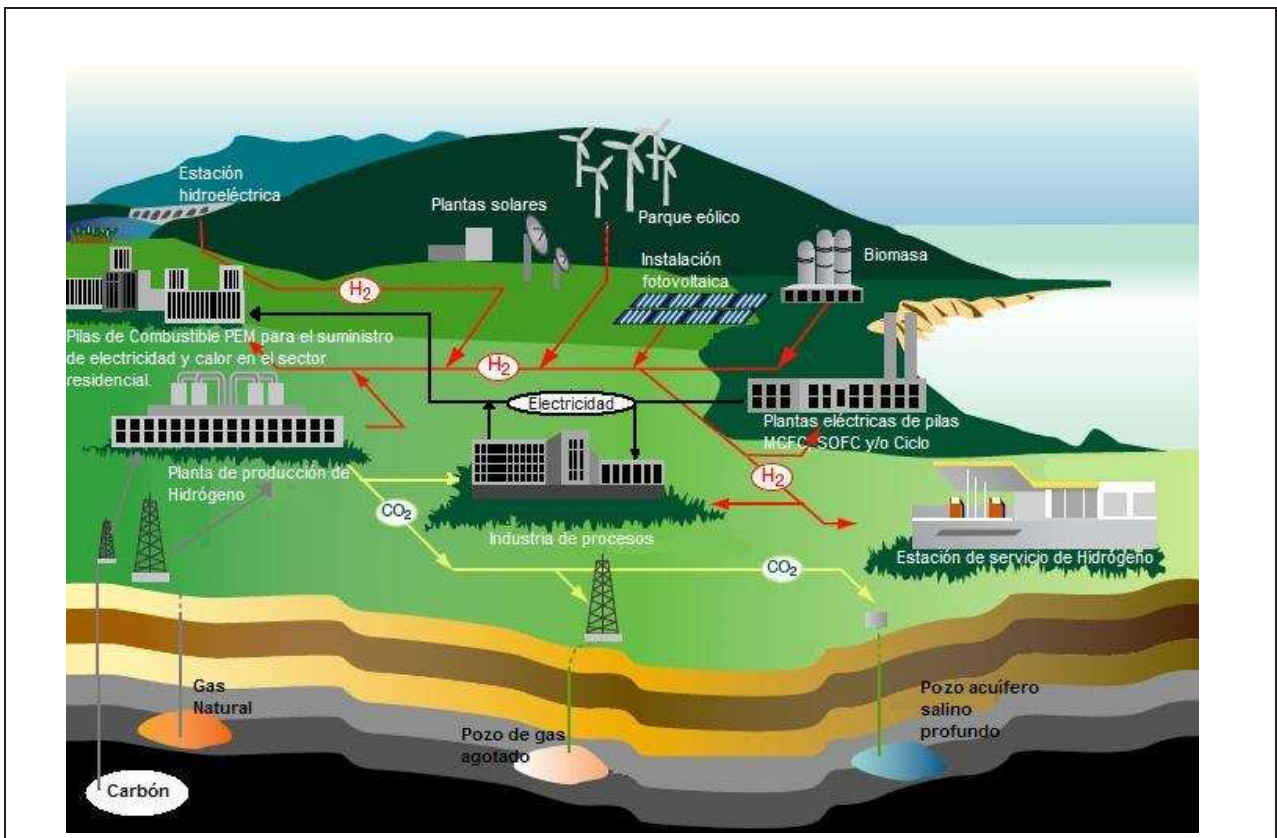


Figura 1.1: El H₂ como vector energético [7].

- Hidratos de Carbono y otros orgánicos de origen biológico.
- Hidrocarburos, principalmente de origen fósil.

Por otro lado, se cuenta con tres grandes grupos de procesos para obtener Hidrógeno desde estas fuentes:

- Eléctricos (electrólisis de agua, principalmente).
- Químicos (reformado catalítico y gasificación de orgánicos y agua).
- Térmicos (termólisis de agua).

De los procesos anteriores, la termólisis de agua es descartada para la producción industrial de H₂, por el alto costo involucrado en la mantención de un ambiente sobre los 2500°C [2]. Las opciones comercialmente más atractivas son la electrólisis y los métodos químicos (gasificación o reformado). Existe una gran variedad de métodos que usan fuentes renovables de energía para producir electricidad, que sustentarían una producción renovable de H₂ mediante electrólisis, mientras que, en el caso de los métodos químicos, la producción renovable de H₂ está relacionada con el uso de biomasa o compuestos de origen biológico como reactivo principal.

A propósito de los costos actuales y futuros, una propuesta es exhibida en la Fig. 1.2. Este análisis da cuenta del mayor atractivo, en cuanto a costos, de la producción actual de Hidrógeno a partir de

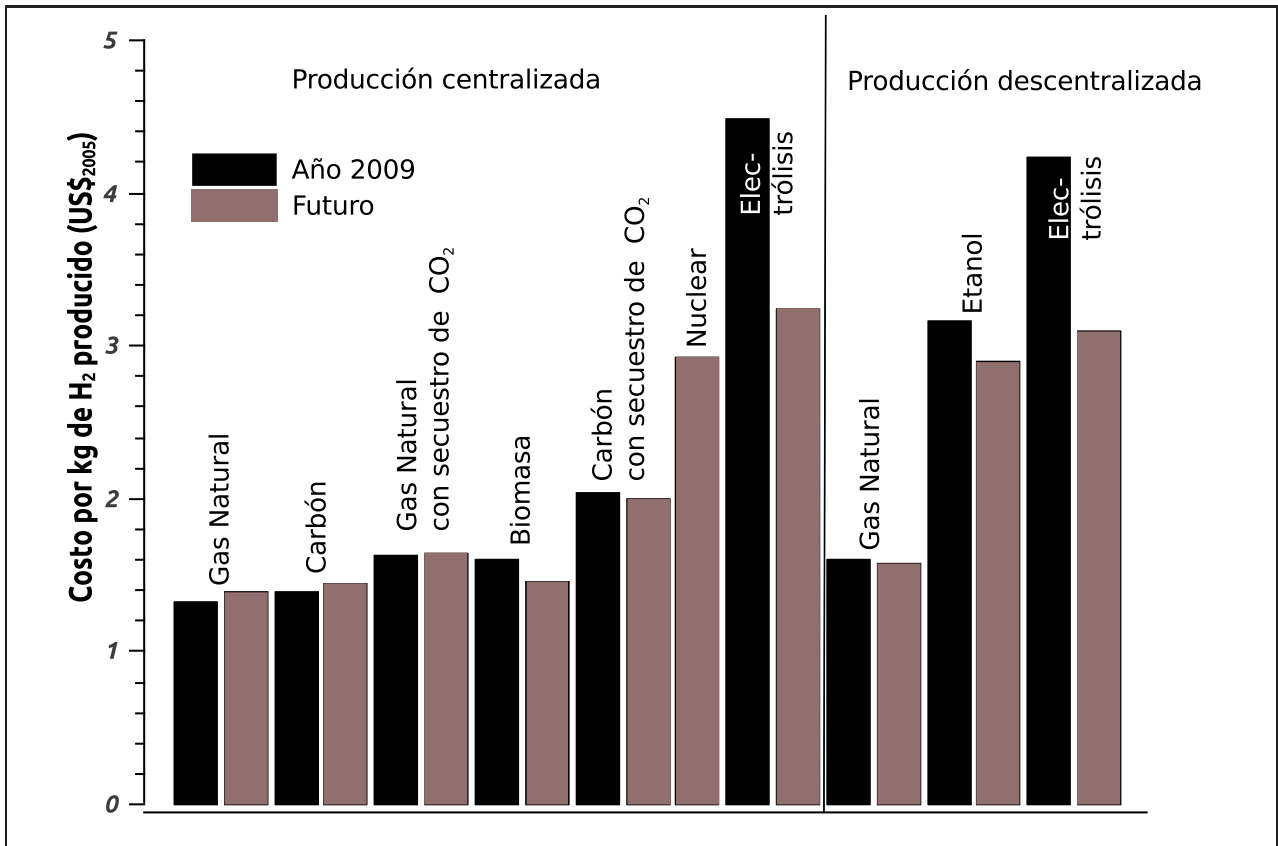


Figura 1.2: Costo de producción de H₂ al año 2009 y estimación para 2030 [8]. Todas las opciones se muestran con dos barras, una para el año 2009 y otra para el 2030, salvo la producción nuclear de H₂, que se presenta sólo para un escenario futuro. La producción de H₂ a partir de gas natural y carbón se informa con y sin secuestro de CO₂. Los costos son para la producción de hidrógeno (y el secuestro de CO₂, en los casos especificados). Los costos de distribución, almacenamiento y expendio no han sido incluidos. Se informa el costo en dólares estadounidenses del año 2005, para omitir el efecto de la inflación y hacer válida la comparación de distintos horizontes temporales.

combustibles fósiles. Extendiendo el análisis, la producción centralizada es menos costosa que la producción a pequeña escala en los puntos de expendio de Hidrógeno (producción descentralizada), debido a las economías de escala. Se destaca, además, que la producción renovable de H₂ a partir de biomasa es competitiva, en el futuro, con la producción a partir combustibles fósiles, siendo propuesta como la primera fuente renovable de energía en ser atractiva económicamente para la producción de Hidrógeno con fines energéticos. Es posible usar otras fuentes renovables de energía asociadas a tecnologías para producción de electricidad (paneles fotovoltaicos, torres eólicas, centrales hidroeléctricas, etc.), pero el costo de la electrólisis para la producción de H₂ no parece ser competitivo económicamente en los próximos años [8].

Parece intuitivo, entonces, poner el énfasis en el estudio de los procesos fisicoquímicos que permitan obtener la energía química de compuestos de origen biológico para la producción de H₂, pues presentan un atractivo mayor, en cuanto a costos, si son comparados con la electrólisis.

Cabe señalar que el uso de material biológico para la producción de H₂ está relacionado con el aprovechamiento de la radiación solar incidente en la superficie terrestre, pues el material biológico disponible para los procesos industriales de producción de H₂ es, principalmente, de origen vegetal.

1.2. El Reformado de Alcoholes

Si bien el petróleo y gas natural son, en el presente, las principales fuentes de Hidrógeno, los alcoholes han atraído la atención del mundo científico.

Es posible obtener H₂ mediante el *Reformado* de un alcohol, es decir, la reacción con agua para generar Hidrógeno y Dióxido de Carbono. Para que dicho cambio ocurra a una velocidad más alta que la reacción homogénea (gaseosa), se usa un catalizador, que provee un mecanismo paralelo (heterogéneo), corrientemente de mayor número de pasos intermedios, pero mayor velocidad.

La reacción descrita consume energía cuando tiene lugar (reacción endotérmica). El sistema de Reformado, sin embargo, también puede incluir oxígeno (O₂) como reactivo, que disminuye el rendimiento de producción de H₂, pero puede modular la necesidad energética del sistema. En tal caso, el Reformado se dice *oxidativo*. Así, parte del H₂ producido es consumido, reaccionando con O₂ para proveer energía (reacción exotérmica). Entonces, cuando los reactivos son agua, oxígeno y algún alcohol, el Sistema de Reformado Oxidativo puede ser endotérmico², exotérmico³ o autotérmico⁴.

²Consume energía, por baja proporción de O₂.

³Genera energía, por alta proporción de O₂, pero se produce menos H₂.

⁴Adición de O₂ en suficiente proporción para que el consumo y aporte energéticos del sistema de reacciones se encuentren balanceados, sumando un total nulo.

El primer alcohol usado para la producción de Hidrógeno fue el metanol, obtenido a partir de fuentes fósiles, esencialmente. En los últimos años, la atención se ha dirigido al etanol [9–12] por ser un compuesto renovable y fácil de almacenar, además de ser un componente seguro para la manipulación y transporte, por su baja toxicidad y volatilidad comparada con metanol. Más aún, se ha propuesto que el almacenamiento químico en líquidos es una muy buena alternativa al transporte de H_2 [13], que podría ser producido en el dispositivo o vehículo que lo consuma, a partir de un alcohol, eludiendo el costo de almacenamiento del Hidrógeno.

La producción de H_2 a partir de Etanol es atractiva principalmente por su renovabilidad, ya que este alcohol puede ser producido a partir de biomasa, como cultivos energéticos o desechos forestales, agrícolas y municipales, recibiendo, en este caso, el nombre de *bioetanol*.

El CO_2 producido durante la generación de H_2 a partir de etanol es parcialmente reabsorbido durante el crecimiento de la biomasa, completando un balance de Carbono eventualmente cerrado, dependiendo del proceso y materia prima utilizados [14–17]. Si se analiza el Ciclo de Vida, la producción actual de etanol, especialmente a partir de maíz y caña de azúcar, genera emisiones de Efecto Invernadero en el mismo orden de magnitud que la gasolina, pero la producción de etanol requiere menos petróleo [16]. Por otro lado, la producción de etanol a partir de celulosa o desechos orgánicos (sólidos o líquidos) podría disminuir ambos parámetros [16].

La razón primordial para obtener H_2 a partir de etanol, en lugar de usar directamente el etanol como combustible, radica en la alta dilución del alcohol obtenido del proceso productivo ($8.4 \text{ mol}_{H_2O}/\text{mol}_{C_2H_5OH}$, aprox.) y la presencia de otras moléculas orgánicas en el producto final, lo que hace poco recomendable su uso directo en motores de combustión interna [18].

Si bien el etanol representa una opción atractiva cuando se le compara con metanol para la producción de H_2 , los avances científicos apuntan hacia el aumento de tamaño del alcohol utilizado, en aras de evitar pasos intermedios en la producción de H_2 a partir de orgánicos. En este sentido, la progresión natural en la complejidad del alcohol utilizado se propone en Fig. 1.3. En esta progresión, el objetivo es hacer posible la utilización directa de azúcares de origen vegetal, como la Glucosa. Desde Etilén-glicol en adelante, cada átomo de Carbono en la molécula posee un grupo -OH enlazado.

El Glicerol se obtiene como subproducto de la producción de biodiesel, en una proporción aproximada de un 10% del aceite inicial utilizado, lo que hará aumentar su disponibilidad mundial, dando un primer incentivo a su uso industrial.

Por otro lado, el Etanol, que puede ser usado para producción de H_2 mediante el Reformado, está siendo utilizado directamente en motores como parte de la mezcla de combustión [19]. Pese a que, como se mencionó anteriormente, el uso directo del etanol en motores no es recomendable [18], la demanda de este producto irá creciendo con el tiempo [9].

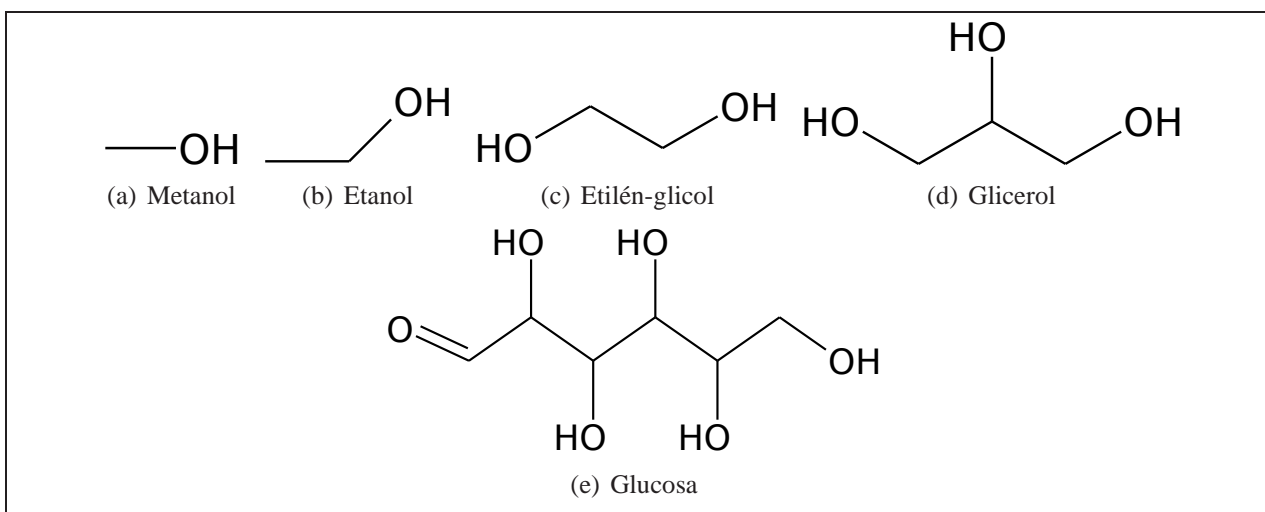


Figura 1.3: Progresión en la complejidad de alcoholes para la producción de Hidrógeno mediante Reformado.

Así, el Glicerol aparece como alternativa para ser utilizado en la producción de H_2 como reemplazo del Etanol. Adicionalmente, el Glicerol puro es un combustible pobre y no puede ser quemado directamente en motores de combustión interna [20].

1.3. Presentación y Objetivos del Trabajo de Tesis

Las secciones anteriores han descrito el contexto en el que se enmarca este trabajo, dando cuenta del interés de la comunidad mundial por dar solución al abastecimiento energético futuro. En este sentido, la producción de H_2 a partir de alcoholes se propone como una solución renovable y competitiva económicamente, según las estimaciones exhibidas. En el contexto de la producción de H_2 a partir de alcoholes, se entrará, a continuación, en el estudio del Reformado de Etanol y Glicerol con Vapor de Agua.

Las preguntas que motivan este trabajo pueden ser expuestas del siguiente modo:

- ¿Existe un límite teórico para la cantidad de H_2 que es posible obtener mediante el Reformado de una masa definida de Etanol y Glicerol?, ¿está correctamente inferido, ya, este límite?
- ¿Qué cambios sufren estas moléculas cuando son sometidas al Reformado con Vapor de Agua? y ¿existe una manera de traducir dichos cambios a un mecanismo de reacción?
- ¿Es posible describir el Reformado desde un punto de vista matemático, que permita el diseño de un reactor de Reformado?

A la luz de estas preguntas, se proponen los siguientes objetivos, que han sido trazados atendiendo el estado del arte, que será presentado en cada uno de los siguientes capítulos.

Objetivo general:

- Describir el Sistema de Reformado Alcoholes en un reactor de Lecho Fijo. Esta descripción incluirá la termodinámica, cinética y fenómenos de transporte característicos del sistema.

Objetivos específicos:

- Realizar una minimización de Energía Libre de Gibbs para estimar la composición de equilibrio termodinámico en un sistema de Reformado de etanol y glicerol, utilizando distintas proporciones oxígeno/glicerol, agua/glicerol y diferentes temperaturas. Estos cálculos incluirán una población extendida de depósitos carbónicos.
- Encontrar o construir funciones termodinámicas para representar depósitos carbónicos distintos de grafito en este sistema.
- Estudiar posibles mecanismos de reacción utilizando Teoría de Grafos.
- Desarrollar un modelo del comportamiento del reactor de Lecho Fijo basado en las ecuaciones diferenciales de la cinética de reacción y continuidad de la fase gas.

Las preguntas relacionadas con el límite teórico de H_2 que se puede obtener mediante el Reformado de Etanol y Glicerol con Vapor de agua motivan el estudio Termodinámico; mientras que el estudio de los cambios que sufren las moléculas de Etanol y Glicerol en la reacción de Reformado motiva la exploración de mecanismos de reacción mediante Grafos, enlazada con el trabajo de identificación de intermediarios de reacción que se lleva a cabo en la comunidad científica.

Capítulo 2

Estudio termodinámico

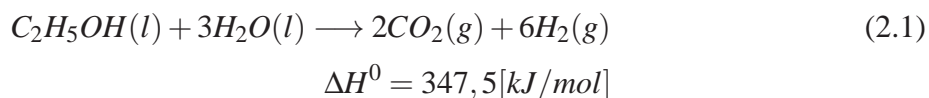
Este capítulo contiene un estudio termodinámico del Reformado Oxidativo de Etanol y Glicerol, motivado por la búsqueda de un límite fisicoquímico para la producción de H₂ y otros componentes a partir de los alcoholes mencionados. El estudio será dividido en dos, mas la metodología será sólo presentada una vez (sección 2.5) usando ejemplos del Reformado de Glicerol, que contiene mayor número de especies posibles. El caso del Etanol ha sido desarrollado de manera análoga y utilizado como punto de comparación para validar el método de cálculo de composiciones de equilibrio (sección 2.6), pues se dispone, en la literatura, de estudios termodinámicos, haciendo posible su comparación con los resultados obtenidos [21, 22].

Una vez validada, la metodología de cálculo de composiciones de equilibrio será aplicada al caso del Glicerol agregando un efecto adicional, relacionado con la representación de la captura de CO₂, que, se espera, desplazará el equilibrio hacia los productos, favoreciendo la producción de Hidrógeno [23]¹.

2.1. Preludio al Reformado Oxidativo de Etanol con Vapor

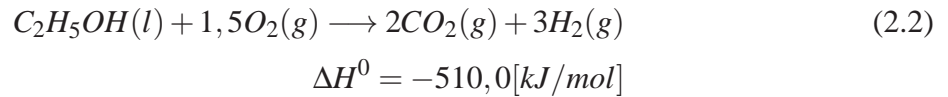
El H₂ puede ser producido de tres maneras a partir de etanol, de acuerdo a las siguientes ecuaciones generales de conversión [24, 25]:

- Reformado de Etanol con Vapor (*Steam Reforming*, SR):

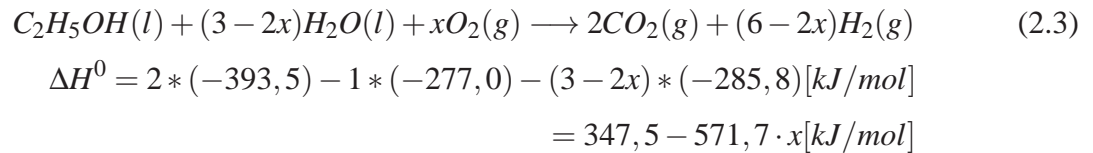


¹Publicación disponible en el Anexo H.3.

- Oxidación Parcial (*Partial Oxidation*, POX):

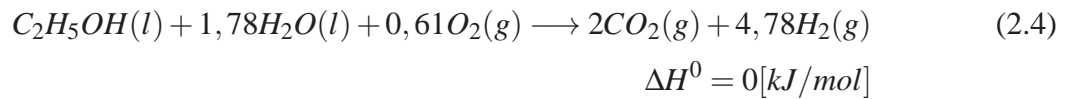


- Reformado Oxidativo con Vapor (*Oxidative Steam Reforming*, OSR):



donde x es la proporción molar O_2/C_2H_5OH , abreviada O/E. La proporción H_2O/C_2H_5OH es abreviada S/E (del inglés, *Steam to Ethanol*). El parámetro O/E, modula cuán endotérmico o exotérmico es el sistema, que sería energéticamente neutro cuando O/E toma el valor 0,61 y la cantidad de agua se ajusta a la estequiometría anterior (caso Autotérmico).

- Reformado Autotérmico (*Autothermal Reforming*, ATR):



También puede existir la reacción en ausencia de agua y oxígeno, esto es, la descomposición del etanol (ED). Entre los anteriores, el sistema SR presenta el mayor rendimiento de H_2 comparado con POX y OSR, pero tiene el inconveniente de ser altamente endotérmico [13].

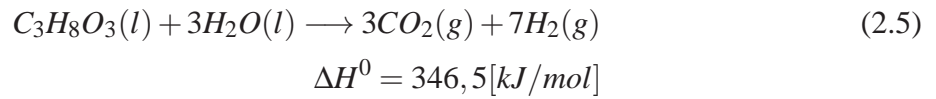
Existen trabajos que abordan el cálculo de la composición de equilibrio termodinámico [21, 22]. En ellos, la atención está centrada en la composición gaseosa, omitiendo la formación de productos sólidos [22] o incluyendo la formación de coque [21], pero representado exclusivamente como Grafito.

2.2. Preludio al Reformado Oxidativo de Glicerol con Vapor

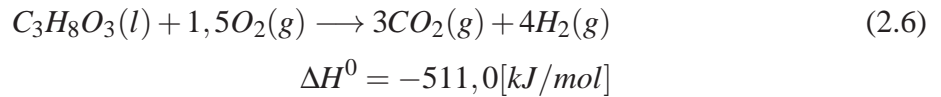
En una conversión completa del sistema de Reformado de Glicerol con vapor de agua se producen 7 moles de H_2 por mol de Glicerol reaccionado, según la ecuación 2.5. Este proceso se realiza a alta temperatura (p.ej. $800^\circ C$) y baja presión (p.ej. 0,1 MPa) [26]. Al igual que para Etanol (ver sección 2.1), otras alternativas al Reformado con Vapor son el Reformado Oxidativo Parcial y el Reformado Autotérmico (caso particular del Reformado Oxidativo con Vapor) [27]. La estequiometría de

reacción para cada uno de estos casos es detallada en las siguientes ecuaciones:

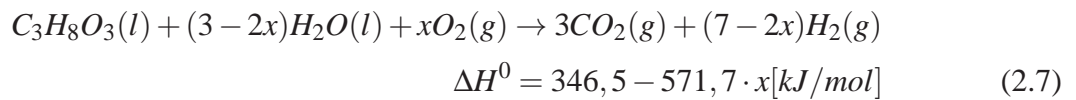
- Reformado de Glicerol con Vapor (*Steam Reforming*, SR):



- Oxidación Parcial (*Partial Oxidation*, POX):

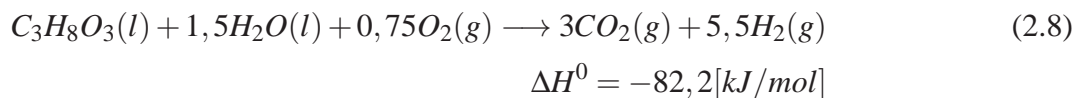


- Reformado Oxidativo con Vapor (*Oxidative Steam Reforming*, OSR):



donde x es la proporción $O_2/C_3H_8O_3$, también abreviada como O/G. La proporción $H_2O/C_3H_8O_3$ es abreviada por S/G (del inglés, *Steam to Glycerol*).

Un caso particular de la reacción 2.7, comunmente usado, es [27]:



En el sistema OSR, las condiciones endotérmicas o exotérmicas pueden ser moduladas ajustando la proporción O/G en la ecuación 2.7. Así, en relación con la termodinámica global, el sistema es energéticamente neutro cuando:

$$x = 0,61 \implies \Delta H^0 = 0[kJ/mol] \quad (2.9)$$

La operación en este punto es denominada Reformado Autotérmico (*Autothermal Reforming*, ATR).

El Reformado de Glicerol con Vapor es, entonces, endotérmico, salvo que se incluya oxígeno en el sistema en una cantidad adecuada (según las ecuaciones ya descritas). Su termodinámica ha sido estudiada en algunas publicaciones [28–31], poniendo énfasis, principalmente, a las composiciones de equilibrio en fase gas, sin prestar mayor atención a los productos sólidos como los depósitos de compuestos carbónicos (coque). En los casos en que se consideran productos sólidos, estos se modelan únicamente como Carbono del tipo Grafito, lo que representa una importante limitación

de estos estudios.

2.3. Formación de intermediarios superficiales y depósitos de coque en sistemas de Reformado

De Lima et al [32] y Liberatori et al [33] han presentado análisis experimentales de lo que ocurre sobre un catalizador durante el Reformado de Etanol, mediante técnicas como TPD (*Temperature Programmed Desorption*), XRD (*X-ray Diffraction*) y DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy*), y proponen mecanismos para la descomposición de etanol sobre el catalizador y la interacción con agua. No obstante, dichos análisis evalúan la presencia de compuestos sobre la superficie del catalizador y los caracterizan (mediante vibraciones características en análisis DRIFTS), pero no permiten demostrar el modo en que estos interactúan entre sí y con las moléculas no adsorbidas, siendo imposible, mediante estas técnicas, demostrar los mecanismos propuestos.

En otras palabras, es posible sugerir mecanismos, mas no demostrarlos mediante estas técnicas. Sin embargo, los mecanismos propuestos por De Lima et al y Liberatori et al para la descomposición de etanol en presencia de H₂O y O₂ parecen ser los más cercanos al funcionamiento real de un sistema de reformado de etanol, pues involucran el análisis *in situ* de los compuestos formados durante la reacción.

Otros análisis de los compuestos depositados sobre la superficie han sido desarrollados mediante espectroscopía de Raman [34, 35], TPR [18, 36], Cromatografía de gases [15, 36–40], TEM [36, 37, 41] o XRD [24, 41, 42]. Dichos ensayos, sin embargo, fueron utilizados para detectar la presencia de compuestos sólidos sobre el catalizador después de la reacción o identificar compuestos gaseosos en la corriente de salida, pero no para caracterizar las especies existentes durante la reacción.

De momento no se ha publicado una especiación de los compuestos que se depositan sobre la superficie del catalizador durante el Reformado de Etanol o Glicerol.

En relación con la composición de salida en el equilibrio, se han considerado análisis termodinámicos mediante minimización de Energía Libre de Gibbs [17, 21, 22, 43, 44]. Como se mencionó, las publicaciones existentes se concentran en la termodinámica de las especies gaseosas [45, 46], y aquellas que consideran la formación de depósitos sólidos, representan la deposición de coque únicamente como formación de Grafito [30, 47, 48].

Pero Grafito no es la única estructura posible cuando tiene lugar la formación de compuestos carbónicos sólidos: hasta ahora se ha reportado la formación de depósitos carbónicos amorfos [49–51] y se han fotografiado nanotubos en los depósitos carbónicos sobre catalizadores de

reformado [36,37,52], cuya formación es favorecida a altas temperaturas [53]. Es decir, además de grafito, al menos dos posibles configuraciones cristalinas diferentes son obtenidas en los depósitos carbónicos sobre los catalizadores de Reformado.

La estructura de los depósitos carbónicos formados en un proceso catalítico varía con las características de la reacción, el tipo de catalizador y las condiciones de reacción. De acuerdo con estas especificaciones, en un sistema de reacciones, es posible encontrar varios tipos de depósitos carbónicos que difieren en morfología y reactividad [51, 54, 55]. Un análisis realizado sobre un catalizador de Ni ha mostrado cinco tipos diferentes de depósitos de carbono, como puede verse en Tabla 2.1 [53]. Esto sugiere que el uso de las propiedades termodinámicas de grafito para la representación de depósitos carbónicos es insuficiente.

Estructura	Nombre	Temperatura de formación [°C]
Átomos adsorbidos de Carbono (dispersos, carburo superficial)	C_{α}	200-400
Películas poliméricas y filamentos (amorfos)	C_{β}	250-500
Filamentos Vermiculares, fibras	C_{ν}	300-1000
Carburo de Niquel (en el seno del catalizador)	C_{γ}	150-250
Placas y películas de grafito (cristalino)	C_C	500-550

Tabla 2.1: Formas y reactividades de especies carbónicas formadas por descomposición de CO sobre Ni [53].

2.4. Presentación del estudio

La representación termodinámica de los depósitos carbónicos y de los gases involucrados en el sistema de Reformado Oxidativo con Vapor puede ser construida de manera adecuada utilizando sus propiedades termodinámicas [25, 56, 57].

Hecha la representación, y construida la rutina para estimar la composición de equilibrio termodinámico, sería posible realizar modificaciones sobre el sistema para analizar su comportamiento ante dichos cambios.

Se analizarán cambios sobre la composición inicial, esto es, las proporciones molares Oxígeno/Alcohol y Agua/Alcohol, y sobre la temperatura.

Mediante un análisis termodinámico también es posible estudiar el efecto de adsorbentes de CO₂ en el sistema de Reformado, con los que se espera desplazar el equilibrio hacia los productos [23]². Hasta ahora, se ha estimado la composición en el equilibrio termodinámico para sistemas de

²Publicación disponible en el Anexo H.3.

Reformado de Glicerol con la inclusión de Óxido de Calcio (CaO) [58], pero el uso de otro tipo de adsorbentes ha cobrado interés: la inclusión de Hidrotalcitas, en reemplazo del CaO, se señala atractiva para la comunidad científica, pues su máxima capacidad de adsorción se da a menores temperaturas [59, 60].

Se presentará, primero, la metodología utilizada, cuyos ejemplos estarán referidos, sin pérdida de generalidad, al caso del Glicerol, que es más complejo por el mayor número de componentes posibles de formar. Acto seguido, será presentado un compendio de los resultados que validan la metodología y describen la Termodinámica del Reformado de Oxidativo de Etanol con Vapor, considerando una representación extendida de depósitos carbónicos, que incluye Grafito, Nanotubos de Carbono, depósitos Amorfos y Poliméricos. Después de esa sección, se analizará el equilibrio termodinámico del Reformado Oxidativo de Glicerol con Vapor, considerando la misma representación extendida de depósitos carbónicos. El análisis, en este caso, abordará también la comparación entre el uso de Hidrotalcitas y CaO como adsorbentes de CO₂, desde un ángulo puramente termodinámico.

2.5. Metodología

Para predecir la composición de equilibrio termodinámico por minimización de Energía Libre de Gibbs, la expresión 2.10 debe ser minimizada.

$$G = \sum_{i=1}^{NC^g} n_i^g \left(\mu_i^{g,0} + RT \ln(\hat{f}_i) \right) + \sum_{i=1}^{NC^s} n_i^s \mu_i^{s,0} \quad (2.10)$$

En esta ecuación, NC^g y NC^s corresponden al número de componentes en fase gaseosa y sólida, respectivamente; n_i^g , al número de moles del componente i en fase gaseosa; n_i^s , al número de moles del componente i en fase sólida; R , a la constante de los gases en $\left[\frac{J}{molK}\right]$; T , a la temperatura en $[K]$; \hat{f}_i es la fugacidad del componente i en una solución multicomponente (adimensional); y $\mu_i^0 = \mu_i^0(T)$ es el potencial químico de la especie i a presión estándar, concentrando la información entálpica [61].

$$\left(\frac{\partial \underline{H}_i}{\partial T} \right)_P = c_{p_i} \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\underline{G}_i}{RT} \right)_P = -\frac{\underline{H}_i}{RT^2} \quad (2.12)$$

$$\underline{G}_i = \mu_i \quad (2.13)$$

El potencial químico puede ser calculado de las ecuaciones 2.11, 2.12 y 2.13, donde \underline{G}_i es la Energía Libre de Gibbs molar parcial; \underline{H}_i , la Entalpía molar parcial; y c_{p_i} , la capacidad calorífica a presión

constante para el componente i [21, 22, 62].

$$Z - 1 = \frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1) \quad (2.14)$$

La fugacidad (\hat{f}_i , donde $\hat{}$ denota la estimación en una solución multicomponente) fue calculada asumiendo gases reales, representados por una ecuación del Virial (VEOS) (ecuación 2.14) [63], y excluyendo las especies sólidas del cálculo de la fracción molar gaseosa. En esta ecuación, P_r es la presión reducida; T_r , la temperatura reducida; y ω , el factor acéntrico.

$$y_i = \frac{n_i^g}{n_{gases}} \quad (2.15)$$

$$\hat{f}_i = y_i \cdot P \cdot \hat{\phi}_i \quad (2.16)$$

En la ecuación 2.15, n_{gases} define el número total de moles en fase gaseosa; y en la ecuación 2.16, P es la presión adimensional $\left(\frac{P_{eval}}{P_{std}}\right)$.

$$\hat{\phi}_i = \phi_i \quad (2.17)$$

La ecuación 2.17 es la regla de Lewis/Randall para un modelo de solución ideal, y permite el cálculo del coeficiente de fugacidad del componente i en la solución multicomponente ($\hat{\phi}_i$) como si las especies estuvieran aisladas unas de otras (ϕ_i). La fugacidad de cada especie puede ser calculada, entonces, a partir de la ecuación 2.18.

$$\phi_i = \exp \left(\frac{y_i P}{\frac{P_{c_i}}{T_{c_i}}} (B_i^0 + \omega B_i^1) \right) \quad (2.18)$$

La ecuación 2.18 fue derivada de la ecuación 2.14 (VEOS), donde P_{c_i} es la presión crítica adimensional del componente i (Presión crítica / P_{std}), mientras T_{c_i} y ω_i corresponden a la temperatura crítica y el factor acéntrico del componente i , respectivamente. Los términos B_i^0 y B_i^1 fueron calculados haciendo uso de la correlación de Pitzer [63], disponible en las ecuaciones 2.19 y 2.20.

$$B_i^0 = 0,083 - \frac{0,422}{\left(\frac{T}{T_{c_i}}\right)^{1,6}} \quad (2.19)$$

$$B_i^1 = 0,139 - \frac{0,172}{\left(\frac{T}{T_{c_i}}\right)^{4,2}} \quad (2.20)$$

Todos los datos para P_{c_i} , T_{c_i} , ω_i , $\Delta G_{f_i}^0$, $\Delta H_{f_i}^0$ y C_{1_i} a C_{5_i} (constantes polinomiales de la expresión para c_{p_i}), necesarios para el cálculo de la Energía Libre de Gibbs de las especies gaseosas, fueron tomados de bases de datos [25, 56].

Para grafito, las ecuaciones 2.11 a 2.13 fueron resueltas mediante integración numérica, tomando $c_{p_{grafito}}$ como $4,184 \cdot \left(2,673 + 0,002617 \cdot T - \frac{116900}{T^2}\right) \left[\frac{J}{molK}\right]$ [64]. En el caso de los nanotubos (MWCNT, del inglés *multi wall carbon nanotubes*), el potencial químico fue calculado de la ecuación 2.13, construyendo \underline{G}_{MWCNT} como una función de $\underline{G}_{grafito}$ y los datos termodinámicos para la reacción $C_{grafito} \rightarrow C_{MWCNT}$ [65]:

$$\begin{aligned} \underline{G}_{MWCNT} \left[\frac{J}{mol} \right] &= \underline{G}_{grafito} + \Delta G_{grafito \rightarrow MWCNT}^0 \\ &= \underline{G}_{grafito} + 8250 - 11,72 T \end{aligned} \quad (2.21)$$

Para los depósitos amorfos de Carbono, $\underline{G}_{CarbonoAmorfo}$ fue obtenida de un ajuste polinomial a datos termodinámicos [66, 67]:

$$\begin{aligned} \underline{G}_{CarbonoAmorfo} \left[\frac{J}{mol} \right] &= -5,8239 \cdot 10^{-12} T^4 + 1,9769 \cdot 10^{-8} T^3 \\ &\quad -2,7622 \cdot 10^{-5} T^2 + 9,8415 \cdot 10^{-3} T \\ &\quad + 1,4895 \cdot 10^1 \\ R^2 &= 9,9944 \cdot 10^{-1} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Los depósitos carbónicos poliméricos fueron representados como polietileno, considerado un polímero simple cuyas condiciones de formación son menos exigentes que polipropileno, por ejemplo. Esto permite asumir que el valor de la Energía Libre de Gibbs es tal que hace más favorable la formación de polietileno en comparación con otros polímeros. Si la composición de equilibrio contuviera polietileno, entonces sería posible sugerir la representación de otros tipos de polímero más complejos; y si no lo contuviera, sería posible inferir que no habrá otros tipos de polímero en el equilibrio termodinámico. Las propiedades para polietileno fueron tomadas de bases de datos para polímeros [68, 69], fijando $\Delta G_{f_{Polietileno}}^0$ y $\Delta H_{f_{Polietileno}}^0$ como $-2187,83[J/mol]$ y $7117,56[J/mol]$, respectivamente.

Para la representación de las Hidrotalcitas (tipo MG50) se ha sugerido la siguiente fórmula general [60]: $Mg_{2y}Al_2(OH)_{4y}$, donde y es 1,25 para MG50, alcanzando una razón $MgO:Al_2O_3$ de 1³. El cambio en las Hidrotalcitas cuando el CO_2 es adsorbido puede ser representado por $MgO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons MgCO_{3(s)}$. Así, obteniendo ΔG_{fi}^0 , ΔH_{fi}^0 y c_{Pi} de bases de datos para MgO y $MgCO_3$ [57], es posible representar la adsorción de CO_2 en las Hidrotalcitas.

La capacidad de adsorción de CO_2 para las Hidrotalcitas fue tomada como una cota superior para la formación del complejo adsorbente- CO_2 . Se debe tomar en cuenta que la capacidad de adsorción de CO_2 depende de la temperatura, como muestra la Fig. 2.1.

La masa de Hidrotalcitas incluida en los diferentes cálculos es tal que permite la adsorción de

³De ahí el nombre MG50, por 50% MgO : 50% Al_2O_3 .

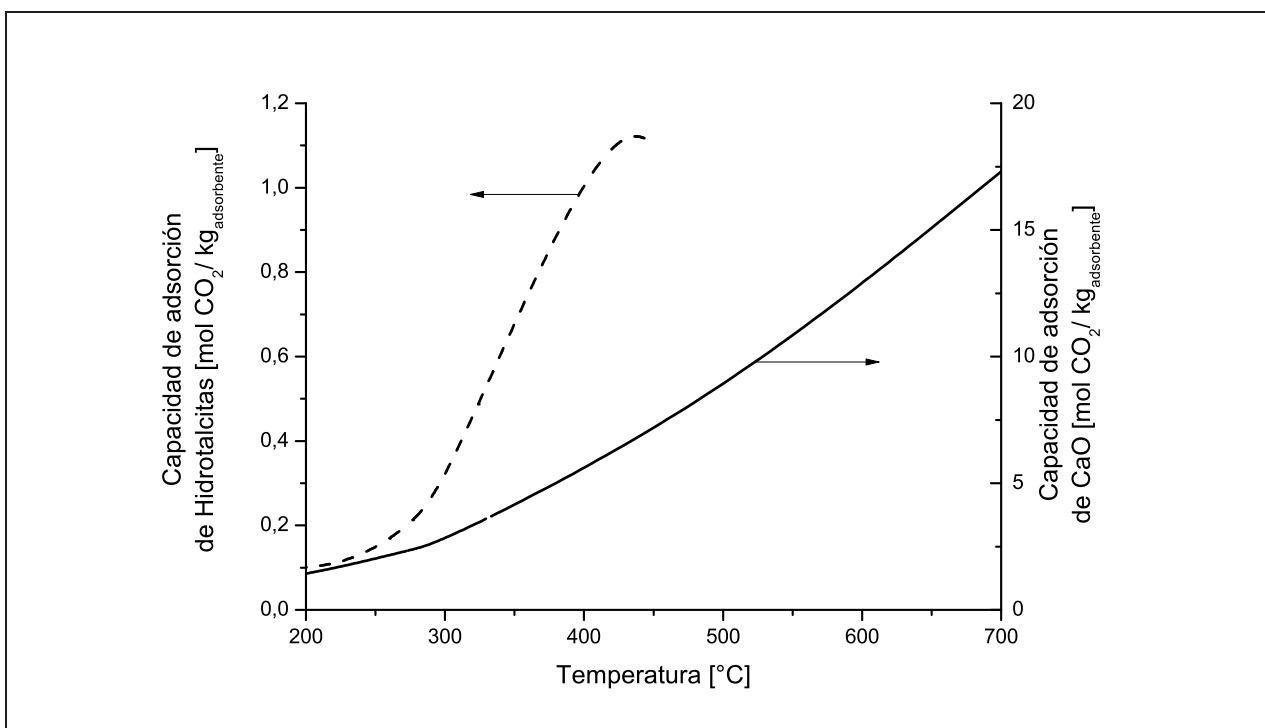


Figura 2.1: Capacidades de adsorción de CO₂ para las Hidrotalcitas [59, 60] y CaO [70, 71] consideradas en este estudio.

toda la producción de CO₂ estequiométrica cuando la capacidad de adsorción de las Hidrotalcitas es máxima (420°C) La presencia de Hidrotalcitas fue representada hasta 450°C, pues sobre esta temperatura su estructura es destruida [72].

El efecto de la adsorción de CO₂ en la composición de equilibrio termodinámico también fue analizado para CaO, un adsorbente más común. La capacidad de adsorción de CaO también varía con la temperatura [70, 71], y la variación considerada se encuentra disponible en la Fig. 2.1. De modo similar a la adsorción de CO₂ en las Hidrotalcitas, la adsorción sobre CaO fue representada por la formación de CaCO₃, y la masa de CaO asumida en los cálculos fue, análogamente, suficiente para permitir la adsorción de la producción estequiométrica de CO₂ cuando la capacidad de adsorción de CaO es máxima (700°C). Las propiedades termodinámicas de CaO y CaCO₃ fueron tomadas de bases de datos [57].

De este modo, fueron consideradas tres alternativas atendiendo la adsorción de CO₂ en el sistema de Reformado de Glicerol: *sin adsorbente*, *con Hidrotalcitas* y *con CaO*.

Se utilizó el siguiente conjunto de 35 moléculas posibles de formar⁴:

- Gases: glicerol, oxígeno, agua, dióxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, etileno, acetaldehído, acetileno, ácido acético, acetona, etil acetato, dietil-éter, etilenglicol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isopropil-metil-éter, propano, propeno,

⁴Se recuerda al lector que este conjunto de especies será menor en el análisis del Reformado de Etanol. Tal conjunto de especies será debidamente informado en la sección 2.6.

propadieno, alcohol alílico, ácido propiónico, ácido acrílico, metil-etil-éter, aldehído n-propiónico y acroleína.

- Sólidos: grafito, nanotubos de Carbono, Carbono amorfo, polietileno, óxido de magnesio y carbonato de magnesio (los dos últimos para la representación de la adsorción de CO₂ con Hidrotalcitas), óxido de calcio y carbonato de calcio (los dos últimos para la representación de la adsorción de CO₂ con CaO).

Cada vector de composiciones n (con 35 componentes máximo) tiene restricciones sobre sus componentes, a saber:

$$\text{Conservación atómica: } \sum_i^{NC} a_{ij}n_i = \sum_i^{NC} a_{ij}n_i^{initial}; \forall j \in \{1, 2, \dots, NA\} \quad (2.23)$$

$$\text{Molaridad no negativa: } n_i \geq 0; \forall i \in \{1, 2, 3, \dots, NC\} \quad (2.24)$$

$n^{initial}$ es el vector inicial de composiciones; NA, el número de tipos de átomo en la composición global (3, por C, H y O); y a_{ij} , el número de átomos tipo j en la molécula i . Estas restricciones impiden realizar movimientos continuos al algoritmo de minimización de la ecuación 2.10, como se explica en la Figura 2.2.

Las restricciones exhibidas en las ecuaciones 2.23 y 2.24 fueron, entonces, incorporadas en el espacio dimensional mediante el método de construcción de vectores de composición n . Una explicación del algoritmo de movimiento y un diagrama simplificado de la rutina de construcción de estos vectores pueden ser observados en las Figuras 2.3 y 2.4, respectivamente.

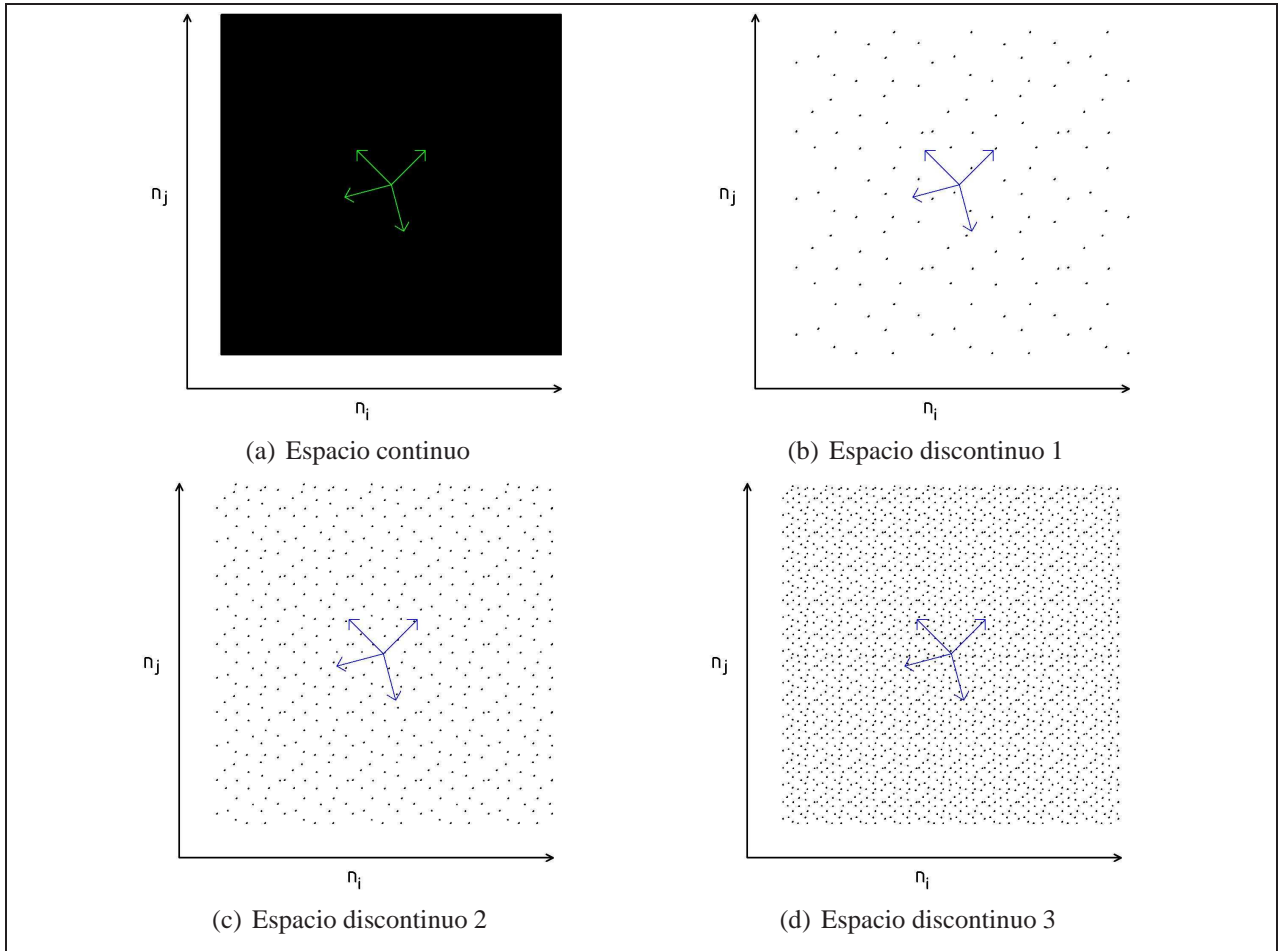


Figura 2.2: Espacio *discontinuo* para la minimización de la Energía Libre de Gibbs. Todas las figuras muestran, en sus ejes, un par de componentes cualquiera de un vector y un conjunto de movimientos (4) señalados con flechas. Cada componente de un vector corresponde a la molaridad de una especie. Si el espacio fuera continuo (a), sería posible utilizar métodos tradicionales basados en el gradiente como Newton-Raphson o Levenberg-Marquardt. Sin embargo, la restricción de conservación atómica (ecuación 2.23) establece una relación entre las componentes de un vector, impidiendo que una componente tome un valor libre, independiente de las demás. Esto genera restricciones para los movimientos del algoritmo de minimización, pues el espacio no es continuo (b). Por otro lado, el espacio de solución es *denso*, ya que siempre es posible encontrar puntos válidos entre un par de puntos válidos (c, d).

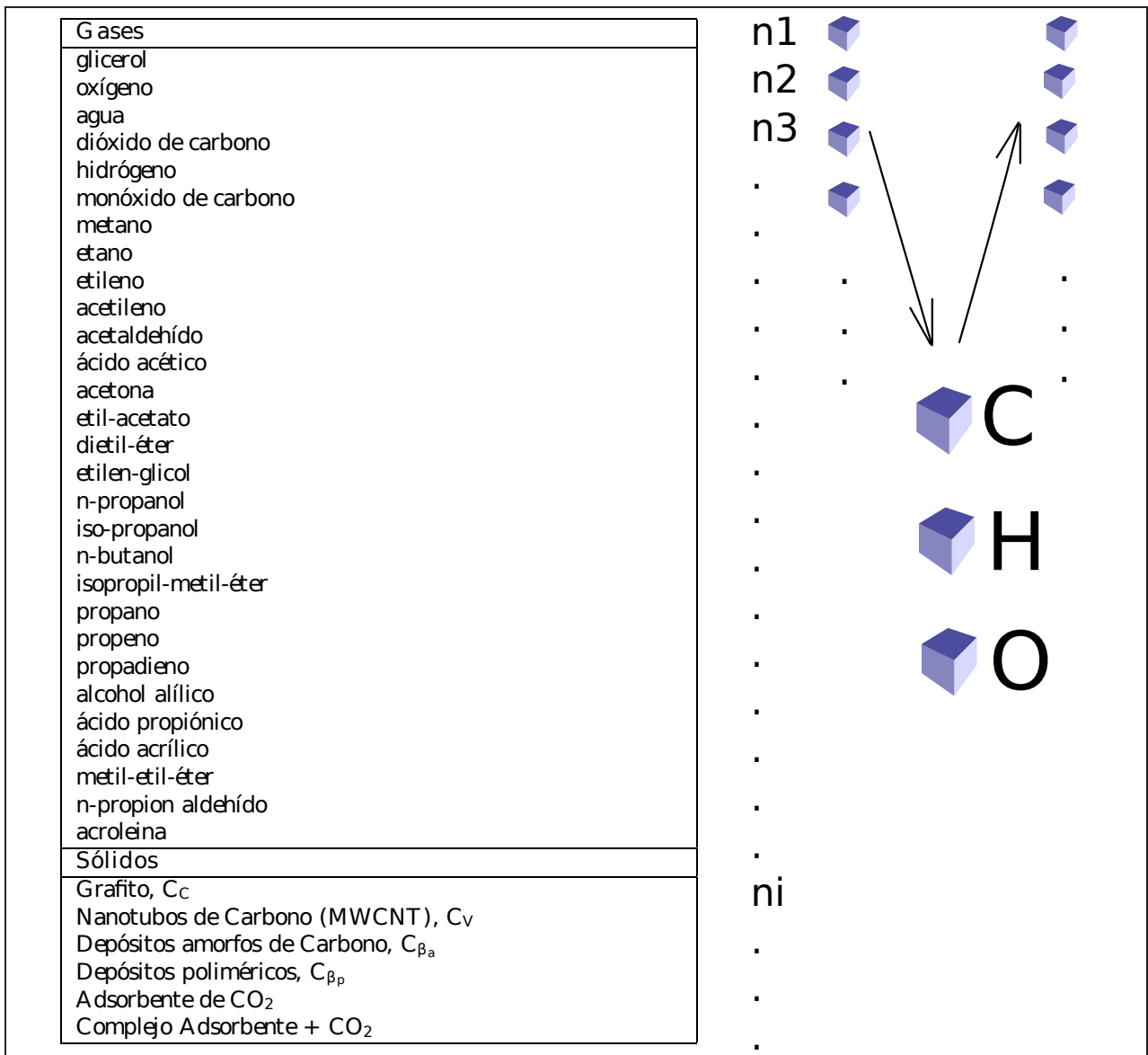


Figura 2.3: Construcción de un nuevo vector de composiciones válido. Cada una de las especies puede ser imaginada como una caja con un número finito de bolas (moléculas) en su interior. La creación de un nuevo vector al azar, requiere la selección aleatoria de un conjunto de cajas y la remoción de un número de bolas al azar, para la posterior descomposición en pozos atómicos de Carbono, Oxígeno e Hidrógeno. Acto seguido, se reconstruye un nuevo vector seleccionando cajas al azar y armando moléculas aleatoriamente, hasta que los tres pozos se hayan agotado plenamente.

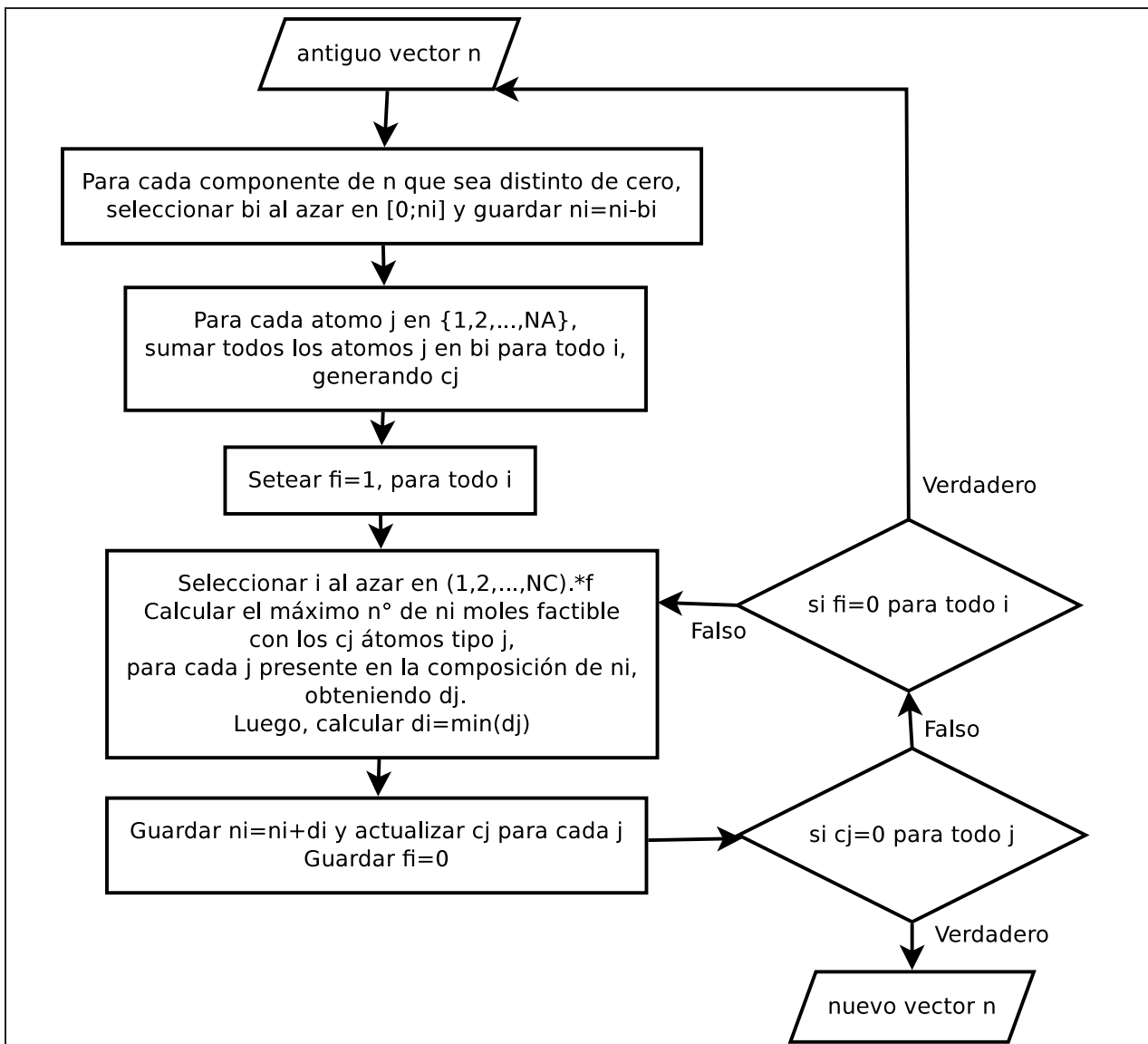


Figura 2.4: Diagrama de flujos para la rutina de cambio de vector de composición. El operador (.*f es la multiplicación de vectores 'componente a componente' (genera un nuevo vector). Los valores encerrados en [] $\in \mathbb{R}$, mientras que los encerrados en { } $\in \mathbb{N}$.

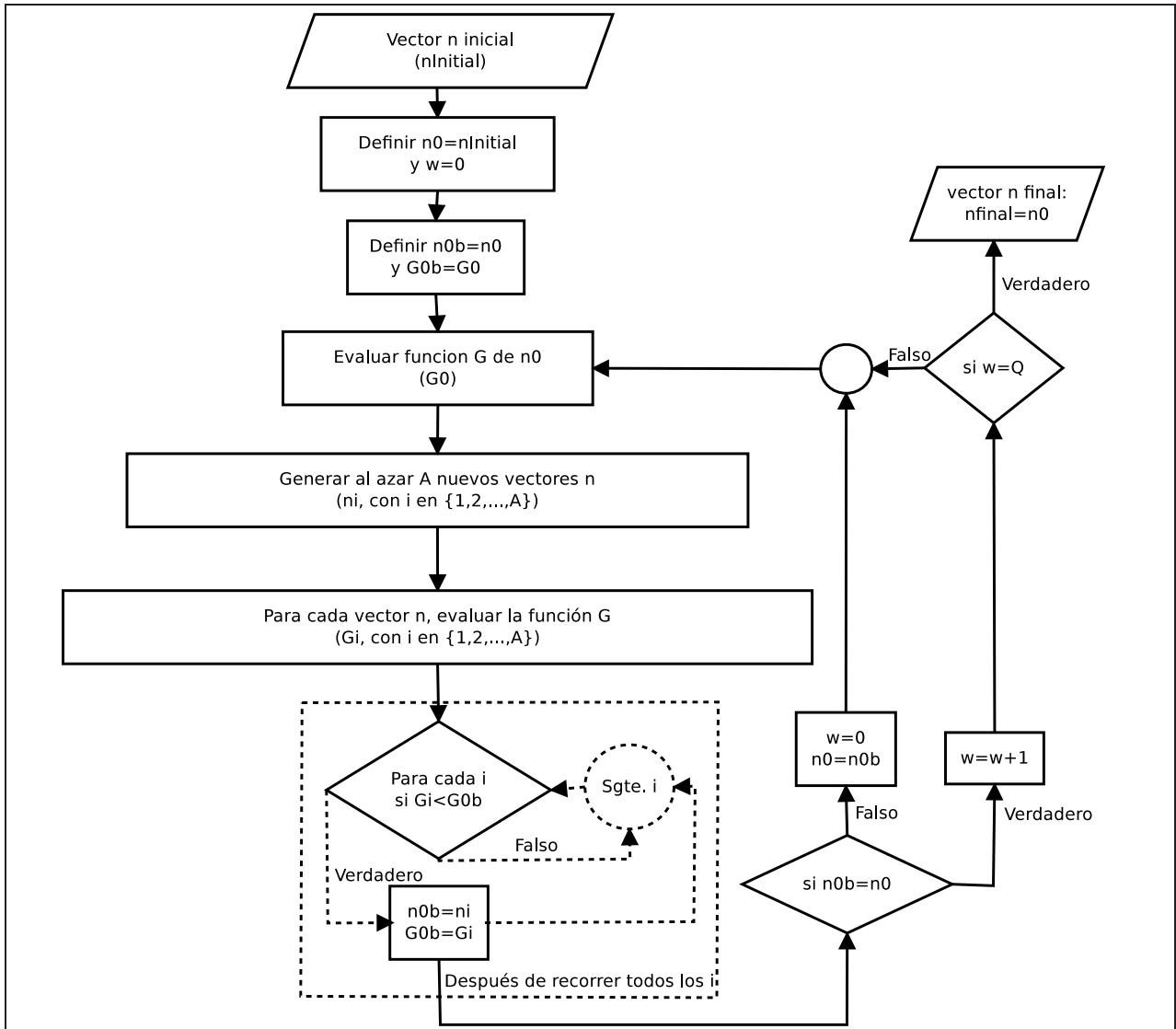


Figura 2.5: Diagrama de flujos de la rutina de minimización de la función G . A (*ants*) es el número de búsquedas al azar alrededor del vector n_0 , fijado en 50; y Q es el número máximo de ciclos que la rutina puede hacer sin establecer un nuevo óptimo (vector), fijado en 20. Estos valores fueron fijados mediante experiencia de uso de la rutina apuntando a la convergencia.

La ecuación 2.10 es no lineal, y fue resuelta por un Algoritmo Hormiga [73, 74] sobre un espacio de tipo discreto, tomando presión atmosférica en todos los cálculos. Un diagrama de la rutina de minimización de la función G (ecuación 2.10) se muestra en la Fig. 2.5.

Todas las rutinas fueron implementadas en el lenguaje de programación numérica GNU Octave [75] utilizando el editor QtOctave [76], y se encuentran disponibles en el Anexo A.

En los resultados, el rendimiento de productos (Y) fue calculado como $\frac{mol_{producto}}{mol_{Alcohol_{inicial}}}$.

2.6. Resultados para el Reformado Oxidativo de Etanol con Vapor

Esta sección describe el estudio termodinámico de un sistema de Reformado de Etanol, considerando un conjunto de especies intermedias, incluyendo propiedades de depósitos de carbono adicionales al Grafito. Por ser un sistema más simple, ha sido utilizado como base para el estudio termodinámico del Reformado de Glicerol que será presentado en la siguiente sección. Adicionalmente, los cálculos realizados para el caso del Reformado de Etanol son contrastados con resultados de la literatura, mucho más abundante que para el caso del Reformado de Glicerol, haciendo posible la evaluación del algoritmo de cálculo [77]⁵.

La rutina de minimización exhibida en la Fig. 2.5 y la metodología descrita en la sección 2.5, fueron utilizadas para predecir la composición de equilibrio de sistemas de Reformado de Etanol, y han sido evaluados por la comunidad científica [77, 78]⁶.

La Fig. 2.6 muestra una evaluación de la rutina realizada sobre un conjunto parcial de componentes, incluyendo: Etanol, Agua, Dióxido de Carbono, Hidrógeno, Monóxido de Carbono, Metano, Etano, Etileno, Acetaldehído y Acetona, de acuerdo al trabajo de Rossi et al [22]. Los resultados obtenidos mediante la metodología presentada muestran concordancia con los datos teóricos calculados por estos autores, confirmando que el algoritmo utilizado fue correctamente desarrollado.

La validación experimental de un modelo termodinámico no es siempre factible debido a que los datos experimentales reportados en la literatura u obtenidos en el laboratorio no están, necesariamente, en condiciones de equilibrio. Sin embargo, es de alguna utilidad comparar datos experimentales con los resultados de los cálculos termodinámicos para observar tendencias y confirmar cuán distante se encuentra el sistema de las condiciones de equilibrio.

La Fig. 2.7 muestra una comparación entre un trabajo experimental en un sistema OSR [79] y los cálculos termodinámicos realizados mediante el algoritmo aquí descrito, revelando un cercano

⁵Publicación disponible en el Anexo H.1.

⁶Publicaciones disponibles en los Anexos H.1 y H.2.

ajuste y, por lo tanto, indicando la proximidad del sistema experimental de Srisiriwat et al con el equilibrio termodinámico. Una comparación con un sistema ATR, reportado por Cai et al [41], revela que la composición gaseosa en los resultados experimentales son similares al desarrollo teórico, indicando que con el aumento de la temperatura el rendimiento de Hidrógeno crece a expensas de la concentración de Metano, y que temperaturas sobre 650°C favorecen la formación de CO por sobre CO_2 (Figure 2.8).

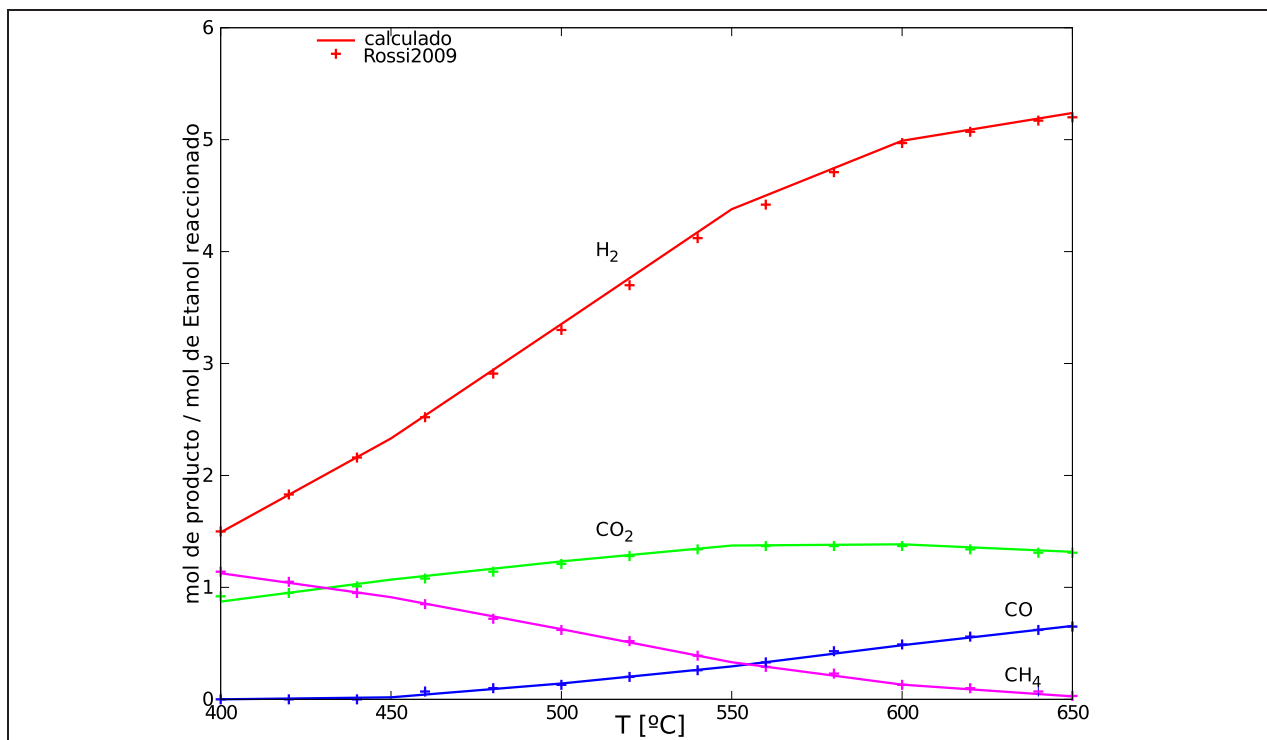


Figura 2.6: Evaluación de la rutina de minimización de Energía Libre de Gibbs para la predicción de la composición de equilibrio expuesta en Fig. 2.5. La composición de equilibrio calculada para un sistema SR de Etanol fue comparada con los resultados de Rossi et al [22], logrando los siguientes errores proporcionales: 0,8% para el rendimiento de H₂; 1.2% para el rendimiento de CO₂; 2.2% para el rendimiento de CO; y 5.3% para el rendimiento de CH₄.

Como se mencionó anteriormente, los esfuerzos previos relacionados con la estimación de la composición de equilibrio mediante minimización de Energía Libre de Gibbs están centrados en el conjunto de especies gaseosas, y aquellos que consideran la existencia de sólidos en los cálculos termodinámicos representan los depósitos carbónicos como grafito [17, 21, 22, 43, 44]. Aplicando el algoritmo de cálculo al conjunto de componentes especificado en la Tabla 2.2, pero removiendo MWCNT y los depósitos amorfos de Carbono, se logra replicar los resultados de trabajos previos (Fig. 2.9) [21]. Estos resultados indican una importante formación de depósitos de Carbono para bajas proporciones S/E (bajo 3,0) a temperaturas entre 200°C y 700°C . Esta región corresponde, además, al área de menor rendimiento de Hidrógeno.

Para extender estos resultados, el presente estudio consideró todos los componentes descritos en la Tabla 2.2 y diferentes proporciones Oxígeno-Etanol (O/E). De esta manera, es posible estudiar la

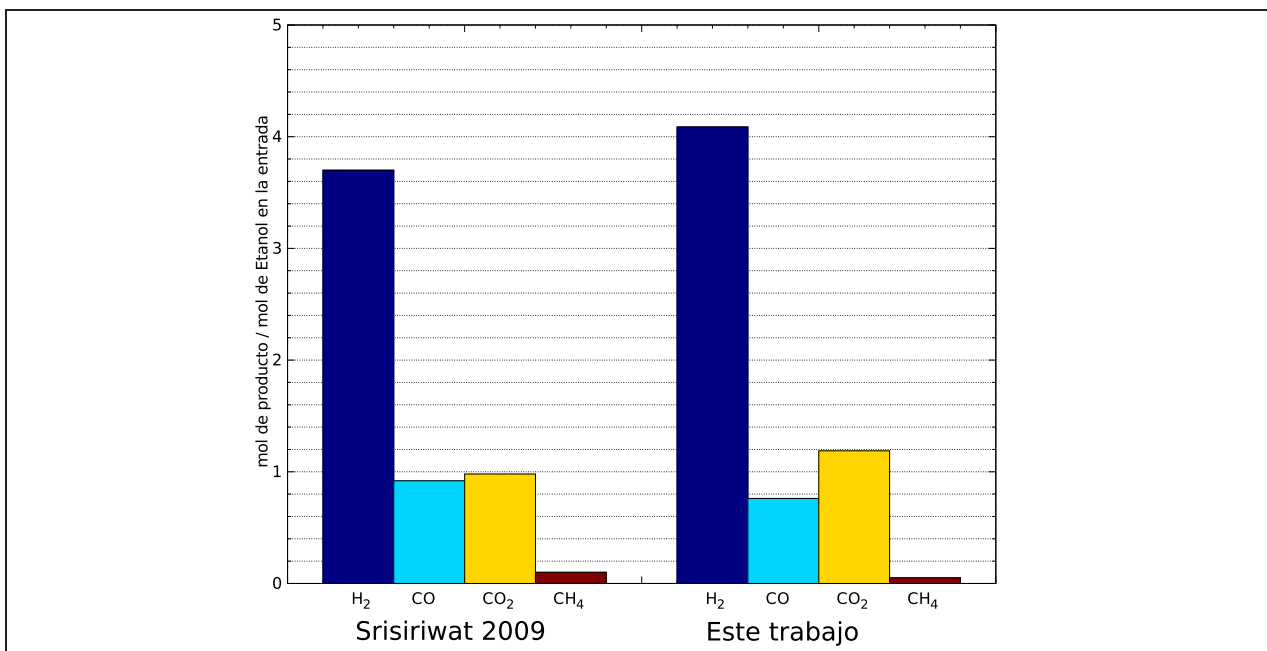


Figura 2.7: Comparación entre datos experimentales de Srisiriwat et al [79] para un sistema OSR de Etanol sobre un catalizador 15 %_{wt}Ni/8 %_{wt}CeO₂/Al₂O₃ y la rutina de minimización de Energía Libre de Gibbs para la predicción de la composición de equilibrio expuesta en Fig. 2.5. Las condiciones de reacción fueron fijadas del siguiente modo: S/E=3, O/E=0,26 y 700°C.

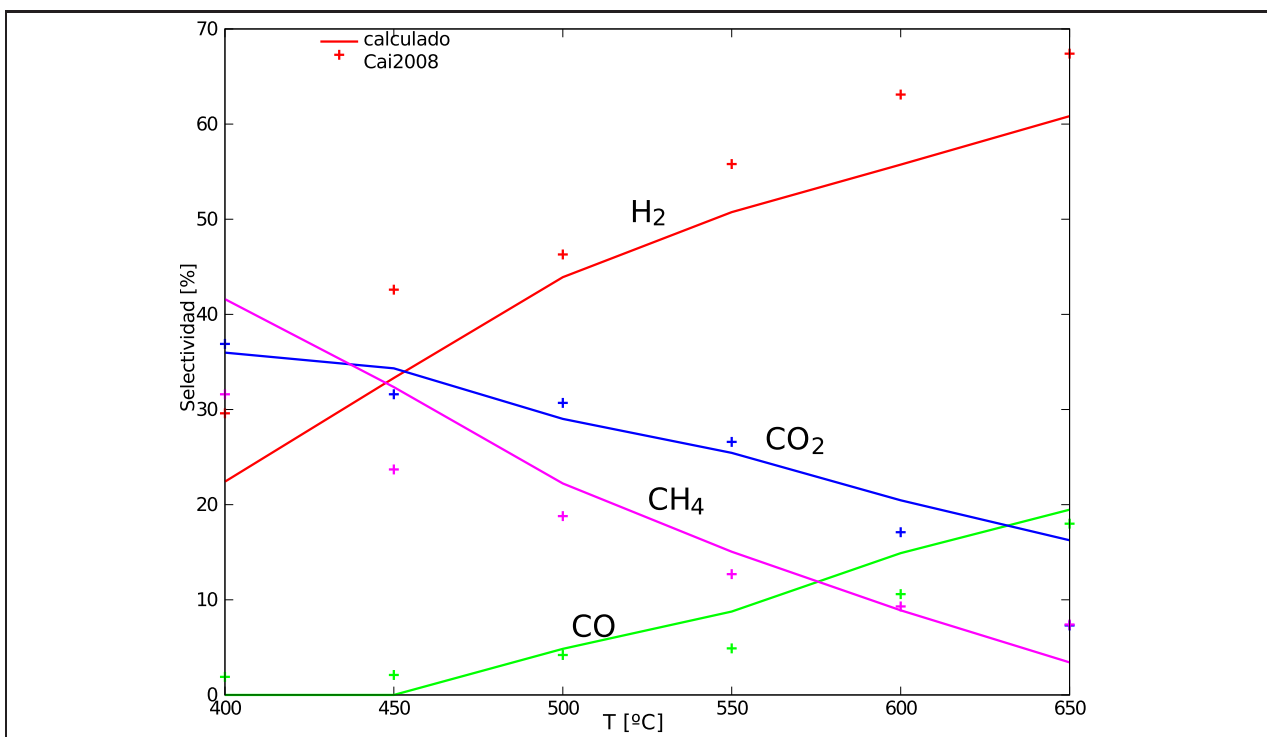


Figura 2.8: Comparación entre datos experimentales de Cai et al [41] para un sistema ATR de Ethanol sobre un catalizador 1 %_{wt}Rh/CeO₂ y la rutina de minimización de Energía Libre de Gibbs para la predicción de la composición de equilibrio expuesta en Fig. 2.5. Las condiciones de reacción fueron fijadas del siguiente modo: S/E=1.8, O/E=0,6.

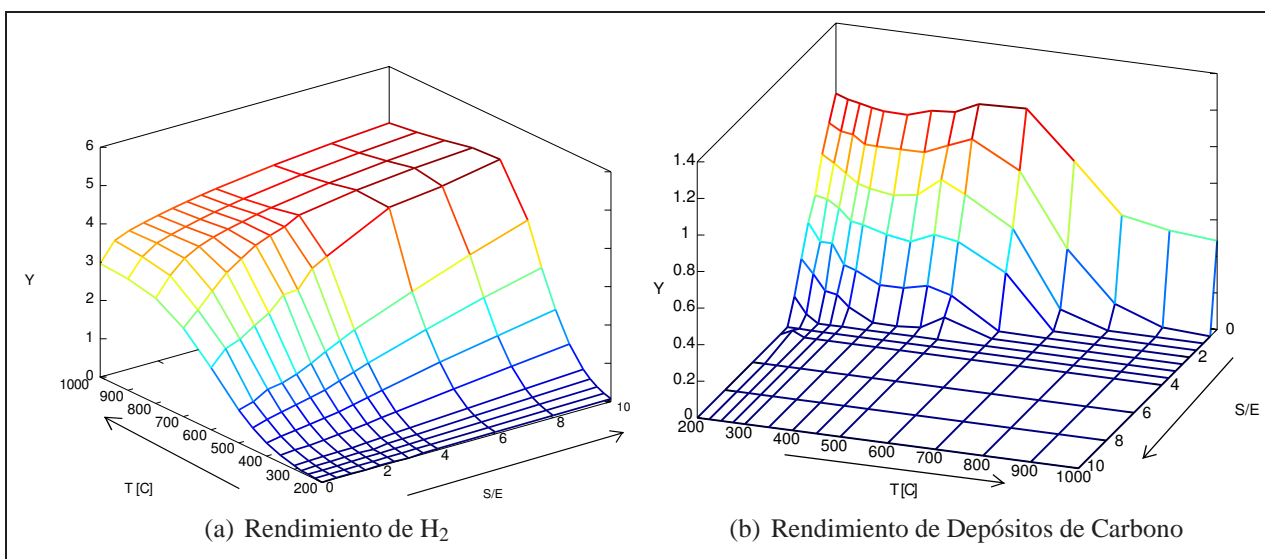


Figura 2.9: Rendimientos calculados para H₂ y Depósitos de Carbono representados termodinámicamente como Grafito. MWCNT y los depósitos amorfos de Carbono fueron removidos del conjunto de componentes especificado en Tabla 2.2 para la replicación de un trabajo previo [21]. La proporción Oxígeno Etanol fue fijada en 0,25.

Gases
Etanol
Oxígeno
Agua
Dióxido de Carbono
Hidrógeno
Monóxido de Carbono
Metano
Etano
Etileno
Acetileno
Acetaldehído
Ácido Acético
Acetona
Etil acetato
Dietil éter
Etilén glicol
n-Propanol
iso-Propanol
n-Butanol
iso-Propil-metil-éter
Sólidos
Grafito, C _C
Nanotubos de Carbono multi pared (MWCNT), C _V
Depósitos amorfos de Carbono, C _β

Tabla 2.2: Set de reactantes y productos posibles considerado para Reformado de Etanol.

formación de diferentes especies carbónicas en condiciones de reacción de un sistema OSR. Estos resultados se muestran en las Figuras 2.10, 2.11 y 2.12.

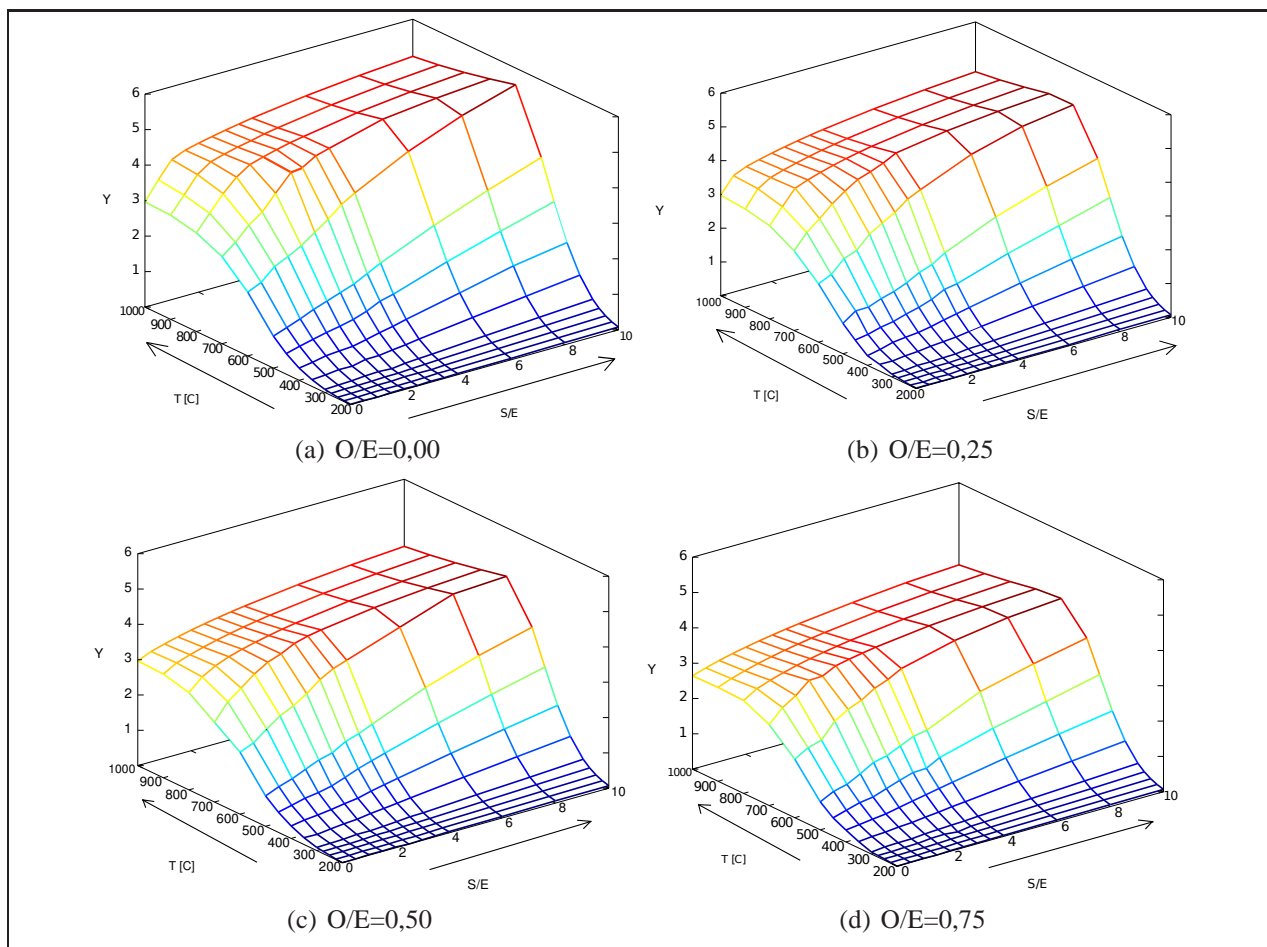


Figura 2.10: Rendimientos calculados para H_2 con diferentes proporciones O/E y representación extendida de depósitos carbónicos, considerando Grafito, MWCNT y depósitos amorfos de Carbono. Se consideraron todos los componentes detallados en Tabla 2.2.

No se observan cambios sustantivos para las especies gaseosas en el equilibrio cuando se consideran diferentes tipos de depósitos carbónicos. En las imágenes, este resultado se muestra sólo para el Hidrógeno, cuyo rendimiento decae cuando se aumenta la proporción O/E, tal como puede observarse en la Fig. 2.10, debido al incremento en la producción de CO y H_2O (datos no exhibidos), bajo condiciones de exceso de oxígeno. Es posible lograr una mayor producción de H_2 a elevadas temperaturas (sobre $700^\circ C$), altas proporciones S/E (mayores a 4,0) y bajas proporciones O/E, como se ha demostrado para sistemas SR cuando son comparados con sistemas POX y OSR. A pesar del alto rendimiento de Hidrógeno, el sistema SR presenta la desventaja, como se ha comentado anteriormente, de ser altamente endotérmico.

Los resultados exhibidos en las Figuras 2.11 y 2.12 confirman que la formación de especies carbónicas se ve favorecida cuando la proporción S/E se encuentra bajo 4,0 para cualquier temperatura y proporción O/E en los rangos estudiados. Sin embargo, es interesante notar que,

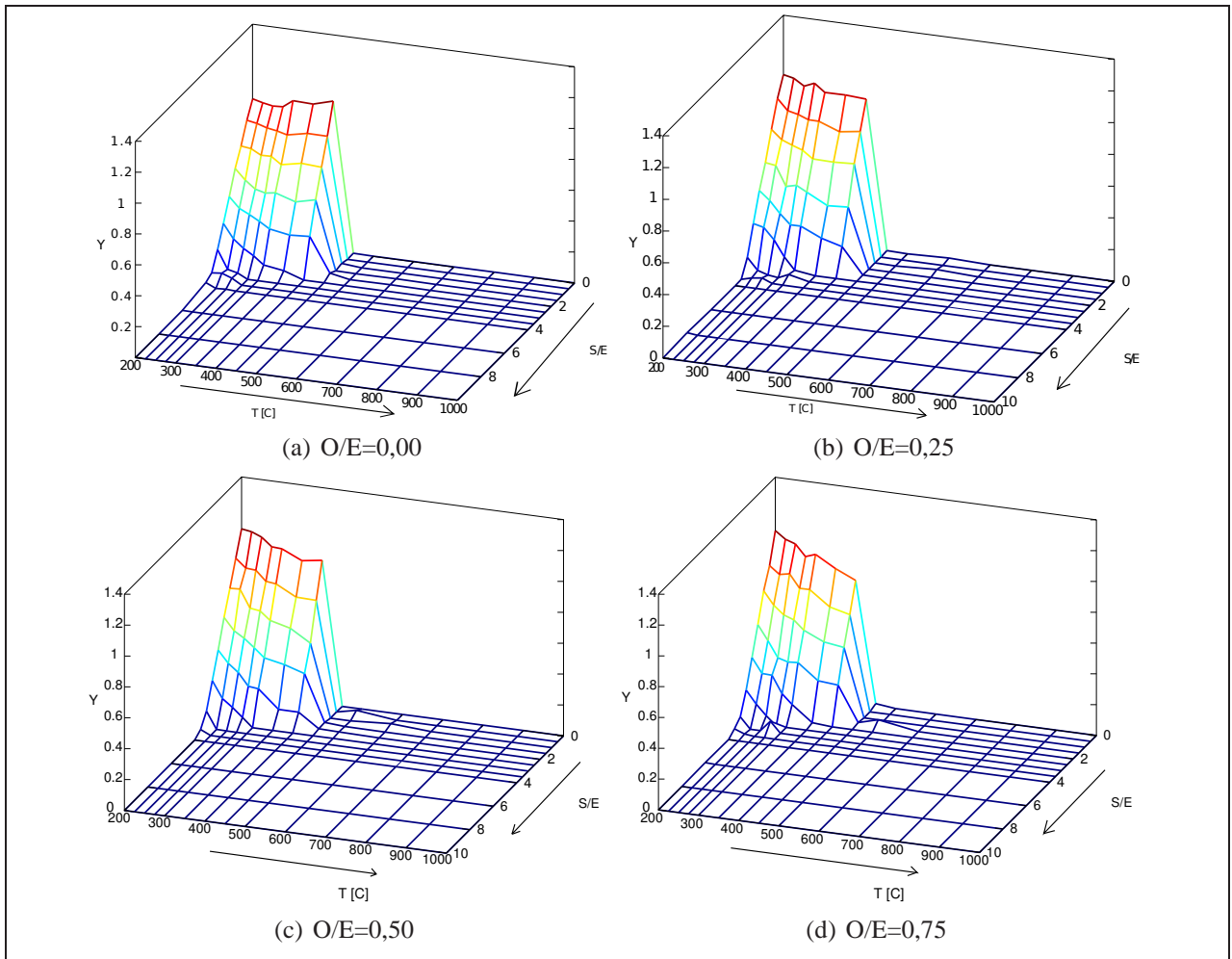


Figura 2.11: Rendimientos calculados para Grafito con diferentes proporciones O/E y representación extendida de depósitos carbónicos, considerando Grafito, MWCNT y depósitos amorfos de Carbono. Se consideraron todos los componentes detallados en Tabla 2.2.

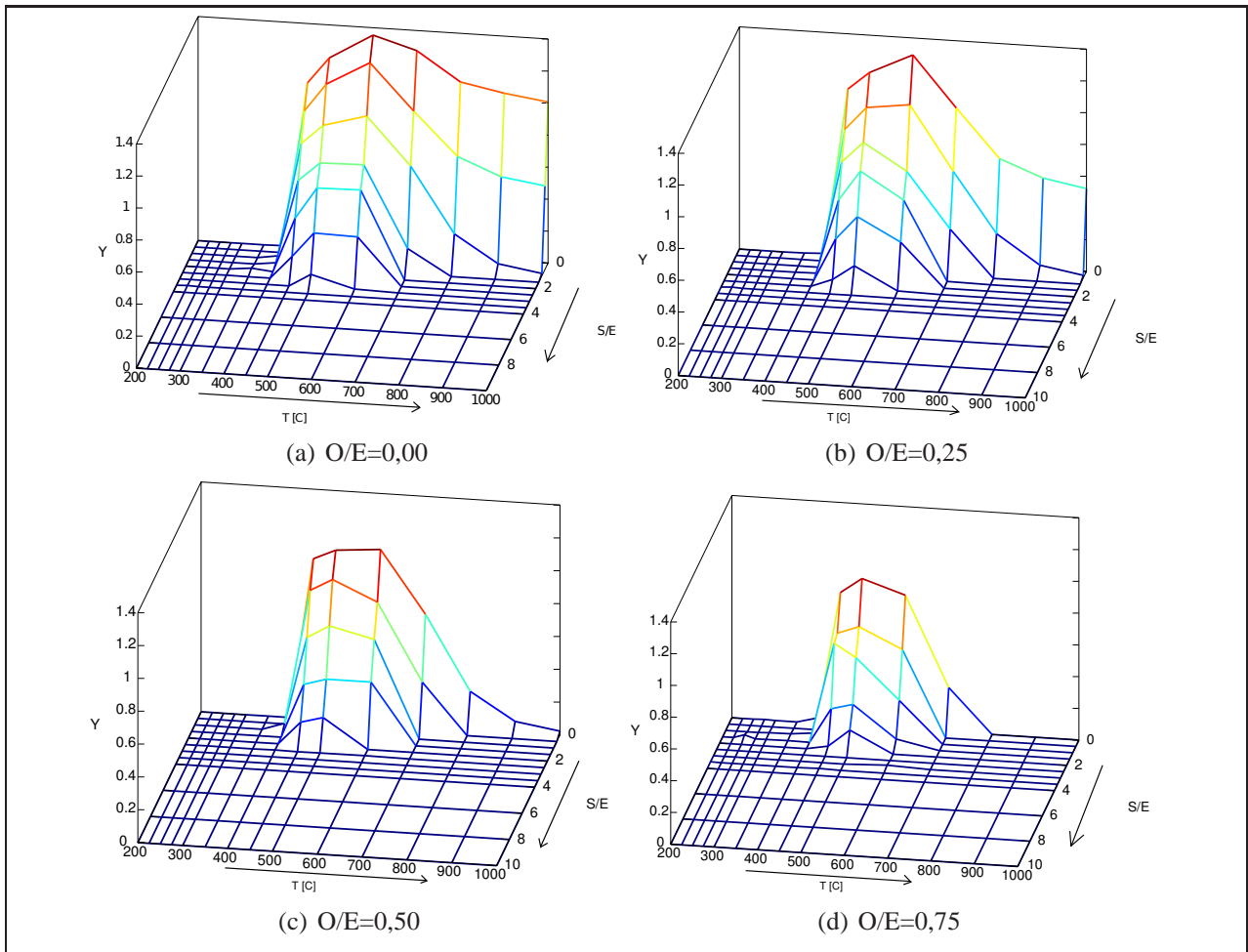


Figura 2.12: Rendimientos calculados para MWCNT con diferentes proporciones O/E y representación extendida de depósitos carbónicos, considerando Grafito, MWCNT y depósitos amorfos de Carbono. Se consideraron todos los componentes detallados en Tabla 2.2.

dependiendo de la temperatura, la especie carbónica predominante cambia drásticamente. Bajo 400°C sólo hay formación de Grafito y, para más altas temperaturas y una proporción S/E bajo 3, esta especie desaparece completamente para dar paso a estructuras MWCNT que se mantienen presentes incluso a temperaturas tan altas como 1000°C para proporciones S/E y O/E nulas. Este comportamiento, íntimamente ligado a los cambios de temperatura, es consistente con reportes que indican que la formación de nanotubos de Carbono se ve favorecida a altas temperaturas [53,80,81].

En la medida en que la proporción O/E crece, menos propicia es la formación de MWCNT. Este efecto es más pronunciado a altas temperaturas, especialmente sobre 700°C, y es acorde con lo observado en sistemas reales, donde la presencia de O₂ promueve la combustión de coque [37]. Este comportamiento no se observa en los cálculos de equilibrio para Grafito, en que el rendimiento de equilibrio se mantiene estable ante variaciones de la proporción O/E.

Altas proporciones S/E también previenen la formación de especies carbónicas. Los resultados para el equilibrio termodinámico indican que una proporción S/E mayor o igual a 4 inhibe la formación de depósitos de Carbono, tal como se muestra en las Figuras 2.11 y 2.12. De acuerdo con estos resultados, no hay presencia de depósitos amorfos de Carbono en condiciones de equilibrio (datos no exhibidos). No obstante, hay muchos reportes sobre sistemas reales que muestran depósitos amorfos de Carbono, cuya estructura cristalina es menos ordenada que la de Grafito o MWCNT [49–51].

La ausencia de Carbono amorfo en condiciones de equilibrio puede indicar que su cinética de formación es más rápida que la de Grafito o MWCNT, lo que podría justificar la existencia de depósitos amorfos de Carbono en sistemas experimentales reales. Otra posible explicación es que la formación de depósitos amorfos de Carbono no esté debidamente descrita por la consideración de especies de Carbono puro.

Así, es necesario seguir trabajando en esta línea para incorporar información adicional relativa a la formación de nanotubos de Carbono, contemplando distintos diámetros y largos, además de mejorar el cálculo de la función de Energía Libre de Gibbs para los depósitos amorfos de Carbono, a fin de descartar o confirmar su existencia en el equilibrio.

2.6.1. Conclusiones parciales

Esta sección presenta el estudio de la composición de equilibrio termodinámico para diferentes sistemas de Reformado de Etanol, incluyendo información termodinámica para depósitos carbónicos distintos de Grafito. La inclusión de MWCNT y depósitos amorfos de Carbono revela la existencia de regiones de dominio bien definidas, con límites claros de temperatura y proporción S/E.

Según los cálculos aquí presentados para el equilibrio, se forman depósitos de Carbono cuando la proporción S/E se encuentra bajo 4,0. En esta zona, la temperatura define qué tipo de depósito es formado: bajo 400°C domina la presencia de Grafito, mientras que sobre 400°C prevalece la especie MWCNT.

Además, la adición de oxígeno desfavorece la formación de nanotubos de Carbono, mas no infringe un cambio en la composición de grafito en el equilibrio.

No se obtienen depósitos amorfos de Carbono en la estimación de la composición de equilibrio, sugiriendo la necesidad de una mejor representación termodinámica para dar cuenta de su presencia en sistemas reales, o bien para justificar su formación por razones puramente cinéticas, descartando su participación en el equilibrio termodinámico.

2.7. Resultados para el Reformado Oxidativo de Glicerol con Vapor

La validación de la rutina de cálculo fue realizada sobre el sistema de Reformado Oxidativo de Etanol con Vapor [77]⁷, pues se dispone de datos para la comparación de resultados [21, 22], y se encuentra en la sección 2.6. Se presenta, a continuación, el análisis para el Reformado de Glicerol, que ha sido, también, evaluado por la comunidad científica [82]⁸.

2.7.1. Representación extendida de depósitos carbónicos

La composición sólida y gaseosa en el equilibrio termodinámico depende de las condiciones del sistema (temperatura, razón S/G y razón O/G). Si todos los depósitos carbónicos son representados como Grafito, la formación de depósitos carbónicos parece ser favorecida bajo 700°C y razones S/G menores que 4,0 (Fig. 2.13a), cuando no hay oxígeno presente. Cuando crece la razón O/G, toda combinación de temperaturas y razones S/G que presente alguna formación de depósitos carbónicos está incluida en estos márgenes.

La representación extendida de depósitos carbónicos revela la existencia de dos regiones: bajo 450°C el sólido carbónico cuya formación es más favorable es grafito (Fig. 2.13b); y sobre esa temperatura, nanotubos (Fig. 2.13c). Este límite se mueve a temperaturas más bajas (425°C) cuando la razón S/G aumenta por sobre 3,0 (Fig. 2.14a). Con la representación extendida, la composición de equilibrio de los depósitos carbónicos muestra valores más altos que la composición calculada cuando dichos depósitos son representados sólo por grafito. Es posible notar esta diferencia en

⁷Publicación disponible en el Anexo H.1.

⁸Publicación disponible en el Anexo H.4.

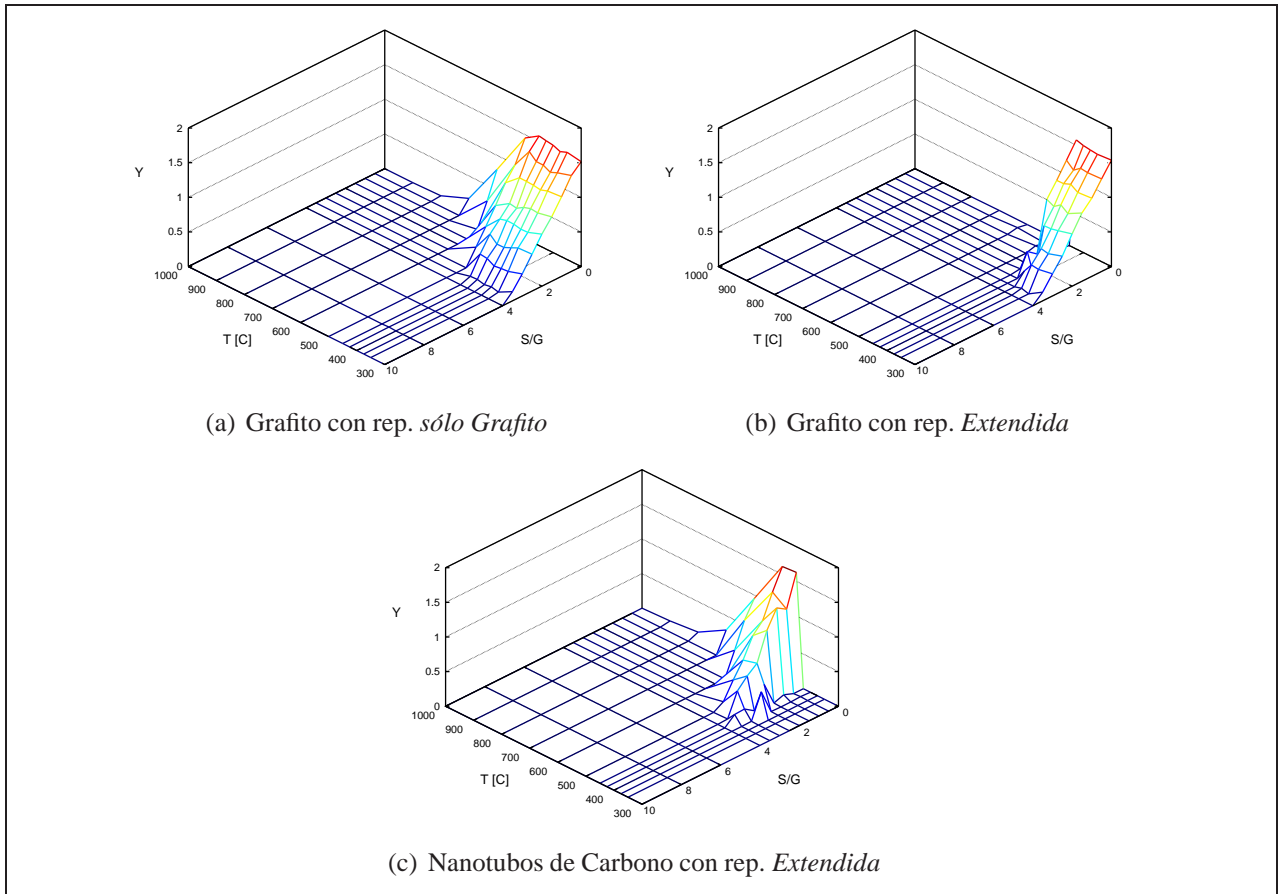


Figura 2.13: Rendimiento de depósitos carbónicos $\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ con representaciones *sólo Grafito* o *Extendida*, con razón O/G=0 y en ausencia de adsorbentes de CO₂.

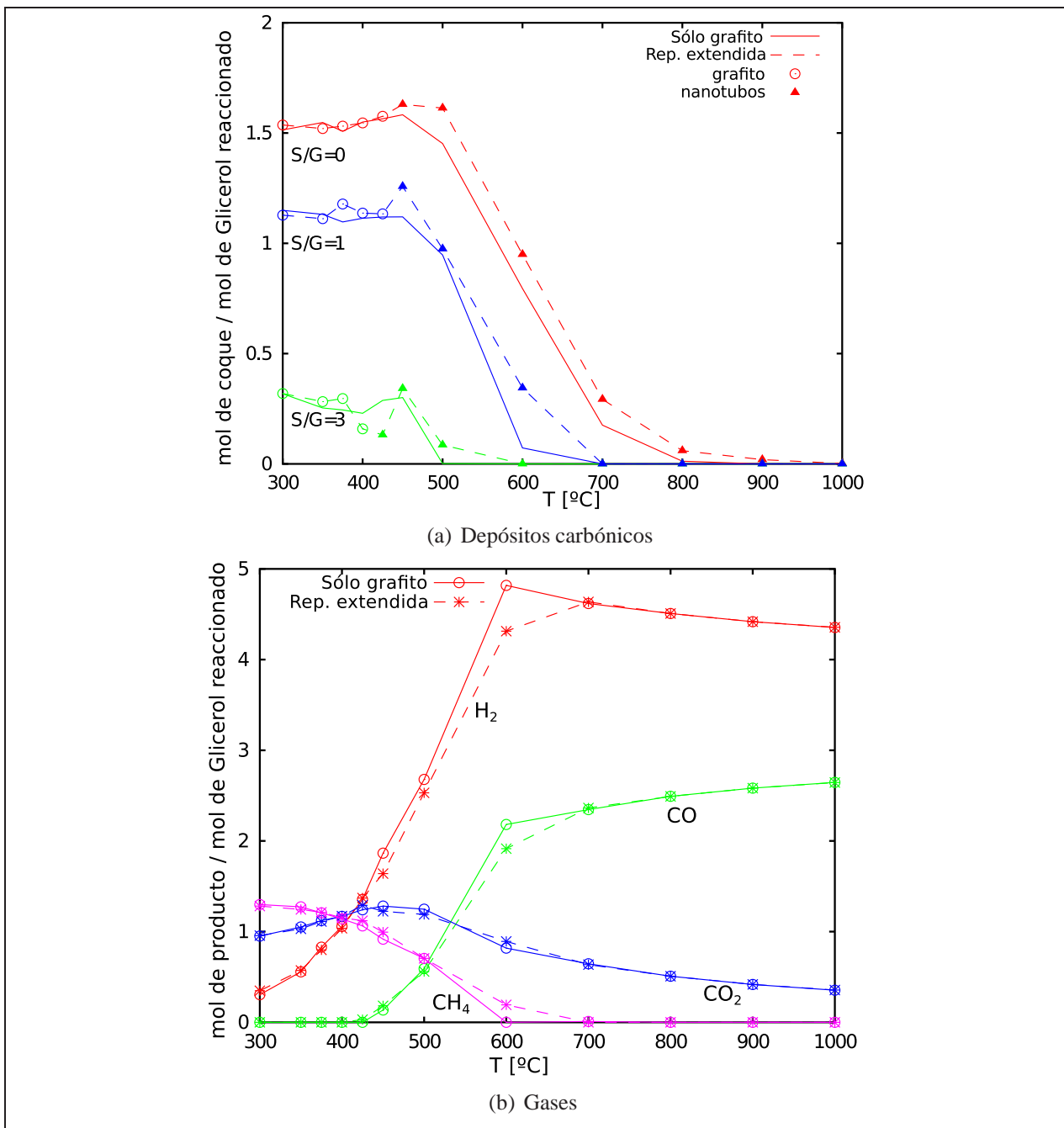


Figura 2.14: Rendimiento de depósitos carbónicos y gases $\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}}\right]$ con representaciones *sólo Grafito* o *Extendida*, con O/G=0, S/G=2,0 y en ausencia de adsorbentes de CO₂.

la Fig. 2.14a sobre 450°C, en la región de dominio de los nanotubos de Carbono. Se obtiene un comportamiento similar para razones S/G bajo 3,0 (datos no exhibidos).

De este modo, el rendimiento de los sólidos carbónicos en el equilibrio termodinámico es mayor que el calculado hasta ahora para el Reformado de Glicerol con Vapor sobre 450°C. En consecuencia, el rendimiento de H₂ es usualmente sobrestimado cuando los depósitos carbónicos son representados exclusivamente por grafito. Esto es confirmado en la Fig. 2.14b, donde la diferencia en los rendimientos de depósitos carbónicos está relacionada con menores rendimientos de Hidrógeno, Dióxido de Carbono y Monóxido de Carbono, entre 450°C y 600°C, y mayores rendimientos de Metano en la misma región.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el equilibrio termodinámico, la formación de depósitos Amorfos y Poliméricos de Carbono no es favorable. Así, es probable que la formación de depósitos Amorfos reportada sobre catalizadores de Reformado de Glicerol esté relacionada con la cinética de deposición carbónica lejos del equilibrio.

2.7.2. Efecto de las Hidrotalcitas

La remoción de un producto de un sistema de reacción hace que el sistema completo promueva la formación de productos, desplazando el equilibrio hacia su generación.

Las Hidrotalcitas pueden ser usadas para la adsorción de CO₂, pero su capacidad de adsorción varía con la temperatura [59, 60]. Si este comportamiento es incorporado a la estimación de la composición del equilibrio termodinámico, se espera obtener mayores rendimientos para H₂, el producto no adsorbido, cuando la adsorción de CO₂ sea máxima.

La remoción del CO₂ del gas desplaza el rendimiento de equilibrio de H₂ desde $6,0 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$, para el caso *sin adsorbentes*, hasta $7,0 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$, como puede observarse en la Fig. 2.15. Cabe señalar que estos respectivos máximos son obtenidos bajo diferentes condiciones: cuando el CO₂ es adsorbido con Hidrotalcitas, el rendimiento máximo de H₂ es alcanzado entre 375°C y 450°C, y sobre una razón S/G de 3,0 (estequiométrica); mientras que *sin adsorbentes*, a 600°C y una razón S/G de 10,0.

Entonces, destacando lo anterior, el rendimiento máximo de H₂ es $7,0 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$, y es logrado entre 375°C y 450°C cuando se usan Hidrotalcitas como adsorbente de CO₂ (Fig. 2.15b). Es interesante notar que el rendimiento máximo de H₂ es obtenido en un rango de temperaturas, y no exclusivamente a 430°C, temperatura en que la capacidad de adsorción de las Hidrotalcitas es máxima. Este comportamiento es causado por la variación del rendimiento de CO₂ en el equilibrio con la temperatura. En el caso de no haber adsorbentes presentes, la producción de CO₂ crece de manera continua hasta el rendimiento máximo alcanzado a 500°C (Fig. 2.16a). Por otro lado, si

se consideran Hidrotalcitas para la adsorción de CO₂, la capacidad de adsorción total de la masa de adsorbente es suficiente para remover completamente el CO₂ de la composición gaseosa entre 350°C y 450°C (y no sólo a 430°C), como puede ser observado en la Fig. 2.16b. Cabe señalar que bajo 350°C la adsorción de CO₂ no es termodinámicamente favorable como puede demostrarse comparando las respectivas regiones en la Fig. 2.16.

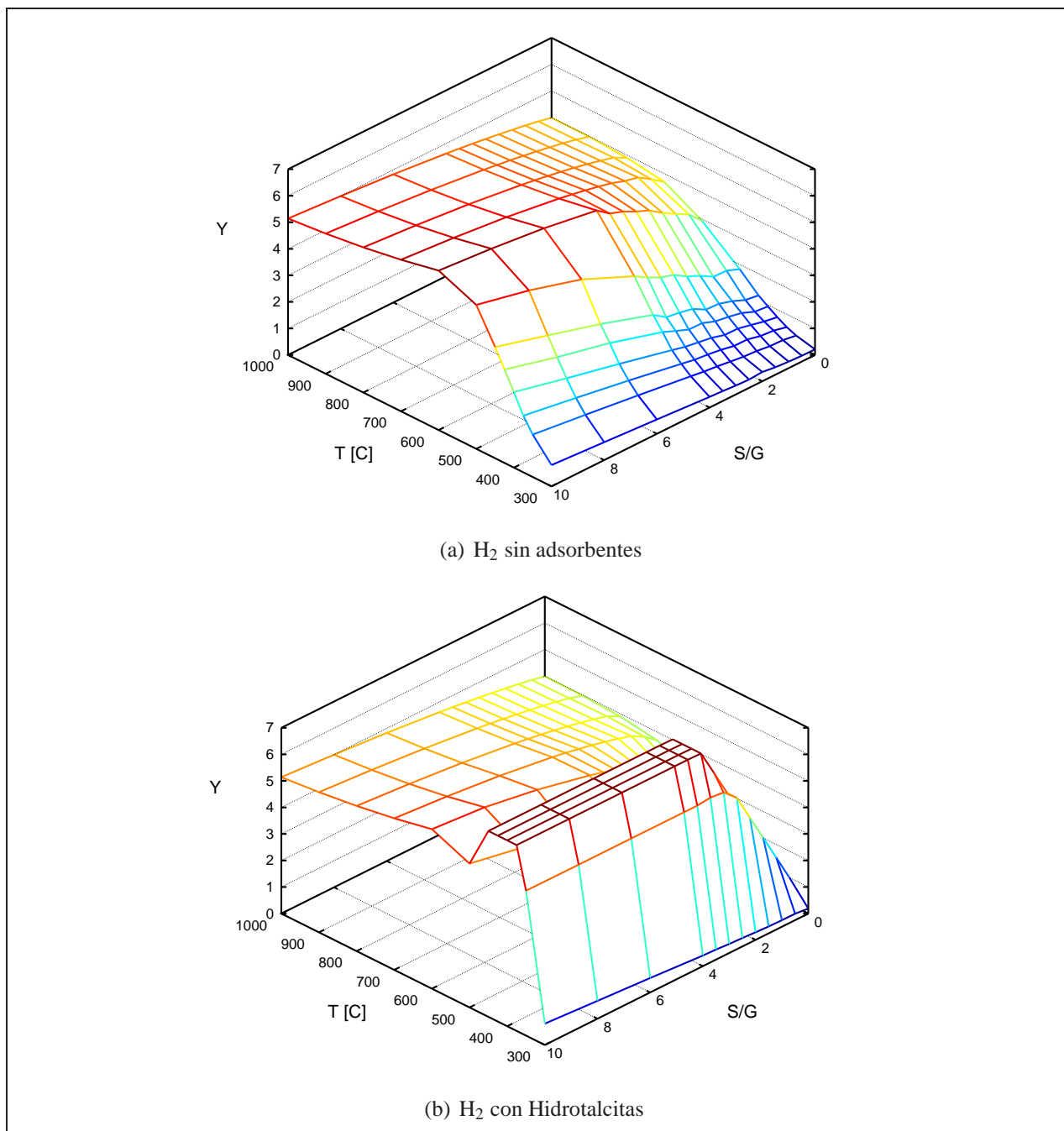
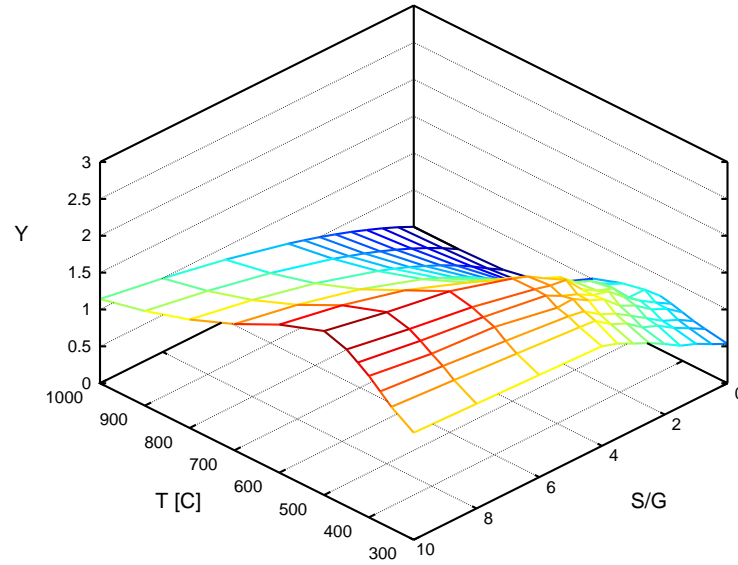
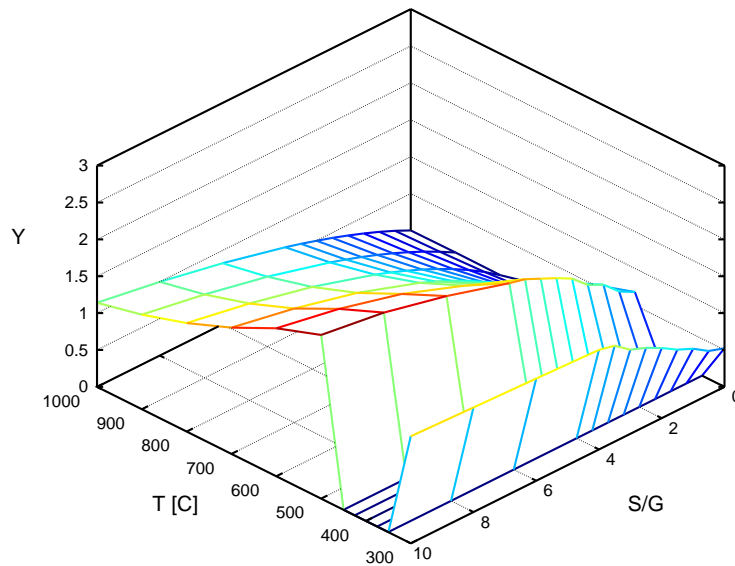


Figura 2.15: Rendimiento de H₂ $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ sin adsorción de CO₂ y con Hidrotalcitas, con O/G=0.

El efecto de la adsorción de CO₂ con Hidrotalcitas en la composición de equilibrio de los depósitos carbónicos se muestra en la Fig. 2.17. Como en el caso *sin adsorbentes*, la formación de Grafito

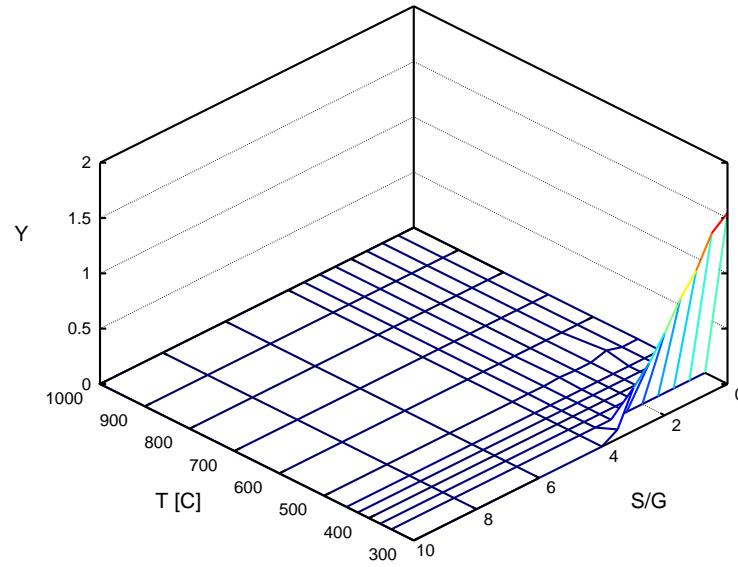


(a) CO₂ sin adsorbentes

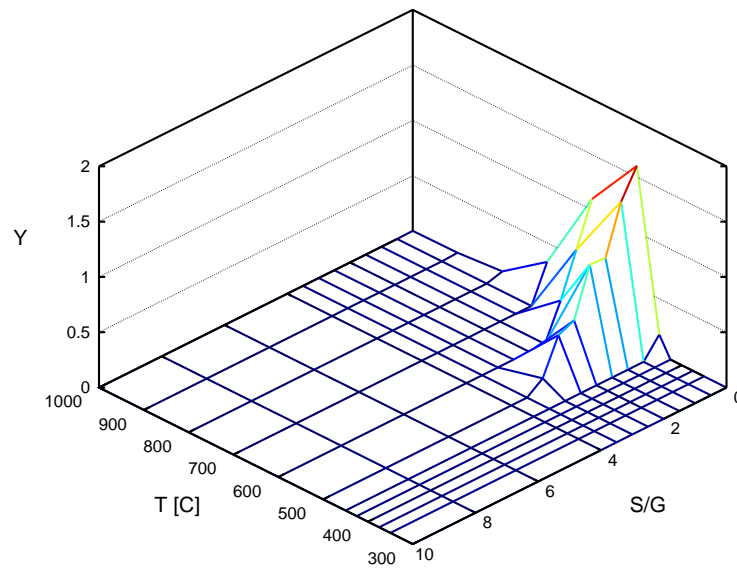


(b) CO₂ con Hidrotalcitas

Figura 2.16: Rendimiento de Dióxido de Carbono $\left[\frac{\text{mol}}{\text{molGlicerol}} \right]$ sin adsorción de CO₂ y con Hidrotalcitas, con O/G=0.



(a) Grafito



(b) Nanotubos de Carbono

Figura 2.17: Rendimiento de depósitos carbónicos $\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ con representación *Extendida*, $O/G=0$ y adsorción de CO_2 con Hidrotalcitas.

es favorable en un sistema de razón O/G nula cuando la razón S/G se encuentra por debajo de 4,0. Los límites de todas las demás regiones de formación de Grafito (para otras razones O/G) están incluidos en este primer intervalo. Pero el límite superior de temperaturas para la región de formación de Grafito es diferente cuando se considera adsorción de CO₂: en el caso *sin adsorbentes*, la formación de Grafito es favorable hasta 450°C (Fig. 2.13b), pero cuando se incorpora la adsorción de CO₂ mediante Hidrotalcitas, la formación de Grafito es favorable sólo hasta 350°C (Fig. 2.17a). Este efecto concuerda con el perfil de adsorción de CO₂ recién analizado. Así, ni la formación de CO₂ ni la de Grafito son favorables entre 350°C y 450°C cuando se utilizan adsorbentes del tipo Hidrotalcitas, pues en esta región, la formación del complejo adsorbente+CO₂ se torna favorable.

El efecto de la adsorción de CO₂ con Hidrotalcitas en el perfil de formación de Nanotubos de Carbono incluye sólo el corte en 450°C. A esta temperatura, la formación de Nanotubos de Carbono es propicia cuando no hay adsorbentes de CO₂ presentes (Fig. 2.13c), pero no lo es cuando se incluye Hidrotalcitas en el sistema (Fig. 2.17b).

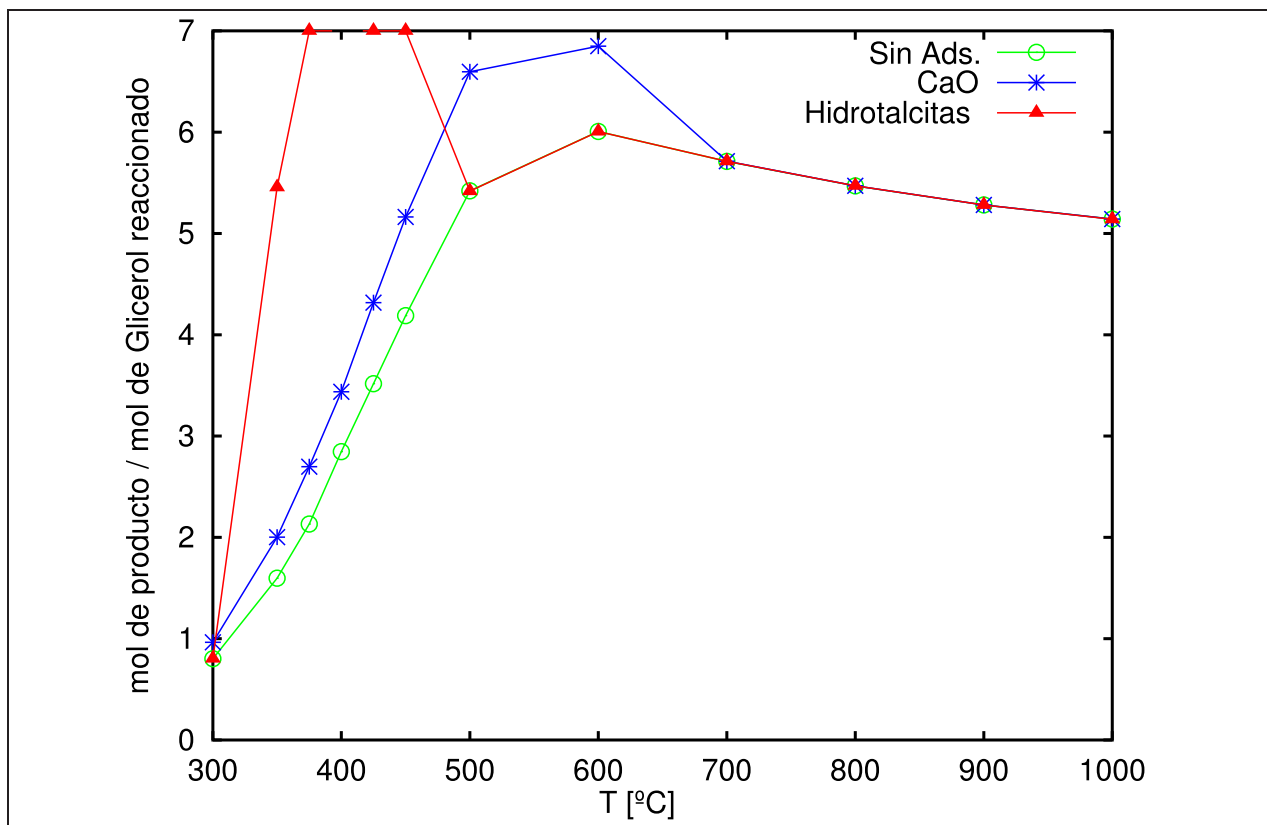


Figura 2.18: Rendimiento de Hidrógeno $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ con diferentes adsorbentes, O/G=0 y S/G=10,0.

La influencia termodinámica de las Hidrotalcitas sobre el sistema de Reformado de Glicerol puede ser comparada con la análoga influencia de CaO, un adsorbente sólido de CO₂ muy común. Como puede distinguirse en la Fig. 2.18, el máximo rendimiento de H₂ para el sistema que incluye CaO como adsorbente es 6,85 $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ y es alcanzado a 600°C y una razón S/G de 10,0, cuando la

razón O/G es nula. En consecuencia, el rendimiento de equilibrio de H₂ puede ser maximizado mediante el uso de Hidrotalcitas como adsorbente de CO₂, logrando un valor óptimo de 7,0 $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$. Este máximo tiene un valor más alto que su análogo en sistemas que incluyen CaO como adsorbente, y es, además, obtenido a una menor temperatura: 350°C a 450°C para sistemas con Hidrotalcitas, en lugar de 600°C para sistemas con CaO, como se muestra en la Fig. 2.18. En ambos casos el rendimiento de H₂ en el equilibrio es mayor que en sistemas sin adsorbentes, en consonancia con el desplazamiento del equilibrio esperado en la reacción global.

2.7.3. Efecto del Oxígeno

El Oxígeno es utilizado en los procesos de Reformado para evitar la formación de depósitos carbónicos y mejorar la sustentabilidad energética del proceso global, sacrificando, en alguna medida, el rendimiento de H₂.

El uso de Oxígeno también modifica la composición de equilibrio. La Fig. 2.19 muestra el rendimiento de Hidrógeno con adsorción de CO₂ mediante Hidrotalcitas a 375°C, para varias razones O/G y S/G. Tomando en cuenta la relación estequiométrica entre Glicerol, Oxígeno y Agua exhibida en la ecuación 2.7, la Fig. 2.19 muestra que el crecimiento de la razón S/G por sobre la estequiometría no afecta el rendimiento de H₂ cuando las Hidrotalcitas son incluidas en el sistema. Este comportamiento es diferente en el sistema *sin adsorbentes* (Fig. 2.15a), donde el rendimiento de Hidrógeno efectivamente se ve afectado por la razón S/G cuando ésta se encuentra por sobre la razón estequiométrica. Así, para estudiar el efecto de la razón O/G en la composición de equilibrio del Reformado de Glicerol cuando las Hidrotalcitas están presentes, la razón S/G deberá ser estequiométrica, al menos. Por esta razón, en el análisis que sigue, la razón S/G ha sido fijada según la estequiometría para cada razón O/G, siguiendo la ecuación 2.7. Esto significa que a medida que la razón O/G crece (valor x en la ecuación 2.7), la razón S/G decrece de acuerdo al coeficiente estequiométrico $3 - 2x$. Esta configuración permite estudiar el efecto de la razón O/G sin lidiar con la falta o exceso de Agua, optimizando el contenido de agua. Las proporciones S/G y O/G elegidos para el análisis se informan en la Fig. 2.19, donde se han tabulado y marcado con flechas.

La Figura 2.20 es una representación de la mínima proporción S/G requerida para un máximo rendimiento de H₂, como función de la razón O/G, a varias temperaturas. En esta figura, el máximo valor obtenido para el rendimiento de Hidrógeno en el equilibrio es informado con una etiqueta para cada punto. Las temperaturas elegidas en este análisis están relacionadas con la actividad de las Hidrotalcitas: a 350°C las Hidrotalcitas se encuentran activas, pero no hay CO₂ capturado en el equilibrio (Fig. 2.16b), pues el complejo adsorbente+CO₂ no es favorable termodinámicamente; a 375°C las Hidrotalcitas se encuentran activas, la adsorción de CO₂ sobre ellas es favorable

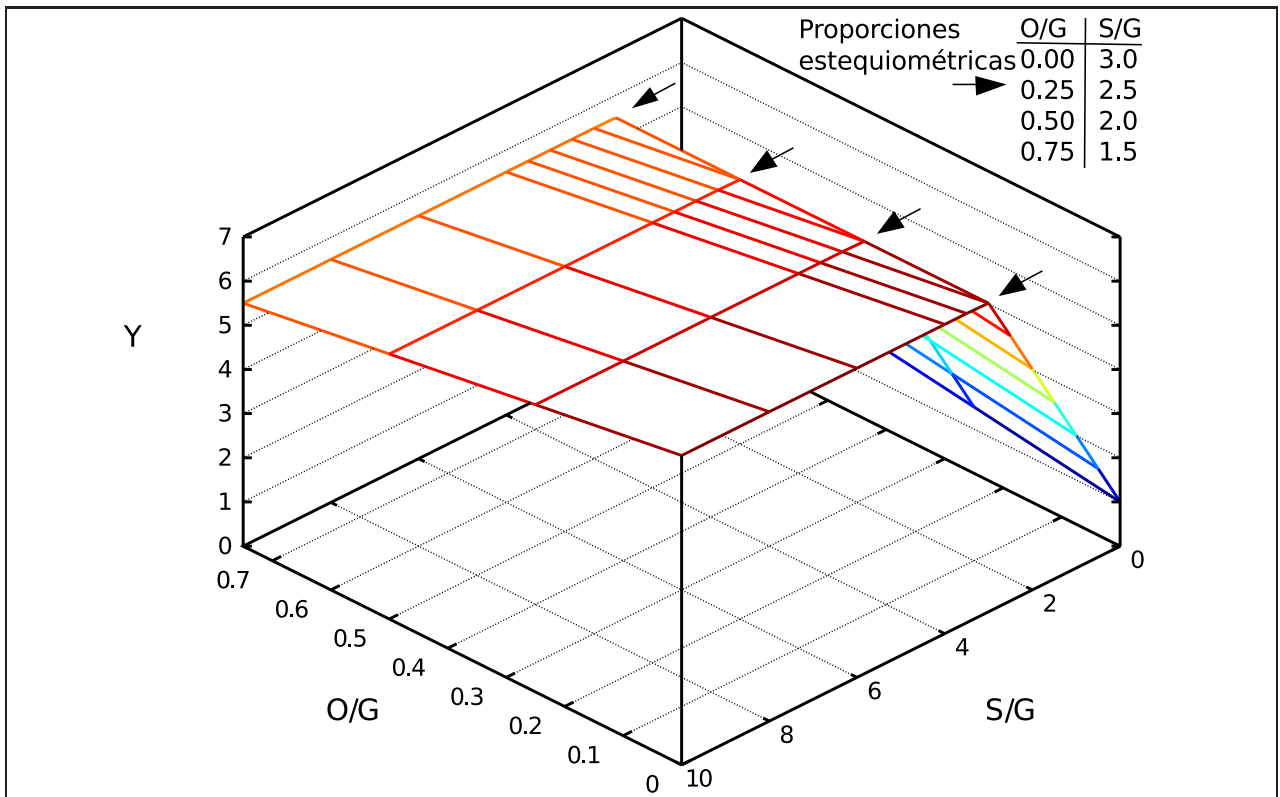


Figura 2.19: Rendimiento de Hidrógeno $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ con diferentes razones S/G y O/G, con $T=375^\circ\text{C}$ e Hidrotalcitas como adsorbente de CO_2 . Las razones S/G y O/G que se encuentran en proporción estequiométrica, y que han sido consideradas para el análisis del efecto del Oxígeno, se encuentran tabuladas y marcadas por flechas en la figura.

y la capacidad de adsorción de las Hidrotalcitas es suficiente para capturar todo el CO_2 del equilibrio (como se mencionó anteriormente, esta captura completa del CO_2 del equilibrio se mantiene invariante hasta 450°C); y a 500°C las Hidrotalcitas no se encuentran activas, debido a la destrucción de su estructura, y por esta razón el perfil de CO_2 retorna a condiciones *sin adsorbente*. La Figura 2.20 muestra que sobre 500°C , en que la estructura de las Hidrotalcitas se encuentra destruida, el incremento en la razón S/G sobre el valor estequiométrico puede mejorar el rendimiento de H_2 hasta un valor de $5.42 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$, pero no es posible alcanzar el rendimiento máximo teórico, $7,0 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$. Este valor está sólo disponible para sistemas sin Oxígeno ($\text{O/G}=0$) en los que, además, se ha incluido Hidrotalcitas como adsorbente de CO_2 , entre 375°C y 450°C .

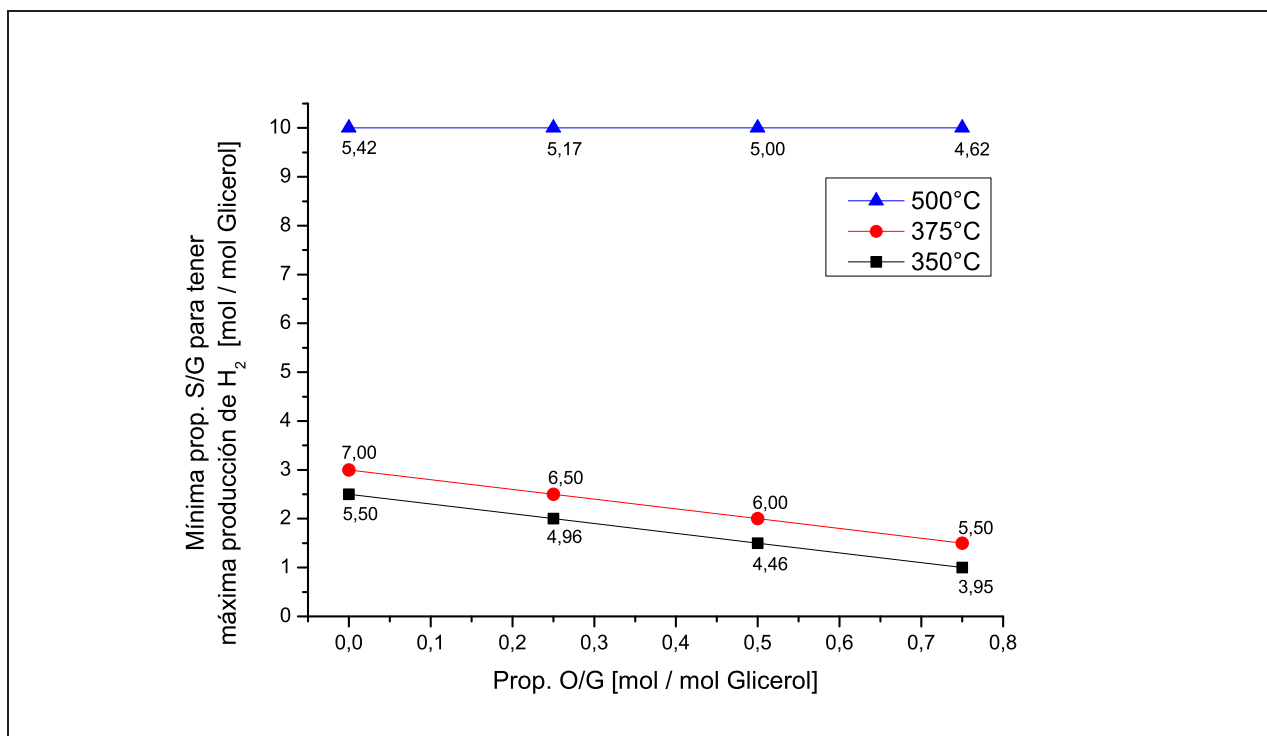


Figura 2.20: Mínima razón S/G para un máximo rendimiento de $\text{H}_2 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ al usar Hidrotalcitas como adsorbente de CO_2 . Los valores máximos para el rendimiento de H_2 son informados, en cada combinación, mediante etiquetas.

Como es de esperar, el Rendimiento de Hidrógeno muestra una disminución al crecer la razón O/G, tal como muestra la Fig. 2.21, relacionada con el desplazamiento del equilibrio hacia condiciones más exotérmicas en la medida en que ΔH^0 para la reacción global cambia desde $346,5[\text{kJ}/\text{mol}]$, para $\text{O/G}=0$, hasta $-82,3[\text{kJ}/\text{mol}]$, para $\text{O/G}=0,75$. Es importante recordar que un crecimiento en la proporción O/G está enlazado con un decrecimiento en la razón S/G, dada la proporción estequiométrica mantenida. Es razonable, entonces, obtener un menor rendimiento de H_2 con una razón O/G mayor, porque existe menos moléculas de agua disponibles en el sistema y, por lo tanto, hay una menor cantidad de átomos de Hidrógeno en el sistema cuando se compara con

otras alternativas de menor proporción O/G y mayor proporción S/G.

En ausencia de adsorbentes de CO₂, el rendimiento máximo de H₂ es 4,86 $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ para una proporción O/G=0. Después de un aumento de la concentración de Oxígeno, este rendimiento decrece aún más, alcanzando un rendimiento máximo de H₂ de 3,74 $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ para O/G=0,75, a 600°C y una proporción S/G estequiométrica. A pesar de que, cuando se usan adsorbentes de CO₂, un incremento en la razón O/G también afecta el rendimiento de H₂, el uso de Hidrotalcitas permite mantener el rendimiento de H₂ sobre 5,5 $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ incluso para concentraciones altas de Oxígeno (O/G=0,75).

Específicamente, la adición de Hidrotalcitas podría compensar la pérdida de rendimiento de H₂ asociada al aumento de la razón O/G (Fig. 2.21), manteniendo su valor de equilibrio sobre 5,5 $\left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ cuando la proporción O/G está por debajo de 0,75; y las temperaturas, entre 350°C y 450°C, como se muestra en la Fig. 2.21b. El rendimiento máximo de H₂ obtenido con O/G=0,75 cuando hay Hidrotalcitas presentes (Fig. 2.21b) es mayor que aquel para O/G=0 sin adsorbentes de CO₂ (Fig. 2.21a).

Finalmente, el efecto de la razón O/G sobre el perfil de las especies carbónicas puede ser observado en la Fig. 2.22. Un incremento de la proporción O/G, con una concentración estequiométrica de agua, provoca un aumento en el rendimiento de equilibrio de los depósitos carbónicos. Este comportamiento está ligado a la formación o desaparición de otras especies carbónicas gaseosas (Fig. 2.22): los rendimientos de CO y CH₄ decrecen al aumentar la razón O/G, mientras que el rendimiento de equilibrio de CO₂ aumenta. Así, un aumento de la proporción O/G, enlazado con un decrecimiento estequiométrico de la proporción S/G, desplaza el equilibrio global, haciendo más favorable la formación de productos altamente oxidados (CO₂). Estos cambios también afectan la formación de productos hidrogenados, como H₂ y CH₄.

Cabe destacar que todos estos efectos pueden ser evitados entre 350°C y 450°C si se usan Hidrotalcitas como adsorbente de CO₂. Específicamente, entre 375°C y 450°C, no hay otro producto gaseoso en el equilibrio termodinámico aparte de H₂, y la formación de depósitos carbónicos no es favorable, como puede observarse en las Figuras 2.21b y 2.22.

2.7.4. Conclusiones parciales

La representación tradicional de los depósitos carbónicos para realizar un estudio termodinámico de los sistemas de Reformado de Glicerol con Vapor incluye sólo grafito, que constituye un representante insuficiente, si se tiene en cuenta la evidencia que reporta la presencia de otros tipos de sólidos carbónicos. La representación extendida de depósitos carbónicos revela la existencia de dos regiones: bajo 450°C el tipo de sólido carbónico más favorable es grafito; y sobre 450°C, Nanotubos de Carbono.

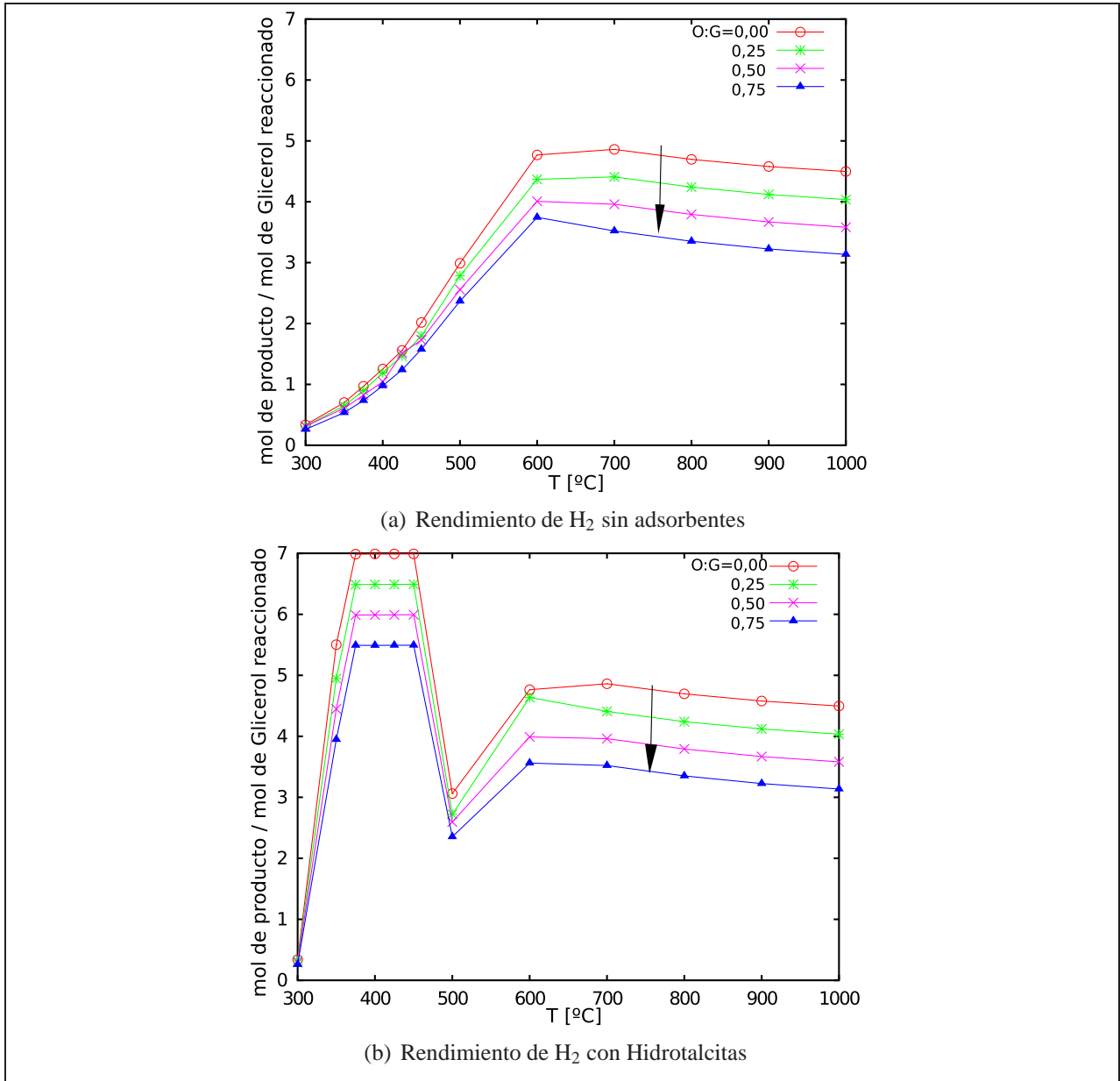


Figura 2.21: Rendimiento de Hidrógeno $\left[\frac{\text{molH}_2}{\text{molGlicerol}} \right]$ con representación *Extendida* de depósitos carbónicos, y diferentes razones O/G y condiciones de adsorción de CO₂. La razón S/G ha sido fijada estequiométricamente para cada proporción O/G, siguiendo la ecuación 2.7. La dirección de crecimiento de la razón O/G se informa con una flecha.

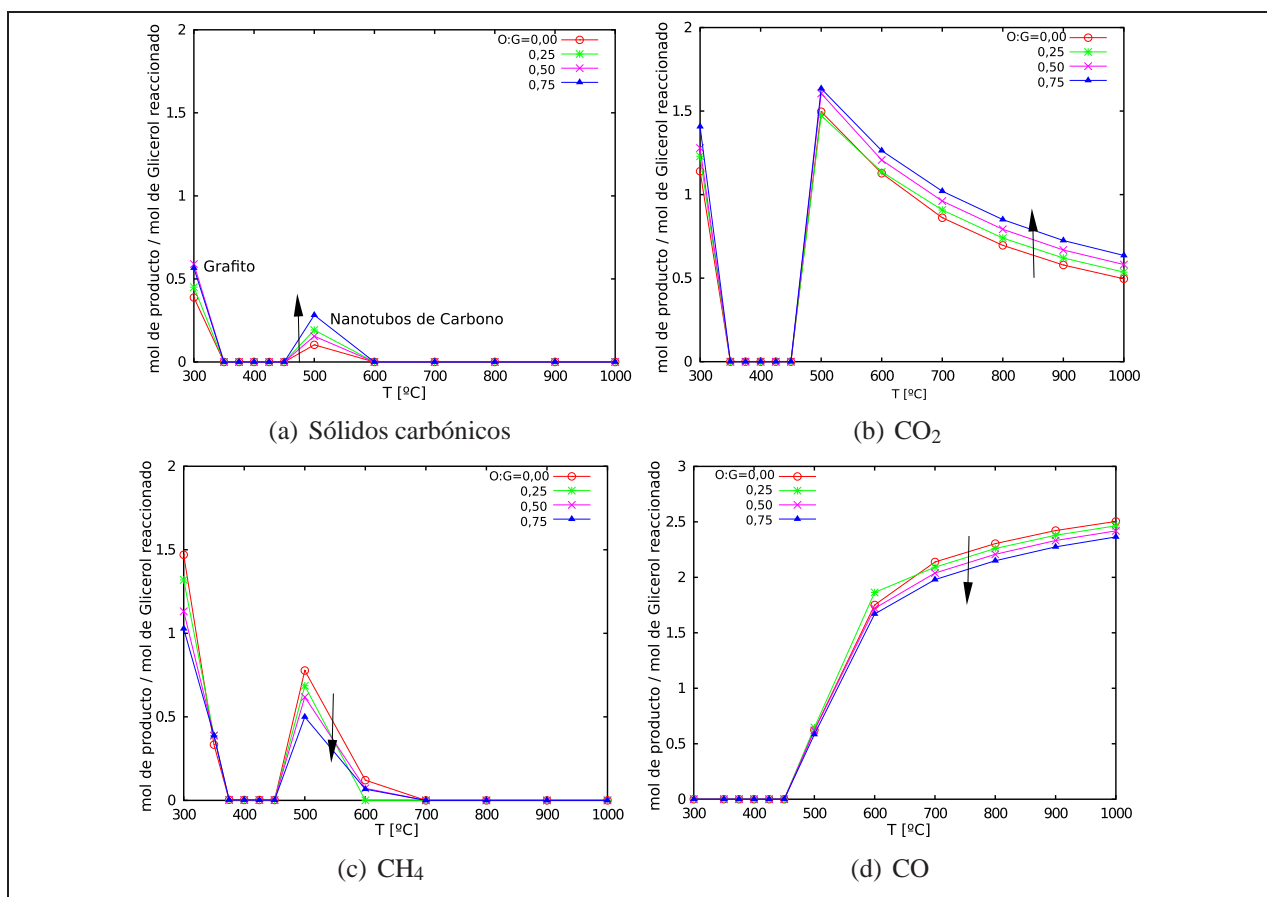


Figura 2.22: Rendimiento de productos carbónicos $\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ con representación *Extendida* de depósitos sólidos, Hidrotalcitas como adsorbente de CO₂ y diferentes proporciones O/G. La razón S/G ha sido fijada estequiométricamente para cada proporción O/G, siguiendo la ecuación 2.7. La dirección de crecimiento de la razón O/G se informa con una flecha.

No hay Carbono amorfo ni polimérico (representado como polietileno) en el equilibrio, sin importar qué temperatura y proporciones S/G y O/G sean elegidas.

El uso de adsorbentes de CO₂ en sistemas SR y OSR de Glicerol desplaza el equilibrio hacia los productos, incrementando el rendimiento de H₂. En aquellos sistemas en que se incluyen Hidrotalcitas como adsorbente de CO₂, el rendimiento de H₂ es maximizado entre 350°C y 450°C, mientras que para sistemas que incluyen CaO como adsorbente, el rendimiento máximo de H₂ se alcanza a 600°C. Además, el máximo rendimiento en el caso de los sistemas con Hidrotalcitas es más alto, alcanzando $7,0 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ para proporciones O/G=0 y S/G sobre 3,0, contra $6,85 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ de los sistemas con CaO y $6,0 \left[\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{Glicerol}}} \right]$ para los sistemas sin adsorbentes, ambos con la misma proporción O/G y S/G=10,0.

Para todas las razones O/G, al usar Hidrotalcitas para la adsorción de CO₂ los resultados muestran rendimientos de H₂ más altos que en los sistemas con CaO o sin adsorbentes, y los valores de estos rendimientos son logrados a menores proporciones S/G y temperaturas más bajas.

La adición de Oxígeno favorece la sustentabilidad energética del proceso global, pero afecta la formación de H₂. Un incremento de la razón O/G, enlazado con una proporción S/G estequiométrica, desplaza el equilibrio termodinámico hacia la formación de CO₂, haciendo menos favorable la formación de H₂, CH₄ y CO, y más favorable la formación de depósitos carbónicos, como consecuencia del menor rendimiento de las especies gaseosas que contienen Carbono. Esta tendencia puede ser evitada entre 375°C y 450°C agregando Hidrotalcitas para la adsorción de CO₂, cambio que permite la supresión de CO₂, CO, CH₄ y depósitos carbónicos del equilibrio termodinámico, y la maximización del rendimiento de H₂.

A partir del análisis termodinámico, y una vez elegida la proporción O/G de acuerdo a consideraciones energéticas, es recomendable llevar a cabo el Reformado de Glicerol con, al menos, una proporción S/G estequiométrica, agregar una masa suficiente de Hidrotalcitas para la adsorción total de CO₂ y ajustar temperaturas entre 375°C y 450°C. Estas condiciones maximizan el rendimiento de H₂ y permiten evitar la formación de otros productos gaseosos y sólidos carbónicos.

Capítulo 3

Búsqueda de posibles mecanismos de reacción mediante Grafos-P

La determinación de los mecanismos de reacción juega un rol clave en el estudio cinético de sistemas reactivos. Un mecanismo de reacción está compuesto por un conjunto de reacciones que ocurren en serie, paralelo, o sus combinaciones, y que describen las modificaciones moleculares que los reactantes y especies intermediarias sufren para dar origen a los productos de un sistema químico. El modo en que se ordenan los diferentes pasos que componen un mecanismo, determina la velocidad de la reacción global, que depende de una etapa limitante, esto es, el paso más lento que participa del mecanismo.

La descripción cinética de una reacción global queda, entonces, condensada en tres fases, a saber:

- La propuesta de mecanismos posibles.
- La selección del mecanismo fisicoquímicamente más probable.
- La propuesta de la ley cinética asumiendo un paso limitante en dicho mecanismo.

Usualmente, el énfasis de los grupos expertos en cinética y catálisis se pone en las segunda y tercera fases, ejecutando la primera fase mediante la propuesta de sólo algunas alternativas. Sin embargo, este primer paso condiciona los resultados de las siguientes fases. Por ejemplo:

Un ejercicio común a la hora de plantear un mecanismo de reacción y la ley cinética de un sistema de reacción, es escribir un mecanismo (a mano) teniendo en cuenta las reacciones fundamentales reportadas por otros autores, o los intermediarios observados experimentalmente. Dentro de este mecanismo, cuya propuesta es defendida a la luz de resultados previos, se procede a elegir una etapa limitante: aquella reacción que parezca más difícil, o que requiera un grado de coordinación más alto, o que, según la experiencia, se argumente como la más lenta, debido al tipo de moléculas involucradas, por la probabilidad de su ocurrencia y por las características del catalizador, si lo

hay. Definido el paso limitante, se asignan constantes de equilibrio a todas las demás reacciones fundamentales, se construye su expresión en función de las concentraciones de cada especie y, componiendo ecuaciones sobre la expresión cinética del paso limitante, se obtiene una expresión cinética en términos de las concentraciones de los reactantes y/o productos, las constantes de equilibrio y una constante cinética relacionada con la etapa limitante [83].

¿Qué pasa, sin embargo, si el mecanismo propuesto no es *el* mecanismo de la reacción global? Hay que proponer otro, y mostrar por qué se acerca más a la realidad que la alternativa anterior. Pero, ¿podría existir otro mecanismo con sentido fisicoquímico sobre el que trabajar y proponer una ley cinética diferente?

Claro que sí. En esta carrera y discusión se concentra una parte importante de las publicaciones asociadas a la Catálisis y Cinética de reacciones. Los mecanismos posibles podrían ser muchos, y muchas, en consecuencia, las leyes cinéticas que pueden ser propuestas.

Vale la pena, entonces, cuestionar la metodología con que se proponen mecanismos de reacción. ¿Puede ser mejorada?

Una ejecución ordenada y combinatorialmente completa de la primera fase de la descripción cinética de un sistema de reacciones, esto es, la propuesta de mecanismos posibles, permitiría enfocar los esfuerzos de los grupos expertos en Catálisis en la selección de mecanismos fisicoquímicamente probables (fase 2) y la propuesta de leyes cinéticas (fase 3). Lo anterior haría más contundente el análisis, ampliando el abanico de mecanismos posibles en comparación, y aumentando la velocidad del estudio cinético general, pues ya no sería necesaria la propuesta a mano de mecanismos de reacción.

Para ordenar la búsqueda de mecanismos candidatos es necesario individualizar cada mecanismo propuesto, y para esto se requiere una representación sin ambigüedades.

Se propone el uso de Grafos-P, originalmente introducidos por Friedler et al [84] para el análisis de procesos. Los Grafos-P están constituidos por dos conjuntos de nodos: etapas y especies, enlazados por arcos que denotan relación. Permiten la representación precisa de reacciones o etapas de procesos de síntesis, a diferencia de los grafos convencionales (Digrafos y Grafos de Flujo de Señal) que permiten sólo el análisis de procesos sin reacciones [85].

En este capítulo se ilustrará el uso de Grafos-P con ejemplos, primeramente, para dar luego paso a la aplicación en el Reformado de Etanol y Glicerol. Se propone la aplicación de la Teoría de Grafos-P para la búsqueda de mecanismos de reacción candidatos a explicar la transformación de estos alcoholes durante el Reformado, mediante un método algorítmico que aprovecha las características de este tipo de grafos para optimizar la búsqueda de mecanismos solución [86].

Esta sección rescata una estrategia que permite ordenar y automatizar la búsqueda de mecanismos de reacción candidatos, para concentrar los esfuerzos de los expertos en cinética química y

catálisis en la búsqueda de especies intermedias, haciendo posible descartar mecanismos candidatos inviables. Se aplicará, así, la mencionada estrategia al Reformado de Etanol y Glicerol con Vapor de Agua.

3.1. Uso de Grafos-P para la representación de procesos de síntesis y mecanismos de reacción

Como punto de partida, se presentará el origen de los Grafos-P y sus ventajas para representar procesos de cambio que involucren reacciones, para definir, luego, su uso en la búsqueda de mecanismos de reacción.

Considérese un problema de síntesis, en que se debe producir B a partir de A. Bajo ciertas restricciones, ¿cuán rápido es posible obtener B? Como en cualquier proceso, la respuesta dependerá del conjunto de etapas intermedias.

Supóngase un conjunto de etapas como el de la Fig. 3.1. ¿Qué operaciones unitarias deben ser seleccionadas para obtener B a partir de A? Acto seguido, ¿en qué secuencia deben ser ordenadas para obtener B en el menor tiempo posible? ¿Es compatible esta combinación con el menor costo de producción?

Supóngase una nomenclatura diferente para cada operación unitaria, como la de la Fig. 3.2. Dichas etapas podrían ser seleccionadas (o no), para luego ser ordenadas y definir un proceso, como el de la Fig. 3.3. Es posible definir procesos alternativos, como el de la Fig. 3.4, que consideran otras etapas u ordenan de modo diferente las de otro proceso alternativo.

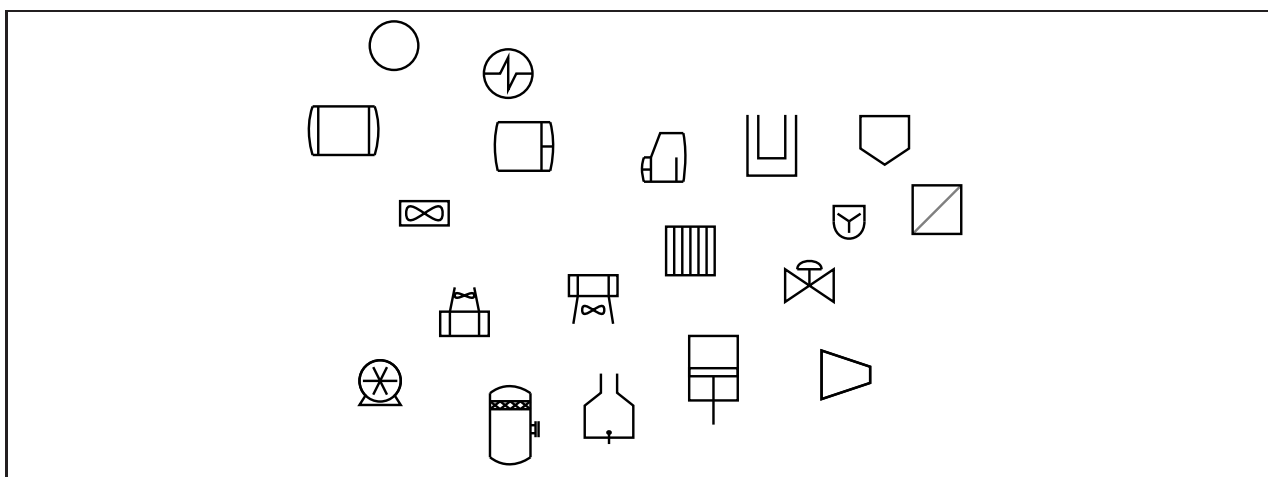


Figura 3.1: Un conjunto de operaciones unitarias disponibles para la construcción de un proceso.

Existen muchas combinaciones posibles y, para definir el mejor proceso, es necesario someterlas todas a una comparación que considere el tiempo que demora la producción de B y los costos

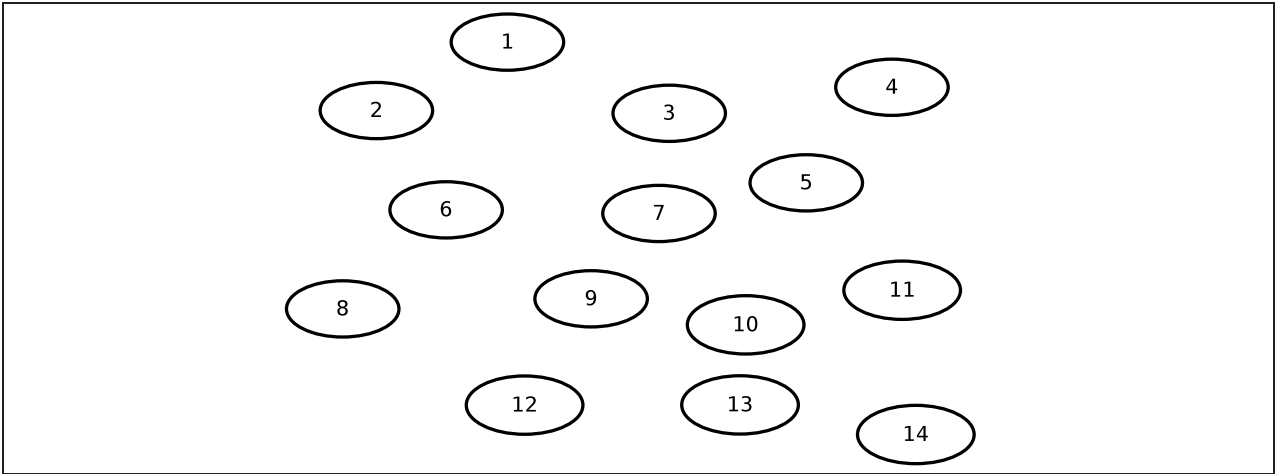


Figura 3.2: Un conjunto de operaciones unitarias disponibles para la construcción de un proceso, con nomenclatura numérica.

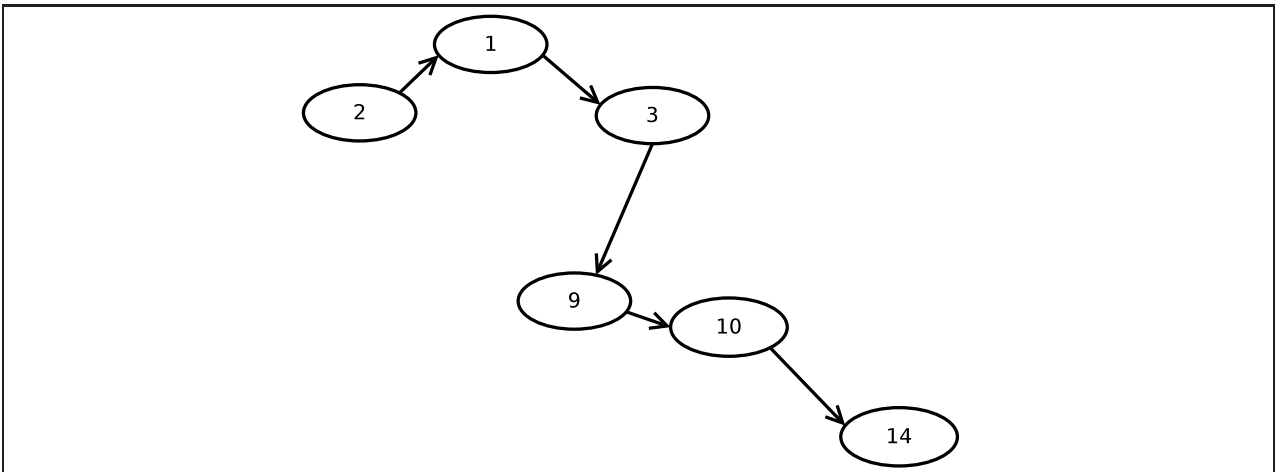


Figura 3.3: Primer orden de etapas propuesto para la optimización de un proceso.

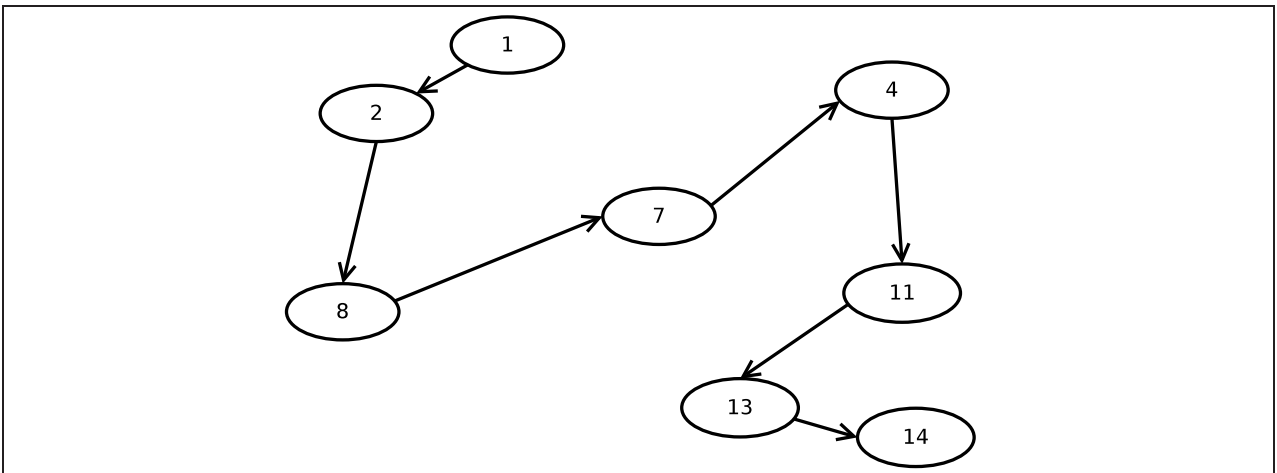


Figura 3.4: Segundo orden de etapas propuesto para la optimización de un proceso.

asociados a cada proceso alternativo. Esta comparación de todas las alternativas evitaría el uso de heurísticas, que entregan respuestas aproximadas de este tipo de problemas, con costos computacionales menores, evidentemente, que la comparación exhaustiva propuesta.

Para la comparación es necesario, primero, individualizar cada proceso alternativo. Supóngase, entonces, la existencia de una representación gráfica fácilmente traducible a representación numérica. Esta doble representación permite, por un lado, la lectura humana y, por otro, la comparación computacional de muchas alternativas: ambos atributos son deseables.

Se explorará, primero, la representación mediante grafos normales (digrafos y grafos de flujo de señales). A continuación se exhibe una serie de ejemplos que permiten comprender por qué este tipo de grafos *no* es recomendable para la representación de procesos de síntesis [84]:

1. Dos materiales diferentes son producidos separadamente, por diferentes operaciones. Ambos son necesarios en una tercera operación para generar el producto final.
2. Un material es producido por dos operaciones alternativas. Este material es alimentado a otra unidad para generar el producto final.
3. Dos operaciones reciben, cada una, un material distinto B y C, respectivamente. Generan el mismo material de salida, que es alimentado a una tercera unidad, que genera el producto final, A.
4. Una operación unitaria recibe diferentes materiales, B y C, y produce un único material de salida que es alimentado a otra operación, para producir A.

Los ejemplos 1 y 2 pueden ser representados por el Digrafo de la Fig. 3.5; mientras que los ejemplos 3 y 4, por el Grafo de flujo de señales de la Fig. 3.6. Los ejemplos anteriores muestran, entonces, que el uso de este tipo de grafos no individualiza correctamente cada proceso. Si se cambia el sistema a representar, y, en lugar de procesos de síntesis con operaciones unitarias, se plantea un conjunto de reacciones y moléculas involucradas, la representación con Digrafos y Grafos de flujo de señales es, análogamente, defectuosa. Todos los ejemplos anteriores podrían ser redactados en términos de *reacciones* en lugar de *operaciones*, y *moléculas* en lugar de *materiales*.

Así, es necesario hacer uso de otro tipo de grafos que hagan referencia tanto a operaciones¹ como a componentes.

Los Grafos-P, donde *P* denota *proceso*, están constituidos por dos tipos de nodos: componentes (•) y operaciones (—). Estos nodos se relacionan mediante arcos. Los nodos de componentes pueden ser unidos con nodos de operaciones y viceversa, pero nunca dos nodos del mismo tipo pueden encontrarse unidos. Los arcos son direccionales: si el nodo del componente A se une con el nodo la operación 1 mediante un arco, significa que el componente A *entra* en la operación 1; y si el nodo

¹O reacciones, en el caso de los mecanismos de reacción.

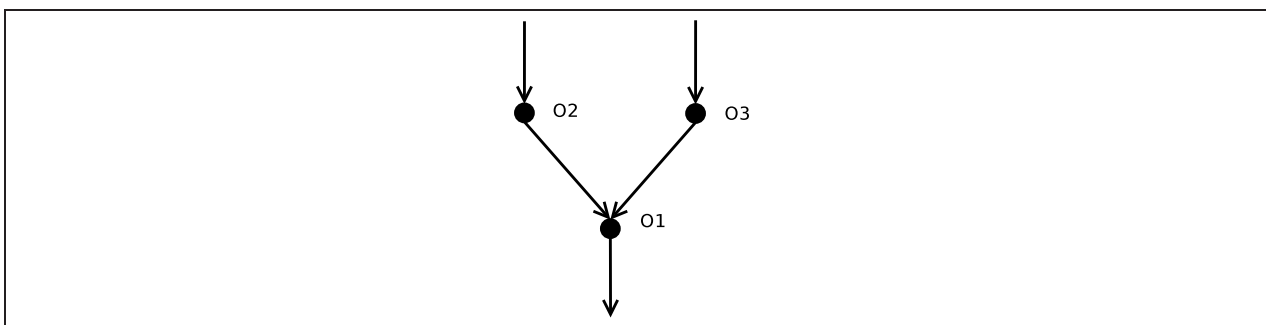


Figura 3.5: Digrafo para la representación de los ejemplos 1 y 2.

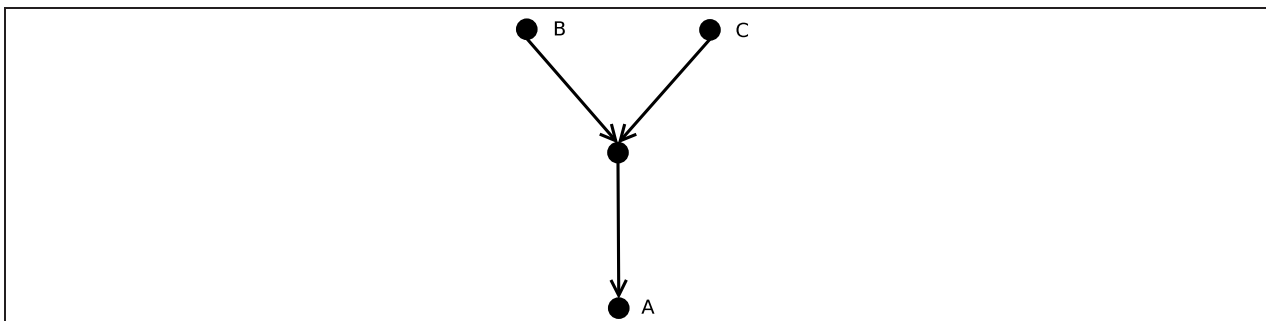


Figura 3.6: Grafo de flujo de señales para la representación de los ejemplos 3 y 4.

de la operación 1 se une con el nodo del componente B mediante un arco, entonces el componente B *sale* de la operación 1.

De vuelta a lo ejemplos anteriores, el ejemplo 1 puede ser representado por el Grafo-P de la Fig. 3.7; los ejemplos 2 y 3, imposibles de diferenciar semánticamente, quedan representados por el Grafo-P de la Fig. 3.8; y el ejemplo 4, por el Grafo-P de la Fig. 3.9.

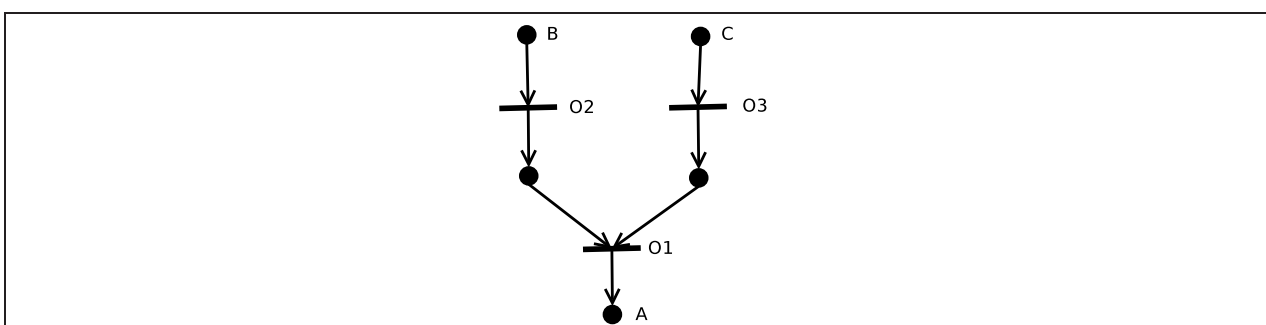


Figura 3.7: Grafo-P para la representación del ejemplo 1.

Como ya se mencionó, los ejemplos previos están planteados pensando en procesos de síntesis, mas el caso de un sistema de reacciones es análogo. Si se desea representar mecanismos de reacción mediante Grafos-P, los nodos de *componentes* representan especies químicas; mientras los nodos de *operaciones*, reacciones.

De este modo, se cuenta con una representación gráfica de los sistemas de reacciones químicas, que permite individualizar correctamente cada sistema alternativo. La notación mediante Grafos-P hace posible, además, la traducción a lenguaje matemático y computacional, empleando la Teoría

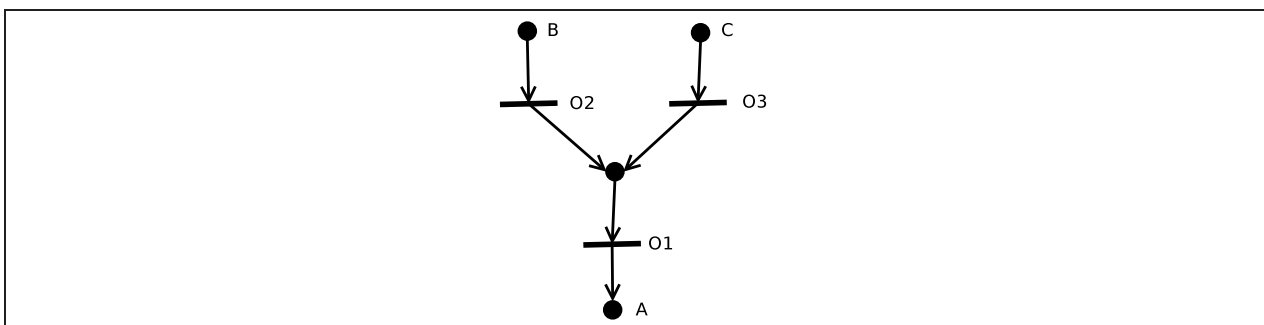


Figura 3.8: Grafo-P para la representación de los ejemplos 2 y 3.

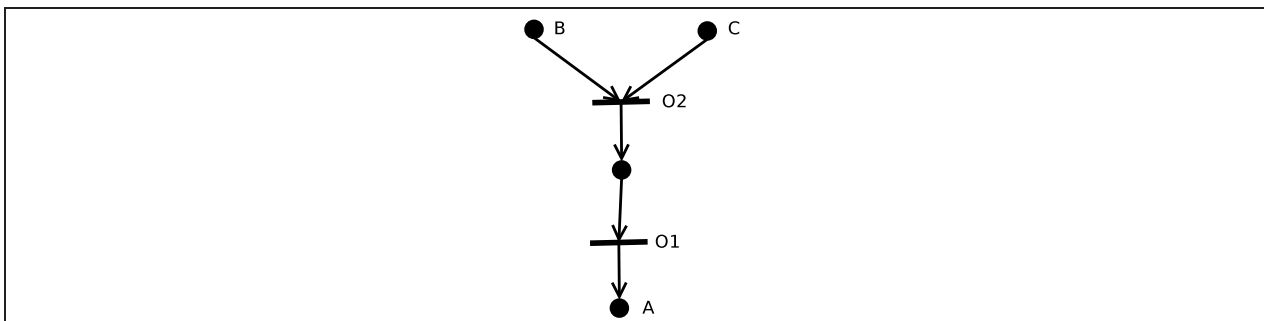


Figura 3.9: Grafo-P para la representación del ejemplo 4.

de Conjuntos.

La siguiente sección aborda algunos aspectos teóricos del manejo matemático de los Grafos-P, con miras al desarrollo de herramientas y algoritmos para el uso de este tipo de grafos en la exploración de mecanismos de reacción.

3.2. Uso de los Grafos-P para la búsqueda de posibles mecanismos de reacción

Como se mencionó anteriormente, esta sección cubrirá algunas necesidades teóricas para la propuesta de mecanismos mediante el uso de Grafos-P. En este punto, se advierte al lector sobre la entrada pronta en un campo abstracto, y se sugiere no perder el norte ni dejar en el olvido la representación mediante Grafos-P. Con lo anterior, la comprensión de esta sección y la siguiente, que describirá la Metodología, será más robusta.

Se propone, el siguiente algoritmo para la búsqueda de mecanismos de reacción. Por ahora la técnica es oscura², pero se sugiere volver a este algoritmo general al finalizar esta sección y la subsiguiente (3.4), sólo para repasar esta estrategia con más información en las manos. De momento, servirá como panorama general, para no perder el norte. Se enunciará, someramente,

²Ya se explicará el *cómo* de cada paso.

una serie de pasos, y se advierte que cada uno resume una cantidad importante de otros pasos. Para buscar mecanismos, entonces, se sugiere:

1. Listar las reacciones y moléculas que podrían ser parte del mecanismo, según la experiencia personal o la información científica disponible. No es necesario que estas reacciones constituyan una secuencia; tampoco que *cuadren* con la reacción global. Sólo basta que cada una de ellas esté balanceada estequiométricamente.
2. A partir de la lista anterior, representar las reacciones como nodos *operación*; y las especies, como nodos *componente*.
3. Generar la *Estructura Máxima*, es decir, el conjunto de reacciones y especies que pueden generar mecanismos factibles³. Es un conjunto universo, donde habitan todos los mecanismos posibles. Se eliminan de este conjunto reacciones y componentes inútiles, es decir, reacciones que, por ejemplo, consumen productos terminales, que producen reactantes iniciales o que se encuentren aisladas del resto de la red de reacciones⁴. Se eliminan, además, los componentes no incluidos en las reacciones consideradas.
4. Buscar todos los mecanismos combinatorialmente posibles, que permitan generar los productos de la reacción global a partir de los reactantes de la reacción global, utilizando un subconjunto del total de reacciones elementales declaradas como *posibles*, esto es, un subconjunto de la Estructura Máxima.
5. Imponer *filtros* fisicoquímicos (puede ser una serie de *filtros* aplicados en serie), que permitan descartar mecanismos infactibles. El primer filtro (nivel 1) es el de la estequiometría, pues una combinación de reacciones que se ordenan en serie y/o paralelo que sea imposible de balancear no podrá constituir un mecanismo. Otros filtros pueden ser impuestos después del primer nivel.
6. Estudiar intermediarios en sistemas de reacción reales, para distinguir aquellos mecanismos que los incluyen (filtros sucesivos)⁵.
7. Proponer ley cinética, asumiendo distintos mecanismos factibles.
8. Ajustar parámetros a datos cinéticos⁶.
9. Ciclar sobre este algoritmo, hasta que el mecanismo de reacción sea claro. Es posible asumir, en el punto 1, otras reacciones e intermediarios, de acuerdo a la información disponible.

³Se hablará, más adelante, de filtros que serán impuestos sobre la red de reacciones. Esta Estructura Máxima será el nivel 0, sin filtro alguno. No es un mecanismo, sino una red de reacciones, meramente.

⁴Se definirá, más adelante, un conjunto de reglas sobre la red de reacciones, expuesto como una serie de axiomas.

⁵También se puede considerar *relaciones de causalidad* entre componentes, descubiertas con ensayos que utilicen isótopos radiactivos, por ejemplo, para seguir el comportamiento de un núcleo atómico específico. Se hará un comentario al respecto en la sección 3.5.1.

⁶Este paso y el anterior serán abordados en el Capítulo 4.

En esta metodología, después del cuarto punto, cada nuevo paso reduce el número de mecanismos que se deben evaluar, mediante el establecimiento de *filtros*. Parece razonable, por ejemplo, que los mecanismos que no incluyan a todos los productos de una reacción global sean eliminados de las siguientes comparaciones y evaluaciones.

Se hace otro anuncio: la propuesta de mecanismos mediante grafos hará una fusión entre los puntos 4 y 5, pues mientras se construyen todas los mecanismos posibles combinatorialmente, serán balanceados estequiométricamente, para descartar o considerar su descendencia. Así, no será necesario pasar por *todas* las combinaciones.

Volviendo al relato, para la búsqueda de posibles mecanismos de reacción, es necesario tener, primero, el conjunto de moléculas que pueden participar de la construcción (Fig. 3.10), un set de reacciones consideradas posibles (Fig. 3.11) y una reacción global. Estos requisitos permiten definir conjuntos basales para la construcción del set de mecanismos posibles, que después serán filtrados.

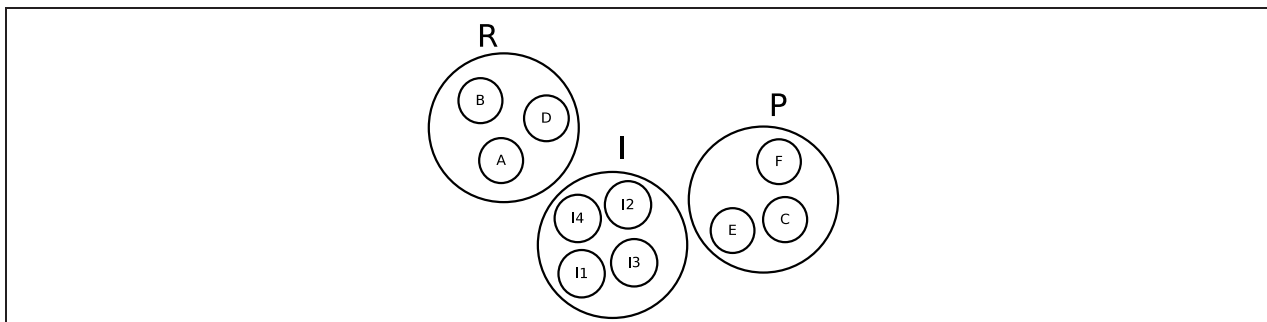


Figura 3.10: Especies para ser representadas por nodos tipo *componente*. Conjuntos R, para reactantes; P, para productos; e I, para intermediarios.

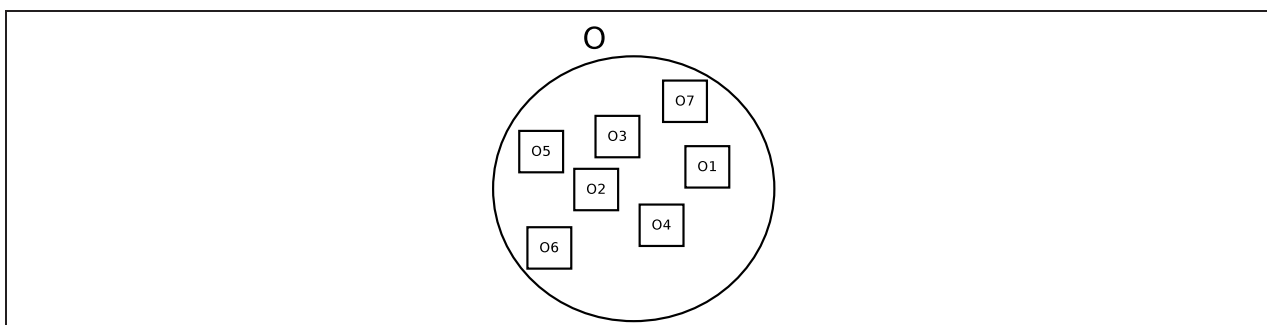


Figura 3.11: Reacciones para ser representadas por nodos tipo *operación*. Conjunto O, de operaciones.

Se denominará *estructura solución* a aquella combinación de reacciones y componentes que cumpla ciertos requisitos mínimos para ser objeto de estudio y constituir un posible mecanismo. Es necesario un conjunto de axiomas que, de ser cumplidos, permitan la identificación de estructuras solución [84] (ver notación en las Figuras 3.10 y 3.11):

Axioma 1 *Cada producto final está representado en el grafo.*

Axioma 2 *Un vértice del tipo **componente** no tiene entradas si y sólo si está declarado como Reactante en el conjunto R.*

Axioma 3 *Cada vértice del tipo **operación** representa una reacción definida en el planteamiento del problema, en el conjunto O.*

Axioma 4 *Cada vértice del tipo **operación** tiene, al menos, un camino hacia algún producto final del conjunto P.*

Axioma 5 *Si un vértice del tipo **componente** pertenece al grafo, debe ser una **entrada para** o una **salida de**, al menos, un vértice del tipo **operación** en el grafo.*

Este conjunto de axiomas permite, de momento, descartar muchas combinaciones de nodos que no representan, necesariamente, una estructura solución: los grafos fragmentados no tienen sentido en la definición de mecanismos. Además, todos los productos globales deben estar representados. Los únicos componentes que pueden no ser producidos por alguna reacción (operación) son aquellos que sean declarados como reactantes globales.

Esta serie de Axiomas puede ser reescrita incorporando referencias a las especies y reacciones, e incorporando ciertas convenciones. Así, se enuncian siete axiomas que debe cumplir toda *red de reacciones combinatorialmente posible* [86]:

Axioma 6 *Cada producto final está representado en la red.*

Axioma 7 *Cada reactante está representado en la red.*

Axioma 8 *Cada reacción representada en la red está definida a priori.*

Axioma 9 *Cada especie activa representada en la red tiene, al menos, un camino que conduce a un producto de la reacción global (producto final).*

Axioma 10 *Cada especie activa representada en la red debe ser un **reactante para** o un **producto de**, al menos, una reacción representada en la red.*

Axioma 11 *Un reactante de cualquier reacción representada en la red es un reactante de la reacción global (reactante inicial), si no es producido por reacción alguna representada en la red.*

Axioma 12 *Una red no puede incluir una reacción en su sentido directo e inverso a la vez⁷.*

⁷Se hace énfasis en que el sentido de este axioma está relacionado con la búsqueda de mecanismos. Evitar que una reacción directa e inversa coexistan en un mecanismo permite suprimir la redundancia, pues para cualquier mecanismo, su mecanismo inverso es también válido. Entonces, en un sentido fisicoquímico, los grafos resultantes serán entendidos en ambos sentidos. En otras palabras, la búsqueda de mecanismos considerará que existe sólo una versión de la reacción, en su sentido directo o inverso, participará del mecanismo, pero al interpretar los mecanismos se considerará ambas reacciones cuando exista una de ellas reportada en el grafo.

Respecto al set de axiomas previos, este nuevo set obliga la inclusión de los reactantes de la reacción global para hacer posible el ajuste a la estequiometría global. Esto establece una diferencia entre los sistemas de reacciones y los sistemas de operaciones unitarias, en que podría no ser necesario un insumo para fabricar un producto. Además de lo anterior, la decisión de impedir la inclusión de reacciones directas e inversas a la vez radica en que es suficiente determinar un mecanismo en una dirección, pues el mecanismo análogo, con sus reacciones inversas, es también factible, pero redundante.

Será necesario agregar una serie de filtros extra, para descartar estructuras solución que no tengan sentido fisicoquímico, y generar un conjunto reducido de mecanismos posibles.

Como punto de partida, se requiere, entonces: reactantes (R), productos (P), reacción global (E) y reacciones posibles (O). Los intermediarios pueden ser obtenidos, para cada mecanismo, observando las reacciones seleccionadas para la construcción del mismo. Es decir, los intermediarios serán aquellos componentes que sean reactantes o productos parciales de cualquier reacción, pero que no formen parte de los conjuntos R ni P. El conjunto total de componentes activos será $M = R \cup I \cup P$.

Se propone la representación de cada componente de modo dual, esto es:

- Haciendo alusión a su fórmula mediante un vector fila, cuya primera componente corresponde a la cantidad de átomos de Carbono en la molécula; la segunda componente, a los átomos de Hidrógeno; la tercera, a los de Oxígeno; y la cuarta, a los sitios catalíticos (s) (ej. $C_3H_8O_3$ será representado con el vector fila 3 8 3 0).
- Etiquetando la especie con un número, que será llamado *tag* (ej. Glicerol tiene el tag 16; el agua tiene el tag 3; el CO tiene el 6; y el H_2 el 2)⁸.

La primera representación es necesaria cuando se trabaja la estequiometría de las reacciones (necesario para el establecimiento de filtros iniciales, que se discutirán más adelante). La segunda representación es útil para la construcción de Grafos-P y la representación numérica simplificada de las reacciones químicas.

Las reacciones son representadas por una matriz, en que la primera columna contiene los coeficientes estequiométricos y la segunda contiene los tags de cada componente. En esta representación, los coeficientes estequiométricos para los reactantes son negativos; y positivos para los productos. Por ejemplo, la representación de la reacción global del Reformado de Glicerol con

⁸Para la creación de tags se ha ordenado previamente el conjunto de componentes. Para ello, se ha creado una asignación de puntajes, relacionada con el número de átomos y la composición misma, es decir, los átomos de C entregan un puntaje unitario diferente al que entregan los átomos de H, O y s, por ejemplo. Para mayor información, puede analizarse con detención el código en el Anexo B, rutinas *species_v3.m*, *speciesEt_v4.m* y sus dependencias.

Vapor de Agua es:

$$\begin{pmatrix} -3 & 3 \\ -1 & 16 \\ 3 & 6 \\ 7 & 2 \end{pmatrix}$$

Los componentes de esta reacción serían, entonces, Agua, Glicerol, CO y H₂:

$$\begin{pmatrix} 3 \\ 16 \\ 6 \\ 2 \end{pmatrix}$$

Así, los conjuntos de componentes⁹ son vectores columna cuyos elementos son tags:

$$\begin{pmatrix} tag_a \\ \cdot \\ \cdot \\ tag_n \end{pmatrix}$$

Los conjuntos de reacciones¹⁰ son, por otro lado, arreglos que contienen matrices:

$$\left\{ \begin{array}{l} \begin{pmatrix} coef_{a_1} & tag_{a_1} \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ coef_{u_1} & tag_{u_1} \end{pmatrix} \\ \cdot \\ \cdot \\ \begin{pmatrix} coef_{b_j} & tag_{b_j} \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ coef_{v_j} & tag_{v_j} \end{pmatrix} \end{array} \right\}$$

La representación anterior permite individualizar un Grafo-P, pues los nodos de reacciones corresponden a un elemento matricial (columnas de coeficientes y tags), mientras que los nodos de especies químicas son fácilmente asociados con los tags presentes en el conjunto de reacciones. La representación de un Grafo-P es, entonces, un par (m,o) , con m un conjunto de componentes y o un conjunto de reacciones, que comparten relaciones, y pueden ser representados por un conjunto

⁹Las rutinas asociadas serán identificables con la palabra *rows* en el Anexo B.

¹⁰Las rutinas asociadas serán identificables con la palabra *set* en el Anexo B.

de matrices como el recién descrito.

Para almacenar todos los conjuntos de reacciones generados (conjunto de Grafos-P) será necesaria una categoría mayor, que será denominada *superset*¹¹:

$$\left[\left[\left(\begin{array}{cc} coef_{a_1} & tag_{a_1} \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ coef_{u_1} & tag_{u_1} \end{array} \right) \right]_A ; \left[\left(\begin{array}{cc} coef_{g_1} & tag_{g_1} \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ coef_{h_1} & tag_{h_1} \end{array} \right) \right]_B ; \dots ; \left[\left(\begin{array}{cc} coef_{q_1} & tag_{q_1} \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ coef_{r_1} & tag_{r_1} \end{array} \right) \right]_N \right]$$

Para recorrer un grafo o construirlo a partir de una red de reacciones, es de utilidad definir operaciones sobre los distintos tipos de nodo, que identifiquen los siguientes subconjuntos [86]:

- Los componentes de entrada de una reacción (reactantes parciales): $\omega^-(e_i)$, con e_i una reacción ($e_i \in O$).
- Los componentes de salida de una reacción (productos parciales): $\omega^+(e_i)$, con e_i una reacción ($e_i \in O$).
- Las reacciones que producen un componente determinado: $v^-(a_j)$, con a_j un componente ($a_j \in M$).
- Las reacciones que consumen un componente determinado: $v^+(a_j)$, con a_j un componente ($a_j \in M$).

También será de utilidad definir los análogos de estas operaciones, pero definidas sobre un conjunto de reacciones y componentes, respectivamente. Además, es necesario definir el conjunto de reacciones inversas:

- Los componentes de entrada de un conjunto de reacciones (reactantes parciales): $\Psi^-(o)$, con o un conjunto de reacciones ($o \subset O$).
- Los componentes de salida de un conjunto de reacciones (productos parciales): $\Psi^+(o)$, con o un conjunto de reacciones ($o \subset O$).
- Las reacciones que producen un conjunto de componentes: $\varphi^-(m)$, con m un conjunto de

¹¹Las rutinas asociadas serán identificables con la palabra *superset* en el Anexo B.

componentes ($m \subset M$).

- Las reacciones que consumen un conjunto de componentes: $\phi^+(m)$, con m un conjunto de componentes ($m \subset M$).
- Las reacciones inversas de un conjunto de reacciones: $X(o)$, con $o \subset O$.

Las rutinas computacionales para la implementación de estas operaciones sobre reacciones o componentes se encuentran en el Anexo B. Las mencionadas operaciones hacen posible el desplazamiento por la red de dependencias: las operaciones $-$ ascienden por el árbol de dependencias; mientras que las operaciones $+$, bajan por dicho árbol.

Es necesario, además, definir las operaciones básicas sobre cada tipo de conjunto (*rows*, *set* y *superset*): unión (\cup), intersección (\cap), complemento (\complement), diferencia (\setminus), pertenece (\in), no pertenece (\notin) y el conjunto de las partes (\wp). Los algoritmos para todas estas operaciones se encuentran, también, en el Anexo B, todos codificados en GNU Octave [75].

Un conjunto de teoremas basales para sostener las anterior operaciones, y la generación de nuevos Grafos-P a partir de las operaciones anteriores (i.e., cerradura sobre algunas operaciones), se encuentra disponible en la literatura [84, 87].

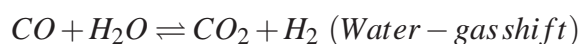
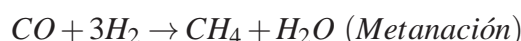
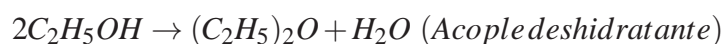
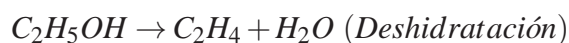
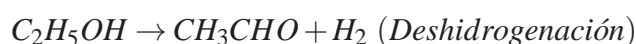
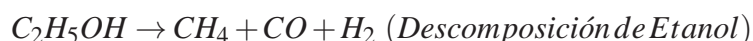
De vuelta al problema general, que dice relación con la búsqueda de posibles mecanismos de reacción, en un conjunto de 10 reacciones, por ejemplo, cada reacción podría tener tres formas de participación: en sentido directo (\rightarrow), inverso (\leftarrow) o no participar. El total de 10 reacciones daría origen, entonces, a $3^{10} = 59.049$ combinaciones. De ellas, muchas no tienen sentido fisicoquímico. No vale la pena, por tanto, evaluar todas las combinaciones, sino todas las combinaciones factibles.

El primer *filtro de factibilidad* lo impone la estequiometría, y en esa idea se basa la búsqueda de posibles mecanismos que se propone en la sección 3.4. Se hará una pausa antes de continuar, a fin de resumir algunos antecedentes relacionados con la búsqueda de mecanismos para el reformado de alcoholes, que serán expuestos en la sección 3.3.

3.3. Antecedentes sobre mecanismos para el Reformado de Alcoholes

3.3.1. Aspectos cinéticos del Reformado de Etanol con Vapor

La reacción de Reformado de Etanol con Vapor se lleva a cabo sobre un catalizador, que, según sus características, provee un mecanismo de reacción, lo que justifica la existencia de diferentes velocidades de reacción de acuerdo al catalizador utilizado. El conjunto de reacciones principales, considerando el sistema de Reformado con Vapor (SRE), puede incluir [106]:



Existen muchos productos secundarios posibles, entre los que se encuentra acetaldehído, acetato, metano, etano (a bajas temperaturas) y CO (favorecido termodinámicamente a altas temperaturas). Muchos de ellos pueden dar origen a coque, con la consiguiente pérdida de actividad del catalizador [32].

El reformado de etanol se desarrolla a altas temperaturas (350 – 900 [°C]) en comparación con el reformado de metanol (200 – 400 [°C]), a causa del enlace C-C incluido en el etanol. Se utilizan, además, altas proporciones agua:etanol [40]. Trabajos recientes enfatizan las características del catalizador, así como su preparación y condiciones de operación, para modificar la producción de hidrógeno, la distribución de productos en la salida y la desactivación del catalizador [9, 10].

Erdohelyi et al [107], proponen que sobre un soporte Al_2O_3 se forma etileno, principalmente, mientras en un soporte CeO_2 se forma, fundamentalmente, acetaldehído, ambos como productos intermedios.

Roh et al [108], observaron formación de compuestos carbonados (tipo coque) sobre un catalizador Rh/ CeO_2 - ZrO_2 , pero dan cuenta de una regeneración total a baja temperatura.

Varios trabajos reportan que sobre catalizadores Ni y Ru la cinética es del tipo potencial, en que el consumo de etanol es de primer orden respecto al etanol e independiente del vapor [9, 40, 42, 109]. También se ha reportado una ligera inhibición por H₂O (orden -0.09 de conversión de Etanol respecto a la concentración de agua) [40].

Los catalizadores Pt-Ni son eficientes para el reformado autotérmico de hidrocarburos y son candidatos potenciales para procesos comerciales energéticamente eficientes. La cinética de este sistema está descrita por el uso de expresiones simultáneas para la oxidación total, el reformado con vapor y la reacción *water gas shift*. Mediante simulaciones se estima que el rendimiento de H₂ llega a un 65 %, aproximadamente [5].

Sobre el mecanismo de reacción en el sistema SRE, se propone que el etanol, inicialmente, es convertido en etileno (C₂H₄) o en acetaldehído (CH₃CHO), el primero de los cuales es señalado como principal precursor de la formación de coque sobre la superficie del catalizador [18, 108]. Se han publicado varios trabajos sobre la producción de hidrógeno a partir de etanol [18, 24, 32–34, 36, 38, 40–42, 52, 106, 107, 109], estudiando principalmente catalizadores metálicos. Se han obtenido buenos rendimientos, pero el problema de la desactivación del catalizador, especialmente por la formación de coque, sigue abierto [36, 108, 110]. Se han propuesto, para evitar la formación de coque, el uso de sólidos básicos como MgO o La₂O₃, o la adición de O₂ en la entrada, lo que ha reportado buenos resultados, debido a la gasificación de los compuestos carbonados [14, 37, 111].

Algunas condiciones experimentales reportadas se muestran en Tabla 3.1.

Sistema	T [K]	H ₂ O/EtOH (molar)	O ₂ /EtOH (molar)	Catalizador	Dilución del catalizador (Kg _{Cat} :Kg _{sólido})	Cita
SRE	323-923	8.4	-	Rh/Al ₂ O ₃	1:10	[18]
SRE	573-773	1.0-6.0	-	Ni/Al ₂ O ₃	1:10	[38]
OSRE	773	1.0-6.0	0.0-0.6	Ni/Al ₂ O ₃	1:10	[38]
OSRE	923	8.4	0.1-0.6	Ni/MgO, Ni/CeO ₂	1:16 - 1:6	[36]
SRE	773, 1023	2.0, 3.0, 5.0	-	Pt/CeZrO ₂ , sin cat.	1:4	[32]
POX	773	-	0.5	Pt/CeZrO ₂ , sin cat.	1:4	[32]
OSRE	773	2.0	0.5	Pt/CeZrO ₂ , sin cat.	1:4	[32]

Tabla 3.1: Algunos ensayos de Reformado de Etanol con Vapor (SRE) y Reformado Oxidativo de Etanol con Vapor (OSRE) disponibles en la literatura.

Si bien el mecanismo de reacción no está claro, tanto para el sistema SRE como para el sistema OSRE, se han propuesto algunas rutas alternativas:

Cavallaro [18], propuso dos vías principales de descomposición de etanol en un sistema SRE, que conducen a etileno y acetaldehído, respectivamente, como productos intermedios. Un esquema de las posibles rutas de reacción puede verse en la Fig.3.12. Cabe señalar que estas posibles

rutas no constituyen un mecanismo, pues el conjunto de rutas no se encuentra balanceado estequiométricamente. Estas posibles vías han sido creadas tomando la experiencia de diversos autores que han utilizado diferentes catalizadores, y, por esta razón, no está garantizada la presencia simultánea de todos los intermediarios sugeridos en la ruta. Estas rutas de reacción podrían dar origen a un mecanismo, mas no lo constituyen tal cual son presentadas.

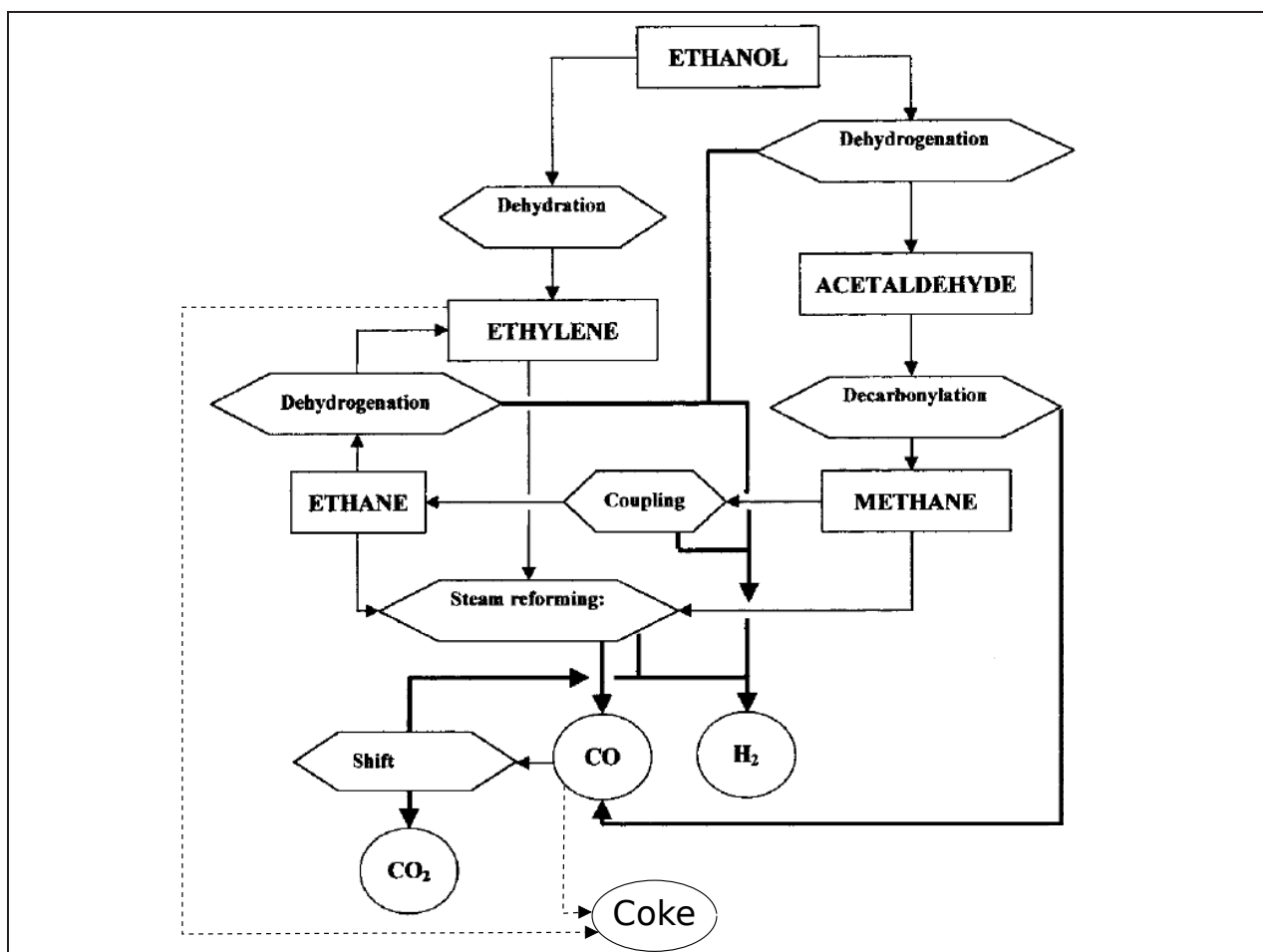
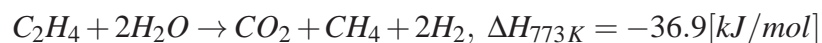
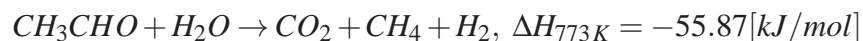
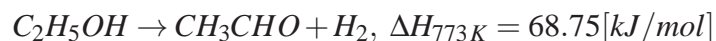
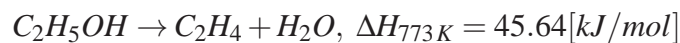


Figura 3.12: Posibles rutas de reacción propuestas para sistema SRE [18]

Comas et al [38] proponen un esquema similar, con dos vías que consideran, también, etileno y acetaldehído:



Vaidya y Rodrigues [109] recopilaron información de diversos trabajos que, para sistemas de SR

de Etanol, muestran una dependencia de primer orden respecto a Etanol. Varios autores reportan independencia cinética respecto a H₂O, mientras que un trabajo sobre catalizadores Pt-Ni reporta una ligera inhibición [40]. De acuerdo a lo anterior, en la construcción de una expresión cinética, la dependencia potencial de la cinética respecto a la concentración de Etanol tomaría el valor 1 [109]; y respecto a H₂O, -0.09 [40].

En cuanto a los sistemas oxidativos, sería necesario proponer un orden para la dependencia de la ley cinética respecto a la concentración de O₂, pues no existen datos disponibles.

El factor pre-exponencial, en el caso de la descripción de la cinética para SRE como una ley potencial, se puede calcular a partir de lo informado en un trabajo anterior [109] para 500°C: $7,6 \cdot 10^5 \left[\frac{cm^3}{g_{cat} \cdot h} \right]$. Sin embargo, en el caso OSRE, tanto la Energía de Activación como el Factor Pre-exponencial deben ser estimados.

Se ha reportado una alta actividad de catalizadores soportados de metales nobles en Reformado Oxidativo de Etanol, entre los que destacan, en orden, Rh > Ir > Ru [112]. Sin embargo, el alto costo de los metales nobles los hace menos atractivos como componentes de catalizadores industriales que los metales de transición. Entre estos últimos, Co y Ni son señalados como las opciones más prometedoras [113].

Algo similar ocurre con los soportes: si bien la capacidad de retener O₂ es deseable para evitar la formación de coque, el costo de los soportes que promueven este comportamiento (CeO₂, por ejemplo) es mayor que el de los soportes comúnmente utilizados en la industria, como Al₂O₃ y SiO₂. En el conjunto de catalizadores soportados, el catalizador Ni-Cu/SiO₂ ha mostrado una alta actividad, selectividad y estabilidad [114–118]. Se han reportado conversiones del 85 % de etanol a 650°C y rendimientos de Hidrógeno del 78 %, además de una estabilidad sobre las 140 horas [114].

3.3.2. Aspectos cinéticos del Reformado de Glicerol con Vapor

Al igual que en el Reformado de Etanol, la producción de H₂ se ve favorecida por las altas temperaturas, bajas presiones y altas proporciones agua/glicerol (S/G) [26, 119]. El rendimiento de H₂ es maximizado a temperaturas sobre 627°C, una presión de 0,1 MPa y una proporción agua/glicerol de 9 [28, 120].

Se han probado catalizadores similares a los usados en reformado de Etanol, incluyendo los metales: Ni, Co, Pt, Ru y Rh. En un catalizador, se espera que el glicerol sea adsorbido en la superficie del catalizador y ocurra una deshidrogenación hacia Acetaldehído en lugar de una deshidratación, que daría origen a hidrocarburos insaturados (etileno, propeno), cuyo reformado es más difícil. Se desea, además, la ruptura de los enlaces C-C, y no la de los enlaces C-O, que daría origen a alcoholes pequeños, alcanos y, mediante reordenamiento e hidrogenaciones, a alquenos

y ácidos carboxílicos, especies intermedias no deseadas por bajar el rendimiento de H₂ y por ser precursores de la formación de coque sobre el catalizador [121].

Se ha propuesto que los catalizadores soportados de Ni [122–126] favorecen la ruptura del enlace C-C en reacciones de Glicerol. Adhikari et al han estudiado Ni/CeO₂, Ni/MgO y Ni/TiO₂, de los que el más promisorio es Ni/CeO₂ [122]. En otra publicación se estudió Ni/Al₂O₃ [124]. Se comparó Ni con muchos otros catalizadores llegando a que la conversión a 900°C se ordena del siguiente modo: Ni>Ir>Pd>Rh>Pt>Ru, mientras que la selectividad por H₂ se ordena de la siguiente manera: Ni>Ir>Ru>Pt>Rh, Pd.

Iriondo et al [126] estudiaron Ni/Al₂O₃ modificado con Ce, La, Mg y Zr. Todos ellos promovían la formación de H₂. Mg mejora la dispersión de Ni, Zr facilita la activación del vapor de agua y tanto Ce como La promueven la estabilidad del catalizador, posiblemente a causa de su interacción con oxígeno, que desfavorece la formación de coque.

Se ha propuesto que las moléculas de glicerol se adsorben disociativamente sobre el Ni, mientras que el agua se adsorbe disociativamente sobre Al [26], tal como se ha propuesto para el Reformado de Metano con Vapor sobre Ni [127].

Se han probado también catalizadores soportados de Pt, usado clásicamente en hidrogenación – deshidrogenación [128–130]. Su actividad es alta pero menor que la del catalizador Ni. Esto puede radicar en las diferencias entre los mecanismos usados por un sistema de Reformado sobre uno u otro catalizador: En un catalizador Ni, CO y CO₂ reaccionan sobre la superficie con H₂ para producir metano, mientras que en un catalizador Pt la formación de metano ocurre por deshidratación e hidrogenación y la posterior ruptura de enlaces C-C [131].

También se ha probado el Reformado Fotocatalítico de Glicerol sobre Pt, con prometedores resultados a temperatura ambiente [132].

En cuanto a los soportes, a pesar de que Al₂O₃ es muy utilizada, es susceptible de ser desactivada debido a la formación de depósitos carbónicos derivados de Etileno, generado por la deshidratación del alcohol. Otros soportes como CeO₂ y MgO se muestran promisorios, pero se necesita más trabajo en ellos [26].

Son escasas las publicaciones sobre cinética [99,133] y posibles mecanismos de reacción [134–136] específicos para el Reformado de Glicerol. La cinética ha sido estudiada sobre catalizadores soportados de Pt [133] y Ni [99], siendo la más actual esta última, que considera una ley potencial, descrita en la siguiente expresión:

$$r = k_0 * e^{-\frac{E}{R*T}} [C_{Glc}]^{\alpha_0}$$

Con:

$$k_0 = \text{Constante cinética de reacción} = 8135,5 \text{ kmol}^{0,767} / (\text{s}^{0,767} \text{ kg}_{cat})$$

$$E = \text{Energía de activación} = 103,4 \text{ [kJ/mol]}$$

$$R = \text{Constante universal de los gases}$$

$$T = \text{Temperatura [K]}$$

$$[C_{Glc}] = \text{Concentración molar de Glicerol}$$

$$\alpha_0 = \text{Orden de reacción} = 0,233$$

Se han propuesto variados catalizadores para el Reformado de Glicerol, pero es necesario más trabajo en la búsqueda de catalizadores óptimos [26, 88]. Una imagen de las posibles rutas de reacción para el sistema de Reformado de Glicerol [88], que aporta luces sobre las vías a promover con el uso de catalizadores, se presenta en Fig.3.13. Cabe señalar que estas rutas de reacción no constituyen, todavía, un mecanismo, pues no se ha balanceado las múltiples reacciones ni se ha probado su ocurrencia simultánea en un sistema de reacción. Esta ruta es un compendio de la información reportada por muchos autores sobre diferentes catalizadores. Así, la presencia de intermediarios en esta ruta no se da, necesariamente, de manera simultánea. No constituye, por tanto, un mecanismo.

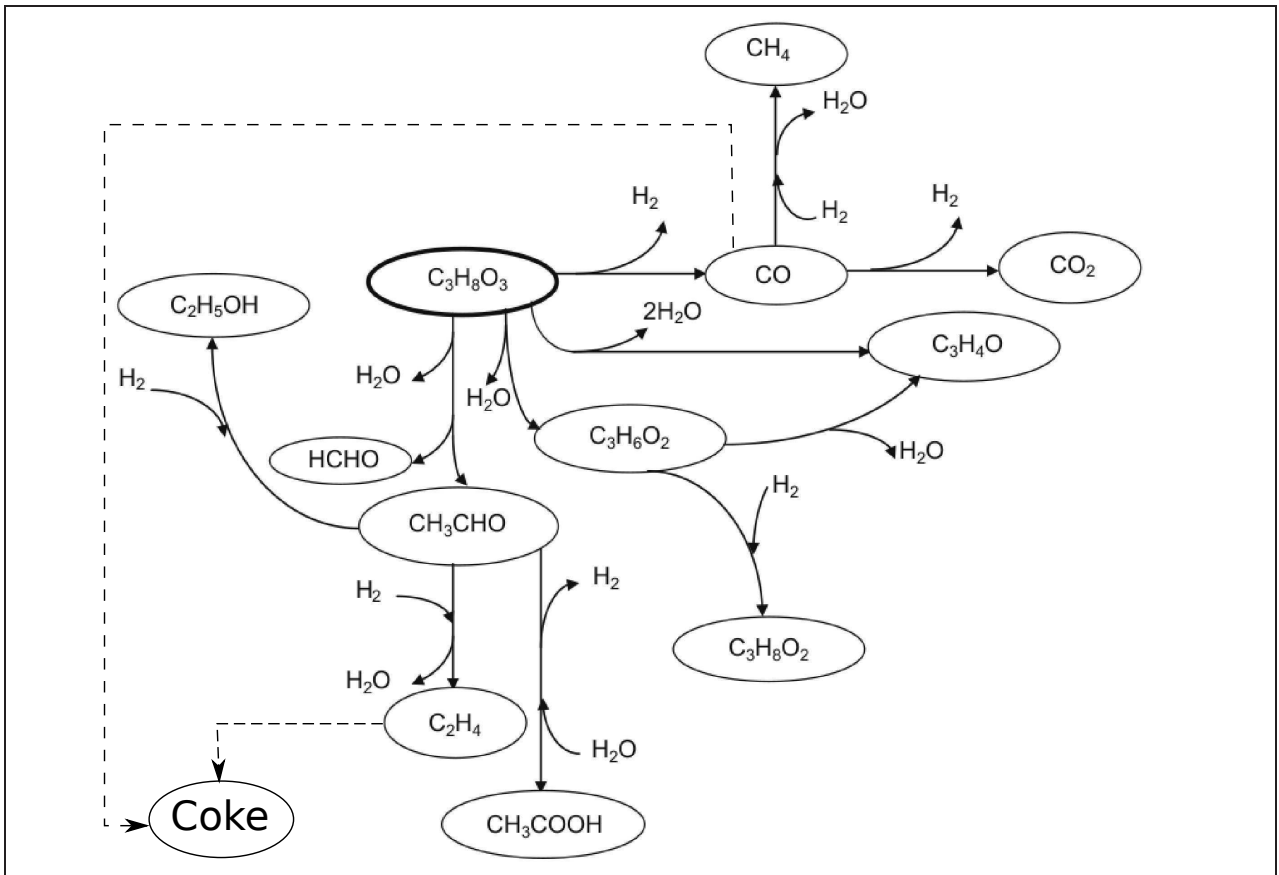
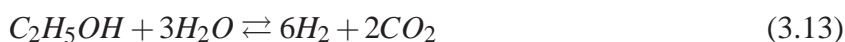
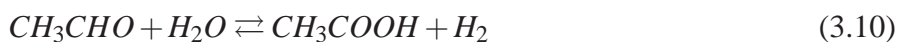


Figura 3.13: Posibles rutas de reacción para un sistema de Reformado de Glicerol con Vapor [88].

3.4. Metodología para la búsqueda de mecanismos de Reformado usando Grafos-P

Retomando la presentación iniciada en la sección 3.2, y aplicando la búsqueda de mecanismos mediante Grafos-P al caso del Reformado de Etanol y Glicerol, se propone continuar del siguiente modo:

El conjunto de mecanismos posibles es construido por la exploración de combinaciones de reacciones básicas de deshidrogenación, deshidratación y ruptura de enlaces C-C. Las reacciones consideradas en el conjunto básico para el Reformado de Glicerol con Vapor se encuentran a continuación. La mayoría de ellas ha sido reportada por otros autores [88, 89]:

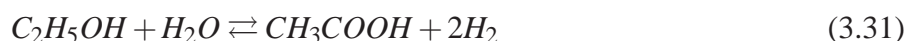
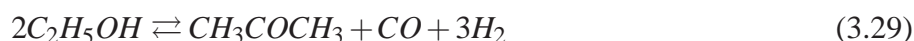
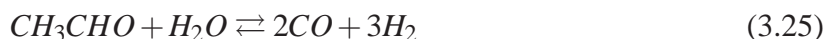
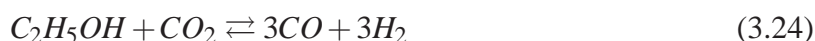
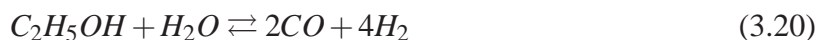


Se asume, de momento, que las reacciones propuestas son reacciones elementales¹², exceptuando las reacciones 3.13 y 3.16, que resumen un conjunto de otras reacciones y corresponden, entonces, a reacciones de mayor orden. Dichas reacciones resumen el Reformado de Etanol con Vapor de Agua (3.13), la descomposición de etileno y la reacción de Boudouard (ambas en la reacción 3.16).

¹²Esta hipótesis podrá ser levantada incluyendo otras reacciones que den cuenta de los intermediarios de este primer conjunto de reacciones. En tal caso, se asumirá que el nuevo set de reacciones corresponde, análogamente, a un conjunto de pasos elementales.

Se propone esta primera aproximación de 16 reacciones para no considerar los sitios catalíticos en el problema, dando origen a mecanismos homogéneos. Los sitios catalíticos pueden ser utilizados por distintas moléculas, formando intermediarios superficiales que, de momento, no serán considerados.

Paralelamente, en el caso del Etanol, el conjunto de reacciones a analizar es el siguiente [90, 91]:



Las combinaciones posibles asociadas al conjunto de reacciones, tanto para el Reformado de Etanol como para el de Glicerol, ascienden a 3^{16} , esto es, 43.046.721 combinaciones para cada Reformado, dado que cada reacción tiene tres formas de participación: considerar su dirección directa (\rightarrow), reversa (\leftarrow) o no participar. Este conjunto de reacciones es netamente referencial, y podría ser reemplazado por otro set de reacciones consideradas posibles. Sobre cada conjunto de reacciones, se genera la Estructura Máxima mediante un algoritmo basado en Grafos-P [87], exhibida en el Anexo B.51¹³. De esta estructura deben ser removidos, mediante la rutina, las siguientes reacciones [86]:

- Las reacciones que consumen componentes que no son reactantes ni productos globales, y que, además, no son producto de reacción alguna.

¹³Adaptada de la rutina anterior de Fan et al [86].

- Las reacciones que producen componentes que no son reactantes ni productos globales, y que, además, no son reactantes de reacción alguna.
- Las reacciones que involucran componentes que no son reactantes ni productos globales, que, además, son producidos sólo por una reacción, y cuya única reacción que los consume es la inversa de la reacción que los produce.
- Las reacciones inversas de aquellas reacciones que involucran componentes que no son reactantes globales, que son producidos por una sola reacción.
- Las reacciones inversas de aquellas reacciones que involucran componentes que no son productos globales, que son consumidos por una sola reacción.

Todos los mecanismos posibles de obtener son subconjuntos de nodos y arcos de la estructura máxima. Sobre la estructura máxima, entonces, opera la búsqueda de mecanismos combinatorialmente posibles [86], que permitan iniciar la ruta con los reactantes de la reacción global, terminar con la formación de productos globales y consumir totalmente las especies intermedias, es decir, rutas estequiométricamente válidas.

El primer *filtro de factibilidad*, como ya se mencionó, lo impone la estequiometría.

La rutina exhibida en el Anexo B.36¹⁴ muestra la evaluación recursiva de distintos mecanismos, construyendo un *superset* con los mecanismos estequiométricamente válidos. Este algoritmo considera que:

- Todos los mecanismos son construidos desde el final, esto es, los productos declarados en la reacción global.
- Se evalúan todas las reacciones que producen estos componentes, y se excluyen aquellas que no compatibilizan (si un producto es producido por una reacción incluida en el mecanismo en evaluación, entonces se elimina inmediatamente la inversa en toda la descendencia y se prohíben mecanismos que no incluyan la reacción respectiva).
- Se genera un árbol de descendencia que es construido recursivamente, y que genera diferentes ramas considerando que cada reacción en estudio puede: estar en su forma directa, estar en dirección inversa o no estar en el mecanismo. Las trifurcaciones de las ramas del árbol nacen de esta última decisión, esto es, incluir la reacción directa, inversa o ninguna de las anteriores.
- La construcción del mecanismo evalúa inmediatamente la factibilidad de balancear estequiométricamente la fracción de mecanismo, resolviendo un Problema de Programación Lineal (PPL). De no ser posible el balance, entonces la descendencia de esa rama se corta¹⁵.

¹⁴Adaptada y corregida a partir de la rutina anterior de Fan et al [86].

¹⁵Anexos B.7 y B.54

- El mecanismo correctamente generado y balanceado es ingresado al registro de mecanismos posibles, en un *superset*.

La rutina es acelerada por algoritmos auxiliares que permiten detectar reacciones que conducen a mecanismos inviados, que son almacenadas en un conjunto paralelo de reacciones que deben ser siempre evitadas, por criterios similares a los que definen la Estructura Máxima¹⁶. También existen algoritmos que detectan reacciones indispensables, que deben pertenecer a todo mecanismo¹⁷. También se almacenan las combinaciones analizadas, con el fin de no pasar dos veces por el mismo lugar.

La búsqueda de mecanismos posibles está basada en el recorrido de la estructura máxima en sentido ascendente (desde productos de la reacción global hacia reactantes de la misma), recorriendo el árbol de alternativas de modo recursivo. Todas las rutinas fueron programadas en GNU Octave [75].

Las estructuras estequiométricamente válidas son guardadas en un conjunto de mecanismos posibles, para la posterior imposición de filtros¹⁸, asociados a antecedentes sobre la existencia de intermediarios.

¹⁶Anexo B.52.

¹⁷Anexo B.32.

¹⁸Anexo B.69.

3.5. Mecanismos propuestos mediante el uso de Grafos-P

3.5.1. Mecanismos para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua

El conjunto de mecanismos combinatorialmente posibles (cerca de 43 millones), es reducido al conjunto de mecanismos posibles desde el punto de vista estequiométrico (58). Estos resultados son exhibidos en el Anexo C, en que se han traducido los grafos desde una representación con conjuntos a una serie de reacciones, para facilitar la lectura.

Se rescata, primeramente, la significativa reducción de posibilidades realizada mediante los algoritmos de búsqueda. El número obtenido de posibles mecanismos también da cuenta del espectro de opciones en la propuesta futura de nuevos mecanismos y la consiguiente discusión sobre leyes cinéticas. Es decir, existe un número considerable de opciones (58) que podrían ser objeto de exploración para derivar un mecanismo, pues cada uno de estos 58 mecanismos podría dar origen a otras búsquedas, si se modifica el conjunto de reacciones elementales asumido. Tomando un mecanismo de estos 58, es posible plantear una ley cinética, o modificar una o varias reacciones, a fin de acercar el comportamiento de tal alternativa mecanística al comportamiento real del sistema de reacciones.

Esta primera familia de mecanismos ha superado el primer filtro, pues cada integrante *cuadra*, estequiométricamente, con la reacción global, mas es posible establecer un conjunto de filtros nuevos sobre esta familia.

Considérese, en principio, la existencia de intermediarios. Se ha reportado la presencia de etileno y acetaldehído en sistemas de SRE [38, 91], y han sido designados como los intermediarios principales¹⁹. ¿Cuántos integrantes de la primera familia de mecanismos contienen etileno y acetaldehído entre sus intermediarios? Se ha elaborado una rutina para filtrar grafos, disponible en el Anexo B.69, que permite, mediante una dinámica de preguntas y respuestas, recibir información sobre los intermediarios que se desea incluir en la búsqueda. Haciendo uso de esta rutina, se ha obtenido un conjunto de grafos que incluyen etileno y acetaldehído entre sus componentes. Este conjunto de grafos, de 9 integrantes, ha sido traducido a reacciones y se encuentra disponible en el Anexo D. Dicho conjunto de 9 mecanismos se encuentra, además, en las Figuras 3.14 a 3.18 en nomenclatura de Grafos-P, y según la numeración de reacciones presentada en la sección 3.4. Se recuerda que los arcos del grafo indican una dirección, que ha sido utilizada en el balance estequiométrico del mecanismo, pero que cada una de las reacciones exhibidas en el grafo es reversible en el mecanismo.

Adicionalmente, se ha buscado mecanismos que contengan etileno, acetaldehído y acetona, pues este último componente ha sido sugerido como intermediario en trabajos anteriores [91], pero no

¹⁹Más detalles en la sección 3.3.

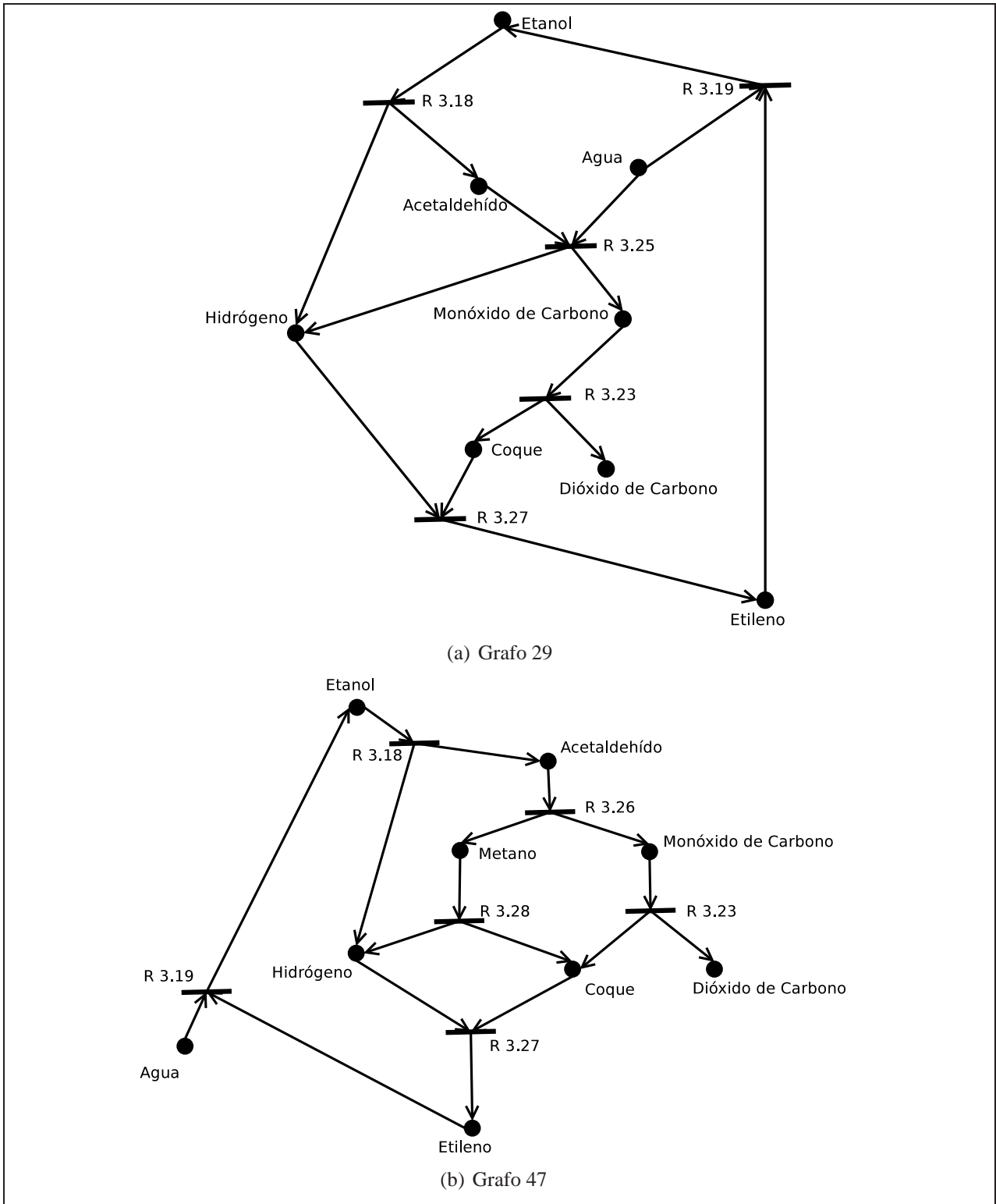
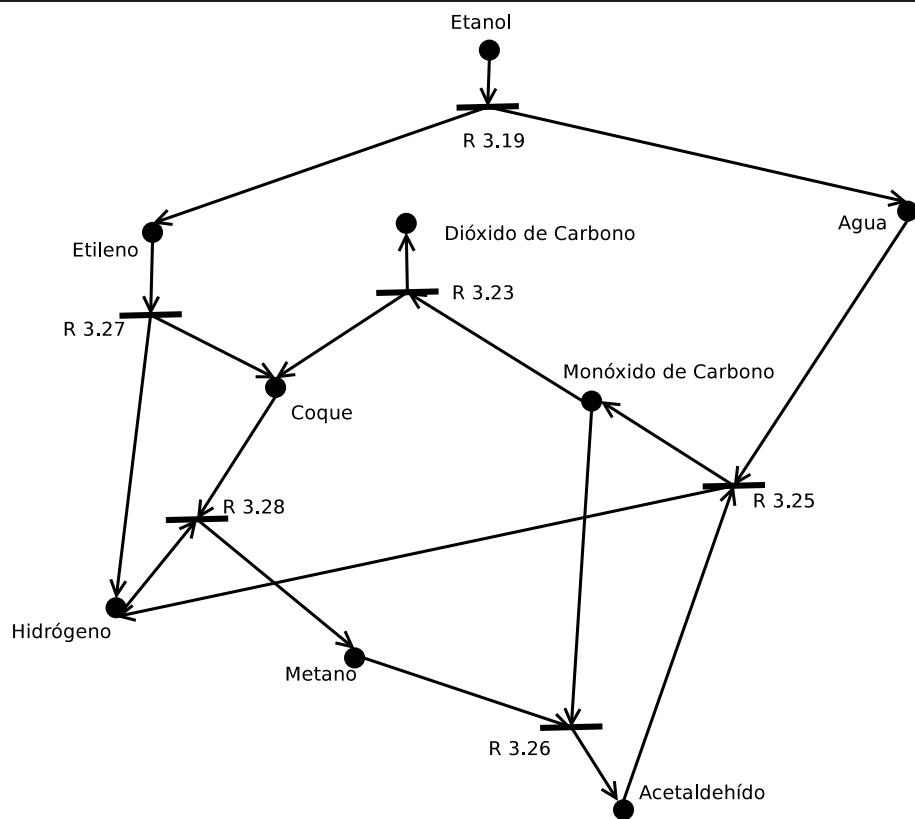
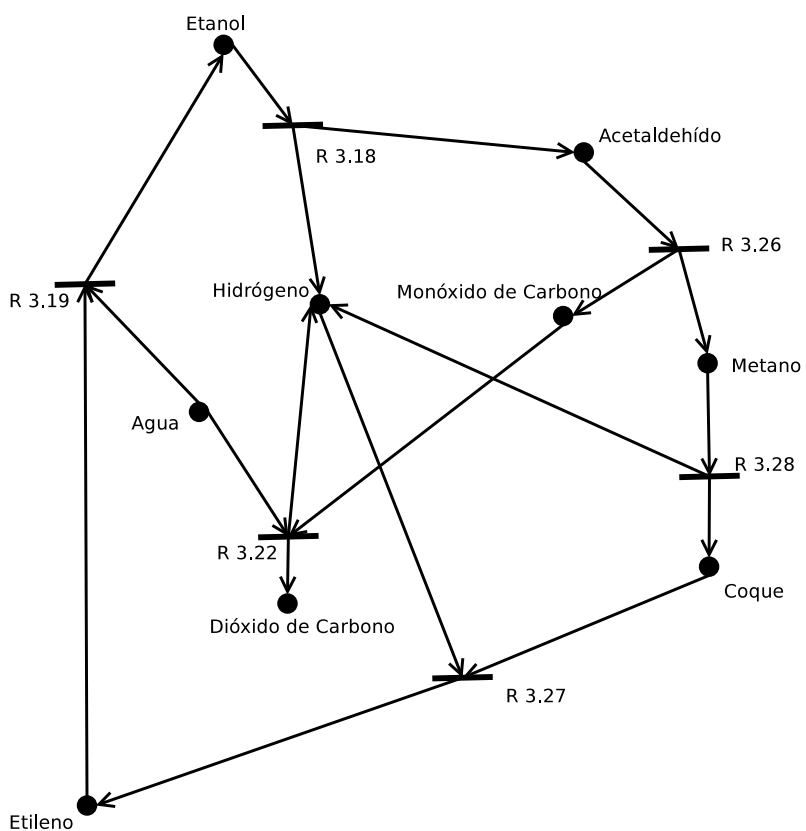


Figura 3.14: Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 1/5.

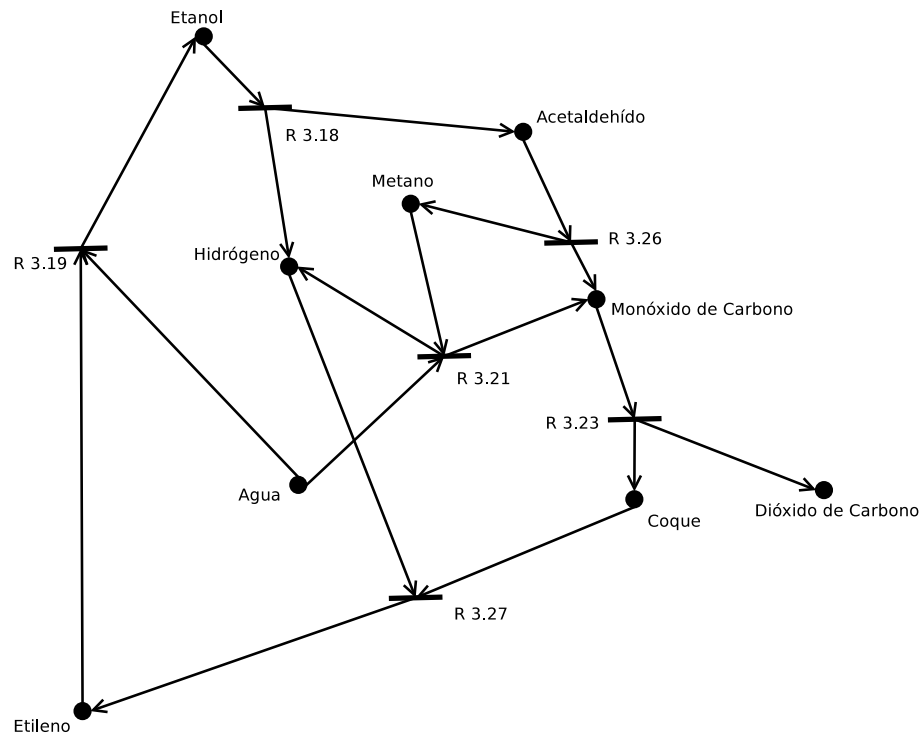


(a) Grafo 48

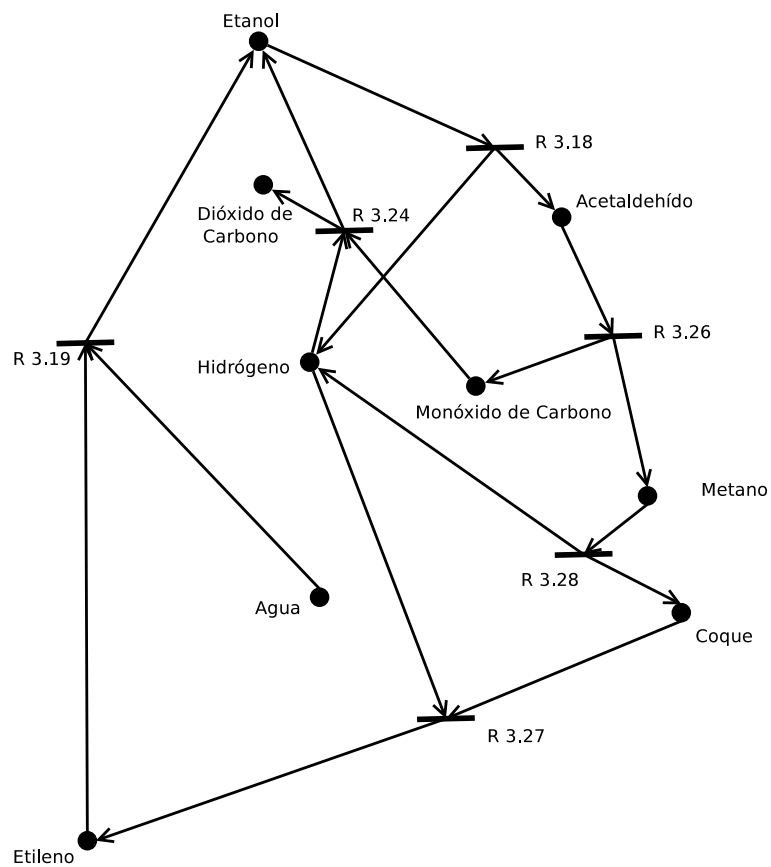


(b) Grafo 49

Figura 3.15: Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 2/5.

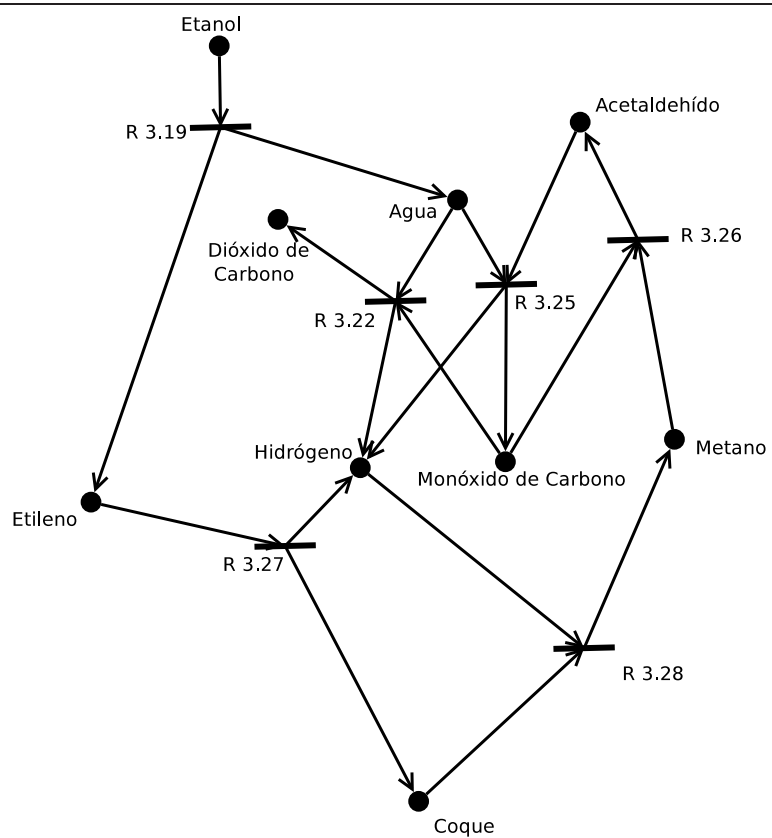


(a) Grafo 50

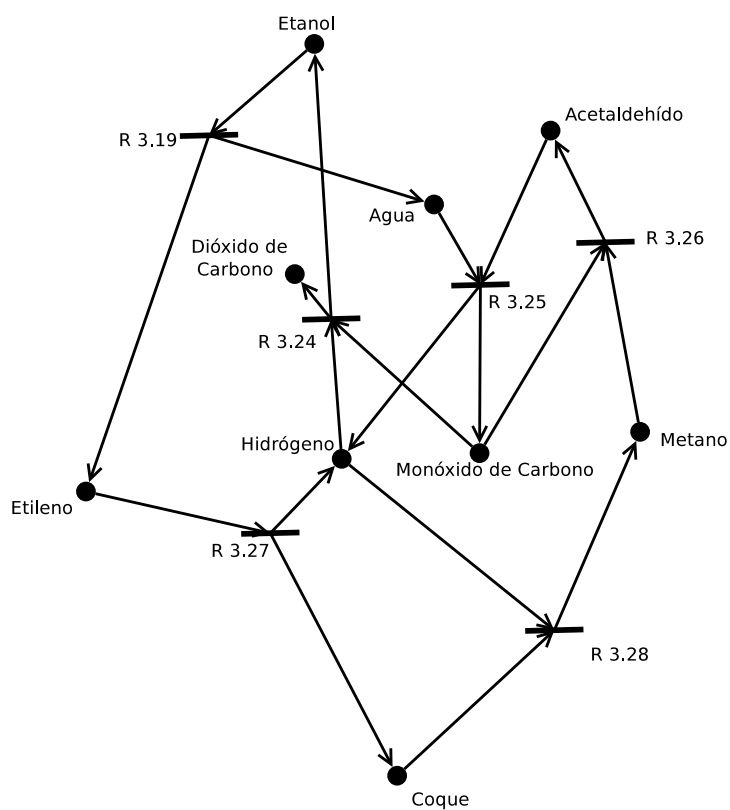


(b) Grafo 52

Figura 3.16: Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 3/5.



(a) Grafo 53



(b) Grafo 55

Figura 3.17: Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 4/5.

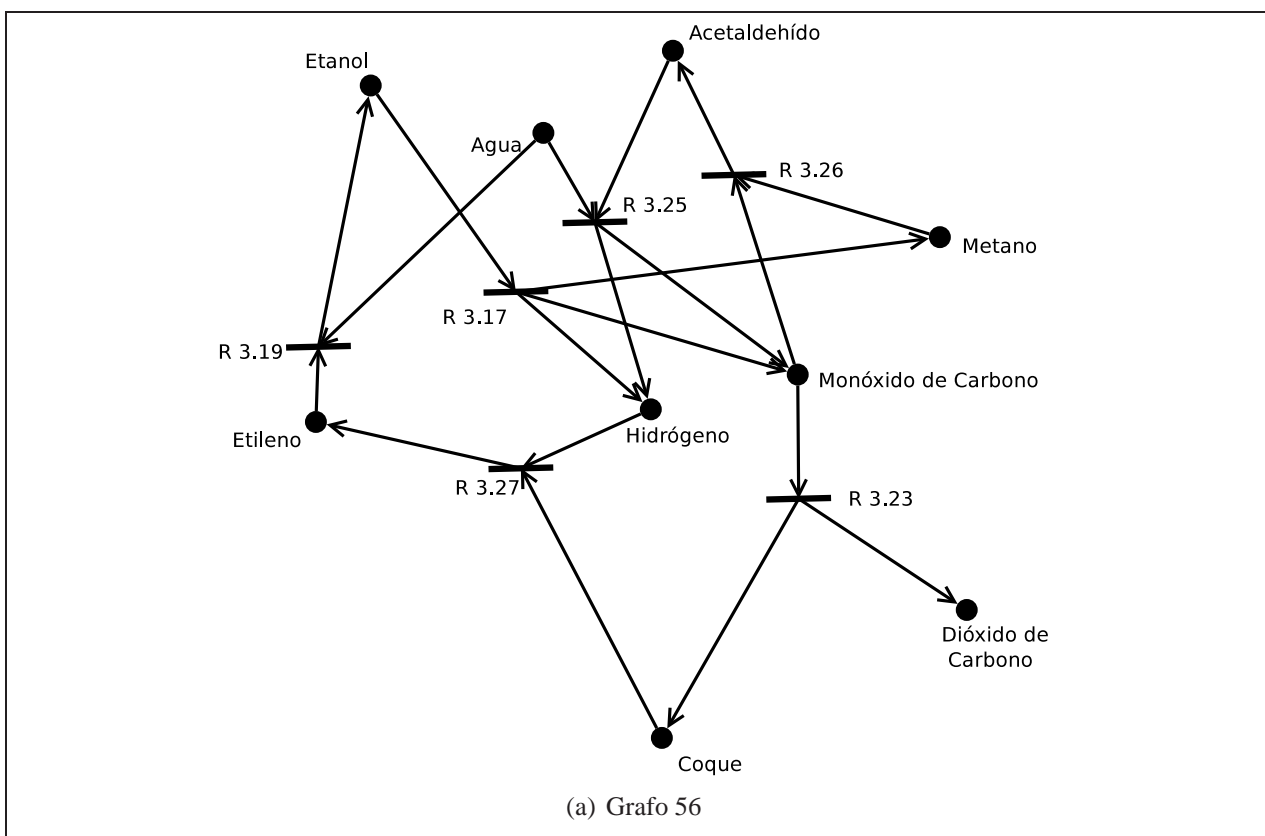


Figura 3.18: Mecanismos para SRE que contienen Etileno y Acetaldehído. Parte 5/5.

se han encontrado mecanismos válidos que incluyan a estas tres especies.

Note que se ha reducido de 43 millones de posibilidades a 9, con el filtro estequiométrico y la imposición de la presencia de etileno y acetaldehído. A todas luces, un avance sustantivo. Se advierte, sin embargo, que este conjunto no es, necesariamente, decreciente en el tiempo. En otras palabras, esta familia de 9 mecanismos puede dar origen a muchos otros mecanismos si se consideran otros intermediarios y se modifica el conjunto inicial de reacciones para iniciar una nueva búsqueda de mecanismos. No obstante, si se elige uno de los 9 grafos para iniciar una nueva búsqueda, el nuevo set de reacciones toma por base un conjunto menor de reacciones (incluidas en el grafo elegido) y agrega algunas otras, que describan la formación y consumo de un intermediario no considerado anteriormente, por ejemplo.

Así, esta técnica recibe reacciones posibles y devuelve mecanismos posibles, dichos mecanismos posibles son estequiométricamente válidos y pueden ser filtrados para distinguir aquellos que incluyan uno o varios intermediarios específicos. Acto seguido, el conjunto de mecanismos filtrados se transforma en un mapa de posibilidades: se puede tomar cada mecanismo y agregar una o varias reacciones que den cuenta de la interacción de un intermediario diferente, antes obviado, para iniciar una nueva búsqueda.

Es una forma de caminar hacia la propuesta de un mecanismo, esta vez con el sustento de haber

estudiado la validez de todas las posibles alternativas, a partir de un conjunto de reacciones elementales.

Desde luego, cada mecanismo obtenido y que pertenezca a una familia filtrada, puede dar origen a una expresión cinética, que puede ser contrastada con resultados cinéticos reales y, eventualmente, recibir nuevas hipótesis. Un ejercicio en esta dirección es presentado en el capítulo 4, en que se utilizará uno de los 9 grafos obtenidos después del filtro de búsqueda de etileno y acetaldehído para proponer una ley cinética.

La ruta de reacciones más aceptada para el Reformado de Etanol ha sido propuesta por Cavallaro et al [18]. Tal como se ha comentado en la sección 3.3, esta ruta no constituye un mecanismo, pues es imposible balancear estequiométricamente el conjunto completo de reacciones propuestas. Los 9 mecanismos aquí propuestos cumplen con aquello, más no es posible zanjar su veracidad. Sin embargo, ¿parece más *razonable* un mecanismo que otro, dentro del conjunto propuesto?

Observando los resultados obtenidos, exhibidos en las Figuras 3.14 a 3.18, es posible notar que la mayoría de los grafos obtenidos contienen algún ciclo, y que muchos de esos ciclos incluyen al etanol. Esto es posible en un sistema real, más parece *difícil* que, por ejemplo, el etanol sea generado o consumido por más de una reacción. No hay garantías de que esto no ocurra, pues la actividad de un catalizador no está relacionada con la descomposición o construcción de un único enlace. Pese a esta posibilidad, consideramos más probable la descomposición de etanol por una reacción, lo que haría de los grafos 48 y 53 una mejor opción para constituir un mecanismo.

Todos los mecanismos propuestos contienen coque, cuya producción o consumo se da, de preferencia, por la reacción de deshidrogenación del Etileno. Pese a que otras reacciones pueden producir o consumir coque, es esta reacción la que más se repite en el set de mecanismos propuestos. Esto coincide con la discusión en la literatura [18], que señala al Etileno como precursor principal de la formación de coque.

Los mecanismos propuestos también dan cuenta de otro punto: es más común, en los grafos encontrados, la descomposición de etanol a etileno o acetaldehído que la reacción con dióxido de carbono para producir hidrógeno y monóxido de carbono. Este hecho concuerda con los reportes de otros autores [38,91], que indican a estos intermediarios como los principales.

¿Qué hay de las reacciones que no han sido incluidas en este conjunto de 9 mecanismos? Los resultados indican que no sería posible producir, simultáneamente, acetona ni ácido acético cuando son producidos etileno y acetaldehído: no existe un mecanismo que incluya etileno y acetaldehído que también incluya estos otros componentes. Trabajos anteriores han sugerido la presencia de acetona y ácido acético [91], mas no ha sido demostrada su presencia simultánea con etileno y acetaldehído.

Si bien el conjunto de grafos encontrados manifiesta rasgos de plausibilidad, no es posible, de

momento, elegir un mecanismo entre los 9 propuestos, pues sería necesaria mayor información para discriminar su certeza. Es necesario notar, además, que las conclusiones respecto a este conjunto no pueden ser extendidas con excesiva firmeza, pues la búsqueda de mecanismos ha partido con un conjunto de reacciones consideradas elementales. Naturalmente, este conjunto de reacciones puede ser refinado, agregando otras reacciones e intermediarios, ganando complejidad.

Queda una pregunta detrás del avance anterior: ¿de qué manera se puede distinguir la veracidad de un mecanismo? La detección de intermediarios, desde luego, tiene mucho que aportar. Pero en el sistema recién descrito, existen 9 mecanismos alternativos (que podrían dar origen a muchos otros), que comparten intermediarios.

La respuesta que se propone está enlazada con el seguimiento de núcleos atómicos. Puesto que ni la presencia de intermediarios ni el ajuste de leyes cinéticas a datos experimentales parecen definir la veracidad de un mecanismo, sólo queda estudiar la dinámica de las moléculas cuando tiene lugar una conversión catalítica.

En un ejemplo: ¿es el metano el que da origen al coque?, ¿o es el etileno?, ¿o el monóxido de carbono? Para definir tal situación, sería necesario llevar a cabo un estudio de cada uno de esos gases (aislado del resto de componentes) sobre el catalizador en estudio, bajo condiciones de operación. Esto aportará información respecto a qué especie da origen a cuál otra. De no ser suficiente lo anterior²⁰, sería de utilidad seguir núcleos específicos cuando se agregan otros gases: si se *marca*²¹ los átomos de carbono del metano y, luego, un flujo de metano *marcado* es mezclado de modo controlado con etileno e ingresado, entonces, a un reactor catalítico, es posible *seguir* los átomos marcados, verificando qué especie dio origen a qué otra especie, pero, esta vez, considerando la interacción de otra molécula gaseosa en el sistema. Es resumen, se requiere de una *relación de causalidad* para zanjar la veracidad de un mecanismo.

En este contexto, el uso de Grafos-P para la búsqueda de posibles mecanismos de reacción se propone como una herramienta para la definición de nuevas etapas de indagación que concluyan con la definición de *el* mecanismo de reacción de un sistema reactivo.

3.5.2. Mecanismos para el Reformado de Glicerol con Vapor de Agua

De manera análoga al caso del Reformado de Etanol, el conjunto de mecanismos combinatorialmente posibles en el caso del Reformado de Glicerol con Vapor de Agua (cerca de 43 millones), es reducido al conjunto de mecanismos posibles desde el punto de vista estequiométrico (43). Los resultados son exhibidos en el Anexo E, en que los grafos han sido transformados desde una representación con conjuntos a un set de reacciones, facilitando su interpretación.

²⁰Porque hay duplicidad de orígenes para una molécula.

²¹Con isótopos radiactivos, por ejemplo.

Esta familia de mecanismos supera el primer filtro de factibilidad, relacionado con el balance estequiométrico de cada mecanismo candidato con la reacción global. La imposición de filtros sucesivos para la distinción de intermediarios dará origen a sub-familias, pero ¿qué intermediarios buscar? Algunos autores [88,89] han propuesto la presencia de etileno, acetaldehído y ácido acético como intermediarios ²². De la familia anterior de 43 mecanismos, aquellos que incluyen estos intermediarios son presentados en el Anexo F, y corresponden a 12. Son, además, presentados en las Figuras 3.19 a 3.24.

Los mecanismos propuestos para el Reformado de Glicerol sugieren una descomposición preferente del Glicerol a Ácido Propiónico, que se encuentra incluida en los grafos más veces que la descomposición directa a Monóxido de Carbono e Hidrógeno o Formaldehído. Recordando el caso del etanol, parece verosímil que el Reformado de Glicerol pueda comenzar con pérdida de agua, tal como el Reformado de Etanol puede comenzar perdiendo agua y generando etileno.

Adicionalmente, la acción de etanol como intermediario queda relegada a un segundo plano cuando son incluidos etileno y acetaldehído como intermediarios en el filtro de mecanismos, pues solo pocos mecanismos alternativos incluyen este alcohol.

Se percibe, también, que la participación de Etileno y Acetaldehído en estos mecanismos está, en la mayoría de los casos, relacionada con la interacción de Agua, Hidrógeno y Óxidos de Carbono, y no como productos de la descomposición directa de Glicerol.

La discusión de la sección anterior, respecto a los mecanismos para el Reformado de Etanol, es válida, también, para el caso del Glicerol. En este caso, el conjunto de 12 mecanismos que incluyen etileno, acetaldehído y ácido acético, constituyen un abanico de opciones que pueden ser el inicio de una refinación posterior, ganando complejidad mediante la inclusión de otros intermediarios y reacciones posibles.

²²Más detalles en la sección 3.3.

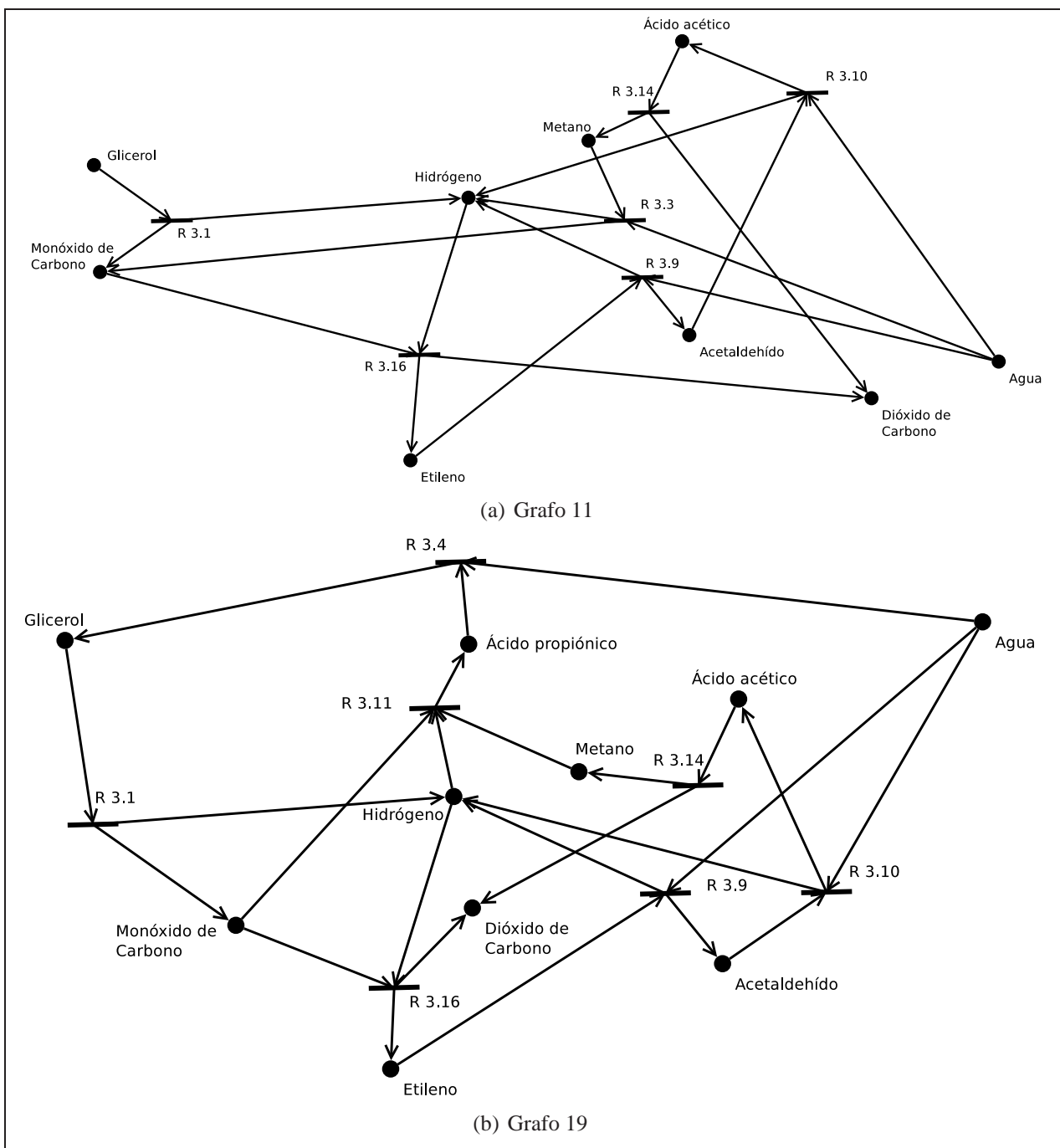


Figura 3.19: Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 1/6.

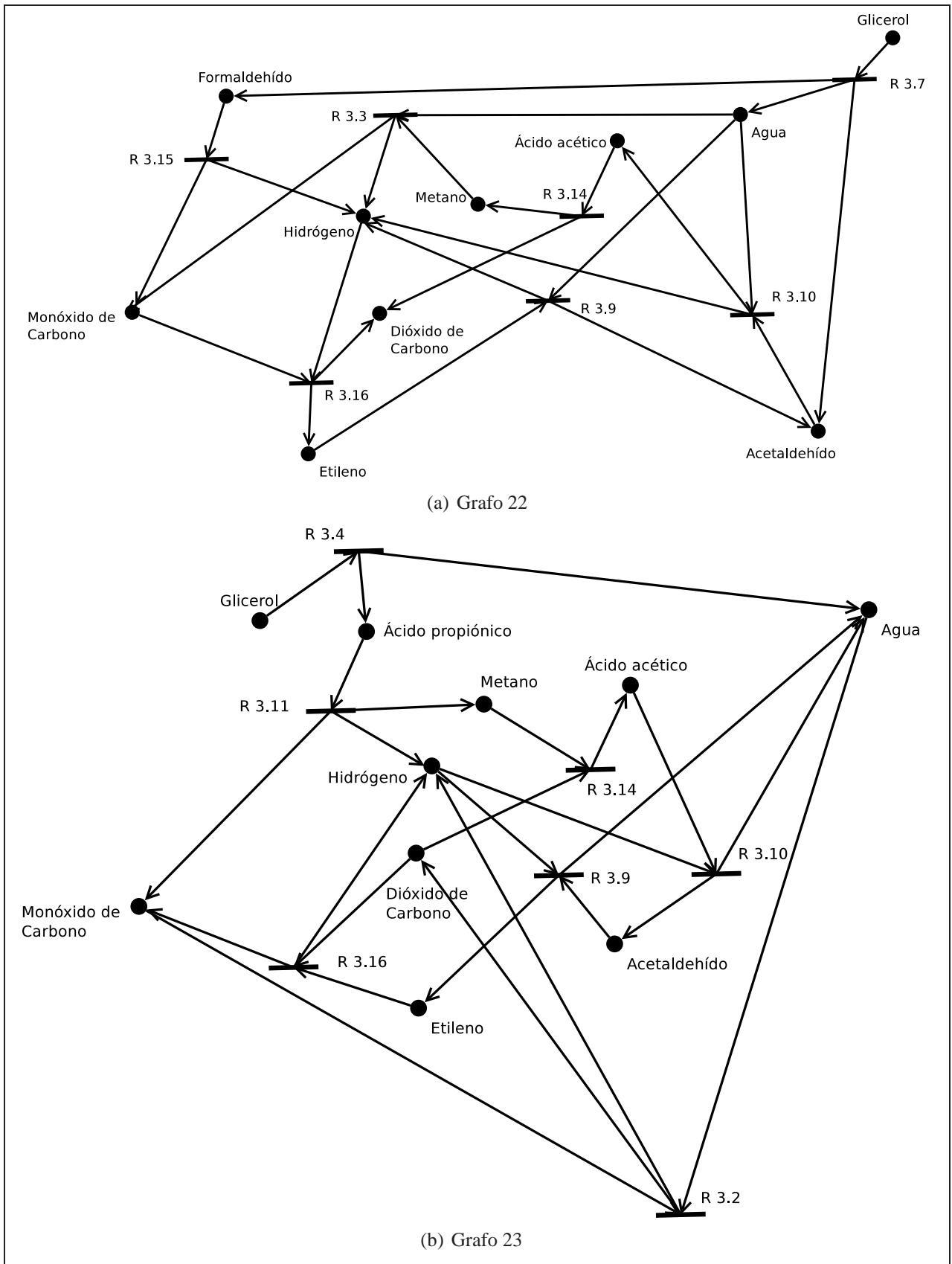


Figura 3.20: Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 2/6.

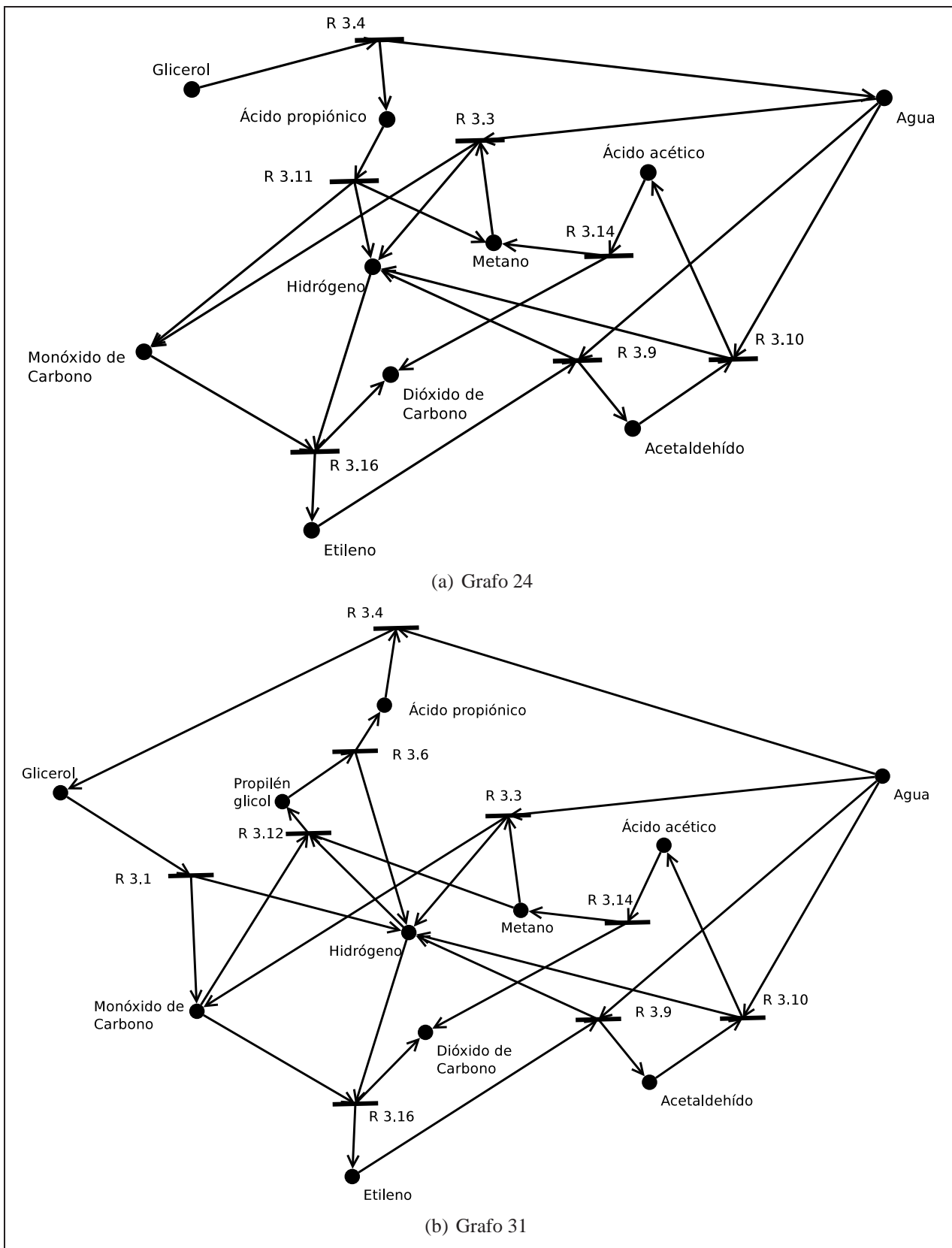


Figura 3.21: Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 3/6.

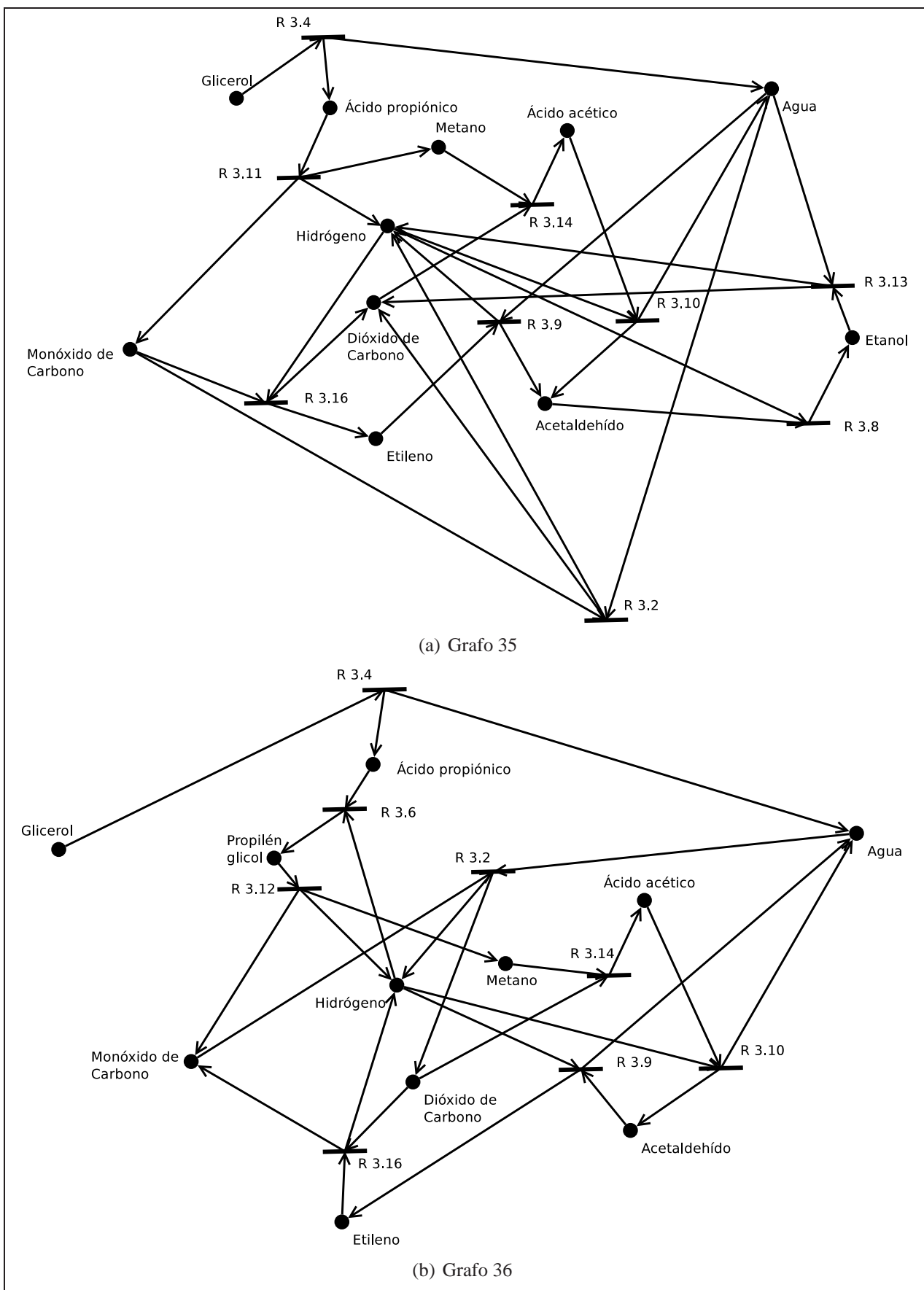


Figura 3.22: Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 4/6.

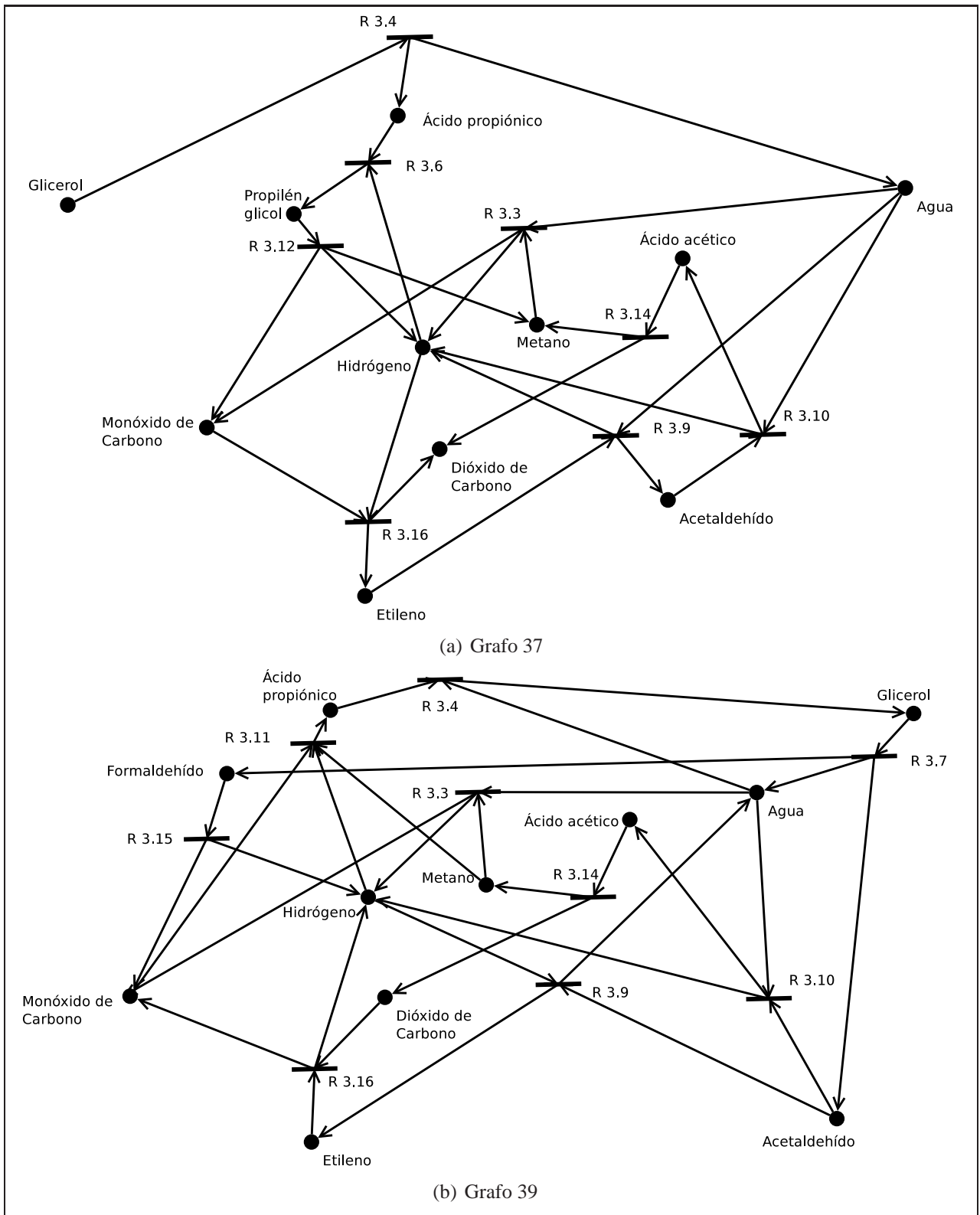


Figura 3.23: Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 5/6.

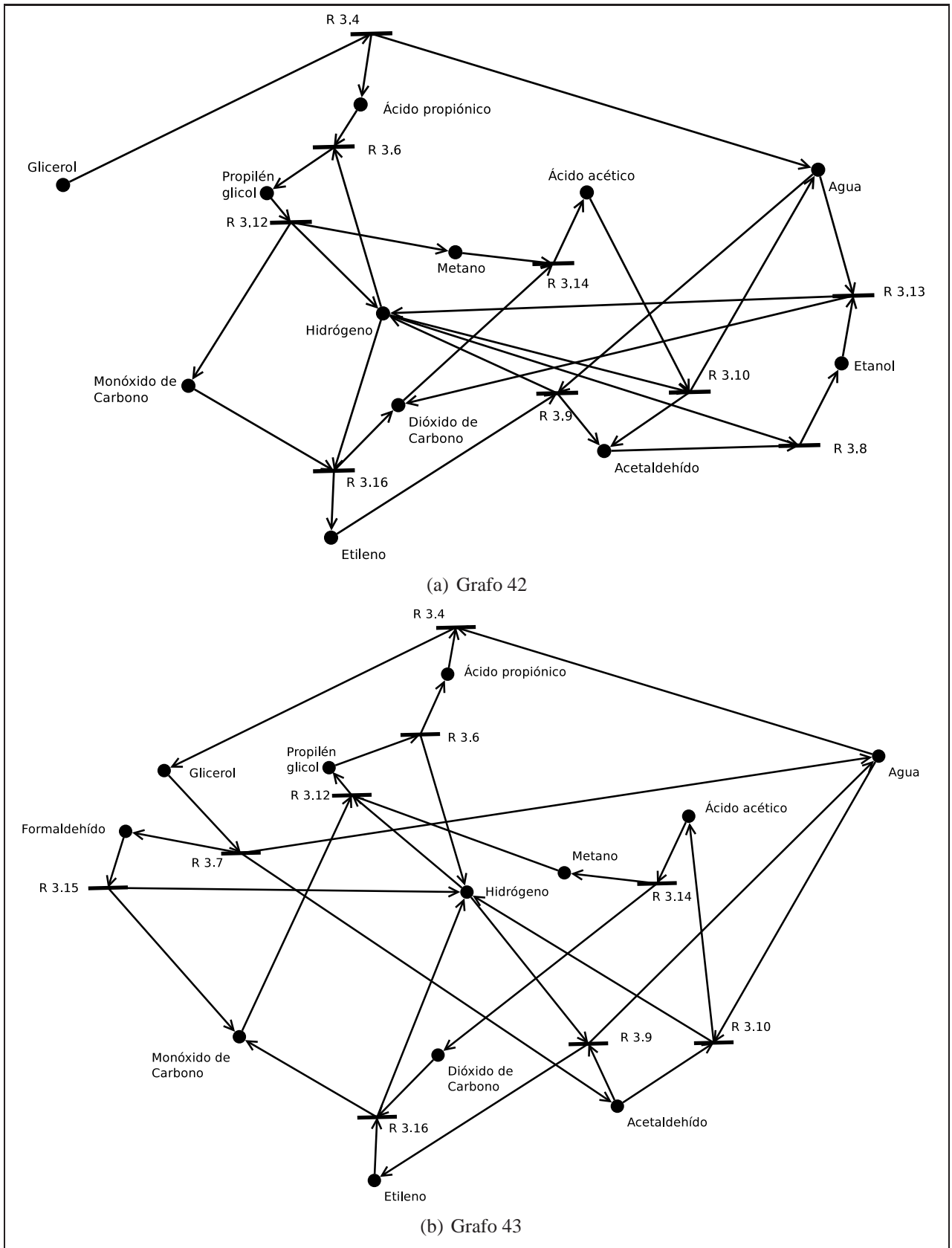


Figura 3.24: Mecanismos para SRG que contienen Etileno, Acetaldehído y Ác. Acético. Parte 6/6.

3.6. Sobre los puntos pendientes

Los resultados obtenidos aportan diversas alternativas que componen un abanico de mecanismos a estudiar, tanto para el caso del Reformado de Etanol como para el de Glicerol, mostrando cómo la búsqueda ordenada y combinatorialmente completa de mecanismos de reacción presenta ventajas por sobre la propuesta de mecanismos uno a uno.

Es posible, mediante esta técnica, colaborar en la transformación de rutas de reacción en mecanismos, correctamente balanceados y referidos a la fenomenología de cambio molecular.

Tomando por base el conjunto de mecanismos generados a partir de la búsqueda con la Teoría de Grafos-P, es posible trabajar en la identificación de intermediarios para discriminar la viabilidad de cada opción, complementando con la ya mencionada búsqueda de la *relación de causalidad* entre una especie y otra, cuando la sola presencia de intermediarios no logre discriminar entre diversos mecanismos alternativos.

El siguiente capítulo tomará los puntos pendientes del algoritmo de búsqueda de mecanismos de reacción presentado al inicio de la sección 3.2, para completar una iteración, tomando un grafo de los obtenidos para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua, y, con él, construir una ley cinética, que podrá ser comparada con resultados experimentales.

Naturalmente, la búsqueda de mecanismos, tanto para el caso del Reformado de Etanol como para el de Glicerol, deberá ser completada con la imposición de otras reacciones e intermediarios, en función de nueva evidencia científica.

Capítulo 4

Modelo de un reactor de Reformado

4.1. Creación de modelos de reactores catalíticos

Sin lugar a dudas, la creación de un modelo matemático para un sistema de Ingeniería Química ayuda a enfocar la atención del estudio o descripción de un proceso en aquellos aspectos más importantes desde un punto de vista fisicoquímico. Adicionalmente, permite explorar los efectos de diferentes condiciones de operación de forma rápida y económica, entregando información relevante para el diseño, la optimización y el control del proceso [92,93].

El diseño exitoso de unidades de Reformado, así como su correcta operación, estarán sujetos a la posibilidad de predecir el desarrollo del sistema, considerando su fluidodinámica, transferencia de masa y calor, y la cinética de un conjunto de reacciones químicas [94].

De este modo, la creación de modelos de Sistemas de Reformado, tanto de Metano [95], Metanol [96, 97], Etanol [98] como de Glicerol [94, 99], ha permitido probar distintas configuraciones y obtener perfiles de temperatura y concentraciones, ayudando a discernir cambios sobre el sistema. Se han evitado, por ejemplo, puntos de baja temperatura (*cold spots*) en el centro de reactores tubulares originados debido a la endotermicidad de las reacciones de Reformado con Vapor [100].

En cuanto a la modelación de Reactores de Reformado de Glicerol, se han estudiado lechos fluidizados [94], explorando tanto la fluidodinámica de las fases sólida y gas como la conversión debida a un conjunto de reacciones, en el que se excluyó la formación de coque. Esta simulación permitió establecer el grado de mezcla de un sistema de fluidización sin agitación, evidenciando la formación de escoria en las paredes del reactor, debido a que el patrón fluidodinámico permitía la formación de aglomeraciones de sólido. El uso del modelo desarrollado permitió proponer agitación sobre la unidad de fluidización, lo que mejoró la conversión en el sistema.

También se han estudiado reactores tubulares de Lecho Empacado [99], incluyendo una ley cinética

potencial, el transporte de masa y energía, mas no la fluidodinámica del sistema, la que podría aportar información relevante para asegurar que la tasa de conversión en el tiempo se encuentra limitada por las reacciones y no por transferencia de masa, en lugar de usar correlaciones entre largo, diámetro del reactor y tamaño de partículas para estimar dicho régimen de dominio.

También en el ámbito de este trabajo, la creación de un modelo matemático se presenta como una herramienta poderosa y de gran ayuda para el escalamiento a nivel industrial de los Sistemas de Reformado probados durante una investigación, y para la prueba de nuevas configuraciones de cualquier escala.

Se presentará un modelo matemático de un Sistema de Reformado general, que será aplicado al caso particular del Reformado de Etanol, a fin de completar de modo práctico el conjunto de pasos propuesto en la sección 3.2 para la búsqueda de mecanismos de reacción.

Los casos de Reformado Oxidativo de Etanol y Glicerol podrán ser abordados, de modo análogo, en un futuro, cuando existan datos cinéticos en condiciones oxidativas.

Este capítulo exhibe, entonces, la última parte de la estrategia propuesta para la búsqueda de mecanismos de reacción, que debería ser replicada para otros mecanismos, otras especies u otras reacciones posibles, a la luz de los resultados de la comunidad científica en la identificación de intermediarios de reacción.

4.2. Elaboración del modelo

Esta sección propone un modelo de un reactor catalítico de lecho fijo. Dicho desarrollo será presentado, primero, y luego resuelto en la sección 4.4 para el caso del Reformado de Etanol con Vapor, pero su solución es análoga a otros sistemas, como el Reformado Oxidativo de Etanol o Glicerol.

Considérese, como punto de partida, el sistema en su complejidad mayor: bajo el supuesto de que la reacción se desarrolla al interior de un reactor tubular, se considera la Ecuación de Movimiento de Navier-Stokes en coordenadas cilíndricas, en términos del Tensor Esfuerzo, es decir, con densidad (ρ) y viscosidad dinámica (μ) variables [101]. El supuesto de isotermicidad que se impone usualmente sobre la Ecuación de Movimiento de Navier-Stokes es levantado, en este caso, mediante la variación de ρ y μ con la temperatura [102]. Por esta razón, las ecuaciones corrientemente informadas (isotérmicas) [101] deben sufrir modificaciones para incorporar la variación de ρ . Las ecuaciones definitivas, para las componentes r , θ y z de la Ecuación de Movimiento de Navier-Stokes en coordenadas cilíndricas, para ρ y μ variables, se muestran en las ecuaciones 4.1, 4.2 y

4.3, respectivamente.

$$\frac{\partial \rho v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r \rho}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r \rho}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2 \rho}{r} + v_z \frac{\partial v_r \rho}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial r} - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r \tau_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right) + \rho g_r \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial v_\theta \rho}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta \rho}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta \rho}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta \rho}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta \rho}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} - \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right) + \rho g_\theta \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial v_z \rho}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z \rho}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z \rho}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z \rho}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial z} - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r \tau_{rz})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right) + \rho g_z \quad (4.3)$$

Componentes del Tensor Esfuerzo en coordenadas cilíndricas (r,θ,z):

$$\begin{aligned} \tau_{rr} &= -\mu \left[2 \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right] \\ \tau_{\theta\theta} &= -\mu \left[2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right] \\ \tau_{zz} &= -\mu \left[2 \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right] \\ \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} &= -\mu \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \\ \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} &= -\mu \left[\frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \right] \\ \tau_{zr} = \tau_{rz} &= -\mu \left[\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right] \\ (\nabla \cdot \vec{v}) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned}$$

La viscosidad, en función de la composición y la temperatura, puede ser estimada con datos de la literatura [25, 103, 104] según la ecuación 4.4, elaborada por Bromley y Wilke [104].

$$\mu = \sum_i \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{y_i} \sum_{j \neq i} y_j * \Phi_{ij}} \quad (4.4)$$

$$\mu_i [Pa \cdot s] = \frac{4.23 * 10^{-7} * \sqrt{M_i} * P_{c_i}^{\frac{2}{3}}}{T_{c_i}^{\frac{1}{6}}} f \left(\left(\frac{k}{\varepsilon} \right)_i T \right)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right)^2}{\frac{4}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

y_i = Fracción molar de i

M_i = Peso molecular de i [g/mol]

$P_{c_i} = \text{Presión crítica del componente } i \text{ [atm]}$

$T_{c_i} = \text{Temperatura crítica del componente } i \text{ [K]}$

$\mu_i = \text{Viscosidad dinámica de } i \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$

Sería necesario acoplar un Balance de Masa y Energía, cuyas variables principales serán la conversión (X) y la temperatura (T). Cabe señalar que, hasta aquí, las ecuaciones de Transporte de Movimiento han aportado 6 variables, a saber: velocidad (en 3 ejes), densidad, viscosidad y presión.

Cierto es que la densidad y viscosidad podrían ser escritas como una función de la composición, la presión y la temperatura, haciendo uso de una Ecuación de Estado¹ y la ecuación 4.4, respectivamente. Se tendría 8 variables (velocidad en tres ejes, viscosidad, densidad, temperatura, presión y conversión²) y 8 ecuaciones (tres ecuaciones de Transporte de Movimiento, una de Transporte de Masa, una de Transporte de Energía, una Ecuación de Estado, una ecuación para la viscosidad y una ecuación de continuidad del fluido, que enlaza su velocidad y densidad).

Sin embargo, la complejidad y no linealidad de este problema ha impedido su solución en la historia de la humanidad³, y, hasta el fin de este trabajo, sólo ha podido ser resuelto adoptando hipótesis adecuadas a problemas específicos.

Conforme a tal estrategia, se tomarán los siguientes supuestos:

1. Simetría angular.

Todas las derivadas de θ son iguales a cero.

2. Estado estacionario.

Todas las derivadas de t son iguales a cero.

3. Simetría radial.

Todas las derivadas de r son iguales a cero.

4. Isotermicidad.

No existe gradiente de temperatura. Se asume, entonces, un control ideal en el horno que envuelve al reactor catalítico.

5. El paso limitante de la reacción tiene lugar sobre el metal del catalizador.

¹Como la de los Gases Ideales, por ejemplo.

²A partir de la conversión es posible obtener la composición. Se elige la conversión, pues reduce el número de variables y ecuaciones a la hora de incluir una expresión para la cinética de reacción.

³El sistema acoplado de transporte de masa, energía y movimiento, y una ecuación de continuidad (sistema de 6x6, pues excluye la variación de la conversión y la viscosidad), fue resumido por Navier y Stokes en el s. XIX, y constituye uno de los Problemas del Milenio de acuerdo al Clay Mathematics Institute.

Se propondrá, primero, un Balance de Masa.

Se asumirá la existencia de una ley cinética expresada en términos de $[\frac{mol}{s \cdot mol_{MS}}]$, en que mol_{MS} es un mol de átomos metálicos superficiales. Usualmente las reacciones son expresadas en términos de moles convertidos en una unidad de tiempo y por masa de catalizador. Sin embargo, se propone la expresión en función del número de sitios activos (asumidos aquí como átomos metálicos superficiales⁴) para hacer énfasis en el lugar geométrico donde ocurre la reacción: un sitio activo y no la masa completa del catalizador.

Sea j un componente del sistema de reacción. Construyendo un balance de j , se tiene:

$$\begin{aligned} \text{Entra} - \text{Sale} + \text{Generación} &= \text{Acumulación} \\ F_{j0} - F_j + G_j &= \frac{dN_j}{dt} \end{aligned} \quad (4.5)$$

En la ecuación anterior, F representa flujo (mol/tiempo); G , la generación por unidad de tiempo (mol/tiempo); y el término de la derecha corresponde a la variación del número de moles de j al interior de un volumen de control.

La generación estaría, entonces, asociada a la ley cinética supuesta del siguiente modo:

$$G_j = r_j \cdot \Lambda \quad (4.6)$$

En esta ecuación, r_j es la velocidad de generación de j , por unidad de tiempo y por mol de átomos metálicos superficiales en el catalizador $[\frac{mol_j}{s \cdot mol_{MS}}]$; y Λ , el número de moles de átomos metálicos superficiales disponibles en el volumen de control $[mol_{MS}]$.

El valor de r_j puede ser expresado en función de la tasa de reacción r_ζ y del coeficiente estequiométrico que acompaña al componente j en la ecuación, γ_j .

$$G_j = \gamma_j \cdot r_\zeta \cdot \Lambda \quad (4.7)$$

Así, se expresa todo en función de la ley cinética, r_ζ , un valor positivo medido en $[\frac{mol_{reactivo\ límite\ convertido}}{s \cdot mol_{MS}}]$, y se asocia el sentido (generación o consumo) al signo aportado por el coeficiente estequiométrico. Cabe mencionar que para una reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$, los coeficientes estequiométricos (γ) se asumirán con un signo: en el ejemplo anterior los coeficientes estequiométricos serían $-a$, $-b$, c y d , respectivamente⁵.

⁴De asumirse, por el contrario, que los sitios activos se encuentran en la interfase metal-soporte, bastaría cambiar el numerador en la expresión para la dispersión por el número de sitios (en la interfase), es decir, el número de átomos en la interfase metal-soporte. La incidencia de dispersión será incluida en las ecuaciones en breve.

⁵Conviene que el valor absoluto de γ para el reactivo limitante, en cuya base será expresada la ley cinética, tenga el valor 1 en la expresión global de la reacción. Esto evita distorsiones asociadas a la multiplicación del coeficiente estequiométrico y la velocidad de reacción, en el caso del reactivo limitante.

En relación con el término Λ , puede ser calculado a partir de expresiones comunes, a saber:

$$\Lambda = d \cdot \kappa \cdot \Gamma \cdot \rho_{ap} \cdot V_{control} \quad (4.8)$$

En esta ecuación, d corresponde a la dispersión, calculada en función de los átomos metálicos superficiales y el número total de átomos metálicos en el catalizador $[\frac{mol_{MS}}{mol_{M_{total}}}]$; κ corresponde a la carga de metal en el catalizador, calculada en función del número de moles de metal cargado sobre una masa de catalizador $[\frac{mol_{M_{total}}}{kg_{cat}}] = [\frac{mol_{M_{total}}}{kg_{soporte} + kg_{M_{total}}}]$; Γ es la carga de catalizador en el lecho sólido, medida como masa de catalizador sobre masa de lecho $[\frac{kg_{cat}}{kg_{total}}] = [\frac{kg_{cat}}{kg_{cat} + kg_{inerte}}]$; ρ_{ap} es la densidad aparente del lecho $[\frac{kg_{total}}{m_{lecho}^3}] = [\frac{kg_{cat} + kg_{inerte}}{m_{sólido}^3 + m_{gas}^3}]$; y el volumen de control, $V_{control}$, encierra sólidos (inerte y catalizador) y gases $[m_{lecho}^3]$.

Reconstruyendo la expresión para G_j , se debe tener especial cuidado con la elección de un volumen de control en que pueda suponerse una velocidad de reacción constante. En otras palabras, la cinética de la reacción dependerá de las presiones parciales de los compuestos involucrados, y asociado a la reacción existirá un cambio en dichas presiones parciales. Por esta razón, para lechos empacados, debe considerarse un volumen muy pequeño, en cuyo interior se asume una velocidad de reacción que puede ser diferente a otros volúmenes de control vecinos. Descomponiendo en un volumen infinitesimal, entonces:

$$dG_j = \gamma_j \cdot r_\zeta \cdot d \cdot \kappa \cdot \Gamma \cdot \rho_{ap} \cdot dV_{lecho} \quad (4.9)$$

Recomponiendo, ahora, y asumiendo que los cambios en la composición gaseosa afectan a la velocidad de reacción, se tiene:

$$G_j = \gamma_j \cdot d \cdot \kappa \cdot \Gamma \cdot \rho_{ap} \cdot \int^{V_{lecho}} r_\zeta dV \quad (4.10)$$

Sea A el reactivo limitante de la reacción química global en estudio. Se define la conversión como [83]:

$$X = \frac{F_{A_0} - F_A}{F_{A_0}} \quad (4.11)$$

Los flujos parciales de todos los componentes pueden ser expresados en función del reactivo limitante, definiendo la proporción molar de entrada relativa al reactivo limitante $\Theta_j = \frac{F_{j_0}}{F_{A_0}}$, operando del siguiente modo:

$$F_j = F_{j_0} + \gamma_j \cdot F_{A_0} \cdot X = F_{A_0} \cdot (\Theta_j + \gamma_j X) \quad (4.12)$$

Reconstruyendo el Balance de reactivo limitante, y asumiendo Estado Estacionario, se tiene:

$$F_{A_0} - F_A + G_A = 0$$

$$X + \frac{G_A}{F_{A_0}} = 0$$

$$X = \frac{-\gamma_A \cdot d \cdot \kappa \cdot \Gamma \cdot \rho_{ap} \cdot \int^{V_{lecho}} r_{\zeta} dV}{F_{A_0}} \quad (4.13)$$

En términos diferenciales, esta ecuación puede ser reescrita del siguiente modo, asumiendo V como volumen de lecho (gas + sólido):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{-\gamma_A \cdot d \cdot \kappa \cdot \Gamma \cdot \rho_{ap} \cdot r_{\zeta}}{F_{A_0}} \quad (4.14)$$

Se debe tener presente que la velocidad de reacción puede ser expresada en términos de la concentración o las presiones parciales, y que ambas entidades pueden variar debido a múltiples efectos:

- El cambio en la molaridad del componente específico del balance debido a la reacción.
- El cambio en el flujo volumétrico provocado por el cambio en la molaridad total asociado a la ocurrencia de la reacción.
- El cambio en la presión debido al mismo efecto del cambio en el número de moles totales por la ocurrencia de la reacción y a pérdidas de carga en la interacción gas-lecho.

Para acoplar correctamente las ecuaciones diferenciales, se expresará el balance de masa en función de la conversión. Se hará lo propio, más adelante, con la variación de la presión. Presión (P) y conversión (X) quedarán, entonces, acopladas, y ambas dependerán de la posición al interior del reactor de lecho fijo.

Se abordará, primero, el cambio en el flujo volumétrico [83]:

Se define δ como el cambio de número de moles por cada mol de reactivo límite reaccionado. En la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$, y asumiendo A como reactivo limitante, el valor de δ queda definido por:

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \quad (4.15)$$

Se define, además, ε como el cambio en el número de moles cuando existe conversión total, expresado como fracción del total de moles alimentado. Esta entidad puede ser calculada del siguiente modo:

$$\varepsilon = \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right) \frac{F_{A_0}}{F_0} = y_{A_0} \cdot \delta \quad (4.16)$$

Para construir una expresión que de cuenta del cambio en el flujo volumétrico, se analizará la expresión para la concentración. En la entrada, para un gas de composición múltiple, se tiene:

$$C_{t_0} = \frac{F_{t_0}}{v_0} = \frac{P_0}{z_0 RT_0} \quad (4.17)$$

En la expresión anterior, C_{t_0} es la concentración de entrada; F_{t_0} , el flujo molar total de entrada; v_0 , el flujo volumétrico de entrada; P_0 , la presión en la entrada; z_0 , el coeficiente de compresibilidad; R , la constante de los gases; y T_0 , la temperatura en la entrada.

Una expresión análoga puede ser construida para cualquier punto y, si se asume que el coeficiente de compresibilidad no cambia significativamente en el reactor, i.e. $z \approx z_0$, es posible plantear la siguiente expresión para el flujo volumétrico en cualquier punto:

$$v = v_0 \frac{F_t P_0 T}{F_{t_0} P T_0} \quad (4.18)$$

Con la definición de δ se tiene, además, una expresión para el flujo molar total en función del cambio en el número de moles debido a la reacción:

$$F_t = F_{t_0} + F_{A_0} \delta X \quad (4.19)$$

Reemplazando en la expresión para v , se tiene:

$$\begin{aligned} v &= v_0 \frac{F_{t_0} + F_{A_0} \delta X}{F_{t_0}} \frac{P_0 T}{P T_0} \\ v &= v_0 (1 + \epsilon X) \frac{P_0 T}{P T_0} \end{aligned} \quad (4.20)$$

La expresión cinética, como se mencionó anteriormente, se encuentra expresada en términos de la concentración o la presión parcial. Se presentan, a continuación, expresiones para ambas en función de la conversión, presión y temperatura.

Para C_j , la concentración de un componente j , se propone la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} C_j &= \frac{F_j}{v} \\ C_j &= \frac{F_{A_0} \cdot (\Theta_j + \gamma_j X)}{v_0 (1 + \epsilon X) \frac{P_0 T}{P T_0}} \\ C_j &= \frac{C_{A_0} \cdot (\Theta_j + \gamma_j X)}{(1 + \epsilon X)} \frac{P T_0}{P_0 T} \end{aligned} \quad (4.21)$$

En el caso de la fracción molar, se tiene:

$$\begin{aligned} y_j &= \frac{F_j}{F_t} \\ y_j &= \frac{F_{A_0} \cdot (\Theta_j + \gamma_j X)}{F_{t_0} + F_{A_0} \delta X} \\ y_j &= \frac{[F_{A_0} \cdot (\Theta_j + \gamma_j X)] / F_{t_0}}{[F_{t_0} + F_{A_0} \delta X] / F_{t_0}} \end{aligned}$$

$$y_j = \frac{y_{A_0} \cdot (\Theta_j + \gamma_j X)}{1 + \epsilon X} \quad (4.22)$$

Con la expresión anterior para la fracción molar, la presión parcial queda descrita por la siguiente expresión:

$$P_j = \frac{y_{A_0} \cdot (\Theta_j + \gamma_j X)}{1 + \epsilon X} P \quad (4.23)$$

Así, la expresión para la velocidad de reacción podrá ser reescrita en función de la conversión. La expresión 4.14 puede ser, además, reescrita en términos del largo, adoptando las hipótesis de simetría angular y radial expuestas al inicio de esta sección. Bajo estas hipótesis, no existen cambios en r y θ , por lo que el diferencial de volumen puede ser reemplazado por $dV = S_0 dz$; con z , la dimensión que recorre el eje del reactor cilíndrico; y S_0 , su área de sección transversal. Para un reactor tubular, de diámetro interno D_i , el área transversal corresponde a $S_0 = D_i^2 \frac{\pi}{4}$. La ecuación diferencial para la conversión, asociada al balance de masa, puede ser reescrita, entonces, del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dV} &= \frac{-\gamma_A \cdot d \cdot \kappa \cdot \Gamma \cdot \rho_{ap} \cdot r_\zeta}{F_{A_0}} \\ \frac{dX}{S_0 dz} &= \frac{-\gamma_A \cdot d \cdot \kappa \cdot \Gamma \cdot \rho_{ap} \cdot r_\zeta}{F_{A_0}} \\ \frac{dX}{dz} &= \frac{-\gamma_A \cdot d \cdot \kappa \cdot \Gamma \cdot \rho_{ap} \cdot D_i^2 \cdot \pi \cdot r_\zeta}{4 \cdot F_{A_0}} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Hasta aquí, entonces, existe un cambio en el flujo molar (total y parcial) provocado por la reacción, que ha sido escrito en términos de la conversión de la reacción global. Falta, según lo expuesto al comienzo de esta sección, adosar el cambio en la presión provocado por la interacción mecánica gas-lecho.

Como se comentó anteriormente, la solución acoplada del transporte de movimiento, masa y energía sólo puede ser encontrada para casos específicos, debido al alto grado de no linealidad del sistema y el número de ecuaciones acopladas (seis o más). La interacción mecánica gas-lecho se encuentra enunciada en el transporte de movimiento, en que se sigue las variables principales presión y velocidad. En la ecuaciones 4.1 a 4.3, el lecho impone un dominio gaseoso cuyos bordes corresponden al sólido que compone el lecho. Dicho borde (el área externa de toda partícula) trae asociada la condición de nulidad de la velocidad.

El grado de dificultad propio de las ecuaciones de Transporte de Movimiento aumenta por la tortuosidad del dominio gaseoso y la consecuente complicación en la parametrización de tal lugar geométrico, haciendo muy difícil la solución numérica del sistema.

Por tal razón, se propone hacer uso de una ecuación simplificada, propuesta por Ergun [83, 101] para gases que cruzan lechos sólidos. Esta ecuación, pese a ser una simplificación del sistema de

ecuaciones de movimiento y continuidad, da cuenta de la interacción gas-sólido, que modifica la presión a causa del roce:

$$\frac{dP}{dz} = -\beta_0 \frac{P_0 T}{P T_0} \frac{F_t}{F_{t_0}} \quad (4.25)$$

En la ecuación anterior, el término β_0 incluye sólo términos asociados a la entrada y geometría del lecho sólido:

$$\beta_0 = \frac{G_0(1-\phi)}{\rho_0 D_p \phi^3} \left[\frac{150(1-\phi)\mu_0}{D_p} + 1.75G_0 \right] \quad (4.26)$$

G_0 corresponde a la velocidad másica superficial en la entrada ($\rho_0 u_0$) cuya unidad MKS es $\left[\frac{kg}{m^2s}\right]$; ϕ es la fracción vacía del lecho sólido $\frac{V_{lecho}-V_{sólido}}{V_{lecho}}$, sin dimensiones; ρ_0 es la densidad del gas en la entrada del lecho, en $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$; D_p , el diámetro de una partícula en el lecho, en $[m]$; y μ_0 , la viscosidad dinámica, en $[Pa \cdot s]$. En la definición de G_0 , u_0 corresponde a la velocidad superficial en la entrada, esto es, el flujo volumétrico (v_0) dividido por el área de sección transversal del reactor (S_0). Cabe señalar que parte uno de los supuestos de esta ecuación es que la viscosidad del gas no cambia sustantivamente con su composición, hipótesis que será aceptada, considerando que la fracción de gas inerte será alta (sobre el 60%, por ejemplo). Sin embargo, es posible estimar la viscosidad dinámica de entrada mediante la ecuación 4.4, para ajustar su valor a las condiciones de operación.

Haciendo sustituciones sobre la ecuación de Ergun, se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dz} &= -\beta_0 \frac{P_0 T}{P T_0} (1 + \varepsilon X) \\ \frac{dP}{dz} &= -\beta_0 \frac{P_0}{P} (1 + \varepsilon X) \\ &\wedge T \approx T_0 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Hasta aquí, entonces, se cuenta con dos ecuaciones diferenciales ordinarias (4.24 y 4.27) acopladas por las variables conversión (X) y presión (P). Se puede incluir, además, la expresión exhibida en la ecuación 4.4, para estimar la viscosidad dinámica en la entrada del reactor en la ecuación 4.27.

Dado que la resolución del sistema de ecuaciones se hará mediante métodos numéricos, conviene adimensionalizar las variables [105] y reconstruir las ecuaciones, para mejorar la resolución y el análisis posterior.

Falta, en este punto, expresar la velocidad de reacción (r_{ζ}) en términos de la conversión, haciendo uso de las ecuaciones para las concentraciones por componente (4.21), las fracciones molares (4.22) o las presiones parciales (4.23), según sea el caso. La siguiente sección estará avocada a la búsqueda de una expresión para la velocidad de reacción.

4.3. Una expresión cinética para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua

Se propone continuar el análisis y la propuesta de una expresión cinética para el caso del Reformado de Etanol con Vapor de Agua. Tanto el Reformado de Glicerol como los Reformados Oxidativos de Etanol y Glicerol podrán ser abordados de modo análogo, utilizando la estrategia de exploración por Grafos-P presentada en el Capítulo 3, el algoritmo para la búsqueda de mecanismos de reacción propuesto en la sección 3.2, la búsqueda de una expresión cinética presentada en esta sección, y la solución del modelo para el ajuste de parámetros cinéticos que se propondrá en la sección 4.4.

La sección 3.5.1 ha presentado un conjunto de mecanismos posibles para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua. Se propone, a continuación, elegir uno de estos mecanismos y proponer una ley cinética enlazada con éste.

La propuesta del mecanismo de reacción, la búsqueda de intermediarios y la construcción de una ley cinética podrían ser llevadas a cabo en paralelo, como se propuso en la sección 3.2. Se tomará, de momento, información de la literatura para filtrar los mecanismos obtenidos del análisis de Grafos-P de la sección 3.5.1:

Existen antecedentes [38, 91] que dan cuenta de la existencia de Etileno y Acetaldehído como intermediarios principales del sistema SRE sobre catalizadores soportados de Ni y Co⁶. Filtrando los mecanismos obtenidos del análisis de Grafos, imponiendo la existencia de los mencionados intermediarios, se obtienen 9 mecanismos, ya presentados en la sección 3.5.1 y el Anexo D.

El ejercicio siguiente estará basado en uno de esos mecanismos: sin pérdida de generalidad, se elegirá el primero (Grafo 29), presentado en la Fig. 4.1.

Para discriminar el acierto o error en la asunción de este mecanismo, sería necesario estudiar la interacción entre el catalizador y las especies gaseosas, analizando intermediarios superficiales, para dar origen a una nueva búsqueda de mecanismos, esta vez con un conjunto diferente de especies y reacciones posibles, pero descartando las reacciones asociadas a otras rutas no consideradas en el conjunto de 9 pre-seleccionadas.

Se asumirá, por ahora, un mecanismo (Grafo 29) y se considerará que la única especie adsorbida es el coque⁷. Cabe mencionar que, naturalmente, se pudo suponer otras especies adsorbidas, lo que tendría consecuencias en la ley cinética que se propondrá. Por ahora, sin embargo, se hará el ejercicio tomando por cierta la mencionada hipótesis, pues no se cuenta con evidencia suficiente respecto a los intermediarios superficiales de esta reacción, y su formación no ha sido incluida en el conjunto de reacciones posibles en el análisis con Grafos-P (ver Capítulo 3).

⁶Más detalles en la sección 3.3.

⁷Se utilizará la notación s para un sitio vacío; y Cs , para uno ocupado por coque.

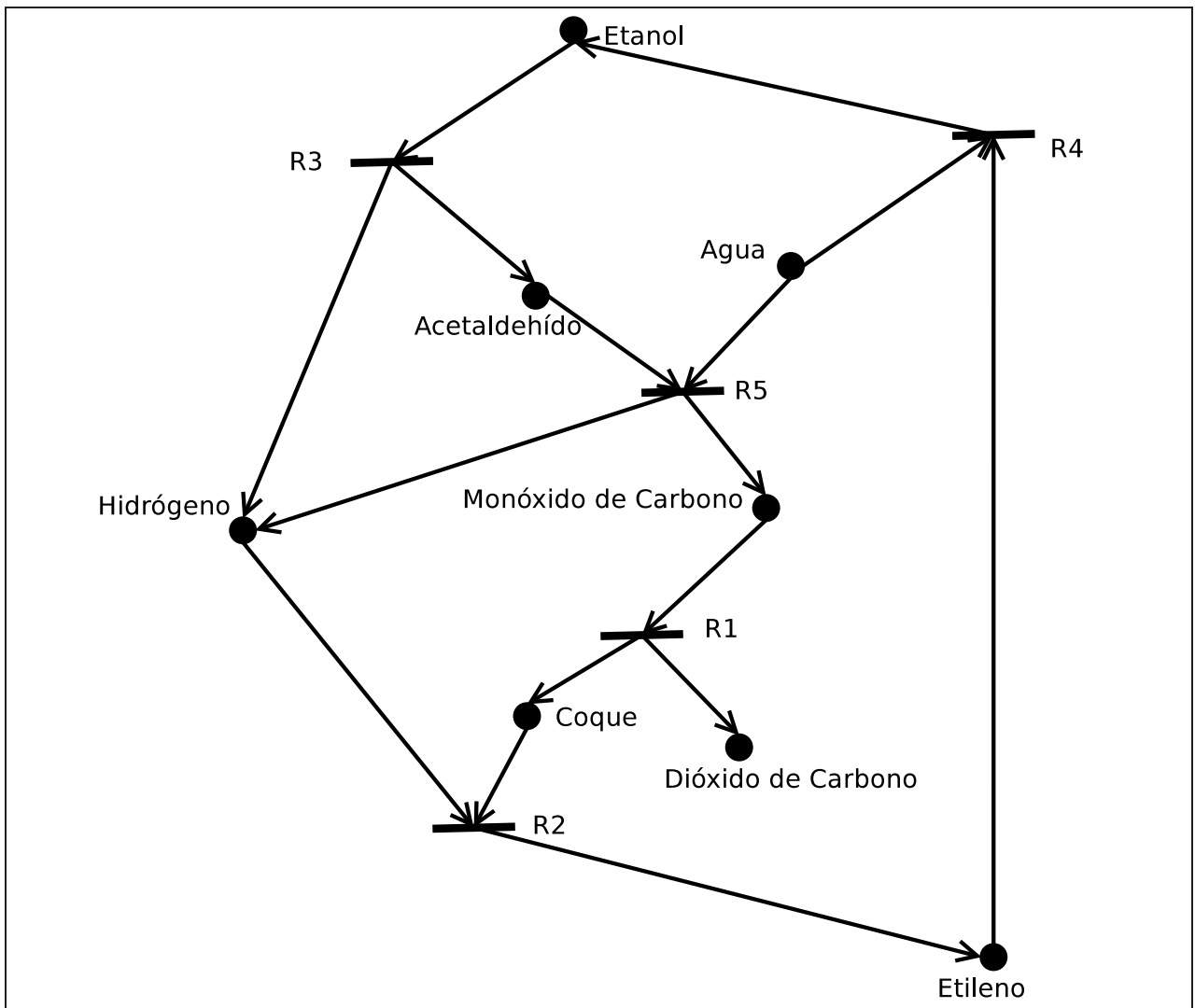
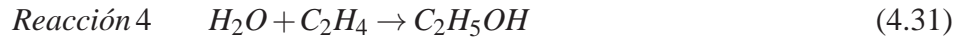
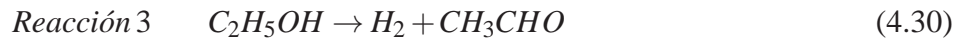
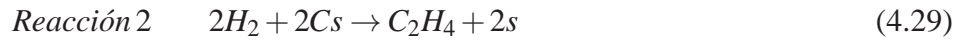
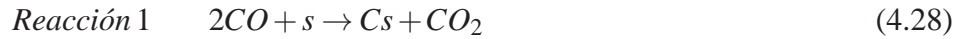


Figura 4.1: Grafo 29 para SRE: una opción de mecanismo para el reformado de Etanol con Vapor de Agua. Se indica el sentido directo de las reacciones, mas serán consideradas reversibles.

El mecanismo seleccionado puede, entonces, ser reescrito mediante las siguientes reacciones, que serán numeradas según la Fig. 4.1 y el Anexo D:



Asumiendo que limita el sistema de reacciones químicas, y no las transferencias desde y hacia el catalizador, se adoptará por hipótesis la restricción de velocidad producto de una reacción limitante. Considérese la reacción 1 como limitante:

En tal caso, la expresión para la velocidad podrá ser escrita, considerando las presiones parciales (P_i) y las concentraciones de sitios (C_i), como:

$$r = k_1 \cdot P_{CO}^2 \cdot C_s - k_{-1} \cdot C_{Cs} \cdot P_{CO_2} \quad (4.33)$$

Para hacer uso de la ecuación anterior, será necesario reemplazar algunos términos difíciles de medir (en un sistema de reacción), como las concentraciones de sitios libres y ocupados, por otros en función de presiones parciales de productos o reactantes.

Las demás reacciones del mecanismo propuesto pueden ser, entonces, asumidas en cuasi-equilibrio, y se definen las constantes de equilibrio para cada una:

$$K_2 = \frac{P_{C_2H_4} \cdot C_s^2}{P_{H_2}^2 \cdot C_{Cs}^2} \quad (4.34)$$

$$K_3 = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CH_3CHO}}{P_{C_2H_5OH}} \quad (4.35)$$

$$K_4 = \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O} \cdot P_{C_2H_4}} \quad (4.36)$$

$$K_5 = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^3}{P_{H_2O} \cdot P_{CH_3CHO}} \quad (4.37)$$

Se define, a continuación, la concentración total de sitios activos como C_t , constante, del siguiente modo:

$$C_t = C_s + C_{Cs} \quad (4.38)$$

Es posible obtener la siguiente expresión para C_{C_s} a partir de la expresión para K_2 :

$$C_{C_s} = \sqrt{\frac{P_{C_2H_4} \cdot C_s^2}{P_{H_2}^2 \cdot K_2}} = \sqrt{P_{C_2H_4}} \cdot \frac{C_s}{P_{H_2} \cdot K_2'} \quad (4.39)$$

Con lo anterior, la expresión para C_t permite despejar C_s . En esta expresión, $P_{C_2H_4}$ puede ser reemplazado según la ecuación para K_4 ; y las constantes, reorganizadas en nuevas constantes (K' y K_2''):

$$C_s = \frac{C_t}{1 + \frac{\sqrt{P_{C_2H_4}}}{P_{H_2} \cdot K_2'}} = \frac{P_{H_2} \cdot K'}{P_{H_2} \cdot K_2'' + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} \quad (4.40)$$

Así, la expresión para la velocidad se encuentra en el siguiente estado de avance:

$$r = k_1 \cdot P_{CO}^2 \cdot \frac{P_{H_2} \cdot K'}{P_{H_2} \cdot K_2'' + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} - k_{-1} \cdot C_{C_s} \cdot P_{CO_2} \quad (4.41)$$

Resta, aún, reemplazar los términos que no puedan ser medidos en la salida. El cuadrado de la presión parcial de CO será sustituido por una expresión obtenida de la definición de K_5 :

$$P_{CO}^2 = K_5 \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \cdot P_{CH_3CHO} \quad (4.42)$$

A partir de la definición de K_3 , se construye una sustitución para P_{CH_3CHO} :

$$P_{CH_3CHO} = K_3 \cdot \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2}} \quad (4.43)$$

Sustituyendo las dos expresiones anteriores en la ecuación para la velocidad de reacción, y definiendo nuevas constantes (K_A), se obtiene:

$$r = k_1 \cdot K_5 \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \cdot K_3 \cdot \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2}} \cdot \frac{P_{H_2} \cdot K'}{P_{H_2} \cdot K_2'' + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} - k_{-1} \cdot C_{C_s} \cdot P_{CO_2} \quad (4.44)$$

$$= K_A \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \cdot \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2} \cdot K_2'' + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} - k_{-1} \cdot C_{C_s} \cdot P_{CO_2} \quad (4.45)$$

Es posible elaborar una expresión para la concentración de sitios ocupados por coque con la

definición de K_2 y K_4 , y la fórmula para C_s , a saber:

$$C_{Cs} = \frac{\sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}}{P_{H_2} \cdot K_2'} \cdot \frac{P_{H_2} \cdot K'}{P_{H_2} \cdot K_2'' + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} \quad (4.46)$$

$$= \frac{\sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}}{K_2'} \cdot \frac{K'}{P_{H_2} \cdot K_2'' + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} \quad (4.47)$$

Reemplazando en la expresión para la velocidad de reacción, y definiendo nuevas constantes (K_B y K_C), se logra lo siguiente:

$$r = K_A \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \cdot \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2} \cdot K_B + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} - K_C \cdot P_{CO_2} \cdot \frac{\sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}}{P_{H_2} \cdot K_B + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} \quad (4.48)$$

$$r = \frac{1}{P_{H_2} \cdot K_B + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} \left(K_A \cdot \frac{P_{H_2O} \cdot P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2}^3} - K_C \cdot P_{CO_2} \cdot \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}} \right) \quad (4.49)$$

La ecuación anterior se encuentra, finalmente, conformada por presiones parciales detectables en un sistema de reacción. Será necesario, sin embargo, adoptar dos hipótesis adicionales a fin de completar este desarrollo y comparar con datos experimentales para encontrar los parámetros:

La primera hipótesis dice relación con la presión parcial de Hidrógeno, que se encuentra en el denominador del primer término al interior del paréntesis. Notará el lector que en un sistema de reacción de reformado la composición de entrada no contiene producto, situación que, considerando la expresión para la velocidad de reacción, implicaría una velocidad infinita. Ante este problema, se proponen dos salidas: considerar que la entrada contiene una cantidad mínima de producto o, simplemente, asumir que la cinética de la reacción 5 (del Grafo 29) no depende del Hidrógeno y, por lo tanto, la constante K_5 excluye su presión parcial, desapareciendo el término $P_{H_2}^3$ de la ecuación para la velocidad. Al no disponer de un criterio *razonable* para definir una cantidad mínima de producto que, además, distorsionaría el valor de los parámetros y comprometería el uso de esta cinética a casos específicos en que la entrada contiene *algo* de producto, se admitirá por hipótesis la segunda alternativa.

Se adoptará una hipótesis adicional para otorgar flexibilidad al primer término dentro del paréntesis, asignando un exponente a la presión parcial de etanol. Esto es igual a asumir que la reacción 3 no es de primer orden respecto al etanol, sino orden n_1 . Es importante incluir esta hipótesis pues se tiene referencia de que la reacción global de reformado es, aproximadamente, de primer orden respecto

al etanol [109], pero el término del denominador fuera del paréntesis incluye una raíz cuadrada de la presión parcial de etanol, que modifica el orden global de la reacción a $\frac{1}{2}$. Se flexibilizará, entonces, la expresión para la cinética, adoptando un exponente n_1 para la presión parcial de etanol al interior del primer término dentro del paréntesis.

Con estas dos hipótesis, la expresión para la cinética queda de la siguiente manera:

$$r = \frac{1}{P_{H_2} \cdot K_B + \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}}} \left(K_A \cdot P_{H_2O} \cdot P_{C_2H_5OH}^{n_1} - K_C \cdot P_{CO_2} \cdot \sqrt{\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}}} \right) \quad (4.50)$$

Hasta aquí, se cuenta con una expresión cinética propuesta para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua. Es posible incluir esta expresión en el modelo descrito en la sección 4.2 y encontrar sus parámetros cinéticos comparando con resultados experimentales de otros autores [137]. Esta búsqueda será abordada en la sección 4.4, que aplicará el modelo generado al caso del sistema SRE.

4.4. Solución del modelo para el Reformado de Etanol con Vapor de Agua

La ecuación 4.50 de la sección anterior muestra una expresión para la velocidad de reacción del sistema de Reformado de Etanol con Vapor. Volviendo a las definiciones expuestas en la sección 4.2, y considerando la estequiometría global del sistema SRE, se utiliza la ecuación 4.23 para cambiar las presiones parciales en la ecuación 4.50, con el objetivo de dejar la expresión en función de la conversión (X) y la presión (P). Haciendo los reemplazos para las presiones parciales, se construye lo siguiente:

$$P_{C_2H_5OH} = \frac{y_{C_2H_5OH_0} \cdot (\Theta_{C_2H_5OH} - X)}{1 + \epsilon X} P \quad (4.51)$$

$$P_{H_2O} = \frac{y_{C_2H_5OH_0} \cdot (\Theta_{H_2O} - 3X)}{1 + \epsilon X} P \quad (4.52)$$

$$P_{H_2} = \frac{y_{C_2H_5OH_0} \cdot (6X)}{1 + \epsilon X} P \quad (4.53)$$

$$P_{CO_2} = \frac{y_{C_2H_5OH_0} \cdot (2X)}{1 + \epsilon X} P \quad (4.54)$$

Las presiones parciales son, entonces, sustituidas en la expresión 4.50, para obtener:

$$r = \frac{y_{C_2H_5OH_0} \cdot P}{y_{C_2H_5OH_0} \cdot (6X) \cdot P \cdot K_B + (1 + \epsilon X) \sqrt{\frac{1-X}{\Theta_{H_2O}-3X}}} \dots$$

$$\dots \left(K_A \cdot (\Theta_{H_2O} - 3X) \cdot \left(\frac{y_{C_2H_5OH_0} \cdot (1-X)}{1 + \epsilon X} P \right)^{n_1} - K_C \cdot 2X \cdot \sqrt{\frac{1-X}{\Theta_{H_2O} - 3X}} \right) \quad (4.55)$$

Esta expresión puede, finalmente, ser incorporada a la ecuación 4.24 para la solución del modelo. En la ecuación anterior, Θ_{H_2O} corresponde a la proporción Agua:Etanol (S/E) presentada en secciones anteriores. Este y otros atributos, como la fracción molar de etanol en la entrada, son definidos *a priori* en una unidad de reacción. Otras características necesarias para la ecuación diferencial de la presión (ecuación 4.27), como los flujos de entrada y geometría del reactor, carga de inerte sólido, carga de catalizador, granulometría, temperatura de reacción y presión de entrada, son seleccionadas por el experimentador, al igual que las entidades anteriores.

Se procederá, entonces, a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales 4.24 y 4.27, empleando la expresión cinética exhibida en la ecuación 4.55. Esta solución permitirá ajustar los parámetros cinéticos de la expresión para la velocidad de reacción, procediendo del siguiente modo:

1. Obtener datos cinéticos para un reactor de lecho empacado de Reformado de Etanol con Vapor. Son necesarios, al menos, tantos puntos como parámetros se desee estimar.
2. Extraer los atributos del sistema de reacción (geometría y condiciones de reacción) e incorporar estas características en las ecuaciones 4.24 y 4.27.
3. Definir las condiciones de borde (entrada) de conversión y presión, utilizadas por el experimentador.
4. Asumir un valor para los parámetros cinéticos (K_A, K_B, K_C, n_1).
5. Resolver el sistema de ecuaciones diferenciales 4.24 y 4.27, y rescatar el valor de la conversión en la salida del reactor.
6. Comparar la conversión predicha por el modelo con los datos cinéticos, obteniendo un error absoluto.
7. Repetir los puntos 2 a 6 para varias condiciones de flujo de entrada y/o masa de catalizador, es decir diferentes razones W/F, con W, la masa de catalizador; y F, el flujo molar de entrada. Sumar todos los errores absolutos obtenidos, generando un indicador de error general (E).
8. Repetir los puntos 2 a 7, modificando los valores de los parámetros cinéticos hasta que el valor de E sea mínimo.

Estos pasos fueron seguidos para ajustar los parámetros cinéticos de la expresión propuesta para el Reformado de Etanol con Vapor, utilizando experiencias reportadas [137]. El sistema de ecuaciones diferenciales adquiere condiciones rígidas (*stiff*) para algunos valores de los parámetros cinéticos. Como éstos son cambiados por una rutina de minimización iteración a iteración, la solución del sistema de ecuaciones diferenciales debe ser llevada a cabo con algoritmos para sistemas *stiff*.

La minimización del error entre modelo y datos experimentales debe hacer uso de algoritmos no lineales, pues el cambio en los parámetros no genera un cambio lineal en la conversión de salida del reactor ni en el error general calculado. Dicho ajuste fue realizado mediante un algoritmo de Levenberg-Marquardt modificado, sobre la plataforma GNU Octave [75]. Las rutinas de cálculo se encuentran en el Anexo G. Los resultados de este ajuste pueden ser observados en la Fig. 4.2. En tal ejercicio, los parámetros obtenidos y su intervalo de confianza (al 95 %) son los siguientes:

- $K_A = 1,6642 \cdot 10^{-8} \pm 5,5 \cdot 10^{-7}$
- $K_B = 9,2519 \cdot 10^{-8} \pm 0$
- $K_C = 7,2830 \cdot 10^{-8} \pm 1,1 \cdot 10^{-13}$
- $n_1 = 1,0510 \pm 1,3 \cdot 10^{-9}$

Note que el intervalo de confianza para el primer parámetro K_A es un orden de magnitud mayor que su valor esperado. Esto marca una dirección respecto al avance necesario en la estimación de este parámetro contra otros datos experimentales, y el test de otros mecanismos alternativos con sus respectivas expresiones cinéticas y parámetros.

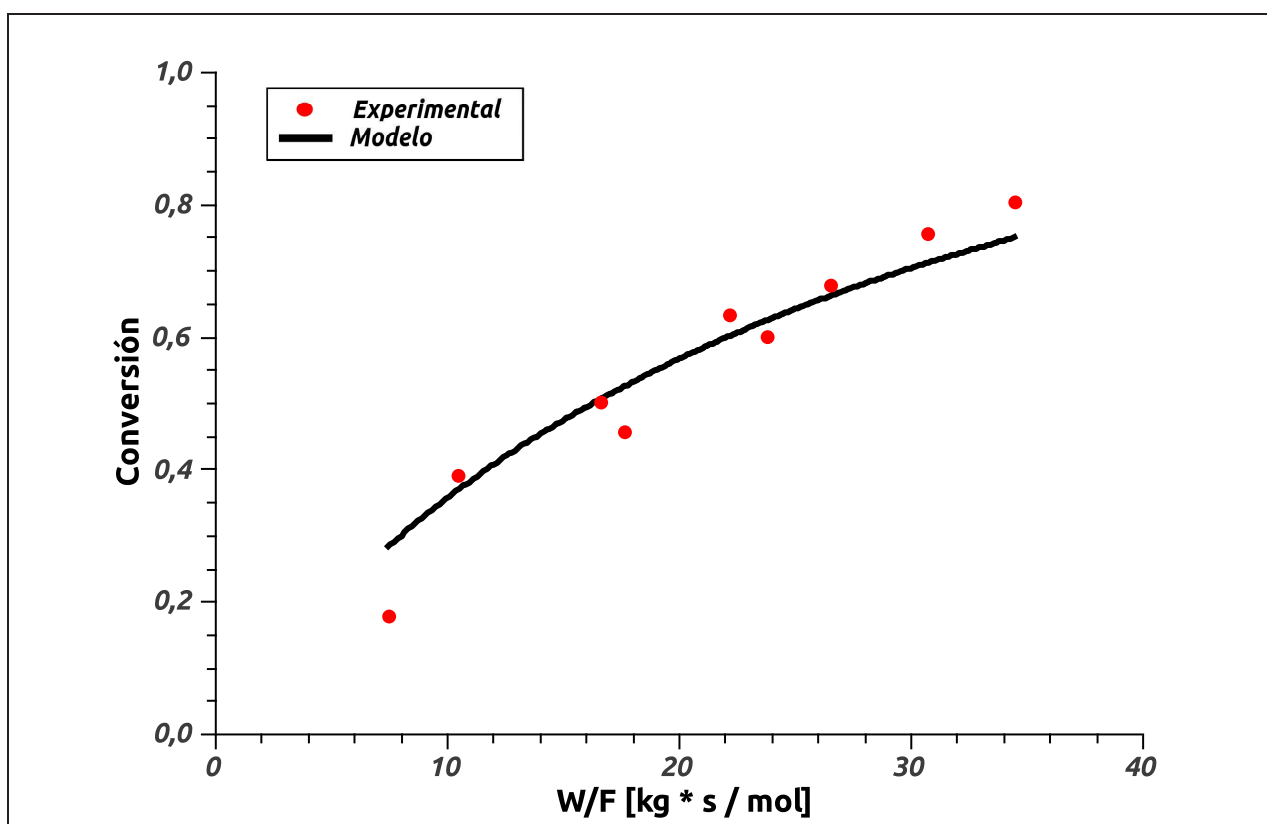


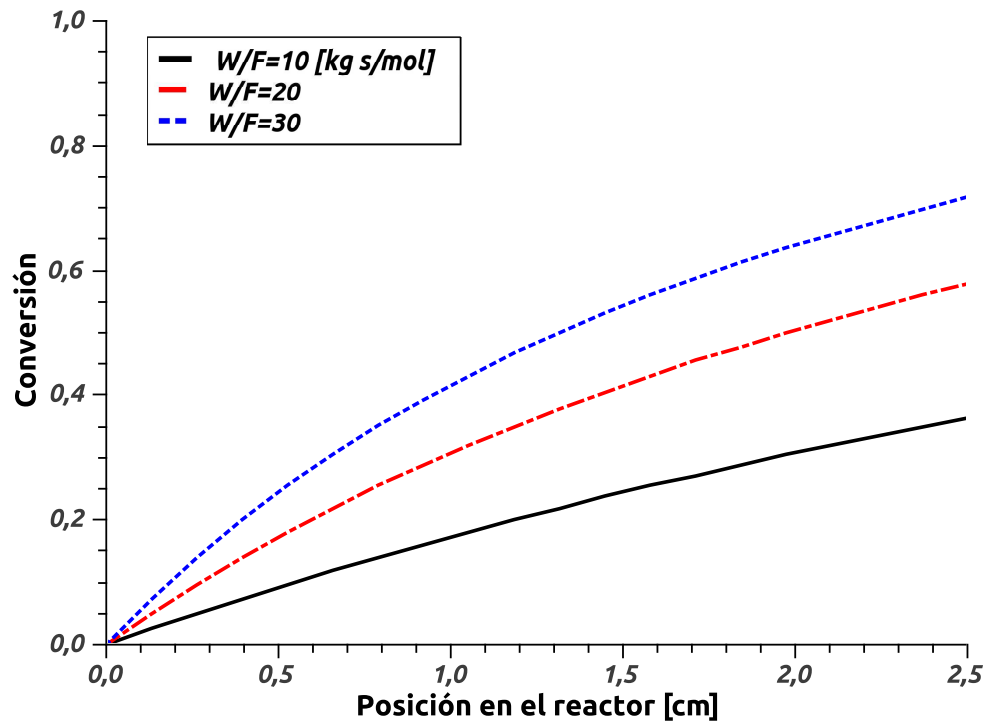
Figura 4.2: Ajuste de parámetros cinéticos mediante la solución del modelo, utilizando los resultados reportados por Mas et al [137] a 600°C. Coeficiente de correlación 0,925.

Si bien es necesario mayor trabajo en la búsqueda de la expresión cinética, el modelo propuesto logra representar los datos experimentales. Permite, además, estimar el comportamiento de la

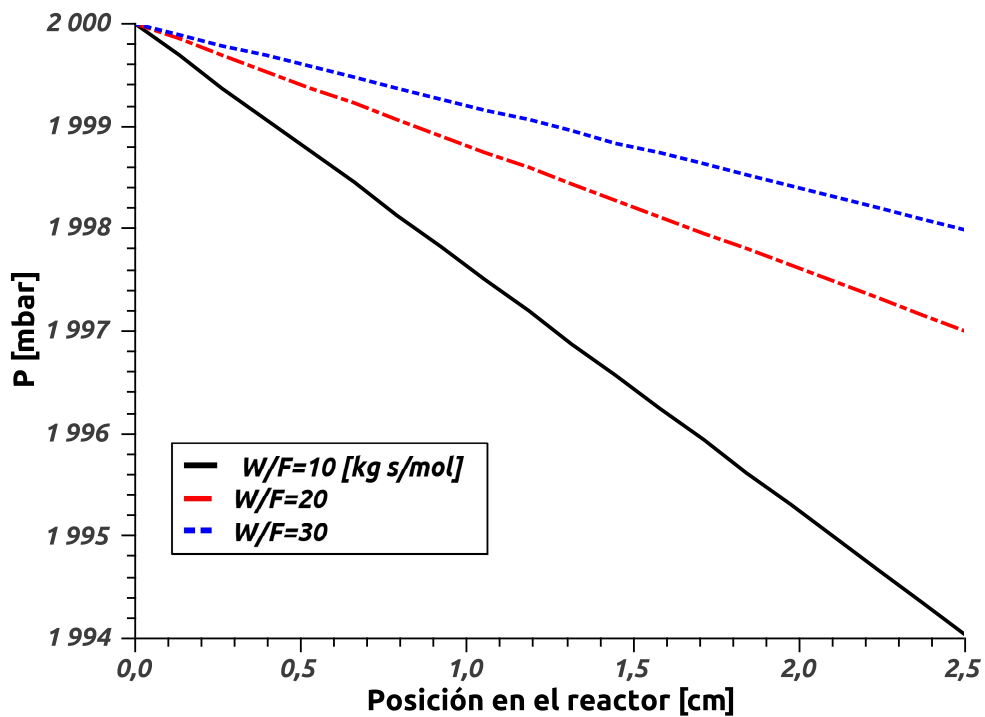
conversión y la presión al interior de un reactor de lecho fijo.

Considérese, por ejemplo, las mismas características del sistema de Mas et al [137], pero prestando atención al comportamiento al interior del reactor, exhibido en la Fig. 4.3. La respuesta del sistema ante cambios en la relación entre masa de catalizador y flujo molar de entrada (W/F) es razonable: mayores cargas de catalizador o menores flujos infringen un aumento en la conversión, por el aumento de sitios activos disponibles o el aumento en el tiempo de residencia, respectivamente.

Tomando en cuenta al mismo cambio en la proporción W/F , la presión a lo largo del reactor crece, acercándose a la presión de entrada al reactor. En tal caso, el efecto sobre la presión tiene dos orígenes: la pérdida de carga y el cambio asociado a la reacción (aumenta la conversión, entonces crece el número de moles y, con él, la presión). Así, aumentar la proporción W/F aumentando la masa de catalizador modificará la pérdida de carga levemente si se mantiene la geometría del reactor (i.e. el aumento de masa de catalizador puede tener asociada una disminución de la masa de sólido inerte para conservar el largo del lecho), pero crecerá significativamente la conversión. Por otro lado, si se aumenta la proporción W/F disminuyendo el flujo molar total de entrada, disminuirá la pérdida de carga y aumentará la conversión pues se ha aumentado el tiempo de residencia en el reactor, con el consiguiente aumento en el número de moles y la presión, ambos efectos positivos sobre la presión en el reactor.



(a) Conversión



(b) Presión

Figura 4.3: Estimación del comportamiento de un reactor de Reformado de Etanol con Vapor de agua, con las características del sistema de Mas et al [137] a 600°C , y diferentes proporciones entre masa de catalizador y flujo molar total de entrada (W/F).

4.5. Un problema abierto

Si bien el ejercicio planteado en las secciones anteriores podría ser replicado para el caso del Reformado de Glicerol con Vapor de Agua, es, de momento, imposible de reconstruir para el caso del Reformado Oxidativo de Etanol o Glicerol con Vapor, pues no existen, en la literatura, datos cinéticos para este tipo de sistemas. Sin embargo, la aplicación del algoritmo presentado en la sección 3.2 sigue siendo válida para estos casos.

Efectivamente, es necesario mayor trabajo para discriminar el mecanismo de reacción de un sistema reactivo sobre un catalizador específico, y así ha sido planteado desde el inicio: el algoritmo propuesto en la sección 3.2 para la definición tal mecanismo incluye una comparación con la realidad, procurando identificar intermediarios de reacción, tanto gaseosos como adsorbidos.

Cabe recordar que la estrategia presentada en los Capítulos 3 y 4, resumida en el algoritmo de la sección 3.2, ha sido escrita de una manera progresiva, mas ha sido (y deberá seguir siendo) aplicada con avances simultáneos en todos los puntos: es decir, los resultados de un paso alumbran la búsqueda asociada a los pasos anteriores. En un ejemplo, si se descubre un intermediario sobre la superficie, las reacciones consideradas en la búsqueda de mecanismos posibles con Grafos P deberán ser modificadas. Del mismo modo, las opciones arrojadas por la búsqueda de mecanismos con Grafos-P trazan un mapa para el diseño de experimentos que permitan discriminar entre los mecanismos posibles.

Una vez más, este trabajo recuerda que no es posible definir la veracidad de un mecanismo por el solo ajuste del mismo a datos experimentales, y es la búsqueda exhaustiva de intermediarios de reacción la que, finalmente, puede zanzar el problema. Es imposible, sin embargo, que la información que aporta la identificación de un nuevo intermediario en un sistema reactivo sea relevante, si no se dispone de opciones que ayuden al investigador a dirigir sus pasos en la búsqueda del mecanismo de reacción.

Con el trabajo resumido en este capítulo y el anterior, se espera haber aportado una guía para enfrentar este tipo de problemas.

Capítulo 5

Conclusiones

El Hidrógeno, como vector energético, compartirá el escenario económico-energético con otras alternativas en el largo plazo. Sin lugar a dudas, serán las fuentes de energía renovables las que cobrarán importancia hasta transformarse en el soporte energético de la humanidad y, en este contexto, zonas carentes de recursos energéticos podrán recibir abastecimiento de zonas con abundancia de dichos recursos tranzando este tipo de vectores. Por esta razón, el estudio de la formación de Hidrógeno a partir de fuentes energéticas renovables, como los alcoholes, gana importancia.

Este trabajo ha analizado el Reformado con Vapor de Agua de Etanol y Glicerol, ambos de origen renovable: uno producido a partir de la fermentación de carbohidratos; el otro, un subproducto del proceso del biodiesel.

Desde un punto de vista termodinámico, existe un límite teórico para la producción de Hidrógeno a partir de estos alcoholes, cuyo valor depende de la razón agua / alcohol utilizada, de la temperatura, y de la presencia de otros agentes que modifican la conducta del sistema reactivo. Entre dichos agentes, se ha evaluado la presencia de oxígeno, que desfavorece la formación de Hidrógeno, pero permitiría sustentar térmicamente el proceso, y la presencia de adsorbentes de dióxido de carbono, que favorecen la formación de Hidrógeno mediante el desplazamiento del equilibrio hacia los productos. También se ha evaluado la repercusión de dichas condiciones en la composición de equilibrio de depósitos carbónicos, cuya formación desactivaría el catalizador.

Según los resultados obtenidos, en el Reformado de Etanol con Vapor, se forman depósitos carbónicos cuando la proporción agua / etanol se encuentra bajo $4,0 \text{ mol}_{H_2O}/\text{mol}_{Etanol}$. En tal región, la temperatura permite discernir qué tipo de depósito es formado: bajo 400°C domina la presencia de grafito, mientras que sobre 400°C es favorecida la formación de nanotubos de carbono. La adición de oxígeno desfavorece la formación de nanotubos, mas no infringe un cambio en la composición de grafito en el equilibrio.

Sobre proporciones agua / etanol de $4,0 \text{ mol}_{H_2O}/\text{mol}_{Etanol}$, el análisis del equilibrio termodinámico sugiere el uso de temperaturas sobre los 650°C , para optimizar la producción de H_2 , cuyo máximo se ve afectado por la cantidad de oxígeno utilizada: un aumento de la proporción de oxígeno incide negativamente en el rendimiento de Hidrógeno, que disminuye desde $5,5 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{Etanol}$ hasta $4,5 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{Etanol}$, cuando la proporción oxígeno / etanol crece desde 0 a $0,75 \text{ mol}_{O_2}/\text{mol}_{Etanol}$. Las condiciones autotérmicas son logradas para una proporción oxígeno / etanol de $0,61 \text{ mol}_{O_2}/\text{mol}_{Etanol}$, y se tiene un valor análogo para el sistema de Reformado de Glicerol.

En el caso del Glicerol, la representación extendida de depósitos carbónicos revela la existencia de dos regiones: bajo 450°C el sólido carbónico más favorable es grafito; y sobre 450°C , nanotubos de carbono. El máximo rendimiento de Hidrógeno es logrado para proporciones agua / glicerol de $3,0 \text{ mol}_{H_2O}/\text{mol}_{Glicerol}$ y oxígeno / glicerol de $0 \text{ mol}_{O_2}/\text{mol}_{Glicerol}$, con la inclusión de Hidrotalcitas como adsorbente de CO_2 . El valor del rendimiento de Hidrógeno en el equilibrio, para estas condiciones, es de $7,0 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{Glicerol}$.

Es importante notar que el detrimento del rendimiento de Hidrógeno provocado por un ascenso en la proporción oxígeno / glicerol podría ser evitado por la adición de Hidrotalcitas, para temperaturas entre 375°C y 450°C .

En cuanto al conjunto de cambios que ocurren al interior de un sistema de Reformado de alcoholes, éstos pueden dar origen a un conjunto de mecanismos de reacción. Estos mecanismos pueden ser buscados mediante una estrategia ordenada empleando la Teoría de Grafos-P, que sustituye la construcción de mecanismos a mano, para centrar los esfuerzos de los grupos expertos en catálisis en la discriminación de los posibles mecanismos. Una ejecución ordenada y combinatorialmente completa de la búsqueda de posibles mecanismos de reacción, a partir de un conjunto de especies y reacciones, presenta ventajas ligadas con la velocidad de la propuesta de mecanismos y la creación de diferentes mecanismos opcionales, que constituyen un *mapa* para ganar complejidad en etapas posteriores, con la inclusión de nuevos intermediarios y reacciones elementales.

Para el caso del Reformado de Etanol, se obtienen 9 posibles mecanismos, a partir de 16 reacciones y, aproximadamente, 43 millones de mecanismos opcionales combinatorialmente. Estos 9 mecanismos han sido filtrados de un conjunto mayor de mecanismos estequiométricamente válidos, imponiendo la existencia de etileno y acetaldehído, que han sido señalados como intermediarios preferentes del sistema de Reformado de Etanol.

Dicho grupo de mecanismos sugiere que es más probable la producción de coque a partir de etileno que la producción del mismo enlazada con metano u óxidos de carbono. Los mecanismos encontrados dan cuenta, además, de la insignificancia de acetona y ácido acético como intermediarios del Reformado de Etanol con Vapor, cuando etileno y acetaldehído son componentes obligados.

Similar avance se ha obtenido en la construcción de mecanismos para el Reformado de Glicerol con Vapor, reduciendo 43 millones de combinaciones a 12 mecanismos, a partir de 16 reacciones. Estos mecanismos, de modo análogo al anterior caso, han sido filtrados desde un conjunto mayor, imponiendo la existencia de etileno, acetaldehído y ácido acético. Este grupo de mecanismos considera, preferentemente, al Ácido Propiónico como primer producto de la descomposición de Glicerol, dejando en segundo lugar las reacciones de descomposición directa e Hidrógeno, Óxidos de Carbono o Formaldehído. Adicionalmente, los resultados obtenidos sugieren una importancia menor del Etanol como intermediario del Reformado de Glicerol con Vapor, cuando Acetaldehído, Etileno y Ácido Acético son intermediarios del sistema. Se percibe, también, que la participación de Etileno y Acetaldehído en estos mecanismos está, en la mayoría de los casos, relacionada con la interacción de Agua, Hidrógeno y Óxidos de Carbono, y no como productos de la descomposición directa de Glicerol.

A partir de uno de los mecanismos obtenidos para el Reformado de Etanol, se construye una ley cinética y se ajustan sus parámetros, a través de la solución de un modelo y su comparación con resultados experimentales. Tal modelo, de momento, incluye un balance de masa afectado por la cinética de la reacción, y la variación de presión provocada por el grado de avance de la reacción y la pérdida de carga en el lecho.

La sintonización de parámetros cinéticos ha sido llevada a cabo con éxito, más se recuerda que el solo ajuste de leyes cinéticas no permite zanjar la veracidad de un mecanismo de reacciones. En este sentido, este trabajo ha sido presentado como una guía para enfrentar este tipo de problemas, pues posteriores análisis debiesen considerar la inclusión de una mayor cantidad de intermediarios, conforme la evidencia científica reporte su presencia. Se recuerda, además, que la veracidad de un mecanismo quedará demostrada con la exhibición de relaciones de causalidad entre componentes de un sistema de reacciones.

Lejos de acabar, este trabajo ha abierto una discusión respecto al modo en que se proponen mecanismos de reacción para el Reformado de Alcoholes.

Referencias

- [1] ENERDATA. Global Energy Statistical Yearbook 2011. yearbook.enerdata.net/, 2011.
- [2] SRINIVASAN, S. Fuel Cells from Fundamentals to Applications. Springer, 2006.
- [3] MARBÁN, G., VALDÉS-SOLÍS, T. Towards the hydrogen economy? International Journal of Hydrogen Energy, 32(12): 1625–1637, ago. 2007.
- [4] MARBÁN, G., VALDÉS-SOLÍS, T. Corrigendum to "Towards the hydrogen economy"[Int. J. Hyd. Energy 32(12) (2007) 1625-1637]. International Journal of Hydrogen Energy, 33(2): 927–927, ene. 2008.
- [5] ÖRÜCÜ, E., KARAKAYA, M., AVCI, A.K., ÖNSAN, Z.I. Investigation of ethanol conversion for hydrogen fuel cells using computer simulations. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 80(10): 1103–1110, 2005.
- [6] DEPARTMENT OF ENERGY, U. Increase your H2IQ. www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/education/h2iq.html, 2011.
- [7] DÍAZ ALVARADO, F. Gasificación de carbón en Chile, para obtención de Hidrógeno y Electricidad en Planta de Ciclo Combinado. Tesis de Magister, Universidad de Chile, dic. 2007.
- [8] RAMSDEN, T., STEWARD, D., ZUBOY, J. Analyzing the Levelized Cost of Centralized and Distributed Hydrogen Production Using the H2A Production Model, Version 2. Inf. téc., National Renewable Energy Laboratory, USA, 2009.
- [9] VAIDYA, P.D., RODRIGUES, A.E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. Chemical Engineering Journal, 117(1): 39–49, mar. 2006.
- [10] HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N., ADHIKARI, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. Energy & Fuels, 19(5): 2098–2106, 2005.
- [11] ÖNSAN, Z.I. Catalytic Processes for Clean Hydrogen Production from Hydrocarbons. Turkish Journal of Chemistry, 31: 531–550, 2007.
- [12] NI, M., LEUNG, D.Y., LEUNG, M.K. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 32(15): 3238–3247, oct. 2007.

- [13] TRIMM, D.L., ÖNSAN, Z.I. Onboard Fuel Conversion for Hydrogen-Fuel-Cell-Driven Vehicles. Catalysis Reviews, 43(1): 31–84, 2001.
- [14] FATSIKOSTAS, A., KONNDARIDES, D., VERYKIOS, X. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. Catalysis Today, 75(1-4): 145–155, jul. 2002.
- [15] DELUGA, G.A., SALGE, J.R., SCHMIDT, L.D., VERYKIOS, X.E. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. Science, 303(5660): 993–997, 2004.
- [16] FARRELL, A.E., PLEVIN, R.J., TURNER, B.T., JONES, A.D., O’HARE, M., KAMMEN, D.M. Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals. Science, 311(5760): 506–508, 2006.
- [17] LIU, S., ZHANG, K., FANG, L., LI, Y. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol. Energy & Fuels, 22(2): 1365–1370, 2008.
- [18] CAVALLARO, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. Energy & Fuels, 14(6): 1195–1199, 2000.
- [19] GOLDEMBERG, J. The Brazilian biofuels industry. Biotechnology for Biofuels, 1: 1–7, 2008. 10.1186/1754-6834-1-6.
- [20] SCHARMER, K., VERMEERSCH, G., ANDRONICO, G. Engine fuel from rapeseed. Inf. téc., 2006.
- [21] RABENSTEIN, G., HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. Journal of Power Sources, 185(2): 1293–1304, dic. 2008.
- [22] ROSSI, C., ALONSO, C., ANTUNES, O., GUIRARDELLO, R., CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 34(1): 323–332, ene. 2009.
- [23] CUNHA, A.F., WU, Y.J., DÍAZ ALVARADO, F.A., SANTOS, J.C., VAIDYA, P.D., RODRIGUES, A.E. Steam reforming of ethanol on a Ni/Al₂O₃ catalyst coupled with a hydrotalcite-like sorbent in a multilayer pattern for co₂ uptake. The Canadian Journal of Chemical Engineering, In press, 2012.
- [24] NAVARRO, R., ÁLVAREZ GALVÁN, M., SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C., ROSA, F., FIERRO, J. Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. Applied Catalysis B: Environmental, 55(4): 229–241, feb. 2005.
- [25] NIST. NIST Chemistry WebBook. webbook.nist.gov/, 2005. [16 de febrero de 2011].
- [26] VAIDYA, P.D., RODRIGUES, A.E. Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review. Chemical Engineering & Technology, 32(10): 1463–1469, 2009.
- [27] JOENSEN, F., ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. Journal of Power Sources, 105(2): 195–201, mar. 2002.
- [28] ADHIKARI, S., FERNANDO, S., GWALTNEY, S.R., FILIP TO, S., MARK BRICKA, R., STEELE, P.H., HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam

- reforming of glycerol. International Journal of Hydrogen Energy, 32(14): 2875–2880, sep. 2007.
- [29] WANG, X., LI, M., WANG, M., WANG, H., LI, S., WANG, S., MA, X. Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. Fuel, 88(11): 2148–2153, nov. 2009.
- [30] DIEUZEIDE, M.L., AMADEO, N. Thermodynamic Analysis of Glycerol Steam Reforming. Chem. Eng. Technol., 33(1): 89–96, 2010.
- [31] KALE, G.R., KULKARNI, B.D. Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. Fuel Processing Technology, 91(5): 520–530, mayo 2010.
- [32] DE LIMA, S.M., DA CRUZ, I.O., JACOBS, G., DAVIS, B.H., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. Journal of Catalysis, 257(2): 356–368, jul. 2008.
- [33] LIBERATORI, J., RIBEIRO, R., ZANCHET, D., NORONHA, F., BUENO, J. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. Applied Catalysis A: General, 327(2): 197–204, ago. 2007.
- [34] PEREIRA, E.B., HOMS, N., MARTI, S., FIERRO, J., RAMIREZ DE LA PISCINA, P. Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes. Journal of Catalysis, 257(1): 206–214, jul. 2008.
- [35] HERZBERG, G. Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA, 1950, –xiii + 658 págs.
- [36] FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., DONATO, S., BONURA, G., CAVALLARO, S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 31(15): 2193–2199, dic. 2006.
- [37] CAVALLARO, S., CHIODO, V., FRENI, S., MONDELLO, N., FRUSTERI, F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. Applied Catalysis A: General, 249(1): 119–128, ago. 2003.
- [38] COMAS, J., MARIÑO, F., LABORDE, M., AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal, 98(1-2): 61–68, mar. 2004.
- [39] BENITO, M., SANZ, J., ISABEL, R., PADILLA, R., ARJONA, R., DAZA, L. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. Journal of Power Sources, 151: 11–17, 2005.
- [40] SOYAL-BALTACIOGLU, F., AKSOYLU, A.E., ÖNSAN, Z.I. Steam reforming of ethanol over Pt-Ni Catalysts. Catalysis Today, 138(3-4): 183–186, nov. 2008.
- [41] CAI, W., WANG, F., VAN VEEN, A., PROVENDIER, H., MIRODATOS, C., SHEN, W. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst. Catalysis Today, 138(3-4): 152–156, nov. 2008.
- [42] SUN, J., QIU, X.P., WU, F., ZHU, W.T. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. International Journal of Hydrogen Energy, 30(4): 437–445, mar. 2005.

- [43] WANG, W., WANG, Y. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol for hydrogen generation. International Journal of Energy Research, 32(15): 1432–1443, 2008.
- [44] WANG, W., WANG, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. International Journal of Hydrogen Energy, 33(19): 5035–5044, oct. 2008.
- [45] LUO, N., ZHAO, X., CAO, F., XIAO, T., FANG, D. Thermodynamic Study on Hydrogen Generation from Different Glycerol Reforming Processes. Energy & Fuels, 21(6): 3505–3512, nov. 2007.
- [46] AUTHAYANUN, S., ARPORNWICHANOP, A., PAENGJUNTUEK, W., ASSABUMRUNGRAT, S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy, 35(13): 6617–6623, jul. 2010.
- [47] WANG, X., WANG, N., LI, M., LI, S., WANG, S., MA, X. Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: A thermodynamic investigation. International Journal of Hydrogen Energy, 35(19): 10252–10256, oct. 2010.
- [48] LI, Y., WANG, W., CHEN, B., CAO, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via glycerol steam reforming with CO₂ adsorption. International Journal of Hydrogen Energy, 35(15): 7768–7777, ago. 2010.
- [49] WANG, H., LIU, Y., WANG, L., QIN, Y. Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. Chemical Engineering Journal, 145(1): 25–31, dic. 2008.
- [50] SONG, H., OZKAN, U.S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. Journal of Catalysis, 261(1): 66–74, ene. 2009.
- [51] OSSWALD, S., HAVEL, M., GOGOTSI, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 38(6): 728–736, 2007.
- [52] VIRGINIE, M., ARAQUE, M., ROGER, A.C., VARGAS, J.C., KIENNEMANN, A. Comparative study of H₂ production by ethanol steam reforming on Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.5}O_{8- δ} and Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O_{8- δ} : Evidence of the Rh role on the deactivation process. Catalysis Today, 138(1-2): 21–27, oct. 2008.
- [53] BARTHOLOMEW, C.H. Carbon deposition in steam reforming and methanation. Catalysis Reviews, Science and Engineering, 24: 67–112, 1982.
- [54] BARTHOLOMEW, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General, 212(1-2): 17–60, abr. 2001.
- [55] GINSBURG, J.M., PIÑA, J., EL SOLH, T., DE LASA, H.I. Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(14): 4846–4854, 2005.
- [56] CHERIC.
Korea Thermophysical Properties Data Bank. www.thermo.org/research/kdb/, 2009. [16 de febrero de 2011].

- [57] CHASE, M. NIST-JANAF thermochemical tables. American Chemical Society, New York, 1998.
- [58] LIMA DA SILVA, A., MÜLLER, I.L. Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol): Thermodynamic modelling. International Journal of Hydrogen Energy, 36(3): 2057–2075, feb. 2011.
- [59] YONG, Z., MATA, RODRIGUES, A.E. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTLcs) at High Temperatures. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40(1): 204–209, ene. 2001.
- [60] FICICILAR, B., DOGU, T. Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash. Catalysis Today, 115(1-4): 274–278, jun. 2006.
- [61] ROSSI, C., CARDOZO-FILHO, L., GUIRARDELLO, R. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. Fluid Phase Equilibria, 278(1-2): 117–128, abr. 2009.
- [62] VANNESS, H.C., ABBOTT, M.M. Perry's Chemical Engineers' Handbook, cap. Thermodynamics, págs. 4.1–4.36. 7th ed^{ón}. McGraw-Hill Companies, Inc., 1999.
- [63] SMITH, J.M., VANNESS, H.C., ABBOTT, M.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 7th ed^{ón}. McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1999.
- [64] LILEY, P.E., THOMSON, G.H., FRIEND, D.G., DAUBERT, T.E., BUCK, E. Perry's Chemical Engineers' Handbook, cap. Physical and Chemical Data, págs. 2.1–2.374. 7th ed^{ón}. McGraw-Hill Companies, Inc., 1999.
- [65] GOZZI, D., IERVOLINO, M., LATINI, A. The Thermodynamics of the Transformation of Graphite to Multiwalled Carbon Nanotubes. Journal of the American Chemical Society, 129(33): 10269–10275, 2007.
- [66] OUTOKUMPU, R.O. HSC Chemistry 5.1. software, Finland, 2002.
- [67] KARAPET'YANTS, M., KARAPET'YANTS, M. Thermodynamic constants of inorganic and organic compounds. Ann Arbor-Humphrey, London, 1970.
- [68] GAUR, U., WUNDERLICH, B. Thermodynamic properties of linear macromolecules, part II. Polyethylene. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 10(4): 1051, 1981.
- [69] WUNDERLICH, B., BAUR, H. Heat capacities of linear high polymers. En: Heat Capacities of Linear High Polymers, Advances in Polymer Science, tomo 7, págs. 151–368. Springer Berlin / Heidelberg, 1970. 10.1007/BFb0051029.
- [70] KURAMOTO, K., FUJIMOTO, S., MORITA, A., SHIBANO, S., SUZUKI, Y., HATANO, H., SHI-YING, L., HARADA, M., TAKARADA, T. Repetitive Carbonation-Calcination Reactions of Ca-Based Sorbents for Efficient CO₂ Sorption at Elevated Temperatures and Pressures. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(5): 975–981, 2003.
- [71] LU, H., REDDY, E.P., SMIRNIOTIS, P.G. Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(11): 3944–3949, 2006.

- [72] MOREIRA, R.F.P.M., SOARES, J.L., CASARIN, G.L., RODRIGUES, A.E. Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-like Compounds in a Fixed Bed. Separation Science and Technology, 41(2): 341–357, 2006.
- [73] DORIGO, M., DI CARO, G., GAMBARDELLA, L.M. Ant Algorithms for Discrete Optimization. Artificial Life, 5(2): 137–172, 1999.
- [74] MULLEN, R., MONEKOSSO, D., BARMAN, S., REMAGNINO, P. A review of ant algorithms. Expert Systems with Applications, 36(6): 9608–9617, ago. 2009.
- [75] EATON, J.W. GNU Octave, version 3.2.4, 2009. University of Wisconsin. Department of Chemical Engineering.
- [76] LUCAS ROSADO, P.L., ÁLVAREZ AYLLÓN, A., SALDAÑA, D., VEGA, W., RAYGOZA GARAY, J.A., NOFFKE, P., CROZIER, R. GNU QtOctave, version 0.9.2, 2010.
- [77] DÍAZ ALVARADO, F., GRACIA, F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. Chemical Engineering Journal, 165(2): 649–657, dic. 2010.
- [78] WU, Y.J., DÍAZ ALVARADO, F., SANTOS, J.C., GRACIA, F., CUNHA, A.F., RODRIGUES, A.E. Sorption-Enhanced Steam Reforming of Ethanol: Thermodynamic Comparison of CO₂ Sorbents. Chemical Engineering & Technology, 35(5): 847–858, 2012.
- [79] SRISIRIWAT, N., THERDTHIANWONG, S., THERDTHIANWONG, A. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts promoted by CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂. International Journal of Hydrogen Energy, 34(5): 2224–2234, mar. 2009.
- [80] KUZNETSOV, V.L., USOLTSEVA, A., CHUVILIN, A.L., OBRAZTSOVA, E.D., BONARD, J.M. Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes. Phys. Rev. B, 64(23): –235401, 2001.
- [81] KUZNETSOV, V.L. Nanoengineered Nanofibrous Materials, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, tomo 169. Kluwer Academic Book Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2004, 19–34 págs.
- [82] DÍAZ ALVARADO, F., GRACIA, F. Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption. International Journal of Hydrogen Energy, In press(0): –, 2012.
- [83] FOGLER, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 4 ed^{ón}. Prentice Hall Professional Technical Reference, Pearson Education, Inc., 2006.
- [84] FRIEDLER, F., TARJÁN, K., HUANG, Y., FAN, L. Graph-theoretic approach to process synthesis: axioms and theorems. Chemical Engineering Science, 47(8): 1973–1988, jun. 1992.
- [85] MAH, R.S. Application of graph theory to process design and analysis. Computers & Chemical Engineering, 7(4): 239–257, 1983.

- [86] FAN, L., BERTÓK, B., FRIEDLER, F. A graph-theoretic method to identify candidate mechanisms for deriving the rate law of a catalytic reaction. Computers & Chemistry, 26(3): 265–292, feb. 2002.
- [87] FRIEDLER, F., TARJAN, K., HUANG, Y., FAN, L. Graph-theoretic approach to process synthesis: Polynomial algorithm for maximal structure generation. Computers & Chemical Engineering, 17(9): 929–942, sep. 1993.
- [88] ADHIKARI, S., FERNANDO, S.D., HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. Energy Conversion and Management, 50(10): 2600–2604, 2009.
- [89] BARBELLI, M.L., BUFFONI, I.N., POMPEO, F., SANTORI, G.F., NICHIO, N.N. Hydrogen from Glycerol Reforming. En: World Congress & Exhibition ENGINEERING. Buenos Aires, Argentina, October 2010.
- [90] GUTIERREZ, A., KARINEN, R., AIRAKSINEN, S., KAILA, R., KRAUSE, A. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 36(15): 8967–8977, jul. 2011.
- [91] SABAJ ABUMOHOR, I. Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de Cobalto en la reacción de Reformado de Etanol con Vapor. Tesis de Magister, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, 2010.
- [92] LUYBEN, W.L. Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers. McGraw-Hill Companies, Inc., 1996, – págs.
- [93] STEPHANOPOULOS, G. Chemical Process Control. An introduction to Theory and Practice. Prentice Hall, 1984, – págs.
- [94] DOU, B., DUPONT, V., WILLIAMS, P.T. Computational Fluid Dynamics Simulation of Gas-Solid Flow during Steam Reforming of Glycerol in a Fluidized Bed Reactor. Energy & Fuels, 22(6): 4102–4108, 2008.
- [95] KARAKAYA, M., AVCI, A.K., AKSOYLU, A.E., ÖNSAN, Z.I. Steady-state and dynamic modeling of indirect partial oxidation of methane in a wall-coated microchannel. Catalysis Today, 139(4): 312–321, ene. 2009.
- [96] KARIM, A., BRAVO, J., GORM, D., CONANT, T., DATYE, A. Comparison of wall-coated and packed-bed reactors for steam reforming of methanol. Catalysis Today, 110(1-2): 86–91, dic. 2005.
- [97] SUH, J.S., LEE, M.T., GREIF, R., GRIGOROPOULOS, C.P. Transport phenomena in a steam-methanol reforming microreactor with internal heating. International Journal of Hydrogen Energy, 34(1): 314–322, ene. 2009.
- [98] ABOUDHEIR, A., AKANDE, A., IDEM, R., DALAI, A. Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst. International Journal of Hydrogen Energy, 31(6): 752–761, mayo 2006.

- [99] ADHIKARI, S., FERNANDO, S.D., HARYANTO, A. Kinetics and Reactor Modeling of Hydrogen Production from Glycerol via Steam Reforming Process over Ni/CeO₂ Catalysts. Chemical Engineering & Technology, 32(4): 541–547, 2009.
- [100] PERRY, W.L., DATYE, A.K., PRINJA, A.K., BROWN, L.F., KATZ, J.D. Microwave heating of endothermic catalytic reactions: Reforming of methanol. AIChE Journal, 48(4): 820–831, 2002.
- [101] BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E. Fenómenos de Transporte. Reverté, 1992, – págs.
- [102] KOMERATH, N.M., SANKAR, L. Derivation of the Navier-Stokes Equations and Solutions. Inf. téc., 2000.
- [103] LICHT, W., STECHERT, D.G. The Variation of the Viscosity of Gases and Vapors with Temperature. The Journal of Physical Chemistry, 48(1): 23–47, 1944.
- [104] BROMLEY, L.A., WILKE, C.R. Viscosity Behavior of Gases. Industrial & Engineering Chemistry, 43(7): 1641–1648, 1951.
- [105] LANGHAAR, H.L. Dimensional Analysis and Theory of Models. Robert E. Krieger Publishing Company Inc., New York, 1951, – págs.
- [106] SONG, H., ZHANG, L., WATSON, R.B., BRADEN, D., OZKAN, U.S. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. Catalysis Today, 129(3-4): 346–354, dic. 2007.
- [107] ERDÖHELYI, A., RASKÓ, J., KECSKÉS, T., TÓTH, M., DÖMÖK, M., BAÁN, K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. Catalysis Today, 116(3): 367–376, ago. 2006.
- [108] ROH, H.S., PLATON, A., WANG, Y., KING, D.L. Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts. Catalysis Letters, 110(1/2): 1–6, ago. 2006.
- [109] VAIDYA, P., RODRIGUES, A. Kinetics of Steam Reforming of Ethanol over a Ru/Al₂O₃ Catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(19): 6614–6618, 2006.
- [110] AGUAYO, A., GAYUBO, A., ATUTXA, A., OLAZAR, M., BILBAO, J. Catalyst Deactivation by Coke in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons. Kinetic Modeling and Acidity Deterioration of the Catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(17): 4216–4224, 2002.
- [111] FRENI, S., CAVALLARO, S., MONDELLO, N., SPADARO, L., FRUSTERI, F. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. Catalysis Communications, 4(6): 259–268, jun. 2003.
- [112] HUNG, C.C., CHEN, S.L., LIAO, Y.K., CHEN, C.H., WANG, J.H. Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production on M/Al₂O₃. International Journal of Hydrogen Energy, 37(6): 4955–4966, mar. 2012.

- [113] BSHISH, A., YAAKOB, Z., NARAYANAN, B., RAMAKRISHNAN, R., EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. Chemical Papers, 65(3): 251–266, jun. 2011.
- [114] AKDIM, O., CAI, W., FIERRO, V., PROVENDIER, H., VAN VEEN, A., SHEN, W., MIRODATOS, C. Oxidative Steam Reforming of Ethanol over Ni–Cu/SiO₂, Rh/Al₂O₃ and Ir/CeO₂: Effect of Metal and Support on Reaction Mechanism. Topics in Catalysis, 51(1): 22–38, dic. 2008.
- [115] FIERRO, V., KLOUZ, V., AKDIM, O., MIRODATOS, C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. Catalysis Today, 75(1–4): 141–144, jul. 2002.
- [116] FIERRO, V., AKDIM, O., MIRODATOS, C. On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts. Green Chem., 5(1): 20–24, 2003.
- [117] FIERRO, V., AKDIM, O., PROVENDIER, H., MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. Journal of Power Sources, 145(2): 659–666, ago. 2005.
- [118] KLOUZ, V., FIERRO, V., DENTON, P., KATZ, H., LISSE, J., BOUVOT-MAUDUIT, S., MIRODATOS, C. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation. Journal of Power Sources, 105(1): 26–34, mar. 2002.
- [119] SUTTON, D., KELLEHER, B., ROSS, J.R.H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Processing Technology, 73(3): 155–173, 2001.
- [120] ADHIKARI, S., FERNANDO, S., HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. Catalysis Today, 129(3-4): 355–364, dic. 2007.
- [121] SLINN, M., KENDALL, K., MALLON, C., ANDREWS, J. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. Bioresource Technology, 99(13): 5851–5858, oct. 2008.
- [122] ADHIKARI, S., FERNANDO, S.D., TO, S.D.F., BRICKA, R.M., STEELE, P.H., HARYANTO, A. Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts. Energy & Fuels, 22(2): 1220–1226, mar. 2008.
- [123] ADHIKARI, S., FERNANDO, S.D., HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. Renewable Energy, 33(5): 1097–1100, mayo 2008.
- [124] ADHIKARI, S., FERNANDO, S., HARYANTO, A. A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin. Energy & Fuels, 21(4): 2306–2310, jul. 2007.
- [125] ZHANG, B., TANG, X., LI, Y., XU, Y., SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 32(13): 2367–2373, oct. 2007.
- [126] IRIONDO, A., BARRIO, V., CAMBRA, J., ARIAS, P., GÜEMEZ, M., NAVARRO, R., SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M., FIERRO, J. Hydrogen Production from Glycerol Over Nickel Catalysts Supported on Al₂O₃ Modified by Mg, Zr, Ce or La. Topics in Catalysis, 49(1): 46–58, jul. 2008.

- [127] ROSS, J.R.H., STEEL, M.C.F., ZEINI-ISFAHANI, A. Evidence for the participation of surface nickel aluminate sites in the steam reforming of methane over nickel/alumina catalysts. Journal of Catalysis, 52(2): 280–290, abr. 1978.
- [128] LEHNERT, K., CLAUS, P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. Catalysis Communications, 9(15): 2543–2546, oct. 2008.
- [129] LUO, N., FU, X., CAO, F., XIAO, T., EDWARDS, P.P. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst - Effect of catalyst composition and reaction conditions. Fuel, 87(17-18): 3483–3489, dic. 2008.
- [130] SHABAKER, J.W., HUBER, G.W., DUMESIC, J.A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. Journal of Catalysis, 222(1): 180–191, feb. 2004.
- [131] SHABAKER, J., HUBER, G., DAVDA, R., CORTRIGHT, R., DUMESIC, J. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. Catalysis Letters, 88(1): 1–8, mayo 2003.
- [132] DASKALAKI, V.M., KONNDARIDES, D.I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. Catalysis Today, 144(1-2): 75–80, jun. 2009.
- [133] SIMONETTI, D., KUNKES, E., DUMESIC, J. Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts. Journal of Catalysis, 247(2): 298–306, abr. 2007.
- [134] DAVDA, R.R., SHABAKER, J.W., HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 43(1): 13–26, jun. 2003.
- [135] NIMLOS, M.R., BLANKSBY, S.J., QIAN, X., HIMMEL, M.E., JOHNSON, D.K. Mechanisms of Glycerol Dehydration. The Journal of Physical Chemistry A, 110(18): 6145–6156, mayo 2006.
- [136] CHIU, C.W., DASARI, M.A., SUPPES, G.J., SUTTERLIN, W.R. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. AIChE Journal, 52(10): 3543–3548, 2006.
- [137] MAS, V., BERGAMINI, M., BARONETTI, G., AMADEO, N., LABORDE, M. A Kinetic Study of Ethanol Steam Reforming Using a Nickel Based Catalyst. Topics in Catalysis, 51(1): 39–48, dic. 2008.
- [138] LIVNY, M., SOLOMON, M., CONDOR-TEAM. Condor High Throughput Computing, 2012. University of Wisconsin-Madison. Department of Computer Sciences.

Anexos

Anexo A

Rutinas computacionales para Análisis Termodinámico

A.1. Gsystem.m

```
1 %Glycerol Steam Reforming
2 %Este programa obtiene gráficos de distintos parámetros, en función de los
3   componentes iniciales (concentraciones molares y temperatura) y su
4   minimización de Energía Libre de Gibbs.
5 clear;
6 clc;
7 global P0 Inerte puntos0 puntos tiempo_espera_min tiempo_iter_min tapasdef
8   sorb_cap sorb_Type SorbtoEtOH cpSorb cpSorbCO2 H0Sorb H0SorbCO2 G0Sorb
9   G0SorbCO2 MW_sorb;
10 onlydata=1;%la version de datos evita arrojar graficos. Sirve para trabajar en
11   un cluster. 1, datos puros; 0, graficos y datos (siempre conviene guardar
12   los datos).
13 OE=[0;0.25;0.5;0.75];
14 Temps=[200;225;250;275;300;350;375;400;425;450;500;600;700;800;900;1000];
15 %[200;225;250;275;300;350;400;450;500;600;700;800;900;1000];
16 %Temperaturas a evaluar. [ C ].
17 SE=[0;0.5;1;1.5;2;2.5;3;3.5;4;6;8;10]; %[0;2;4;6;8;10];
18 fechainicio=date();
19 sorb_Type=2;%1=CaO; 2=hydrotalcite; 3=...
20 sup_MgO_as_CaO=1;%boolean para suponer que tenemos un G0 para Hydr..+CO2 como
21   la de Hydrotalcites + la diferencia de CaCO3 y CaO.
22 cpSorb=[1.721619260344e1,1.279014615905e-1,-1.797298405418e-4,1.154783346594e
23   -7,-2.730999119872e-11;
24   5.511012628872,1.624193309925e-1,-2.292872122303e-4,1.470326796782e
25   -7,-3.475234085756e-11];%primera fila , CaO, segunda, hydrotalcite
26 G0Sorb=[-604*1000;
27   -568.945*1000];%J/mol primera fila , CaO
28 H0Sorb=[-635*1000;
29   -601.241*1000];%primera fila , CaO
```

```

25 cpSorbCO2=[3.151163926865e1,2.161266410712e-1,-1.481927582729e
    -4,6.054683441692e-9,1.542668498796e-11;
    1.106399329786e1,3.077332695573e-1,-3.708863474850e-4,2.651214437646e
    -7,-8.125324256662e-11];%primera fila , CaO
27 G0SorbCO2=[-1129*1000;
    -1028.124*1000];%primera fila , CaO
29 G0SorbCO2(2)=G0SorbCO2(2)*(1-sup_MgO_as_CaO)+(G0Sorb(2)+(G0SorbCO2(1)-G0Sorb
    (1)))*sup_MgO_as_CaO;
H0SorbCO2=[-1207*1000;
31 -1111.689*1000];%primera fila , CaO

33 MgO_to_Al2O3=1;%wt/wt. Parametro para hydrotalcites.
x_hydrotalcites=MgO_to_Al2O3*102/(2*40.3);%par metro estequiometrico para
    hydrotalcites.
35 MW_sorb=[56;
    2*x_hydrotalcites*24.3+2*27+12+(4*x_hydrotalcites+11)*16+(4*x_hydrotalcites
    +12)];%g/mol
37 %primera fila , CaO

39 Presiones=[1];%[1;5;10]
%bar
41 Inertes=0;%[1.62;6.51]
%molal proportion=moles N2 / moles EtOH entrada.
43 Sorbents_molar_prop=0;
%[0;3.1] for CaO;
45 %[0;6.5] for hydrotalcites;
%molal proportion=moles Sorbent / moles EtOH entrada.
47
puntos0=length(OE)*length(Temps)*length(SE)*length(Presiones)*length(Inertes)*
    length(Sorbents_molar_prop);
49 puntos=puntos0;
tiempo_iter_min=0;
51 tiempo_espera_min=0;

53 for indexP=1:length(Presiones)
    for indexInert=1:length(Inertes)
55     for indexSorb=1:length(Sorbents_molar_prop)
SorbtoEtOH=Sorbents_molar_prop(indexSorb)*MW_sorb(sorb_Type)/1000;%Adsorbente
    cargado/EtOH. [Kg_sorb / mol EtOH charged]
57 Inerte=Inertes(indexInert);%Proporcion Inerte / EtOH.
Presion=Presiones(indexP);%[bar]
59
P0=Presion*1e5;%[Pa]. Los calculos internos estan en Pascales.
61
tapasdef=zeros(36,1);%definir si cada compuesto se puede producir o no. 1,
    si; 0, no.
63 tapasdef(1)=1;%n(1) molaridad de Glycerol.
tapasdef(2)=1;%n(2) molaridad de O2
65 tapasdef(3)=1;%n(3) molaridad de H2O
tapasdef(4)=1;%n(4) molaridad de CO2
67 tapasdef(5)=1;%n(5) molaridad de H2
tapasdef(6)=1;%n(6) molaridad de CO
69 tapasdef(7)=1;%n(7) molaridad de Metano=CH4
tapasdef(8)=1;%n(8) molaridad de Etano=C2H6
71 tapasdef(9)=1;%n(9) molaridad de Etileno=C2H4
tapasdef(10)=1;%n(10) molaridad de Acetileno=C2H2

```

```

73 tapasdef(11)=1;%n(11) molaridad de Acetaldehido=C2H4O
tapasdef(12)=1;%n(12) molaridad de cido ac tico =CH3COOH=C2H4O2
75 tapasdef(13)=1;%n(13) molaridad de Acetona=C3H6O
tapasdef(14)=1;%n(14) molaridad de Etil acetato=C4H8O2
77 tapasdef(15)=1;%n(15) molaridad de Dietil ter =C4H10O
tapasdef(16)=1;%n(16) molaridad de Etil n Glicol=C2H4(OH)2=C2H6O2
79 tapasdef(17)=1;%n(17) molaridad de n-propanol=C3H8O
tapasdef(18)=1;%n(18) molaridad de iso-propanol=C3H8O
81 tapasdef(19)=1;%n(19) molaridad de n-butanol=C4H10O
tapasdef(20)=1;%n(20) molaridad de iso-Propil-metil- ter =C4H10O
83 tapasdef(21)=1;%n(21) molaridad de Dep sitos carbon seos. Grafito.
tapasdef(22)=1;%n(22) molaridad de Dep sitos carbon seos. MWCNT.
85 tapasdef(23)=1;%n(23) molaridad de Dep sitos carbon seos. Amorfo.
tapasdef(24)=1;%n(24) molaridad de Dep sitos carbon ceos. Amorfo,
polyethylene. npolymer*(C2H4).
87 tapasdef(25)=(SorbtoEtOH>0);%n(25) molaridad de (adsorbente) (solido)
tapasdef(26)=(SorbtoEtOH>0);%n(26) molaridad de (solido, formado de
adsorbente+CO2)
89 tapasdef(27)=0;%n(27) molaridad de N2 (Inerte). Tapa SIEMPRE EN 0.
tapasdef(28)=1;%C3H8 PROPANE
91 tapasdef(29)=1;%C3H6 PROPYLENE
tapasdef(30)=1;%C3H4 PROPADIENE
93 tapasdef(31)=1;%C3H6O ALLYL ALCOHOL
tapasdef(32)=1;%C3H6O2 PROPIONIC ACID
95 tapasdef(33)=1;%C3H4O2 ACRYLIC ACID
tapasdef(34)=1;%C3H8O METHYL ETHYL ETHER
97 tapasdef(35)=1;%C3H6O N-PROPIONALDEHYDE
tapasdef(36)=1;%C3H4O ACROLEIN
99
101 %Registro.
%registro=zeros(puntos0,4);%En cada fila guardar , en las columnas: puntos,
tiempo_iter_min , tiempo_espera_min , Gminimo.
103
strPress=num2str(Presion);
105 if Presion<10
strPress=["0",strPress];
107 endif
109 strInrt=num2str(Inerte);
if Inerte<10
111 strInrt=["0",strInrt];
endif
113
strSorbte=num2str(SorbtoEtOH);
115 if SorbtoEtOH<10
strSorbte=["0",strSorbte];
117 endif
119
fecha_y_sorb=["Exp-","P",strPress," I-",strInrt," sorbType-",num2str(sorb_Type
)," sorbtoEtOH-",strSorbte," date-",fechainicio];
121 if (1-tapasdef(22)*tapasdef(23)*tapasdef(24))
fecha_y_sorb=[fecha_y_sorb," Just Graphite"];
123 endif
%gset output fecha;

```

```

125 actual=pwd();
nuevo=[ actual , "/" , fecha_y_sorb ]
127 [ status , msg , msgid]=mkdir( fecha_y_sorb );

129 for k=1:length(OE)
    Yh2=zeros( length(Temps) , length(SE)); %Matriz que guardar los valores de YH2
    .
131 YC=zeros( length(Temps) , length(SE)); %Matriz que guardar los valores de YC.
    YMWCNT=zeros( length(Temps) , length(SE)); %Matriz que guardar los valores de
    YMWCNT.
133 YAmorfo=zeros( length(Temps) , length(SE)); %Matriz que guardar los valores de
    YAmorfo.
    YEtileno=zeros( length(Temps) , length(SE)); %Matriz que guardar los valores
    de YEtileno.
135 YAcetaldehido=zeros( length(Temps) , length(SE)); %Matriz que guardar los
    valores de YAcetaldehido.
    YPolyEt=zeros( length(Temps) , length(SE));
137 YSorb=zeros( length(Temps) , length(SE));
    YSorbCO2=zeros( length(Temps) , length(SE));
139 OE1=OE(k);
    for i=1:length(Temps)
141 Temp1=Temps(i)+273.15; % [K]
        sorb_cap=sorption_capacity(Temp1); %adsorption capacity for the sorbent. [
            moles CO2 / kg_sorb] %primera fila , CaO Var a con la temperatura.
143 for j=1:length(SE)
            tempo=time();
145 puntos;
            SE1=SE(j);
147 netoh=1;
            no2=OE1*netoh;
149 nh2o=SE1*netoh;
            [n1 , G1]=GminAnt(netoh , no2 , nh2o , Temp1);

151
            Yh2(i , j)=n1(5)/(netoh); %moles de H2 salida / moles EtOH entrada.
153 YC(i , j)=n1(21)/(netoh); %moles de C en forma grafito salida / moles EtOH
            entrada.
            YMWCNT(i , j)=n1(22)/(netoh); %moles de C en forma MWCNT salida / moles
            EtOH entrada.
155 YAmorfo(i , j)=n1(23)/(netoh); %moles de C en forma Amorfo salida / moles
            EtOH entrada.
            YEtileno(i , j)=n1(9)/(netoh); %moles de C salida / moles EtOH entrada.
157 YAcetaldehido(i , j)=n1(11)/(netoh); %moles de C salida / moles EtOH
            entrada.
            YCO(i , j)=n1(6)/netoh; %moles CO salida / moles EtOH entrada.
159 YCO2(i , j)=n1(4)/netoh;
            YEtOH(i , j)=n1(1)/netoh;
161 YO2(i , j)=n1(2)/netoh;
            YH2O(i , j)=n1(3)/netoh;
163 YCH4(i , j)=n1(7)/netoh;
            YPolyEt(i , j)=n1(24)/netoh;
165 YSorb(i , j)=n1(25)/netoh;
            YSorbCO2(i , j)=n1(26)/netoh;
167 Y8(i , j)=n1(8)/netoh;
            Y9(i , j)=n1(9)/netoh;
169 Y10(i , j)=n1(10)/netoh;
            Y12(i , j)=n1(12)/netoh;

```



```

171     Y13(i ,j)=n1(13)/netoh;
172     Y14(i ,j)=n1(14)/netoh;
173     Y15(i ,j)=n1(15)/netoh;
174     Y16(i ,j)=n1(16)/netoh;
175     Y17(i ,j)=n1(17)/netoh;
176     Y18(i ,j)=n1(18)/netoh;
177     Y19(i ,j)=n1(19)/netoh;
178     Y20(i ,j)=n1(20)/netoh;
179     Y27(i ,j)=n1(27)/netoh;
180     Y28(i ,j)=n1(28)/netoh;
181     Y29(i ,j)=n1(29)/netoh;
182     Y30(i ,j)=n1(30)/netoh;
183     Y31(i ,j)=n1(31)/netoh;
184     Y32(i ,j)=n1(32)/netoh;
185     Y33(i ,j)=n1(33)/netoh;
186     Y34(i ,j)=n1(34)/netoh;
187     Y35(i ,j)=n1(35)/netoh;
188     Y36(i ,j)=n1(36)/netoh;
189
190     if puntos==puntos0%la primera vez.
191         puntos=puntos-1;
192         tiempo_iter_min=(time()-tempo)/60;
193         tiempo_espera_min=(puntos*tiempo_iter_min);
194     else
195         puntos=puntos-1;
196         tiempo_iter_min=(time()-tempo)/60;
197         tiempo_iter_min=((tiempo_espera_min*(puntos0-puntos-1)/(puntos+1)+
198             tiempo_iter_min))/(puntos0-puntos);%es un promedio que se
199             actualiza .
200         tiempo_espera_min=(puntos*tiempo_iter_min);%es un promedio que se
201             actualiza .
202     endif
203     %Guardar informac i n .
204     %registro(puntos+1,:)= [puntos+1,tiempo_iter_min , tiempo_espera_min ,G1]%Se
205         llena de abajo hacia arriba .
206
207     endfor
208 endfor
209 if onlydata==0
210     figure ();
211     mesh(SE, Temps , Yh2);
212     title ('Yield H_2');
213     xlabel ('S/E');
214     ylabel ('T [C]');
215     zlabel ('Y');
216     axis ([0,10,200,1000,0,6]);
217     figure ();
218     mesh(SE, Temps , YC);
219     view (-250,30);
220     title ('Yield C in Graphite');
221     xlabel ('S/E');
222     ylabel ('T [C]');
223     zlabel ('Y');
224     axis ([0,10,200,1000,0,1.4]);
225     figure ();
226     mesh(SE, Temps , YEtileno);
227     title ('Yield Ethylene');

```

```

223     xlabel('S/E');
224     ylabel('T [C]');
225     zlabel('Y');
226     figure();
227     mesh(SE, Temps, YAcetaldehido);
228     title('Yield Acetaldehyde');
229     xlabel('S/E');
230     ylabel('T [C]');
231     zlabel('Y');
232     figure();
233     mesh(SE, Temps, YMWCNT);
234     view(-260,30);
235     title('Yield C in MWCNT');
236     xlabel('S/E');
237     ylabel('T [C]');
238     zlabel('Y');
239     axis([0,10,200,1000,0,1.4]);
240     figure();
241     mesh(SE, Temps, YAmorfo);
242     view(-250,30);
243     title('Yield C in Amorphous');
244     xlabel('S/E');
245     ylabel('T [C]');
246     zlabel('Y');
247     endif
248     %Escritura de datos.
249
250     %Preparar strings.
251     strOE=num2str(OE1);
252     gsysYH2=["gsysYH2_",strOE,".mat"]; %Yield H2
253     gsysYGrph=["gsysYGrph_",strOE,".mat"]; %Yield Grafito
254     gsysYEtil=["gsysYEtil_",strOE,".mat"]; %Yield Etileno
255     gsysYAcet=["gsysYAcet_",strOE,".mat"]; %Yield Acetaldehido
256     gsysYMWCNT=["gsysYMWCNT_",strOE,".mat"]; %Yield MWCNT
257     gsysYAmorph=["gsysYAmorph_",strOE,".mat"]; %Yield Amorfo
258     gsysYCO=["gsysYCO_",strOE,".mat"];
259     gsysYCO2=["gsysYCO2_",strOE,".mat"];
260     gsysYEtOH=["gsysYEtOH_",strOE,".mat"];
261     gsysYO2=["gsysYO2_",strOE,".mat"];
262     gsysYH2O=["gsysYH2O_",strOE,".mat"];
263     gsysYCH4=["gsysYCH4_",strOE,".mat"];
264     gsysYPolyEt=["gsysYPolyEt_",strOE,".mat"];
265     gsysYSorb=["gsysYSorb_",strOE,".mat"];
266     gsysYSorbCO2=["gsysYSorbCO2_",strOE,".mat"];
267     gsysY8=["gsysY8_",strOE,".mat"];
268     gsysY9=["gsysY9_",strOE,".mat"];
269     gsysY10=["gsysY10_",strOE,".mat"];
270     gsysY12=["gsysY12_",strOE,".mat"];
271     gsysY13=["gsysY13_",strOE,".mat"];
272     gsysY14=["gsysY14_",strOE,".mat"];
273     gsysY15=["gsysY15_",strOE,".mat"];
274     gsysY16=["gsysY16_",strOE,".mat"];
275     gsysY17=["gsysY17_",strOE,".mat"];
276     gsysY18=["gsysY18_",strOE,".mat"];
277     gsysY19=["gsysY19_",strOE,".mat"];
278     gsysY20=["gsysY20_",strOE,".mat"];

```

```

279 gsysY27=["gsysY27_",strOE, ".mat"];
gsysY28=["gsysY28_",strOE, ".mat"];
281 gsysY29=["gsysY29_",strOE, ".mat"];
gsysY30=["gsysY30_",strOE, ".mat"];
283 gsysY31=["gsysY31_",strOE, ".mat"];
gsysY32=["gsysY32_",strOE, ".mat"];
285 gsysY33=["gsysY33_",strOE, ".mat"];
gsysY34=["gsysY34_",strOE, ".mat"];
287 gsysY35=["gsysY35_",strOE, ".mat"];
gsysY36=["gsysY36_",strOE, ".mat"];
289
cd (nuevo)
291 save ("–mat7–binary",gsysYH2,"Yh2");
save ("–mat7–binary",gsysYGrph,"YC");
293 save ("–mat7–binary",gsysYEtil,"YEtileno");
save ("–mat7–binary",gsysYAcet,"YAcetaldehido");
295 save ("–mat7–binary",gsysYMWCNT,"YMWCNT");
save ("–mat7–binary",gsysYAmorph,"YAmorfo");
297 save ("–mat7–binary",gsysYCO,"YCO");
save ("–mat7–binary",gsysYCO2,"YCO2");
299 save ("–mat7–binary",gsysYEtOH,"YEtOH");
save ("–mat7–binary",gsysYO2,"YO2");
301 save ("–mat7–binary",gsysYH2O,"YH2O");
save ("–mat7–binary",gsysYCH4,"YCH4");
303 save ("–mat7–binary",gsysYPolyEt,"YPolyEt");
save ("–mat7–binary",gsysYSorb,"YSorb");
305 save ("–mat7–binary",gsysYSorbCO2,"YSorbCO2");
save ("–mat7–binary",gsysY8,"Y8");
307 save ("–mat7–binary",gsysY9,"Y9");
save ("–mat7–binary",gsysY10,"Y10");
309 save ("–mat7–binary",gsysY12,"Y12");
save ("–mat7–binary",gsysY13,"Y13");
311 save ("–mat7–binary",gsysY14,"Y14");
save ("–mat7–binary",gsysY15,"Y15");
313 save ("–mat7–binary",gsysY16,"Y16");
save ("–mat7–binary",gsysY17,"Y17");
315 save ("–mat7–binary",gsysY18,"Y18");
save ("–mat7–binary",gsysY19,"Y19");
317 save ("–mat7–binary",gsysY20,"Y20");
save ("–mat7–binary",gsysY27,"Y27");
319 save ("–mat7–binary",gsysY28,"Y28");
save ("–mat7–binary",gsysY29,"Y29");
321 save ("–mat7–binary",gsysY30,"Y30");
save ("–mat7–binary",gsysY31,"Y31");
323 save ("–mat7–binary",gsysY32,"Y32");
save ("–mat7–binary",gsysY33,"Y33");
325 save ("–mat7–binary",gsysY34,"Y34");
save ("–mat7–binary",gsysY35,"Y35");
327 save ("–mat7–binary",gsysY36,"Y36");
329
cd (actual)
331
endfor
333 cd (nuevo)
save ("–mat7–binary","sorb_Type.mat","sorb_Type");

```

```

335 %save("-mat7-binary","sorb_cap.mat","sorb_cap");%varia con la temperatura
save("-mat7-binary","MW_sorb.mat","MW_sorb");
337 save("-mat7-binary","SorbtoEtOH.mat","SorbtoEtOH");
save("-mat7-binary","Inerte.mat","Inerte");
339 save("-mat7-binary","Presion.mat","Presion");%[ bar ].

341 save("-mat7-binary","gsysSE.mat","SE");
save("-mat7-binary","gsysTemps.mat","Temps");
343 save("-mat7-binary","gsysOE.mat","OE");
cd (actual)
345 %registro
endfor
347 endfor
endfor

```

./ThermoCode/GsystemUPorto_Mat7.m

A.2. GminAnt.m

```

function [nopt, Gopt]=GminAnt(n_etoH, n_o2, n_h2o, Tsystem);
2 global comentario capacidad sorb_cap Inerte natomos n0 Teval nespecies puntos0
   puntos tiempo_espera_min tiempo_iter_min tolcaixa1 FuncionG actmolares TGs
   metodo npolymer sorb_Type SorbtoEtOH cpSorb cpSorbCO2 H0Sorb H0SorbCO2
   G0Sorb G0SorbCO2 MW_sorb;
FuncionG=1;%1, GfunctionVirial (developed in Porto); 2, GfunctionHSC; 3,
   GfunctionRossi; 4, GfunctionTeor.
4 nespecies=36;
natomos=5;%C,H,O, Sorbent, Inerte(N).
6 npolymer=2e5;%largo de las cadenas polim ricas para dep sites polim ricos.
Teval=Tsystem;% Temperatura de evaluaci n [K]
8 %P0=101325;% Presi n inicial [Pa]=1[bar]
n0=zeros(nespecies,1);%todos cero. Abajo modificar los compuestos que tomen
   un valor distinto de cero en el inicio.
10 n0(1)=n_etoH;%n0(1) molaridad de EtOH
n0(2)=n_o2;%n0(2) molaridad de O2
12 n0(3)=n_h2o;%n0(3) molaridad de H2O
n0(25)=(1000/MW_sorb(sorb_Type))*SorbtoEtOH*n_etoH;%molaridad de adsorbente
   puro.(mol_sorb/kg_sorb)*(kg_sorb/mol_etoH)*(mol_etoH)
14 n0(27)=Inerte*n_etoH;

16 [actmolares, TGs]=actmolar();%v lido para gases solamente?

18 %Optimizaci n.
%Supondr que la soluci n es la misma.
20 nopt=n0;
Gopt=functionG(n0);
22 buscaropt=1;% Seguir buscando?

24 arrive=5;%20;%10% Cuntas iteraciones iguales debe haber para que estemos
   seguros de haber encontrado el ptimo ?
factor_arrive=3;%factor por el que se pondera arrive para aumentar la
   exigencia del m todo 3.
26 aumentar_exigencia=0;

28 ns=zeros(nespecies, arrive);%Matriz que guarda los ltimos 'arrive' vectores
   ptimos 'columna'.
Gs=zeros(1, arrive);%dem, pero va guardando Energ as Libres de Gibbs.
30 ns(:, arrive)=n0;%Esto es para la primera iteraci n. ns(:,1) se llenar
   centrando un ptimo en ns(:, arrive).
pl=1;%porcentaje de cambio inicial y normal.
32 caixas=10;%N mero de "cajas" que se sacan en condiciones iniciales, para
   construir un salto al azar.
hormigas=100;%5%N mero de hormigas.
34 tolcaixa1=0;%Sacar bolas de la caja si hay m s de tolcaixa1 moles.
mediabusca=0;% Estoy haciendo una b squeda mediana?
36 minibusca=0;% Estoy haciendo una mini b squeda? (para depurar el ptimo )
totalmovement=0;%Inicialmente buscar movimiento toda la componente elegida.
38 metodo=1;%Testigo. B squeda grande=1, B squeda mediana=2, B squeda chica=3.
%Crear al azar un vector de partida.
40 %for k=1:10
% ns(:, arrive)=nrandom3(ns(:, arrive), pl, 1, 0);%Primero con una caja, porque si
   no tengo O2 ni H2O, habr a s lo etanol, y no habr 3 cajas disponibles
   inicialmente.

```

```

42 %endfor
43 %for k=1:10
44 % ns(:, arrive)=nrandom3(ns(:, arrive), p1, 3, 0); % Salta inicialmente. El m todo
      nrandom3 usa todas las cajas que sean distintas de 0.
45 %endfor
46 nstart=ns(:, arrive)

47 nombres=[ 'C2H5OH'; %n(1) molaridad de EtOH=C2H5OH
48 'O2'; %n(2) molaridad de O2
49 'H2O'; %n(3) molaridad de H2O
50 'CO2'; %n(4) molaridad de CO2
51 'H2'; %n(5) molaridad de H2
52 'CO'; %n(6) molaridad de CO
53 'CH4'; %n(7) molaridad de Metano=CH4
54 'C2H6'; %n(8) molaridad de Etano=C2H6
55 'C2H4'; %n(9) molaridad de Etileno=C2H4
56 'C2H2'; %n(10) molaridad de Acetileno=C2H2
57 'CH3CHO'; %n(11) molaridad de Acetaldehido=C2H4O
58 'CH3COOH'; %n(12) molaridad de cido ac tico=CH3COOH=C2H4O2
59 'C3H6O'; %n(13) molaridad de Acetona=C3H6O
60 'C4H8O2'; %n(14) molaridad de Etil acetato=C4H8O2
61 'C4H10O'; %n(15) molaridad de Dietil ter =C4H10O
62 'C2H6O2'; %n(16) molaridad de Etil n Glicol=C2H4(OH)2=C2H6O2
63 'C3H8O'; %n(17) molaridad de n-propanol=C3H8O
64 'C3H8O'; %n(18) molaridad de iso-propanol=C3H8O
65 'C4H10O'; %n(19) molaridad de n-butanol=C4H10O
66 'C4H10O'; %n(20) molaridad de iso-Propil-metil- ter =C4H10O
67 'Graphite'; %n(21) molaridad de Dep sitos carbon seos. Grafito.
68 'MWCNT'; %n(22) molaridad de Dep sitos carbon seos. MWCNT.
69 'Amorphous'; %n(23) molaridad de Dep sitos carbon seos. Amorfo.
70 'PolyEthylene '; %n(24) molaridad de Dep sitos carbon seos. Amorfo,
      polyethylene. npolymer*(C2H4).
71 'Sorbent '; %n(25) molaridad de (adsorbente) (solido)
72 'Sorbent +CO2 '; %n(26) molaridad de (solido, formado de adsorbente+CO2)
73 'N2 (Inert)'; %n(27) molaridad de N2 (Inerte). Tapa SIEMPRE EN 0.
74 'PROPANE'; %n(28)
75 'PROPYLENE'; %n(29)
76 'PROPADIENE'; %n(30)
77 'ALLYL ALCOHOL'; %n(31)
78 'PROPIONIC ACID'; %n(32)
79 'ACRYLIC ACID'; %n(33)
80 'METHYL ETHYL ETHER'; %n(34)
81 'N-PROPIONALDEHYDE'; %n(35)
82 'ACROLEIN' ]; %n(36)

83
84 capacidad=n0(25)*sorb_cap(sorb_Type)*MW_sorb(sorb_Type)/1000; %moles Sorbent+
      CO2=(moles iniciales de sorbent)*(moles CO2 / kg sorbent)*(kg sorbent/kmol
      sorbent)*(1 kmol sorbent/1000 mol sorbent)
85 Gs(1, arrive)=functionG(nstart);
86 while buscaropt
87 equals=zeros(1, arrive); %Guardar booleans, que me dir n si la componente j
      es igual a la componente 1. Si son iguales, guarda un 1; si no, un 0.
      %Partir por moverse con antsearch, pero no variando un vector p1, sino todo
      el contenido de una componente del vector. "Si una direcci n es buena,
      agotar esa direcci n.
88
89
90

```

```

%Ir guardando 'arrive' optimos, para guardar los ltimos 'arrive'
ptimos que encuentran las hormigas. Si son iguales, parar y es el
ptimo .
92 for j=1:arrive
    if j==1
94     [ns(:,j),Gs(:,j)]= antsearch(ns(:,(arrive-(arrive*(factor_arrive-1)/
        factor_arrive)*minibusca*aumentar_exigencia)),p1,hormigas,caixas,
        totalmovement);
        aumentar_exigencia=0;
96     else
        [ns(:,j),Gs(:,j)]= antsearch(ns(:,j-1),p1,hormigas,caixas,totalmovement)
        ;
98     endif
    equals(1,j)=(sum(ns(:,j)==ns(:,1))==nespecies);%Guarda un 1 en la
        componente j de equals si el vector encontrado es igual al vector 1.
100 %Testigo afuera.
    clc
102 puntos
    logro_porcentual=(puntos0-puntos)*100/puntos0
104 tiempo_iter_min
    tiempo_espera_min
106 metodo
    tolcaixa1
108 caidas_en_este_punto=sum(equals)
    comentario
110 T_Kelvin=Tsystem
    %S_E=n_h2o/n_etoh
112 capacidad
    format long E;
114 G=Gs(:,j)
    format
116
    [nombres,num2str(ns(:,j),'%5.5f')]
118 %ns(:,j)

120 endfor
%Si son todos iguales, equals tendr s lo valores 1 en sus componentes, y
    la suma de los componentes de equals ser 'arrive'.
122 if (sum(equals)==arrive) &&mediabusca==0 &&minibusca==0 &&totalmovement
    ==1
    totalmovement=0;
124 elseif (sum(equals)==arrive) &&mediabusca==0 &&minibusca==0 &&
    totalmovement==0%Viene de una b squeda grande.
    %Realizar una b squeda mediana.
126 mediabusca=1;
    minibusca=0;
128 buscaropt=1;%Buscar m s.
    p1=1;%0.5;
130 %hormigas=10;
    caixas=4;
132 tolcaixa1=4e-6;%1e-7%Sacar bolas de la caja si hay m s de tolcaixa1
        moles. Esto es para pulir los resultados. Por eso, me interesan s lo
        las cajas m s relevantes, y entonces la tolerancia sube un poco.
    metodo=2;
134 elseif (sum(equals)==arrive) &&mediabusca==1 &&minibusca==0%Viene de una
        b squeda mediana.

```

```

136 %Realizar una mini-b squeda.
arrive=factor_arrive*arrive;%exigente.
aumentar_exigencia=1;%interruptor que funcionar una vez para aumentar '
    arrive '.
138 mediabusca=0;
minibusca=1;
140 buscaropt=1;%Buscar m s.
%hormigas=5;
142 p1=1;%0.1;
caixas=2;
144 tolcaixa1=1e-5;%1e-6%Sacar bolas de la caja si hay m s de tolcaixa1
    moles. Esto es para pulir los resultados. Por eso, me interesan s lo
    las cajas m s relevantes, y entonces la tolerancia sube un poco.
metodo=3;
146 elseif (sum(equals)==arrive) && mediabusca==0 && minibusca==1%Viene de una
    b squeda chica.
    buscaropt=0;
148 endif
endwhile
150 nopt=ns(:,1);%Todos son iguales, as que da lo mismo cual guarde.
Gopt=Gs(:,1);%dem.
152 endfunction

```

./ThermoCode/GminAnt.m

A.3. functionG.m

```
function gibbs=functionG(n);
2 global FuncionG;
if FuncionG==1
4     gibbs=GfunctionVirial(n);
elseif FuncionG==2
6     gibbs=GfunctionHSC(n);
elseif FuncionG==3
8     gibbs=GfunctionRossi(n);
elseif FuncionG==4
10    gibbs=GfunctionTeor(n);
else
12    gibbs=0;
endif
14 endfunction
```

./ThermoCode/functionG.m

A.4. GfunctionVirial.m

```
function gibbs=GfunctionVirial(n);
2 global Teval P0 nespecies n0 sorb_Type cpSorb cpSorbCO2 H0Sorb H0SorbCO2
   G0Sorb G0SorbCO2;
%El presente modo de calcular la energ a libre se basa en el paper Rossi2009
  y Rossi2009a. La expresi n para el potencial qu mico est ndar es
  dependiente de T, es decir:  $u_i^0 = u_i^0(T)$ , a P est ndar.
4
% $n_0 = \text{zeros}(\text{nespecies}, 1)$ ;
6 % $n_0(1) = 1$ ;
  % $n_0(2) = 0.61$ ;
8 % $n_0(3) = 3 - 2 * 0.61$ ;
  %Teval=800;% Temperatura de evaluaci n [K]
10 %P0=101325;% Presi n inicial [Pa]

12 Pstd=1e5;% Presi n est ndar [Pa]=1 [bar]. Rossi2009a. Tambien es la cifra
  IUPAC para "condiciones estandar" != "condiciones normales".
  R=8.31447215;%[ J/(mol*K) ].
14 ngases=sum(n)-n(21)-n(22)-n(23)-n(24)-n(25)-n(26);%Todas las especies, salvo
  los dep sitos carbon eos (21, 22, 23, 24) y los adsorbentes y adsorbidos
  (25, 26).
  gama=ones(nespecies,1);%El coeficiente de actividad de cada especie.FOR VAPOR
  LIQUID EQUILIBRIUM!!!
16
%Variaci n de la Presi n con n. Ecuaci n de estado. Se conserva  $R/V = P/(T * n)$ 
  —>  $P_{ahora} = (P_0 / (T_{std} * n_0)) * (n_{ahora} * T_{ahora})$ 
18 ngases0=sum(n0)-n0(21)-n0(22)-n0(23)-n0(24)-n0(25)-n0(26);
  Tstd=273.15+0;%IUPAC DICE 0 C , mientras Rossi2009a dice 25 C , que serian
  condiciones "normales" segun NIST. %273.15+25;%[K]
20 Peval=P0;%Presi n de evaluaci n [Pa].
  y=n/ngases;
22 partialPressures=y*Peval;
```

```

24 fug_coef=ones(nespecies,1);%coeficiente de fugacidad. Ver trabajo en Porto.
    Cuaderno en el 18-01-2011.
ac_factor=zeros(nespecies,1);
26 Tcrit=ones(nespecies,1);%temperatura critica.
Pcrit=ones(nespecies,1);%presion critica
28
ac_factor(1)=0.516313;%Measurement and correlation of v a p o r liquid
    equilibria for...
30 ac_factor(2)=2.50000e-2;%CHERIC
ac_factor(3)=3.44000e-1;
32 ac_factor(4)=2.39000e-1;
ac_factor(5)=-2.16000e-1;
34 ac_factor(6)=6.60000e-2;
ac_factor(7)=1.10000e-2;
36 ac_factor(8)=9.90000e-2;
ac_factor(9)=8.90000e-2;
38 ac_factor(10)=1.90000e-1;
ac_factor(11)=3.03000e-1;
40 ac_factor(12)=4.47000e-1;
ac_factor(13)=3.04000e-1;
42 ac_factor(14)=3.62000e-1;
ac_factor(15)=2.81000e-1;
44 ac_factor(16)=0.487;%Smith, Van Ness, Abbot.
ac_factor(17)=6.23000e-1;
46 ac_factor(18)=6.65000e-1;
ac_factor(19)=5.93000e-1;
48 ac_factor(20)=2.66000e-1;
ac_factor(21)=1;%da igual, pues es solido y el t rmino RT ln(...) no sera
    usado en el c lculo de su funcion G.
50 ac_factor(22)=1;%...
ac_factor(23)=1;%...
52 ac_factor(24)=1;%...
ac_factor(25)=1;%...
54 ac_factor(26)=1;%...
ac_factor(27)=3.90000e-2;%...
56 ac_factor(28)=1.530e-1;%...
ac_factor(29)=1.440e-1;%...
58 ac_factor(30)=3.130e-1;%...
ac_factor(31)=5.540e-1;%...
60 ac_factor(32)=5.200e-1;%...
ac_factor(33)=5.600e-1;%...
62 ac_factor(34)=2.440e-1;%...
ac_factor(35)=3.130e-1;%...
64 ac_factor(36)=3.300e-1;%...

66 Tcrit(1)=7.260e2;%temperatura critica. CHERIC [K]
Tcrit(2)=1.54590e2;
68 Tcrit(3)=6.47140e2;
Tcrit(4)=3.04140e2;
70 Tcrit(5)=3.29700e1;
Tcrit(6)=1.32910e2;
72 Tcrit(7)=1.90564e2;
Tcrit(8)=3.05320e2;
74 Tcrit(9)=2.82340e2;
Tcrit(10)=3.08300e2;
76 Tcrit(11)=4.66000e2;

```

```

Tcrit (12)=5.92710e2;
78 Tcrit (13)=5.08100e2;
Tcrit (14)=5.23300e2;
80 Tcrit (15)=4.66740e2;
Tcrit (16)=7.18000e2;
82 Tcrit (17)=5.36800e2;
Tcrit (18)=5.08300e2;
84 Tcrit (19)=5.63000e2;
Tcrit (20)=4.64480e2;
86 Tcrit (21)=1;%da igual , pues es solido...
Tcrit (22)=1;%...
88 Tcrit (23)=1;%...
Tcrit (24)=1;%...
90 Tcrit (25)=1;%...
Tcrit (26)=1;%...
92 Tcrit (27)=1.26210e2;%...
Tcrit (28)=3.698e2;%...
94 Tcrit (29)=3.649e2;%...
Tcrit (30)=3.940e2;%
96 Tcrit (31)=5.450e2;%...
Tcrit (32)=6.040e2;%...
98 Tcrit (33)=6.150e2;%
Tcrit (34)=4.378e2;%...
100 Tcrit (35)=5.044e2;%...
Tcrit (36)=5.060e2;%
102
Pcrit (1)=6.680e3 * 1000;%presion critica . CHERIC [Pa]
104 Pcrit (2)=5.04300e3 * 1000;
Pcrit (3)=2.20600e4 * 1000;
106 Pcrit (4)=7.37500e3 * 1000;
Pcrit (5)=1.29300e3 * 1000;
108 Pcrit (6)=3.49900e3 * 1000;
Pcrit (7)=4.59900e3 * 1000;
110 Pcrit (8)=4.87200e3 * 1000;
Pcrit (9)=5.04100e3 * 1000;
112 Pcrit (10)=6.13800e3 * 1000;
Pcrit (11)=5.57000e3 * 1000;
114 Pcrit (12)=5.78600e3 * 1000;
Pcrit (13)=4.70000e3 * 1000;
116 Pcrit (14)=3.88200e3 * 1000;
Pcrit (15)=3.63800e3 * 1000;
118 Pcrit (16)=7.70000e3 * 1000;
Pcrit (17)=5.16900e3 * 1000;
120 Pcrit (18)=4.76400e3 * 1000;
Pcrit (19)=4.41400e3 * 1000;
122 Pcrit (20)=3.76200e3 * 1000;
Pcrit (21)=1;%da igual , pues es solido...
124 Pcrit (22)=1;%...
Pcrit (23)=1;%...
126 Pcrit (24)=1;%...
Pcrit (25)=1;%...
128 Pcrit (26)=1;%...
Pcrit (27)=3.39000e3 * 1000;%...
130 Pcrit (28)=4.248e3 * 1000;%...
Pcrit (29)=4.600e3 * 1000;%...
132 Pcrit (30)=5.250e3 * 1000;%...

```

```

Pcrit(31)=5.310e3*1000;%...
134 Pcrit(32)=4.530e3*1000;%...
Pcrit(33)=5.670e3*1000;%...
136 Pcrit(34)=4.400e3*1000;%...
Pcrit(35)=5.270e3*1000;%...
138 Pcrit(36)=5.160e3*1000;%...

140 Tred=Teval ./ Tcrit;%reducida
Pred=partialPressures ./ Pcrit;%reducida
142
B0=0.083 - 0.422./(Tred.^1.6);
144 B1=0.139 - 0.172./(Tred.^4.2);

146 fug_coef=exp((Pred ./ Tred).*(B0+ac_factor.*B1));

148 fugacidad=fug_coef.* partialPressures;

150 G=zeros(nspecies,1);%Energ a Libre de formaci n en condiciones de
    evaluaci n. La ltima ser n siempre los dep sitos carbon eos.
152 G0=zeros(nspecies,1);%Energ a Libre de formaci n en condiciones standard
    para cada una de las especies.
G0(1)=-4.3435538e5;%[J/mol]. Glicerol. M todo de Franklin 1949, en Janz 1967,
    p. 70, 187 y 188.
154 %G0(1)=-1.684000e5;%[J/mol]. EtOH. Todos obtenidos de Perry, cap.2, p. 195.
G0(2)=0;%[J/mol]. O2
156 G0(3)=-2.288000e5;%[J/mol]. H2O
G0(4)=-3.946000e5;%[J/mol]. CO2
158 G0(5)=0;%[J/mol]. H2
G0(6)=-1.374000e5;%[J/mol]. CO
160 G0(7)=-5.087000e4;%[J/mol]. Metano, CH4
G0(8)=-3.295000e4;%[J/mol]. Etano, C2H6
162 G0(9)=6.816000e4;%[J/mol]. Etileno, C2H4
G0(10)=2.093000e5;%[J/mol]. Acetileno, C2H2
164 G0(11)=-1.334000e5;%[J/mol]. Acetaldehido, C2H4O
G0(12)=-3.769000e5;%[J/mol]. cido Ac tico, CH3COOH
166 G0(13)=-1.532000e5;%[J/mol]. Acetona, C3H6O
G0(14)=-3.276000e5;%[J/mol]. Etil acetato, C4H8O2
168 G0(15)=-1.224000e5;%[J/mol]. Dietil ter, C4H10O
G0(16)=-3.047000e5;%[J/mol]. Etil n Glicol, C2H6O2
170 G0(17)=-1.619000e5;%[J/mol]. n-propanol, C3H8O
G0(18)=-1.735000e5;%[J/mol]. iso-propanol, C3H8O
172 G0(19)=-1.509000e5;%[J/mol]. n-butanol, C4H10O
G0(20)=-1.210000e5;%[J/mol]. iso-propil-metil- ter, C4H10O
174 G0(21)=0;%[J/mol]. Grafito.
G0(22)=0;%[J/mol]. MWCNT.
176 G0(23)=0;%[J/mol]. Amorfo.
G0(24)=-2187.82605767857;%ver 27-07-2010. Termodin mica Polyethylene.ods
178 G0(25)=G0Sorb(sorb_Type);%[J/mol] CaO or MgO
G0(26)=G0SorbCO2(sorb_Type);%[J/mol] CaCO3 or MgCO3
180 G0(27)=0;%N2;
G0(28)=-2.349000e4;% molaridad de Propano=C3H8 CHERIC
182 G0(29)=6.276000e4;% molaridad de Propeno (o propileno)=C3H6
G0(30)=2.025000e5;% molaridad de Propadieno=C3H4
184 G0(31)=-7.130000e4;% molaridad de Allyl alcohol=C3H6O
G0(32)=-3.696000e5;% molaridad de Propionic acid=C3H6O2

```

```

186 G0(33)=-2.863000e5;%molaridad de Acrylic acid=C3H4O2
G0(34)=-1.177000e5;% molaridad de Methyl ethyl ether=C3H8O
188 G0(35)=-1.305000e5;% molaridad de N-Propion aldehyde=C3H6O
G0(36)=-6.519000e4;%molaridad de Acrolein=C3H4O
190
192 H0=zeros(nspecies,1);
H0(1)=-5.853e5;%[J/mol] Cheric.
194 H0(2)=0;
H0(3)=-2.420000e5;
196 H0(4)=-3.938000e5;
H0(5)=0;
198 H0(6)=-1.106000e5;
H0(7)=-7.490000e4;
200 H0(8)=-8.474000e4;
H0(9)=5.234000e4;
202 H0(10)=2.269000e5;
H0(11)=-1.644000e5;
204 H0(12)=-4.351000e5;
H0(13)=-2.177000e5;
206 H0(14)=-4.432000e5;
H0(15)=-2.524000e5;
208 H0(16)=-3.896000e5;
H0(17)=-2.566000e5;
210 H0(18)=-2.726000e5;
H0(19)=-2.749000e5;
212 H0(20)=-2.522000e5;
H0(21)=0;
214 H0(22)=0;
H0(23)=0;
216 H0(24)=7117.56428571429;%ver 27-07-2010. Termodin mica Polyethylene.ods
H0(25)=H0Sorb(sorb_Type);%[J/mol];%CaO
218 H0(26)=H0SorbCO2(sorb_Type);%[J/mol];%CaCO3
H0(27)=0;%N2
220 H0(28)=-1.039000e5;% molaridad de Propano=C3H8  CHERIC
H0(29)=2.043000e4;% molaridad de Propeno=C3H6
222 H0(30)=1.923000e5;% molaridad de Propadieno=C3H4
H0(31)=-1.321000e5;%molaridad de Allyl alcohol=C3H6O
224 H0(32)=-4.554000e5;% molaridad de Propionic acid=C3H6O2
H0(33)=-3.365000e5;% molaridad de Acrylic acid=C3H4O2
226 H0(34)=-2.166000e5;% molaridad de Methyl ethyl ether=C3H8O
H0(35)=-1.922000e5;%molaridad de N-Propion aldehyde=C3H6O
228 H0(36)=-7.092000e4;% molaridad de Acrolein=C3H4O

230 Tref=Tstd;

232 uizero=zeros(nspecies,1);%Energ a Libre de formaci n en condiciones de
    evaluaci n. La ltima ser n siempre los dep sitos carbon seos.
    uizero(1,1)=(Teval/Tstd)*G0(1)+(1-(Teval/Tstd))*H0(1)-(8.424)*(Teval*log(Teval
    /Tstd)-Teval+Tstd)-(4.442000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)/2-(-3.159000
    e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(9.378e-8)*(Teval^4-4*Teval*Tstd
    ^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [J/mol]
234 uizero(2,1)=(Teval/Tstd)*G0(2)+(1-(Teval/Tstd))*H0(2)-(2.970450e1)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-9.895231e-3)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(3.989792e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-3.394227e-8)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(9.184016e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*

```

```

Tstd^5)/20; % [J/mol]
uizero(3,1)=(Teval/Tstd)*G0(3)+(1-(Teval/Tstd))*H0(3)-(3.376336e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-5.945958e-3)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(2.235754e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-9.962009e-9)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(1.097487e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
236 uizero(4,1)=(Teval/Tstd)*G0(4)+(1-(Teval/Tstd))*H0(4)-(2.926801e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-2.236208e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(2.652535e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-4.153087e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(2.005667e-10)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
uizero(5,1)=(Teval/Tstd)*G0(5)+(1-(Teval/Tstd))*H0(5)-(2.700357e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(1.193388e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-2.407279e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.146124e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(-6.14796e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
238 uizero(6,1)=(Teval/Tstd)*G0(6)+(1-(Teval/Tstd))*H0(6)-(2.965146e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-6.501572e-3)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(1.832822e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-9.394756e-9)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(1.081685e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
uizero(7,1)=(Teval/Tstd)*G0(7)+(1-(Teval/Tstd))*H0(7)-(3.615454e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-5.111832e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(2.214981e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.824321e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(4.898962e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
240 uizero(8,1)=(Teval/Tstd)*G0(8)+(1-(Teval/Tstd))*H0(8)-(3.331272e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-1.113456e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(3.565819e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-3.76217e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(1.198323e-10)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
uizero(9,1)=(Teval/Tstd)*G0(9)+(1-(Teval/Tstd))*H0(9)-(1.756229e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(6.922210e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(9.356684e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.292936e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(4.293757e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
242 uizero(10,1)=(Teval/Tstd)*G0(10)+(1-(Teval/Tstd))*H0(10)-(8.709412)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(1.763965e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-2.419388e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(1.689089e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(-4.436627e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
uizero(11,1)=(Teval/Tstd)*G0(11)+(1-(Teval/Tstd))*H0(11)-(7.716000)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(1.823000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.007000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.38e-8)*(Teval^4-4*
Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [J/mol]
]
244 uizero(12,1)=(Teval/Tstd)*G0(12)+(1-(Teval/Tstd))*H0(12)-(4.84)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(2.549000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.753000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(4.949e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [
J/mol]
uizero(13,1)=(Teval/Tstd)*G0(13)+(1-(Teval/Tstd))*H0(13)-(6.301)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(2.606000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.253000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.038e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [
J/mol]

```

```

246 uizero(14,1)=(Teval/Tstd)*G0(14)+(1-(Teval/Tstd))*H0(14)-(7.235)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(4.072000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(-2.092000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.855e-8)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [
    J/mol]
    uizero(15,1)=(Teval/Tstd)*G0(15)+(1-(Teval/Tstd))*H0(15)-(3.925223e1)*(Teval*
    log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(2.466860e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(1.054841e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-2.084629e-7)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(6.952845e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
248 uizero(16,1)=(Teval/Tstd)*G0(16)+(1-(Teval/Tstd))*H0(16)-(3.570000e1)*(Teval*
    log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(2.483000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(-1.497000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(3.01e-8)*(Teval^4-4*
    Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [J/mol
    ]
    uizero(17,1)=(Teval/Tstd)*G0(17)+(1-(Teval/Tstd))*H0(17)-(1.888393e1)*(Teval*
    log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(2.216399e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(6.182712e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.733102e-7)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(6.408291e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
250 uizero(18,1)=(Teval/Tstd)*G0(18)+(1-(Teval/Tstd))*H0(18)-(2.420838e1)*(Teval*
    log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(2.088005e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(1.034781e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-2.321565e-7)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(8.682929e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
    uizero(19,1)=(Teval/Tstd)*G0(19)+(1-(Teval/Tstd))*H0(19)-(1.170724e1)*(Teval*
    log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(3.459664e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(-2.512073e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.514838e-7)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(6.499044e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
252 uizero(20,1)=(Teval/Tstd)*G0(20)+(1-(Teval/Tstd))*H0(20)-(1.353000e1)*(Teval*
    log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(3.697000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(-1.481000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(1.205e-8)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [
    J/mol]
    %if T>0
254 uizero(21,1)=0;%4.184*12.0107*(0.538657+9.11129e-6*T-90.2725*(T^(-1))
    -43449.3*(T^(-2))+1.59309e7*(T^3)-1.43688e9*(T^(-4)));
    uizero(22,1)=0;%MWCNT. Gozzi2007.
256 uizero(23,1)=0;%HSC, Karapetyants1970.
    uizero(24,1)=0;
258 uizero(25,1)=(Teval/Tstd)*G0(25)+(1-(Teval/Tstd))*H0(25)-(cpSorb(sorb_Type,1))
    *(Teval*log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(cpSorb(sorb_Type,2))*(Teval^2-2*Tstd*
    Teval+Tstd^2)/2-(cpSorb(sorb_Type,3))*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(
    cpSorb(sorb_Type,4))*(Teval^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(cpSorb(sorb_Type
    ,5))*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [J/mol];
    uizero(26,1)=(Teval/Tstd)*G0(26)+(1-(Teval/Tstd))*H0(26)-(cpSorbCO2(sorb_Type
    ,1))*(Teval*log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(cpSorbCO2(sorb_Type,2))*(Teval
    ^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)/2-(cpSorbCO2(sorb_Type,3))*(Teval^3-3*Teval*Tstd
    ^2+2*Tstd^3)/6-(cpSorbCO2(sorb_Type,4))*(Teval^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)
    /12-(cpSorbCO2(sorb_Type,5))*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [J/mol
    ];
260 uizero(27,1)=(Teval/Tstd)*G0(27)+(1-(Teval/Tstd))*H0(27)-(2.980182E+01)*(Teval
    *log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-7.019071E-03)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(1.7444440E-05)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-8.48029E-09)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(9.336869E-13)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*

```

```

Tstd^5)/20;% [J/mol];
262 uizero(28,1)=(Teval/Tstd)*G0(28)+(1-(Teval/Tstd))*H0(28)-(2.959520e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(8.379912e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(3.255759e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-3.957572e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(1.312889e-10)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20;% [J/mol]
264 uizero(29,1)=(Teval/Tstd)*G0(29)+(1-(Teval/Tstd))*H0(29)-(1.790513e1)*(Teval
*log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(1.478080e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(6.877262e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.383731e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(4.844714e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20;% [J/mol]
266 uizero(30,1)=(Teval/Tstd)*G0(30)+(1-(Teval/Tstd))*H0(30)-(1.082527e1)*(Teval
*log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(1.944762e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.129009e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.239041e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(2.230314e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20;% [J/mol]
268 uizero(31,1)=(Teval/Tstd)*G0(31)+(1-(Teval/Tstd))*H0(31)-(-1.105)*(Teval*log
(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(3.146000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-2.032000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(5.321e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [
J/mol]
270 uizero(32,1)=(Teval/Tstd)*G0(32)+(1-(Teval/Tstd))*H0(32)-(5.669)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(3.689000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-2.865000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(9.877e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [
J/mol]
272 uizero(33,1)=(Teval/Tstd)*G0(33)+(1-(Teval/Tstd))*H0(33)-(1.742)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(3.191000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-2.352000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(6.975e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [
J/mol]
274 uizero(34,1)=(Teval/Tstd)*G0(34)+(1-(Teval/Tstd))*H0(34)-(3.327973e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(1.898752e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(7.348526e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.481139e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(4.897129e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20;% [J/mol]
276 uizero(35,1)=(Teval/Tstd)*G0(35)+(1-(Teval/Tstd))*H0(35)-(1.172000e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(2.614000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.300000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.126e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [
J/mol]
278 uizero(36,1)=(Teval/Tstd)*G0(36)+(1-(Teval/Tstd))*H0(36)-(1.197000e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(2.106000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.071000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(1.906e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20;% [
J/mol]

```



```

280 %Esta linea reemplaza el for posterior, para optimizar el código.
G=uizero+R*Teval*log((n==0).+gama.*(fugacidad./Pstd)); %El (n==0) previene un
    desastre cuando n(i)=0. De otro modo evaluar a log(0), que es menos
    infinito. Este valor no importa, porque, al final, el valor de la
    energía libre es el producto punto entre n y G. Así, si n=0, entonces no
    importa el valor de G.
282
284 %La última componente de G será siempre los depósitos carbonosos.
uiteor=ui0(Teval);
G(21)=uiteor(21); %uiteor(21); %(-0.00001292175*Teval^2+0.001459803*Teval
    -1.04273)*1000; %0;
286 G(22)=G(21)+8250-11.72*Teval; %MWCNT. Gozzi2007.
G(23)=-5.823869e-12*Teval^4+1.976887e-8*Teval^3-2.762158e-5*Teval^2+9.841481e
    -3*Teval+1.489489e1; %HSC, Karapetyants1970. Polinomio de ajuste a datos HSC
    . Ver Gibbs_por_especie.xlsx
288 G(24)=uiteor(24);
G(25)=uizero(25);
290 G(26)=uizero(26);

292 neval=abs(n).+((n<0)*1e100); %modificar neval, para que castigue mucho si n
    es negativo en alguna componente.
G=G.+(2*abs(G).*(n<0)); %Si n(i) es negativo, G(i) es complejo, por la
    solución del logaritmo. Entonces, para que el castigo funcione, hay que
    sacarle la parte compleja.
294 %Estas dos líneas anteriores reemplazan la siguiente iteración (para
    optimizar el código).
%for i=1:length(n)
296 % if neval(i)<0
%     neval(i)=1e100;
298 %     G(i)=abs(G(i)); %Si n(i) es negativo, G(i) es complejo, por la solución
    del logaritmo. Entonces, para que el castigo funcione, hay que sacarle la
    parte compleja.
% endif
300 %endfor

302 gibbs=dot(neval,G);
endfunction

```

./ThermoCode/GfunctionVirial.m

A.5. GfunctionRossi.m

```

1 function gibbs=GfunctionRossi(n);
global Teval P0 nespecies n0 sorb_Type cpSorb cpSorbCO2 H0Sorb H0SorbCO2
    G0Sorb G0SorbCO2;
3 %El presente modo de calcular la energía libre se basa en el paper Rossi2009
    y Rossi2009a. La expresión para el potencial químico estándar es
    dependiente de T, es decir: ui0=ui0(T), a P estándar.
5 Pstd=1e5; % Presión estándar [Pa]=1 [bar]. Rossi2009a. También es la cifra
    IUPAC para "condiciones estándar" != "condiciones normales".
R=8.31447215; %[J/(mol*K)].

```

```

7 ngases=sum(n)-n(21)-n(22)-n(23)-n(24)-n(25)-n(26);%Todas las especies, salvo
  los depósitos carbonosos (21, 22, 23, 24) y los adsorbentes y adsorbidos
  (25, 26).
  gama=ones(nspecies,1);%El coeficiente de actividad de cada especie.FOR VAPOR
  LIQUID EQUILIBRIUM!!!
9
  %Variación de la Presión con n. Ecuación de estado. Se conserva R/V=P/(T*n)
  —> Pahora=(P0/(Tstd*n0))*(nahora*Tahora)
11 ngases0=sum(n0)-n0(21)-n0(22)-n0(23)-n0(24)-n0(25)-n0(26);
  Tstd=273.15+0;%IUPAC DICE 0 C, mientras Rossi2009a dice 25 C, que serian
  condiciones "normales" según NIST.
13 Peval=P0;%Presión de evaluación [Pa].

15 G=zeros(nspecies,1);%Energía Libre de formación en condiciones de
  evaluación. La última serán siempre los depósitos carbonosos.
  G0=zeros(nspecies,1);%Energía Libre de formación en condiciones standard
  para cada una de las especies.
17 G0(1)=-1.684000e5;%[J/mol]. EtOH. Todos obtenidos de Perry, cap.2, p. 195.
  G0(2)=0;%[J/mol]. O2
19 G0(3)=-2.288000e5;%[J/mol]. H2O
  G0(4)=-3.946000e5;%[J/mol]. CO2
21 G0(5)=0;%[J/mol]. H2
  G0(6)=-1.374000e5;%[J/mol]. CO
23 G0(7)=-5.087000e4;%[J/mol]. Metano, CH4
  G0(8)=-3.295000e4;%[J/mol]. Etano, C2H6
25 G0(9)=6.816000e4;%[J/mol]. Etileno, C2H4
  G0(10)=2.093000e5;%[J/mol]. Acetileno, C2H2
27 G0(11)=-1.334000e5;%[J/mol]. Acetaldehído, C2H4O
  G0(12)=-3.769000e5;%[J/mol]. ácido Acético, CH3COOH
29 G0(13)=-1.532000e5;%[J/mol]. Acetona, C3H6O
  G0(14)=-3.276000e5;%[J/mol]. Etil acetato, C4H8O2
31 G0(15)=-1.224000e5;%[J/mol]. Dietil ter, C4H10O
  G0(16)=-3.047000e5;%[J/mol]. Etilén Glicol, C2H6O2
33 G0(17)=-1.619000e5;%[J/mol]. n-propanol, C3H8O
  G0(18)=-1.735000e5;%[J/mol]. iso-propanol, C3H8O
35 G0(19)=-1.509000e5;%[J/mol]. n-butanol, C4H10O
  G0(20)=-1.210000e5;%[J/mol]. iso-propil-metil-ter, C4H10O
37 G0(21)=0;%[J/mol]. C grafito.
  G0(22)=0;%C en la forma MWCNT. Gozzi2007.
39 G0(23)=0;%C en la forma Amorfa. HSC, Karapetyants1970.
  G0(24)=-2187.82605767857;%ver 27-07-2010. Termodinámica Polyethylene.ods
41 G0(25)=G0Sorb(sorb_Type);%[J/mol] CaO
  G0(26)=G0SorbCO2(sorb_Type);%[J/mol] CaCO3
43 G0(27)=0;%N2 (Inerte).

45
  H0=zeros(nspecies,1);
47 H0(1)=-2.350000e5;%[J/mol] Cheric.
  H0(2)=0;
49 H0(3)=-2.420000e5;
  H0(4)=-3.938000e5;
51 H0(5)=0;
  H0(6)=-1.106000e5;
53 H0(7)=-7.490000e4;
  H0(8)=-8.474000e4;
55 H0(9)=5.234000e4;

```

```

H0(10)=2.269000e5 ;
57 H0(11)=-1.644000e5 ;
H0(12)=-4.351000e5 ;
59 H0(13)=-2.177000e5 ;
H0(14)=-4.432000e5 ;
61 H0(15)=-2.524000e5 ;
H0(16)=-3.896000e5 ;
63 H0(17)=-2.566000e5 ;
H0(18)=-2.726000e5 ;
65 H0(19)=-2.749000e5 ;
H0(20)=-2.522000e5 ;
67 H0(21)=0;
H0(22)=0;
69 H0(23)=0;
H0(24)=7117.56428571429;%ver 27-07-2010. Termodin mica Polyethylene.ods
71 H0(25)=-H0Sorb(sorb_Type);%CaO
H0(26)=H0SorbCO2(sorb_Type);%CaCO3
73 H0(27)=0;%N2 (Inerte).

75 Tref=Tstd;

77 uizero=zeros(nspecies,1);%Energ a Libre de formaci n en condiciones de
    evaluaci n. La ltima ser n siempre los dep sitos carbon seos.
uizero(1,1)=(Teval/Tstd)*G0(1)+(1-(Teval/Tstd))*H0(1)-(1.995901e1)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(1.428467e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(7.763252e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.512772e-7)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(5.366231e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
79 uizero(2,1)=(Teval/Tstd)*G0(2)+(1-(Teval/Tstd))*H0(2)-(2.970450e1)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-9.895231e-3)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(3.989792e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-3.394227e-8)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(9.184016e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
uizero(3,1)=(Teval/Tstd)*G0(3)+(1-(Teval/Tstd))*H0(3)-(3.376336e1)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-5.945958e-3)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(2.235754e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-9.962009e-9)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(1.097487e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
81 uizero(4,1)=(Teval/Tstd)*G0(4)+(1-(Teval/Tstd))*H0(4)-(2.926801e1)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-2.236208e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(2.652535e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-4.153087e-7)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(2.005667e-10)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
uizero(5,1)=(Teval/Tstd)*G0(5)+(1-(Teval/Tstd))*H0(5)-(2.700357e1)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-1.193388e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(-2.407279e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.146124e-8)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(-6.14796e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
83 uizero(6,1)=(Teval/Tstd)*G0(6)+(1-(Teval/Tstd))*H0(6)-(2.965146e1)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-6.501572e-3)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(1.832822e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-9.394756e-9)*(Teval
    ^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(1.081685e-12)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
    Tstd^5)/20;% [J/mol]
uizero(7,1)=(Teval/Tstd)*G0(7)+(1-(Teval/Tstd))*H0(7)-(3.615454e1)*(Teval*log(
    Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-5.111832e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
    /2-(2.214981e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.824321e-7)*(Teval

```

```

^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(4.898962e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
85 uizero(8,1)=(Teval/Tstd)*G0(8)+(1-(Teval/Tstd))*H0(8)-(3.331272e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-1.113456e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(3.565819e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-3.76217e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(1.198323e-10)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
uizero(9,1)=(Teval/Tstd)*G0(9)+(1-(Teval/Tstd))*H0(9)-(-1.756229e1)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-6.922210e-2)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(9.356684e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.292936e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(4.293757e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
87 uizero(10,1)=(Teval/Tstd)*G0(10)+(1-(Teval/Tstd))*H0(10)-(8.709412)*(Teval*log
(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-1.763965e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-2.419388e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(1.689089e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(-4.436627e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
uizero(11,1)=(Teval/Tstd)*G0(11)+(1-(Teval/Tstd))*H0(11)-(-7.716000)*(Teval*log
(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-1.823000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.007000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.38e-8)*(Teval^4-4*
Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [J/mol
]
89 uizero(12,1)=(Teval/Tstd)*G0(12)+(1-(Teval/Tstd))*H0(12)-(4.84)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-2.549000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.753000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(4.949e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [
J/mol]
uizero(13,1)=(Teval/Tstd)*G0(13)+(1-(Teval/Tstd))*H0(13)-(-6.301)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-2.606000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.253000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.038e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [
J/mol]
91 uizero(14,1)=(Teval/Tstd)*G0(14)+(1-(Teval/Tstd))*H0(14)-(7.235)*(Teval*log(
Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-4.072000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-2.092000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(2.855e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [
J/mol]
uizero(15,1)=(Teval/Tstd)*G0(15)+(1-(Teval/Tstd))*H0(15)-(-3.925223e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-2.466860e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(1.054841e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-2.084629e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(6.952845e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
93 uizero(16,1)=(Teval/Tstd)*G0(16)+(1-(Teval/Tstd))*H0(16)-(-3.570000e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-2.483000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.497000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(3.01e-8)*(Teval^4-4*
Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [J/mol
]
uizero(17,1)=(Teval/Tstd)*G0(17)+(1-(Teval/Tstd))*H0(17)-(-1.888393e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-2.216399e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(6.182712e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.733102e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(6.408291e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
95 uizero(18,1)=(Teval/Tstd)*G0(18)+(1-(Teval/Tstd))*H0(18)-(-2.420838e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-2.088005e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(1.034781e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-2.321565e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(8.682929e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*

```

```

Tstd^5)/20; % [J/mol]
uizero(19,1)=(Teval/Tstd)*G0(19)+(1-(Teval/Tstd))*H0(19)-(1.170724e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(3.459664e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-2.512073e-5)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-1.514838e-7)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(6.499044e-11)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol]
97 uizero(20,1)=(Teval/Tstd)*G0(20)+(1-(Teval/Tstd))*H0(20)-(1.353000e1)*(Teval*
log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(3.697000e-1)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(-1.481000e-4)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(1.205e-8)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(0)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [
J/mol]
%if T>0
99 uizero(21,1)=0;%4.184*12.0107*(0.538657+9.11129e-6*T-90.2725*(T^(-1))
-43449.3*(T^(-2))+1.59309e7*(T^3)-1.43688e9*(T^(-4)))
uizero(22,1)=0;%MWCNT. Gozzi2007.
101 uizero(23,1)=0;%HSC, Karapetyants1970.
uizero(24,1)=0;
103 uizero(25,1)=(Teval/Tstd)*G0(25)+(1-(Teval/Tstd))*H0(25)-(cpSorb(sorb_Type,1))
*(Teval*log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(cpSorb(sorb_Type,2))*(Teval^2-2*Tstd*
Teval+Tstd^2)/2-(cpSorb(sorb_Type,3))*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(
cpSorb(sorb_Type,4))*(Teval^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(cpSorb(sorb_Type
,5))*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [J/mol];
uizero(26,1)=(Teval/Tstd)*G0(26)+(1-(Teval/Tstd))*H0(26)-(cpSorbCO2(sorb_Type
,1))*(Teval*log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(cpSorbCO2(sorb_Type,2))*(Teval
^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)/2-(cpSorbCO2(sorb_Type,3))*(Teval^3-3*Teval*Tstd
^2+2*Tstd^3)/6-(cpSorbCO2(sorb_Type,4))*(Teval^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)
/12-(cpSorbCO2(sorb_Type,5))*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*Tstd^5)/20; % [J/mol
];
105 uizero(27,1)=(Teval/Tstd)*G0(27)+(1-(Teval/Tstd))*H0(27)-(2.980182E+01)*(Teval
*log(Teval/Tstd)-Teval+Tstd)-(-7.019071E-03)*(Teval^2-2*Tstd*Teval+Tstd^2)
/2-(1.744440E-05)*(Teval^3-3*Teval*Tstd^2+2*Tstd^3)/6-(-8.48029E-09)*(Teval
^4-4*Teval*Tstd^3+3*Tstd^4)/12-(9.336869E-13)*(Teval^5-5*Teval*Tstd^4+4*
Tstd^5)/20; % [J/mol];
107 G=uizero+R*Teval*log((n==0).+gama.*(n/ngases).*(Peval./Pstd));%El (n==0)+
previene un desastre cuando n(i)=0. De otro modo evaluar a log(0), que es
menos infinito. Este valor no importar, porque, al final, el valor de la
energ a libre es el producto punto entre n y G. As, si n=0, entonces no
importa el valor de G.
109 %La ltima componente de G ser siempre los dep sitos carbon seos.
uiteor=ui0(Teval);
111 G(21)=uiteor(21);
G(22)=G(21)+8250-11.72*Teval;%MWCNT. Gozzi2007.
113 G(23)=-5.823869e-12*Teval^4+1.976887e-8*Teval^3-2.762158e-5*Teval^2+9.841481e
-3*Teval+1.489489e1;%HSC, Karapetyants1970. Polinomio de ajuste a datos HSC
. Ver Gibbs_por_especie.xlsx
G(24)=uiteor(24);
115 G(25)=uizero(25);
G(26)=uizero(26);
117 neval=abs(n).+((n<0)*1e100);%modificar neval, para que castigue mucho si n
es negativo en alguna componente.
G=G.+(2*abs(G).*(n<0));
119
gibbs=dot(neval,G);
121 endfunction

```

A.6. GfunctionTeor.m

```

1 function gibbs=GfunctionTeor(n);
  %El presente modo de calcular la energ a libre se basa en el paper Rossi2009
  y Rossi2009a. La expresi n para el potencial qu mico est ndar es
  dependiente de T, es decir:  $u_i^0=u_i^0(T)$ , a P est ndar. Este m todo estima
  num ricamente la soluci n de las ecuaciones diferenciales , a diferencia
  del m todo GfunctionRossi que utiliza la soluci n anal tica de dichas
  ecuaciones diferenciales .
3 global Teval P0 nespecies n0 actmolares TGs;

5 Pstd=1e5;% Presi n est ndar [Pa]=1 [bar]. Rossi2009a.
R=8.31447215;%[J/(mol*K) ].
7 ngases=sum(n)-n(21)-n(22)-n(23);%Todas las especies , salvo los dep sites
  carbon seos .
gama=ones(nspecies,1);%El coeficiente de actividad de cada especie.
9
  %Variaci n de la Presi n con n. Ecuaci n de estado. Se conserva  $R/V=P/(T*n)$ 
  —>  $P_{ahora}=(P_0/(T_{std}*n_0))*(n_{ahora}*T_{ahora})$ 
11 ngases0=sum(n0)-n0(21)-n0(22)-n0(23);
Tstd=273.15+25;%[K]
13 Peval=Pstd;

15 uizero=ui0(Teval);

17 G=uizero+R*Teval*log((n==0).+gama.*(n/ngases).*(Peval./Pstd));
G(21)=uizero(21);
19 G(22)=G(21)+8250-11.72*Teval;%MWCNT. Gozzi2007.
G(23)=-5.823869e-12*Teval^4+1.976887e-8*Teval^3-2.762158e-5*Teval^2+9.841481e
  -3*Teval+1.489489e1;%HSC, Karapetyants1970. Polinomio de ajuste a datos HSC
  . Ver Gibbs_por_especie.xlsx
21
neval=abs(n).+((n<0)*1e100);%modificar neval, para que castigue mucho si n
  es negativo en alguna componente.
23 G=G.+(2*abs(G).*(n<0));%Si  $n(i)$  es negativo ,  $G(i)$  es complejo, por la
  soluci n del logaritmo. Entonces , para que el castigo funcione , hay que
  sacarle la parte compleja .

25 gibbs=dot(neval,G);
endfunction

```

A.7. GfunctionHSC.m

```

1 function gibbs=GfunctionHSC(n);
2 global Teval P0 nespecies n0;

```

```

4 %n0=zeros(nespecies,1);
5 %n0(1)=1;
6 %n0(2)=0.61;
7 %n0(3)=3-2*0.61;
8 %Teval=800;% Temperatura de evaluaci n [K]
9 %P0=101325;% Presi n inicial [Pa]

10 Pstd=101325;% Presi n est ndar [Pa]
11 R=8.314472;%[J/(K*mol)].
12 ngases=sum(n)-n(21)-n(22);%Todas las especies, salvo los dep sitos
13 carbon seos.
14 gama=ones(nespecies,1);%El coeficiente de actividad de cada especie.

15 %Variaci n de la Presi n con n. Ecuaci n de estado. Se conserva R/V=P/(T*n)
16 —> Pahora=(P0/(T0*n0))*(nahora*Tahora)
17 ngases0=sum(n0)-n0(21)-n0(22);
18 T0=273.15+25;%[K]
19 Peval=P0;%(P0/ngases0)*ngases*(Teval/T0);% Presi n de evaluaci n [Pa].

20 G=zeros(nespecies,1);%Energ a Libre de formaci n en condiciones de
21 evaluaci n. La ltima ser n siempre los dep sitos carbon seos.
22 G(1)=(-0.00028699*Teval^2+0.015497*Teval-310.81)*1000;%[J/mol]. EtOH. Todos
23 obtenidos de HSC. Ver archivo SistemalHSC.xls y Gibbs_por_especie.xlsx.
24 G(2)=(-0.22694*Teval+6.5218)*1000;%[J/mol]. O2
25 G(3)=(-0.2149779*Teval-232.9934)*1000;%[J/mol]. H2O
26 G(4)=(-0.2363*Teval-388.48)*1000;%[J/mol]. CO2
27 G(5)=(-0.1445155*Teval+2.768079)*1000;%[J/mol]. H2
28 G(6)=(-0.21186*Teval-107.71)*1000;%[J/mol]. CO
29 G(7)=(-0.21216*Teval-68.448)*1000;%[J/mol]. Metano. CH4
30 G(8)=(-0.2927*Teval-64.899)*1000;%[J/mol]. Etano, C2H6
31 G(9)=(-0.26697*Teval+67.619)*1000;%[J/mol]. Etileno. C2H4
32 G(10)=(-0.25735*Teval+246.46)*1000;%[J/mol]. Acetileno. C2H2
33 G(11)=(-0.00029695*Teval^2+0.059944*Teval-243.34)*1000;%[J/mol]. Acetaldehido.
34 C2H4O
35 G(12)=(-0.00020293*Teval^2-0.068973*Teval-500.32)*1000;%[J/mol]. cido
36 Ac tico. CH3COOH
37 G(13)=(0.00035805*Teval^2+0.037509*Teval-293.46)*1000;%[J/mol]. Acetona. C3H6O
38 G(14)=(-0.0003707*Teval^2-0.021822*Teval-567.29)*1000;%[J/mol]. Etil acetato.
39 C4H8O2
40 G(15)=(-0.0001478*Teval^2-0.26097*Teval-267.06)*1000;%[J/mol]. Dietil ter .
41 C4H10O
42 G(16)=(-0.00011571*Teval^2-0.2617*Teval-397.83)*1000;%[J/mol]. Etil n Glicol.
43 C2H6O2
44 G(17)=(-0.00013865*Teval^2-0.22096*Teval-288.26)*1000;%[J/mol]. n-propanol.
45 C3H8O
46 G(18)=(-0.00013003*Teval^2-0.24442*Teval-268.32)*1000;%[J/mol]. iso-propanol.
47 C3H8O
48 G(19)=(-0.00016776*Teval^2-0.25604*Teval-309.57)*1000;%[J/mol]. n-butanol.
49 C4H10O
50 G(20)=(-0.00013674*Teval^2-0.27358*Teval-260.69)*1000;%[J/mol]. iso-propil-
51 metil- ter . C4H10O
52 G(21)=(-0.00001292175*Teval^2+0.001459803*Teval-1.04273)*1000;%[J/mol]. C
53 G(22)=G(21)+8250-11.72*Teval;%MWCNT. Gozzi2007.%[J/mol]. C in MWCNT
54 G(23)=-5.823869e-12*Teval^4+1.976887e-8*Teval^3-2.762158e-5*Teval^2+9.841481e
55 -3*Teval+1.489489e1;%HSC, Karapetyans1970. Polinomio de ajuste a datos HSC.
56 Ver Gibbs_por_especie.xlsx

```

```

44 %Este 'for' que viene sirve para evitar que existan valores negativos. Por
    asuntos de tolerancia, en la iteraci n normal aparecen valores complejos
    . As , la sola condici n 'Gcon' utilizada en sqp() no funcionaba.
46 neval=abs(n).+((n<0)*1e100);%modificar neval, para que castigue mucho si n
    es negativo en alguna componente.
G=G.+(2*abs(G).*(n<0));%Si n(i) es negativo, G(i) es complejo, por la
    soluci n del logaritmo. Entonces, para que el castigo funcione, hay que
    sacarle la parte compleja.
48 %Estas dos l neas anteriores reemplazan la siguiente iteraci n (para
    optimizar el c digo).
%for i=1:length(n)
50 % if neval(i)<0
%   neval(i)=1e100;
52 %   G(i)=abs(G(i));%Si n(i) es negativo, G(i) es complejo, por la soluci n
    del logaritmo. Entonces, para que el castigo funcione, hay que sacarle la
    parte compleja.
% endif
54 %endfor

56 gibbs=dot(neval,G);
endfunction

```

./ThermoCode/GfunctionHSC.m

A.8. sorption capacity.m

```

1 function sorb_cap=sorption_capacity(Temp1);%adsorption capacity for the
    sorbent. [moles CO2 / kg_sorb] %primera fila, CaO Var a con la temperatura
    .
3 %La temperatura debe estar en KELVIN
%Ver sorption_capacity.ods para las regresiones, en carpeta 'Trabalho no Porto
    ' -> Thermo -> with sorption
5
sorb_cap(1,1)=((5.3190478976e-10)*Temp1^(3.5225480595))*(Temp1<972.15)
    +(17.7937699201734)*(Temp1>=972.15);%CaO, R^2=0.997
7 %sorb_cap(2,1)=(-137.9577203145+0.5375728531247*Temp1-0.0006849015642007*Temp1
    ^2+0.0000002869163399664*Temp1^3)*((Temp1>=600.3)&&(Temp1<=800.15))
    +(0.66+((0.66-0.87)/(800.15-773.15))*(Temp1-800.15))*((Temp1>800.15)&&(
    Temp1<=884.15))+0*(Temp1<600.3)+(0)*(Temp1>884.15);%Hydrotalcite, R^2=0.995
9 %Si la temperatura es mayor que 450 C, la capacidad de los hydrotalcites se
    asume 0.
sorb_cap(2,1)=((Temp1-273.15)<=450)*((-137.9577203145+0.5375728531247*Temp1
    -0.0006849015642007*Temp1^2+0.0000002869163399664*Temp1^3)*((Temp1>=600.3)
    &&(Temp1<=800.15))+(0.66+((0.66-0.87)/(800.15-773.15))*(Temp1-800.15))*((
    Temp1>800.15)&&(Temp1<=884.15))+0*(Temp1<600.3)+(0)*(Temp1>884.15);%
    Hydrotalcite, R^2=0.995
11
sorb_cap=sorb_cap.*(sorb_cap>=0);
13 endfunction
%Para graficar, copiar esto en la consola

```



```

15 %vector_T=Temps=[400;450;500;600;650;700;750;800;850;900;1000;1500]-273.15;%
    Celcius
% sorb_CaO=zeros(size(vector_T));
17 %sorb_Hydrotalcite=sorb_CaO;

19 %for f=1:length(Temps)%
% adsorcion_cap=sorption_capacity(Temps(f)+273.15);%dos filas , una para cada
    adsorbente.
21 % sorb_CaO(f)=adsorcion_cap(1);
% sorb_Hydrotalcite(f)=adsorcion_cap(2);
23 %endfor

25 %[ax,h1,h2]=plotyy(Temps,sorb_CaO,Temps,sorb_Hydrotalcite);
%xlabel("T [C]");
27 %ylabel(ax(1),"CaO sorpt. cap. [mol CO_{2} / Kg_{sorbent}]");
%ylabel(ax(2),"Hydrot. sorpt. cap. [mol CO_{2} / Kg_{sorbent}]");

```

./ThermoCode/sorption_capacity.m

A.9. cargarDatos.m

```

%GUARDAR ESTA RUTINA DONDE SE ENCUENTREN LOS RESULTADOS.
2 %Esta rutina carga datos obtenidos con Gsystem.m. Verificar la carpeta de
    guardado de datos y ejecuci n de esta rutina.

4 close all;%Cerra todos los gr ficos que esten previamente abiertos.
netoh=1;%flujo de EtOH

6 conversiones=1;%boolean para activar los graficos de conversiones de etanol y
    agua.

8 load("sorb_Type.mat","sorb_Type");
10 %load("sorb_cap.mat","sorb_cap");
load("MW_sorb.mat","MW_sorb");
12 load("SorbtoEtOH.mat","SorbtoEtOH");
load("Inerte.mat","Inerte");
14 load("Presion.mat","Presion");%[ bar ].

16 load("gsysSE.mat","SE");
load("gsysTemps.mat","Temps");
18 load("gsysOE.mat","OE");

20 load("gsysSE.mat","SE");
load("gsysTemps.mat","Temps");
22 load("gsysOE.mat","OE");
TK=Temps;%[C];%+273.15;%[K]
24 for k=1:length(OE);
    OE1=OE(k);
26 %Lectura de datos.
    %Preparar strings.
28 strOE=num2str(OE1);
    gsysYH2=["gsysYH2_",strOE,".mat"];%Yield H2
30 gsysYAcet=["gsysYAcet_",strOE,".mat"];%Yield Acetaldehido

```

```

32 gsysYCO=["gsysYCO_",strOE,".mat"];
gsysYCO2=["gsysYCO2_",strOE,".mat"];
gsysYGlyc=["gsysYEtOH_",strOE,".mat"];
34 gsysYH2O=["gsysYH2O_",strOE,".mat"];
gsysYCH4=["gsysYCH4_",strOE,".mat"];
36
gsysYGrph=["gsysYGrph_",strOE,".mat"];
38 gsysYMWCNT=["gsysYMWCNT_",strOE,".mat"];
gsysYAmorph=["gsysYAmorph_",strOE,".mat"];
40 gsysYPolyEt=["gsysYPolyEt_",strOE,".mat"];

42 load(gsysYH2,"Yh2");
load(gsysYAcet,"YAcetaldehido");
44 load(gsysYCO,"YCO");
load(gsysYCO2,"YCO2");
46 load(gsysYGlyc,"YEtOH");
load(gsysYH2O,"YH2O");
48 load(gsysYCH4,"YCH4");
load(gsysYGrph,"YC");
50 load(gsysYMWCNT,"YMWCNT");
load(gsysYAmorph,"YAmorfo");
52 load(gsysYPolyEt,"YPolyEt");

54 %Transformar de Yields de base netoh a base (netoh reaccionado).
%Yh2=Yh2*netoh./(netoh-netoh*YEtOH);
56 %YAcetaldehido=YAcetaldehido*netoh./(netoh-netoh*YEtOH);
%YCO=YCO*netoh./(netoh-netoh*YEtOH);
58 %YCO2=YCO2*netoh./(netoh-netoh*YEtOH);
%YEtOH=YEtOH*netoh./(netoh-netoh*YEtOH);
60 %YH2O=YH2O*netoh./(netoh-netoh*YEtOH);
%YCH4=YCH4*netoh./(netoh-netoh*YEtOH);
62
%Graficar
64 pausa=0.5;%[s] de pausa entre gr ficos
fs=30;%Font size.
66
%figure();
68 %mesh(SE, Temps, Yh2);
%view(-45,30);
70 %title('Yield H_2');
%xlabel('S/G');
72 %ylabel('T [K]');
%zlabel('Y');
74 %axis([0,10,200,1000,0,6]);
%pause(pausa);
76 figure();
mesh(TK, SE, Yh2'); %mesh(SEBeta, Temps, Yh2Beta);
78 view(225,45);
%title('Yield H_{2}');
80 ylabel('S/G','fontsize',fs);
xlabel('T [C]','fontsize',fs);
82 zlabel('Y','fontsize',fs);
axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,max(max(max(Yh2)),7)],"tic")
;
84 grid on;
set(gca,'fontsize',0.8*fs);

```

```

86 pause(pausa);

88 %figure();
%mesh(SE, Temps, YCO);
90 %view(-45,30);
%title('Yield CO');
92 %xlabel('S/G');
%ylabel('T [K]');
94 %zlabel('Y');
%axis([0,10,200,1000,0,3]);
96 %pause(pausa);
figure();
98 mesh(TK, SE, YCO');
view(225,45);
100 %title('Yield CO');
ylabel('S/G', 'fontsize', fs);
102 xlabel('T [C]', 'fontsize', fs);
zlabel('Y', 'fontsize', fs);
104 axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,3],"tic");
grid on;
106 set(gca, 'fontsize', 0.8*fs);
pause(pausa);

108

110 %figure();
%mesh(SE, Temps, YCO2);
112 %view(-45,30);
%title('Yield CO2');
114 %xlabel('S/G');
%ylabel('T [K]');
116 %zlabel('Y');
%axis([0,10,200,1000,0,3]);
118 %pause(pausa);
figure();
120 mesh(TK, SE, YCO2');
view(225,45);
122 %title('Yield CO_{2}');
ylabel('S/G', 'fontsize', fs);
124 xlabel('T [C]', 'fontsize', fs);
zlabel('Y', 'fontsize', fs);
126 axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,3],"tic");
grid on;
128 set(gca, 'fontsize', 0.8*fs);
pause(pausa);

130

132 %figure();
%mesh(SE, Temps, YCH4);
134 %view(-135,30);
%title('Yield CH4');
%xlabel('S/G');
136 %ylabel('T [K]');
%zlabel('Y');
138 %axis([0,10,200,1000,0,2]);
%pause(pausa);
140 figure();
mesh(TK, SE, YCH4'); %mesh(SEBeta, Temps, Yh2Beta);

```

```

142 view(135,30);
143 %title('Yield CH4');
144 ylabel('S/G','fontsize',fs);
145 xlabel('T [C]','fontsize',fs);
146 zlabel('Y','fontsize',fs);
147 axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,3],"tic");
148 grid on;
149 set(gca,'fontsize',0.8*fs);
150 pause(pausa);

152 figure();
153 mesh(TK,SE,YEtOH');
154 view(225,45);
155 %title('Yield EtOH');
156 ylabel('S/G','fontsize',fs);
157 xlabel('T [C]','fontsize',fs);
158 zlabel('Y','fontsize',fs);
159 axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,3],"tic");
160 grid on;
161 set(gca,'fontsize',0.8*fs);
162 pause(pausa);

164 figure();
165 mesh(TK,SE,YAcetaldehido');
166 view(225,45);
167 %title('Yield CH_{3}CHO');
168 ylabel('S/G','fontsize',fs);
169 xlabel('T [C]','fontsize',fs);
170 zlabel('Y','fontsize',fs);
171 axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,3],"tic");
172 grid on;
173 set(gca,'fontsize',0.8*fs);
174 pause(pausa);

176 figure();
177 mesh(TK,SE,YH2O');
178 view(225,45);
179 %title('Yield H_{2}O');
180 ylabel('S/G','fontsize',fs);
181 xlabel('T [C]','fontsize',fs);
182 zlabel('Y','fontsize',fs);
183 axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,20],"tic");
184 grid on;
185 set(gca,'fontsize',0.8*fs);
186 pause(pausa);
187 if conversiones
188     figure();
189     conv_etch=(netoh-YEtOH*netoh)/netoh;
190     mesh(TK,SE,conv_etch');
191     view(225,45);
192     %title('Yield EtOH');
193     ylabel('S/G','fontsize',fs);
194     xlabel('T [C]','fontsize',fs);
195     zlabel('X','fontsize',fs);
196     axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,1],"tic");
197     grid on;

```

```

198     set(gca, 'fontsize', 0.8*fs);
199     pause(pausa);
200
201     figure();
202     conv_h2o_num=((netoh*ones(size(TK))*SE')-YH2O*netoh);
203     conv_h2o=conv_h2o_num./(netoh*ones(size(TK))*SE');
204     mesh(TK,SE,conv_h2o');
205     view(225,45);
206     %title('Yield H_{2}O');
207     ylabel('S/G','fontsize',fs);
208     xlabel('T [C]','fontsize',fs);
209     zlabel('X','fontsize',fs);
210     axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,1],"tic");
211     grid on;
212     set(gca, 'fontsize', 0.8*fs);
213     pause(pausa);
214     endif
maxC=2;
215     figure();
216     mesh(TK,SE,YC'); %mesh(SEBeta, Temps, Yh2Beta);
217     view(225,45);
218     %title('Yield H_{2}')';
219     ylabel('S/G','fontsize',fs);
220     xlabel('T [C]','fontsize',fs);
221     zlabel('Y','fontsize',fs);
222     axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,maxC],"tic");
223     grid on;
224     set(gca, 'fontsize', 0.8*fs);
225     pause(pausa);
226     figure();
227     mesh(TK,SE,YMWCNT'); %mesh(SEBeta, Temps, Yh2Beta);
228     view(225,45);
229     %title('Yield H_{2}')';
230     ylabel('S/G','fontsize',fs);
231     xlabel('T [C]','fontsize',fs);
232     zlabel('Y','fontsize',fs);
233     axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,maxC],"tic");
234     grid on;
235     set(gca, 'fontsize', 0.8*fs);
236     pause(pausa);
237     figure();
238     mesh(TK,SE,YAmorfo'); %mesh(SEBeta, Temps, Yh2Beta);
239     view(225,45);
240     %title('Yield H_{2}')';
241     ylabel('S/G','fontsize',fs);
242     xlabel('T [C]','fontsize',fs);
243     zlabel('Y','fontsize',fs);
244     axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,maxC],"tic");
245     grid on;
246     set(gca, 'fontsize', 0.8*fs);
247     pause(pausa);
248     figure();
249     mesh(TK,SE,YPolyEt'); %mesh(SEBeta, Temps, Yh2Beta);
250     view(225,45);
251     %title('Yield H_{2}')';
252     ylabel('S/G','fontsize',fs);

```

```

254 xlabel('T [C]', 'fontsize', fs);
zlabel('Y', 'fontsize', fs);
256 axis([300,TK(length(TK)),SE(1),SE(length(SE)),0,maxC],"tic");
grid on;
258 set(gca, 'fontsize', 0.8*fs);
pause(pausa);
260
262 % imprimir resultados en formato vectorial *.eps.?
imprimir=1;%1, imprimir; 0, no imprimir.
264
if imprimir
266 %print(1,'OE000a_H2.eps','-depsec');
%print(2,'OE000b_CO.eps','-depsec');
268 %print(3,'OE000c_CO2.eps','-depsec');
%print(4,'OE000d_CH4.eps','-depsec');
270 %print(5,'OE000e_EtOH.eps','-depsec');
%print(6,'OE000f_CH3CHO.eps','-depsec');
272 %print(7,'OE000g_H2O.eps','-depsec');

274 print(1,['OE',strOE,'a_H2.eps'],'-depsec2','-F:40');%cambiando el n en -F:n,
cambia la separacion entre las etiquetas de ejes y los ejes.
print(2,['OE',strOE,'b_CO.eps'],'-depsec2','-F:40');
276 print(3,['OE',strOE,'c_CO2.eps'],'-depsec2','-F:40');
print(4,['OE',strOE,'d_CH4.eps'],'-depsec2','-F:40');
278 print(5,['OE',strOE,'e_Glyc.eps'],'-depsec2','-F:40');
print(6,['OE',strOE,'f_CH3CHO.eps'],'-depsec2','-F:40');
280 print(7,['OE',strOE,'g_H2O.eps'],'-depsec2','-F:40');
if conversiones
282 print(8,['OE',strOE,'h_X_Glyc.eps'],'-depsec2','-F:40');
print(9,['OE',strOE,'i_X_H2O.eps'],'-depsec2','-F:40');
284 endif
print(10,['OE',strOE,'j_Grph.eps'],'-depsec2','-F:40');
286 print(11,['OE',strOE,'j_MWCNT.eps'],'-depsec2','-F:40');
print(12,['OE',strOE,'j_Amorph.eps'],'-depsec2','-F:40');
288 print(13,['OE',strOE,'j_PolyEt.eps'],'-depsec2','-F:40');
endif
290 close all;
endfor

```

./ThermoCode/cargarDatos.m

A.10. cargarDatosforAnalysis.m

```

1 %GUARDAR ESTA RUTINA DONDE SE ENCUENTREN LOS RESULTADOS.
%Esta rutina carga datos obtenidos con Gsystem.m. Verificar la carpeta de
guardado de datos y ejecuci n de esta rutina.
3 global OEratio;
close all;%Cerra todos los gr ficos que esten previamente abiertos.
5 netoh=1;%flujo de EtOH

7 load("sorb_Type.mat","sorb_Type");
%load("sorb_cap.mat","sorb_cap");

```

```

9 load("MW_sorb.mat","MW_sorb");
load("SorbtoEtOH.mat","SorbtoEtOH");
11 load("Inerte.mat","Inerte");
load("Presion.mat","Presion");%[ bar ].
13
load("gsysSE.mat","SE");
15 load("gsysTemps.mat","Temps");
load("gsysOE.mat","OE");
17
load("gsysSE.mat","SE");
19 load("gsysTemps.mat","Temps");
load("gsysOE.mat","OE");
21 TK=Temps;%[C];%+273.15;%[K]

23 %Lectura de datos.
%Preparar strings.
25 strOE=num2str(OERatio);
gsysYH2=["gsysYH2_",strOE,".mat"];%Yield H2
27 gsysYAcet=["gsysYAcet_",strOE,".mat"];%Yield Acetaldehido
gsysYCO=["gsysYCO_",strOE,".mat"];
29 gsysYCO2=["gsysYCO2_",strOE,".mat"];
gsysYGlyc=["gsysYEtOH_",strOE,".mat"];
31 gsysYH2O=["gsysYH2O_",strOE,".mat"];
gsysYCH4=["gsysYCH4_",strOE,".mat"];
33
gsysYGrph=["gsysYGrph_",strOE,".mat"];
35 gsysYMWcnt=["gsysYMWcnt_",strOE,".mat"];
gsysYAmorph=["gsysYAmorph_",strOE,".mat"];
37 gsysYPolyEt=["gsysYPolyEt_",strOE,".mat"];

39 load(gsysYH2,"Yh2");
load(gsysYAcet,"YAcetaldehido");
41 load(gsysYCO,"YCO");
load(gsysYCO2,"YCO2");
43 load(gsysYGlyc,"YEtOH");
load(gsysYH2O,"YH2O");
45 load(gsysYCH4,"YCH4");
load(gsysYGrph,"YC");
47 load(gsysYMWcnt,"YMWcnt");
load(gsysYAmorph,"YAmorfo");
49 load(gsysYPolyEt,"YPolyEt");

```

./ThermoCode/cargarDatosforAnalysis.m

A.11. antsearch.m

```

1 function [election,Gelection]=antsearch(n,pmax,ants,cajasl,totalmovement);%Ver
   explicaci n en 'nrandom' o 'nrandom2'.
global comentario n0 capacidad nNuevo npasado;
3 %Ver explicaci n inicial en cuaderno. 15-04-2009.
%Esta rutina est inspirada en el modo en que las hormigas encuentran el
   camino m s corto entre su comida y la colonia. Ver 'ant algorithm.pdf' en
   la carpeta de papers de abril de 2009. Este no es, estrictamente, un 'ant

```

```

algorithm ' completo, pues no se trata de elegir una ruta m s corta, o su
simil abstracto. Pero se operar de modo similar: se programar un
conjunto de movimientos al azar, y una vez realizados todos, se evaluar
una funci n que permita distinguir cu l de esos movimientos fue mejor. Y
nos moveremos en esa direcci n.
5 %El m todo recibe un vector n de 21 componentes (15-04-2009), 22 componentes
(01-07-2009), 23 componentes (03-07-2009). Es importante que sea un vector
COLUMNA.
%pmax=0.01;% variaci n porcentual m xima que podr tener cada componente en
los saltos aleatorios. Es la "la distancia m xima a la que llegar n las
hormigas en cada iteraci n".
7 %ants=10;% N mero de hormigas.
antWays=zeros(length(n),ants);%una matriz que guardar en cada columna j el n
al que lleg la hormiga j.
9 %Ahora, tendremos 'ants' hormigas, cada una con un camino v lido y distinto.
Elijamos el mejor de esos caminos.
%Supuesto 0: el mejor camino es no moverse.
11 election=n;
Gelection=functionG(n);%la evaluaci n del camino 'no moverse'.
13 direction=0;%activa un interruptor. Tomar direccionalidad, si esta jugando una
hormiga y ha bajado G en las 2 anteriores.
Gpasado=Gelection;
15 npasado=election;

17 primera=(sum(n0==n)==length(n0));%Si estamos en el pundo de partida genera, no
usar direccionalidad.
ants_con_problemas=zeros(ants,1);
19 comentario="Todas las hormigas andan bien.";
mejora=0;%ha existido alguna mejora?

21 for j=1:ants
23 wrongWay=1;%Testigo de si el camino de la hormiga j es errado. Si es 0, el
camino es correcto.
Gnuevo=Gelection;
25 nnuevo=election;
%direction=(Gnuevo<Gpasado);%activa un interruptor. Tomar direccionalidad,
si esta jugando una hormiga y ha bajado G en las 2 anteriores.
27 loop=0;
cycles=0;
29 while wrongWay
%Elegir un camino aleatorio desde n.
31 %la hormiga nueva tomar una ruta trazada por las dos anteriores. Esto
ayudar en la direccionalidad de una buena ruta.
antWays(:,j)=nrandom4(n,pmax,cajas1,totalmovement,direction);
33 %Verificar que el camino tenga sentido.
r1=Gcon(antWays(:,j));%Restricci nes 1. El vector debe tener todas sus
componentes de evaluaci n at mica == 0.
35 r2=antWays(:,j);%Gcon2(antWays(:,j));% Restricci nes 1. El vector debe
tener todas sus componentes >= 0.
eval1=(sum(abs(r1))==0);%Deber ser igual a 1 para poder salir.
37 eval2=(sum(r2>=0)==sum(abs(r2)>=0));%Deber ser igual a 1 para salir. Si
todos son positivos o cero, la suma de sus valores absolutos es igual a
la suma normal.
% Es este camino igual a alguno de los otros saltos, o al punto donde
estoy parado?

```



```

39 eval3=1*(sum(antWays(:,j)==n)!=length(n));%Asumir que no, y que est
    todo bien.
    %if (sum(antWays(:,j)==n)==length(n))
41 % eval3=0;
    %endif
43 for h=1:ants
    eval3=eval3*(h==j || (sum(antWays(:,j))==sum(antWays(:,h))!=length(n)));
45 %if (h!=j && (sum(antWays(:,j))==sum(antWays(:,h))!=length(n))%Otro por
        el que ya pas en esta jugada.
    % eval3=0;
47 %endif
    endfor
49 look=antWays(:,j);
    eval4=(look(26)<=capacidad);%Esta el CO2 adsorbido bajo la capacidad del
        adsorbente?
51 %if eval1 && eval2 && eval3
    % wrongWay=0;% Salir.
53 %endif
    if cycles>10%si en estos saltos no puedo generar uno nuevo, entonces
        aceptar caer ah mismo.
55 ants_con_problemas(j)=1;
        if mejora
57 else
            comentario=["NO pude generar un nuevo punto valido en ",num2str(sum(
                ants_con_problemas)), " hormigas: Min Global?"];
59         endif
            eval3=1;
61         %break;
        endif
63 wrongWay=1-1*eval1*eval2*eval3*eval4;%si son todos verdad, salir.
        cycles=cycles+1;
65 endwhile
    %Tenemos un camino v lido. Evaluemos si es mejor que la elecci n anterior.
67 Gj=functionG(antWays(:,j));%La ponderaci n del camino que tom la hormiga
        j.
        Gpasado=Gelection;
69 npasado=election;
        direction=0;
71 if Gj<Gelection && (abs(Gj-Gelection)>=1e-15)%Agregu una condici n de '
            significancia' del cambio. Si es muy chico el cambio, no vale la pena.
            direction=1*(1-primera);
73             comentario="improvement!";
                mejora=1;
75             election=antWays(:,j);
                Gelection=Gj;
77         endif
    endfor
79 endfunction

```

./ThermoCode/antsearch.m

A.12. atomcount.m

```

1 function atoms=atomcount(n);
2 global natomos nespecies npolymer;
3 %n(1) molaridad de Glicerol=C3H8O3
4 %n(2) molaridad de O2
5 %n(3) molaridad de H2O
6 %n(4) molaridad de CO2
7 %n(5) molaridad de H2
8 %n(6) molaridad de CO
9 %n(7) molaridad de Metano=CH4
10 %n(8) molaridad de Etano=C2H6
11 %n(9) molaridad de Etileno=C2H4
12 %n(10) molaridad de Acetileno=C2H2
13 %n(11) molaridad de Acetaldehido=C2H4O
14 %n(12) molaridad de cido ac tico=CH3COOH=C2H4O2
15 %n(13) molaridad de Acetona=C3H6O
16 %n(14) molaridad de Etil acetato=C4H8O2
17 %n(15) molaridad de Dietil ter =C4H10O
18 %n(16) molaridad de Etil n Glicol=C2H4(OH)2=C2H6O2
19 %n(17) molaridad de n-propanol=C3H8O
20 %n(18) molaridad de iso-propanol=C3H8O
21 %n(19) molaridad de n-butanol=C4H10O
22 %n(20) molaridad de iso-Propil-metil- ter =C4H10O
23 %n(21) molaridad de Dep sitos carbon seos. Grafito.
24 %n(22) molaridad de Dep sitos carbon seos. MWCNT.
25 %n(23) molaridad de Dep sitos carbon seos. Amorfo.
26 %n(24) molaridad de Dep sitos de PolyEthylene. npolymer*(C2H4).
27 %n(25) Sorbent.
28 %n(26) Sorbent+CO2.
29 %n(27) Inerte (N2)
30 %n(28)=0;%C3H8 PROPANE
31 %n(29)=0;%C3H6 PROPYLENE
32 %n(30)=0;%C3H4 PROPADIENE
33 %n(31)=0;%C3H6O ALLYL ALCOHOL
34 %n(32)=0;%C3H6O2 PROPIONIC ACID
35 %n(33)=0;%C3H4O2 ACRYLIC ACID
36 %n(34)=0;%C3H8O METHYL ETHYL ETHER
37 %n(35)=0;%C3H6O N-PROPIONALDEHYDE
38 %n(36)=0;%C3H4O ACROLEIN
39
40 atoms=zeros(natomos,1);
41 %atoms(1)=C
42 %atoms(2)=H
43 %atoms(3)=O
44 %atoms(4)=Sorb
45 %atoms(5)=N
46
47 atoms(1)=3*n(1)+1*n(4)+1*n(6)+1*n(7)+2*n(8)+2*n(9)+2*n(10)+2*n(11)+2*n(12)+3*n
   (13)+4*n(14)+4*n(15)+2*n(16)+3*n(17)+3*n(18)+4*n(19)+4*n(20)+1*n(21)+1*n
   (22)+1*n(23)+npolymer*2*n(24)+1*n(26)+3*n(28)+3*n(29)+3*n(30)+3*n(31)+3*n
   (32)+3*n(33)+3*n(34)+3*n(35)+3*n(36); %C
48 atoms(2)=8*n(1)+2*n(3)+2*n(5)+4*n(7)+6*n(8)+4*n(9)+2*n(10)+4*n(11)+4*n(12)+6*n
   (13)+8*n(14)+10*n(15)+6*n(16)+8*n(17)+8*n(18)+10*n(19)+10*n(20)+npolymer*4*
   n(24)+8*n(28)+6*n(29)+4*n(30)+6*n(31)+6*n(32)+4*n(33)+8*n(34)+6*n(35)+4*n
   (36); %H
49 atoms(3)=3*n(1)+2*n(2)+1*n(3)+2*n(4)+1*n(6)+1*n(11)+2*n(12)+1*n(13)+2*n(14)+1*
   n(15)+2*n(16)+1*n(17)+1*n(18)+1*n(19)+1*n(20)+2*n(26)+1*n(31)+2*n(32)+2*n

```

```

    (33)+1*n(34)+1*n(35)+1*n(36);%O
atoms(4)=1*n(25)+1*n(26);
51 atoms(5)=2*n(27);
endfunction

```

./ThermoCode/atomcount.m

A.13. nrandom4.m

```

function new=nrandom4(nvect,p,cajas1,totalmovement,direction);%recibo un
    vector para modificar, una variación porcentual máxima y un número de
    cajas que elegir al azar para sacar moles. %Si totalmovement=1, entonces
    moverse toda la componente del vector.
2 %Ver 17-04-2009 y 24-04-2009.
global capacidad natomos nespecies tolcaixa1 tapasdef metodo nnuevo npasado;
4 pmax=p;
new=nvect;%Primero defino el vector de salida igual al de entrada.
6 %abrir todas las tapas de las cajas;
grande((((metodo==1)+((metodo>1)*(nvect>tolcaixa1)))>0);%Si estamos en el
    método 1, entonces todos son grandes (ver línea de definición de 'tapas
    '). Si estamos en 2 o 3, ser grande es ser mayor que tolcaixa1.
8 tapas=tapasdef.*grande;%Para optimización del método de búsqueda, si el
    método es 2 o 3 en GminAnt, entonces hay que dejar de FORMAR aquellas
    especies que sean muy chicas. Ser chico es ser menor que tolcaixa1. Esto
    evita fijar esfuerzos en especies irrelevantes (modificadas solo cuando
    metodo==1). Ver la definición de 'metodo' en Gminant.
tapas(25)=tapasdef(25);
10 tapas(26)=tapasdef(26);
%Definir el pozo destino, inicialmente vacío.
12 pozo=zeros(natomos,1);
%Elegir una caja;
14 haveballs=(nvect>tolcaixa1);
%capacidad=n0(25)*sorb_cap(sorb_Type)*MW_sorb(sorb_Type)/1000;% moles Sorbent+
    CO2=(moles iniciales de sorbent)*(moles CO2 / kg sorbent)*(kg sorbent/kmol
    sorbent)*(1 kmol sorbent/1000 mol sorbent)
16 haveballs(25)=min(haveballs(25),(nvect(26))<capacidad);%dar la posibilidad de
    poder usar adsorbente si el máximo adsorbido no se ha alcanzado.

18 if direction
    tapasBETA=tapas.*((nnuevo-npasado)!=0);
20 tapas=tapas*(sum(tapasBETA)==0)+tapasBETA*(sum(tapasBETA)!=0);%si me quede
    con todo cerrado, entonces volver atrás.
    haveballsBETA=haveballs.*(nnuevo<npasado);%tomar solo de aquellos que
    tengan bolas y, además, hayan bajado en el cambio anterior.
    haveballsBETA=haveballs.*((nnuevo-npasado)!=0);%tomar solo de aquellos
    que tengan bolas y, además, hayan bajado en el cambio anterior.
22 haveballs=haveballs*(sum(haveballsBETA)==0)+haveballsBETA*(sum(haveballsBETA
    )!=0);%si me quede con todo cerrado, entonces volver atrás.

24 endif

26 cajas1=cajas1+(sum(haveballs)<cajas1)*(sum(haveballs)-cajas1);%seguridad para
    cuando haya menos cajas con bolas que las que busco. De otro modo,
    entrar a en loop.

```

```

28  caja1=zeros(cajas1,1);%Ahora es un vector de 'cajas1' componentes. 1, 2, 3....
    o length(nvect).
30  moles1=p*nvect.*(haveballs.*rand(length(nvect),1));%Saco de todas las cajas
    que tienen. Dejar intacto a INERTE.
32  moles1(27)=0;%Dejar intacto a INERTE.
    pozo=atomcount(moles1);
    new=new-moles1;

34  buscarcaja2=1;
    %parcial=0;
36  while buscarcaja2
    if (sum(tapas)==0 && sum(pozo)>0)%Si todas las cajas est n cerradas, y
        quedan tomos en el pozo, abortar la mision.
38    %'no solution"
        new=nvect;
40    %new=nrandom4(nvect,p,cajas1,totalmovement);%recursivo.
        buscarcaja2=0;%X ya no iterar m s aqu .
42  else
    %Elegir caja 2, para formar esa especie con el pozo.
44    caja2=0;
    [valormax ,caja2]=max(tapas.*rand(length(nvect),1));%Esto elige alguna
        componente del vector nvect, que tenga tapas abiertas.
46    % Cuntos moles de la especie Y, que est en caja2, puedo formar?
    [moles2,removeatoms]=maxmoles2(pozo,caja2);
48    if (caja2!=26 || (caja2==26 && ((new(caja2)+moles2)<=capacidad)))%para
        evitar que rebasemos la capacidad de los sorbentes.
    else %si la caja es la 26 y, adem s, lo que elegimos en el moles2 hace que
        la caja 2 rebalse su capacidad.
50    molesmaxcaja26=capacidad-new(26);
        mol26=zeros(nespecies,1);
52    mol26(26)=1;
        atomospara1mol26=atomcount(mol26);
54    moles2=molesmaxcaja26;
        removeatoms=molesmaxcaja26*atomospara1mol26;
56    endif
    new(caja2)=new(caja2)+moles2;
58    tapas(caja2)=0;%Ya puse el m ximo de moles que pod a formar con esa
        especie (podr a ser cero), as que cierro la caja.
    pozo=pozo-removeatoms;%Actualizar el pozo.
60    buscarcaja2=(sum(pozo)>0);%Si se acaban los tomos del pozo, dejar de
        iterar.

62
64  endif
    %parcial=0;
    % Qudan tomos en el pozo?
66  endwhile
endfunction

```

./ThermoCode/nrandom4.m

A.14. maxmoles2.m

```

1 function [moles , atoms]=maxmoles2(atomos , caja2); %devuelvo el n mero de moles
   y un vector que dice cu ntos moles de tomos sacar del pozo.
global nespecies natomos;
3 %Esta rutina maximiza el n mero de moles de una especie Y, que est en la
   caja2 (un n mero que representa su posici n en el vector de componentes)
   (ver atomcount.m), dado un pozo de atomos. Atomos es un vector que contiene
   en sus componentes 1, 2, 3 y 4, el n mero de moles de C, H, O y Sorbent,
   respectivamente.
moll=zeros(nespecies ,1);
5 moll(caja2)=1;
atomosparalmol=atomcount(moll);
7 moles=min((atomos+realmax*(atomosparalmol==0))./(atomosparalmol+(
   atomosparalmol==0)));%Si atomosparalmol(i) es 0, entonces no hay que
   mirarlo.
atoms=moles*atomosparalmol;
9 endfunction

```

./ThermoCode/maxmoles2.m

A.15. Gcon.m

```

1 function r1=Gcon(n); %Devuelve un vector de componentes , cada una de las
   cuales deber ser igual a cero (eso impondr el m todo sqp() afuera).
global natomos n0;
3 dimation=natomos;
r1=zeros(dimation ,1);
5 atomosn=atomcount(n);%vector que dice cu ntos tomos de C, H, O y Sorbent
   hay en el vector de composici n n.
atomosn0=atomcount(n0);%dem, para n0.
7 %r1(1)=((abs(atomosn(1)-atomosn0(1)))>=(1e-14));%Carbono.
%r1(2)=((abs(atomosn(2)-atomosn0(2)))>=(1e-14));%Hidr geno.
9 %r1(3)=((abs(atomosn(3)-atomosn0(3)))>=(1e-14));%Ox geno.
%r1(4)=((abs(atomosn(4)-atomosn0(4)))>=(1e-14));%Sorbent.
11 %r1(5)=((abs(atomosn(5)-atomosn0(5)))>=(1e-14));%N.

13 r1=((abs(atomosn-atomosn0))>=(1e-14));%all.

15 endfunction

```

./ThermoCode/Gcon.m

A.16. actmolar.m

```

1 function [act ,Trange]=actmolar();%Devuelve las energ as libres molares a la
   temperatura T del conjunto de especies completo. Rango de temperaturas:
   [298.15,1300] [K]
%Devuelve la tabla completa. Es m s r pido construir una vez la tabla e
   interpolar que construirla cada vez que se necesita G.
3 global nespecies Hmolares Temperaturas sorb_Type G0Sorb G0SorbCO2;
R=8.31447215;%[J/(mol*K)].

```

```

5 G0=zeros(nspecies,1);%Energ a Libre de formaci n en condiciones standard
   para cada una de las especies. Cheric
G0(1)=-4.3435538e5;%[J/mol]. Glicerol. M todo de Franklin 1949, en Janz 1967,
   p. 70, 187 y 188.
7 %G0(1)=-1.684000e5;%[J/mol]. EtOH. Todos obtenidos de Perry, cap.2, p. 195.
G0(2)=0;%[J/mol]. O2
9 G0(3)=-2.288000e5;%[J/mol]. H2O
G0(4)=-3.946000e5;%[J/mol]. CO2
11 G0(5)=0;%[J/mol]. H2
G0(6)=-1.374000e5;%[J/mol]. CO
13 G0(7)=-5.087000e4;%[J/mol]. Metano, CH4
G0(8)=-3.295000e4;%[J/mol]. Etano, C2H6
15 G0(9)=6.816000e4;%[J/mol]. Etileno, C2H4
G0(10)=2.093000e5;%[J/mol]. Acetileno, C2H2
17 G0(11)=-1.334000e5;%[J/mol]. Acetaldehido, C2H4O
G0(12)=-3.769000e5;%[J/mol]. cido Ac tico, CH3COOH
19 G0(13)=-1.532000e5;%[J/mol]. Acetona, C3H6O
G0(14)=-3.276000e5;%[J/mol]. Etil acetato, C4H8O2
21 G0(15)=-1.224000e5;%[J/mol]. Dietil ter, C4H10O
G0(16)=-3.047000e5;%[J/mol]. Etil n Glicol, C2H6O2
23 G0(17)=-1.619000e5;%[J/mol]. n-propanol, C3H8O
G0(18)=-1.735000e5;%[J/mol]. iso-propanol, C3H8O
25 G0(19)=-1.509000e5;%[J/mol]. n-butanol, C4H10O
G0(20)=-1.210000e5;%[J/mol]. iso-propil-metil- ter, C4H10O
27 G0(21)=0;%[J/mol]. Grafito.
G0(22)=0;%[J/mol]. MWCNT.
29 G0(23)=0;%[J/mol]. Amorfo.
G0(24)=-2187.82605767857;%ver 27-07-2010. Termodin mica Polyethylene.ods
31 G0(25)=G0Sorb(sorb_Type);%[J/mol] CaO
G0(26)=G0SorbCO2(sorb_Type);%[J/mol] CaCO3
33 G0(27)=0;%N2;
G0(28)=-2.349000e4;% molaridad de Propano=C3H8 CHERIC
35 G0(29)=6.276000e4;%molaridad de Propeno (o propileno)=C3H6
G0(30)=2.025000e5;%n molaridad de Propadieno=C3H4
37 G0(31)=-7.130000e4;% molaridad de Allyl alcohol=C3H6O
G0(32)=-3.696000e5;%molaridad de Propionic acid=C3H6O2
39 G0(33)=-2.863000e5;%molaridad de Acrylic acid=C3H4O2
G0(34)=-1.177000e5;% molaridad de Methyl ethyl ether=C3H8O
41 G0(35)=-1.305000e5;% molaridad de N-Propion aldehyde=C3H6O
G0(36)=-6.519000e4;%molaridad de Acrolein=C3H4O
43
[Hmolares, Temperaturas]=Hmol();%Esta l nea deber a salir de este programa,
   para agilizar los c lculos. Conviene usar
45 Trange=[298.15:10:1300];
GRT0=G0./(R*Trange(1));%Revisar esta condici n de borde. Puede que no sea
   Trange(1)(298.15), sino el T de evaluaci n, tal como estaba.
47 Isode_options ("integration method","adams");
[GRTcomplete, ISTATE,MSG]=Isode('dGRTdT',GRT0,Trange);%Las filas
   corresponder n a temperaturas, y las columnas al componente respectivo.
49 GRTcomplete=GRTcomplete';%ahora, lo mismo de la l nea anterior, pero
   transpuesto.
for i=1:length(GRTcomplete(:,1))%Va cambiando de fila en fila.
51 act(i,:)=R*Trange.*GRTcomplete(i,:);
endfor
53 endfunction

```

A.17. ui0.m

```

1 function uizero=ui0(T); %Interpola en la tabla de actividades molares en
   funcion de la temperatura. Dicha tabla es la soluci n num rica de las
   ecuaciones diferenciales de Rossi2009, usando Rossi2009a.
2 global actmolares TGs;%La tabla de activicades , en que cada columna contiene
   todas las especies a una temperatura determinada, y TGs es el vector fila
   que contiene las temperaturas en que se eval a la tabla.
3
4 for j=1:length(TGs)-1
5     if TGs(j)<T && T<=TGs(j+1)
6         uizero=((actmolares(:,j+1).-actmolares(:,j))./(TGs(j+1)-TGs(j))).*(T-TGs
7             (j+1)).+actmolares(:,j+1);
8         break
9     elseif T<=TGs(1)
10        uizero=((actmolares(:,2).-actmolares(:,1))./(TGs(2)-TGs(1))).*(T-TGs(1))
11            .+actmolares(:,1);
12        break
13    elseif TGs(length(TGs))<T%estamos m s arriba de TGs(length(TGs))
14        uizero=((actmolares(:,length(TGs)).-actmolares(:,length(TGs)-1))./(TGs(
15            length(TGs))-TGs(length(TGs)-1))).*(T-TGs(length(TGs))).+actmolares
16            (:,length(TGs)));
17        break
18    endif
19 endfor
20 endfunction

```

./ThermoCode/ui0.m

A.18. dGRTdT.m

```

1 function deriv=dGRTdT(GRT,T); %Esta funci n requiere la existencia de una
   tabla de entalp as , generada con Hmol.
2 global Hmolares Temperaturas nespecies;
   R=8.31447215;%[J/(mol*K)]. Cheric.
3
4 H=zeros(nespecies,1);
5 for j=1:length(Temperaturas)-1
6     if Temperaturas(j)<T && T<=Temperaturas(j+1)
7         H=((Hmolares(:,j+1).-Hmolares(:,j))./(Temperaturas(j+1)-Temperaturas(j))
8             ).*(T-Temperaturas(j+1)).+Hmolares(:,j+1);
9     elseif T<=Temperaturas(1)
10        H=((Hmolares(:,2).-Hmolares(:,1))./(Temperaturas(2)-Temperaturas(1))).*(
11            T-Temperaturas(1)).+Hmolares(:,1);
12    elseif Temperaturas(length(Temperaturas))<T%estamos m s arriba de
13        Temperaturas(length(Temperaturas))

```

```

12     H=((Hmolares (: , length(Temperaturas)).-Hmolares (: , length(Temperaturas)-1)
        )./( Temperaturas( length(Temperaturas))-Temperaturas( length(
        Temperaturas)-1))) .* (T-Temperaturas( length(Temperaturas))) .+ Hmolares
        (: , length(Temperaturas));
13     %si no cae en las categor as anteriores , seguir buscando y no modificar
        nada. Puede que haya encontrado ya el intervalo de T o lo encontrar
        en las siguientes iteraciones.
14     endif
15 endfor
16 deriv=-H./(R*(T^2));
endfunction

```

./ThermoCode/dGRTdT.m

A.19. dHdT.m

```

function deriv=dHdT(H,T);
2 global sorb_Type cpSorb cpSorbCO2;
deriv=zeros(36,1);
4 deriv(1,1)=1.995901e1+1.428467e-1*T+7.763252e-5*T^2-1.512772e-7*T^3+5.366231e
    -11*T^4;%Aqu pondr la derivada de Hmolar respecto a la temperatura,
    para Etanol. Esto equivale a Cp. Us Cp gas, obtenido de CHERIC. [J/(mol*K
    )].
deriv(2,1)=2.970450e1-9.895231e-3*T+3.989792e-5*T^2-3.394227e-8*T^3+9.184016e
    -12*T^4;
6 deriv(3,1)=3.376336e1-5.945958e-3*T+2.235754e-5*T^2-9.962009e-9*T^3+1.097487e
    -12*T^4;
deriv(4,1)=2.926801e1-2.236208e-2*T+2.652535e-4*T^2-4.153087e-7*T^3+2.005667e
    -10*T^4;
8 deriv(5,1)=2.700357e1+1.193388e-2*T-2.407279e-5*T^2+2.146124e-8*T^3-6.14796e
    -12*T^4;
deriv(6,1)=2.965146e1-6.501572e-3*T+1.832822e-5*T^2-9.394756e-9*T^3+1.081685e
    -12*T^4;
10 deriv(7,1)=3.615454e1-5.111832e-2*T+2.214981e-4*T^2-1.824321e-7*T^3+4.898962e
    -11*T^4;
deriv(8,1)=3.331272e1-1.113456e-2*T+3.565819e-4*T^2-3.76217e-7*T^3+1.198323e
    -10*T^4;
12 deriv(9,1)=1.756229e1+6.922210e-2*T+9.356684e-5*T^2-1.292936e-7*T^3+4.293757e
    -11*T^4;
deriv(10,1)=8.709412+1.763965e-1*T-2.419388e-4*T^2+1.689089e-7*T^3-4.436627e
    -11*T^4;
14 deriv(11,1)=7.716000+1.823000e-1*T-1.007000e-4*T^2+2.38e-8*T^3+0*T^4;
deriv(12,1)=4.84+2.549000e-1*T-1.753000e-4*T^2+4.949e-8*T^3+0*T^4;
16 deriv(13,1)=6.301+2.606000e-1*T-1.253000e-4*T^2+2.038e-8*T^3+0*T^4;
deriv(14,1)=7.235+4.072000e-1*T-2.092000e-4*T^2+2.855e-8*T^3+0*T^4;
18 deriv(15,1)=3.925223e1+2.466860e-1*T+1.054841e-4*T^2-2.084629e-7*T^3+6.952845e
    -11*T^4;
deriv(16,1)=3.570000e1+2.483000e-1*T-1.497000e-4*T^2+3.01e-8*T^3+0*T^4;
20 deriv(17,1)=1.888393e1+2.216399e-1*T+6.182712e-5*T^2-1.733102e-7*T^3+6.408291e
    -11*T^4;
deriv(18,1)=2.420838e1+2.088005e-1*T+1.034781e-4*T^2-2.321565e-7*T^3+8.682929e
    -11*T^4;
22 deriv(19,1)=1.170724e1+3.459664e-1*T-2.512073e-5*T^2-1.514838e-7*T^3+6.499044e
    -11*T^4;

```



```

24 deriv (20,1)=1.353000e1+3.697000e-1*T-1.481000e-4*T^2+1.205e-8*T^3+0*T^4;
deriv (21,1)=4.184*(2.673+0.002617*T-116900/(T^2));%Cp de carbono s lido en
forma grafito. Perry impreso, 7th ed. Tabla 2-194.
26 deriv (22,1)=deriv (21,1);%dem grafito. Es irrelevante si se calcula G con un
polinomio como el de Gozzi2007.
deriv (23,1)=deriv (21,1);%dem grafito. Es irrelevante si se calcula G con un
polinomio como el ajustado a HSC.
28 deriv (24,1)=35.36;%27-07-2010.
deriv (25,1)=cpSorb(sorb_Type,1)+cpSorb(sorb_Type,2)*T+cpSorb(sorb_Type,3)*T^2+
cpSorb(sorb_Type,4)*T^3+cpSorb(sorb_Type,5)*T^4;
deriv (26,1)=cpSorbCO2(sorb_Type,1)+cpSorbCO2(sorb_Type,2)*T+cpSorbCO2(
sorb_Type,3)*T^2+cpSorbCO2(sorb_Type,4)*T^3+cpSorbCO2(sorb_Type,5)*T^4;
30 deriv (27,1)=2.980182E+01+(-7.019071E-03)*T+(1.744440E-05)*T^2+(-8.48029E-09)*T
^3+(9.336869E-13)*T^4;
deriv (28,1)=(2.959520e1)+(8.379912e-2)*T+(3.255759e-4)*T^2+(-3.957572e-7)*T
^3+(1.312889e-10)*T^4;% [J/mol]
32 deriv (29,1)=(1.790513e1)+(1.478080e-1)*T+(6.877262e-5)*T^2+(-1.383731e-7)*T
^3+(4.844714e-11)*T^4;% [J/mol]
deriv (30,1)=(1.082527e1)+(1.944762e-1)*T+(-1.129009e-4)*T^2+(2.239041e-8)*T
^3+(2.230314e-12)*T^4;% [J/mol]
34 deriv (31,1)=(-1.105)+(3.146000e-1)*T+(-2.032000e-4)*T^2+(5.321e-8)*T^3+(0)*T
^4;% [J/mol]
deriv (32,1)=(5.669)+(3.689000e-1)*T+(-2.865000e-4)*T^2+(9.877e-8)*T^3+(0)*T^4;
% [J/mol]
36 deriv (33,1)=(1.742)+(3.191000e-1)*T+(-2.352000e-4)*T^2+(6.975e-8)*T^3+(0)*T^4;
% [J/mol]
deriv (34,1)=(3.327973e1)+(1.898752e-1)*T+(7.348526e-5)*T^2+(-1.481139e-7)*T
^3+(4.897129e-11)*T^4;% [J/mol]
38 deriv (35,1)=(1.172000e1)+(2.614000e-1)*T+(-1.300000e-4)*T^2+(2.126e-8)*T^3+(0)
*T^4;% [J/mol]
deriv (36,1)=(1.197000e1)+(2.106000e-1)*T+(-1.071000e-4)*T^2+(1.906e-8)*T^3+(0)
*T^4;% [J/mol]
40 endfunction

```

./ThermoCode/dHdT.m

A.20. Hmol.m

```

function [Hcomplete,Trange]=Hmol();%[J/(mol)]. Ver Rossi2009. Devuelve las
entalp as molares a la temperatura T del conjunto de especies completo.
Rango de temperaturas: [298.15,1300] [K]. Devuelve la tabla completa en un
rango de temperaturas Trange.
2 global nespecies sorb_Type H0Sorb H0SorbCO2;
H0=zeros(nespecies,1);
4 H0(1)=-5.853e5;%[J/mol] Cheric.
H0(2)=0;
6 H0(3)=-2.420000e5;
H0(4)=-3.938000e5;
8 H0(5)=0;
H0(6)=-1.106000e5;
10 H0(7)=-7.490000e4;
H0(8)=-8.474000e4;
12 H0(9)=5.234000e4;

```

```

H0(10)=2.269000e5 ;
14 H0(11)=-1.644000e5 ;
H0(12)=-4.351000e5 ;
16 H0(13)=-2.177000e5 ;
H0(14)=-4.432000e5 ;
18 H0(15)=-2.524000e5 ;
H0(16)=-3.896000e5 ;
20 H0(17)=-2.566000e5 ;
H0(18)=-2.726000e5 ;
22 H0(19)=-2.749000e5 ;
H0(20)=-2.522000e5 ;
24 H0(21)=0;
H0(22)=0;
26 H0(23)=0;
H0(24)=7117.56428571429;%ver 27-07-2010. Termodin mica Polyethylene.ods
28 H0(25)=H0Sorb(sorb_Type); %[ J/mol];%CaO
H0(26)=H0SorbCO2(sorb_Type); %[ J/mol];%CaCO3
30 H0(27)=0;%N2
H0(28)=-1.039000e5;% molaridad de Propano=C3H8  CHERIC
32 H0(29)=2.043000e4;% molaridad de Propeno=C3H6
H0(30)=1.923000e5;% molaridad de Propadieno=C3H4
34 H0(31)=-1.321000e5;%molaridad de Allyl alcohol=C3H6O
H0(32)=-4.554000e5;% molaridad de Propionic acid=C3H6O2
36 H0(33)=-3.365000e5;% molaridad de Acrylic acid=C3H4O2
H0(34)=-2.166000e5;% molaridad de Methyl ethyl ether=C3H8O
38 H0(35)=-1.922000e5;%molaridad de N-Propion aldehyde=C3H6O
H0(36)=-7.092000e4;% molaridad de Acrolein=C3H4O
40
Trange=[298.15:50:1300];
42 lside_options ("integration method","adams");
[Hcomplete,ISTATE,MSG]=lside('dHdT',H0,Trange);%Las filas corresponder n a
temperaturas, y las columnas al componente respectivo.
44 Hcomplete=Hcomplete';%ahora, lo mismo de la linea anterior, pero
transpuesto.
endfunction

```

./ThermoCode/Hmol.m

Anexo B

Definiciones y Rutinas computacionales para la búsqueda de mecanismos de reacción posibles con Grafos-P

Primero se transcriben las rutinas principales (tres), que llaman a todas las demás. A partir de la cuarta rutina serán ordenadas alfabéticamente.

B.1. main v4.m

```
1 %Esta rutina es la principal para Glicerol.
clear all;
3 close all;
clc;
5
global invokes;% actual new_fldr first_time;
7 old_val=max_recursion_depth(inf);%m xima profundidad para las llamadas
    recursivas.
9 %fecha , para guardar resultados.
fechainicio=date();% reinicio.
11 %resultados_fecha=["Resultados"];
actual=pwd();
13 %new_fldr=[ actual ,"/" , resultados_fecha ];
%[ status , msg , msgid]=mkdir(resultados_fecha);
15
%Copiar esto en la consola al comenzar la ejecución del programa, y copiar en
    la carpeta de ejecución: first_time=1;save("first_time.mat","first_time")
    ;
17 %Luego de echar a andar, hacer first_time=0;save("first_time.mat","first_time
    "); en otro computador, y moverlo a la carpeta de ejecución.
19 load("first_time.mat","first_time");%La primera vez, guardar un 1 en este
    archivo. Afuera de esta rutina. first_time.mat debe existir.
%una vez echado a correr, activar un 0, cargando el first_time.mat nuevamente
    en la carpeta del cluster.
```

```

21 if first_time
22     first_time=0;
23     save("first_time.mat","first_time");
24     %[M,names,tag]=species_Fan(1);%Especies ordenadas.
25     %[O,E]=reactions_Fan(names,tag);%reacciones ordenadas.
26     [M,names,tag]=species_v3(1);%Especies ordenadas.
27     [O,E]=reactions_v4(names,tag);%reacciones ordenadas.
28
29     [tag_maxim,o_maxim]=RPIMSG(E,tag,O);
30     invokes=1;
31     %cd(new_fldr)
32     save("names.mat","names");
33     save("M.mat","M");
34     save("tag.mat","tag");
35     save("tag_maxim.mat","tag_maxim");
36     save("o_maxim.mat","o_maxim");
37     %cd(actual)
38
39     %[super_O,cell_m]=RPISSG(omega_plus(E),zeros(0,1),{},{},E,o_maxim,{});
40     %[super_O,cell_m]=RPISSG(omega_plus(E),zeros(0,1),{},{},E,O,{});
41     [super_O,cell_m,avoid_m,avoid_o,sol]=PBTv2(omega_plus(E),omega_minus(E),
42         zeros(0,1),zeros(0,1),{},{},E,o_maxim,{},zeros(0,1),{},{},{});
43
44 else
45     %Cargar resultados anteriores (checkpoint).
46     %untar("resultados_v4.tar");
47     load("invokes.mat","invokes");
48     load("super_O.mat","super_O");
49     load("cell_m.mat","cell_m");
50     load("avoid_m.mat","avoid_m");
51     load("avoid_o.mat","avoid_o");
52     load("sol.mat","sol");
53     load("names.mat","names");
54     load("M.mat","M");
55     load("tag.mat","tag");
56     load("tag_maxim.mat","tag_maxim");
57     load("o_maxim.mat","o_maxim");
58     load("O.mat","O");
59     load("E.mat","E");
60     %cd(new_fldr)
61     save("names.mat","names");
62     save("M.mat","M");
63     save("tag.mat","tag");
64     save("tag_maxim.mat","tag_maxim");
65     save("o_maxim.mat","o_maxim");
66     %cd(actual)
67     % [super_O,cell_m,avoid_m,avoid_o,sol]=PBTv2(p,c,dp,dc,inc,exc,E,O,super_O,
68         avoid_m,avoid_o,sol);
69     [super_O,cell_m,avoid_m,avoid_o,sol]=PBTv2(omega_plus(E),omega_minus(E),
70         zeros(0,1),zeros(0,1),{},{},E,o_maxim,super_O,avoid_m,avoid_o,sol);
71
72 end
73 %super_O
74 %avoid_o
75 final=1;
76 %guardar resultados.

```

```

75 %cd (new_fldr)
76 save("first_time.mat","first_time");
77 save("invokes.mat","invokes");
78 save("super_O.mat","super_O");
79 save("cell_m.mat","cell_m");
80 save("avoid_m.mat","avoid_m");
81 save("avoid_o.mat","avoid_o");
82 save("sol.mat","sol");
83 save("names.mat","names");
84 save("M.mat","M");
85 save("tag.mat","tag");
86 save("tag_maxim.mat","tag_maxim");
87 save("o_maxim.mat","o_maxim");
88 save("O.mat","O");
89 save("E.mat","E");
90 save("final.mat","final");
91 tar("resultados_v4.tar","*.mat");
92 %movefile("resultados_v4.tar",[actual,"/"]);
93 %cd (actual)
94
95 super_O%testigo afuera
96
97 %Combinar. %la rutina tal cual no encuentra los 3 mecanismos que propone Fan.
98 %Solo encuentra 2.
99 %Por eso, es mejor hacer las combinaciones, pues el material que falta es por
100 %combinacion. Si se quieren rescatar todas en el algoritmo PBTv2, hay que
101 %modificar la linea 55 segun lo que dice la linea 52 a 55.
102
103 combinar_de_a_2=0;
104 if combinar_de_a_2
105     super_O_comb={};
106     for i=1:size(super_O,1)%pero ojo...que podria ser la union de tres o mas
107         %conjuntos, por ejemplo. Habria que hacer un recorrido por las partes.
108         %El resultado deberia ser
109         %Calcule las partes del conjunto super_O, luego, dentro de cada elemento,
110         %hacer la union del subconjunto (un componente de 'las partes de super_O')
111         %El conjunto que encierra todas las uniones, es el conjunto soluci n.
112         %OJO! Tambi n podr a ser que hagamos lo siguiente:
113         %Calcular el conjunto super_O, con la linea 55 de PBTv2 como debe ser (
114         %subconjunto).
115         %Luego...obtener el conjunto solucion.
116         %Luego, mirar todas las reacciones involucradas y agregarlas, haciendo un
117         %mix (union de todas las reacciones, lammemoslo u_reac_soluc).
118         %Definir u_reac_soluc como el nuevo o_maxim, y volver a calcular super_O (
119         %uno nuevo) con la linea 55 como corre en Vercingetorix (opcion 2). Esto
120         %sumara todos los grafos solucion.
121         for j=1:size(super_O,1)
122             set_eval=union_set(super_O{i,1},super_O{j,1});
123             if !ismember_superset({set_eval},super_O_comb)
124                 super_O_comb=union_superset({set_eval},super_O_comb);
125             end
126         end
127     end
128 end
129 super_O
130 %super_O_comb
131 names

```

```

no_incluidas_originalmente=diff_superset(super_O_comb , super_O);
121 end

```

./GraphCode/main_v4.m

B.2. mainFan.m

```

1 %Esta rutina es la principal para validar con Fan.
clear all;
3 close all;
clc;
5
global invokes;
7 old_val=max_recursion_depth(inf);%m xima profundidad para las llamadas
    recursivas.
9 [M,names , tag]=species_Fan(1);%Especies ordenadas.
[O,E]=reactions_Fan(names , tag);%reacciones ordenadas.
11 %[M,names , tag]=species_v2(1);%Especies ordenadas.
[O,E]=reactions_v2(names , tag);%reacciones ordenadas.
13
[ tag_maxim , o_maxim]=RPIMSG(E, tag , O);
15 invokes=1
[%{ super_O , cell_m}=RPISSG(omega_plus(E) , zeros(0,1) , {}, {}, E, o_maxim , {});
17 [%{ super_O , cell_m}=RPISSG(omega_plus(E) , zeros(0,1) , {}, {}, E, O, {});
19 [super_O , cell_m , avoid_m , avoid_o , sol]=PBTv2(omega_plus(E) , omega_minus(E) , zeros
    (0,1) , zeros(0,1) , {}, {}, E, o_maxim , {}, zeros(0,1) , {}, {});
%super_O
21 %avoid_o
23 %Combinar. %la rutina tal cual no encuentra los 3 mecanismos que propone Fan.
    Solo encuentra 2.
%Por eso , es mejor hacer las combinaciones , pues el material que falta es por
    combinacion. Si se quieren rescatar todas en el algoritmo PBTv2 , hay que
    modificar la linea 55 segun lo que dice la linea 52 a 55.
25 super_O_comb={};
for i=1:size(super_O , 1)%pero ojo...que podria ser la union de tres o mas
    conjuntos , por ejemplo. Habria que hacer un recorrido por las partes.
27 %El resultado deberia ser
%Calcule las partes del conjunto super_O , luego , dentro de cada elemento ,
    hacer la union del subconjunto (un componente de 'las partes de super_O')
    . El conjunto que encierra todas las uniones , es el conjunto soluci n.
29 for j=1:size(super_O , 1)
    set_eval=union_set(super_O{i , 1} , super_O{j , 1});
31 if !ismember_superset({ set_eval } , super_O_comb)
    super_O_comb=union_superset({ set_eval } , super_O_comb);
33 end
end
35 end
super_O
37 %super_O_comb
names

```

```
39 no_incluidas_originalmente=diff_superset(super_O_comb , super_O);
```

./GraphCode/mainFan.m

B.3. mainEt v4.m

```
1 %Esta rutina es la principal para Etanol.
clear all;
3 close all;
clc;
5
global invokes;% actual new_fldr first_time;
7 old_val=max_recursion_depth(inf);%m xima profundidad para las llamadas
    recursivas.
9 %fecha , para guardar resultados.
fechainicio=date();% reinicio.
11 %resultados_fecha=["Resultados"];
actual=pwd();
13 %new_fldr=[ actual ,"/" , resultados_fecha];
%[ status , msg , msgid]=mkdir(resultados_fecha);
15
%PARA EJECUTAR LA RUTINA:
17 %Copiar archivos de la carpeta "mat de inicio" en la carpeta de ejecucion.
%Ejecutar main.
19 %Copiar el contenido de la carpeta "first_time0_post_inicio" en la carpeta de
    ejecucion.
21
load("first_time.mat","first_time");%La primera vez, guardar un 1 en este
    archivo. Afuera de esta rutina. first_time.mat debe existir.
23 %una vez echado a correr, activar un 0, cargando el first_time.mat nuevamente
    en la carpeta del cluster.
25
if first_time
    first_time=0;
27 save("first_time.mat","first_time");
    %[M,names , tag]=species_Fan(1);%Especies ordenadas.
29    %[O,E]=reactions_Fan(names , tag);%reacciones ordenadas.
    [M,names , tag]=speciesEt_v2(1);%Especies ordenadas.
31    [O,E]=reactionsEt_v4(names , tag);%reacciones ordenadas.
33
    [tag_maxim , o_maxim]=RPIMSG(E, tag ,O);
    invokes=1;
35    %cd ( new_fldr)
    save("names.mat","names");
37    save("M.mat","M");
    save("tag.mat","tag");
39    save("tag_maxim.mat","tag_maxim");
    save("o_maxim.mat","o_maxim");
41    %cd ( actual)
43
    %[ super_O , cell_m]=RPISSG(omega_plus(E) , zeros(0,1) , {}, {}, E, o_maxim , {});
```

```

45   %[super_O , cell_m]=RPISSG(omega_plus(E) , zeros(0,1) , {}, {}, E,O, {});
   [super_O , cell_m , avoid_m , avoid_o , sol]=PBTv2(omega_plus(E) , omega_minus(E) ,
       zeros(0,1) , zeros(0,1) , {}, {}, E, o_maxim, {}, zeros(0,1) , {}, {});
47 else
   %Cargar resultados anteriores (checkpoint).
49   %untar("resultados_v4.tar");
   load("invokes.mat" ,"invokes");
51   load("super_O.mat" ,"super_O");
   load("cell_m.mat" ,"cell_m");
53   load("avoid_m.mat" ,"avoid_m");
   load("avoid_o.mat" ,"avoid_o");
55   load("sol.mat" ,"sol");
   load("names.mat" ,"names");
57   load("M.mat" ,"M");
   load("tag.mat" ,"tag");
59   load("tag_maxim.mat" ,"tag_maxim");
   load("o_maxim.mat" ,"o_maxim");
61   load("O.mat" ,"O");
   load("E.mat" ,"E");
63   %cd (new_fldr)
   save("names.mat" ,"names");
65   save("M.mat" ,"M");
   save("tag.mat" ,"tag");
67   save("tag_maxim.mat" ,"tag_maxim");
   save("o_maxim.mat" ,"o_maxim");
69   %cd (actual)
   % [super_O , cell_m , avoid_m , avoid_o , sol]=PBTv2(p,c,dp,dc,inc,exc,E,O,super_O ,
       avoid_m , avoid_o , sol);
71   [super_O , cell_m , avoid_m , avoid_o , sol]=PBTv2(omega_plus(E) , omega_minus(E) ,
       zeros(0,1) , zeros(0,1) , {}, {}, E, o_maxim, super_O , avoid_m , avoid_o , sol);
end
73 %super_O
%avoid_o
75 final=1;
%guardar resultados.
77 %cd (new_fldr)
   save("first_time.mat" ,"first_time");
79   save("invokes.mat" ,"invokes");
   save("super_O.mat" ,"super_O");
81   save("cell_m.mat" ,"cell_m");
   save("avoid_m.mat" ,"avoid_m");
83   save("avoid_o.mat" ,"avoid_o");
   save("sol.mat" ,"sol");
85   save("names.mat" ,"names");
   save("M.mat" ,"M");
87   save("tag.mat" ,"tag");
   save("tag_maxim.mat" ,"tag_maxim");
89   save("o_maxim.mat" ,"o_maxim");
   save("O.mat" ,"O");
91   save("E.mat" ,"E");
   save("final.mat" ,"final");
93 tar("resultadosEt_v4.tar" ,"*.mat");
%movefile("resultados_v4.tar" ,[actual ,"/"]);
95 %cd (actual)

```



```

97 super_O%testigo afuera
99 %Combinar. %la rutina tal cual no encuentra los 3 mecanismos que propone Fan.
    Solo encuentra 2.
101 %Por eso, es mejor hacer las combinaciones, pues el material que falta es por
    combinacion. Si se quieren rescatar todas en el algoritmo PBTv2, hay que
    modificar la linea 55 segun lo que dice la linea 52 a 55.
combinar_de_a_2=0;
103 if combinar_de_a_2
    super_O_comb={};
105 for i=1:size(super_O,1)%pero ojo...que podria ser la union de tres o mas
    conjuntos, por ejemplo. Habria que hacer un recorrido por las partes.
    %El resultado deberia ser
107 %Calcule las partes del conjunto super_O, luego, dentro de cada elemento,
    hacer la union del subconjunto (un componente de 'las partes de super_O')
    . El conjunto que encierra todas las uniones, es el conjunto soluci n.
    %OJO! Tambi n podr a ser que hagamos lo siguiente:
109 %Calcular el conjunto super_O, con la linea 55 de PBTv2 como debe ser (
    subconjunto).
    %Luego... obtener el conjunto solucion.
111 %Luego, mirar todas las reacciones involucradas y agregarlas, haciendo un
    mix (union de todas las reacciones, lammemoslo u_reac_soluc).
    %Definir u_reac_soluc como el nuevo o_maxim, y volver a calcular super_O (
    uno nuevo) con la linea 55 como corre en Vercingetorix (opcion 2). Esto
    sumara todos los grafos solucion.
113 for j=1:size(super_O,1)
    set_eval=union_set(super_O{i,1},super_O{j,1});
115     if !ismember_superset({set_eval},super_O_comb)
        super_O_comb=union_superset({set_eval},super_O_comb);
117     end
    end
119 end
super_O
121 %super_O_comb
names
123 no_incluidas_originalmente=diff_superset(super_O_comb,super_O);
end

```

./GraphCode/mainEt_v4.m

B.4. are equals rows.m

```

function boolean_are=are_equals_rows(a,b);
2 boolean_are=0;
if ( isempty_rows(a))&&(isempty_rows(b))
4 boolean_are=1;%both empty.
elseif ( size(a,1)==size(b,1))
6 [diffA , index_in_a]=diff_rows(a,b);
[diffB , index_in_b]=diff_rows(b,a);
8 if ( isempty_rows(diffA)&&isempty_rows(diffB))%si diffA y diffB son vac os
.
boolean_are=1;

```

```

10     end
    end
12 end

```

./GraphCode/are_equals_rows.m

B.5. are equals set.m

```

function boolean_are=are_equals_set(A,B);
2   boolean_are=0;
   if (isempty_set(A))&&(isempty_set(B))
4       boolean_are=1;%both empty.
   elseif (size(A,1)==size(B,1))
6       [diffA , index_in_a]=diff_set(A,B);
       [diffB , index_in_b]=diff_set(B,A);
8       if (isempty_set(diffA)&&isempty_set(diffB))%si diffA y diffB son vac os.
           boolean_are=1;
10      end
    end
12 end

```

./GraphCode/are_equals_set.m

B.6. are equals superset.m

```

function boolean_are=are_equals_superset(A,B);
2   boolean_are=0;
   if (isempty_superset(A))&&(isempty_superset(B))
4       boolean_are=1;%both empty.
   elseif (size(A,1)==size(B,1))
6       [diffA , index_in_a]=diff_superset(A,B);
       [diffB , index_in_b]=diff_superset(B,A);
8       if (isempty_superset(diffA)&&isempty_superset(diffB))%si diffA y diffB son
           vac os.
           boolean_are=1;
10      end
    end
12 end

```

./GraphCode/are_equals_superset.m

B.7. CandidateSolution.m

```

function sol=CandidateSolution(inc ,exc ,O,E);
2   %[XOPT, FMIN, STATUS, EXTRA] = glpk (C, A, B, LB, UB,CTYPE, VARTYPE, SENSE,
       PARAM)
   O_exc=diff_set(O,exc);

```

```

4   m_tag=psi(O_exc);
   sol={};
6   %construir c
   c=ones(size(O_exc,1),1);
8
   %Construir A y b
10  A=zeros(size(m_tag,1),size(O_exc,1));%Ver cuaderno en 09-02-2012.
   b=zeros(size(m_tag,1),1);
12  CTYPE="";%una palabra que tiene tantos componentes como restricciones.
   for j=1:size(m_tag,1)
14     [is,s_IDX]=ismember_rows(m_tag(j),omega(E));
     if is
16         b(j,1)=E(s_IDX,1);%Ej, el coeficiente estequiometrico. Si no se
           modifica, es cero.
     end
18     for i=1:size(O_exc,1)
       o=O_exc{i};%sacamos la reaccion.
20     [is,s_IDX]=ismember_rows(m_tag(j),omega(o));
       if is
22         A(j,i)=o(s_IDX,1);%Ej, el coeficiente estequiometrico. Si no se
           modifica, es cero.
       end
24     end
     %construir CTYPE, una palabra que tiene tantos componentes como
       restricciones.
26     CTYPE=[CTYPE,"S"];%con S, porque tenemos igualdades.
   end
28   %Listo, A y b estan escritos.

30   %ahora, calcular epsilon.
   ep=epsilon(O,E);
32
   %construir el vector de LB, con el valor de epsilon en cada componente que
     pertenezca a inc.
34   lb=zeros(size(c));%un limite inferior para cada reaccion incluida en O_exc
     .
   VARTYPE="";
36   for i=1:size(O_exc,1)
     o=O_exc{i};%sacamos la reaccion.
38     [is,s_IDX]=ismember_set({o},inc);
     if is
40         lb(i)=ep;
     end
42     %construimos al tiro el VARTYPE.
     VARTYPE=[VARTYPE,"C"];%continua.
44   end
   %ahora, el limite superior.
46   ub=[];%sin limite superior.

48   %el sentido 1 para min, -1 para maximizar.
   SENSE=1;
50
   %parametros
52   param.msglev = 1;
     % param.itlim = 100;
54

```

```

56 %...y ahora solucionar el PPL (LP, en inglés)
[XOPT,FMIN,STATUS,EXTRA]=glpk(c,A,b,lb,ub,CTYPE,VARTYPE,SENSE,param);
58 if (STATUS==181|| STATUS==180)
    CandidateSTATUS=STATUS
    for i=1:size(O_exc,1)
60         if XOPT(i)>0
            o=O_exc{i};%sacamos la reacci n.
62             sol=union_set(sol,{o});
        end
64     end
    end
66 end

```

./GraphCode/CandidateSolution.m

B.8. cFreedom.m

```

function [m_minor, minimo]=cFreedom(m,inc,exc,O,E);
2 %devuelve el ndice del componente que tenga el menor tama o de conjunto (
    ver abajo).
    puntos=1e9*ones(size(m));
4    m_minor=zeros(0,1);
    if (!isempty_rows(m))
6        for i=1:length(m)
            x=m(i);
8            if (ismember_rows(x,omega_plus(E)) || (isempty_set(intersection_set(
                nu_plus(x,O),inc)))
                puntos(i)=size(diff_set(diff_set(nu_plus(x,O),inc),exc),1);
10            else
                puntos(i)=size(diff_set(diff_set(nu_plus(x,O),inc),exc),1)-1;
12            end
        end
    end
14    [minimo, ix]=min(puntos);
    m_minor=m(ix);
16 end
end

```

./GraphCode/cFreedom.m

B.9. complement_rows.m

```

1 function [C,I]=complement_rows(A,Big);
    %If requested, return I such that 'c = Big(i)'.
3 [C,I]=setdiff(Big,A,"rows");
end

```

./GraphCode/complement_rows.m

B.10. complement set.m

```
function [C,I]=complement_set(A,Big);
2  %I es un vector con indices , tan largo como C, que contiene los indices
   % en Big que sobrevivieron a la resta.
   %If requested, return I such that 'c = Big(i)'.
4  %Ojo que este metodo ordena componentes. C est ordenado, y I est en el
   % mismo orden que C, pero con Indices de Big.
   [C,I]=diff_set(Big,A);
6 end
```

./GraphCode/complement_set.m

B.11. complement superset.m

```
function [C,I]=complement_superset(A,Big);
2  %I es un vector con indices , tan largo como C, que contiene los indices
   % en Big que sobrevivieron a la resta.
   %If requested, return I such that 'c = Big(i)'.
4  %Ojo que este metodo ordena componentes. C est ordenado, y I est en el
   % mismo orden que C, pero con Indices de Big.
   [C,I]=diff_superset(Big,A);
6 end
```

./GraphCode/complement_superset.m

B.12. concat reaction.m

```
function R=concat_reaction(names,tag,R1,spArray);
2  %ojo... si concateno una reacci n, concateno INMEDIATAMENTE la inversa.
   %spArray es un arreglo de especies. Cada fila un componente diferente, a la
   % izquierda su coeficiente y a la derecha su nombre como un string.
4  %R1 es el Array inicial con las reacciones.
   %names y tag son las componentes que definen a los reactantes
6  R=R1;
   sizeR=size(R);
8  R{sizeR(1)+1,1}=zeros(0,2); %hacerlo crecer en uno.
   R{sizeR(1)+2,1}=zeros(0,2); %hacerlo crecer en uno. Para la reversa.
10 sizeR=size(R); %mide dos mas.
   %recorramos el vector spArray.
12 for iSpArray=1:size(spArray,1)
   buscar=spArray{iSpArray,2}; %el string est en la segunda componente.
14   esta_ahi=0;
   for inames=1:size(names,1)
16     if are_equals_rows(buscar,names(inames,:))
       R{sizeR(1)-1,1}=union_rows(R{sizeR(1)-1,1},[spArray{iSpArray,1},tag(
         inames)]); %el coeficiente estequiometrico en la primera componente,
         y el tag en la segunda.
18     esta_ahi=1;
       %Concatenar la inversa.
```

```

20     R{sizeR(1),1}=union_rows(R{sizeR(1),1},[(-1*spArray{iSpArray,1}),tag(
        inames)]);%la primera columna tiene un -1.
        break;
22     end
    end
24     if !esta_ahi %si no esta ahi
        R{sizeR(1),1}=union_rows(R{sizeR(1),1},[0,0]);
26         incluir=buscar
    end
28 end

```

./GraphCode/concat_reaction.m

B.13. concat especie.m

```

function [M2,names2]=concat_especie(M1,names, str);
2  %input: Un conjunto de especies M1 y un string str que tiene una especie en
    el formato 'CnHmOsl'.
    %output: Un conjunto de especies M2, con la especie incluida. el vector
    names2 con los nombres.
4  straux=str;
    str=[str,'qqq'];%la alargar , pues mirar los componentes m s all del
    final.
6  [tf_C , C_idx]=ismember('C', str);
    [tf_H , H_idx]=ismember('H', str);
8  [tf_O , O_idx]=ismember('O', str);
    [tf_s , s_idx]=ismember('s', str);
10 especie=zeros(1,4);
    if tf_C %Carbono
12     if (length(str2num(str(C_idx+1)))==0)%se permite no poner el 1 en las
        composiciones
        especie(1,1)=1;
14     elseif ((length(str2num(str(C_idx+1)))>0)&&(length(str2num(str(C_idx+2)))
        ==0))%si el siguiente no es un n mero , entonces tenemos un n mero de
        un d gito en la composici n.
        especie(1,1)=str2num(str(C_idx+1));
16     else %Ambos mayores que cero
        especie(1,1)=str2num([str(C_idx+1),str(C_idx+2)]);
18     end %Podemos elegir hasta composiciones de dos d gitos , as que los C100,
        H100, O100, s100 est n excluidos.
    end
20     if tf_H
        if (length(str2num(str(H_idx+1)))==0)%se permite no poner el 1 en las
            composiciones
22             especie(1,2)=1;
            elseif ((length(str2num(str(H_idx+1)))>0)&&(length(str2num(str(H_idx+2)))
                ==0))%si el siguiente no es un n mero , entonces tenemos un n mero de
                un d gito en la composici n.
                especie(1,2)=str2num(str(H_idx+1));
24             else
                especie(1,2)=str2num([str(H_idx+1),str(H_idx+2)]);
26             end %Podemos elegir hasta composiciones de dos d gitos , as que los C100,
                H100, O100, s100 est n excluidos.
    end

```

```

28 end
   if tf_O
30     if (length(str2num(str(O_idx+1)))==0)%se permite no poner el 1 en las
       composiciones
       especie(1,3)=1;
32     elseif ((length(str2num(str(O_idx+1)))>0)&&(length(str2num(str(O_idx+2)))
        ==0))%si el siguiente no es un n mero , entonces tenemos un n mero de
        un d gito en la composici n.
       especie(1,3)=str2num(str(O_idx+1));
34     else
       especie(1,3)=str2num([str(O_idx+1),str(O_idx+2)]);
36     end%Podemos elegir hasta composiciones de dos d gitos , as que los C100,
       H100, O100, s100 est n excluidos.
   end
   if tf_s
38     if (length(str2num(str(s_idx+1)))==0)%se permite no poner el 1 en las
       composiciones
       especie(1,4)=1;
40     elseif ((length(str2num(str(s_idx+1)))>0)&&(length(str2num(str(s_idx+2)))
        ==0))%si el siguiente no es un n mero , entonces tenemos un n mero de
        un d gito en la composici n.
       especie(1,4)=str2num(str(s_idx+1));
42     else
       especie(1,4)=str2num([str(s_idx+1),str(s_idx+2)]);
44     end%Podemos elegir hasta composiciones de dos d gitos , as que los C100,
       H100, O100, s100 est n excluidos.
46     end
       % es la nueva especie realmente nueva?
48     M2=M1;
       names2=names;
50     if sum(especie)>0
       if length(M1(:,1))==0
52         M2=[M1;especie];
         names2=[names;straux];
54     else
       [tf_isthere ,new_idx]=ismember(especie , M1,'rows');
56     if tf_isthere %ya estaba %por alguna razon los vectores no los trata
       igual que los string.
       M2=M1;%nada
58     names2=names;
       else
60     M2=[M1;especie];
       names2=[names;straux];
62     end
       end
64     end
   end
end

```

./GraphCode/concat_specie.m

B.14. diff_rows.m

```

1 function [C,I]=diff_rows(Big,A);

```

```

1  %I es un vector con indices , tan largo como D, que contiene los indices
2  en Big que sobrevivieron a la resta.
3  %If requested, return I such that 'c = Big(i)'.
4  %Ojo que este metodo ordena componentes. D est ordenado, y I est en el
5  mismo orden que D, pero con Indices de Big.
[C,I]=setdiff(Big,A,"rows");
end

```

./GraphCode/diff_rows.m

B.15. diff set.m

```

1  function [C,I]=diff_set(Big,A);
2  %I es un vector con indices , tan largo como C, que contiene los indices
3  en Big que sobrevivieron a la resta.
4  %If requested, return I such that 'c = Big(i)'.
5  %Ojo que este metodo ordena componentes. C est ordenado, y I est en el
6  mismo orden que C, pero con Indices de Big.
7
8  %se tocan?
9  [interBA ,indexB ,indexA]=intersection_set(Big,A);
10 if isempty_set(Big)%si Big esta vac o , no hacer nada.
11     C={};
12     I=[];
13 elseif isempty_set(interBA)%si na interseccion esta vacia, no se tocan.
14     Adem s , Big no est vac o .
15     [C,I]=unique_set(Big);
16 else %se tocan
17     Flags=ones(size(Big,1),1);%incluir todos, por defecto
18     for iInter=1:size(interBA,1)
19         Flags(indexB(iInter))=0;
20     end
21     Aux={};
22     indAux=[];
23     for iBig=1:size(Flags,1);
24         if Flags(iBig)%incluir
25             sizeAux=size(Aux,1);
26             Aux{sizeAux+1,1}=Big{iBig};
27             indAux(sizeAux+1,1)=iBig;
28         end
29     end
30     %ahora , ordenar.
31     [C,ind_sort]=unique_set(Aux);
32     sizeAux=size(Aux,1);
33     I=zeros(sizeAux,1);%todos excluidos (flag).
34     for iS=1:sizeAux
35         I(iS)=indAux(ind_sort(iS));
36     end
37 end
end

```

./GraphCode/diff_set.m

B.16. diff superset.m

```
1 function [C,I]=diff_superset(Big,A);
2     %I es un vector con indices , tan largo como C, que contiene los indices
3     en Big que sobrevivieron a la resta.
4     %If requested, return I such that 'c = Big(i)'.
5     %Ojo que este metodo ordena componentes. C est ordenado, y I est en el
6     mismo orden que C, pero con Indices de Big.
7
8     %se tocan?
9     [interBA ,indexB ,indexA]=intersection_superset(Big,A);
10    if isempty_superset(Big)%si Big esta vac o , no hacer nada.
11        C={};
12        I=[];
13    elseif isempty_superset(interBA)%si na interseccion esta vacia, no se tocan.
14        Adems , Big no est vac o .
15        [C,I]=unique_superset(Big);
16    else %se tocan
17        Flags=ones(size(Big,1),1); %incluir todos, por defecto
18        for iInter=1:size(interBA,1)
19            Flags(indexB(iInter))=0;
20        end
21        Aux={};
22        indAux=[];
23        for iBig=1:size(Flags,1);
24            if Flags(iBig)%incluir
25                sizeAux=size(Aux,1);
26                Aux{sizeAux+1,1}=Big{iBig};
27                indAux(sizeAux+1,1)=iBig;
28            end
29        end
30        %ahora , ordenar.
31        [C,ind_sort]=unique_superset(Aux);
32        sizeAux=size(Aux,1);
33        I=zeros(sizeAux,1); %todos excluidos (flag).
34        for iS=1:sizeAux
35            I(iS)=indAux(ind_sort(iS));
36        end
37    end
38 end
```

./GraphCode/diff_superset.m

B.17. EFE rows.m

```
1 function F=EFE_rows(el,T);
2     %visit http://en.wikipedia.org/wiki/Power\_set
3     %In English, return the set with the element 'el' added to each set X in T.
4     F=T;
5     for iF=1:size(T,1)
6         F{iF}=union_rows(T{iF},el);
7     end
8 end
```

B.18. EFE set.m

```
function F=EFE_set(el,T);
2  %ready
  %visit http://en.wikipedia.org/wiki/Power\_set
4  %In English, return the set with the element 'el' added to each set X in T.
  F=T;
6  %size_EFE=size(T,1)
  for iF=1:size(T,1)
8    F{iF}=union_set(T{iF},el);
  end
10 end
```

./GraphCode/EFE_set.m

B.19. epsilon.m

```
function ep=epsilon(O,E);
2  %O es un cell array con todas las reacciones incluidas.
  %E es la reaccion global.
4  %epsilon, el valor devuelto, es un limite inferior para los multiplicadores
  que participan de la optimizacion para encontrar los ponderadores de cada
  reacci n .
  %Ver Fan2002.
6  factor1=sum(abs(E(:,1)));
  factor2=1;
8  for i=1:size(O,1)
    factor2=factor2*sum(abs(O{i}(:,1)));
10  end
  U=factor1*factor2;
12  ep=1/U;
end
```

./GraphCode/epsilon.m

B.20. intersection rows.m

```
function [S,ind_in_A,ind_in_B]=intersection_rows(A,B);
1  %ind_in_B es un vector de indices, tan largo como S, pero interiormente
  tiene los indices de cada componente de S en B (indices de B).
3  %an logo para A.
  S=[];
5  for ia=1:size(A,1)
    for ib=1:size(B,1)
```

```

7         if (sum(A(ia ,:)==B(ib ,:))==size(A,2))
            S=[S;A(ia ,: )];
9         end
        end
11    end
    S=unique(S,"rows");%ordenar!
13    ind_in_B=zeros(size(S,1),1);
    ind_in_A=ind_in_B;
15    for ic=1:size(S,1)
        for ia=1:size(A,1)
17            if are_equals_rows(S(ic ,:),A(ia ,:))
                ind_in_A(ic)=ia;
19                break;%ya encontr e el componente en A, as i que no busco m as.
            end
        end
21    end
    for ib=1:size(B,1)
23        if are_equals_rows(S(ic ,:),B(ib ,:))
            ind_in_B(ic)=ib;
25            break;%ya encontr e el componente en B, as i que no busco m as.
        end
    end
27    end
end
29 end

```

./GraphCode/intersection_rows.m

B.21. intersection set.m

```

1 function [S,index_in_A ,index_in_B]=intersection_set(A,B);
    %input: A and B are cell arrays , ordered as column, so nx1, and different
        elements have different n.
3    %A{n} es el elemento n de la lista. A{n}(m,:) es el elemento m de la matriz
        (arreglo de filas ...cada elemento una fila diferente).
    %output: S is a cell array with the intersection of the elements of A and B.
5    %ind_in_B es un vector de indices , tan largo como S, pero interiormente
        tiene los indices de cada componente de S en B (indices de B).
    %an logo para A.
7    S={};
    if isempty_set(A) || isempty_set(B)
9        index_in_A=[];
        index_in_B=[];
11    else %no hay un conjunto vacio en la suma.
        sizeA=size(A);
13        sizeB=size(B);
        indA=[1:sizeA(1)]';%marcadores para A.
15        indB=[1:sizeB(1)]';%marcadores para B.
        IA=zeros(size(S));%todos excluidos (flag).
17        IB=IA;%todos excluidos (flag).
        %puntosS=IA;
19        for ib=1:size(B,1)
            for ia=1:size(A,1)
21                if are_equals_rows(A{ia},B{ib})
                    sizeS=size(S,1);

```

```

23     S{sizeS+1,1}=A{ia};
24     IA(sizeS+1,1)=indA(ia);
25     IB(sizeS+1,1)=indB(ib);
26     %puntosS(sizeS+1,1)=puntaje(A{ia});%cuantos puntos tiene el que
27     acabamos de insertar.
28     break;%como no estar dos veces, podemos dejar de buscar en A.
29     end
30     end
31     end
32     %ahora, ordenar.
33     [S,ind]=unique_set(S);
34     sizeS=size(S,1);
35     index_in_A=zeros(sizeS,1);%todos excluidos (flag).
36     index_in_B=index_in_A;%todos excluidos (flag).
37     for iS=1:sizeS
38         index_in_A(iS)=IA(ind(iS));
39         index_in_B(iS)=IB(ind(iS));
40     end
41     end
42     end

```

./GraphCode/intersection_set.m

B.22. intersection superset.m

```

1 function [S,index_in_A ,index_in_B]=intersection_superset(A,B);
2 %input: A and B are cell arrays, ordered as column, so nx1, and different
3 %elements have different n.
4 %A{n} es el elemento n de la lista. A{n}(m,:) es el elemento m de la matriz
5 (arreglo de filas ...cada elemento una fila diferente).
6 %output: S is a cell array with the intersection of the elements of A and B.
7 %ind_in_B es un vector de indices, tan largo como S, pero interiormente
8 %tiene los indices de cada componente de S en B (indices de B).
9 %an logo para A.
10 S={};
11 if isempty_superset(A) || isempty_superset(B)
12     index_in_A=[];
13     index_in_B=[];
14 else %no hay un conjunto vacio en la suma.
15     sizeA=size(A);
16     sizeB=size(B);
17     indA=[1:sizeA(1)]';%marcadores para A.
18     indB=[1:sizeB(1)]';%marcadores para B.
19     IA=zeros(size(S));%todos excluidos (flag).
20     IB=IA;%todos excluidos (flag).
21     %puntosS=IA;
22     for ib=1:size(B,1)
23         for ia=1:size(A,1)
24             if are_equals_set(A{ia},B{ib})
25                 sizeS=size(S,1);
26                 S{sizeS+1,1}=A{ia};
27                 IA(sizeS+1,1)=indA(ia);
28                 IB(sizeS+1,1)=indB(ib);

```

```

27         %puntosS(sizeS+1,1)=puntaje(A{ia});%cuantos puntos tiene el que
           acabamos de insertar.
28         break;%como no estar dos veces, podemos dejar de buscar en A.
29     end
30 end
31 end
32 %aqu vamos.
33 %ahora, ordenar.
34 [S,ind]=unique_superset(S);
35 sizeS=size(S,1);
36 index_in_A=zeros(sizeS,1);%todos excluidos(flag).
37 index_in_B=index_in_A;%todos excluidos(flag).
38 for iS=1:sizeS
39     index_in_A(iS)=IA(ind(iS));
40     index_in_B(iS)=IB(ind(iS));
41 end
42 end
43 end

```

./GraphCode/intersection_superset.m

B.23. isempty rows.m

```

1 function boolean_is=isempty_rows(a);
2     boolean_is=(size(a,1)==0);
3 end

```

./GraphCode/isempty_rows.m

B.24. isempty set.m

```

1 function boolean_is=isempty_set(A);
2     boolean_is=(size(A,1)==0);
3 end

```

./GraphCode/isempty_set.m

B.25. isempty superset.m

```

1 function boolean_is=isempty_superset(A);
2     boolean_is=(size(A,1)==0);
3 end

```

./GraphCode/isempty_superset.m

B.26. ismember rows.m

```
1 function [is , s_IDX]=ismember_rows(A, Big);
   %devuelve , para cada termino de A, si est an o no en B (boolean), y
   %adem as , para cada posici on de A, dice d onde est an las cosas en B
   % (indice de B guardado en cada componente respectiva da A).
3 if size(Big,2)==1
   [is , s_IDX]=ismember(A, Big);
5 else
   [is , s_IDX]=ismember(A, Big , "rows");
7 end
end
```

./GraphCode/ismember_rows.m

B.27. ismember set.m

```
1 function [is_or_not , where]=ismember_set(A, Big);
2 %devuelve , para cada termino de A, si est an o no en Big (boolean), y
   %adem as , para cada posici on de A, dice d onde est an las cosas en
   % Big (indice de Big guardado en cada componente respectiva da A).
   is_or_not=zeros(size(A,1) ,1);%si A es vac io , tendremos un vector [0x1].
4 where=zeros(size(A,1) ,1);%...y aqu tendremos un vector [0x1].
   if !(isempty_set(A))%si A no esta vacio
6     if isempty_set(Big)
       %nada , porque todo est ya bien definido.
8     else%Big is not empty
       [interAB , indexA , indexB]=intersection_set(A, Big);
10      if isempty_set(interAB)
        %nada
12      else%tienen elementos comunes
        for iInter=1:size(interAB ,1)
14          where(indexA(iInter))=indexB(iInter);
            is_or_not(indexA(iInter))=1;
16        end
18      end
20    end
end
```

./GraphCode/ismember_set.m

B.28. ismember superset.m

```
1 function [is_or_not , where]=ismember_superset(A, Big);
2 %devuelve , para cada termino de A, si est an o no en Big (boolean), y
   %adem as , para cada posici on de A, dice d onde est an las cosas en
   % Big (indice de Big guardado en cada componente respectiva da A).
   is_or_not=zeros(size(A,1) ,1);%si A es vac io , tendremos un vector [0x1].
4 where=zeros(size(A,1) ,1);%...y aqu tendremos un vector [0x1].
```

```

6  if !(isempty_superset(A))%si A no esta vacio
    if isempty_superset(Big)
        %nada, porque todo est ya bien definido.
8  else %Big is not empty
        [interAB ,indexA ,indexB]=intersection_superset(A, Big);
10     if isempty_superset(interAB)
            %nada
12     else %tienen elementos comunes
            for iInter=1:size(interAB ,1)
14                 where(indexA(iInter))=indexB(iInter);
                    is_or_not(indexA(iInter))=1;
16             end
            end
18     end
20 end
end

```

./GraphCode/ismember_superset.m

B.29. nu.m

```

%las reacciones que producen o consumen un componente x.
2
function R=nu(x,O);
4  %O: es un conjunto de reacciones.
    %x es un componente. Es un tag. Escalar.
6  %R es un conjunto de reacciones que produce o consume x.

8  R={};
    sizeO=size(O);
10 for r=1:sizeO(1)
        react=O{r,1};%la reacci n. Una matriz.
12     [esta ,S_IDX]=ismember_rows(x, react(:,2));%en la segunda columna est n los
            componentes.
        if esta %su indice es distinto de cero , por defecto!
14         R=union_set(R,{O{r}});
            end
16 end
end

```

./GraphCode/nu.m

B.30. nu_minus.m

```

1 %las reacciones que producen un componente x.

3 function R=nu_minus(x,O);
    %O: es un conjunto de reacciones.
5  %x es un componente. Es un tag. Escalar.
    %R es un conjunto de reacciones que produce x.

```

```

7 R={};
9 sizeO=size(O);
11 for r=1:sizeO(1)
    react=O{r,1};%la reacci n. Una matriz.
    [esta ,S_IDX]=ismember_rows(x,react(:,2));%en la segunda columna est n los
        componentes.
13     if esta
        %En el ndice correspondiente, mirar el coeficiente estequiometrico. Si
            es mayor que cero, entonces x es un producto.
15         if react(S_IDX,1)>0%producto.
            R=union_set(R,{O{r}});
17         end
        end
19 end
end

```

./GraphCode/nu_minus.m

B.31. nu plus.m

```

%las reacciones que consumen un componente x.
2
function R=nu_plus(x,O);
4     %O: es un conjunto de reacciones.
     %x es un componente. Es un tag. Escalar.
6     %R es un conjunto de reacciones que consume x.

8 R={};
sizeO=size(O);
10 for r=1:sizeO(1)
    react=O{r,1};%la reacci n. Una matriz.
12    [esta ,S_IDX]=ismember_rows(x,react(:,2));%en la segunda columna est n los
        componentes.
14    if esta
        %En el ndice correspondiente, mirar el coeficiente estequiometrico. Si
            es mayor que cero, entonces x es un producto.
16        if react(S_IDX,1)<0%producto.
            R=union_set(R,{O{r}});
        end
18    end
end
20 end
end

```

./GraphCode/nu_plus.m

B.32. NX.m

```

function inc=NX(inc ,exc ,E,O);
2 do

```



```

4 m=union_rows(psi(inc),omega(E));
   in={};
   for i=1:length(m)
6       x=m(i);
       nu_minus_x=nu_minus(x,O);%a set.
8       nu_plus_x=nu_plus(x,O);%a set.
       if (!ismember_rows(x,omega_minus(E)) && size(diff_set(nu_minus_x,exc),1)
           ==1)
10          in=union_set(in,diff_set(nu_minus_x,exc));
       end
12       if (!ismember_rows(x,omega_plus(E)) && size(diff_set(nu_plus_x,exc),1)
           ==1)
           in=union_set(in,diff_set(nu_plus_x,exc));
14       end
       end
16       in=diff_set(in,inc);
       inc=union_set(inc,in);
18 until (isempty_set(in))
end

```

./GraphCode/NX.m

B.33. omega.m

```

1 %los productos o reactantes de la reacci n e.
   function w=omega(ei);
       %ei: es una reacci n. Es una matriz. En la primera columna los coeficientes
           estequiometricos y en la segunda los componentes.
5       %w: es un vector de tags, con los productos de la reacci n ei.
7 w=ei(:,2);
9 end

```

./GraphCode/omega.m

B.34. omega_minus.m

```

1 %los reactantes de la reacci n ei.
   function w=omega_minus(ei);
       %ei: es una reacci n. Es una matriz. En la primera columna los coeficientes
           estequiometricos y en la segunda los componentes.
5       %w: es un vector de tags, con los reactantes de la reacci n ei.
7 w=zeros(0,1);
       size_ei=size(ei);
9 for i=1:size_ei(1)
       if ei(i,1)<0

```

```

11     w=union_rows(w,ei(i,2));
    end
13 end
    end

```

./GraphCode/omega_minus.m

B.35. omega plus.m

```

%los productos de la reacci n ei.
2
function w=omega_plus(ei);
4     %ei: es una reacci n. Es una matriz. En la primera columna los coeficientes
        estequiometricos y en la segunda los componentes.
        %w: es un vector de tags, con los productos de la reacci n ei.
6
w=zeros(0,1);
8 size_ei=size(ei);
for i=1:size_ei(1)
10     if ei(i,1)>0
        w=union_rows(w,ei(i,2));
12     end
end
14 end

```

./GraphCode/omega_plus.m

B.36. PBTv2.m

```

function [super_O , cell_m , avoid_m , avoid_o , sol]=PBTv2(p,c,dp,dc,inc ,exc ,E,O,
    super_O , avoid_m , avoid_o , sol);
2 global invokes;% first_time new_fldr actual ;
%atento: ver linea 52 a 55.
4     %devuelve todas las estructuras posibles.
        %super_O={};%a superset.
6
        %avoid_m=zeros(0,1);
8     %avoid_o={};

    cell_m={};%a set.
    invokes=invokes+1
12    size_superO=size(super_O,1)
    %procedure.
14    exc=RPIRSG(exc,E,O);
    if (~isempty_set(intersection_set(inc ,exc)))
16        %delta1=1%nada
        return;
18    end
    if (~isempty_rows(diff_rows(omega_minus(E),psi_minus(diff_set(O,exc)))) || !
        isempty_rows(diff_rows(omega_plus(E),psi_plus(diff_set(O,exc)))))

```

```

20     %delta1=2%nada
    return;
22 end
    %delta1=3
24 inc=NX(inc ,exc ,E,O);
    if (!isempty_rows(p))%si p no esta vac o
26     %delta1=4
        p_old=p;
28     for i=1:length(p_old)
            %x=zeros(1,1);
30             x=p_old(i);
                if (isempty_set(diff_set(diff_set(nu_minus(x,O),exc),inc)))
32                 dp=union_rows(dp,x);
                    p=diff_rows(union_rows(p,psi_minus(intersection_set(nu_minus(x,O),inc)
                        )),dp);
34             end
        end
36 end
    if (!isempty_rows(c))%si c no esta vac o
38     %delta1=4.1
        c_old=c;%ojo.
40     for i=1:length(c_old)
            %y=zeros(1,1);
42             y=c_old(i);
                if (isempty_set(diff_set(diff_set(nu_plus(y,O),exc),inc)))
44                 dc=union_rows(dc,y);
                    c=diff_rows(union_rows(c,psi_plus(intersection_set(nu_plus(y,O),inc)
                        ,dc));
46             end
        end
48 end
    if size(avoid_o ,1)>0
50     for iavoid=1:size(avoid_o ,1)

52         %Esta linea hay que modificarla para avoid_o , la opcion 2 viaja por
            todas las opciones , siendo muy restrictivo en los recuerdos. Ver
            abajo.
            %if sum(ismember_set(inc ,avoid_o{iavoid}))==size(inc ,1)%Esta linea no la
            he probado.
54         %if are_equals_set(inc ,avoid_o{iavoid})%esta est{a activa en
            Vercingetorix . Se replican resultados de paper.
            if sum(ismember_set(avoid_o{iavoid} ,inc))==size(avoid_o{iavoid} ,1)%esta
            es la linea de codigo que esta escrita en el paper. Se obtienen menos
            resultados . Existe un conjunto o en avoid que es subconjunto de inc .
            Se obtienen menos resultados . Corriendo en Tutatis .
56             delta1=4.5;%nada , y salir .
                return;
58         end
    end
60 end
    %delta1=5
62 if (isempty_rows(p) && isempty_rows(c))
        %delta1=6
64         o=inc;
            %[bl ,avoid_m_temp ,avoid_o_temp]=Solution(o,O,E,avoid_m ,avoid_o);
66         [bl ,avoid_m ,avoid_o]=Solution(o,O,E,avoid_m ,avoid_o);

```

```

68     if (are_equals_rows(dp,dc) && bl)
        %delta1=7
        %avoid_m=avoid_m_temp;
70     %avoid_o=avoid_o_temp;
        super_O=union_superset(super_O,{o});
72     for i=1:size(super_O,1)
        cell_m{i,1}=psi(super_O{i});
74     end
        end
76     return;
end
78     %else %si no esta vacio.
    %delta1=8
80     if (!isempty_set(diff_set(inc,sol)) || !isempty_set(diff_set(exc,diff_set(O,
        sol))) || isempty_set(sol))
        %delta1=9
82     sol=CandidateSolution(inc,exc,O,E);
        end
84     if isempty_set(sol)
        %delta1=10
86     return;
        end
88     %else
    %delta1=11
90     if !isempty_rows(p)
        %delta1=12
92     [x,puntosP]=pFreedom(p,inc,exc,O,E);
        end
94     if !isempty_rows(c)
        %delta1=13
96     [y,puntosC]=cFreedom(c,inc,exc,O,E);
        end
98     if (isempty_rows(c) || (!isempty_rows(p) && puntosP<puntosC))
        %delta1=14
100     ox=diff_set(nu_minus(x,O),exc);
        oxb=intersection_set(nu_minus(x,O),inc);
102     C=powerset_set(diff_set(ox,oxb));
        if (isempty_set(oxb) && !ismember_rows(x,omega_minus(E)))
104     %delta1=15
        C=diff_superset(C,{{}});
106     end
        if !isempty_superset(C)
108     %delta1=16
        for iq=1:size(C,1)
110     q=C{iq}; %un set de reacciones.
        p2=diff_rows(union_rows(p,psi_minus(union_set(q,oxb))),union_rows(dp,x))
            ;
112     c2=c;
        dp2=union_rows(dp,x);
114     dc2=dc;
        inc2=union_set(inc,q);
116     exc2=union_set(union_set(exc,diff_set(diff_set(ox,oxb),q)),X(q));
        [nuevo,cell_m,avoid_m,avoid_o,sol]=PBTv2(p2,c2,dp2,dc2,inc2,exc2,E,O,
            super_O,avoid_m,avoid_o,sol);
118     super_O=union_superset(super_O,nuevo);
        for i=1:size(super_O,1)

```

```

120         cell_m{i,1}=psi(super_O{i});
121     end
122     end
123     end
124 else
125     %delta1=17
126     oy=diff_set(nu_plus(y,O),exc);
127     oyb=intersection_set(nu_plus(y,O),inc);
128     C=powerset_set(diff_set(oy,oyb));
129     if (isempty_set(oyb) && !ismember_rows(y,omega_plus(E)))
130         %delta1=18
131         C=diff_superset(C,{{}});
132     end
133     if !isempty_superset(C)
134         %delta1=19
135         for iq=1:size(C,1)
136             q=C{iq}; %un set de reacciones.
137             c2=diff_rows(union_rows(c,psi_plus(union_set(q,oyb))),union_rows(dc,y));
138             p2=p;
139             dc2=union_rows(dc,y);
140             dp2=dp;
141             inc2=union_set(inc,q);
142             exc2=union_set(union_set(exc,diff_set(diff_set(oy,oyb),q)),X(q));
143             [nuevo,cell_m,avoid_m,avoid_o,sol]=PBTv2(p2,c2,dp2,dc2,inc2,exc2,E,O,
144                 super_O,avoid_m,avoid_o,sol);
145             super_O=union_superset(super_O,nuevo);
146             for i=1:size(super_O,1)
147                 cell_m{i,1}=psi(super_O{i});
148             end
149         end
150     end
151 end
152     %end
153     %end
154     %end
155     %end
156 %Checkpoint.
157 if (mod(invokes,10)==0)
158     first_time=0;
159     %guardar resultados.
160 %cd (new_fldr)
161     save("first_time.mat","first_time");
162     save("invokes.mat","invokes");
163     save("super_O.mat","super_O");
164     save("cell_m.mat","cell_m");
165     save("avoid_m.mat","avoid_m");
166     save("avoid_o.mat","avoid_o");
167     save("sol.mat","sol");
168     save("O.mat","O");
169     save("E.mat","E");
170     %Los resultados finales ir n acompa ados de un archivo llamado 'final.mat
171     ,
172 %tar("resultados_v3.tar","*.mat");
173 %movefile("resultados_v3.tar",[actual,"/"]);
174 %cd (actual)

```

```
174 end
```

```
176 end
```

./GraphCode/PBTv2.m

B.37. pFreedom.m

```
function [m_minor, minimo]=pFreedom(m, inc, exc, O, E);
2  %n es un vector fila con tags de distintas componentes.
  %inc y exc son sets de reacciones a incluir y excluir, respectivamente.
4  %O y E son el set de reacciones completo y reacci n global, respectivamente
  .
  %devuelve el ndice del componente que tenga el menor tama o de conjunto (
    ver abajo).
6  puntos=1e9*ones(size(m));
  m_minor=zeros(0,1);
8  if (~isempty_rows(m))
    for i=1:length(m)
10     x=m(i);
      if (ismember_rows(x, omega_minus(E)) || (isempty_set(intersection_set(
        nu_minus(x,O), inc))))
12     puntos(i)=size(diff_set(diff_set(nu_minus(x,O), inc), exc), 1);
      else
14     puntos(i)=size(diff_set(diff_set(nu_minus(x,O), inc), exc), 1)-1;
      end
16    end
    [minimo, ix]=min(puntos);
18    m_minor=m(ix);
  end
20 end
```

./GraphCode/pFreedom.m

B.38. phi.m

```
%las reacciones que consumen alguno de los componentes de m o los producen.
2
function R=phi(m,O);
4  %O: es un conjunto de reacciones.
  %n es un conjunto de componentes. Es un vector de tags.
6  %R es un conjunto de reacciones que consumen o producen alguno de los
  componentes de m.
8  %R=union_set(phi_minus(m,O), phi_plus(m,O));
  R={};
10  if ~isempty_rows(m)
    for i=1:length(m)
12     R=union_set(R, nu(m(i), O));
    end
```

```
14 end
end
```

./GraphCode/phi.m

B.39. phi_minus.m

```
1 %las reacciones que producen alguno de los componentes de m.
3 function R=phi_minus(m,O);
   %O: es un conjunto de reacciones.
   %n es un conjunto de componentes. Es un vector de tags.
   %R es un conjunto de reacciones que producen alguno de los componentes de m.
7
R={};
9 if !isempty_rows(m)
   for i=1:length(m)
11     R=union_set(R, nu_minus(m(i),O));
       end
13 end
end
```

./GraphCode/phi_minus.m

B.40. phi_plus.m

```
1 %las reacciones que consumen alguno de los componentes de m.
2
3 function R=phi_plus(m,O);
4   %O: es un conjunto de reacciones.
5   %n es un conjunto de componentes. Es un vector de tags.
6   %R es un conjunto de reacciones que consumen alguno de los componentes de m.
7
8 R={};
9 if !isempty_rows(m)
10  for i=1:length(m)
11    R=union_set(R, nu_plus(m(i),O));
12  end
13 end
14 end
```

./GraphCode/phi_plus.m

B.41. powerset_rows.m

```

function P=powerset_rows(a);
2  %P es el conjunto potencia del set a, que es una matriz (arreglo de muchas
   filas , cada fila un componente).
3  if isempty_rows(a);
4     P={a};
5  else
6     %ordenemos a
   s=unique_rows(a);
7     %tomemos el primer componente
   element=s(1,:);
8     %creamos el conjunto resta.
   t=diff_rows(s,element);
9     powerset_t=powerset_rows(t);
10    P=union_set(powerset_t ,EFE_rows(element , powerset_t));
11  end
12  end
13  end
14  end

```

./GraphCode/powerset_rows.m

B.42. powerset set.m

```

1 function P=powerset_set(a);
   %ready
2  %P es el conjunto potencia del set a, que es un arreglo (arreglo de muchas
   reacciones , cada fila una reaccion).
3  %size_conjunto=size(a,1)
4  if isempty_set(a);
5     P={a}; %es un superset (un set de sets).
6  else
7     %ordenemos a
   s=unique_set(a);
8     %tomemos el primer componente
   element={s {1,:}};
9     %creamos el conjunto resta.
10    t=diff_set(s,element); %creo
11    powerset_t=powerset_set(t); %is a superset
12    P=union_superset(powerset_t ,EFE_set(element , powerset_t));
13  end
14  end
15  end
16  end
17  end

```

./GraphCode/powerset_set.m

B.43. psi.m

```

1 %los productos y reactantes del conjunto de reacciones o.
2
3 function w=psi(o);
   %o: es un conjunto de reacciones. Es un arreglo. En la primera columna (de
   cada componente) los coeficientes estequiom tricos y en la segunda los
   componentes.

```



```

5   %w: es un vector de tags , con los productos o reactantes del conjunto de
      reacciones .
7 w=zeros (0 ,1);
  size_o=size (o);
9 for i=1:size_o (1)
    w=union_rows (w,omega(o{i}));
11 end
    end

```

./GraphCode/psi.m

B.44. psi_minus.m

```

%los reactantes del conjunto de reacciones o.
2
function w=psi_minus(o);
4   %ei: es un conjunto de reacciones . Es un arreglo . En la primera columna (de
      cada componente) los coeficientes estequiometricos y en la segunda los
      componentes .
      %w: es un vector de tags , con los reactantes del conjunto de reacciones .
6
w=zeros (0 ,1);
8 size_o=size (o);
for i=1:size_o (1)
10  w=union_rows (w,omega_minus(o{i}));
    end
12 end

```

./GraphCode/psi_minus.m

B.45. psi_plus.m

```

%los productos del conjunto de reacciones o.
2
function w=psi_plus(o);
4   %ei: es un conjunto de reacciones . Es un arreglo . En la primera columna (de
      cada componente) los coeficientes estequiometricos y en la segunda los
      componentes .
      %w: es un vector de tags , con los productos del conjunto de reacciones .
6
w=zeros (0 ,1);
8 size_o=size (o);
for i=1:size_o (1)
10  w=union_rows (w,omega_plus(o{i}));
    end
12 end

```

./GraphCode/psi_plus.m

B.46. puntaje.m

```
1 function puntos=puntaje(a);
2 %puntaje para ordenar un vector columna de puras filas.
3 %si son de distinto tama o , prima la m s grande.
4 %si son de igual tama o , tomar la norma.
5 sizeA=size(a);
6 if sizeA(1)==0
7     puntos=0;%vacio
8 elseif sizeA(1)==1%es una fila
9     puntos=10*norm(a,"inf")*norm(a,1)*sizeA(1)*sizeA(2)+10*min(a)+1500*sizeA
10    (1)+sum([1:sizeA(2)].*a);
11 else %es una matriz
12     puntos=100*norm(a,"inf")*norm(a,1)*sizeA(1)*sizeA(2)+10*min(min(a))
13     +10000000*sizeA(1)+sum([1:sizeA(2)].*min(a))+sum([1:sizeA(2)].*max(a));
14 end
15 end
```

./GraphCode/puntaje.m

B.47. puntaje set.m

```
1 function puntos=puntaje_set(a);
2 %puntaje para ordenar un arreglo columna de puras matrices.
3 %a es un cell (un set).
4
5 sizeA=size(a);
6 if sizeA(1)==0
7     puntos=0;%vacio
8 elseif sizeA(1)==1%tiene un componente
9     puntos=puntaje(a{1});
10 else %es un arreglo de m s de dos componentes.
11     ptos_parciales=zeros(sizeA(1),1);
12     for i=1:sizeA(1)
13         ptos_parciales(i)=puntaje(a{i})+i;%tiene mas puntaje estar en una lista
14         mas larga.
15     end
16     puntos=sum(ptos_parciales)+1e12*sizeA(1);
17 end
```

./GraphCode/puntaje_set.m

B.48. reactions Fan.m

```
1 function [O,E]=reactions_Fan(names,tag);
2 %Queremos una manera de agregar reacciones que se parezca lo mas posible a
3 la manera en que escribimos reacciones,
4 % sea , que no tengamos que escribir teniendo en cuenta las posiciones de
5 cada componente en el conjunto de especies.
```

```

5 %input: conjunto M de especies , arregladas como una matriz (stack de filas),
   con sus vectores de nombres y etiquetas.
6 %output: conjunto O de reacciones. Arreglo tan alto como n mero de
   reacciones. Tiene 1 columna (es un set). E es la reacci n global.
7 %Adentro tiene matrices de nx2, que representan cada una una reacci n.
   %i.e., cada columna una reaccion.
8 %E es una matriz.
9 %O esta compuesta de muchos e. Cada e, un comonente O{n,1}. Cada e tiene
   distintas especies , cada una es una fila.

11 %vamos a elegir una representaci n diferente , con arreglos.
12 %O ser un arreglo:
13 %Cada reacci n respetar el orden impuesto por tag para el registro de
   componentes.
14 %Una fila , un componente.
15 %A la izquierda el coeficiente estequiometrico , a la derecha el componente.
16 %una reacci n e:  -1 14
17 %  -3  2
18 %  3  4
19 %  7  1
20 %la intersecci n de conjuntos distingue los desordenamientos de filas como
   elementos iguales , as que super bien.
21 O={};
22 E=[];
23 Global=concat_reaction(names , tag , {}, {-1, 'C4H10';1, 'C4H8';1, 'H2'});
24 E=Global{1};
25 %Buscar reacciones y agregarlas a O con:
26 %O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C3H8O3';-3, 'H2O';3, 'CO2';7, 'H2'});
27
28 %03-02-2012 (cuaderno) (propuesta 0)
29 O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C4H10';-1, 's';1, 'C4H8s';1, 'H2'});
30 O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C4H8s';1, 'C4H8';1, 's'});
31 O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C4H8s';1, 'C4H6s';1, 'H2'});
32 O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C4H6s';1, 'C4H6';1, 's'});
33 O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C4H10';-1, 's';-1, 'C4H6s';2, 'C4H8s'});
end

```

./GraphCode/reactions_Fan.m

B.49. reactions v4.m

```

function [O,E]=reactions_v4(names , tag ); %reacciones segun Adhikari 2009a,
   extendidas poco (14-02-2012).
2 %Queremos una manera de agregar reacciones que se parezca lo mas posible a
   la manera en que escribimos reacciones ,
3 % sea , que no tengamos que escribir teniendo en cuenta las posiciones de
   cada componente en el conjunto de especies.
4 %input: conjunto M de especies , arregladas como una matriz (stack de filas),
   con sus vectores de nombres y etiquetas.
5 %output: conjunto O de reacciones. Arreglo tan alto como n mero de
   reacciones. Tiene 1 columna (es un set). E es la reacci n global.
6 %Adentro tiene matrices de nx2, que representan cada una una reacci n.
   %i.e., cada columna una reaccion.

```

```

8  %E es una matriz .
9  %O esta compuesta de muchos e. Cada e, un componente O{n,1}. Cada e tiene
10     distintas especies , cada una es una fila .
11
12  %vamos a elegir una representaci n diferente , con arreglos .
13  %O ser un arreglo :
14  %Cada reacci n respetar el orden impuesto por tag para el registro de
15     componentes .
16  %Una fila , un componente .
17  %A la izquierda el coeficiente estequiometrico , a la derecha el componente .
18  %una reacci n e:  -1 14
19  %  -3 2
20  %  3 4
21  %  7 1
22  %la intersecci n de conjuntos distingue los desordenamientos de filas como
23     elementos iguales , as que super bien .
24  O={};
25  E=[];
26  Global=concat_reaction(names , tag , {}, {-1 , 'C3H8O3' ; -3 , 'H2O' ; 3 , 'CO2' ; 7 , 'H2' });
27  E=Global{1};
28  %Buscar reacciones y agregarlas a O con :
29  %O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H8O3' ; -3 , 'H2O' ; 3 , 'CO2' ; 7 , 'H2' });
30
31  %27-03-2012 (cuaderno) (propuesta 3)
32  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H8O3' ; 3 , 'CO' ; 4 , 'H2' });
33  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'CO' ; -1 , 'H2O' ; 1 , 'CO2' ; 1 , 'H2' });
34  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'CH4' ; -1 , 'H2O' ; 1 , 'CO' ; 3 , 'H2' });
35  %O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H8O3' ; 2 , 'H2O' ; 1 , 'C3H4O' });
36  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H8O3' ; 1 , 'H2O' ; 1 , 'C3H6O2' });
37  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H6O2' ; 1 , 'H2O' ; 1 , 'C3H4O' });
38  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H6O2' ; -1 , 'H2' ; 1 , 'C3H8O2' });
39  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H8O3' ; 1 , 'H2O' ; 1 , 'CH2O' ; 1 , 'C2H4O' });
40  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C2H4O' ; -1 , 'H2' ; 1 , 'C2H6O' });
41  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C2H4O' ; -1 , 'H2' ; 1 , 'H2O' ; 1 , 'C2H4' });
42  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C2H4O' ; -1 , 'H2O' ; 1 , 'C2H4O2' ; 1 , 'H2' });
43  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H6O2' ; 1 , 'CH4' ; 1 , 'H2' ; 2 , 'CO' });
44  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C3H8O2' ; 1 , 'CH4' ; 2 , 'H2' ; 2 , 'CO' });
45  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C2H6O' ; -3 , 'H2O' ; 6 , 'H2' ; 2 , 'CO2' });
46  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C2H4O2' ; 1 , 'CO2' ; 1 , 'CH4' });
47  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'CH2O' ; 1 , 'CO' ; 1 , 'H2' });
48  O=concat_reaction(names , tag , O , {-1 , 'C2H4' ; -2 , 'CO2' ; 2 , 'H2' ; 4 , 'CO' });
49  end

```

./GraphCode/reactions_v4.m

B.50. reactionsEt v4.m

```

1  function [O,E]=reactionsEt_v4(names , tag ); %reacciones segun Gutierrez2011 y
2     DiazAlvarado2010 , extendidas poco (04-05-2012).
3  %Queremos una manera de agregar reacciones que se parezca lo mas posible a
4     la manera en que escribimos reacciones ,
5  % sea , que no tengamos que escribir teniendo en cuenta las posiciones de
6     cada componente en el conjunto de especies .

```

```

4  %input: conjunto M de especies , arregladas como una matriz (stack de filas),
      con sus vectores de nombres y etiquetas.
      %output: conjunto O de reacciones. Arreglo tan alto como n mero de
      reacciones. Tiene 1 columna (es un set). E es la reacci n global.
6  %Adentro tiene matrices de nx2, que representan cada una una reacci n.
      %i.e., cada columna una reaccion.
8  %E es una matriz.
      %O esta compuesta de muchos e. Cada e, un comonente O{n,1}. Cada e tiene
      distintas especies , cada una es una fila.
10
12  %vamos a elegir una representaci n diferente , con arreglos.
      %O ser un arreglo:
      %Cada reacci n respetar el orden impuesto por tag para el registro de
      componentes.
14  %Una fila , un componente.
      %A la izquierda el coeficiente estequiometrico , a la derecha el componente.
16  %una reacci n e:  -1 14
      %  -3  2
18  %  3  4
      %  7  1
20  %la intersecci n de conjuntos distingue los desordenamientos de filas como
      elementos iguales , as que super bien.
      O={};
22  E=[];
      Global=concat_reaction(names , tag , {}, {-1, 'C2H6O'; -3, 'H2O'; 2, 'CO2'; 6, 'H2'});
24  E=Global{1};
      %Buscar reacciones y agregarlas a O con:
26  %O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C3H8O3'; -3, 'H2O'; 3, 'CO2'; 7, 'H2'});

28  %Esto es igual que Et_v3
      O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H6O'; 1, 'CH4'; 1, 'CO'; 1, 'H2'});
30  O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H6O'; 1, 'C2H4O'; 1, 'H2'});
      O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H6O'; 1, 'C2H4'; 1, 'H2O'});
32  O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H6O'; -1, 'H2O'; 2, 'CO'; 4, 'H2'});
      O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'CH4'; -1, 'H2O'; 1, 'CO'; 3, 'H2'});
34  O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'CO'; -1, 'H2O'; 1, 'CO2'; 1, 'H2'});
      O=concat_reaction(names , tag , O, {-2, 'CO'; 1, 'CO2'; 1, 'C'});
36  O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H6O'; -1, 'CO2'; 3, 'CO'; 3, 'H2'});
      O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H4O'; -1, 'H2O'; 2, 'CO'; 3, 'H2'});
38  O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H4O'; 1, 'CH4'; 1, 'CO'});
      O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H4'; 2, 'C'; 2, 'H2'});
40  O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C'; -2, 'H2'; 1, 'CH4'});

      %Ivana
42  O=concat_reaction(names , tag , O, {-2, 'C2H6O'; 1, 'C3H6O'; 1, 'CO'; 3, 'H2'}); %
      produccion de acetona
      O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C3H6O'; -2, 'H2O'; 5, 'H2'; 3, 'CO'}); % SR de
      acetona
44  O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H6O'; -1, 'H2O'; 1, 'C2H4O2'; 2, 'H2'}); %
      Produccion de acido acetico
      O=concat_reaction(names , tag , O, {-1, 'C2H4O2'; 2, 'H2'; 2, 'CO'}); % Descomposici n
      de acido acetico.
46  end

```

./GraphCode/reactionsEt_v4.m

B.51. RPIMSG.m

```
1 %Algorithm RPIMSG, from Fan2002.
function [m,o]=RPIMSG(E,M_tag,O);
3 %reduction part
tic;
5 do
    M_tag=psi(O);
    exc={};
7    for i=1:length(M_tag)
        x=M_tag(i);%a scalar.
        omegaE=omega(E);%a vector.
9        nu_minus_x=nu_minus(x,O);%a set.
        nu_plus_x=nu_plus(x,O);%a set.
11       %case 1
        if (!ismember_rows(x,omegaE) && isempty_set(nu_minus_x))
13           exc=union_set(exc,nu_plus_x);
15       %case 2
        elseif (!ismember_rows(x,omegaE) && isempty_set(nu_plus_x))
17           exc=union_set(exc,nu_minus_x);
19       %case 3
        elseif (!ismember_rows(x,omegaE) && size(nu_minus_x,1)==1 &&
                are_equals_set(nu_plus_x,X(nu_minus_x)))
21           exc=union_set(exc,nu(x,O));
23       %case 4
        elseif (!ismember_rows(x,omega_minus(E)) && size(nu_minus_x,1)==1)
25           exc=union_set(exc,X(nu_minus_x));
27       %case 5
        elseif (!ismember_rows(x,omega_plus(E)) && size(nu_plus_x,1)==1)
29           exc=union_set(exc,X(nu_plus_x));
        end
    end
    O1=O;%el antiguo.
31    O=diff_set(O1,exc);%el nuevo set.
    %t1=toc
33    %size_exc=size(exc,1)
    %exc
35    until (are_equals_set(O,O1))%(isempty_set(exc))%hasta que no haya nada nuevo
        que quitar.

37 %composition part
    %tic;
39 m=omega_plus(E);
    o={};
41 do
        add=diff_set(phi_minus(m,O),o);%son nuevas realmente.
43        o=union_set(o,add);
        m=union_rows(m,psi_minus(o));
45    %t2=toc
    %size_add=size(add,1)
47    until (isempty_set(add))
        if (!isempty_rows(diff_rows(omega_minus(E),m)) || !isempty_rows(diff_rows(
49            omega_plus(E),m)))
            printf ("There is no maximal structure.");
            m=zeros(0,1);
51            o={};
```

```
end
end
```

53

./GraphCode/RPIMSG.m

B.52. RPIRSG.m

```
1 %Algorithm RPIRSG, from Fan2002.
function exc=RPIRSG(exc,E,O);
3 %reduction part
do
5 m=psi(diff_set(O,exc));
ex={};
7 for i=1:length(m)
x=m(i);%a scalar.
9 omegaE=omega(E);%a vector.
nu_minus_x=nu_minus(x,O);%a set.
11 nu_plus_x=nu_plus(x,O);%a set.
%case 1
13 if (!ismember_rows(x,omegaE) && isempty_set(diff_set(nu_minus_x,exc)))
ex=union_set(ex,nu_plus_x);
15 %case 2
elseif (!ismember_rows(x,omegaE) && isempty_set(diff_set(nu_plus_x,exc)))
17 ex=union_set(ex,nu_minus_x);
%case 3
19 elseif (!ismember_rows(x,omegaE) && size(diff_set(nu_minus_x,exc),1)==1 &&
are_equals_set(diff_set(nu_plus_x,exc),X(diff_set(nu_minus_x,exc))))
ex=union_set(ex,nu(x,O));
21 %case 4
elseif (!ismember_rows(x,omega_minus(E)) && size(diff_set(nu_minus_x,exc)
,1)==1)
23 ex=union_set(ex,X(diff_set(nu_minus_x,exc)));
%case 5
25 elseif (!ismember_rows(x,omega_plus(E)) && size(diff_set(nu_plus_x,exc),1)
==1)
ex=union_set(ex,X(diff_set(nu_plus_x,exc)));
27 end
end
29 ex=diff_set(ex,exc);
exc=union_set(exc,ex);
31 until isempty_set(ex)
end
```

./GraphCode/RPIRSG.m

B.53. RPISSG.m

```
function [super_O, cell_m]=RPISSG(p,dp,inc,exc,E,O,super_O);
2 global invokes;
%devuelve todas las estructuras combinatorialmente posibles.
```

```

4  %super_O={};%a superset.
   cell_m={};%a set.
6  invokes++
   size_superO=size(super_O,1)
8  %procedure.
   exc=RPIRSG(exc,E,O);
10 if (!isempty_set(intersection_set(inc,exc)))
    %delta1=1%nada
12 elseif (!isempty_rows(diff_rows(omega_minus(E),psi_minus(diff_set(O,exc))))
    || !isempty_rows(diff_rows(omega_plus(E),psi_plus(diff_set(O,exc))))
    %delta1=2%nada
14 else
    %delta1=3
16 if (!isempty_rows(p))%si p no esta vac o
    inc=NX(inc,exc,E,O);
18 %delta1=4
    p_old=p;
20 for i=1:length(p_old)
    x=zeros(1,1);
22 x=p_old(i);
    if (isempty_set(diff_set(diff_set(nu_minus(x,O),exc),inc)))
24 %okas=1
    dp=union_rows(dp,x);
26 %okas=2
    %inc
28 %ev1=nu_minus(x,O)
    %ev2=intersection_set(nu_minus(x,O),inc)
30 %ev3=psi_minus(intersection_set(nu_minus(x,O),inc))
    %ev4=union_rows(p,psi_minus(intersection_set(nu_minus(x,O),inc)))
32 %ev5=diff_rows(union_rows(p,psi_minus(intersection_set(nu_minus(x,O),
    ,inc)),dp)
    p=diff_rows(union_rows(p,psi_minus(intersection_set(nu_minus(x,O),
    inc)),dp);
34 end
end
36 %delta1=5
if isempty_rows(p)
38 %delta1=6
    o=inc;
40 %m=psi(o);
    %print(m,o)
42 super_O=union_superset(super_O,{o});
    for i=1:size(super_O,1)
44 cell_m{i,1}=psi(super_O{i});
    end
46 else %si no esta vacio.
    %delta1=7
48 for i=1:length(p)
    x=p(i);
50 ox=diff_set(nu_minus(x,O),exc);
    oxb=intersection_set(nu_minus(x,O),inc);
52 C=powerset_set(diff_set(ox,oxb));
    %delta1=7.5
54 if (isempty_set(oxb) && !ismember_rows(x,omega_minus(E)))
    C=diff_superset(C,{x});
56 end

```



```

58     %delta1=8
    for ic=1:size(C,1)
        c=C{ic};
60     p1=diff_rows(union_rows(p,psi_minus(union_set(c,oxb))),union_rows(dp
        ,x));
        dp1=union_rows(dp,x);
62     incl=union_set(inc,c);
        excl=union_set(union_set(exc,diff_set(diff_set(ox,oxb),c)),X(c));
64     nuevo=RPISSG(p1,dp1,incl,excl,E,O,super_O);
        super_O=union_superset(super_O,nuevo);
66     for i=1:size(super_O,1)
            cell_m{i,1}=psi(super_O{i});
68     end
        end
70     end
        end
72     end
    end
74 end

```

./GraphCode/RPISSG.m

B.54. Solution.m

```

function [bl,avoid_m,avoid_o]=Solution(oset,O,E,avoid_m,avoid_o);
2   %[XOPT, FMIN, STATUS, EXTRA] = glpk(C,A,B,LB,UB,CTYPE,VARTYPE,SENSE,
    PARAM)
    m_tag=psi(oset);
4   bl=false;%false.
    %avoid_o={};
6   %avoid_m=zeros(0,1);
    %construir c
8   c=ones(size(oset,1),1);

10   %Construir A y b
    A=zeros(size(m_tag,1),size(oset,1));%Ver cuaderno en 09-02-2012.
12   b=zeros(size(m_tag,1),1);
    CTYPE="";%una palabra que tiene tantos componentes como restricciones.
14   for j=1:size(m_tag,1)
        [is,s_IDX]=ismember_rows(m_tag(j),omega(E));
16     if is
            b(j,1)=E(s_IDX,1);%Ej, el coeficiente estequiometrico. Si no se
                modifica, es cero.
18     end
        for i=1:size(oset,1)
20         o=oset{i};%sacamos la reaccion.
            [is,s_IDX]=ismember_rows(m_tag(j),omega(o));
22         if is
                A(j,i)=o(s_IDX,1);%Ej, el coeficiente estequiometrico. Si no se
                    modifica, es cero.
24         end
        end
26   %construir CTYPE, una palabra que tiene tantos componentes como
        restricciones.

```

```

28     CTYPE=[CTYPE,"S"]; %con S, porque tenemos igualdades.
end
%Listo, A y b est n escritos.
30
%ahora, calcular epsilon.
32 ep=epsilon(O,E);
34 %construir el vector de LB, con el valor de epsilon en cada componente que
    pertenezca a inc.
lb=ep*ones(size(c)); %un l mite inferior para cada reacci n incluida en
    O_exc.
36 %ahora, el l mite superior.
ub=(1/(ep^2))*ones(size(c)); %sin limite superior.
38 VARTYPE="";
for i=1:size(oset,1)
40     %construimos el VARTYPE.
    VARTYPE=[VARTYPE,"C"]; %continua.
42 end
44
%el sentido 1 para min, -1 para maximizar.
46 SENSE=-1;
48
%parametros
param.msglev = 1;
50     % param.itlim = 100;
52
%...y ahora solucionar el PPL (LP, en ingl s)
[XOPT,FMIN,STATUS,EXTRA]=glpk(c,A,b,lb,ub,CTYPE,VARTYPE,SENSE,param);
54 if (STATUS==180) %|| STATUS==181)%podria se posible, pero no optima. Dejare
    solo soluciones optimas.
SolSTATUS=STATUS
56 minor_leps=(XOPT<=(1/ep));
if sum(minor_leps)==length(minor_leps)%para todos los componentes es
    verdad.
58     avoid_m=union_rows(avoid_m,m_tag);
    %avoid_o=union_set(union_set(avoid_o,X(oset)),oset);%modified algorithm.
60     avoid_o=union_superset(avoid_o,{oset});
    avoid_o=union_superset(avoid_o,{X(oset)});
62     bl=true;
else
64     o_avoid={};
    m_avoid=zeros(0,1);
66     for i=1:size(oset,1)
        if XOPT(i)>(1/ep)
68             o=oset{i}; %sacamos la reacci n.
            o_avoid=union_set(o_avoid,{o});
70         end
    end
72     m_avoid=psi(o_avoid);
    avoid_m=union_rows(avoid_m,m_avoid);
74     %avoid_o=union_set(union_set(avoid_o,o_avoid),X(o_avoid));
    avoid_o=union_superset(avoid_o,{o_avoid});
76     avoid_o=union_superset(avoid_o,{X(o_avoid)});
    bl=false;
78 end

```

```
end
80 end
```

./GraphCode/Solution.m

B.55. sort_rows.m

```
function v=sort_rows(v1,ind,is_string);
2 %ordena el vector v1 segun lo que diga el vector ind de indices.
  %is_string es un boolean que nos dice si el vector v esta lleno de strings
  (1) o numeros (0).
4 if is_string
  v=[];
6   for i=1:size(v1,1)
    v=[v;v1(ind(i),:)];
8   end
  else
10  v=zeros(size(v1));
    for i=1:size(v1,1)
12    v(i,:)=v1(ind(i),:);
    end
14 end
end
```

./GraphCode/sort_rows.m

B.56. sort_set.m

```
1 function v=sort_set(v1,ind);
  %ordena el arreglo v1 segun lo que diga el vector ind de indices.
3   v=v1;
   for i=1:size(v1,1)
5     v{i,:}=v1{ind(i),:};
   end
7
end
```

./GraphCode/sort_set.m

B.57. sort_superset.m

```
function v=sort_superset(v1,ind);
2 %ordena el arreglo v1 segun lo que diga el vector ind de indices.
  v=v1;
4   for i=1:size(v1,1)
    v{i,:}=v1{ind(i),:};
6   end
```

```
8 end
```

./GraphCode/sort_superset.m

B.58. species Fan.m

```
function [M,names , tag]=species_Fan(ordenar);
2  %input: 'ordenar' es un boolean. si es 1, entregar ordenado el set. si no,
    desordenado, en orden de ingreso.
    %Representaci n matricial de cada compuesto, considerando su composici n
    at mica: C,H,O,s (sitio activo)
4  %names es un vector con los nombres.
    %tag es un vector con un identificador numerico para encontrarlos.
6  natomos=4;
    M=zeros(0,natomos);%habr  tantas columnas como  tomos  .
8  names=[];
    %Especies:
10 %Adhikari2009a: Hydrogen production from glycerol: An update
    [M,names]=concat_specie(M,names,'C4H10');%
12 [M,names]=concat_specie(M,names,'C4H8');%
    [M,names]=concat_specie(M,names,'H2');%
14 [M,names]=concat_specie(M,names,'s');%
    [M,names]=concat_specie(M,names,'C4H8s');%
16 [M,names]=concat_specie(M,names,'C4H6s');%
    [M,names]=concat_specie(M,names,'C4H6');%
18
    %ordenar
20 if ordenar
    [M2aux,ind]=unique_rows(M);
22     %names_aux=[];
    %for i=1:size(M,1)
24     % names_aux=[names_aux;names(ind(i),:)];
    %end
26     names_aux=sort_rows(names,ind,1);
    M=M2aux;
28     names=names_aux;
    end
30 tag=[1:size(M,1)]';%en estricto orden de la lista.
end
```

./GraphCode/species_Fan.m

B.59. species v3.m

```
1 function [M,names , tag]=species_v3(ordenar);
    %input: 'ordenar' es un boolean. si es 1, entregar ordenado el set. si no,
    desordenado, en orden de ingreso.
3  %Representaci n matricial de cada compuesto, considerando su composici n
    at mica: C,H,O,s (sitio activo)
```

```

5  %names es un vector con los nombres.
6  %tag es un vector con un identificador numerico para encontrarlos.
7  natomos=4;
8  M=zeros(0,natomos);%habr  tantas columnas como  tomos  .
9  names=[];
10 %Especies:
11 %Adhikari2009a: Hydrogen production from glycerol: An update
12 [M,names]=concat_specie(M,names,'C3H8O3');%Glycerol
13 [M,names]=concat_specie(M,names,'H2O');%Water
14 [M,names]=concat_specie(M,names,'H2');%Hydrogen
15 [M,names]=concat_specie(M,names,'CO');%Carbon Monoxide
16 [M,names]=concat_specie(M,names,'CO2');%Carbon Dioxide
17 [M,names]=concat_specie(M,names,'CH4');%Methane
18
19 [M,names]=concat_specie(M,names,'C3H4O');%
20 [M,names]=concat_specie(M,names,'C3H6O2');%
21 [M,names]=concat_specie(M,names,'C3H8O2');%
22 [M,names]=concat_specie(M,names,'CH2O');%HCHO
23 [M,names]=concat_specie(M,names,'C2H4O');%CH3CHO
24 [M,names]=concat_specie(M,names,'C2H6O');%Ethanol
25 [M,names]=concat_specie(M,names,'C2H4');%Etilene
26 [M,names]=concat_specie(M,names,'C2H4O2');%CH3COOH
27
28 %[M,names]=concat_specie(M,names,'s');%sitio activo
29 %[M,names]=concat_specie(M,names,'Cs');%Carbono adsorbido
30
31 %ordenar
32 if ordenar
33     [M2aux,ind]=unique_rows(M);
34     %names_aux=[];
35     %for i=1:size(M,1)
36     % names_aux=[names_aux;names(ind(i),:)];
37     %end
38     names_aux=sort_rows(names,ind,1);
39     M=M2aux;
40     names=names_aux;
41 end
42 tag=[1:size(M,1)]';%en estricto orden de la lista.
43 end

```

./GraphCode/species_v3.m

B.60. speciesEt v2.m

```

1 function [M,names,tag]=speciesEt_v2(ordenar);
2 %input: 'ordenar' es un boolean. si es 1, entregar ordenado el set. si no,
3     desordenado, en orden de ingreso.
4 %Representacion matricial de cada compuesto, considerando su composicion
5     at mica: C,H,O,s (sitio activo)
6 %names es un vector con los nombres.
7 %tag es un vector con un identificador numerico para encontrarlos.
8 natomos=4;
9 M=zeros(0,natomos);%habr  tantas columnas como  tomos  .

```

```

8  names=[];
   %Especies:
10 [M,names]=concat_specie(M,names,'C2H6O');%Ethanol
   [M,names]=concat_specie(M,names,'O2');%Oxigeno
12 [M,names]=concat_specie(M,names,'H2O');%Water
   [M,names]=concat_specie(M,names,'H2');%Hydrogen
14 [M,names]=concat_specie(M,names,'CO');%Carbon Monoxide
   [M,names]=concat_specie(M,names,'CO2');%Carbon Dioxide
16 [M,names]=concat_specie(M,names,'CH4');%Methane
   [M,names]=concat_specie(M,names,'C2H4O');%CH3CHO Acetaldehyde
18 [M,names]=concat_specie(M,names,'C2H4');%Etilene
   [M,names]=concat_specie(M,names,'C');%Carbono
20 [M,names]=concat_specie(M,names,'C3H6O');%Acetona
   [M,names]=concat_specie(M,names,'C2H4O2');%acido acetico
22
24 %ordenar
   if ordenar
26     [M2aux,ind]=unique_rows(M);
       %names_aux=[];
28     %for i=1:size(M,1)
       % names_aux=[names_aux;names(ind(i),:)];
30     %end
       names_aux=sort_rows(names,ind,1);
32     M=M2aux;
       names=names_aux;
34 end
   tag=[1:size(M,1)]';%en estricto orden de la lista.
36 end

```

./GraphCode/speciesEt_v2.m

B.61. union_rows.m

```

function [C,IA,IB]=union_rows(A,B);
2  %[C, IA, IB] = union (A, B)
   C=union(A,B,"rows");%C est a ordenado.
4  %A e IB son indices dentro de A y B de cada componente de la union.
   IA=zeros(size(C,1),1);
6  IB=IA;
   for ic=1:size(C,1)
8     for ia=1:size(A,1)
       if are_equals_rows(C(ic,:),A(ia,:))
10        IA(ic)=ia;
           break;%ya encontr e el componente en A, as i que no busco m as.
12     end
       end
14     for ib=1:size(B,1)
       if are_equals_rows(C(ic,:),B(ib,:))
16        IB(ic)=ib;
           break;%ya encontr e el componente en B, as i que no busco m as.
18     end
       end
   end
end

```

```
20 end
end
```

./GraphCode/union_rows.m

B.62. union set.m

```
1 function [S,index_in_A ,index_in_B]=union_set(A,B);
   %input: A and B are cell arrays , ordered as column, so nx1, and different
   elements have different n.
3   %A{n} es el elemento n de la lista. A{n}(m,:) es el elemento m de la matriz
   (arreglo de filas ...cada elemento una fila diferente).
   %output: S is a cell array with the union of the elements of A and B.
5   %ind_in_B es un vector de indices , tan largo como S, pero interiormente
   tiene los indices de cada componente de S en B (indices de B).
   %an logo para A.
7   if isempty_set(A)&&isempty_set(B)
       S={};
9       index_in_A=[];
       index_in_B=[];
11  elseif isempty_set(A)&&!isempty_set(B)
       [S,index_in_B ,index_in_A]=union_set(B,A); %recursivo
13  else %A no esta vac o , pero B puede estarlo.
       S=A;
15       sizeA=size(A);
       sizeB=size(B);
17       indA=[1:sizeA(1)]'; %marcadores para A.
       IA=indA; %concatenar e A, y luego los elementos distintos de B.
19       IB=zeros(sizeA(1),1); %todos excluidos (flag).
       if !(isempty_set(B)) %si B no esta vac io.
21         indB=[1:sizeB(1)]'; %marcadores para B.
         for ib=1:sizeB(1)
23             no_esta_aqui=0;
             for ia=1:sizeA(1)
25                 if are_equals_rows(A{ia},B{ib})
                     %sizeS=size(S,1);
27                     %S{sizeS+1,1}=A{ia};
                     %IA(sizeS+1,1)=indA(ia);
29                     IB(ia,1)=indB(ib);
                     %puntosS(sizeS+1,1)=puntaje(A{ia}); %cuantos puntos tiene el que
                     acabamos de insertar.
31                     break; %como no estar dos veces , podemos dejar de buscar en A.
                 else
33                     no_esta_aqui=no_esta_aqui+1;
                 end
             end
         end
21         if (no_esta_aqui==sizeA(1))
37             sizeS=size(S,1);
             S{sizeS+1,1}=B{ib};
39             IA(sizeS+1,1)=0;
             IB(sizeS+1,1)=indB(ib);
41             %puntosS(sizeS+1,1)=puntaje(B{ib}); %cuantos puntos tiene el que
             acabamos de insertar.
```

```

        %break;%como no estar dos veces, podemos dejar de buscar en A.
    end
end
end
%ahora, ordenar.
[S,ind]=unique_set(S);
sizeS=size(S,1);
index_in_A=zeros(sizeS,1);%todos excluidos (flag).
index_in_B=index_in_A;%todos excluidos (flag).
for iS=1:sizeS
    index_in_A(iS)=IA(ind(iS));
    index_in_B(iS)=IB(ind(iS));
end
end
end
end

```

./GraphCode/union_set.m

B.63. union superset.m

```

function [S,index_in_A,index_in_B]=union_superset(A,B);
2  %input: A and B are cell arrays, ordered as column, so nx1, and different
    elements have different n.
    %A{n} es el elemento n de la lista. A{n}(m,:) es el elemento m de la matriz
    (arreglo de filas...cada elemento una fila diferente).
4  %output: S is a cell array with the union of the elements of A and B.
    %ind_in_B es un vector de indices, tan largo como S, pero interiormente
    tiene los indices de cada componente de S en B (indices de B).
6  %an logo para A.
    if isempty_superset(A)&&isempty_superset(B)
8      S={};
        index_in_A=[];
        index_in_B=[];
10     elseif isempty_superset(A)&&!isempty_superset(B)
12         [S,index_in_B,index_in_A]=union_superset(B,A);%recursivo
    else %A no esta vac o, pero B puede estarlo.
14         S=A;
        sizeA=size(A);
        sizeB=size(B);
16         indA=[1:sizeA(1)]';%marcadores para A.
        IA=indA;%concatenar e A, y luego los elementos distintos de B.
        IB=zeros(sizeA(1),1);%todos excluidos (flag).
20         if !(isempty_superset(B))%si B no esta vac io.
            indB=[1:sizeB(1)]';%marcadores para B.
22             for ib=1:sizeB(1)
                no_esta_aqui=0;
24                 for ia=1:sizeA(1)
                    if are_equals_set(A{ia},B{ib})
26                         %sizeS=size(S,1);
                            %S{sizeS+1,1}=A{ia};
                            %A(sizeS+1,1)=indA(ia);
                            IB(ia,1)=indB(ib);
28                             %puntosS(sizeS+1,1)=puntaje(A{ia});%cuantos puntos tiene el que
                                    acabamos de insertar.
30

```



```

        break;%como no estar dos veces, podemos dejar de buscar en A.
    else
        no_esta_aqui=no_esta_aqui+1;
    end
end
end
if (no_esta_aqui==sizeA(1))
    sizeS=size(S,1);
    S{sizeS+1,1}=B{ib};
    IA(sizeS+1,1)=0;
    IB(sizeS+1,1)=indB(ib);
    %puntosS(sizeS+1,1)=puntaje(B{ib});%cuantos puntos tiene el que
        acabamos de insertar.
    %break;%como no estar dos veces, podemos dejar de buscar en A.
end
end
end
%ahora, ordenar.
[S,ind]=unique_superset(S);
sizeS=size(S,1);
index_in_A=zeros(sizeS,1);%todos excluidos (flag).
index_in_B=index_in_A;%todos excluidos (flag).
for iS=1:sizeS
    index_in_A(iS)=IA(ind(iS));
    index_in_B(iS)=IB(ind(iS));
end
end
end
end

```

./GraphCode/union_superset.m

B.64. unique_rows.m

```

function [a2, ind]=unique_rows(a);
    [a2, ind]=unique(a, "rows");
end

```

./GraphCode/unique_rows.m

B.65. unique_set.m

```

1 function [A2, ind]=unique_set(A);
    %A2 es el conjunto ordenado.
3     %ind es el vector de indices : cada posicion es un elemento en A2 y el
        valor guardado es la antigua posicion en A.
    sizeA=size(A);
5     A2=A;
    %ind=[1:sizeA(1)]';
7     puntos=zeros(sizeA(1),1);
    for i=1:sizeA(1)
9         puntos(i)=puntaje(A{i});
    end
end

```

```

11 end
12 %usar un ordenador como quicksort.
13 [puntos_ordenados , ind]=sort(puntos);%ordenamos el vector de puntos. En ind
14 han quedado los cambios de posici n .
15 %for i=1:sizeA(1)
16 % A2{i ,:}=A{ind(i) ,:};
17 %end
18 A2=sort_set(A, ind);
19 end

```

./GraphCode/unique_set.m

B.66. unique superset.m

```

1 function [A2, ind]=unique_superset(A);
2 %A2 es el conjunto ordenado.
3 %ind es el vector de indices : cada posici on es un elemento en A2 y el
4 valor guardado es la antigua posici on en A.
5 sizeA=size(A);
6 A2=A;
7 %ind=[1:sizeA(1)]';
8 puntos=zeros(sizeA(1),1);
9 for i=1:sizeA(1)
10 puntos(i)=puntaje_set(A{i});
11 end
12 %usar un ordenador como quicksort.
13 [puntos_ordenados , ind]=sort(puntos);%ordenamos el vector de puntos. En ind
14 han quedado los cambios de posici n .
15 %for i=1:sizeA(1)
16 % A2{i ,:}=A{ind(i) ,:};
17 %end
18 A2=sort_superset(A, ind);
19 end

```

./GraphCode/unique_superset.m

B.67. X.m

```

1 function o_inv=X(o)
2 %input: un conjunto de reacciones.
3 %output: el conjunto de reacciones inversas.
4 o_inv={};
5 size_o=size(o);
6 for i=1:size_o(1)
7 inversa=[(-1*(o{i}(:,1))), o{i}(:,2)]; %matriz .
8 o_inv=union_set(o_inv ,{inversa});
9 end
10 end

```

./GraphCode/X.m

B.68. Archivos de la carpeta *mat de inicio*

Los siguientes archivos son necesarios para iniciar la rutina, y deben ser cargados en la misma carpeta donde existen todos los demás códigos. Estos archivos serán reemplazados durante la ejecución por otros análogos que constituyen un registro de avance (*checkpoint*), como seguridad ante detenciones en la ejecución.

B.68.1. avoid m.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>
2 # name: first_time
2 # type: global scalar
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/avoid_m.mat

B.68.2. cell m.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>
2 # name: first_time
2 # type: global scalar
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/cell_m.mat

B.68.3. first time.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Vercingetorix
2 >
2 # name: first_time
2 # type: global scalar
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/first_time.mat

B.68.4. M.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>
2 # name: first_time
2 # type: global scalar
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/M.mat

B.68.5. O.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/O.mat

B.68.6. sol.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/sol.mat

B.68.7. tag.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/tag.mat

B.68.8. avoid o.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/avoid_o.mat

B.68.9. E.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/E.mat

B.68.10. invokes.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/invokes.mat

B.68.11. names.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/names.mat

B.68.12. o maxim.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/o_maxim.mat

B.68.13. super O.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/super_O.mat

B.68.14. tag maxim.mat

```
2 # Created by Octave 3.2.4, Wed Apr 04 17:32:48 2012 CLST <felipe@Tutatis>  
2 # name: first_time  
# type: global scalar  
4 1
```

./GraphCode/mat_de_inicio/tag_maxim.mat

B.69. Rutinas para cargar y filtrar grafos después de ser obtenidos

Estas rutinas deben ser guardadas en la carpeta de resultados, en que existen los archivos *.mat finales que arrojan las rutinas *main*.

B.69.1. load result.m

```
%Este archivo carga resultados y los hace legibles.
2
load("invokes.mat","invokes");
4 load("super_O.mat","super_O");%Este es importante
load("cell_m.mat","cell_m");
6 load("avoid_m.mat","avoid_m");
load("avoid_o.mat","avoid_o");
8 load("sol.mat","sol");
load("names.mat","names");%Este es importante
10 load("M.mat","M");
load("tag.mat","tag");%Este es importante
12 load("tag_maxim.mat","tag_maxim");
load("o_maxim.mat","o_maxim");
14 load("O.mat","O");
load("E.mat","E");%Este es importante
16
%Construiremos una carpeta con la traducción de cada grafo.
18 %Cada grafo, hasta aquí, está guardado en un elemento del arreglo super_O.
    mat
20
22 resultados=["Resultados"];
actual=pwd();
24 new_fldr=[actual,"/",resultados];
[status, msg, msgid]=mkdir(resultados);
26
cd (new_fldr)
28
for i=1:size(super_O,1)
30     grafo=super_O{i,1};%un arreglo columna que tiene matrices, que se refieren a
        las reacciones.
    grafo_traducido={};%Un arreglo de 1 columna. Cada elemento es un arreglo, en
        que la primera columna guarda coeficientes estequiométricos. La segunda
        , nombres ('names').
32
    stri=num2str(i);
34     if i<10
        stri=["00",stri];
36     elseif i>=10 && i<100
        stri=["0",stri];
38     end
    nombre=["Grafo_",stri,".txt"];
40     fid=fopen(nombre,'w');
    for j=1:size(grafo,1)%cambia de reacción en reacción.
```

```

42 fprintf(fid,"Reaction %i \n",j);
   reaccion=grafo{j,1};%una matriz, primera columna con coeficientes, segunda
   con tags.
44 grafo_traducido{j,1}={};
   signopositivo=0;
46 for h=1:size(reaccion,1)%Cambia de componente en componente, dentro de la
   reacci n.
   grafo_traducido{j,1}{h,1}=reaccion(h,1);%coeficiente estequiometrico.
48 grafo_traducido{j,1}{h,2}=names(reaccion(h,2),:);%toma todo el nombre.
   if signopositivo==0 && grafo_traducido{j,1}{h,1}<0
50 fprintf(fid,"%2f %s ",-grafo_traducido{j,1}{h,1},grafo_traducido{j
   ,1}{h,2});
   elseif signopositivo==0 && grafo_traducido{j,1}{h,1}>0
52 signopositivo=1;
   fprintf(fid,"—> ");
54 fprintf(fid,"%2f %s ",grafo_traducido{j,1}{h,1},grafo_traducido{j
   ,1}{h,2});
   elseif signopositivo==1 && grafo_traducido{j,1}{h,1}>0
56 fprintf(fid,"%2f %s ",grafo_traducido{j,1}{h,1},grafo_traducido{j
   ,1}{h,2});
   end
58 end
   fprintf(fid,"\n\n");
60 end
   fclose(fid);
62 end

64 %Escribir total de reacciones. Reacciones directas solamente.
   grafo=O;%un arreglo columna que tiene matrices, que se refieren a las
   reacciones.
66 grafo_traducido={};%Un arreglo de 1 columna. Cada elemento es un arreglo, en
   que la primera columna guarda coeficientes estequiometricos. La segunda,
   nombres ('names').
   nombre=["reacciones.txt"];
68 fid=fopen(nombre,'w');
   react=0;
70 for j=1:size(grafo,1)%cambia de reaccion en reaccion.
   if mod(j,2)%ampar, para poner solo la reaccion directa.
72 react=react+1;
   fprintf(fid,"Reaction %i \n",react);
74 reaccion=grafo{j,1};%una matriz, primera columna con coeficientes, segunda
   con tags.
   grafo_traducido{j,1}={};
   signopositivo=0;
76 for h=1:size(reaccion,1)%Cambia de componente en componente, dentro de la
   reacci n.
78 grafo_traducido{j,1}{h,1}=reaccion(h,1);%coeficiente estequiometrico.
   grafo_traducido{j,1}{h,2}=names(reaccion(h,2),:);%toma todo el nombre.
80 if signopositivo==0 && grafo_traducido{j,1}{h,1}<0
   fprintf(fid,"%2f %s ",-grafo_traducido{j,1}{h,1},grafo_traducido{j
   ,1}{h,2});
82 elseif signopositivo==0 && grafo_traducido{j,1}{h,1}>0
   signopositivo=1;
84 fprintf(fid,"—> ");
   fprintf(fid,"%2f %s ",grafo_traducido{j,1}{h,1},grafo_traducido{j
   ,1}{h,2});

```

```

86     elseif signopositivo==1 && grafo_traducido{j,1}{h,1}>0
        fprintf(fid, "%.2f %s ", grafo_traducido{j,1}{h,1}, grafo_traducido{j,1}{h,2});
88     end
        end
90     fprintf(fid, "\n\n");
        end
92 end
fclose(fid);
94 cd (actual)

```

./GraphCode/load_result.m

B.69.2. filter result.m

```

1 %Este archivo carga resultados y los hace legibles.
3 load("invokes.mat","invokes");
load("super_O.mat","super_O");%Este es importante
5 load("cell_m.mat","cell_m");
load("avoid_m.mat","avoid_m");
7 load("avoid_o.mat","avoid_o");
load("sol.mat","sol");
9 load("names.mat","names");%Este es importante
load("M.mat","M");
11 load("tag.mat","tag");%Este es importante
load("tag_maxim.mat","tag_maxim");
13 load("o_maxim.mat","o_maxim");
load("O.mat","O");
15 load("E.mat","E");%Este es importante

17 %Construiremos una carpeta con la traducción de cada grafo.
%Cada grafo, hasta aquí, está guardado en un elemento del arreglo super_O.
    mat
19
sufix=input("Ingrese un sufijo para la carpeta donde guardar los resultados
    filtrados", "s");
21
resultados=["Resultados filtrados ",sufix];
23 actual=pwd();
new_fldr=[actual,"/",resultados];
25 [status, msg, msgid]=mkdir(resultados);

27 cd (new_fldr)

29 marca=ones(size(super_O));%marca para dejar. Ser un 1 si hay que incluirlo.
31 %Este primer filtro incluye todas las especies que se especifican con un "y"
    entremedio.
%Incluir esta especie "y" incluir esta especie...
33
%rpta es la respuesta del usuario. Es un string.
35 rpta="busque";

```



```

nombre=["buscadas.txt"];
37 fid=fopen(nombre,'w');
while !strcmp(rpta,"fin",size(rpta,2))
39   marcaAnterior=marca;
   if !strcmp(rpta,"busque",size(rpta,2))%solo buscar respuestas que no sean
       la instruccion inicial.
41   %Escribir las especies buscadas.
       fprintf(fid,"%s\n",rpta);
43   %identificar el tag que hay que buscar en el arreglo "cell_m". Los string
       de los nombres estan en "names".
       tagMarcado=0;
45   for i=1:size(names,1)
       lrpta=size(rpta,2);
47       if strcmp(rpta,names(i,:),lrpta) && lrpta==size(names(i,:),2) %son
           iguales.
           %rescatar tag.
49           tagMarcado=i;
           break;
51       elseif strcmp(rpta,names(i,:),lrpta) && (names(i,size(rpta,2)+1)+1==33)
           % est incluida en otra especie m s grande?
           %rescatar tag.
53           tagMarcado=i;
           break;
55       end
       end
57   disp("El tag que busca es");
       disp(tagMarcado);
59   if tagMarcado!=0%si hemos marcado algun tag para buscar en los grafos.
       where=zeros(0,1);
61       for i=1:length(marca) %buscar el tag marcado.
           where=find(cell_m{i}==tagMarcado);%si no lo encuentra, el resultado
               tiene 0 filas.
63           if size(where,1)>0
               marca(i)=1;
65           else
               marca(i)=0;
67           end
           end
69       end
       end
71   marca=marcaAnterior.*marca;
       rpta=input(" Qu especie desea incluir en la b squeda? (Escriba 'fin'
           para terminar la b squeda (la especie debe estar en el formato CxHyOz))"
           , "s");
73 end
fclose(fid);%cerrar archivo que guarda lo buscado.
75
for i=1:size(super_O,1)
77   if marca(i)
       grafo=super_O{i,1};%un arreglo columna que tiene matrices, que se refieren
           a las reacciones.
79       grafo_traducido={};%Un arreglo de 1 columna. Cada elemento es un arreglo,
           en que la primera columna guarda coeficientes estequiometricos. La
           segunda, nombres ('names').

81       stri=num2str(i);

```

```

83     if i<10
        stri=["00",stri];
85     elseif i>=10 && i<100
        stri=["0",stri];
87     end
    nombre=["Grafo_",stri,".txt"];
    fid=fopen(nombre,'w');
89     for j=1:size(grafo,1)%cambia de reaccion en reaccion.
        fprintf(fid,"Reaction %i \n",j);
91         reaccion=grafo{j,1};%una matriz, primera columna con coeficientes,
            segunda con tags.
        grafo_traducido{j,1}={};
93         signopositivo=0;
        for h=1:size(reaccion,1)%Cambia de componente en componente, dentro de
            la reacci n.
95             grafo_traducido{j,1}{h,1}=reaccion(h,1);%coeficiente estequiometrico.
            grafo_traducido{j,1}{h,2}=names(reaccion(h,2),:);%toma todo el nombre.
97             if signopositivo==0 && grafo_traducido{j,1}{h,1}<0
                fprintf(fid,"%2f %s ",-grafo_traducido{j,1}{h,1},grafo_traducido{
                    j,1}{h,2});
99             elseif signopositivo==0 && grafo_traducido{j,1}{h,1}>0
                signopositivo=1;
101             fprintf(fid,"—> ");
                fprintf(fid,"%2f %s ",grafo_traducido{j,1}{h,1},grafo_traducido{
                    j,1}{h,2});
103             elseif signopositivo==1 && grafo_traducido{j,1}{h,1}>0
                fprintf(fid,"%2f %s ",grafo_traducido{j,1}{h,1},grafo_traducido{
                    j,1}{h,2});
105             end
            end
107         fprintf(fid,"\n\n");
        end
109     fclose(fid);
    end
111 end
cd (actual)

```

./GraphCode/filter_result.m

B.70. Rutinas para la ejecución en un *cluster*

Estos archivos son necesarios para la ejecución en un *cluster* administrado por *Condor* [138].

B.70.1. octaveEt v4.condor

```

#
2 # octaveEt_v4.condor
#
4 Universe = vanilla
6 # Especificacion del ejecutable

```

```

8 executable = /home/fdiaz/GraphEt_v4/octaveEt_v4.sh
10 # Especificacion del archivo de entrada y salida , de error (.error) y de
    # registro(.log),
    # estan referenciados al directorio especificado en initialdir. Cualquier
12 # ruta adicional especificada en tales archivos corresponde a un subdirectorio
    # que utiliza como ra z a initialdir.
14 #
16 error          = octaveEt_v4.err
    output        = resultadosEt_v4.tar
18 log           = octaveEt_v4.log
20 initialdir     = /home/fdiaz/GraphEt_v4
22 # Transferencia de archivos de entrada adicionales.
    #
24 # Como ya se mencion , dado que est n en initialdir , basta con nombrarlos
    # consecutivamente separados por coma (file1 ,file2 ,file3 ,...)
26 transfer_input_files = are_equals_rows.m, ismember_superset.m, psi_minus.m,
    are_equals_set.m, mainFan.m, psi_plus.m, are_equals_superset.m, mainEt_v4.m
    , puntaje.m, CandidateSolution.m, main_vercingetorix.m, puntaje_set.m,
    cFreedom.m, nu.m, reactions_Fan.m, complement_rows.m, nu_minus.m, reactions
    .m, complement_set.m, nu_plus.m, reactionsEt_v4.m, complement_superset.m,
    NX.m, RPIMSG.m, concat_reaction.m, RPIRSG.m, concat_specie.m, octave-core ,
    RPISSG.m, diff_rows.m, Solution.m, diff_set.m, omega.m, sort_rows.m,
    diff_superset.m, omega_minus.m, sort_set.m, EFE_rows.m, omega_plus.m,
    sort_superset.m, EFE_set.m, PBT.m, species_Fan.m, epsilon.m, PBTv2.m,
    species.m, intersection_rows.m, PBTv2_vercingetorix.m, speciesEt_v2.m,
    intersection_set.m, pFreedom.m, union_rows.m, intersection_superset.m, phi.
    m, union_set.m, isempty_rows.m, phi_minus.m, union_superset.m, isempty_set.
    m, phi_plus.m, unique_rows.m, isempty_superset.m, powerset_rows.m,
    unique_set.m, ismember_rows.m, powerset_set.m, unique_superset.m,
    ismember_set.m, psi.m, X.m, avoid_m.mat, cell_m.mat, invokes.mat, names.mat
    , o_maxim.mat, super_O.mat, tag_maxim.mat, avoid_o.mat, E.mat, first_time.
    mat, M.mat, O.mat, sol.mat, tag.mat
28 # transfer_output_files = avoid_m.mat, cell_m.mat, invokes.mat, names.mat,
    o_maxim.mat, super_O.mat, tag_maxim.mat, avoid_o.mat, E.mat, #first_time.
    mat, M.mat, O.mat, sol.mat, tag.mat
30 Arguments = mainEt_v4.m
32 Should_transfer_files = YES
    When_to_transfer_output = ON_EXIT_OR_EVICT
34 # Condor transfiere todo lo que haya sido modificado o creado. No transfiere
    las carpetas.
36 # Notificacion al mail
    #
38 # Con esto , se indica que SIEMPRE que Condor haga un checkpoint o termine
    # la ejecucion , mande un correo especificado.
40 #Requerimiento de ejecucion en maquina especifica.
42 Requirements = ( machine == "node4.pmdc-cl.uchile.cl")

```

```

44 notification = Always
46 notify_user=felidiaz@ing.uchile.cl
48 Queue

```

./GraphCode/octaveEt_v4.condor

B.70.2. octaveEt v4.sh

```

#!/bin/sh
2
export HOME=/home/fdiaz/GraphEt_v4
4 source /etc/profile
module load octave
6 octave -q $1

```

./GraphCode/octaveEt_v4.sh

B.70.3. octave v4.condor

```

#
2 # octave_v4.condor
#
4
Universe = vanilla
6 # Especificacion del ejecutable

8 executable = /home/fdiaz/Graph_v4/octave_v4.sh

10 # Especificacion del archivo de entrada y salida , de error (.error) y de
    registro(.log),
# estan referenciados al directorio especificado en initialdir. Cualquier
12 # ruta adicional especificada en tales archivos corresponde a un subdirectorio
# que utiliza como ra z a initialdir.
14 #

16 error          = octave_v4.err
output          = resultados_v4.tar
18 log            = octave_v4.log

20 initialdir     = /home/fdiaz/Graph_v4

22 # Transferencia de archivos de entrada adicionales.
#
24 # Como ya se mencion , dado que est n en initialdir , basta con nombrarlos
# consecutivamente separados por coma (file1 ,file2 ,file3 ,...)
26
transfer_input_files = are_equals_rows.m, ismember_superset.m, psi_minus.m,
    are_equals_set.m, mainFan.m, psi_plus.m, are_equals_superset.m, main_v4.m,
    puntaje.m, CandidateSolution.m, main_vercingetorix.m, puntaje_set.m,

```

```

cFreedom.m, nu.m, reactions_Fan.m, complement_rows.m, nu_minus.m, reactions
.m, complement_set.m, nu_plus.m, reactions_v4.m, complement_superset.m, NX.
m, RPIMSG.m, concat_reaction.m, RPIRSG.m, concat_specie.m, octave-core,
RPISSG.m, diff_rows.m, Solution.m, diff_set.m, omega.m, sort_rows.m,
diff_superset.m, omega_minus.m, sort_set.m, EFE_rows.m, omega_plus.m,
sort_superset.m, EFE_set.m, PBT.m, species_Fan.m, epsilon.m, PBTv2.m,
species.m, intersection_rows.m, PBTv2_vercingetorix.m, species_v3.m,
intersection_set.m, pFreedom.m, union_rows.m, intersection_superset.m, phi.
m, union_set.m, isempty_rows.m, phi_minus.m, union_superset.m, isempty_set.
m, phi_plus.m, unique_rows.m, isempty_superset.m, powerset_rows.m,
unique_set.m, ismember_rows.m, powerset_set.m, unique_superset.m,
ismember_set.m, psi.m, X.m, avoid_m.mat, cell_m.mat, invokes.mat, names.mat
, o_maxim.mat, super_O.mat, tag_maxim.mat, avoid_o.mat, E.mat, first_time.
mat, M.mat, O.mat, sol.mat, tag.mat
28
# transfer_output_files = avoid_m.mat, cell_m.mat, invokes.mat, names.mat,
o_maxim.mat, super_O.mat, tag_maxim.mat, avoid_o.mat, E.mat, #first_time.
mat, M.mat, O.mat, sol.mat, tag.mat
30
Arguments = main_v4.m
32 Should_transfer_files = YES
When_to_transfer_output = ON_EXIT_OR_EVICT
34 # Condor transfiere todo lo que haya sido modificado o creado. No transfiere
las carpetas.

36 # Notificacion al mail
#
38 # Con esto, se indica que SIEMPRE que Condor haga un checkpoint o termine
# la ejecucion, mande un correo especificado.

40 notification = Always
42 notify_user=felidiaz@ing.uchile.cl
44
Queue

```

./GraphCode/octave_v4.condor

B.70.4. octave v4.sh

```

1 #!/bin/sh
3 export HOME=/home/fdiaz/Graph_v4
source /etc/profile
5 module load octave
octave -q $1

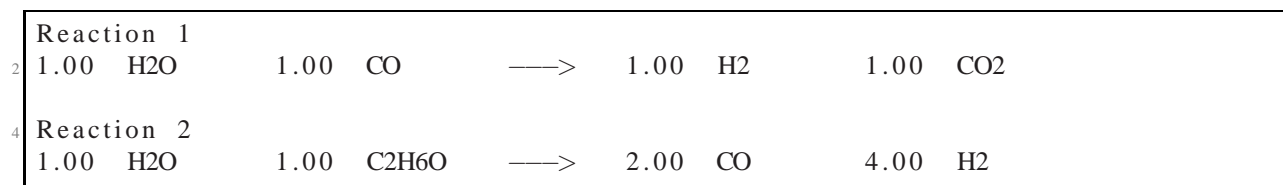
```

./GraphCode/octave_v4.sh

Anexo C

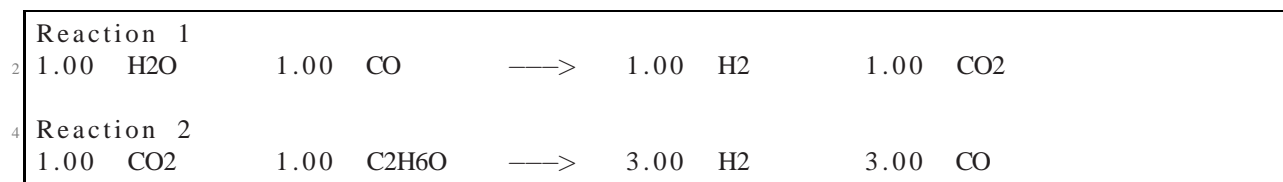
Grafos obtenidos para el Reformado de Etanol con Vapor

C.1. Grafo 1



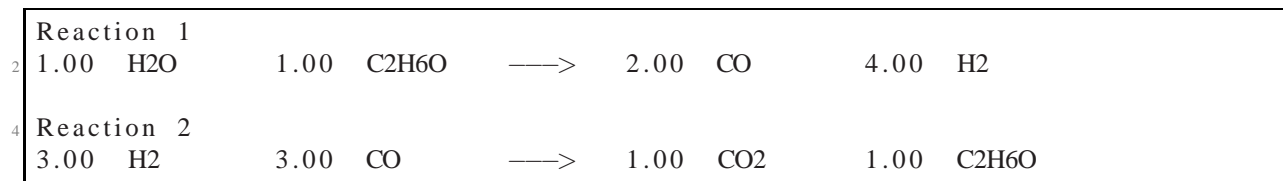
./SreGraphEtv4/Grafo_001.txt

C.2. Grafo 2



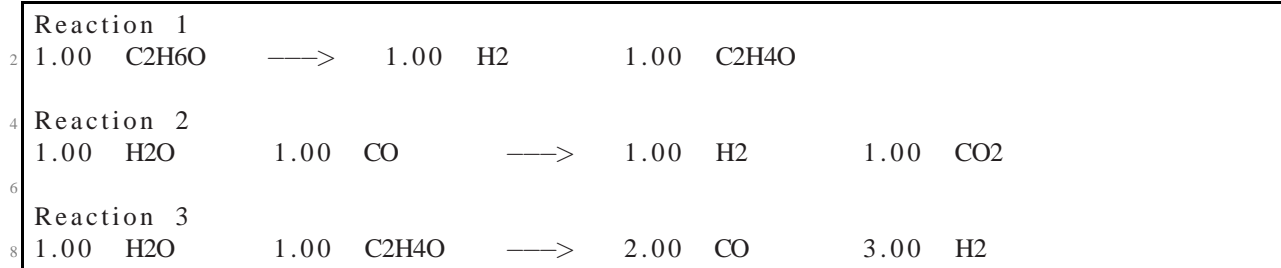
./SreGraphEtv4/Grafo_002.txt

C.3. Grafo 3



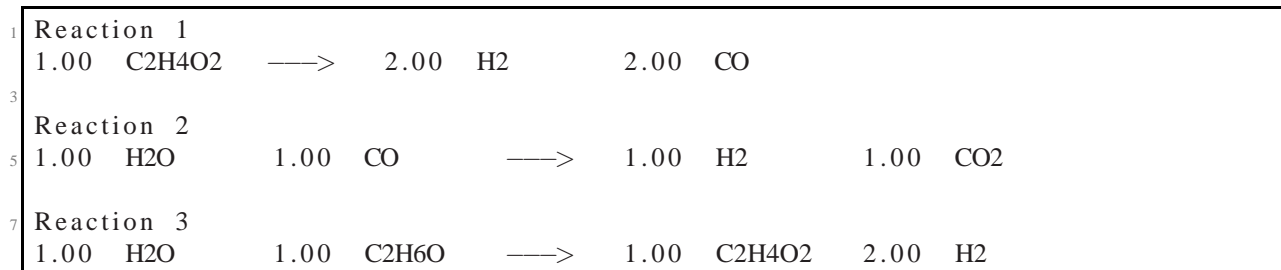
./SreGraphEtv4/Grafo_003.txt

C.4. Grafo 4



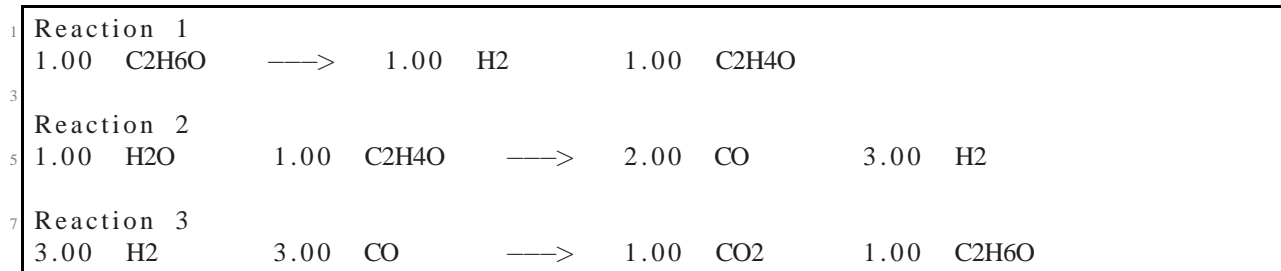
./SreGraphEtv4/Grafo_004.txt

C.5. Grafo 5



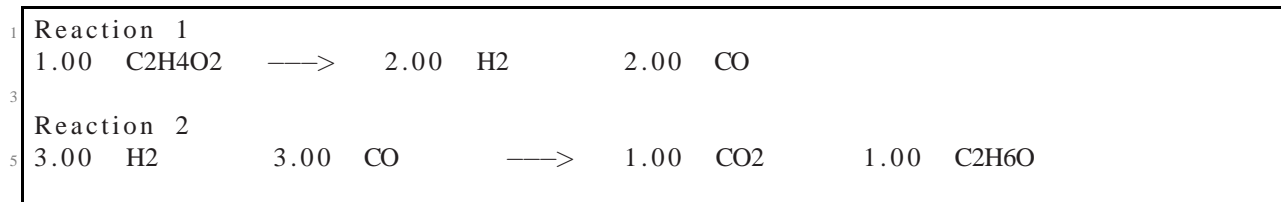
./SreGraphEtv4/Grafo_005.txt

C.6. Grafo 6



./SreGraphEtv4/Grafo_006.txt

C.7. Grafo 7



```

7 Reaction 3
1.00 H2O      1.00 C2H6O  —>  1.00 C2H4O2  2.00 H2

```

./SreGraphEtv4/Grafo_007.txt

C.8. Grafo 8

```

1 Reaction 1
1.00 H2O      1.00 CO      —>  1.00 H2      1.00 CO2
3
5 Reaction 2
1.00 H2O      1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
7
1.00 C2H6O    —>  1.00 H2      1.00 CO      1.00 CH4

```

./SreGraphEtv4/Grafo_008.txt

C.9. Grafo 9

```

1 Reaction 1
1.00 H2O      1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
3
5 Reaction 2
3.00 H2      3.00 CO      —>  1.00 CO2     1.00 C2H6O
7
1.00 C2H6O    —>  1.00 H2      1.00 CO      1.00 CH4

```

./SreGraphEtv4/Grafo_009.txt

C.10. Grafo 10

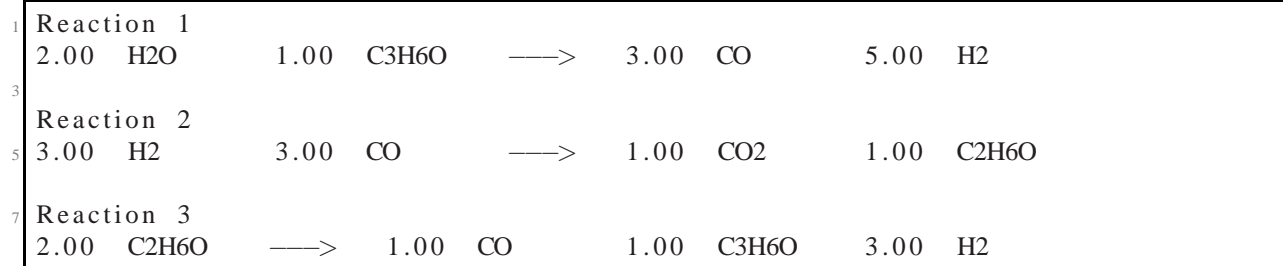
```

1 Reaction 1
1.00 H2O      1.00 CO      —>  1.00 H2      1.00 CO2
3
5 Reaction 2
2.00 H2O      1.00 C3H6O   —>  3.00 CO      5.00 H2
7
2.00 C2H6O    —>  1.00 CO      1.00 C3H6O   3.00 H2

```

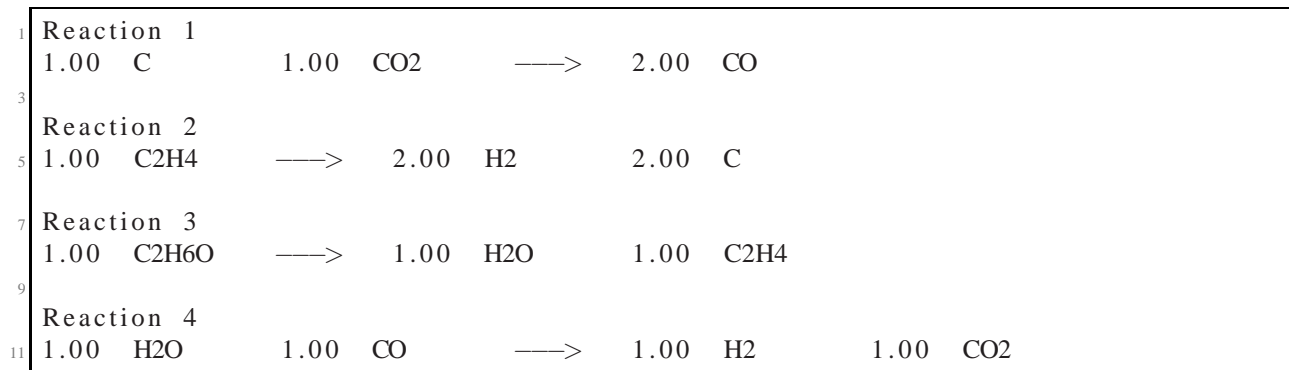
./SreGraphEtv4/Grafo_010.txt

C.11. Grafo 11



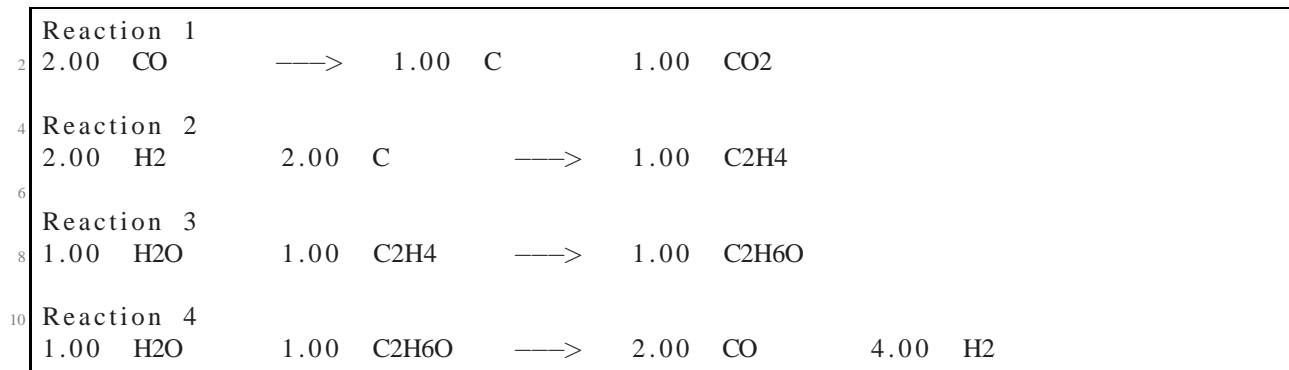
./SreGraphEtv4/Grafo_011.txt

C.12. Grafo 12



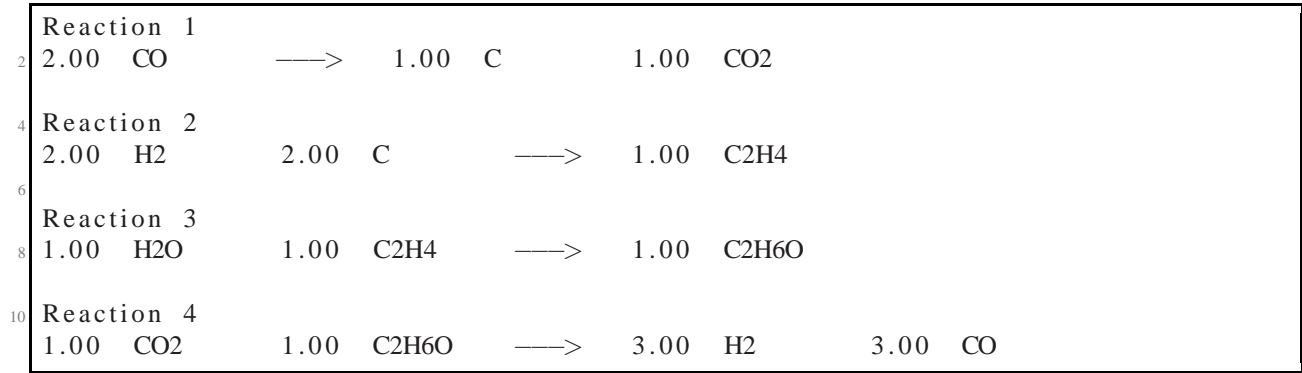
./SreGraphEtv4/Grafo_012.txt

C.13. Grafo 13



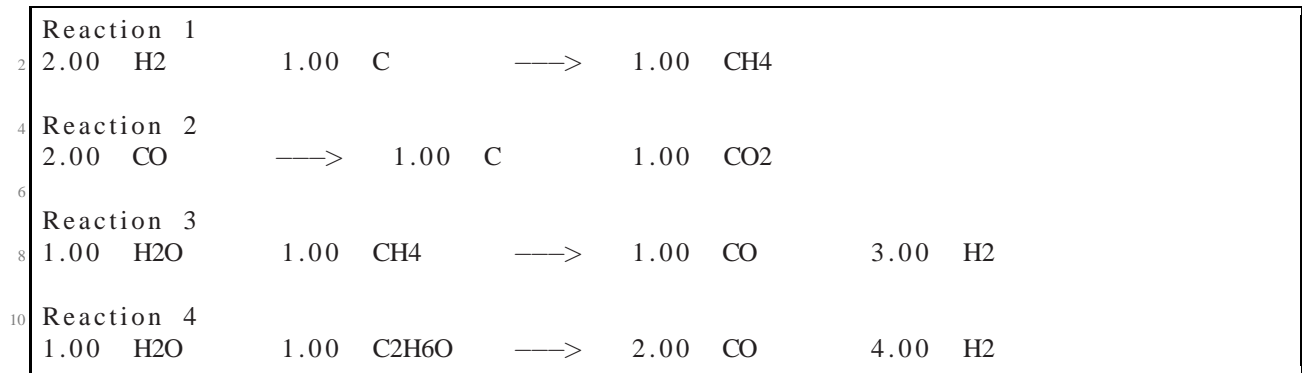
./SreGraphEtv4/Grafo_013.txt

C.14. Grafo 14



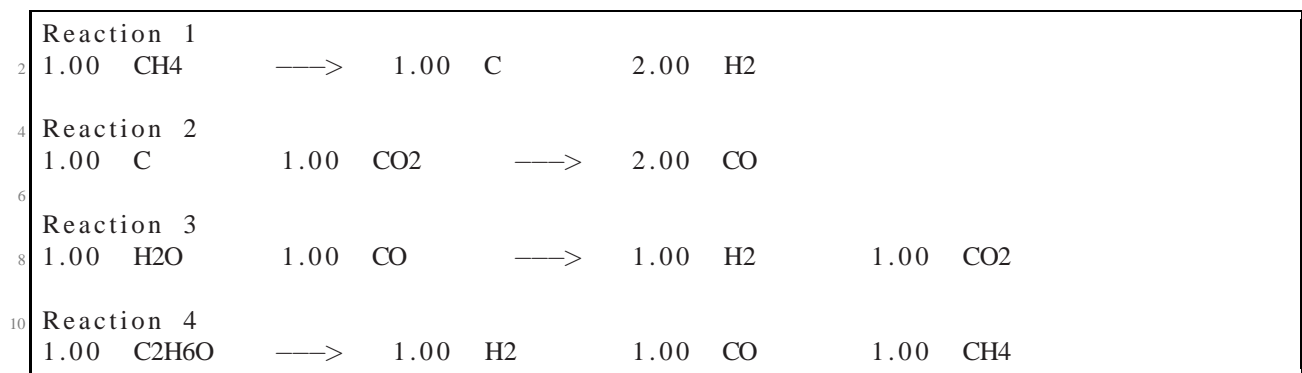
./SreGraphEtv4/Grafo_014.txt

C.15. Grafo 15



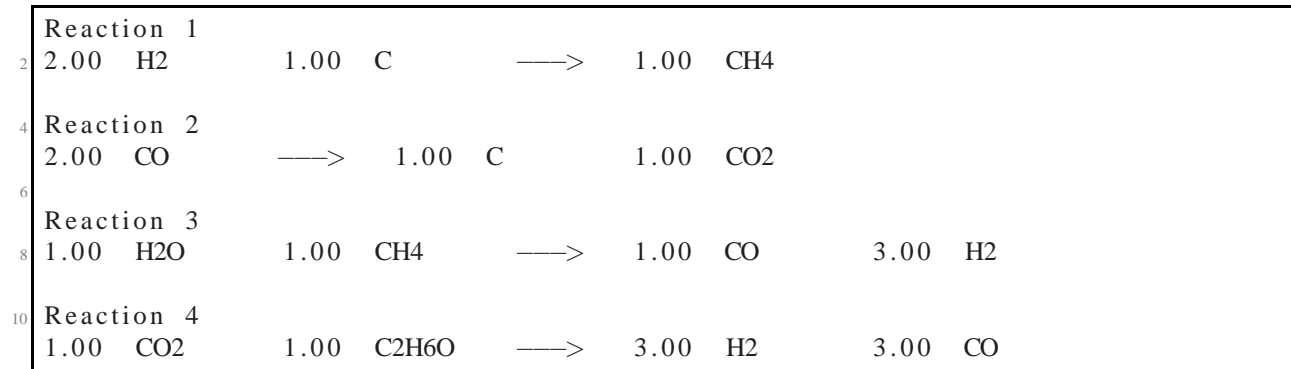
./SreGraphEtv4/Grafo_015.txt

C.16. Grafo 16



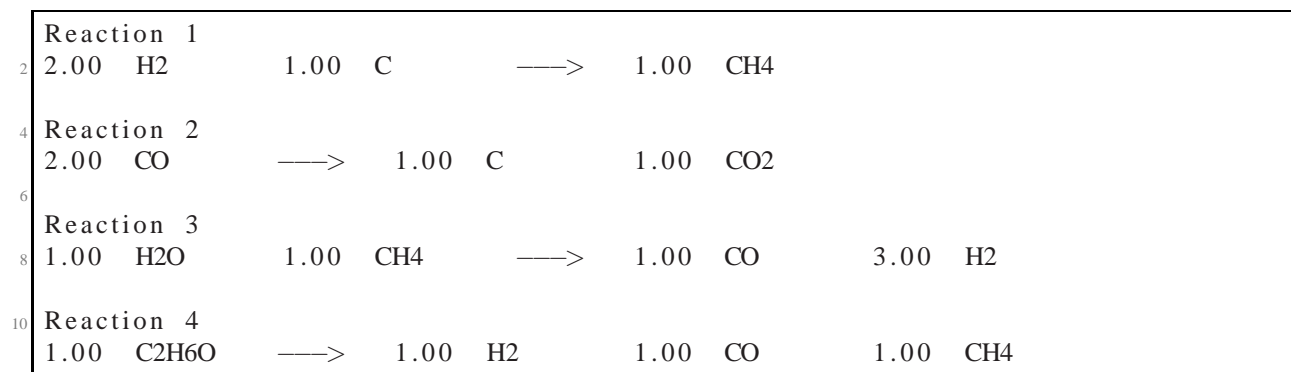
./SreGraphEtv4/Grafo_016.txt

C.17. Grafo 17



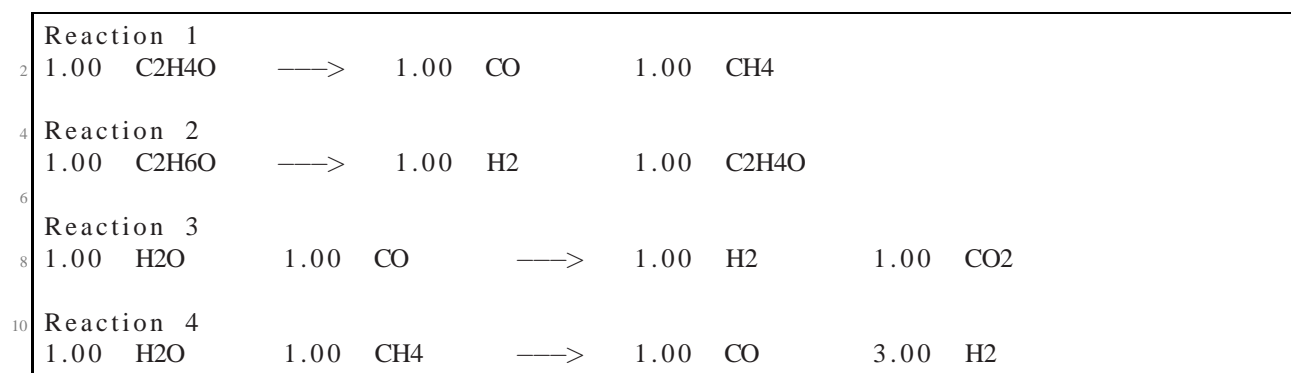
./SreGraphEtv4/Grafo_017.txt

C.18. Grafo 18



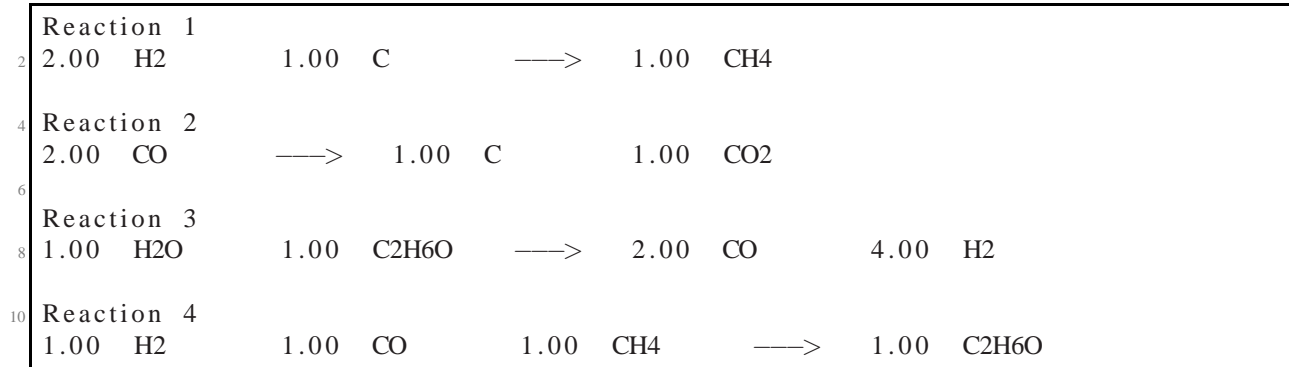
./SreGraphEtv4/Grafo_018.txt

C.19. Grafo 19



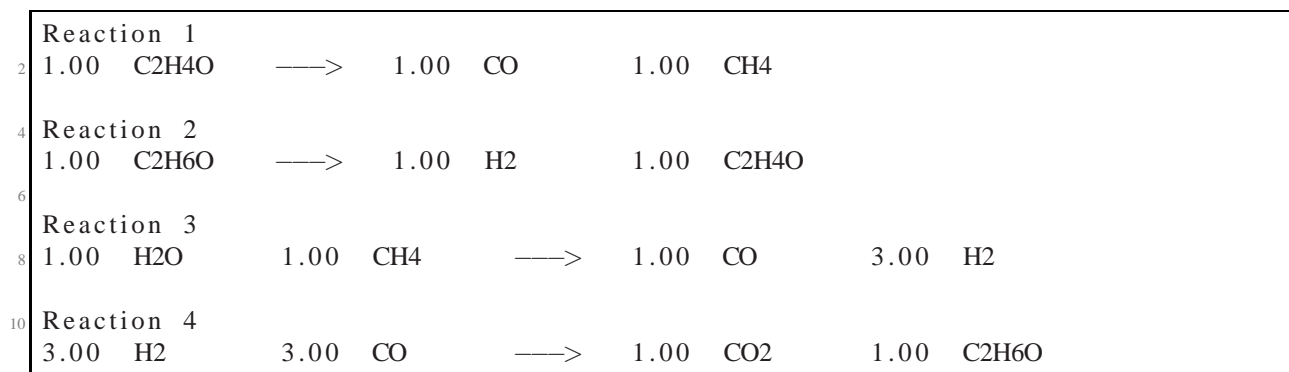
./SreGraphEtv4/Grafo_019.txt

C.20. Grafo 20



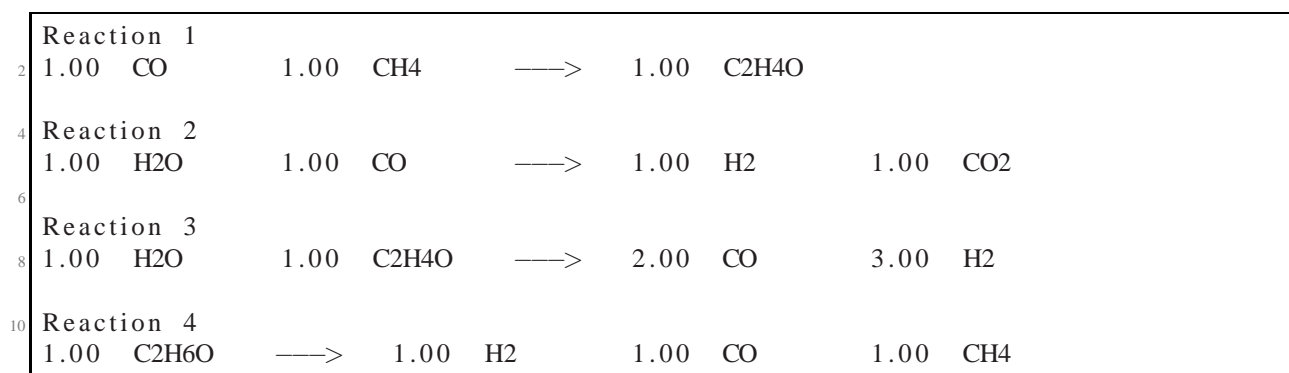
./SreGraphEtv4/Grafo_020.txt

C.21. Grafo 21



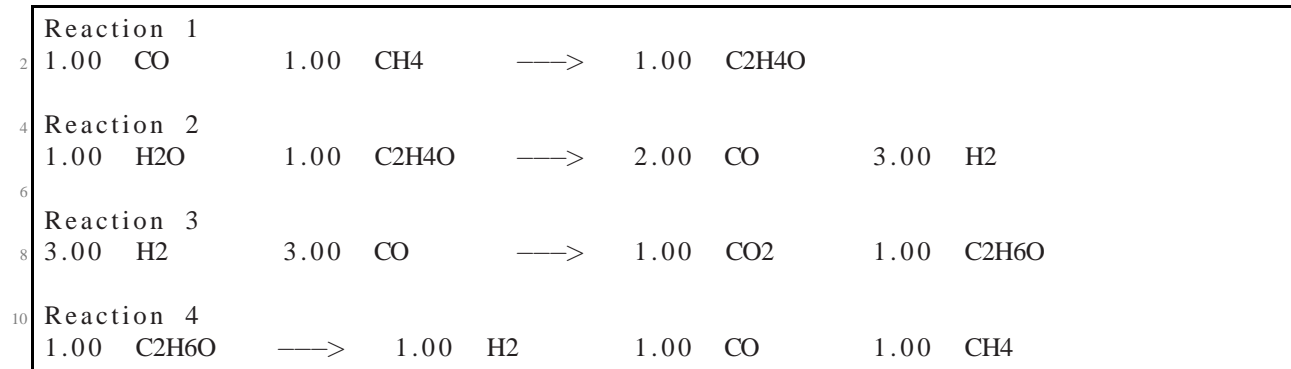
./SreGraphEtv4/Grafo_021.txt

C.22. Grafo 22



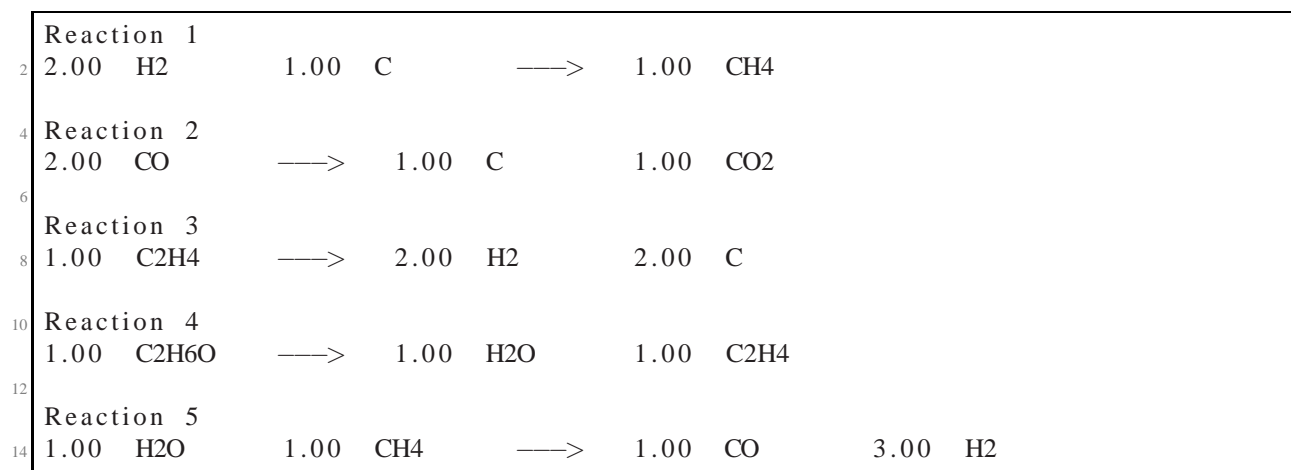
./SreGraphEtv4/Grafo_022.txt

C.23. Grafo 23



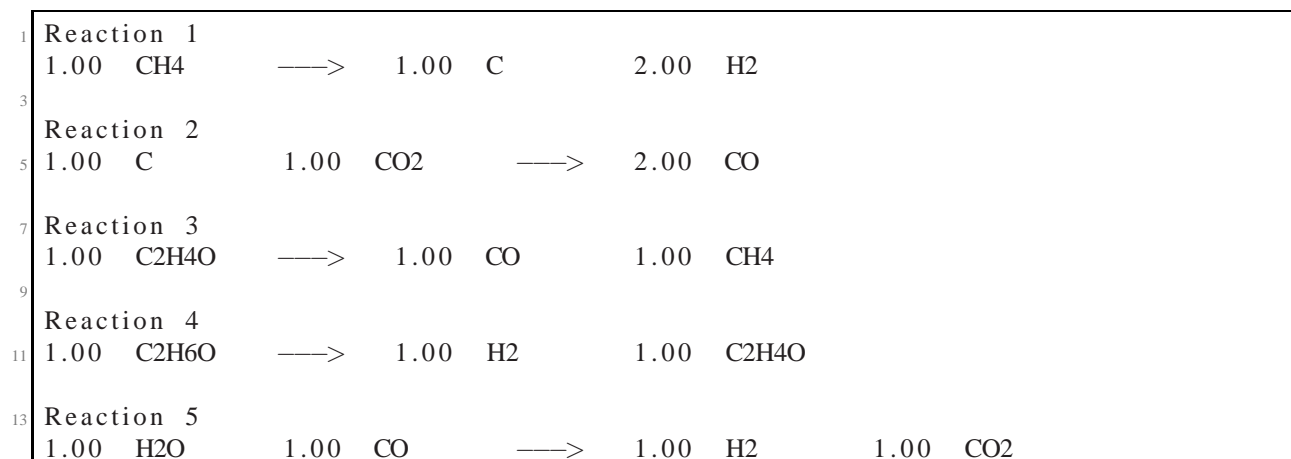
./SreGraphEtv4/Grafo_023.txt

C.24. Grafo 24

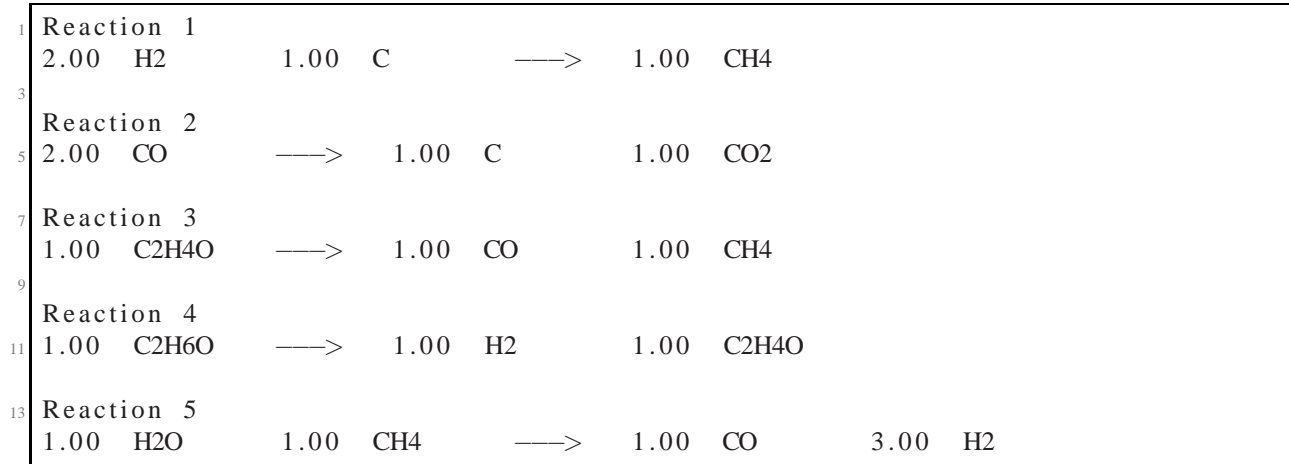


./SreGraphEtv4/Grafo_024.txt

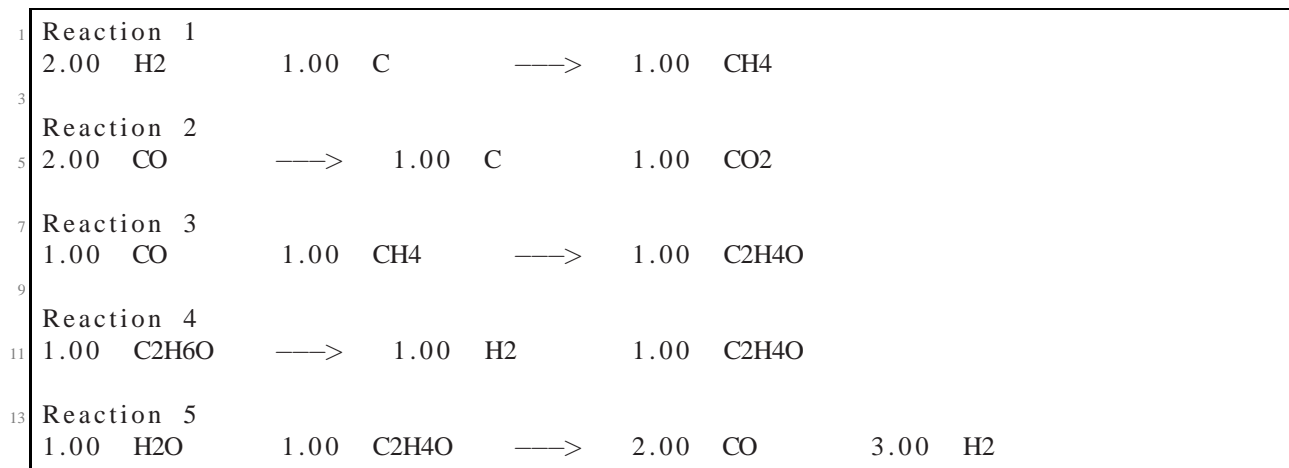
C.25. Grafo 25



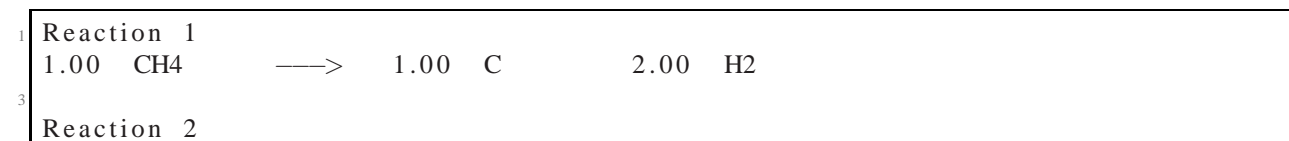
C.26. Grafo 26



C.27. Grafo 27



C.28. Grafo 28



```

5 2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
7 Reaction 3
2.00 H2      2.00 C      —>  1.00 C2H4
9
11 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 C2H4     —>  1.00 C2H6O
13
13 Reaction 5
1.00 C2H6O   —>  1.00 H2      1.00 CO      1.00 CH4

```

./SreGraphEtv4/Grafo_028.txt

C.29. Grafo 29

```

1 Reaction 1
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
3
5 Reaction 2
2.00 H2      2.00 C      —>  1.00 C2H4
7
7 Reaction 3
1.00 C2H6O   —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
9
9 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 C2H4     —>  1.00 C2H6O
11
11 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H4O    —>  2.00 CO      3.00 H2
13

```

./SreGraphEtv4/Grafo_029.txt

C.30. Grafo 30

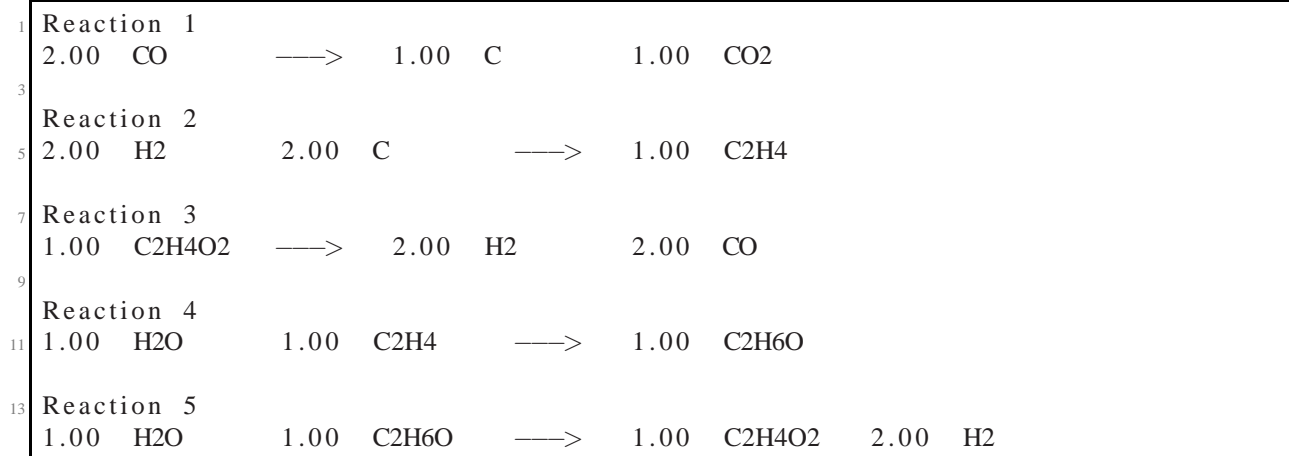
```

1 Reaction 1
2.00 H2      1.00 C      —>  1.00 CH4
3
3 Reaction 2
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
5
5 Reaction 3
1.00 CO      1.00 CH4     —>  1.00 C2H4O
7
7 Reaction 4
1.00 H2      1.00 C2H4O   —>  1.00 C2H6O
9
9 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H6O   —>  2.00 CO      4.00 H2
11
11
13

```

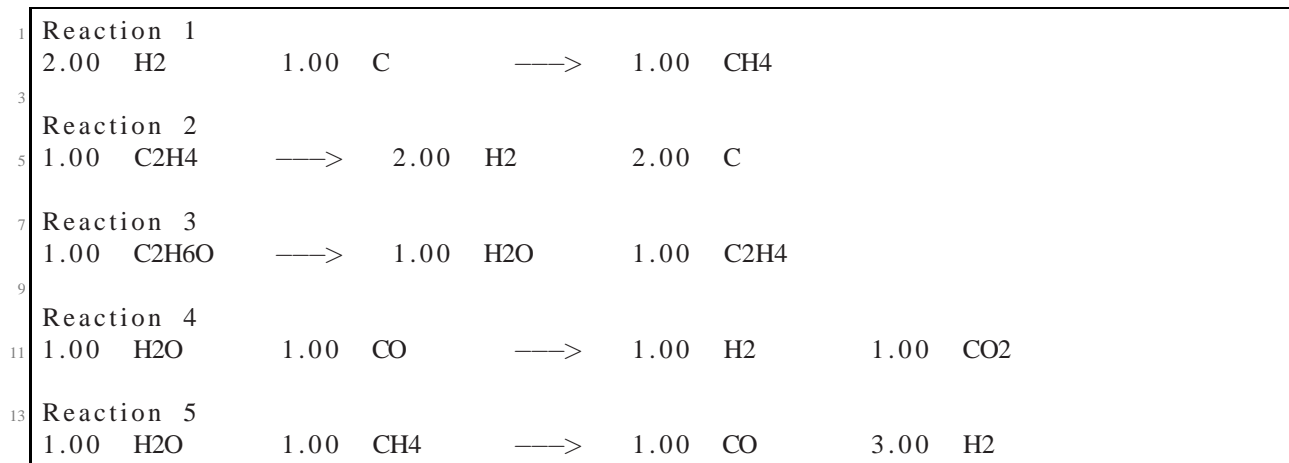
./SreGraphEtv4/Grafo_030.txt

C.31. Grafo 31



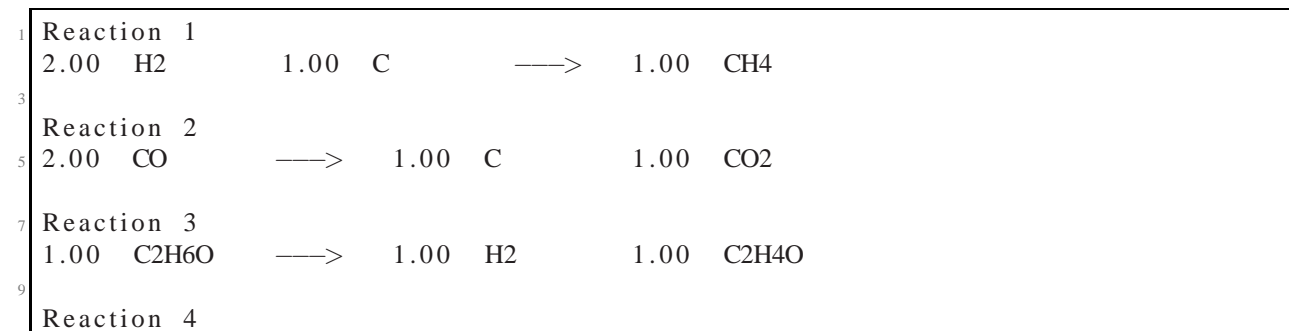
./SreGraphEtv4/Grafo_031.txt

C.32. Grafo 32



./SreGraphEtv4/Grafo_032.txt

C.33. Grafo 33




```

11 1.00 H2O      1.00 CH4      —>  1.00 CO      3.00 H2
13 Reaction 5
1.00 H2O      1.00 C2H4O     —>  2.00 CO      3.00 H2

```

./SreGraphEtv4/Grafo_033.txt

C.34. Grafo 34

```

1 Reaction 1
2.00 H2      1.00 C      —>  1.00 CH4
3
5 Reaction 2
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
7 Reaction 3
1.00 C2H4O2  —>  2.00 H2      2.00 CO
9
11 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
13 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H6O   —>  1.00 C2H4O2  2.00 H2

```

./SreGraphEtv4/Grafo_034.txt

C.35. Grafo 35

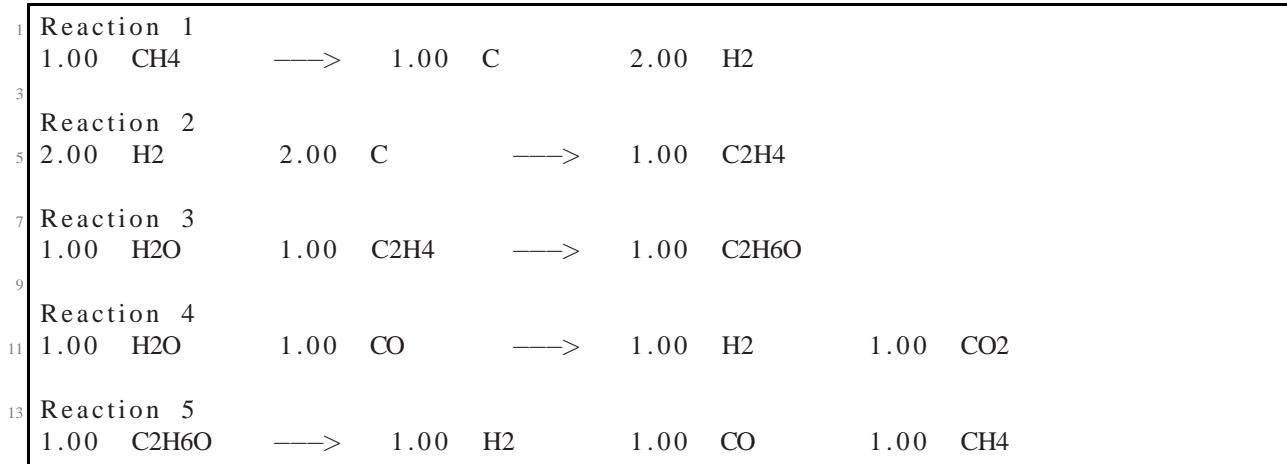
```

1 Reaction 1
2.00 H2      1.00 C      —>  1.00 CH4
3
5 Reaction 2
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
7 Reaction 3
1.00 CO      1.00 CH4     —>  1.00 C2H4O
9
11 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 C2H4O   —>  2.00 CO      3.00 H2
13 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H6O   —>  2.00 CO      4.00 H2

```

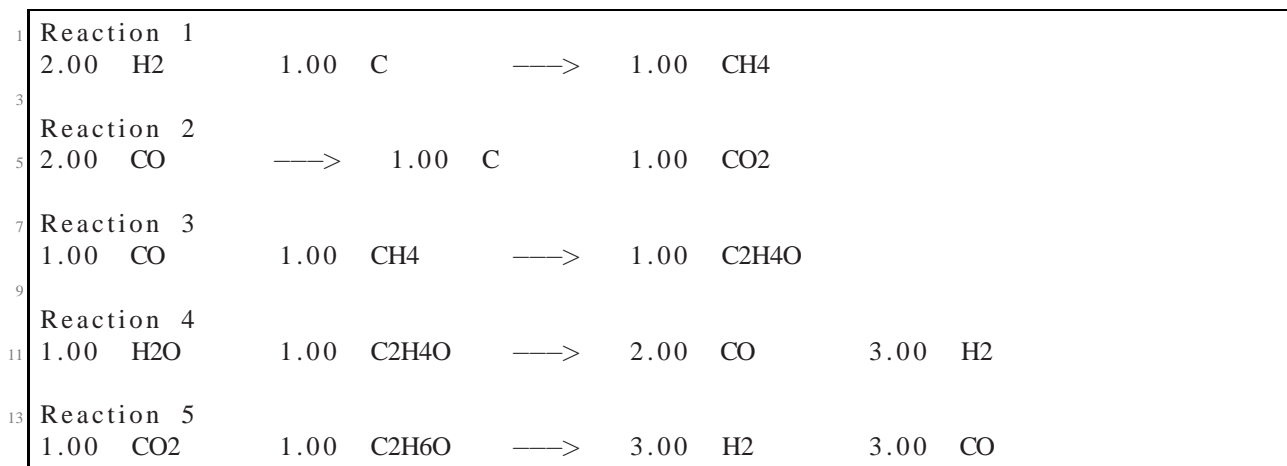
./SreGraphEtv4/Grafo_035.txt

C.36. Grafo 36



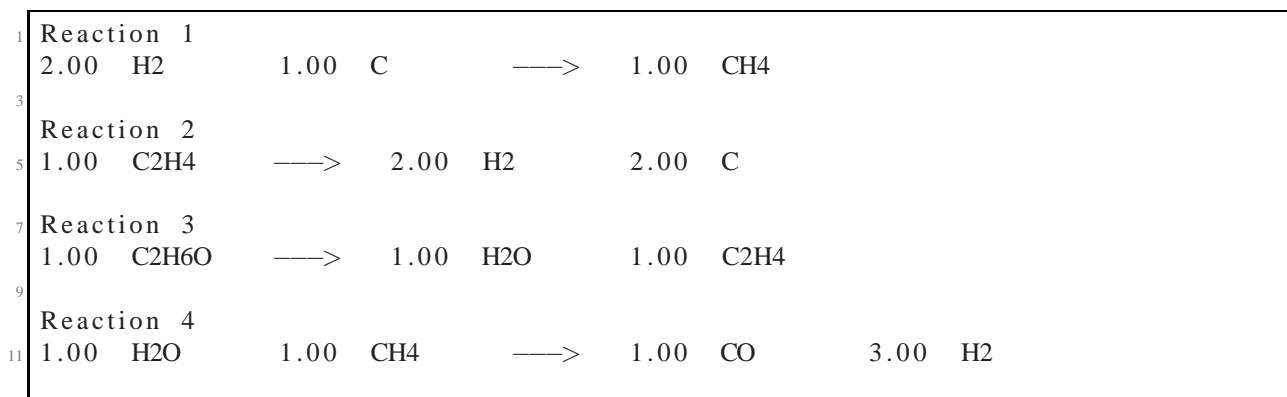
./SreGraphEtv4/Grafo_036.txt

C.37. Grafo 37



./SreGraphEtv4/Grafo_037.txt

C.38. Grafo 38



```

13 Reaction 5
3.00 H2      3.00 CO      —>  1.00 CO2      1.00 C2H6O

```

./SreGraphEtv4/Grafo_038.txt

C.39. Grafo 39

```

1 Reaction 1
2.00 H2      1.00 C      —>  1.00 CH4
3
5 Reaction 2
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
7
9 Reaction 3
1.00 CO      1.00 CH4     —>  1.00 C2H4O
11
13 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 C2H4O   —>  2.00 CO      3.00 H2
13
1.00 C2H6O   —>  1.00 H2      1.00 CO      1.00 CH4

```

./SreGraphEtv4/Grafo_039.txt

C.40. Grafo 40

```

1 Reaction 1
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
3
5 Reaction 2
2.00 H2      2.00 C      —>  1.00 C2H4
7
9 Reaction 3
1.00 H2O     1.00 C2H4   —>  1.00 C2H6O
11
13 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 CH4    —>  1.00 CO      3.00 H2
13
1.00 C2H6O   —>  1.00 H2      1.00 CO      1.00 CH4

```

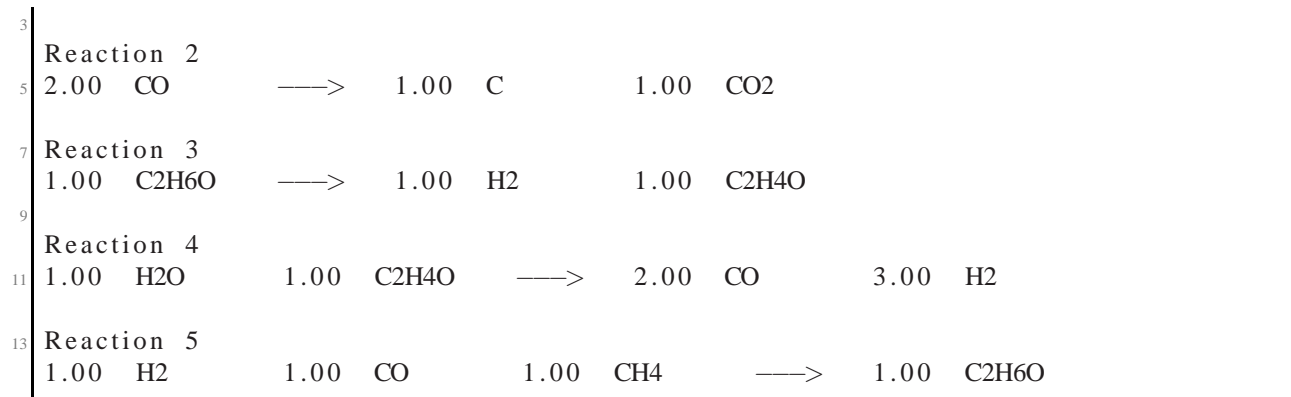
./SreGraphEtv4/Grafo_040.txt

C.41. Grafo 41

```

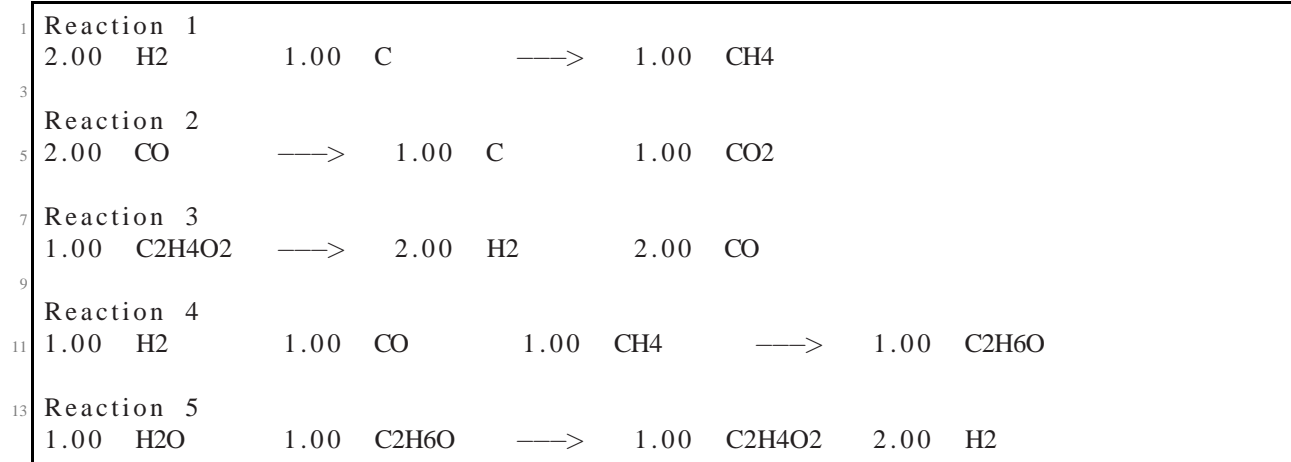
1 Reaction 1
2.00 H2      1.00 C      —>  1.00 CH4

```



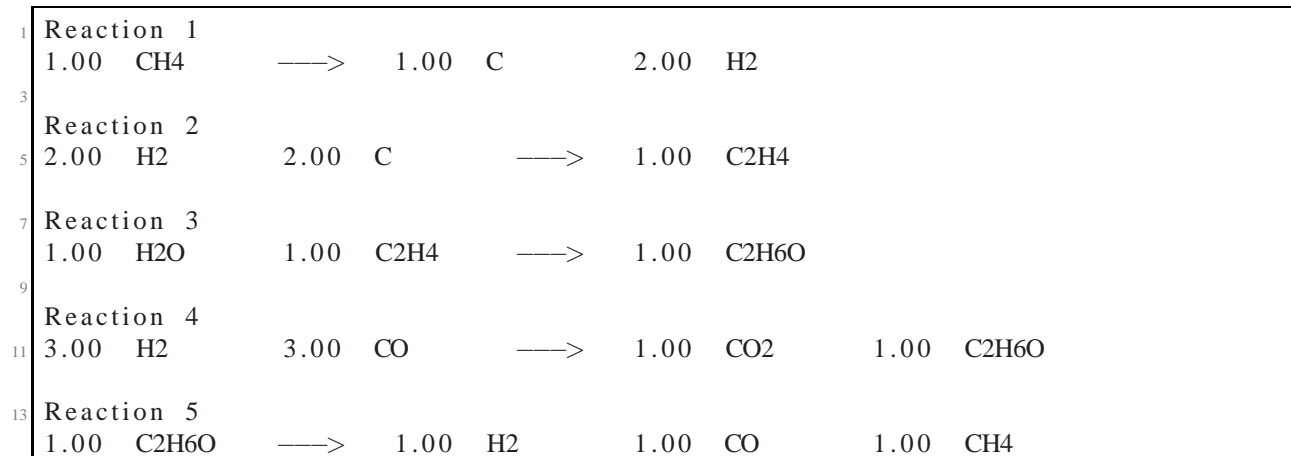
./SreGraphEtv4/Grafo_041.txt

C.42. Grafo 42



./SreGraphEtv4/Grafo_042.txt

C.43. Grafo 43



C.44. Grafo 44

1	Reaction 1								
	2.00 CO	—>	1.00 C		1.00 CO2				
3	Reaction 2								
5	2.00 H2		2.00 C	—>	1.00 C2H4				
7	Reaction 3								
	1.00 H2O		1.00 C2H4	—>	1.00 C2H6O				
9	Reaction 4								
11	2.00 H2O		1.00 C3H6O	—>	3.00 CO		5.00 H2		
13	Reaction 5								
	2.00 C2H6O	—>	1.00 CO		1.00 C3H6O		3.00 H2		

C.45. Grafo 45

1	Reaction 1								
	2.00 H2		1.00 C	—>	1.00 CH4				
3	Reaction 2								
5	2.00 CO	—>	1.00 C		1.00 CO2				
7	Reaction 3								
	1.00 H2O		1.00 CH4	—>	1.00 CO		3.00 H2		
9	Reaction 4								
11	2.00 H2O		1.00 C3H6O	—>	3.00 CO		5.00 H2		
13	Reaction 5								
	2.00 C2H6O	—>	1.00 CO		1.00 C3H6O		3.00 H2		

C.46. Grafo 46

1	Reaction 1								
	2.00 H2		1.00 C	—>	1.00 CH4				
3	Reaction 2								

```

5 2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
7 Reaction 3
2.00 H2O      1.00 C3H6O  —>  3.00 CO      5.00 H2
9
11 Reaction 4
1.00 H2       1.00 CO      1.00 CH4    —>  1.00 C2H6O
13 Reaction 5
2.00 C2H6O    —>  1.00 CO      1.00 C3H6O  3.00 H2

```

./SreGraphEtv4/Grafo_046.txt

C.47. Grafo 47

```

1 Reaction 1
1.00 CH4      —>  1.00 C      2.00 H2
3
5 Reaction 2
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
7 Reaction 3
2.00 H2      2.00 C      —>  1.00 C2H4
9
11 Reaction 4
1.00 C2H4O   —>  1.00 CO      1.00 CH4
13 Reaction 5
1.00 C2H6O   —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
15
17 Reaction 6
1.00 H2O     1.00 C2H4   —>  1.00 C2H6O

```

./SreGraphEtv4/Grafo_047.txt

C.48. Grafo 48

```

2 Reaction 1
2.00 H2      1.00 C      —>  1.00 CH4
4 Reaction 2
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
6
8 Reaction 3
1.00 C2H4    —>  2.00 H2      2.00 C
10 Reaction 4
1.00 CO      1.00 CH4    —>  1.00 C2H4O
12
Reaction 5

```

```

14 1.00 C2H6O  —>  1.00 H2O    1.00 C2H4
16 Reaction 6
1.00 H2O    1.00 C2H4O  —>  2.00 CO    3.00 H2

```

./SreGraphEtv4/Grafo_048.txt

C.49. Grafo 49

```

2 Reaction 1
1.00 CH4  —>  1.00 C    2.00 H2
4 Reaction 2
2.00 H2    2.00 C    —>  1.00 C2H4
6 Reaction 3
8 1.00 C2H4O —>  1.00 CO    1.00 CH4
10 Reaction 4
1.00 C2H6O —>  1.00 H2    1.00 C2H4O
12 Reaction 5
14 1.00 H2O    1.00 C2H4  —>  1.00 C2H6O
16 Reaction 6
1.00 H2O    1.00 CO    —>  1.00 H2    1.00 CO2

```

./SreGraphEtv4/Grafo_049.txt

C.50. Grafo 50

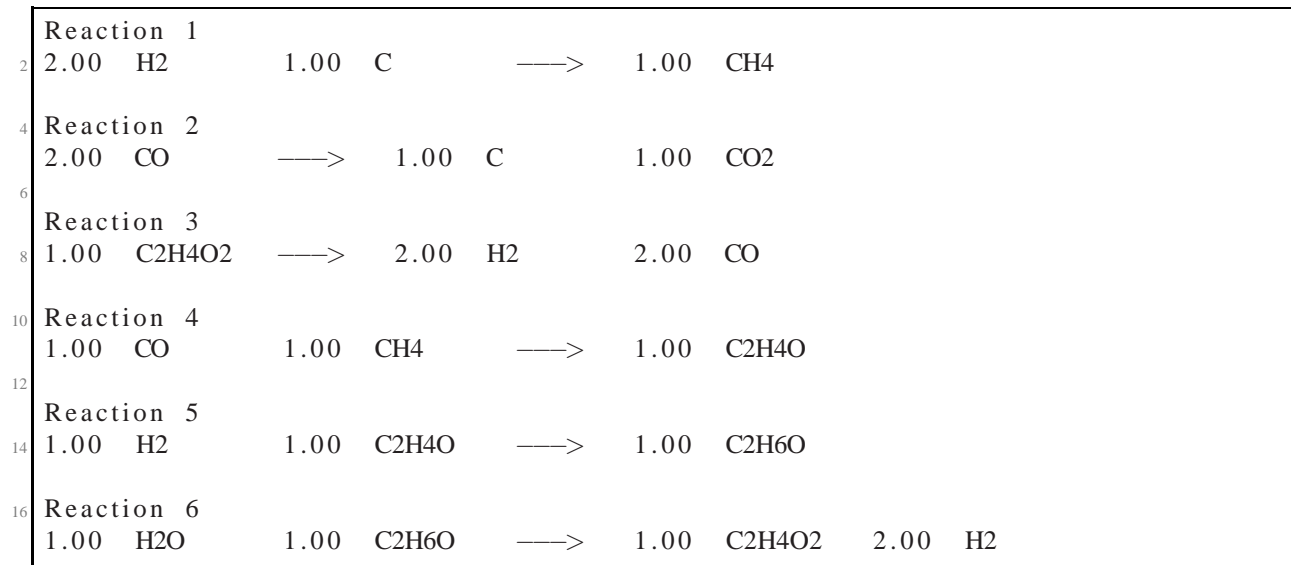
```

2 Reaction 1
2.00 CO    —>  1.00 C    1.00 CO2
4 Reaction 2
2.00 H2    2.00 C    —>  1.00 C2H4
6 Reaction 3
8 1.00 C2H4O —>  1.00 CO    1.00 CH4
10 Reaction 4
1.00 C2H6O —>  1.00 H2    1.00 C2H4O
12 Reaction 5
14 1.00 H2O    1.00 C2H4  —>  1.00 C2H6O
16 Reaction 6
1.00 H2O    1.00 CH4  —>  1.00 CO    3.00 H2

```

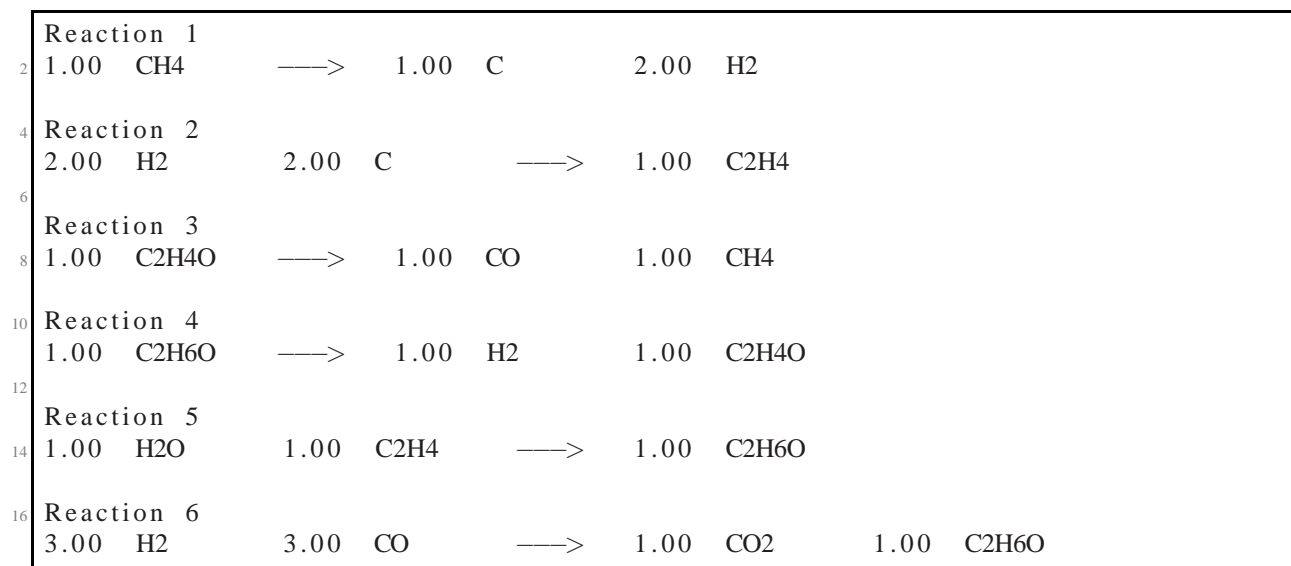
./SreGraphEtv4/Grafo_050.txt

C.51. Grafo 51



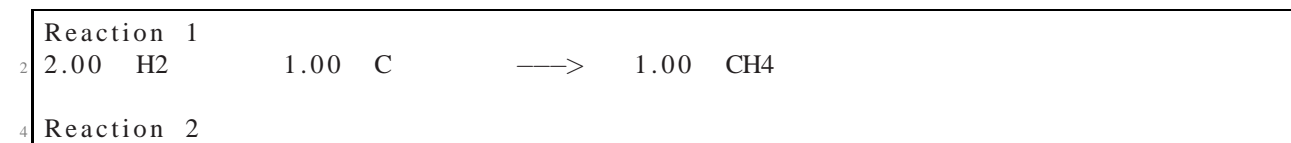
./SreGraphEtv4/Grafo_051.txt

C.52. Grafo 52



./SreGraphEtv4/Grafo_052.txt

C.53. Grafo 53




```

6 1.00 C2H4    —>  2.00 H2      2.00 C
8  Reaction 3
1.00 CO      1.00 CH4    —>  1.00 C2H4O
10 Reaction 4
1.00 C2H6O   —>  1.00 H2O    1.00 C2H4
12
14 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 CO      —>  1.00 H2      1.00 CO2
16 Reaction 6
1.00 H2O     1.00 C2H4O   —>  2.00 CO      3.00 H2

```

./SreGraphEtv4/Grafo_053.txt

C.54. Grafo 54

```

2 Reaction 1
2.00 H2      1.00 C      —>  1.00 CH4
4
4 Reaction 2
2.00 CO      —>  1.00 C      1.00 CO2
6
8 Reaction 3
1.00 C2H4O2  —>  2.00 H2      2.00 CO
10
12 Reaction 4
1.00 CO      1.00 CH4    —>  1.00 C2H4O
14
16 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H4O   —>  2.00 CO      3.00 H2
Reaction 6
1.00 H2O     1.00 C2H6O   —>  1.00 C2H4O2  2.00 H2

```

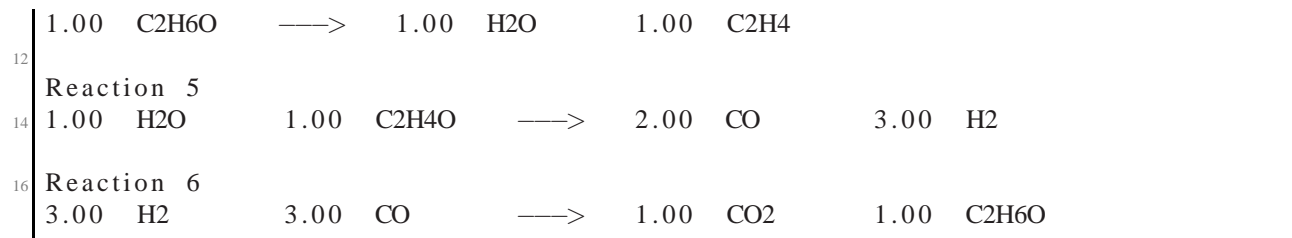
./SreGraphEtv4/Grafo_054.txt

C.55. Grafo 55

```

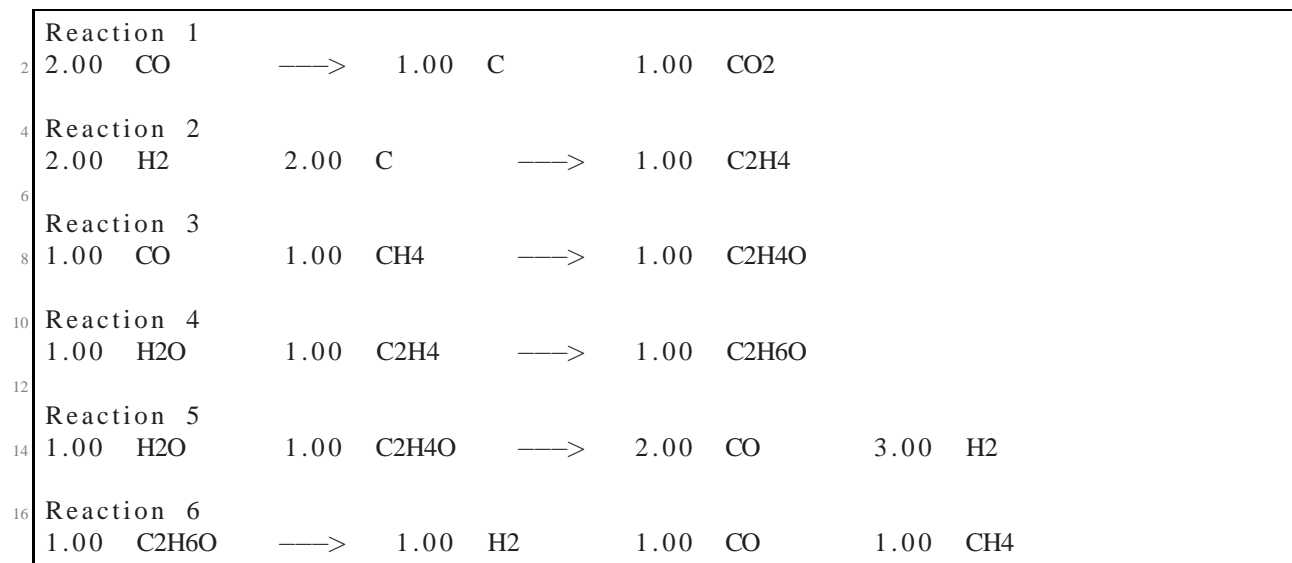
2 Reaction 1
2.00 H2      1.00 C      —>  1.00 CH4
4
4 Reaction 2
1.00 C2H4    —>  2.00 H2      2.00 C
6
8 Reaction 3
1.00 CO      1.00 CH4    —>  1.00 C2H4O
10
10 Reaction 4

```



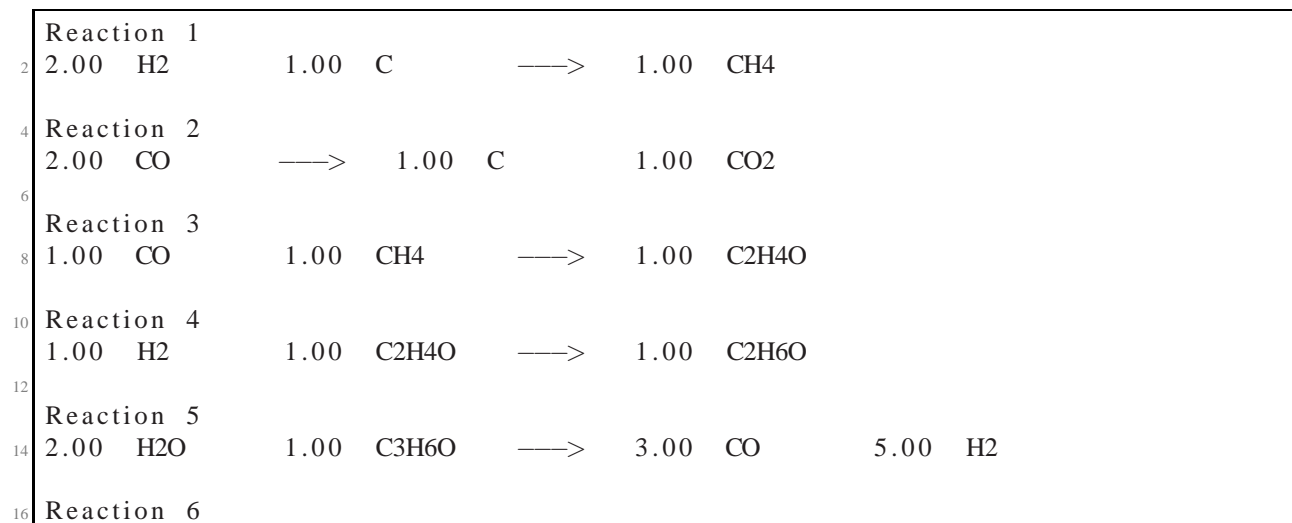
./SreGraphEtv4/Grafo_055.txt

C.56. Grafo 56



./SreGraphEtv4/Grafo_056.txt

C.57. Grafo 57



2.00	C2H6O	—>	1.00	CO	1.00	C3H6O	3.00	H2
------	-------	----	------	----	------	-------	------	----

./SreGraphEtv4/Grafo_057.txt

C.58. Grafo 58

2	Reaction 1	2.00	H2	1.00	C	—>	1.00	CH4		
4	Reaction 2	2.00	CO	—>	1.00	C	1.00	CO2		
6	Reaction 3	1.00	CO	1.00	CH4	—>	1.00	C2H4O		
8	Reaction 4	1.00	H2O	1.00	C2H4O	—>	2.00	CO	3.00	H2
10	Reaction 5	2.00	H2O	1.00	C3H6O	—>	3.00	CO	5.00	H2
12	Reaction 6	2.00	C2H6O	—>	1.00	CO	1.00	C3H6O	3.00	H2

./SreGraphEtv4/Grafo_058.txt

C.59. Reacciones consideradas

2	Reaction 1	1.00	C2H6O	—>	1.00	H2	1.00	CO	1.00	CH4
4	Reaction 2	1.00	C2H6O	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O		
6	Reaction 3	1.00	C2H6O	—>	1.00	H2O	1.00	C2H4		
8	Reaction 4	1.00	H2O	1.00	C2H6O	—>	2.00	CO	4.00	H2
10	Reaction 5	1.00	H2O	1.00	CH4	—>	1.00	CO	3.00	H2
12	Reaction 6	1.00	H2O	1.00	CO	—>	1.00	H2	1.00	CO2
14	Reaction 7	2.00	CO	—>	1.00	C	1.00	CO2		
16	Reaction 8									

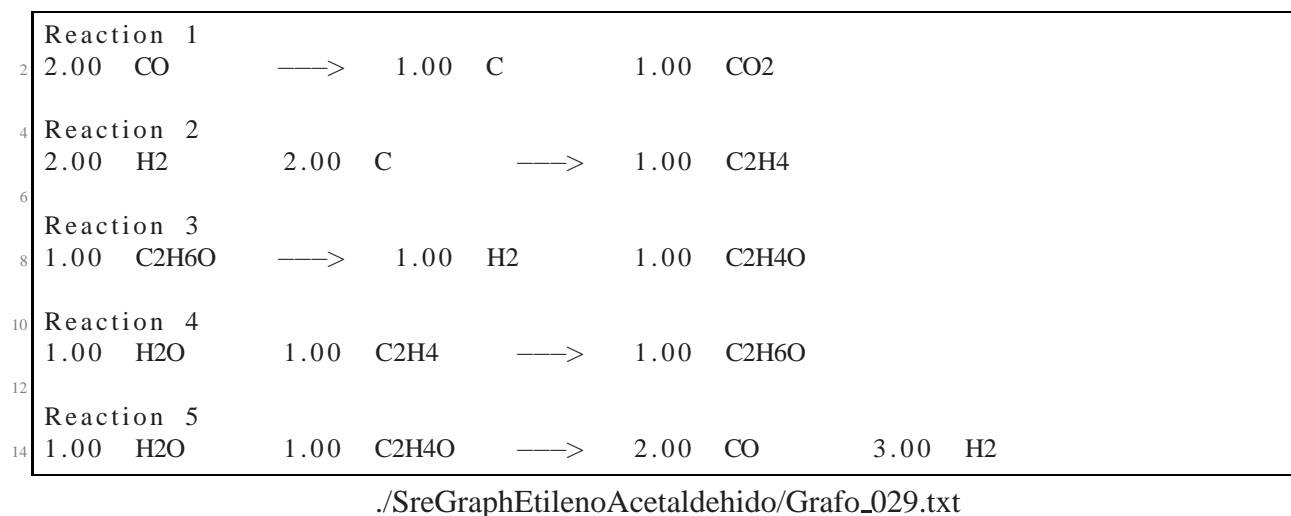
24	1.00 CO2	1.00 C2H6O	—>	3.00 H2	3.00 CO
	Reaction 9				
26	1.00 H2O	1.00 C2H4O	—>	2.00 CO	3.00 H2
	Reaction 10				
28	1.00 C2H4O	—>	1.00 CO	1.00 CH4	
30	Reaction 11				
32	1.00 C2H4	—>	2.00 H2	2.00 C	
	Reaction 12				
34	2.00 H2	1.00 C	—>	1.00 CH4	
36	Reaction 13				
38	2.00 C2H6O	—>	1.00 CO	1.00 C3H6O	3.00 H2
	Reaction 14				
40	2.00 H2O	1.00 C3H6O	—>	3.00 CO	5.00 H2
42	Reaction 15				
44	1.00 H2O	1.00 C2H6O	—>	1.00 C2H4O2	2.00 H2
46	Reaction 16				
	1.00 C2H4O2	—>	2.00 H2	2.00 CO	

./SreGraphEtv4/reacciones.txt

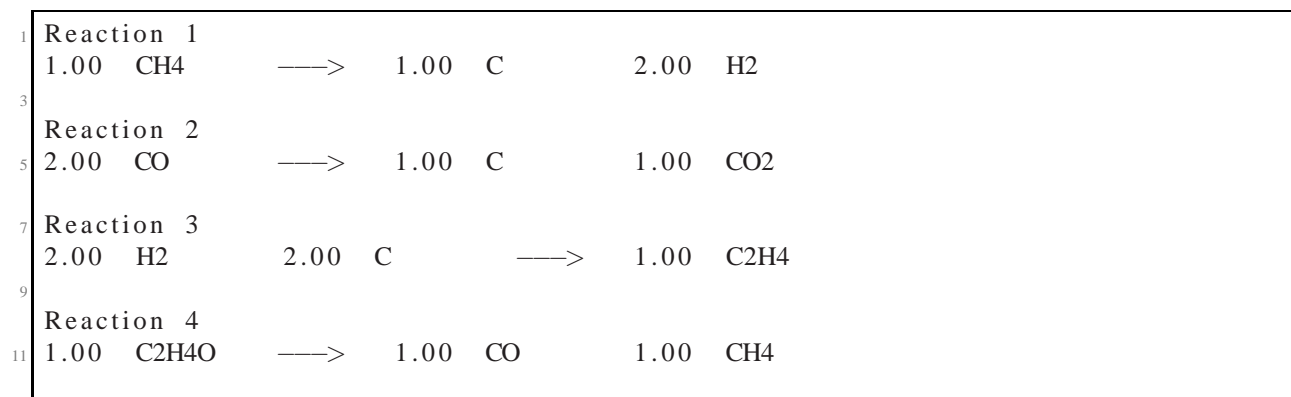
Anexo D

Grafos obtenidos para SRE que incluyen Etileno y Acetaldehído como intermediarios

D.1. Grafo 29



D.2. Grafo 47



```

13 Reaction 5
14 1.00 C2H6O  —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
15
16 Reaction 6
17 1.00 H2O    1.00 C2H4  —>  1.00 C2H6O

```

./SreGraphEtilenoAcetaldehido/Grafo_047.txt

D.3. Grafo 48

```

2 Reaction 1
3 2.00 H2    1.00 C    —>  1.00 CH4
4
5 Reaction 2
6 2.00 CO    —>  1.00 C    1.00 CO2
7
8 Reaction 3
9 1.00 C2H4  —>  2.00 H2    2.00 C
10
11 Reaction 4
12 1.00 CO    1.00 CH4  —>  1.00 C2H4O
13
14 Reaction 5
15 1.00 C2H6O —>  1.00 H2O    1.00 C2H4
16
17 Reaction 6
18 1.00 H2O   1.00 C2H4O —>  2.00 CO    3.00 H2

```

./SreGraphEtilenoAcetaldehido/Grafo_048.txt

D.4. Grafo 49

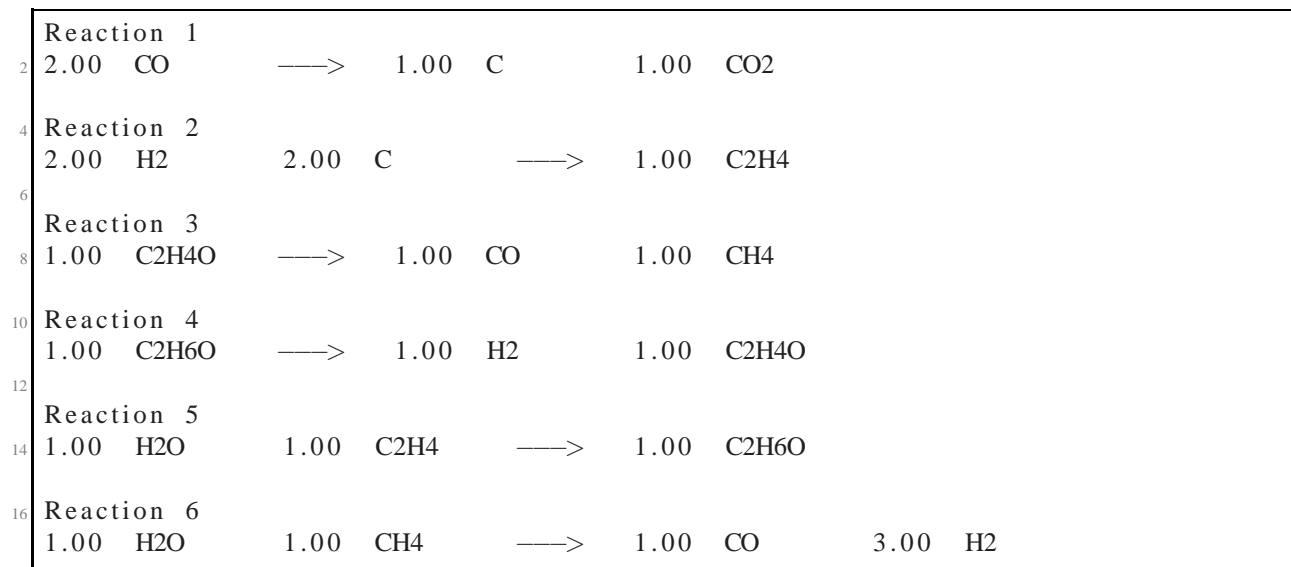
```

2 Reaction 1
3 1.00 CH4   —>  1.00 C    2.00 H2
4
5 Reaction 2
6 2.00 H2    2.00 C    —>  1.00 C2H4
7
8 Reaction 3
9 1.00 C2H4O —>  1.00 CO    1.00 CH4
10
11 Reaction 4
12 1.00 C2H6O —>  1.00 H2    1.00 C2H4O
13
14 Reaction 5
15 1.00 H2O   1.00 C2H4  —>  1.00 C2H6O
16
17 Reaction 6
18 1.00 H2O   1.00 CO    —>  1.00 H2    1.00 CO2

```

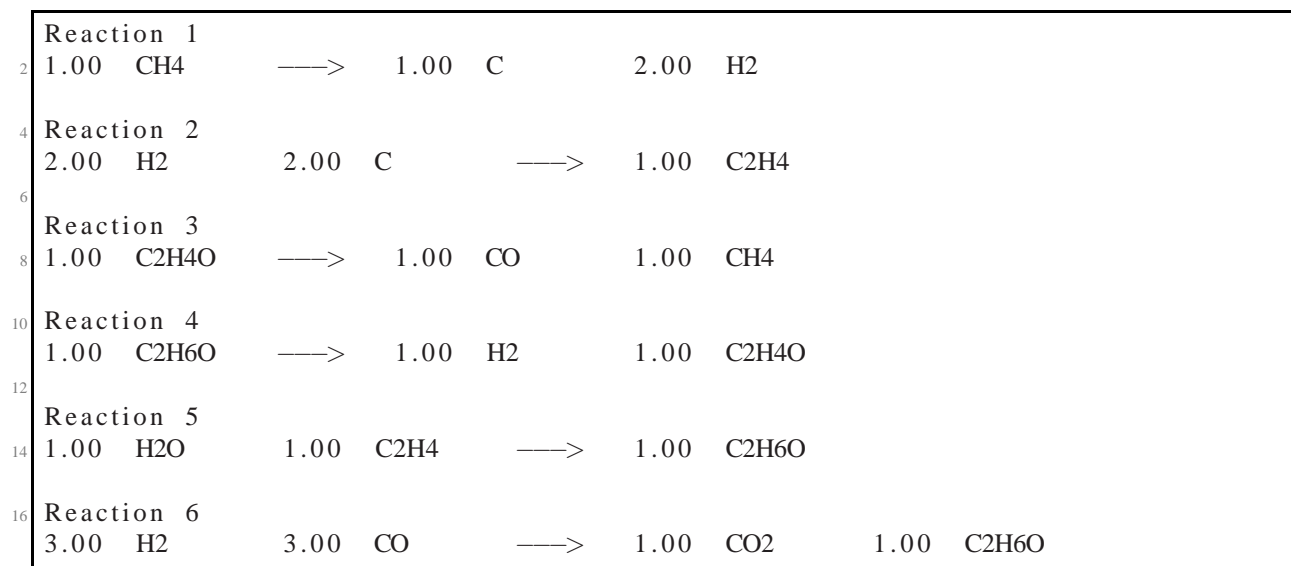
./SreGraphEtilenoAcetaldehido/Grafo_049.txt

D.5. Grafo 50



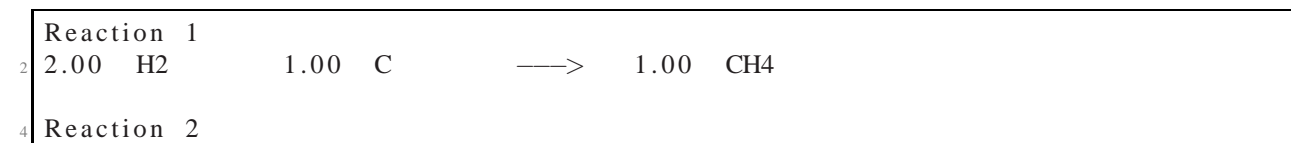
./SreGraphEtilenoAcetaldehido/Grafo_050.txt

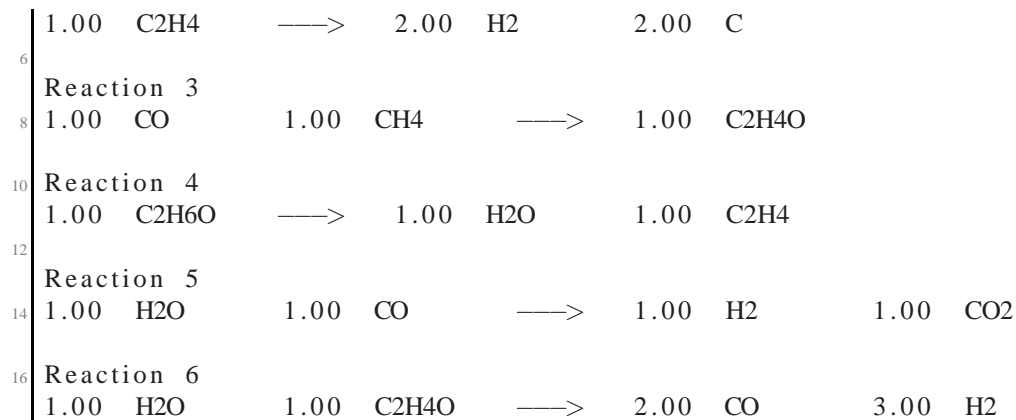
D.6. Grafo 52



./SreGraphEtilenoAcetaldehido/Grafo_052.txt

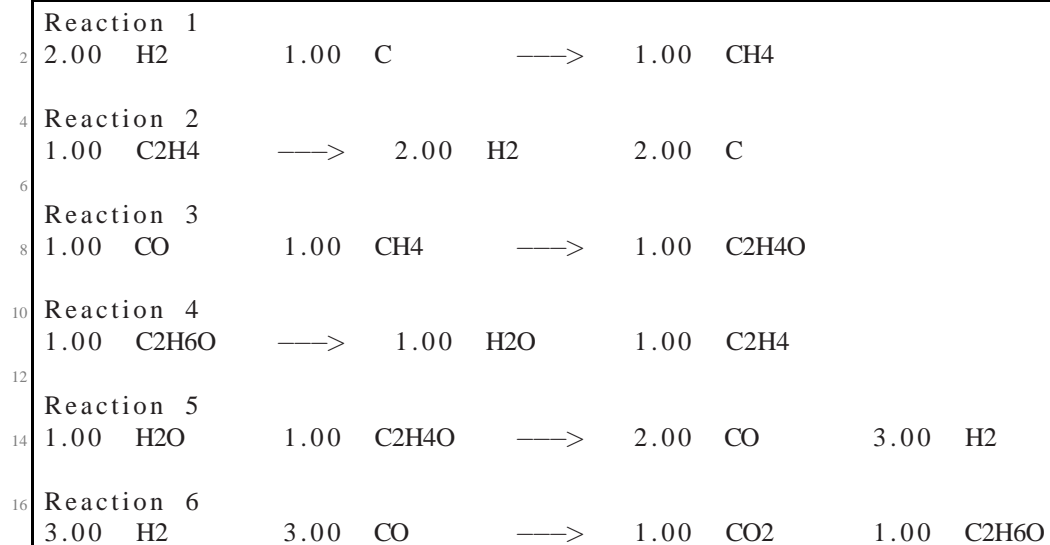
D.7. Grafo 53





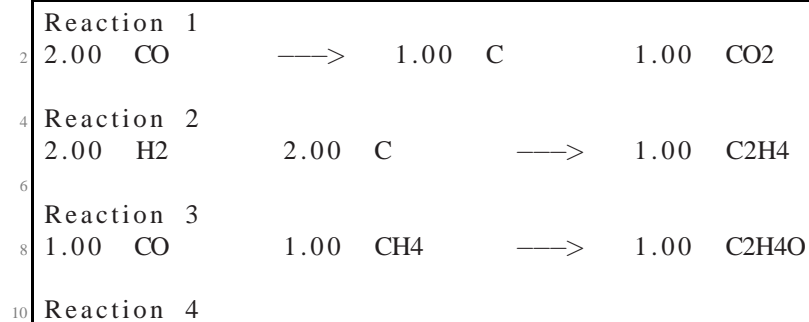
./SreGraphEtilenoAcetaldehido/Grafo_053.txt

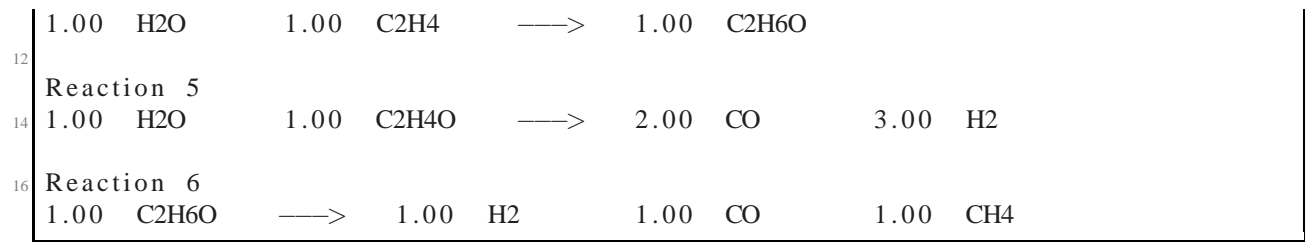
D.8. Grafo 55



./SreGraphEtilenoAcetaldehido/Grafo_055.txt

D.9. Grafo 56



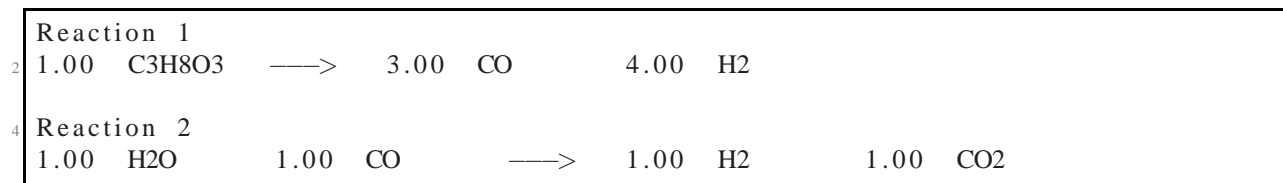


./SreGraphEtilenoAcetaldehido/Grafo_056.txt

Anexo E

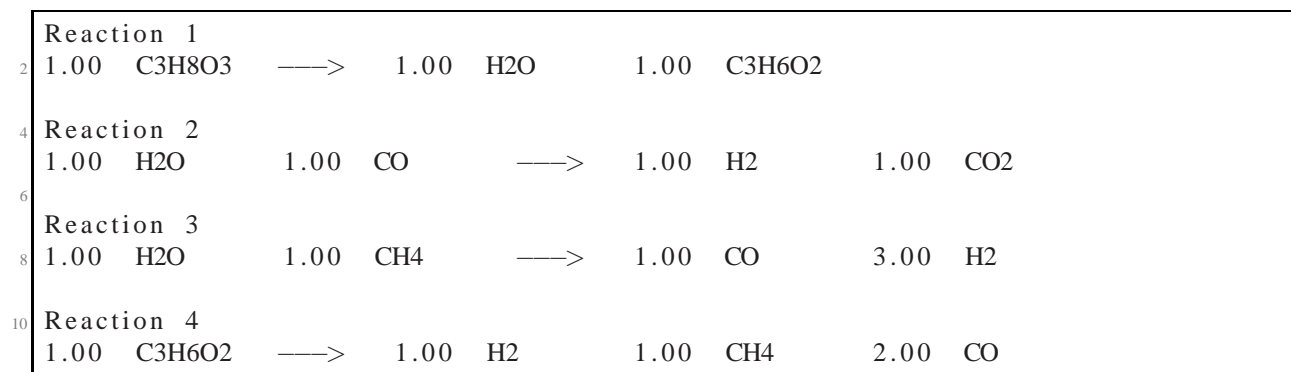
Grafos obtenidos para el Reformado de Glicerol con Vapor

E.1. Grafo 1



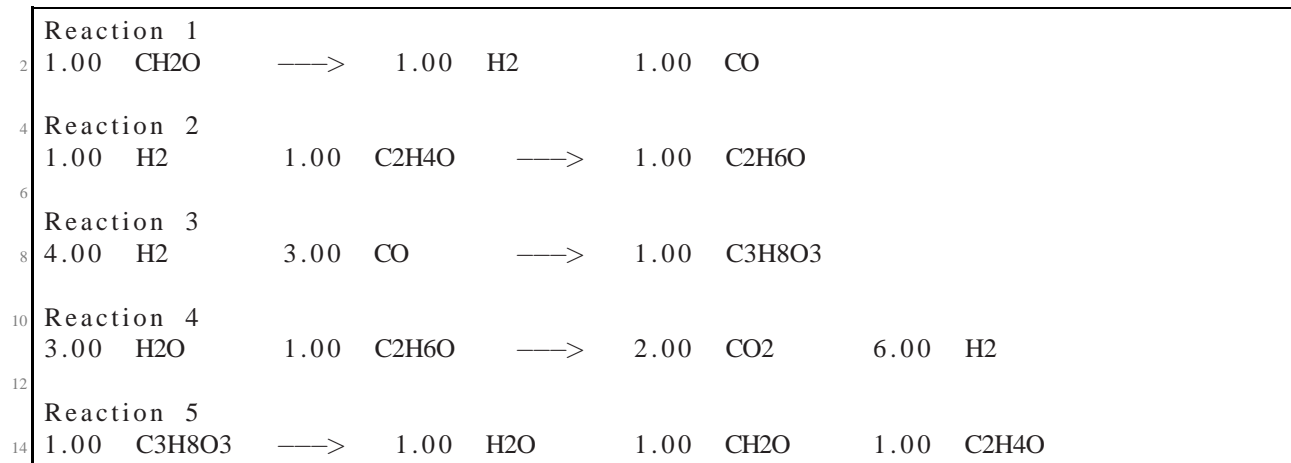
./GlyGraphv4/Grafo_001.txt

E.2. Grafo 2



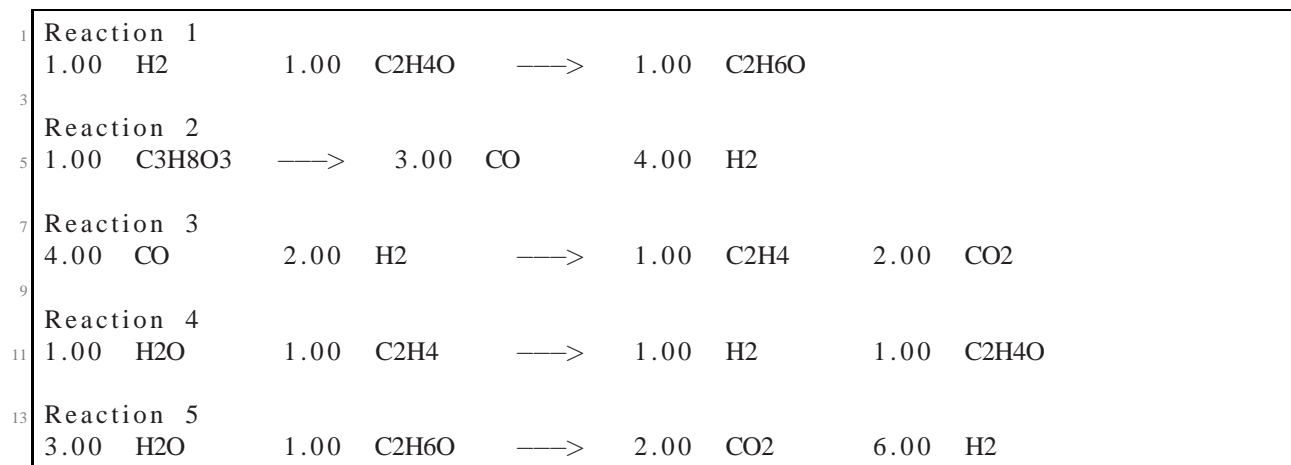
./GlyGraphv4/Grafo_002.txt

E.3. Grafo 3



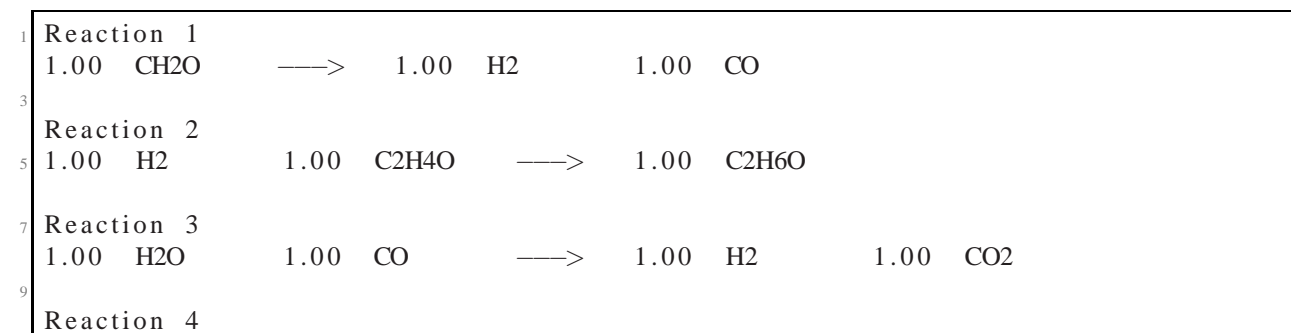
./GlyGraphv4/Grafo_003.txt

E.4. Grafo 4



./GlyGraphv4/Grafo_004.txt

E.5. Grafo 5



```

11 3.00 H2O      1.00 C2H6O   —>  2.00 CO2      6.00 H2
13 Reaction 5
1.00 C3H8O3   —>  1.00 H2O      1.00 CH2O      1.00 C2H4O

```

./GlyGraphv4/Grafo_005.txt

E.6. Grafo 6

```

1 Reaction 1
1.00 H2      1.00 CO      —>  1.00 CH2O
3
5 Reaction 2
1.00 C3H8O3 —>  3.00 CO      4.00 H2
7
9 Reaction 3
4.00 CO      2.00 H2      —>  1.00 C2H4      2.00 CO2
11
13 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 C2H4    —>  1.00 H2        1.00 C2H4O
1.00 H2O     1.00 CH2O    1.00 C2H4O  —>  1.00 C3H8O3

```

./GlyGraphv4/Grafo_006.txt

E.7. Grafo 7

```

1 Reaction 1
1.00 H2      1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O2
3
5 Reaction 2
1.00 C3H8O3 —>  1.00 H2O     1.00 C3H6O2
7
9 Reaction 3
1.00 H2O     1.00 CO      —>  1.00 H2        1.00 CO2
11
13 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 CH4     —>  1.00 CO        3.00 H2
1.00 C3H8O2 —>  1.00 CH4     2.00 H2        2.00 CO

```

./GlyGraphv4/Grafo_007.txt

E.8. Grafo 8

1	Reaction 1						
	1.00 CH2O	—>	1.00 H2	1.00 CO			
3	Reaction 2						
5	1.00 H2O	1.00 CO	—>	1.00 H2	1.00 CO2		
7	Reaction 3						
	2.00 CO2	1.00 C2H4	—>	2.00 H2	4.00 CO		
9	Reaction 4						
11	1.00 H2	1.00 C2H4O	—>	1.00 H2O	1.00 C2H4		
13	Reaction 5						
	1.00 C3H8O3	—>	1.00 H2O	1.00 CH2O	1.00 C2H4O		

./GlyGraphv4/Grafo_008.txt

E.9. Grafo 9

1	Reaction 1						
	1.00 CO2	1.00 CH4	—>	1.00 C2H4O2			
3	Reaction 2						
5	1.00 H2	1.00 C2H4O	—>	1.00 C2H6O			
7	Reaction 3						
	1.00 C3H8O3	—>	3.00 CO	4.00 H2			
9	Reaction 4						
11	3.00 H2	1.00 CO	—>	1.00 H2O	1.00 CH4		
13	Reaction 5						
	3.00 H2O	1.00 C2H6O	—>	2.00 CO2	6.00 H2		
15	Reaction 6						
17	1.00 H2	1.00 C2H4O2	—>	1.00 H2O	1.00 C2H4O		

./GlyGraphv4/Grafo_009.txt

E.10. Grafo 10

2	Reaction 1						
	1.00 CH2O	—>	1.00 H2	1.00 CO			
4	Reaction 2						
	1.00 C2H4O2	—>	1.00 CO2	1.00 CH4			
6	Reaction 3						

```

8 4.00 H2      3.00 CO      —>  1.00 C3H8O3
10 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
12
14 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H4O   —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
16
16 Reaction 6
1.00 C3H8O3 —>  1.00 H2O     1.00 CH2O    1.00 C2H4O

```

./GlyGraphv4/Grafo_010.txt

E.11. Grafo 11

```

2 Reaction 1
1.00 C2H4O2 —>  1.00 CO2     1.00 CH4
4
4 Reaction 2
1.00 C3H8O3 —>  3.00 CO      4.00 H2
6
8 Reaction 3
1.00 H2O     1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
10
10 Reaction 4
4.00 CO      2.00 H2      —>  1.00 C2H4    2.00 CO2
12
12 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H4    —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
14
16 Reaction 6
1.00 H2O     1.00 C2H4O   —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2

```

./GlyGraphv4/Grafo_011.txt

E.12. Grafo 12

```

2 Reaction 1
1.00 CH2O    —>  1.00 H2      1.00 CO
4
4 Reaction 2
1.00 C2H4O2 —>  1.00 CO2     1.00 CH4
6
8 Reaction 3
1.00 H2O     1.00 CO      —>  1.00 H2      1.00 CO2
10
10 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
12
12 Reaction 5

```

```

14 1.00 H2O      1.00 C2H4O  —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
16 Reaction 6
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 CH2O     1.00 C2H4O

```

./GlyGraphv4/Grafo_012.txt

E.13. Grafo 13

```

2 Reaction 1
1.00 CH2O     —>  1.00 H2      1.00 CO
4 Reaction 2
1.00 H2      1.00 C2H4O  —>  1.00 C2H6O
6 Reaction 3
8 4.00 CO     2.00 H2     —>  1.00 C2H4     2.00 CO2
10 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 C2H4   —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
12 Reaction 5
14 3.00 H2O    1.00 C2H6O  —>  2.00 CO2     6.00 H2
16 Reaction 6
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 CH2O     1.00 C2H4O

```

./GlyGraphv4/Grafo_013.txt

E.14. Grafo 14

```

2 Reaction 1
1.00 CO2     1.00 CH4    —>  1.00 C2H4O2
4 Reaction 2
1.00 H2      1.00 C2H4O  —>  1.00 C2H6O
6 Reaction 3
8 4.00 H2     3.00 CO     —>  1.00 C3H8O3
10 Reaction 4
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 C3H6O2
12 Reaction 5
14 3.00 H2O    1.00 C2H6O  —>  2.00 CO2     6.00 H2
16 Reaction 6
1.00 H2      1.00 C2H4O2 —>  1.00 H2O      1.00 C2H4O
18 Reaction 7

```

20 1.00 C3H6O2 —> 1.00 H2 1.00 CH4 2.00 CO

./GlyGraphv4/Grafo_014.txt

E.15. Grafo 15

```

1 Reaction 1
  1.00 CH2O —> 1.00 H2 1.00 CO
3
4 Reaction 2
5 1.00 C2H4O2 —> 1.00 CO2 1.00 CH4
6
7 Reaction 3
8 1.00 C3H8O3 —> 3.00 CO 4.00 H2
9
10 Reaction 4
11 1.00 H2O 1.00 C3H6O2 —> 1.00 C3H8O3
12
13 Reaction 5
14 1.00 H2O 1.00 C2H4O —> 1.00 H2 1.00 C2H4O2
15
16 Reaction 6
17 2.00 CO 1.00 H2 1.00 CH4 —> 1.00 C3H6O2
18
19 Reaction 7
  1.00 C3H8O3 —> 1.00 H2O 1.00 CH2O 1.00 C2H4O

```

./GlyGraphv4/Grafo_015.txt

E.16. Grafo 16

```

1 Reaction 1
  1.00 CH2O —> 1.00 H2 1.00 CO
3
4 Reaction 2
5 1.00 CO2 1.00 CH4 —> 1.00 C2H4O2
6
7 Reaction 3
8 1.00 H2 1.00 C2H4O —> 1.00 C2H6O
9
10 Reaction 4
11 3.00 H2 1.00 CO —> 1.00 H2O 1.00 CH4
12
13 Reaction 5
14 3.00 H2O 1.00 C2H6O —> 2.00 CO2 6.00 H2
15
16 Reaction 6
17 1.00 H2 1.00 C2H4O2 —> 1.00 H2O 1.00 C2H4O
18
19 Reaction 7

```



```
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 CH2O      1.00 C2H4O
```

./GlyGraphv4/Grafo_016.txt

E.17. Grafo 17

```
1 Reaction 1
1.00 CO2      1.00 CH4      —>  1.00 C2H4O2
3
5 Reaction 2
1.00 H2       1.00 C2H4O     —>  1.00 C2H6O
7
9 Reaction 3
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 C3H6O2
11
13 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 CO        —>  1.00 H2       1.00 CO2
15
17 Reaction 5
3.00 H2O     1.00 C2H6O     —>  2.00 CO2     6.00 H2
19
21 Reaction 6
1.00 H2       1.00 C2H4O2    —>  1.00 H2O     1.00 C2H4O
23
25 Reaction 7
1.00 C3H6O2  —>  1.00 H2       1.00 CH4     2.00 CO
```

./GlyGraphv4/Grafo_017.txt

E.18. Grafo 18

```
1 Reaction 1
1.00 CO2      1.00 CH4      —>  1.00 C2H4O2
3
5 Reaction 2
1.00 H2       1.00 C2H4O     —>  1.00 C2H6O
7
9 Reaction 3
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 C3H6O2
11
13 Reaction 4
3.00 H2       1.00 CO        —>  1.00 H2O     1.00 CH4
15
17 Reaction 5
3.00 H2O     1.00 C2H6O     —>  2.00 CO2     6.00 H2
19
21 Reaction 6
1.00 H2       1.00 C2H4O2    —>  1.00 H2O     1.00 C2H4O
23
25 Reaction 7
```

```
1.00 C3H6O2  —>  1.00 H2      1.00 CH4      2.00 CO
```

./GlyGraphv4/Grafo_018.txt

E.19. Grafo 19

```
1 Reaction 1
1.00 C2H4O2  —>  1.00 CO2      1.00 CH4
3
5 Reaction 2
1.00 C3H8O3  —>  3.00 CO      4.00 H2
7
9 Reaction 3
1.00 H2O     1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O3
11
13 Reaction 4
4.00 CO     2.00 H2      —>  1.00 C2H4      2.00 CO2
15
17 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H4     —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
19
21 Reaction 6
1.00 H2O     1.00 C2H4O    —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
23
25 Reaction 7
2.00 CO     1.00 H2      1.00 CH4     —>  1.00 C3H6O2
```

./GlyGraphv4/Grafo_019.txt

E.20. Grafo 20

```
1 Reaction 1
1.00 CH2O    —>  1.00 H2      1.00 CO
3
5 Reaction 2
1.00 C2H4O2  —>  1.00 CO2      1.00 CH4
7
9 Reaction 3
1.00 H2O     1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O3
11
13 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
15
17 Reaction 5
1.00 H2O     1.00 C2H4O    —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
19
21 Reaction 6
2.00 CO     1.00 H2      1.00 CH4     —>  1.00 C3H6O2
23
25 Reaction 7
```

```
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 CH2O      1.00 C2H4O
```

./GlyGraphv4/Grafo_020.txt

E.21. Grafo 21

```
1 Reaction 1
1.00 CH2O  —>  1.00 H2      1.00 CO
3
5 Reaction 2
1.00 H2    1.00 C2H4O  —>  1.00 C2H6O
7
9 Reaction 3
1.00 H2O   1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O3
11
13 Reaction 4
3.00 H2    1.00 CO      —>  1.00 H2O     1.00 CH4
15
17 Reaction 5
3.00 H2O   1.00 C2H6O  —>  2.00 CO2     6.00 H2
19
21 Reaction 6
2.00 CO    1.00 H2      1.00 CH4    —>  1.00 C3H6O2
23
25 Reaction 7
1.00 C3H8O3 —>  1.00 H2O     1.00 CH2O     1.00 C2H4O
```

./GlyGraphv4/Grafo_021.txt

E.22. Grafo 22

```
1 Reaction 1
1.00 CH2O  —>  1.00 H2      1.00 CO
3
5 Reaction 2
1.00 C2H4O2 —>  1.00 CO2     1.00 CH4
7
9 Reaction 3
1.00 H2O   1.00 CH4    —>  1.00 CO      3.00 H2
11
13 Reaction 4
4.00 CO    2.00 H2    —>  1.00 C2H4     2.00 CO2
15
17 Reaction 5
1.00 H2O   1.00 C2H4    —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
19
21 Reaction 6
1.00 H2O   1.00 C2H4O  —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
23
25 Reaction 7
```

```
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 CH2O      1.00 C2H4O
```

./GlyGraphv4/Grafo_022.txt

E.23. Grafo 23

```
1 Reaction 1
1.00 CO2      1.00 CH4      —>  1.00 C2H4O2
3
5 Reaction 2
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 C3H6O2
7
9 Reaction 3
1.00 H2O      1.00 CO      —>  1.00 H2      1.00 CO2
11
13 Reaction 4
2.00 CO2      1.00 C2H4     —>  2.00 H2      4.00 CO
15
17 Reaction 5
1.00 H2      1.00 C2H4O    —>  1.00 H2O     1.00 C2H4
19
21 Reaction 6
1.00 H2      1.00 C2H4O2   —>  1.00 H2O     1.00 C2H4O
23
25 Reaction 7
1.00 C3H6O2  —>  1.00 H2      1.00 CH4     2.00 CO
```

./GlyGraphv4/Grafo_023.txt

E.24. Grafo 24

```
1 Reaction 1
1.00 C2H4O2  —>  1.00 CO2      1.00 CH4
3
5 Reaction 2
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O      1.00 C3H6O2
7
9 Reaction 3
1.00 H2O      1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
11
13 Reaction 4
4.00 CO      2.00 H2     —>  1.00 C2H4    2.00 CO2
15
17 Reaction 5
1.00 H2O      1.00 C2H4    —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
19
21 Reaction 6
1.00 H2O      1.00 C2H4O   —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
23
25 Reaction 7
```

```
1.00 C3H6O2  —>  1.00 H2      1.00 CH4      2.00 CO
```

./GlyGraphv4/Grafo_024.txt

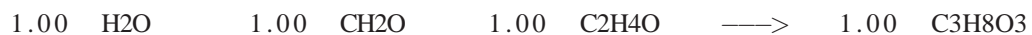
E.25. Grafo 25

```
1 Reaction 1
1.00 H2      1.00 C2H4O  —>  1.00 C2H6O
3
5 Reaction 2
1.00 C3H8O3 —>  1.00 H2O   1.00 C3H6O2
7
9 Reaction 3
1.00 H2O    1.00 CH4    —>  1.00 CO      3.00 H2
11
13 Reaction 4
4.00 CO     2.00 H2     —>  1.00 C2H4   2.00 CO2
15
17 Reaction 5
1.00 H2O    1.00 C2H4   —>  1.00 H2     1.00 C2H4O
19
21 Reaction 6
3.00 H2O    1.00 C2H6O  —>  2.00 CO2    6.00 H2
23
25 Reaction 7
1.00 C3H6O2 —>  1.00 H2     1.00 CH4     2.00 CO
```

./GlyGraphv4/Grafo_025.txt

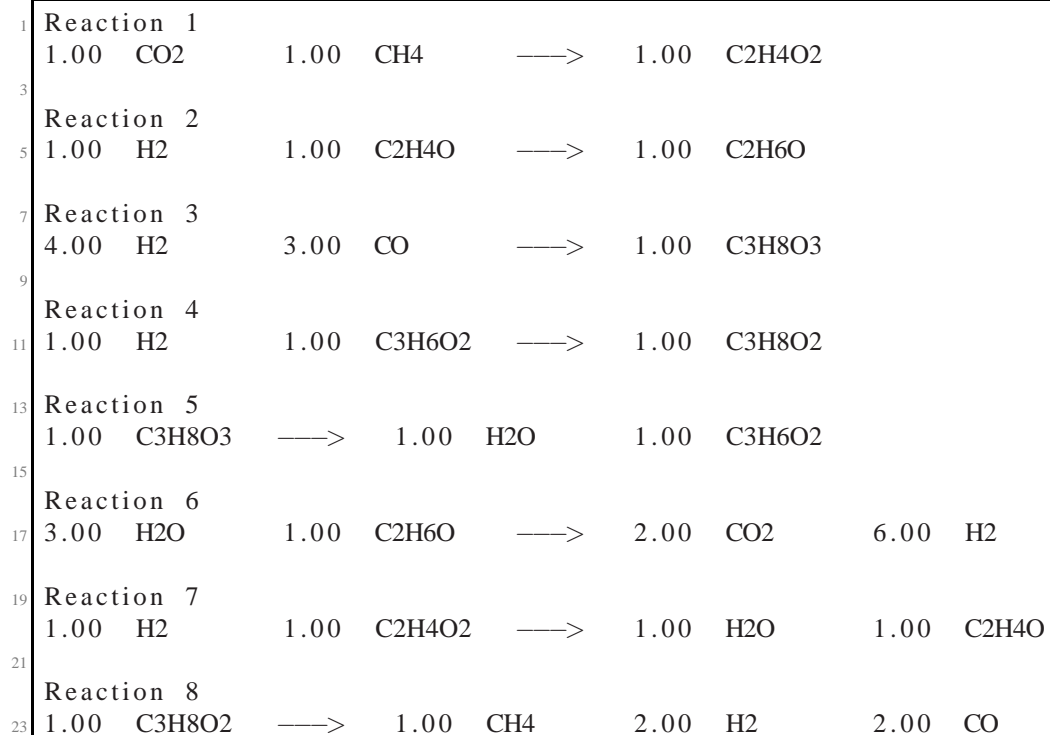
E.26. Grafo 26

```
1 Reaction 1
1.00 H2      1.00 CO     —>  1.00 CH2O
3
5 Reaction 2
1.00 C3H8O3 —>  1.00 H2O   1.00 C3H6O2
7
9 Reaction 3
1.00 H2O    1.00 CH4    —>  1.00 CO      3.00 H2
11
13 Reaction 4
4.00 CO     2.00 H2     —>  1.00 C2H4   2.00 CO2
15
17 Reaction 5
1.00 H2O    1.00 C2H4   —>  1.00 H2     1.00 C2H4O
19
21 Reaction 6
1.00 C3H6O2 —>  1.00 H2     1.00 CH4     2.00 CO
23
25 Reaction 7
```



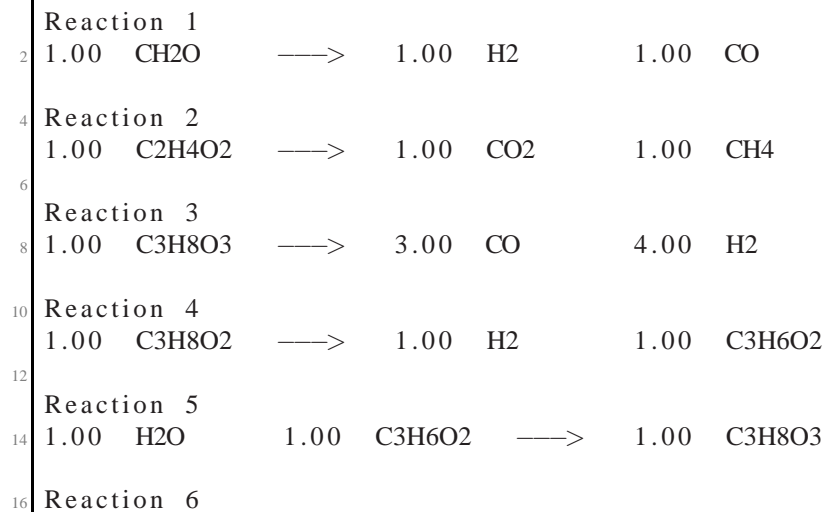
./GlyGraphv4/Grafo_026.txt

E.27. Grafo 27



./GlyGraphv4/Grafo_027.txt

E.28. Grafo 28



```

18 1.00 H2O      1.00 C2H4O  —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
Reaction 7
20 2.00 H2      2.00 CO      1.00 CH4    —>  1.00 C3H8O2
Reaction 8
22 1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O    1.00 CH2O   1.00 C2H4O

```

./GlyGraphv4/Grafo_028.txt

E.29. Grafo 29

```

Reaction 1
2 1.00 CO2      1.00 CH4    —>  1.00 C2H4O2
Reaction 2
4 1.00 H2      1.00 C2H4O  —>  1.00 C2H6O
6
Reaction 3
8 1.00 H2      1.00 C3H6O2 —>  1.00 C3H8O2
Reaction 4
10 1.00 C3H8O3 —>  1.00 H2O    1.00 C3H6O2
12
Reaction 5
14 1.00 H2O     1.00 CO     —>  1.00 H2      1.00 CO2
Reaction 6
16 3.00 H2O     1.00 C2H6O  —>  2.00 CO2     6.00 H2
18
Reaction 7
20 1.00 H2      1.00 C2H4O2 —>  1.00 H2O    1.00 C2H4O
Reaction 8
22 1.00 C3H8O2 —>  1.00 CH4    2.00 H2     2.00 CO

```

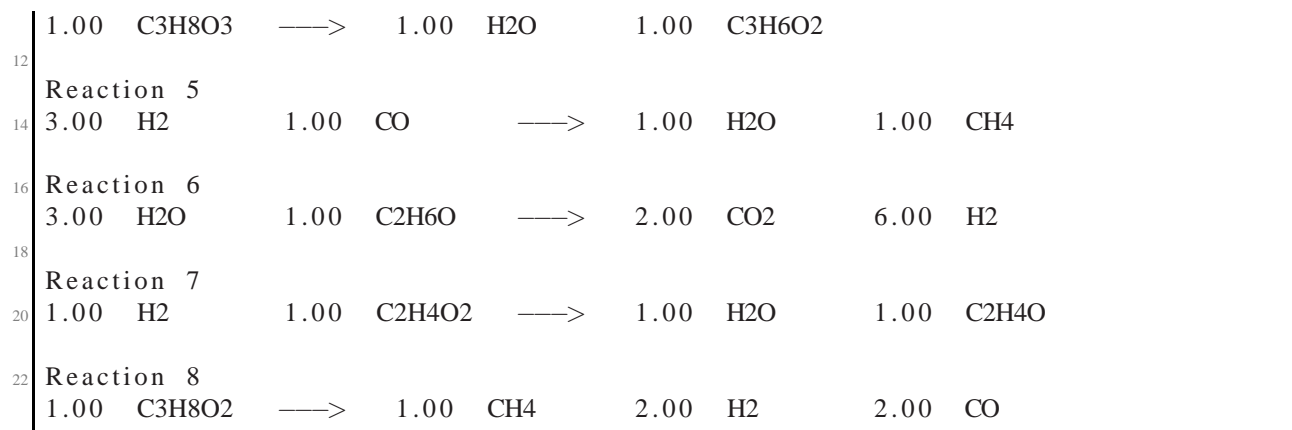
./GlyGraphv4/Grafo_029.txt

E.30. Grafo 30

```

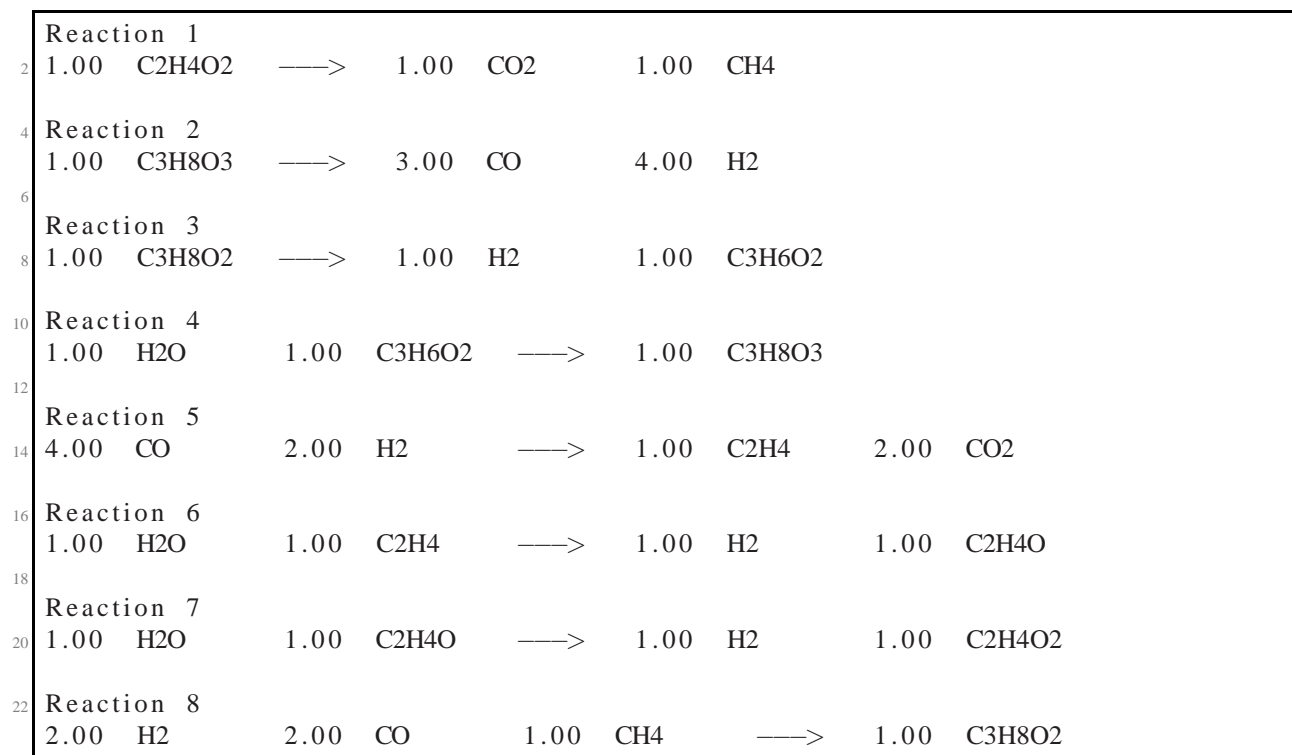
Reaction 1
2 1.00 CO2      1.00 CH4    —>  1.00 C2H4O2
Reaction 2
4 1.00 H2      1.00 C2H4O  —>  1.00 C2H6O
6
Reaction 3
8 1.00 H2      1.00 C3H6O2 —>  1.00 C3H8O2
10 Reaction 4

```



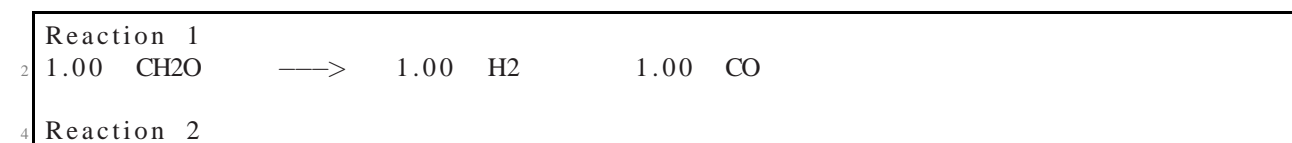
./GlyGraphv4/Grafo_030.txt

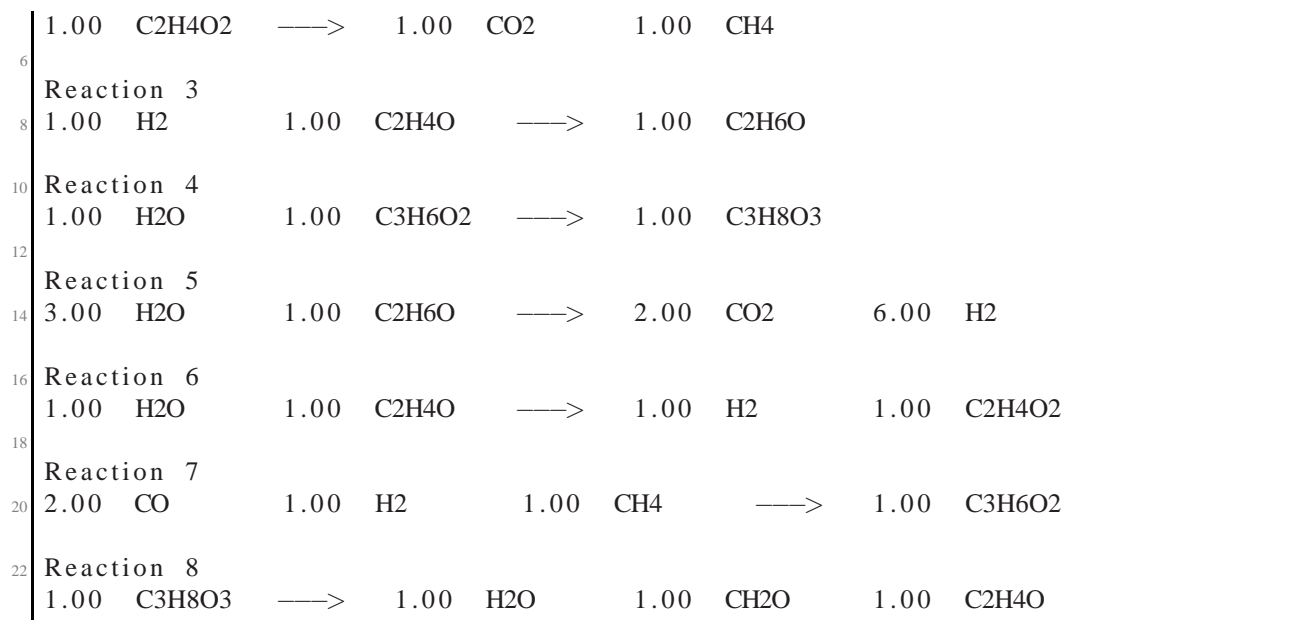
E.31. Grafo 31



./GlyGraphv4/Grafo_031.txt

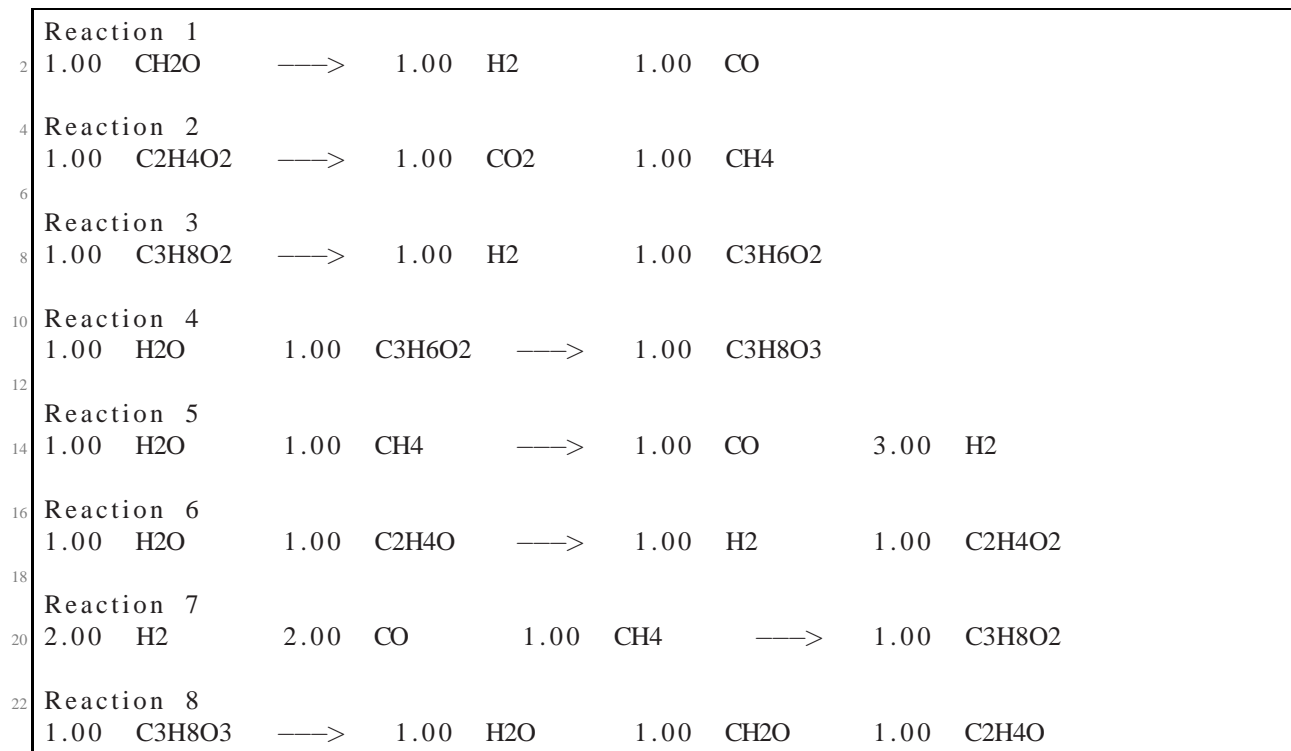
E.32. Grafo 32





./GlyGraphv4/Grafo_032.txt

E.33. Grafo 33



./GlyGraphv4/Grafo_033.txt

E.34. Grafo 34

2	Reaction 1	1.00	CH2O	—>	1.00	H2	1.00	CO		
4	Reaction 2	1.00	H2	1.00	C2H4O	—>	1.00	C2H6O		
6	Reaction 3	1.00	C3H8O2	—>	1.00	H2	1.00	C3H6O2		
8	Reaction 4	1.00	H2O	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O3		
10	Reaction 5	3.00	H2	1.00	CO	—>	1.00	H2O	1.00	CH4
12	Reaction 6	3.00	H2O	1.00	C2H6O	—>	2.00	CO2	6.00	H2
14	Reaction 7	2.00	H2	2.00	CO	1.00	CH4	—>	1.00	C3H8O2
16	Reaction 8	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	CH2O	1.00	C2H4O

./GlyGraphv4/Grafo_034.txt

E.35. Grafo 35

2	Reaction 1	1.00	CO2	1.00	CH4	—>	1.00	C2H4O2		
4	Reaction 2	1.00	H2	1.00	C2H4O	—>	1.00	C2H6O		
6	Reaction 3	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	C3H6O2		
8	Reaction 4	4.00	CO	2.00	H2	—>	1.00	C2H4	2.00	CO2
10	Reaction 5	1.00	H2O	1.00	C2H4	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O
12	Reaction 6	3.00	H2O	1.00	C2H6O	—>	2.00	CO2	6.00	H2
14	Reaction 7	1.00	H2	1.00	C2H4O2	—>	1.00	H2O	1.00	C2H4O
16	Reaction 8	1.00	C3H6O2	—>	1.00	H2	1.00	CH4	2.00	CO

E.36. Grafo 36

2	Reaction 1	1.00	CO2	1.00	CH4	—>	1.00	C2H4O2		
4	Reaction 2	1.00	H2	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O2		
6	Reaction 3	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	C3H6O2		
10	Reaction 4	1.00	H2O	1.00	CO	—>	1.00	H2	1.00	CO2
12	Reaction 5	2.00	CO2	1.00	C2H4	—>	2.00	H2	4.00	CO
16	Reaction 6	1.00	H2	1.00	C2H4O	—>	1.00	H2O	1.00	C2H4
18	Reaction 7	1.00	H2	1.00	C2H4O2	—>	1.00	H2O	1.00	C2H4O
20	Reaction 8	1.00	C3H8O2	—>	1.00	CH4	2.00	H2	2.00	CO
22										

E.37. Grafo 37

2	Reaction 1	1.00	C2H4O2	—>	1.00	CO2	1.00	CH4		
4	Reaction 2	1.00	H2	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O2		
6	Reaction 3	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	C3H6O2		
10	Reaction 4	1.00	H2O	1.00	CH4	—>	1.00	CO	3.00	H2
12	Reaction 5	4.00	CO	2.00	H2	—>	1.00	C2H4	2.00	CO2
16	Reaction 6	1.00	H2O	1.00	C2H4	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O

```

18 Reaction 7
20 1.00 H2O      1.00 C2H4O  —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
22 Reaction 8
1.00 C3H8O2  —>  1.00 CH4      2.00 H2      2.00 CO

```

./GlyGraphv4/Grafo_037.txt

E.38. Grafo 38

```

2 Reaction 1
1.00 H2      1.00 C2H4O  —>  1.00 C2H6O
4 Reaction 2
1.00 H2      1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O2
6 Reaction 3
8 1.00 C3H8O3 —>  1.00 H2O      1.00 C3H6O2
10 Reaction 4
1.00 H2O     1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
12 Reaction 5
14 4.00 CO     2.00 H2     —>  1.00 C2H4    2.00 CO2
16 Reaction 6
1.00 H2O     1.00 C2H4    —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
18 Reaction 7
20 3.00 H2O     1.00 C2H6O  —>  2.00 CO2    6.00 H2
22 Reaction 8
1.00 C3H8O2  —>  1.00 CH4     2.00 H2     2.00 CO

```

./GlyGraphv4/Grafo_038.txt

E.39. Grafo 39

```

2 Reaction 1
1.00 CH2O    —>  1.00 H2      1.00 CO
4 Reaction 2
1.00 C2H4O2  —>  1.00 CO2     1.00 CH4
6 Reaction 3
8 1.00 H2O     1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O3
10 Reaction 4
2.00 CO2     1.00 C2H4    —>  2.00 H2     4.00 CO

```

```

12 Reaction 5
14 1.00 H2      1.00 C2H4O  —>  1.00 H2O    1.00 C2H4
16 Reaction 6
16 1.00 H2O    1.00 C2H4O  —>  1.00 H2     1.00 C2H4O2
18 Reaction 7
20 2.00 CO     1.00 H2     1.00 CH4    —>  1.00 C3H6O2
22 Reaction 8
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O    1.00 CH2O   1.00 C2H4O

```

./GlyGraphv4/Grafo_039.txt

E.40. Grafo 40

```

2 Reaction 1
1.00 H2      1.00 CO     —>  1.00 CH2O
4 Reaction 2
1.00 H2      1.00 C3H6O2 —>  1.00 C3H8O2
6 Reaction 3
8 1.00 C3H8O3 —>  1.00 H2O    1.00 C3H6O2
10 Reaction 4
1.00 H2O    1.00 CH4    —>  1.00 CO     3.00 H2
12 Reaction 5
14 4.00 CO     2.00 H2     —>  1.00 C2H4   2.00 CO2
16 Reaction 6
1.00 H2O    1.00 C2H4    —>  1.00 H2     1.00 C2H4O
18 Reaction 7
20 1.00 C3H8O2 —>  1.00 CH4    2.00 H2     2.00 CO
22 Reaction 8
1.00 H2O    1.00 CH2O   1.00 C2H4O  —>  1.00 C3H8O3

```

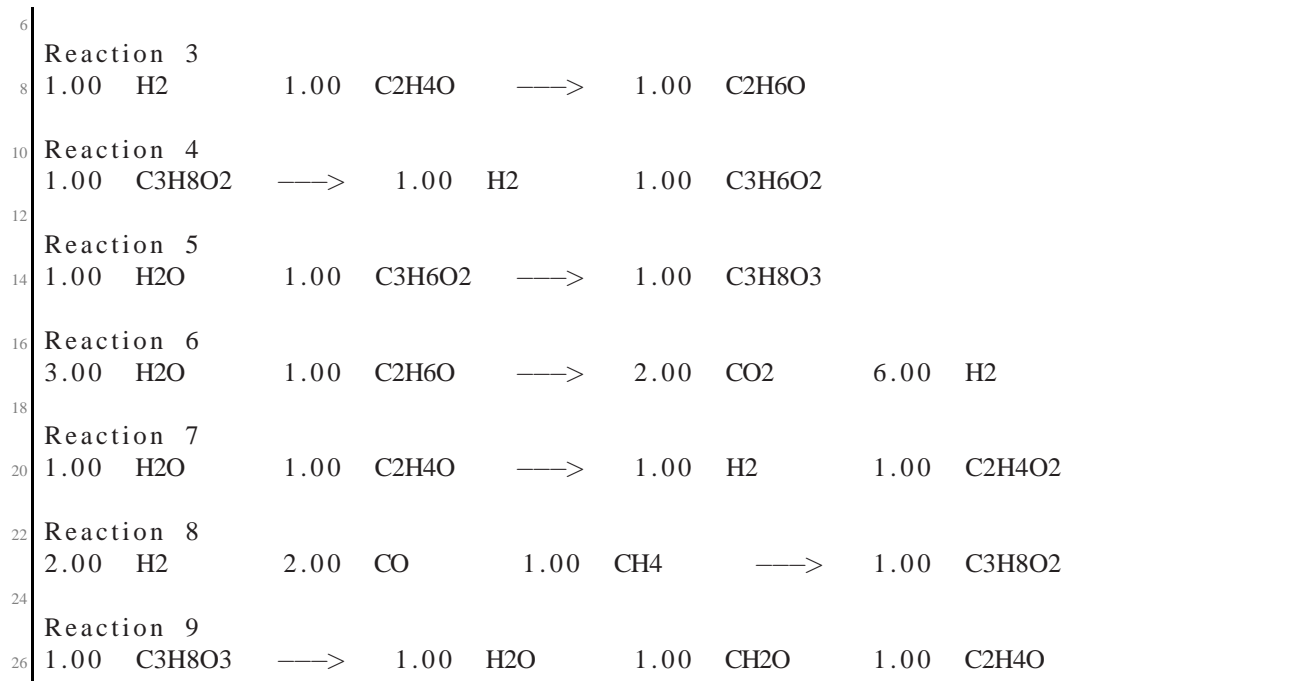
./GlyGraphv4/Grafo_040.txt

E.41. Grafo 41

```

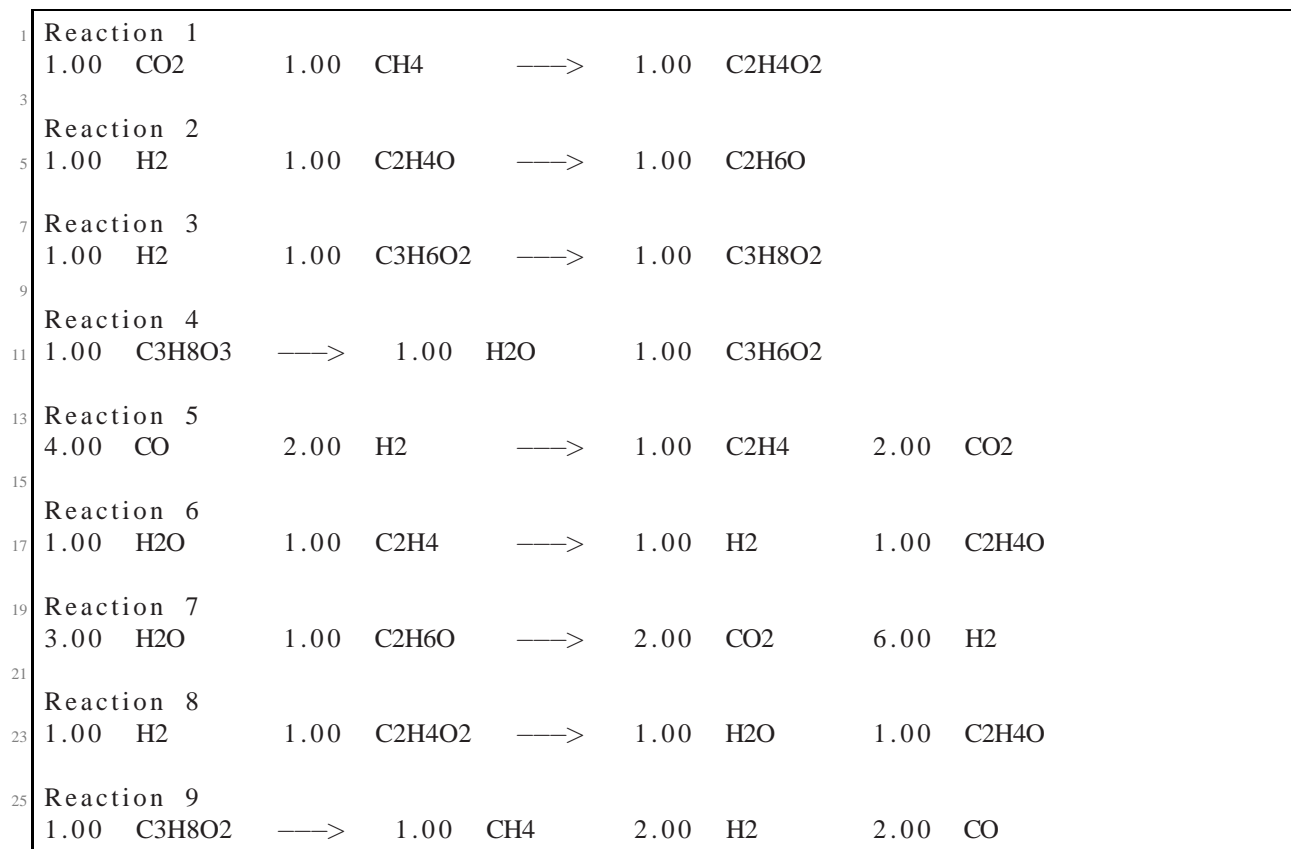
2 Reaction 1
1.00 CH2O   —>  1.00 H2     1.00 CO
4 Reaction 2
1.00 C2H4O2 —>  1.00 CO2    1.00 CH4

```



./GlyGraphv4/Grafo_041.txt

E.42. Grafo 42



./GlyGraphv4/Grafo_042.txt

E.43. Grafo 43

1	Reaction 1								
	1.00	CH2O	—>	1.00	H2	1.00	CO		
3									
	Reaction 2								
5	1.00	C2H4O2	—>	1.00	CO2	1.00	CH4		
7									
	Reaction 3								
9	1.00	C3H8O2	—>	1.00	H2	1.00	C3H6O2		
11									
	Reaction 4								
13	1.00	H2O	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O3		
15									
	Reaction 5								
17	2.00	CO2	1.00	C2H4	—>	2.00	H2	4.00	CO
19									
	Reaction 6								
21	1.00	H2	1.00	C2H4O	—>	1.00	H2O	1.00	C2H4
23									
	Reaction 7								
25	1.00	H2O	1.00	C2H4O	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O2
	Reaction 8								
	2.00	H2	2.00	CO	1.00	CH4	—>	1.00	C3H8O2
	Reaction 9								
	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	CH2O	1.00	C2H4O

./GlyGraphv4/Grafo_043.txt

E.44. Reacciones consideradas

1	Reaction 1								
	1.00	C3H8O3	—>	3.00	CO	4.00	H2		
3									
	Reaction 2								
5	1.00	H2O	1.00	CO	—>	1.00	H2	1.00	CO2
7									
	Reaction 3								
9	1.00	H2O	1.00	CH4	—>	1.00	CO	3.00	H2
11									
	Reaction 4								
13	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	C3H6O2		
15									
	Reaction 5								
17	1.00	C3H6O2	—>	1.00	H2O	1.00	C3H4O		
19									
	Reaction 6								
	1.00	H2	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O2		
	Reaction 7								
	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	CH2O	1.00	C2H4O

21	Reaction 8						
23	1.00 H2	1.00 C2H4O	—>	1.00 C2H6O			
25	Reaction 9						
	1.00 H2	1.00 C2H4O	—>	1.00 H2O	1.00 C2H4		
27	Reaction 10						
29	1.00 H2O	1.00 C2H4O	—>	1.00 H2	1.00 C2H4O2		
31	Reaction 11						
	1.00 C3H6O2	—>	1.00 H2	1.00 CH4	2.00 CO		
33	Reaction 12						
35	1.00 C3H8O2	—>	1.00 CH4	2.00 H2	2.00 CO		
37	Reaction 13						
	3.00 H2O	1.00 C2H6O	—>	2.00 CO2	6.00 H2		
39	Reaction 14						
41	1.00 C2H4O2	—>	1.00 CO2	1.00 CH4			
43	Reaction 15						
	1.00 CH2O	—>	1.00 H2	1.00 CO			
45	Reaction 16						
47	2.00 CO2	1.00 C2H4	—>	2.00 H2	4.00 CO		

./GlyGraphv4/reacciones.txt

Anexo F

Grafos obtenidos para SRG que incluyen Etileno, Acetaldehído y Ácido Acético como intermediarios

F.1. Grafo 11

2	Reaction 1								
	1.00	C2H4O2	—>	1.00	CO2	1.00	CH4		
4	Reaction 2								
	1.00	C3H8O3	—>	3.00	CO	4.00	H2		
6	Reaction 3								
8	1.00	H2O	1.00	CH4	—>	1.00	CO	3.00	H2
10	Reaction 4								
	4.00	CO	2.00	H2	—>	1.00	C2H4	2.00	CO2
12	Reaction 5								
14	1.00	H2O	1.00	C2H4	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O
16	Reaction 6								
	1.00	H2O	1.00	C2H4O	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O2

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_011.txt

F.2. Grafo 19

2	Reaction 1								
	1.00	C2H4O2	—>	1.00	CO2	1.00	CH4		
4	Reaction 2								
	1.00	C3H8O3	—>	3.00	CO	4.00	H2		
6									

```

8 Reaction 3
1.00 H2O      1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O3

10 Reaction 4
4.00 CO      2.00 H2      —>  1.00 C2H4      2.00 CO2

12 Reaction 5
1.00 H2O      1.00 C2H4      —>  1.00 H2      1.00 C2H4O

14 Reaction 6
1.00 H2O      1.00 C2H4O     —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2

16 Reaction 7
2.00 CO      1.00 H2      1.00 CH4      —>  1.00 C3H6O2

```

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_019.txt

F.3. Grafo 22

```

1 Reaction 1
1.00 CH2O     —>  1.00 H2      1.00 CO

3 Reaction 2
1.00 C2H4O2   —>  1.00 CO2     1.00 CH4

5 Reaction 3
1.00 H2O      1.00 CH4      —>  1.00 CO      3.00 H2

7 Reaction 4
4.00 CO      2.00 H2      —>  1.00 C2H4     2.00 CO2

9 Reaction 5
1.00 H2O      1.00 C2H4      —>  1.00 H2      1.00 C2H4O

11 Reaction 6
1.00 H2O      1.00 C2H4O     —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2

13 Reaction 7
1.00 C3H8O3   —>  1.00 H2O     1.00 CH2O     1.00 C2H4O

```

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_022.txt

F.4. Grafo 23

```

1 Reaction 1
1.00 CO2      1.00 CH4      —>  1.00 C2H4O2

3 Reaction 2
1.00 C3H8O3   —>  1.00 H2O     1.00 C3H6O2

```

```

7 Reaction 3
  1.00 H2O      1.00 CO      —>  1.00 H2      1.00 CO2
9
11 Reaction 4
  2.00 CO2     1.00 C2H4     —>  2.00 H2      4.00 CO
13
15 Reaction 5
  1.00 H2      1.00 C2H4O     —>  1.00 H2O     1.00 C2H4
17
19 Reaction 6
  1.00 H2      1.00 C2H4O2    —>  1.00 H2O     1.00 C2H4O
21
23 Reaction 7
  1.00 C3H6O2  —>  1.00 H2      1.00 CH4     2.00 CO

```

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_023.txt

F.5. Grafo 24

```

1 Reaction 1
  1.00 C2H4O2  —>  1.00 CO2     1.00 CH4
3
5 Reaction 2
  1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O     1.00 C3H6O2
7
9 Reaction 3
  1.00 H2O     1.00 CH4     —>  1.00 CO      3.00 H2
11
13 Reaction 4
  4.00 CO     2.00 H2     —>  1.00 C2H4    2.00 CO2
15
17 Reaction 5
  1.00 H2O     1.00 C2H4     —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
19
21 Reaction 6
  1.00 H2O     1.00 C2H4O     —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
23
25 Reaction 7
  1.00 C3H6O2  —>  1.00 H2      1.00 CH4     2.00 CO

```

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_024.txt

F.6. Grafo 31

```

1 Reaction 1
  1.00 C2H4O2  —>  1.00 CO2     1.00 CH4
3
5 Reaction 2
  1.00 C3H8O3  —>  3.00 CO      4.00 H2

```

```

7 Reaction 3
1.00 C3H8O2  —>  1.00 H2      1.00 C3H6O2
9
11 Reaction 4
1.00 H2O      1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O3
13
15 Reaction 5
4.00 CO      2.00 H2      —>  1.00 C2H4    2.00 CO2
17
19 Reaction 6
1.00 H2O      1.00 C2H4    —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
21
23 Reaction 7
1.00 H2O      1.00 C2H4O   —>  1.00 H2      1.00 C2H4O2
Reaction 8
2.00 H2      2.00 CO      1.00 CH4     —>  1.00 C3H8O2

```

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_031.txt

F.7. Grafo 35

```

2 Reaction 1
1.00 CO2      1.00 CH4     —>  1.00 C2H4O2
4
6 Reaction 2
1.00 H2      1.00 C2H4O   —>  1.00 C2H6O
8
10 Reaction 3
1.00 C3H8O3  —>  1.00 H2O     1.00 C3H6O2
12
14 Reaction 4
4.00 CO      2.00 H2      —>  1.00 C2H4    2.00 CO2
16
18 Reaction 5
1.00 H2O      1.00 C2H4    —>  1.00 H2      1.00 C2H4O
20
22 Reaction 6
3.00 H2O      1.00 C2H6O   —>  2.00 CO2     6.00 H2
Reaction 7
1.00 H2      1.00 C2H4O2  —>  1.00 H2O     1.00 C2H4O
Reaction 8
1.00 C3H6O2  —>  1.00 H2      1.00 CH4     2.00 CO

```

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_035.txt

F.8. Grafo 36

2	Reaction 1	1.00	CO2	1.00	CH4	—>	1.00	C2H4O2		
4	Reaction 2	1.00	H2	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O2		
6	Reaction 3	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	C3H6O2		
10	Reaction 4	1.00	H2O	1.00	CO	—>	1.00	H2	1.00	CO2
12	Reaction 5	2.00	CO2	1.00	C2H4	—>	2.00	H2	4.00	CO
14	Reaction 6	1.00	H2	1.00	C2H4O	—>	1.00	H2O	1.00	C2H4
16	Reaction 7	1.00	H2	1.00	C2H4O2	—>	1.00	H2O	1.00	C2H4O
18	Reaction 8	1.00	C3H8O2	—>	1.00	CH4	2.00	H2	2.00	CO
20										
22										

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_036.txt

F.9. Grafo 37

2	Reaction 1	1.00	C2H4O2	—>	1.00	CO2	1.00	CH4		
4	Reaction 2	1.00	H2	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O2		
6	Reaction 3	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	C3H6O2		
10	Reaction 4	1.00	H2O	1.00	CH4	—>	1.00	CO	3.00	H2
12	Reaction 5	4.00	CO	2.00	H2	—>	1.00	C2H4	2.00	CO2
14	Reaction 6	1.00	H2O	1.00	C2H4	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O
16	Reaction 7	1.00	H2O	1.00	C2H4O	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O2
18	Reaction 8	1.00	C3H8O2	—>	1.00	CH4	2.00	H2	2.00	CO
20										
22										

F.10. Grafo 39

2	Reaction 1	1.00	CH2O	—>	1.00	H2	1.00	CO		
4	Reaction 2	1.00	C2H4O2	—>	1.00	CO2	1.00	CH4		
6	Reaction 3	1.00	H2O	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O3		
10	Reaction 4	2.00	CO2	1.00	C2H4	—>	2.00	H2	4.00	CO
12	Reaction 5	1.00	H2	1.00	C2H4O	—>	1.00	H2O	1.00	C2H4
14	Reaction 6	1.00	H2O	1.00	C2H4O	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O2
16	Reaction 7	2.00	CO	1.00	H2	1.00	CH4	—>	1.00	C3H6O2
18	Reaction 8	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	CH2O	1.00	C2H4O
20										
22										

F.11. Grafo 42

2	Reaction 1	1.00	CO2	1.00	CH4	—>	1.00	C2H4O2		
4	Reaction 2	1.00	H2	1.00	C2H4O	—>	1.00	C2H6O		
6	Reaction 3	1.00	H2	1.00	C3H6O2	—>	1.00	C3H8O2		
8	Reaction 4	1.00	C3H8O3	—>	1.00	H2O	1.00	C3H6O2		
10	Reaction 5	4.00	CO	2.00	H2	—>	1.00	C2H4	2.00	CO2
12	Reaction 6	1.00	H2O	1.00	C2H4	—>	1.00	H2	1.00	C2H4O
14										
16										

```

18 Reaction 7
20 3.00 H2O      1.00 C2H6O  —>  2.00 CO2      6.00 H2
22 Reaction 8
24 1.00 H2       1.00 C2H4O2  —>  1.00 H2O      1.00 C2H4O
26 Reaction 9
1.00 C3H8O2    —>  1.00 CH4      2.00 H2       2.00 CO

```

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_042.txt

F.12. Grafo 43

```

1 Reaction 1
1.00 CH2O      —>  1.00 H2       1.00 CO
3
5 Reaction 2
1.00 C2H4O2    —>  1.00 CO2      1.00 CH4
7
9 Reaction 3
1.00 C3H8O2    —>  1.00 H2       1.00 C3H6O2
11
13 Reaction 4
1.00 H2O       1.00 C3H6O2  —>  1.00 C3H8O3
15
17 Reaction 5
2.00 CO2      1.00 C2H4    —>  2.00 H2       4.00 CO
19
21 Reaction 6
1.00 H2       1.00 C2H4O   —>  1.00 H2O      1.00 C2H4
23
25 Reaction 7
1.00 H2O      1.00 C2H4O   —>  1.00 H2       1.00 C2H4O2
27
29 Reaction 8
2.00 H2       2.00 CO      1.00 CH4     —>  1.00 C3H8O2
31
33 Reaction 9
1.00 C3H8O3   —>  1.00 H2O     1.00 CH2O    1.00 C2H4O

```

./GlyGraphEtilenoAcetaldehidoAcAcetico/Grafo_043.txt

Anexo G

Códigos para el ajuste de parámetros y la solución del modelo de un reactor de Reformado de Etanol con Vapor de Agua

G.1. parammainsre.m

```
1 clear all;
2 close all;
3 clc;
4 global Xexp verbose;
5 verbose=[1,1];%para que leasqr devuelva resultados.
6 %Puntos para comparar: de Mas 2008 para SRE.
7 wF=60*[0.124199288256;0.174377224199;0.275800711744;0.292882562278;
8 0.368683274021;0.39537366548;0.44128113879;0.511743772242;0.573665480427];
9 Xexp=[0.180342760817;0.39247674346;0.502706499344;0.45879690329;
10 0.634013860273;0.60060248486;0.679415620903;0.758156958232;0.805344321658];
11
12 %adivinanza inicial:%una buena adivinanza->un buen resultado en tiempo
13   prudente. Se pasara mucho rato optimizando el punto de partida. Un dia,
14   aprox.
15 %kinit=1e-10;
16 %pin=[ kinit*ones(5,1)];
17 pin=[1.6642e-8;
18 9.2519e-8;
19 7.2830e-8;
20 1.0510];
21
22 %Despu s de la b squeda , se tiene:
23 % Correlation Coefficient R^2
24 %0.92516
25 %95% conf region: F(0.05)(4,5)>= delta_pvec.'*Z*delta_pvec
26 %Z =
27 % 5.5359e+25 0.0000e+00 -1.3428e+18 -1.3661e+14
28 % 0.0000e+00 0.0000e+00 0.0000e+00 0.0000e+00
29 %-1.3428e+18 0.0000e+00 5.3260e+13 1.8623e+08
30 %-1.3661e+14 0.0000e+00 1.8623e+08 2.7240e+03
```



```

%intervalodeconfianza =
31     %5.4670e-07
33     %0.0000e+00
35     %1.1493e-13
37     %1.3320e-09
39 %opciones... si se especifica una, se deben especificar todas, pues el leasqr
    entiende de qu opci n se trata por el orden dentro del vector de Inputs.
    downbnd=-10;%SI LOS PARAMETROS SON POSITIVOS, ADENTRO DEBER USARSE UN ABS()
    . eSTA COTA INFERIOR PERMITIR VALORES NEGATIVOS, PARA FACILITAR LA
    BSQUEDA NUMERICA.
    upbnd=-downbnd;
41 limks=ones(4,2)*[downbnd,0;0,upbnd];%l mites para los par metros k y Ki.
    options.bounds=[limks];
43 tolerance=1e-7;
    maxiterations=1000;
45 weights=ones(9,1);%ones(size(Xexp));
    %dp=1e-12*ones(size(pin)); % bidirectional numeric gradient stepsize
47 %ojo con la estimacion de dp, que permitira hacer la derivada y sensibilidad
    de los movimientos de cada parametro a estimar.
    %Se sugiere 5 ordenes de magnitud menos que el parametro estimado, cuando se
    encuentre en una buena estimacion.
49 dp=[9.95e-17;
    1e-15;
51 1e-15;
    1e-7];
53 dFdp='dfdp'; % funcion para el gradiente (numerica)
55 [f,p,cvg,iter,corp,covp,covr,stdresid,Z,r2]=leasqr(wF,Xexp,pin,'paramEsre',
    tolerance,maxiterations,weights,dp,dFdp,options);
    intervalodeconfianza=dp.*(Z*dp)%-esto, para cada parametro.

```

./SreModel/parammainsre.m

G.2. paramEsre.m

```

function Xmodel=paramEsre(wF,p);%devuelve X del modelo, en un vector.
2 global kgCAT FA0 F KA KB KC n1 Xexp;
    %ks es un vector.
4 %esta rutina estima el error cometido al comparar un modelo con la
    adivinanza "ks" para un conjunto de parametros.
6 %En el modelo:
    KA=abs(p(1));%Para no poner l mites en la b squeda de afuera, con leasqr,
    dejar que use negativos, pero ser irrelevante, por el uso de estos
    abs().
8 KB=abs(p(2));
    KC=abs(p(3));
10 n1=abs(p(4));
    %where am I?
12 p

```

```

14 Xmodel=zeros ( size (wF));
   %condiciones:
16 for i=1:length (wF)
   kgCAT=1e-5;%masa de catalizador [kg]
18   F=kgCAT/wF(i);%Flujo molar total [mol/s]
   FA0=F/(1+9/1.6+100/1.6);%verificar*
20
   %CB, para el primer z, evaluaremos x(1) y x(2).
22   xi1=0;%La conversion. Una peque isima conversi on ayudara a no tener
   terminos infinitos en la velocidad.
   xi2=2e5;%La presi n.[Pa]
24   lsode$_\_soptions("integration method","stiff");%borrar pesos y slash para
   que funcione.
   z=( linspace (0,2e-2,2))';%en [m].
26   x=lsode ("dxdzsre", [xi1;xi2],z);
28
   %me interesa comparar la conversion al final (z=2e-2) con la conversion
   experimental.
   Xmodel(i)=x ( length (z) ,1);
30 end
   %where am I?
32 Xmodel
   figure (1);
34 plot (wF,Xexp,wF,Xmodel);
   legend ('exp.', 'modelo');
36 axis ([0,35,0,1]);
   pause (0.3);
38 end

```

./SreModel/paramEsre.m

G.3. dxdzsre.m

```

function derivada=dxdzsre (x,z);
2 global ya0 se oe a b o c d epsilon kgCAT FA0 F;
   %variables:
4   X=x(1);%x(1) es la conversi n (X) en este punto.
   P=x(2);%x(2) es la Presi n (P) en este punto.
6
   %Reacci n:
8   %Fracci n O/E
   oe=0;
10   % a A + b B + o O -> c C + d D; con Etanol , Agua , Ox geno , los reactantes;
   y CO2 y H2, los productos.
   a=1;
12   b=3-2*oe;
   o=oe;
14   c=2;
   d=6-2*oe;
16
   %Par metros para la conversi n.
18   %La mezcla molar de entrada es de EtOH:H2O:O2:N2 = 1 : 3 : 0.6 : 37.1

```

```

propEtOH=1.6/1.6;%proporcion molar de entrada.
20 se=9/1.6;%verificar*
propN2=100/1.6;
22 totalmolarprop=propEtOH+se+propN2;
yA0=propEtOH/totalmolarprop;%fracci n molar de reactivo limitante en la
    entrada.
24 delta=(d+c-o-b-a)/a;%cambio en el n mero de moles cuando se convierte un
    mol de reactivo limitante.
epsilon=yA0*delta;%cambio en el n mero de moles cuando existe conversi n
    total.
26
%Los datos marcados con * al final del comentario , deben ser obtenidos de la
    configuraci n experimental.
28 gammaA=-a;%ojo! es negativo , porque estamos hablando de un reactante.
d=0.06;%dispersi n del catalizador.*
30 kappa=0.10;%la carga de metal en el catalizador. Sacar de la preparaci n
    del catalizador.
%kgCAT=0.3e-3;%kg de catalizador cargados en el reactor.*
32 kgINERTE=1e-3;%kg de inerte cargados en el reactor.*
GAMMA=kgCAT/(kgINERTE+kgCAT);% la carga de catalizador en el lecho s lido .
    Ver la masa de catalizador sobre la masa total.
34 Vlecho=6e-6;%m^3 (1e-6 equivale a un ml).*
rhoAP=(kgINERTE+kgCAT)/Vlecho;%densidad aparente del lecho.*
36 SPbomba=1.2;%ml/h. Set point de la bomba.*
rhoetanolambiente=7.890001e2;%kg/m^3.
38 rhoaguaambiente=9.980001e2;%kg/m^3.
PMetanol=46.0688/1000;%kg/mol
40 PMagua=18.0152/1000;%kg/mol
sev=se*PMagua*rhoetanolambiente/(PMetanol*rhoaguaambiente);
42 %FA0=((SPbomba*1e-6)/3600)*(1/(1+sev))*(rhoetanolambiente/PMetanol);%mol/s
    Flujo molar de A en la entrada.
T=600+273.15;%Temperatura en [K].*
44 rsitio=rsitesre(X,P,T);%tasa de reacci n por sitio activo.

%Par metros para la presi n.
Pref=1e5;%Presi n de referencia en [Pa]. Corresponde a 1 [bar].
48 P0=2*Pref;%[Pa] presi n en la entrada.*
mu0=muv01(T,yA0,oe/totalmolarprop ,se/totalmolarprop ,0,0,propN2/
    totalmolarprop);%viscosidad din mica. [Pa*s]
50 dp=((44+80)/2)/1e6;%di metro de part cula. [m]
phi=0.4;%fracci n vac a del lecho s lido Vlecho-Vsolido / Vlecho *
52 DR=0.004;%di metro del reactor. [m]
S0=pi*(DR^2)/4;%secci n transversal del reactor.
54 R=8.31451;%gases ideales. 8,31451 J K lmoll
v0=F*R*T/P0;%1.5134348257206e-5;%flujo volum trico de entrada. m^3/s *
56 u0=v0/S0;%velocidad superficial en la entrada.
rho0=1.8474398111;%densidad del gas en la entrada. kg/m^3 *
58 G0=rho0*u0;%velocidad m sica superficial en la entrada.
B0=((G0*(1-phi))/(rho0*dp*phi^3))*((150*(1-phi)*mu0/dp)+(1.75*G0));%deber a
    ser un valor positivo.
60

%Ecuaci n para la Conversi n (X).
62 derivada(1)=-gammaA*d*kappa*GAMMA*rhoAP*(DR^2)*pi*rsitio/(4*FA0);
64 %Ecuaci n para la Presi n (P).
derivada(2)=-B0*(P0/P)*(1+epsilon*X);

```

```

66 %where am I?
68 %z
end

```

./SreModel/dxdzsre.m

G.4. muv01.m

```

1  ## usage: Este archivo incluye la estimaci n de la viscosidad din mica en Pa
      *s, en funci n de la temperatura y la composici n (fracciones MOLARES),
      usando las ecuaciones de Bromley y Wilke (1951)
      ## y de Licht y Stechert (1944).
3  ##Ver tratamiento en cuaderno en la fecha 09-12-2008.

5  ## Author: Felipe D az Alvarado <fdiaz.ing@gmail.com>
      ## Keywords: reactor tubular catal tico
7  ## Maintainer: Felipe D az Alvarado

9  function viscosity=muv01(T1,yEtOH,yO2,yH2O,yCO2,yH2,yN2);
      %Los valores recibidos de los "y" son adimensionales de fracci n molar.
11 %T1 informa la temperatura en K.

13 %Construcci n de Tev, temperatura DIMENSIONAL de evaluaci n , [K].
      Tev=T1;

15 %Se construir n Fracciones molares a partir de lo informado.
17 X=zeros(6,1);
      X(1)=yEtOH;
19 X(2)=yO2;
      X(3)=yH2O;
21 X(4)=yCO2;
      X(5)=yH2;
23 X(6)=yN2;

25 %Pesos moleculares. g/mol.
      M=zeros(6,1);
27 M(1)=46.0688;
      M(2)=31.9988;
29 M(3)=18.0152;
      M(4)=44.0098;
31 M(5)=2.01580;
      M(6)=28.0134;

33

35 %Tc, temperaturas cr ticas.
37 Tc=zeros(6,1);
      Tc(1)=5.14000e2;%K
39 Tc(2)=1.54590e2;
      Tc(3)=6.47140e2;
41 Tc(4)=3.04140e2;
      Tc(5)=3.29700e1;

```

```

43 Tc(6)=1.26210e2;
45 %Pc, presiones cr ticas.
Pc=zeros(6,1);
47 Pc(1)=60.56748;%atm
Pc(2)=49.77054;
49 Pc(3)=217.7153;
Pc(4)=72.78559;
51 Pc(5)=12.76092;
Pc(6)=33.45670;
53
%epsilon/k, [K].
55 ek=zeros(6,1);
ek(1)=391;
57 ek(2)=113.2;
ek(3)=485.25;
59 ek(4)=190;
ek(5)=33.3;
61 ek(6)=91.46;
63
%Viscosidad din mica en [centipoise] Bromley, 1951.
mu=zeros(6,1);
65 mu(1)=0.000423*(M(1)^0.5)*(Pc(1)^(2/3))*fkTe(Tev/ek(1))/(Tc(1)^(1/6));
mu(2)=0.000423*(M(2)^0.5)*(Pc(2)^(2/3))*fkTe(Tev/ek(2))/(Tc(2)^(1/6));
67 mu(3)=0.000423*(M(3)^0.5)*(Pc(3)^(2/3))*fkTe(Tev/ek(3))/(Tc(3)^(1/6));
mu(4)=0.000423*(M(4)^0.5)*(Pc(4)^(2/3))*fkTe(Tev/ek(4))/(Tc(4)^(1/6));
69 mu(5)=0.000423*(M(5)^0.5)*(Pc(5)^(2/3))*fkTe(Tev/ek(5))/(Tc(5)^(1/6));
mu(6)=0.000423*(M(6)^0.5)*(Pc(6)^(2/3))*fkTe(Tev/ek(6))/(Tc(6)^(1/6));
71
%Construcci n de componentes a sumar para obtener Viscosidad de Mezcla.
73 musumar=zeros(6,1);
for i=1:1:6;
75     if(X(i)!=0)%Seguridad para no dividir por 0 en musumar(i). Por
        simplificaciones, si X(i)=0, entonces este t rmino es 0. Eso se tiene
        por defecto en la definici n del vector.
        sumaxfi=0;
77     for j=1:1:6;
        if(i!=j)%sumar s lo si son distintos.
79         fii j=((1+((mu(i)/mu(j))^0.5)*((M(j)/M(i))^0.25))^2)/((4/(2^0.5))*((1+M(i)
            )/M(j))^0.5));
            sumaxfi=sumaxfi+X(j)*fii j;
81     endif
    endfor
83     musumar(i)=mu(i)/(1+(1/X(i))*(sumaxfi));
    endif
85 endfor
viscosity=0.001*sum(musumar); %[Pa*s]
87 endfunction

```

./SreModel/muv01.m

G.5. fkTe.m

```
1 ## usage: Este archivo incluye la estimación de la viscosidad dinámica, en
    función de la temperatura y la composición (fracciones MOLARES), usando
    las ecuaciones de Bromley y Wilke (1951)
2 ## y de Licht y Stechert (1944).
3 ## Ver tratamiento en cuaderno en la fecha 09-12-2008.
4 ## Example:
5 ## ...
6
7 ## Author: Felipe Díaz Alvarado <fdiaz.ing@gmail.com>
8 ## Keywords: reactor tubular catalítico
9 ## Maintainer: Felipe Díaz Alvarado
10
11 function val=fkTe(kTe);
12 if(kTe<5.0)
13     val=0.6220*(kTe^0.8828);
14 elseif(kTe>=5.0 && kTe<10.0)
15     val=0.8306*(kTe^0.6682);
16 elseif(kTe>=10.0 && kTe<40.0)
17     val=0.8780*(kTe^0.6450);
18 else %kTe entre 40.0 y 400.0.
19     val=0.8788*(kTe^0.6450);
20 endif
21 endfunction
```

./SreModel/fkTe.m

G.6. rsitesre.m

```
1 function veloc=rsitesre(X,P,T);
2 global yA0 se oe a b o c d epsilon KA KB KC n1;
3 %Reemplazando la ecuación para Pi (X), se tiene (ver Tesis, ecc. 4.24,
    aprox.):
4 %Pi=yA0*(Oj+gammai*X)*P/(1+epsilon*X)
5 Oetoh=1;%Fi0 / FA0;
6 Oh2o=se;
7 Oco2=0;
8 Oh2=0;
9 gammaetoh=-a;
10 gammah2o=-b;
11 gammaco2=c;
12 gammah2=d;
13
14 %presiones parciales:
15 Petoh=yA0*(Oetoh+gammaetoh*X)*P/(1+epsilon*X);
16 Ph2o=yA0*(Oh2o+gammah2o*X)*P/(1+epsilon*X);
17 Pco2=yA0*(Oco2+gammaco2*X)*P/(1+epsilon*X);
18 Ph2=yA0*(Oh2+gammah2*X)*P/(1+epsilon*X);
19
20 %Den. Ver cuaderno el 22 de junio de 2012.
21 Den=KB*Ph2+(Petoh / Ph2o)^0.5;
```

```

23 %velocidad:
    veloc=(1/Den)*(KA*(Ph2o*(Petoh^n1))-KC*Pco2*(Petoh/Ph2o)^0.5);
25 end

```

./SreModel/rsitesre.m

G.7. mainsre.m

```

1 clear all;
2 close all;
3 clc;
4 global kgCAT FA0 KA KB KC n1 F;
5 %parametros cineticos: (copiar desde la salida en consola de parammainsre.m,
6   al ser obtenidos los parametros definitivos)
7 pin=[1.6615e-8;
8     6.4866e-7;
9     1.0647e-7;
10    1.0256];
11 %En el modelo:
12 KA=abs(pin(1));%Para no poner l mites en la b squeda de afuera , con leasqr
13   , dejar que use negativos , pero ser irrelevante , por el uso de estos
14   abs() .
15 KB=abs(pin(2));
16 KC=abs(pin(3));
17 n1=abs(pin(4));
18
19 wF=10;% proporcion entre masa de catalizador y flujo molar de entrada (kg*s
20   / mol) *
21 kgCAT=1e-5;%masa de catalizador [kg]
22 F=kgCAT/wF;%Flujo molar total [mol/s]
23 FA0=F/(1+9/1.6+100/1.6);% verificar*
24
25 %CB, para el primer z, evaluaremos x(1) y x(2).
26 xi1=0;%La conversi n.
27 xi2=2e5;%La presi n.[Pa]
28 lsode$_options("integration method","stiff");%borrar pesos y slash para que
29   funcione.
30 z=( linspace(0,2.5e-2,20))';%en [m].
31 x=lsode("dxdzsre",[xi1;xi2],z);
32
33 x
34 figure(1);
35 plot(z,x(:,1));%Graficar conversi n.
36 title('X');
37 figure(2);
38 plot(z,x(:,2));%Graficar Presi n.
39 title('P');

```

./SreModel/mainsre.m

Anexo H

Publicaciones

Se presentan, en este anexo, las publicaciones generadas en el contexto de esta Tesis.



Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation

F. Díaz Alvarado, F. Gracia*

Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Tupper 2069, 2do Piso, Laboratorio de Catálisis y Energía Combustible, 8370451 Santiago, Chile

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2010

Received in revised form 18 August 2010

Accepted 10 September 2010

Keywords:

Hydrogen

Steam reforming

Ethanol

Thermodynamics

Carbon deposits

ABSTRACT

The importance of H₂ production as an energy carrier in the future has driven the attention to reforming systems, such as steam reforming, partial oxidation or oxidative steam reforming of ethanol, considering thermodynamic and kinetic aspects.

Thermodynamics predicts the equilibrium composition of reactants and products at different temperatures. Previous works represent carbon deposition only as graphite formation, because graphite is present in thermodynamic databases and its properties are known. This work aims to describing equilibrium composition for Reforming systems, including carbon deposits represented as graphite, nanotubes and amorphous carbon.

The obtained results show formation of carbon species below a steam/ethanol ratio equal to 4.0. This region is divided by the dominance of graphite, below 400 °C; and nanotubes, above 400 °C.

Our results indicate that the disappearance of carbon deposits as oxygen/ethanol ratio increases is mainly due to nanotubes removal from equilibrium composition, rather than graphitic species disappearance.

No amorphous carbon was obtained in equilibrium calculations thus, considering the experimental data found in the literature, formation in real systems should be described differently from pure C species.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The technology of fuel cells and the use of H₂ are proposed as one of the most promising environmental solution in relation to reducing the emission levels in a growing automotive and industrial park, in addition to being more energy efficient than diesel or internal combustion engines [1].

While oil, natural gas and liquefied gas are the main current sources of hydrogen, ethanol has attracted some attention in recent years [2–5]. Ethanol is a renewable resource, easy to store and manipulate, and can be transported safely due to its low toxicity and volatility compared with methanol, the first alcohol used to generate H₂. Moreover, the chemical storage in liquid is considered a good option for hydrogen transport [6].

H₂-production from bioethanol is attractive given the fact that bioethanol is the world most available biofuel, which therefore would allow a renewable production of hydrogen: ethanol can be

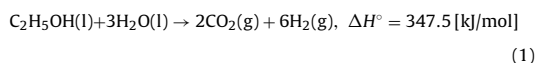
produced from biomass (such as energy crops and forestry, agricultural or municipal waste), receiving also the name of *bioethanol*. The CO₂ produced during the generation of bioethanol based H₂ is partially reabsorbed from the atmosphere in the growth of biomass, completing a carbon balance near to closed, depending on the considered biomass and its processing [7]. Based on life cycle assessment, the current bioethanol technologies, especially from corn and sugar cane, have been proposed to produce greenhouse gases emissions of the same order of magnitude than those from gasoline technologies [7–9]. However, carbon emissions for bioethanol are lower than gasoline emissions, and bioethanol production also requires less petroleum. Bioethanol generation from cellulose or waste would decrease both parameters [7].

The main reasons for obtaining H₂ from bioethanol, instead of using bioethanol as fuel directly, lie essentially on dealing with the dilution of ethanol during direct utilization [10] (13 mol H₂O/mol C₂H₅OH, approx.) [11]. Furthermore, the bioethanol production may generate other compounds difficult to separate, not desirable in a combustion process. All this implies that it is not advisable to use bioethanol directly in internal combustion engines [10].

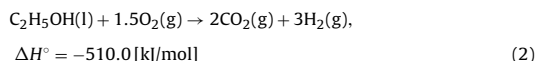
* Corresponding author. Tel.: +56 2 9784284; fax: +56 2 6991084.
E-mail addresses: fdiaz.ing@gmail.com (F. Díaz Alvarado), fgracia@ing.uchile.cl (F. Gracia).

H₂ from ethanol has three main ways for being produced, all expressed as total conversion equations [12,13]:

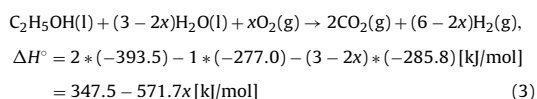
- Steam Reforming (SR):



- Partial Oxidation (POX):

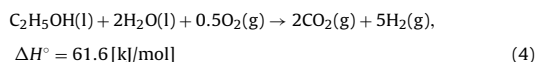


- Oxidative steam reforming (OSR):



where x is the molar O₂/C₂H₅OH ratio, abbreviated as O/E ratio. H₂O/C₂H₅OH ratio is abbreviated as S/E ratio (steam to ethanol).

A particular case of reaction (3), commonly used, is [14]:



However, in the OSR system, endothermic or exothermic conditions could be tuned by adjusting the O/E ratio in Eq. (3). Thus, attending global thermodynamic, the system is energetically neutral if:

$$x = 0.61 \Rightarrow \Delta H^\circ = 0 \text{ [kJ/mol]} \quad (5)$$

The operation at this point is called autothermal reforming (ATR) [15].

On the reaction mechanism, it is proposed that ethanol is initially converted to ethylene (C₂H₄) or acetaldehyde (CH₃CHO), the first of which is identified as the main precursor for coke formation on the catalyst surface [10,16]. Several papers have been published on hydrogen production from ethanol [10,12,14,17–27], studying mainly metal catalysts. Good yields have been obtained, but the problem of catalyst deactivation due to carbon deposits formation remains open [20,28,16].

In relation to the equilibrium output composition, a thermodynamic analysis by Gibbs free energy minimization has been considered [29–33]. Previous contributions are concentrated in the thermodynamic of gaseous species, and those who consider solid deposits formation, represent carbon deposition as graphite formation.

Nanotubes have been photographed in the carbonaceous deposits of catalytic reforming [20,27,34]. The structure of carbon deposits formed in a catalytic process vary with reaction properties, catalyst type and reaction conditions. According to these specifications, in a reaction system, various types of car-

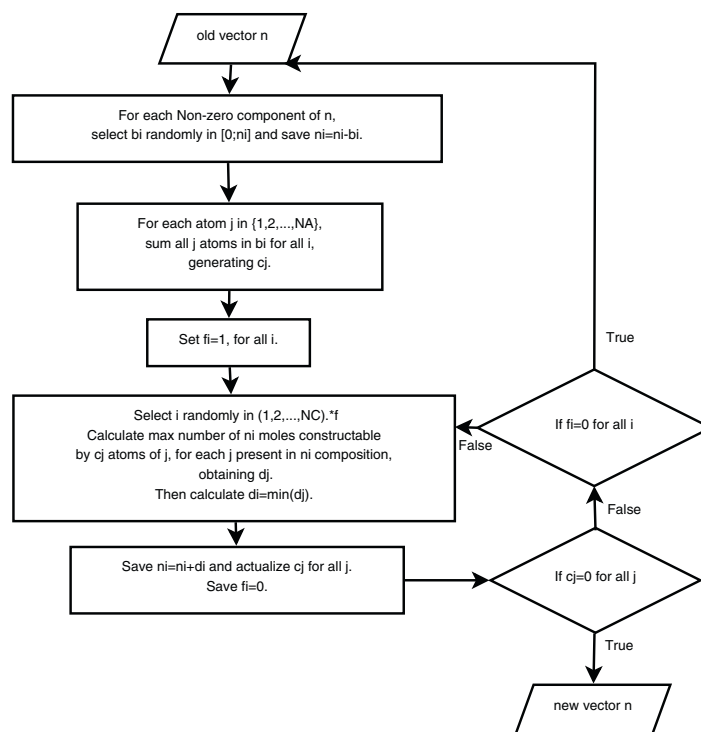


Fig. 1. Flow diagram for composition vector calculation routine. Operator (*) is a 'component by component' vector multiplication (generates a new vector). [] values $\in \mathbb{R}$, instead {} values $\in \mathbb{N}$.

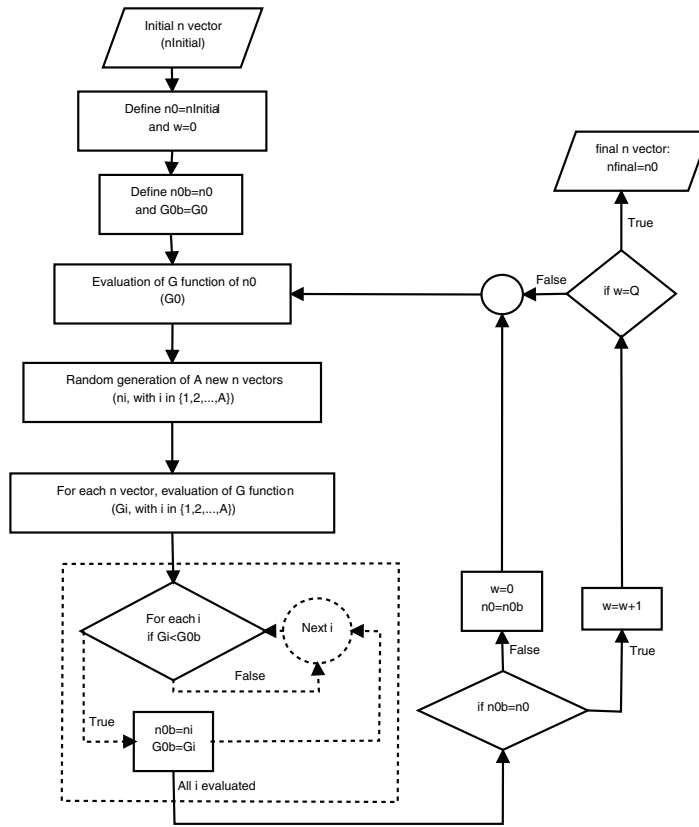


Fig. 2. Flow diagram for G function minimization routine. *A* (ants) is the number of random searches around vector *n*₀, set as 50; and *Q* is the maximum number of times the routine can cycle without establishing a new optimal value, set as 20. These values were set to ensure convergence.

bonaceous deposits should be formed, differing in morphology and reactivity [35,36]. An analysis conducted on a Ni catalyst showed 5 different types of carbon deposits, summarized in Table 1 [37]. This suggests that the use of graphite thermodynamic properties for carbonaceous deposits representation is incomplete. Thus this work aims to describe equilibrium composition for reforming systems, including carbon deposits properties besides graphite, improving the thermodynamic description of the carbonaceous species formation taking place at during ethanol reforming.

Table 1
Forms and reactivities of carbon species formed by decomposition of CO on nickel [37]. With permission of Elsevier [35].

Structure	Designation	Temperature of formation (°C)
Absorbed carbon atoms (dispersed, surface carbide)	C _α	200–400
Polymeric films and filaments (amorphous)	C _β	250–500
Vermicular filaments, fibers, and/or whiskers	C _γ	300–1000
Nickel carbide (bulk)	C _ν	150–250
Graphitic platelets and films (crystalline)	C _c	500–550

2. Methodology

For predicting the equilibrium composition by Gibbs free energy minimization, the expression given by Eq. (6) has to be minimized [38], for a solid–gas system, under the assumption of ideal gases and excluding solids from the calculation of gas molar fraction.

$$G = \sum_{i=1}^{NC^g} n_i^g \left(\mu_i^{g,0} + RT \ln \left(\frac{n_i^g}{n_{\text{gases}}} \gamma_i P \right) \right) + \sum_{i=1}^{NC^s} n_i^s \mu_i^{s,0} \quad (6)$$

In Eq. (6), *NC^g* and *NC^s* are the number of components in gas and solid phase, respectively; *n_i^g*, the number of moles of component *i* in gas phase; *n_i^s*, the number of moles of component *i* in solid phase; *R*, the gas constant in [J/mol K]; *T*, the temperature in [K]; *n_{gases}*, the total number of moles in gas phase; *P*, adimensional pressure (*P_{eval}*/*P_{std}*); *γ_i* is the activity coefficient of component *i*; and *μ_i⁰* = *μ_i⁰*(*T*) is the chemical potential of species *i* at standard pressure, focusing on enthalpy information [39]. The chemical potential can be calculated from Eqs. (7)–(9) where *G_i* is the partial molar Gibbs free energy; *H_i*, the partial molar enthalpy; and *c_{p,i}*, the heat capacity at constant pressure of component *i* [30,33,40].

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = c_{p,i} \quad (7)$$

Table 2
Considered set of reactants and feasible products for ethanol reforming.

Gases		
Ethanol	Ethane	Diethyl ether
Oxygen	Ethylene	Ethylene glycol
Water	Acetylene	n-Propanol
Carbon dioxide	Acetaldehyde	iso-Propanol
Hydrogen	Acetic acid	n-Butanol
Carbon monoxide	Acetone	iso-Propyl-methyl-ether
Methane	Ethyl acetate	
Solids		
Graphite, C_c	Amorphous carbon deposits, C_b	Multi-wall carbon nanotubes (MWCNT), C_v

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_i}{RT} \right)_p = -\frac{H_i}{RT^2} \quad (8)$$

$$G_i = \mu_i \quad (9)$$

The considered component set are detailed in Table 2.

Eqs. (7)–(9) are solved directly for gases at standard pressure, obtaining:

$$\begin{aligned} \mu_i^0(T) [\text{J/mol}] = & \left(\frac{T}{T_0} \right) \Delta G_{f_i}^0 + \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \Delta H_{f_i}^0 \\ & - C1_i \left(T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - T + T_0 \right) - \frac{C2_i}{2} (T^2 - 2T_0T + T_0^2) \\ & - \frac{C3_i}{6} (T^3 - 3T_0^2T + 2T_0^3) - \frac{C4_i}{12} (T^4 - 4T_0^3T + 3T_0^4) \\ & - \frac{C5_i}{20} (T^5 - 5T_0^4T + 4T_0^5) \end{aligned} \quad (10)$$

$\Delta G_{f_i}^0$, $\Delta H_{f_i}^0$ and $C1_i$ to $C5_i$ (constants for polynomial expression of c_{p_i}) were taken from international databases [41,42].

For graphite, Eqs. (7)–(9) were solved by numerical integration, taking $c_{p_{\text{graphite}}}$ from Eq. (11) [42].

$$c_{p_{\text{graphite}}} = 4.184 \left(2.673 + 0.002617T - \frac{116,900}{T^2} \right) [\text{J/mol K}] \quad (11)$$

Since the data for MWCNT is not found in available databases, the chemical potential for this carbon species was calculated from

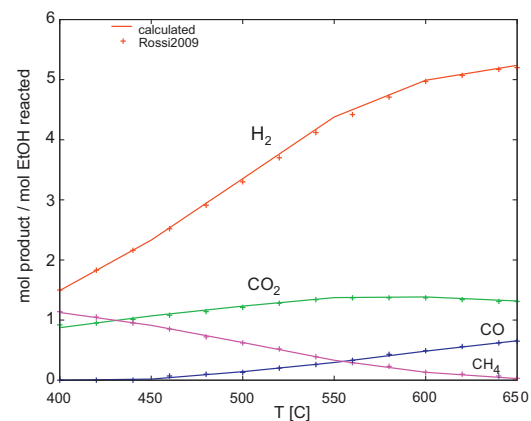


Fig. 3. Comparison of calculated equilibrium composition for SR of ethanol with Rossi et al. results [33].

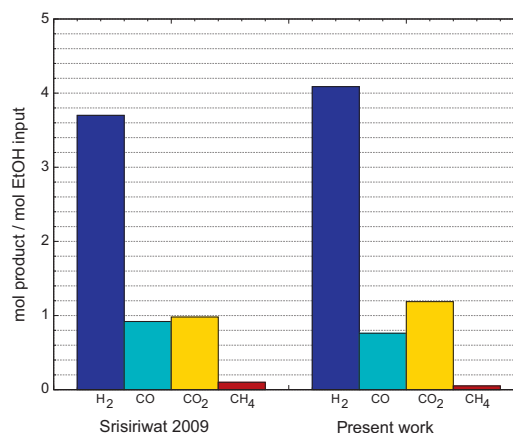


Fig. 4. Comparison between experimental data of Srisirawat et al. [49] for OSR of ethanol on 15%_{wr}Ni/8%_{wr}CeO₂/Al₂O₃ catalyst and Gibbs free energy minimization routine for prediction of equilibrium composition exposed in Fig. 2. Reaction conditions were set as follow: S/E = 3, O/E = 0.26 and 700 °C.

Eq. (9), computing G_{MWCNT} as a function of G_{graphite} with the thermodynamic data for the reaction $C_{\text{graphite}} \rightarrow C_{\text{MWCNT}}$ [43]:

$$\begin{aligned} G_{\text{MWCNT}} [\text{J/mol}] = & G_{\text{graphite}} + \Delta G_{\text{graphite} \rightarrow \text{MWCNT}}^0 \\ = & G_{\text{graphite}} + 8250 - 11.72T \end{aligned} \quad (12)$$

For amorphous carbon deposits, $G_{\text{Amorphous carbon}}$ was computed by polynomial adjustment to thermodynamic data of pure carbon amorphous species [44,45]:

$$\begin{aligned} G_{\text{Amorphous carbon}} [\text{J/mol}] = & -5.8239E - 12T^4 + 1.9769E - 8T^3 \\ & -2.7622E - 5T^2 + 9.8415E - 3T \\ & + 1.4895E + 1 \\ R^2 = & 9.9944E - 1 \end{aligned} \quad (13)$$

Eq. (6) was solved by an Ant algorithm [46,47] over a discrete type space. All composition vectors n (with 24 components max.)

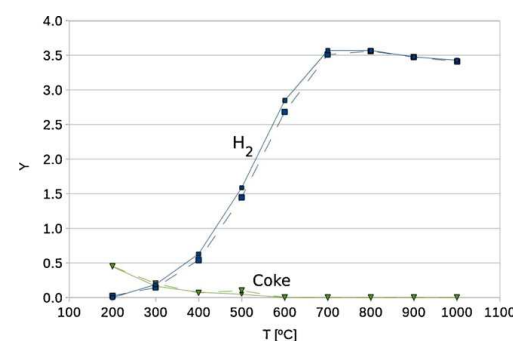


Fig. 5. Calculated yields for H₂ and carbon deposits supposed as graphite. MWCNT and amorphous carbon were removed from component set specified in Table 2 for replication of previous work [30]. O/E = 0.5, S/E = 2.0. (—) Rabenstein et al. data. (---) Data obtained with own algorithm.

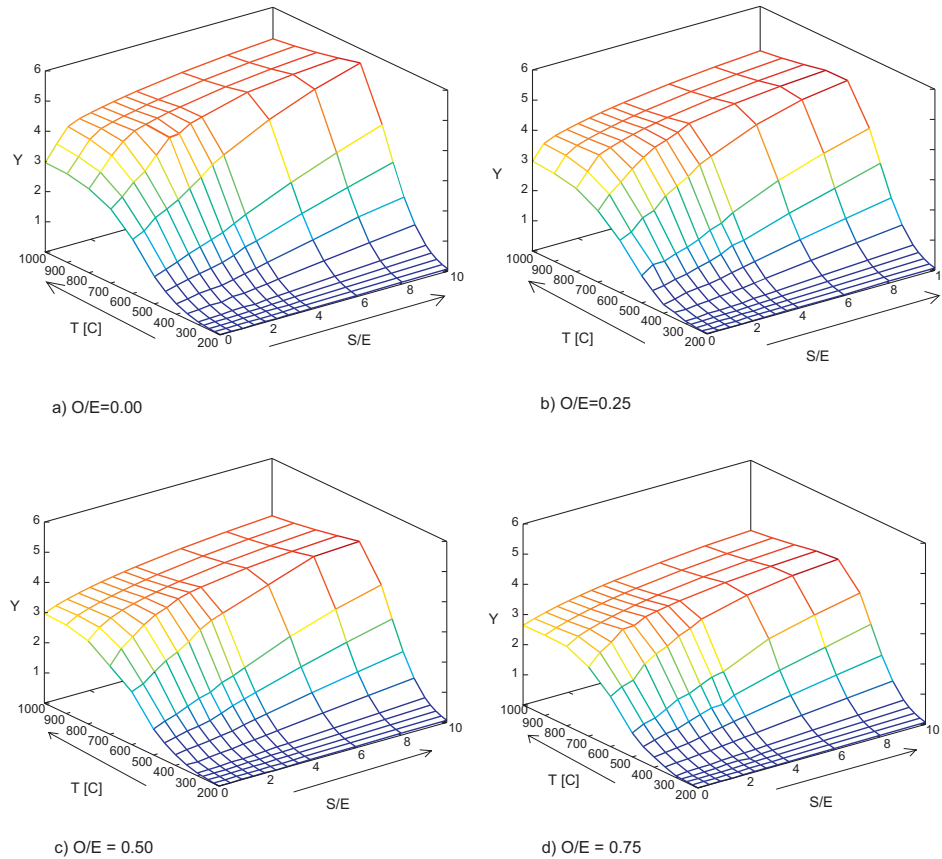


Fig. 6. Calculated yields for H₂ with different O/E ratio. All components in Table 2 were considered.

have constrains for their components, attending:

$$\text{Atom conservation : } \sum_i a_{ij} n_i = \sum_i a_{ij} n_i^{\text{initial}}, \forall j \in \{1, 2, \dots, NA\} \quad (14)$$

$$\text{Non - negative molarity : } n_i \geq 0; \forall i \in \{1, 2, 3, \dots, NC\} \quad (15)$$

n_i^{initial} is the initial composition vector; NA, the number of atoms in total composition; and a_{ij} , the number of j atoms in molecule i . The constrains exhibited in Eqs. (14) and (15) were incorporated on dimensional space by the construction method for composition vectors n . A simplified flow diagram of this construction routine is shown in Fig. 1.

As mentioned before, the search of the minimum of the G function (see Eq. (6)) was programmed emulating an Ant algorithm [46,47]. A flow diagram for minimization of function G is shown in Fig. 2.

All routines were implemented in GNU Octave numerical language [48]. Gibbs free energy minimization routine exhibited in Fig. 2 was used for predicting equilibrium composition of reforming systems.

3. Evaluation of the algorithm

The Gibbs free energy minimization routine allowed to estimate equilibrium composition of various systems. Fig. 3 shows a comparison of our results, considering partial set of components including ethanol, water, carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, methane, ethane, ethylene, acetaldehyde and acetone, with those from the work of Rossi et al. [33]. The results obtained by our methodology are in good agreement with the theoretical data obtained by these authors, within the following proportional errors: 0.8% for H₂ yield; 1.2% for CO₂ yield; 2.2% for CO yield; and 5.3% for CH₄ yield. This confirms the algorithm used in this work was properly developed.

Experimental validation of a thermodynamic model is not always possible since the experimental data reported in literature is not necessarily at equilibrium conditions. Nonetheless it is still quite useful to compare experimental results with thermodynamics data to observe the trends and confirm how far apart is the system from equilibrium conditions. Fig. 4 shows a comparison between experimental work on OSR [49] and current thermodynamic calculations, revealing a close agreement and therefore indicating the proximity of Srisiriwat et al. experimental system to thermodynamic equilibrium.

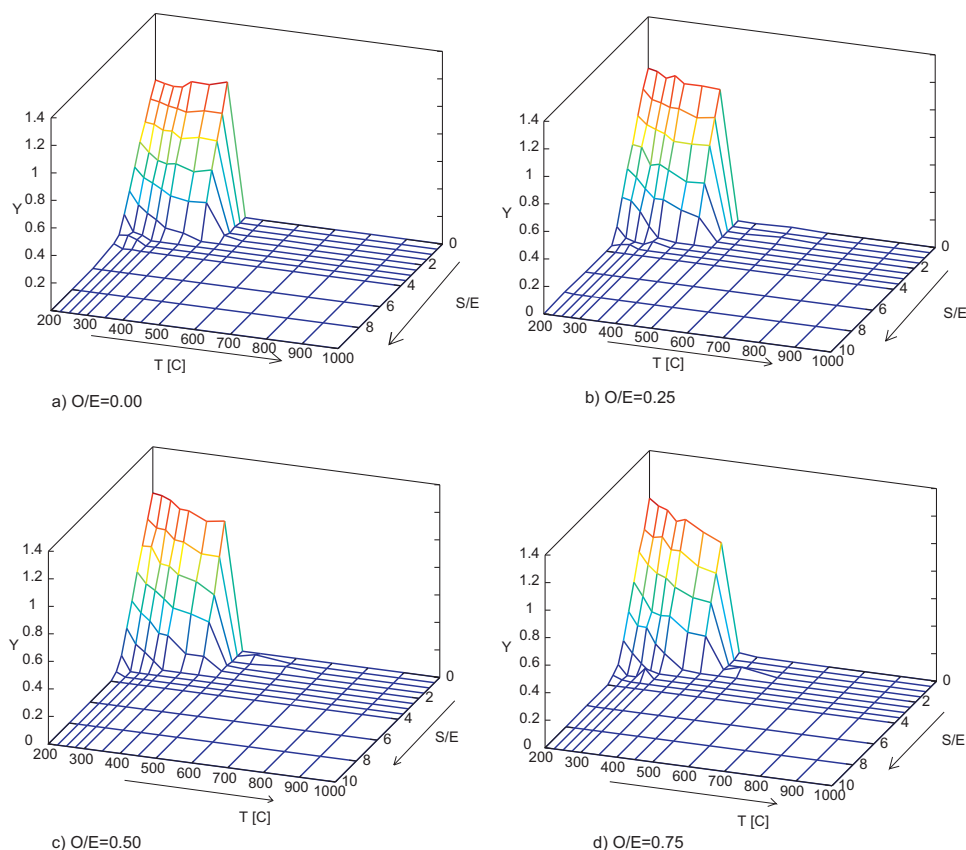


Fig. 7. Calculated yields for graphite with different O/E ratio. All components in Table 2 were considered.

As mentioned above, previous efforts related to the estimation of equilibrium output composition based on a thermodynamic analysis by Gibbs free energy minimization are concentrated in the gaseous species, and those who consider solid deposits formation, represent carbonaceous deposits simply as graphite [29–33]. Applying our routine to the component set specified in Table 2, but removing MWCNT and amorphous carbon, the calculation yields similar results as those of a previous work [30] (5). The results obtained by our routine are in good agreement with the theoretical data obtained by Rabenstein et al., within the following proportional errors: 1.7% for H_2 yield and 2.6% for coke yield.

The product yield (Y) is calculated as $\text{mol}_{\text{product}}/\text{mol}_{\text{EtOH}_{\text{input}}}$. These results indicate important formation of carbon deposits for low S/E ratios (below S/E = 3) at temperatures between 200 °C and 700 °C. This region corresponds also to the area of lowest hydrogen yield (Fig. 5).

4. Results and discussion

To extend these results the present study considered all components described in Table 2 and different O/E ratios. In such a way it is possible to analyze the formation of different carbonaceous species under OSR conditions. These results are shown in Figs. 6–8.

No major changes are observed for the gaseous species at equilibrium after considering different types of carbon deposits. This result is shown for O/E = 0, 0.5 and S/E = 2, 4 in Fig. 9. Hydrogen yield slightly declines as O/E ratio increases, as shown in Fig. 6, due to the increase in the production of CO and H_2O under oxygen enriched conditions. Higher H_2 production is achieved at high temperatures (above 700 °C), high S/E ratio (>4) and low O/E ratio, as it has been showed for SR system versus POX or OSR systems [30].

The results shown in Figs. 7 and 8 confirm that the formation of carbonaceous species is favored at S/E ratios below 4.0 for all temperatures and O/E ratios. Nonetheless, our results indicate that the carbon species formed strongly depends on the temperature, showing a drastic change on the predominant carbon-containing species present at equilibrium.

Comparing equilibrium results for different carbon species, in Figs. 7 and 8, is possible to note that below 400 °C there is mainly formation of graphite carbon, and for higher temperatures and below a S/E ratio of 3, the graphite carbon species completely disappears to give rise to MWCNT structures that remains present even at temperatures as high as 1000 °C for S/E and O/E equal to 0. This behavior, strongly related to temperature changes, is consistent with reports indicating that higher temperature promotes carbon nanotubes formation [37].

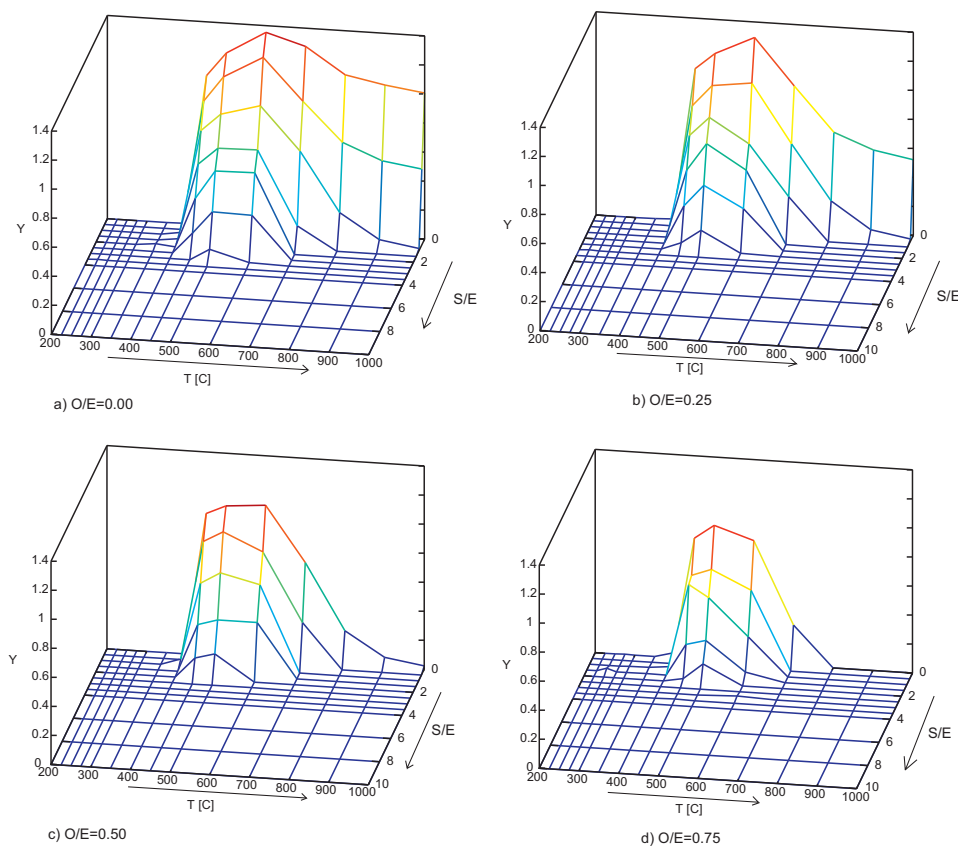


Fig. 8. Calculated yields for MWCNT with different O/E ratio. All components in Table 2 were considered.

The change of the predominant carbonaceous species is also clear in Fig. 10. This figure compares the total amount of carbon deposits when only the graphite species is considered (solid line) and the case when amorphous carbon, graphite, and MWCNT species are considered (broken line). It is clear that the total carbon amount is higher when a multiple representation is used, mainly due to the inclusion of MWCNT in the component set. Again, MWCNT formation is higher than graphite species at temperatures above 400 °C, that coincides with the temperature range where the larger differences in the amount of carbon species is observed. As the O/E ratio grows, less MWCNT is formed, but the difference in the total amount of carbon formed still remains.

Another important observation is that the disappearance of MWCNT species is faster at higher temperatures, especially above 700 °C, which agrees with real systems observations, where O₂ presence promotes combustion of coke [34]. In contrast, this behavior is not observed in graphite equilibrium calculations (Fig. 7).

It must be noted that the disappearance of the carbon-containing species with O/E ratio increment have been reported in previous equilibrium calculations [30], but considering all solid carbonaceous species as graphite. Our results indicate that the change

in deposits formation with O/E ratio is mainly due to carbon nanotubes disappearance (Fig. 8) instead of graphite (Fig. 7), which yield remains almost constant even under variations of the O/E ratio to oxygen-rich conditions.

High S/E ratio also prevents carbonaceous species formation, which effect is evidenced in Fig. 10. Equilibrium results indicate that, at S/E ratio of 4 or higher, both graphite and MWCNT formation is inhibited as seen in Figs. 7 and 8.

According to these results, there is no presence of amorphous carbon at equilibrium conditions. However, there are several reports in real systems showing amorphous carbon deposits, whose crystal structure is less orderly than that of graphite or MWCNT [50–52]. The absence of amorphous carbon at equilibrium conditions may indicate a faster formation kinetics for amorphous carbon than for graphite or MWCNT, justifying the existence of amorphous carbon in real experimental systems controlled by kinetic aspect. Another possible explanation is that its formation is not properly described by just considering pure C species. Further work is underway to incorporate additional information on the carbon nanotubes formation, considering different diameters and lengths, as well as to improve the Gibbs free energy calculation for amorphous carbon.

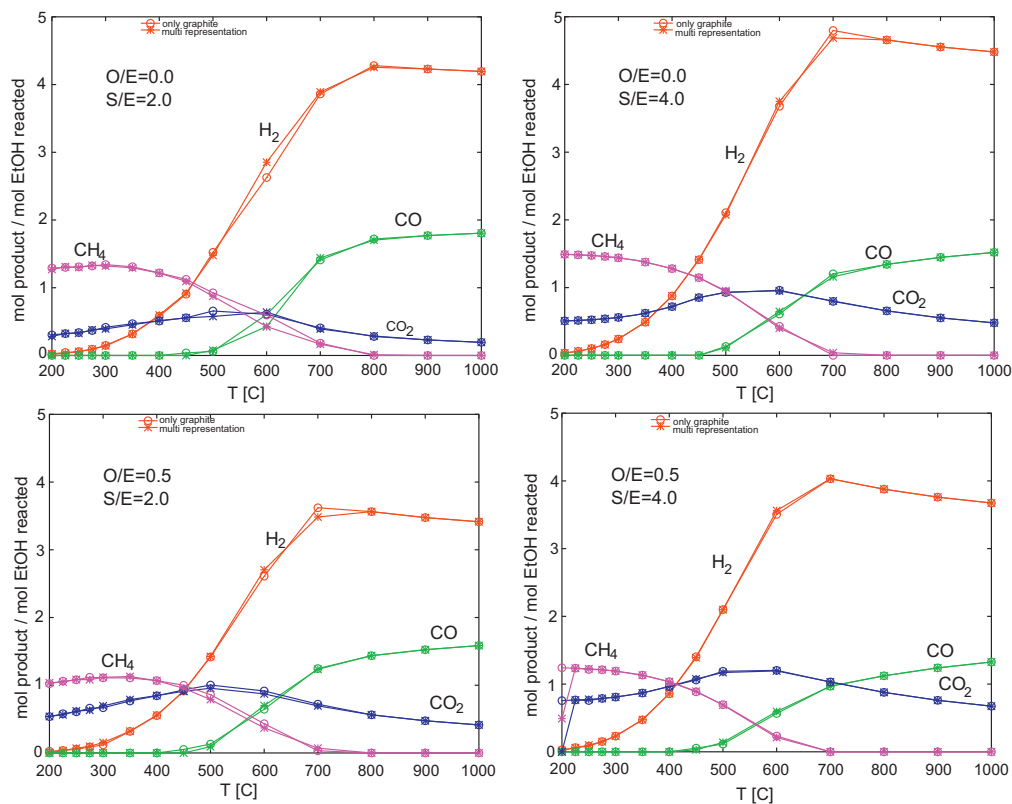


Fig. 9. Gas equilibrium composition for $O/E=0.0, 0.5$ and $S/E=2, 4$ when only graphite (\circ) or graphite, MWCNT and amorphous carbon ($*$) were considered in carbonaceous deposits representation.

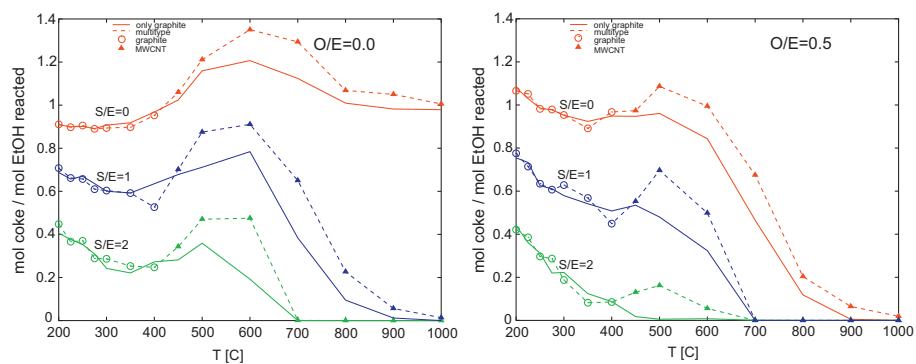


Fig. 10. Total amount of carbon deposits for $O/E=0$ and $O/E=0.5$ when only graphite (solid line) or graphite, MWCNT, and amorphous carbon were considered in carbonaceous deposits representation (broken line). The (\circ) symbols represent graphite deposits; and the (\blacktriangle) symbols, MWCNT deposits, illustrating the main carbon deposits distribution.

5. Conclusions

This work presents the study of thermodynamical equilibrium composition for different reforming systems, including the description of carbon deposits other than graphite carbon. The inclusion of MWCNT and amorphous carbon reveals the existence of well defined regions with clear temperature and S/E ratio limits.

In equilibrium, carbon deposits are formed when S/E ratio is below 4. In this zone, temperature defines which carbon type is formed: below 400 °C the presence of graphite dominates, while above 400 °C prevails MWCNT.

According to our results, the disappearance of carbon deposits as the O/E ratio increases mainly due to the removal of MWCNT species rather than the graphitic species.

No amorphous carbon is obtained in equilibrium, so better thermodynamic representation is being developed to represent its presence in real systems.

Acknowledgments

The funding from Fondecyt project No. 1090232, and CONICYT Doctoral Fellowship (F. Díaz Alvarado) are gratefully acknowledged.

References

- [1] E. Örcü, M. Karakaya, A.K. Avci, Z.I. Önsan, Investigation of ethanol conversion for hydrogen fuel cells using computer simulations, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80 (10) (2005) 1103–1110.
- [2] A. Fatsikostas, D. Kondarides, X. Verykios, Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol, *Catalysis Today* 75 (1–4) (2002) 145–155.
- [3] P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues, Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells, *Chemical Engineering Journal* 117 (1) (2006) 39–49.
- [4] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review, *Energy and Fuels* 19 (5) (2005) 2098–2106.
- [5] Z.I. Önsan, Catalytic processes for clean hydrogen production from hydrocarbons, *Turkish Journal of Chemistry* 31 (2007) 531–550.
- [6] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles, *Catalysis Reviews* 43 (1) (2001) 31–84.
- [7] A.E. Farrell, R.J. Plevin, B.T. Turner, A.D. Jones, M. O'Hare, D.M. Kammen, Ethanol can contribute to energy and environmental goals, *Science* 311 (5760) (2006) 506–508.
- [8] M. Wang, C. Saricks, D. Santini, Effects of fuel ethanol use on fuel-cycle energy and greenhouse gas emissions, Tech. rep., Argonne National Laboratory, USDOE, 2006.
- [9] M. Wu, M. Wang, H. Huo, Fuel-cycle assessment of selected bioethanol production pathways in the united states, Tech. rep., Argonne National Laboratory, USDOE, 2006.
- [10] S. Cavallaro, Ethanol steam reforming on rh/al₂O₃ catalysts, *Energy and Fuels* 14 (6) (2000) 1195–1199.
- [11] M. Ni, D.Y. Leung, M.K. Leung, A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (15) (2007) 3238–3247.
- [12] R. Navarro, M. Álvarez Galván, M.C. Sánchez-Sánchez, F. Rosa, J. Fierro, Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (4) (2005) 229–241.
- [13] NIST, NIST Chemistry WebBook, The National Institute of Standards and Technology, U.S. Secretary of Commerce, 2005.
- [14] S.M. de Lima, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst, *Journal of Catalysis* 257 (2) (2008) 356–368.
- [15] G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming, *Science* 303 (5660) (2004) 993–997.
- [16] H.-S. Roh, A. Platon, Y. Wang, D.L. King, Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with rh/ceO₂ catalysts, *Catalysis Letters* 110 (1/2) (2006) 1–6.
- [17] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo, Bio-ethanol steam reforming on ni/al₂O₃ catalyst, *Chemical Engineering Journal* 98 (1–2) (2004) 61–68.
- [18] J. Sun, X.-P. Qiu, F. Wu, W.-T. Zhu, H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over ni/y₂O₃, ni/la₂O₃ and ni/al₂O₃ catalysts for fuel-cell application, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (4) (2005) 437–445.
- [19] A. Erdöhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán, Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts, *Catalysis Today* 116 (3) (2006) 367–376.
- [20] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, S. Cavallaro, Steam and autothermal reforming of bio-ethanol over mgo and ceO₂ ni supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (15) (2006) 2193–2199.
- [21] P. Vaidya, A. Rodrigues, Kinetics of steam reforming of ethanol over a ru/al₂O₃ catalyst, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (19) (2006) 6614–6618.
- [22] H. Song, L. Zhang, R.B. Watson, D. Braden, U.S. Ozkan, Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts, *Catalysis Today* 129 (3–4) (2007) 346–354.
- [23] J. Liberatori, R. Ribeiro, D. Zanchet, F. Noronha, J. Bueno, Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts, *Applied Catalysis A: General* 327 (2) (2007) 197–204.
- [24] F. Soyalt-Baltacıoğlu, A.E. Aksoylu, Z.I. Önsan, Steam reforming of ethanol over Pt-Ni catalysts, *Catalysis Today* 138 (3–4) (2008) 183–186.
- [25] E.B. Pereira, N. Homs, S. Marti, J. Fierro, P. Ramirez de la Piscina, Oxidative steam-reforming of ethanol over co/sio₂, co-rh/sio₂ and co-ru/sio₂ catalysts: catalytic behavior and deactivation/regeneration processes, *Journal of Catalysis* 257 (1) (2008) 206–214.
- [26] W. Cai, F. Wang, A. Van Veen, H. Provendier, C. Mirodatos, W. Shen, Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over a rh/ceO₂ catalyst, *Catalysis Today* 138 (3–4) (2008) 152–156.
- [27] M. Virginie, M. Araque, A.-C. Roger, J.C. Vargas, A. Kiennemann, Comparative study of h₂ production by ethanol steam reforming on ce2Zr1.5co0.5O₈-[delta] and ce2Zr1.5co0.47rh0.07O₈-[delta]: evidence of the rh role on the deactivation process, *Catalysis Today* 138 (1–2) (2008) 21–27.
- [28] A. Aguayo, A. Gayubo, A. Atutxa, M. Olazar, J. Bilbao, Catalyst deactivation by coke in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons. Kinetic modeling and acidity deterioration of the catalyst, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (17) (2002) 4216–4224.
- [29] S. Liu, K. Zhang, L. Fang, Y. Li, Thermodynamic analysis of hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol, *Energy and Fuels* 22 (2) (2008) 1365–1370.
- [30] G. Rabenstein, V. Hacker, Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: a thermodynamic analysis, *Journal of Power Sources* 185 (2) (2008) 1293–1304.
- [31] W. Wang, Y. Wang, Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol for hydrogen generation, *International Journal of Energy Research* 32 (15) (2008) 1432–1443.
- [32] W. Wang, Y. Wang, Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (19) (2008) 5035–5044.
- [33] C. Rossi, C. Alonso, O. Antunes, R. Guirardello, L. Cardozo-Filho, Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (1) (2009) 323–332.
- [34] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, Performance of rh/al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for mfc, *Applied Catalysis A: General* 249 (1) (2003) 119–128.
- [35] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General* 212 (1–2) (2001) 17–60.
- [36] J.M. Ginsburg, J. Piña, T. El Solh, H.I. de Lasa, Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: Thermodynamic and kinetic models, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (14) (2005) 4846–4854.
- [37] C.H. Bartholomew, Carbon deposition in steam reforming and methanation, *Catalysis Reviews, Science and Engineering* 24 (1982) 67–112.
- [38] J. Castillo, I. Grossmann, Computation of phase and chemical equilibria, *Computers and Chemical Engineering* 5 (1981) 99–108.
- [39] C. Rossi, L. Cardozo-Filho, R. Guirardello, Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming, *Fluid Phase Equilibria* 278 (1–2) (2009) 117–128.
- [40] H.C. VanNess, M.M. Abbott, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., McGraw-Hill Companies, Inc., 1999 (Ch. Thermodynamics, pp. 4.1–4.36).
- [41] ChERIC, Korea Thermophysical Properties Data Bank, Chemical Engineering Research Information Center, 2009.
- [42] P.E. Liley, G.H. Thomson, D.G. Friend, T.E. Daubert, E. Buck, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., McGraw-Hill Companies, Inc., 1999 (Ch. Physical and Chemical Data, pp. 2.1–2.374).
- [43] D. Gozzi, M. Iervolino, A. Latini, The thermodynamics of the transformation of graphite to multiwalled carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* 129 (33) (2007) 10269–10275.
- [44] R.O. Outokumpu, HSC Chemistry 5.1, Outokumpu Research Oy, Finland, 2002.
- [45] M. Karapet'yants, M. Karapet'yants, Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds, Ann Arbor-Humphrey, London, 1970.
- [46] M. Dorigo, G. Di Caro, L.M. Gambardella, Ant algorithms for discrete optimization, *Artificial Life* 5 (2) (1999) 137–172.
- [47] R. Mullen, D. Monekoso, S. Barman, P. Remagnino, A review of ant algorithms, *Expert Systems with Applications* 36 (6) (2009) 9608–9617.
- [48] J.W. Eaton, Gnu octave, version 3.2.0, University of Wisconsin, Department of Chemical Engineering, 2009.
- [49] N. Srisriwat, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, Oxidative steam reforming of ethanol over ni/al₂O₃ catalysts promoted by ceO₂, zro₂ and ceO₂-zro₂, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (5) (2009) 2224–2234.
- [50] H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Y. Qin, Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over co/ceO₂ catalyst, *Chemical Engineering Journal* 145 (1) (2008) 25–31.
- [51] H. Song, U.S. Ozkan, Ethanol steam reforming over co-based catalysts: role of oxygen mobility, *Journal of Catalysis* 261 (1) (2009) 66–74.
- [52] S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 38 (6) (2007) 728–736.

Yi-Jiang Wu¹
Felipe Díaz Alvarado²
João C. Santos¹
Francisco Gracia²
Adelino F. Cunha¹
Alírio E. Rodrigues¹

Research Article

Sorption-Enhanced Steam Reforming of Ethanol: Thermodynamic Comparison of CO₂ Sorbents

¹ University of Porto, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Associated Laboratory LSRE/LCM, Laboratory of Separation and Reaction Engineering, Porto, Portugal.

² Universidad de Chile, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Laboratorio de Catálisis, Santiago, Chile.

A thermodynamic analysis is performed with a Gibbs free energy minimization method to compare the conventional steam reforming of ethanol (SRE) process and sorption-enhanced SRE (SE-SRE) with three different sorbents, namely, CaO, Li₂ZrO₃, and hydrotalcite-like compounds (HTlc). As a result, the use of a CO₂ adsorbent can enhance the hydrogen yield and provide a lower CO content in the product gas at the same time. The best performance of SE-SRE is found to be at 500 °C with an HTlc sorbent. Nearly 6 moles hydrogen per mole ethanol can be produced, when the CO content in the vent stream is less than 10 ppm, so that the hydrogen produced via SE-SRE with HTlc sorbents can be directly used for fuel cells. Higher pressures do not favor the overall SE-SRE process due to lower yielding of hydrogen, although CO₂ adsorption is enhanced.

Keywords: CO₂ sorbents, Ethanol steam reforming, Sorption-enhanced steam reforming, Thermodynamics

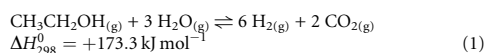
Received: October 19, 2011; *revised:* January 16, 2012; *accepted:* February 16, 2012

DOI: 10.1002/ceat.201100534

1 Introduction

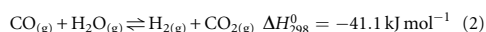
Hydrogen is a clean energy carrier with an excellent performance in fuel cells [1,2]. It is considered to have a bright future [3] because it can be produced from several sources using different methods [4]. However, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have a stringent requirement for impurities in the hydrogen carrier (10 ppm or less of CO) [5], meaning that only selected processes are applicable for the production of hydrogen. Nowadays, the most reliable and extensively used process is steam reforming (SR) of conventional fossil fuels (e.g., natural gas or light hydrocarbons) [6]. However, the use of fossil raw materials has its limitations due to their depletion [7], therefore, the use of ethanol in SR seems to be a promising alternative for hydrogen production [8–10]. Ethanol can be obtained from renewable sources such as sugar cane or lignocellulosic materials [11].

Steam reforming of ethanol (SRE) can be described as follows:



Prof. A. E. Rodrigues (arodrig@fe.up.pt), University of Porto, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Associated Laboratory LSRE/LCM, Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal.

SRE is an endothermic reaction, meaning that higher temperatures favor the yield of hydrogen. Unfortunately, the equilibrium conditions of the water-gas shift (WGS) reaction (see Eq. (2)) inhibit the production of high-purity hydrogen (absence of CO). The produced hydrogen must, therefore, be purified in cost-expensive units before it can be applied in fuel cells.



Many thermodynamic analyses on SRE are available; a survey of these publications can be found in Tab. 1. The thermodynamic analyses on SRE reports the use of three main methodologies: Gibbs free energy minimization (GFEM) [12–19], equilibrium constants method (EQM) [20–24], and response reactions (RRs) [25].

Earlier studies demonstrated that with higher temperatures both the ethanol and water conversions as well as the hydrogen yield increase, while the CH₄ concentration decreases at equilibrium [12,13]. For a good hydrogen yield, SRE requires higher temperatures and higher water/ethanol ratios ($R_{S/E}$) than in methanol steam reforming [12]. Furthermore, the use of excess water in the feed can reduce undesired products such as CO, carbon deposits, and CH₄ [13]. In addition, the effect of inert components was also considered [14], and it was found that the equilibrium can be shifted to the product side by increasing the amount of inert gas vs. ethanol ($R_{\text{inert}/\text{EtOH}}$), minimizing the CH₄ yield. Finally, thermodynamic calcula-

Table 1. Survey of thermodynamic studies on SRE and SE-SRE.

Methodology	Condition					Research highlights	Ref.
	T [°C]	p [kPa]	$R_{S/E}$ [mol mol ⁻¹]	Sorbent	$R_{Inert/EtOH}$ [mol mol ⁻¹]		
GFEM	127–527	101–912	0–10	n.a.	n.a.	4.41 mole/mole _{EtOH} of H ₂ can be produced at 527 °C and atmospheric pressure with $R_{S/E} = 10$ in the feed.	[12]
EQM	600–700	101	2	n.a.	n.a.	Molten carbonate fuel cell using ethanol as fuel has comparable efficiency with that using methane as fuel.	[20]
GFEM	527–927	101–507	0–80	n.a.	n.a.	5.72 mole/mole _{EtOH} of H ₂ can be produced at 627 °C and atmospheric pressure with $R_{S/E} = 20$ in the feed.	[13]
RR	127–727	101	0–10	n.a.	n.a.	Desired reaction is predominant at 527–627 °C, by-products can be minimized when a high $R_{S/E}$ in the feed is used.	[25]
EQM	527–1027	101–507	3–10	n.a.	n.a.	With the help of a WGS reactor, nearly 6 mole/mole _{EtOH} of H ₂ can be obtained at $T > 727$ °C, $R_{S/E} > 6$ and atmospheric pressure.	[22]
EQM	127–927	101	0–10	n.a.	n.a.	$R_{S/E} > 3$ is required to avoid coke formation when moderate temperatures are used.	[21]
EQM	27–827	101–709	0–20	n.a.	n.a.	Close to 6 mole/mole _{EtOH} of H ₂ can be obtained in the temperature range of 600–700 °C at 101 kPa. The differences among $R_{S/E}$ are not considered.	[23]
GFEM	150–1000	101	0–10	n.a.	n.a.	Optimal conditions were found to be in the temperature range of 550–650 °C with $R_{S/E} > 4$ in the feed.	[17]
GFEM	127–1727	101–60800	0–20	n.a.	0–100	Optimal conditions: 627–927 °C, $R_{S/E}$ in the range of 3–6 and 101 kPa. The inert gas does not appreciably affect the CO yield.	[14]
GFEM	427–827	100	1–10	n.a.	n.a.	The maximum H ₂ yield occurs at 627 °C with $R_{S/E} = 10$ in the feed.	[18]
EQM	300–700	101	3–9	n.a.	0–70	H ₂ yield was enhanced by inert gas at low and moderate temperatures (< 700 °C), while at high temperatures it does not influence the composition of products.	[24]
GFEM	127–927	101	0–10	n.a.	n.a.	It is possible to perform SRE without carbon formation at > 277 °C with $R_{S/E} = 3$ in the feed.	[15]
GFEM	200–1000	101	0–10	n.a.	n.a.	Carbon formation only for $R_{S/E} < 4$. In this region, graphite is formed below 400 °C while CNT above 400 °C.	[16]
GFEM	500–900	101	1.6–5.2	n.a.	n.a.	The optimal conditions to obtain the highest energy efficiency without carbon formation were found to be at 650 °C with $R_{S/E} = 2.6$ in the feed.	[19]
SE-SRE							
GFEM	500–900	101–25300	2–10	CaO	n.a.	Best operating conditions for SRE with CaO as CO ₂ sorbent: 700 °C, $R_{S/E} = 4$, $p = 100$ kPa.	[36]
GFEM	500–900	101–25300	3–8	CaO	n.a.	Compared with the conventional process, using sorbents increases the H ₂ yield by about 19 % and reduces the CO ₂ content of product gas by 50.2 % at 700 °C, $p = 101$ kPa, and $R_{S/E} = 4$.	[56]
GFEM/EQM	500	5	3	K ₂ O–HTlc	n.a.	When the CO ₂ removal ratio exceeds 40 %, the hydrogen purity can achieve 9.2 % at $T = 500$ °C and $R_{S/E} = 3$.	[41]
GFEM	300–600	100–1000	1–5	K ₂ O–HTlc	n.a.	With CO ₂ adsorption the formation of graphite can be suppressed, while the hydrogen yield can be enhanced.	[42]
GFEM	227–1177	101–507	1–14	CaO	n.a.	It is possible to obtain highly pure hydrogen (97 mol.-%) with a CO content of ~10 ppm. Optimal conditions: $p = 507$ kPa, $T = 500$ °C, $R_{S/E} = 3$.	[37]

tions for SRE with an extended representation of carbon deposits were done [15, 16]; carbon deposits disappear as $R_{S/E}$ increases, mainly due to the removal of carbon nanotube (CNT) species.

If CO_2 is selectively adsorbed by application of a relatively new technique designated as sorption-enhanced reaction process (SERP) [26, 27], the equilibrium can be shifted to the product side according to Le Chatelier's principle [28]. A complete conversion of ethanol can be approached [29].

According to the sorption temperatures, CO_2 sorbents can be classified into three groups: low- (<200 °C), intermediate- (200–400 °C), and high-temperature (>400 °C) sorbents [30]. Low-temperature CO_2 sorbents include materials based on activated carbons, zeolites, and alumina, also known as physisorbents. These physisorbents are temperature-sensitive and have relatively low CO_2 selectivity due to the weak physical adsorption force [31]. In order to carry out CO_2 adsorption processes at intermediate and high temperatures, chemisorbents must be used [30, 32–34]. Chemisorbents have much higher selectivity towards CO_2 and relatively higher adsorption capacities compared with physisorbents [34]. Hydrotalcite-like compounds (HTlc) are typical intermediate-temperature chemisorbents, which can perform even better when promoted with K_2O [35]. Metal oxide-based adsorbents such as CaO and alkali ceramic-based adsorbents such as Li_2ZrO_3 are widely used as high-temperature chemisorbents [30].

SE-SRE with CaO as the CO_2 sorbent is a typical example [36]; it yields higher amounts of hydrogen, higher thermal efficiency, and also suppresses the formation of graphite. Under optimal conditions, a relatively pure hydrogen stream (97 mol-%) with a CO content of around 10 ppm can be obtained [37]. This hydrogen stream could be used directly in fuel cells. Further purification processes involving WGS, methanation, and preferential oxidation (PROX) would then be obsolete.

In this work, SRE and SE-SRE were studied based on GFEM, with the following objectives: (i) comparison of SRE results obtained with ideal gas state vs. real gas state assumptions; (ii) advantage of using SE-SRE vs. SRE; (iii) comparison of equilibrium composition changes with HTlc, CaO , and Li_2ZrO_3 as sorbent in the SE-SRE; (iv) effect of the HTlc amount used and potassium-promoted HTlc on SE-SRE; (v) comparison of the equilibrium composition with the obtained experimental results.

2 Methodology for Thermodynamic Calculations

Prediction of the equilibrium composition was based on GFEM, which requires the total Gibbs free energy of the system expressed in Eq. (3) to be minimized [38].

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (3)$$

where n_i is the number of moles of component i and N is the number of the species in the system. The following constraint is introduced based on elemental mass balances in this system:

$$\sum_{i=1}^N n_i a_{ji} = b_j, j = 1, 2, \dots, M \quad (4)$$

where a_{ji} is the number of j -type atoms in the species i , b_j is the number of j -type atoms in the feed, and M refers to the types of atoms in all species.

In order to obtain the equilibrium composition at which the total Gibbs free energy is at its minimum value with the constraint (4), the Lagrangian multipliers λ_j were introduced to get a new function F [39]:

$$F = G + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N n_i a_{ji} - b_j \right), j = 1, 2, \dots, M \quad (5)$$

When G is at its minimum value, the deviation of F with respective n_i must be zero:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n'} = \mu_i + \sum_{j=1}^M \lambda_j a_{ji} = 0, i = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

where subscript n' stands for keeping the amount of every component fixed except for the component number i ; μ_i is the chemical potential and is defined by:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n'} \quad (7)$$

For solid species, Eq. (6) can be expressed as:

$$\Delta G_{fi}^0 + \sum_{j=1}^M \lambda_j a_{ji} = 0, i = 1, 2, \dots, N \quad (8)$$

where ΔG_{fi}^0 is the standard Gibbs free energy of formation, which is only a function of temperature. For gaseous species, Eq. (6) can be further expressed as:

$$\Delta G_{fi}^0 + RT \ln p y_i \hat{\phi}_i + \sum_{j=1}^M \lambda_j a_{ji} = 0, i = 1, 2, \dots, N \quad (9)$$

where p is the pressure of the system and y_i is the mole fraction of component i in the gas phase. $\hat{\phi}_i$ is the fugacity coefficient of component i in the gas mixture, which can be obtained from Eq. (10) under the assumption of real gases representation by a virial equation of state [40].

$$\phi_i = \exp \left[\frac{y_i p}{T_{ci}} \left(B_i^0 + \omega_i B_i^1 \right) \right] \quad (10)$$

p_{ci} is the dimensionless critical pressure of component i , while T_{ci} and ω_i are the critical temperature and the acentric factor of component i , respectively. The terms B_i^0 and B_i^1 were calculated from the Pitzer correlation, available in Eqs. (11).

$$B_1^0 = 0.083 - 0.422 \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1.6}$$

$$B_1^1 = 0.139 - 0.172 \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-4.2} \quad (11)$$

It is worth to mention that in some other publications the ideal gas state assumption has been used [12, 13, 16, 17, 21, 25, 36, 37, 41, 42].

When CO₂ is partially adsorbed, Eq. (9) can be modified to give:

$$\Delta G_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln p_{\text{CO}_2}(1-f)\hat{\phi}_{\text{CO}_2} + \lambda_C + 2\lambda_O = 0 \quad (12)$$

where f is the fraction of adsorbed CO₂, which is related to the mass and adsorption isotherm of the sorbent used:

$$f = \frac{n_{\text{CO}_2, \text{ads}}}{n_{\text{CO}_2}} = \frac{q_{\text{ads}} m_{\text{sorbent}}}{n_{\text{CO}_2}} \quad (13)$$

q_{ads} is the combination of two types of adsorption, one endothermic physical adsorption and one exothermic chemical reaction. A bi-Langmuir model can be used to describe the adsorption isotherm [35]:

$$q_{\text{ads}} = q_{\text{max},1} \frac{K_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + K_1 p_{\text{CO}_2}} + q_{\text{max},2} \frac{K_2 p_{\text{CO}_2}}{1 + K_2 p_{\text{CO}_2}} \quad (14)$$

q_{max} is the maximum capacity for site 1 (exothermic physical adsorption) and site 2 (endothermic chemical reaction) and K is given by Eq. (15):

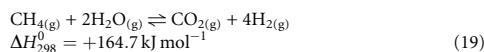
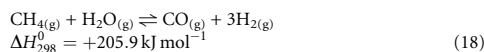
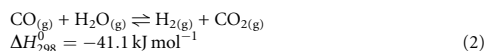
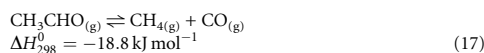
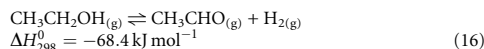
$$K_1 = k_{01} \exp(-\Delta H_1/RT), \quad K_2 = k_{02} \exp(-\Delta H_2/RT) \quad (15)$$

where k_{0i} is the pre-exponential factor, ΔH_1 and ΔH_2 are the enthalpies of the physical CO₂ adsorption and carbonation reaction, respectively.

Three different sorbents were included in this work: CaO, Li₂ZrO₃, and HTLc. For CaO and Li₂ZrO₃, only the endothermic chemical reaction was considered in the adsorption isotherm. The values for the feed ratio of sorbent to ethanol are based on the stoichiometric ratio of carbon atoms, CaO or Li₂ZrO₃/EtOH_{inlet} = 2. For HTLc, considering the destruction of the HTLc structure which occurs at ≥ 500 °C [43], SE-SRE

with HTLc as sorbent was performed in the temperature range from 300 °C to 500 °C. Conventional HTLc has a small carbon dioxide sorption capacity, around 0.10 mol kg⁻¹ [32]. In order to employ HTLc as sorbent in the SE-SRE process, the ratio of HTLc to ethanol is set as 1 mol of EtOH vs. 20 kg of HTLc, which is in the stoichiometric ratio of carbon atoms. In addition, the effect of the ratio of HTLc and K-promoted HTLc was also analyzed. The fitting parameters used in the bi-Langmuir model for the materials, CaO, Li₂ZrO₃, HTLc, and K-promoted HTLc can be found in Tab. 2. The parameters were obtained from literature and previous works, HTLc, and K-HTLc [35] as well as CaO and Li₂ZrO₃ [45, 46].

In total, four atoms, C, H, O, and He as well as nine compounds, C₂H₆O, C₂H₄O, H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, He in the gas phase and C as solid species are considered in the equilibrium system. These compounds are based on a previous experimental work [29], where it was possible to identify the following five reaction steps:



The initial quantity of ethanol was set as 1 mole and the molar quantities of H₂O and He are dependent on the steam-to-ethanol ratio ($R_{S/E}$) and inert-to-ethanol ratio ($R_{\text{Inert}/\text{EtOH}}$). Based on these conditions and Eqs. (4), (8), and (9), the following explicit forms are obtained:

Table 2. Fitting parameters used in the bi-Langmuir model for CaO [45, 46], Li₂ZrO₃ [45, 46], HTLc [35], and K-HTLc [35].

Parameters	CaO	Li ₂ ZrO ₃	HTLc	K-HTLc
$q_{\text{max},1}$ [mol kg ⁻¹]	n.a.	n.a.	0.0453	0.423
k_{01} [bar ⁻¹]	n.a.	n.a.	$9.07 \cdot 10^{-3}$	$9.07 \cdot 10^{-3}$
$-\Delta H_1$ [kJ mol ⁻¹]	n.a.	n.a.	40.0	40.0
$q_{\text{max},2}$ [mol kg ⁻¹]	17.83	6.53	0.0546	0.351
k_{02} [bar ⁻¹]	$1.84 \cdot 10^8$	$3.83 \cdot 10^8$	$1.01 \cdot 10^{12}$	$1.01 \cdot 10^{12}$
$-\Delta H_2$ [kJ mol ⁻¹]	-171.9	-150.9	-130.8	-130.8

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{C}}^0 + \lambda_{\text{C}} &= 0 \\
 \Delta G_{\text{He}}^0 + RT(\ln p \hat{\phi}_{\text{He}} y_{\text{He}}) + \lambda_{\text{He}} &= 0 \\
 \Delta G_{\text{H}_2}^0 + RT(\ln p \hat{\phi}_{\text{H}_2} y_{\text{H}_2}) + 2\lambda_{\text{H}} &= 0 \\
 \Delta G_{\text{CO}}^0 + RT(\ln p \hat{\phi}_{\text{CO}} y_{\text{CO}}) + \lambda_{\text{C}} + \lambda_{\text{O}} &= 0 \\
 \Delta G_{\text{CH}_4}^0 + RT(\ln p \hat{\phi}_{\text{CH}_4} y_{\text{CH}_4}) + \lambda_{\text{C}} + 4\lambda_{\text{H}} &= 0 \\
 \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT(\ln p \hat{\phi}_{\text{H}_2\text{O}} y_{\text{H}_2\text{O}}) + 2\lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{O}} &= 0 \\
 \Delta G_{\text{CO}_2}^0 + RT(\ln p \hat{\phi}_{\text{CO}_2} y_{\text{CO}_2} v(1-f)) + \lambda_{\text{C}} + 2\lambda_{\text{O}} &= 0 \quad (20) \\
 \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^0 + RT(\ln p \hat{\phi}_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} y_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}) + 2\lambda_{\text{C}} + 4\lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{O}} &= 0 \\
 \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^0 + RT(\ln p \hat{\phi}_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} y_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}) + 2\lambda_{\text{C}} + 6\lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{O}} &= 0 \\
 n_{\text{He}} &= n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} R_{\text{inert}}/\text{EtOH} \\
 n_{\text{C}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} &= 2 \\
 n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} + n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} &= R_{\text{S/E}} + 1 \\
 4n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 4n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} + 6n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} &= 2R_{\text{S/E}} + 6
 \end{aligned}$$

Finally, the task is to solve the above 13 nonlinear equations. The calculations for this nonlinear system were performed in Matlab R2010b using the *fsolve* function following the Levenberg-Marquardt algorithm [44]. All the thermodynamic data required for the calculation were taken from references [35, 45–48].

When the amount of sorbent changes, the affected variable is f given by Eq. (13). The adsorbed phase concentration q_{ads} , which also appears in f , is calculated by Eq. (14) with the sorption isotherm parameters given in Tab. 2.

3 Results and Discussion

3.1 Thermodynamic Equilibrium for SRE, Real Gas State vs. Ideal Gas State Assumption

The thermodynamic equilibrium state is an important issue for any catalytic process; it provides information on how far or how close the process can reach equilibrium state. Tab. 3 presents a comparison of the thermodynamic equilibrium data calculated for SRE with real gas state and ideal gas state at a pressure of 100 kPa. It could be observed that both the conversions of water and the yields of products (H_2 , CO , CO_2 , and CH_4) indicate considerable deviations with increasing temperature and decreasing $R_{\text{S/E}}$. However, at high temperatures ($\geq 500^\circ\text{C}$), there are some differences between the H_2 and CO yields from real gas state and ideal gas state. As a result, it is recommended to employ real gas state for thermodynamic analysis of SRE and SE-SRE. All the calculated results below were obtained from real gas state.

3.2 Carbon Deposits

It is known that carbon formation can occur during SRE [49], but at a certain $R_{\text{S/E}}$ the formation can be suppressed. This topic was considered in some previous works; those who considered solid deposits formation, represented carbonaceous

deposits simply as graphite [14, 18, 50–52]. The calculated yields for hydrogen and carbon deposits (graphite) are illustrated in Fig. 1. It can be found that carbon deposits are formed below $R_{\text{S/E}} = 3$, associated also with a low hydrogen yield in this region, fully in agreement with a previous work [16]. It must be emphasized that the ethanol used in SRE can be obtained from bio-ethanol by fermentation processes [53] where the $R_{\text{S/E}}$ is between 10 and 20, while carbon deposits may change the equilibrium composition only when the $R_{\text{S/E}}$ is low (≤ 3). Therefore, carbon formation will not be a key point of this work.

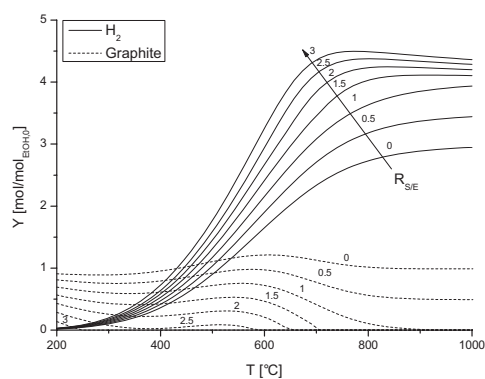


Figure 1. Calculated yields for H_2 and carbon deposits supposed to be graphite.

3.3 Conversions in SRE

It might be pointed out that ethanol and acetaldehyde are thermodynamically unstable. Therefore, the conversions of ethanol and acetaldehyde (not shown) are always very close to 100% within the temperature range analyzed, while the conversion of water is higher at a lower pressure, lower $R_{\text{S/E}}$, and higher temperatures, as depicted in Tab. 3. This behavior is in agreement with the principle of Le Chatelier, because conversion in SRE is associated with an endothermic change and volume increase reaction, thus a temperature increase favors conversion. Not negligible, the conversion of water is a critical issue, because it enables both important processes, SR and WGS.

3.4 Hydrogen Production in SRE

Fig. 2 presents the hydrogen yields at equilibrium for SRE at 100 kPa (Fig. 2a) and 500 kPa (Fig. 2b), respectively. The hydrogen yield quickly increases with temperature and $R_{\text{S/E}}$ in the feed which reduces/avoids the formation of coke significantly. In addition, when steam is used in excess, the $R_{\text{S/E}}$ has no longer a strong effect on SRE, while temperature becomes the major parameter for hydrogen production.

Table 3. Comparison of the thermodynamic equilibrium data for SRE with real gas state assumption and ideal gas state assumption at 100 kPa.

$R_{S/E}$	T	X_{H_2O}	SRE (real gas)				SRE (ideal gas)				
			Y_{H_2}	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{CH_4}	Y_{H_2}	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{CH_4}	
	[°C]	[%]	[mol mol _{EIOH,0} ⁻¹]				[%]	[mol mol _{EIOH,0} ⁻¹]			
3	200	0.4	0.02	0.00	0.51	1.49	0.5	0.03	0.00	0.26	1.49
	300	3.0	0.18	0.00	0.54	1.45	3.6	0.22	0.00	0.28	1.45
	400	11.2	0.69	0.02	0.66	1.32	13.0	0.79	0.01	0.35	1.30
	500	26.3	1.72	0.14	0.83	1.04	29.5	1.85	0.08	0.45	1.02
	600	43.0	3.22	0.63	0.83	0.54	48.1	3.30	0.42	0.51	0.57
	700	51.4	4.35	1.27	0.64	0.10	58.1	4.50	1.01	0.44	0.12
7	200	0.4	0.05	0.00	0.51	1.49	0.5	0.07	0.00	0.26	1.48
	300	2.6	0.36	0.00	0.59	1.41	3.2	0.45	0.00	0.31	1.39
	400	9.2	1.31	0.02	0.82	1.17	10.8	1.52	0.01	0.44	1.12
	500	20.7	3.04	0.14	1.16	0.71	23.1	3.31	0.08	0.64	0.65
	600	30.4	4.77	0.52	1.30	0.18	33.5	5.01	0.32	0.76	0.17
	700	30.7	5.13	0.82	1.17	0.01	34.6	5.39	0.55	0.72	0.01
10	200	0.3	0.07	0.00	0.52	1.48	0.5	0.09	0.00	0.26	1.48
	300	2.4	0.49	0.00	0.62	1.38	3.0	0.61	0.00	0.33	1.35
	400	8.5	1.72	0.02	0.92	1.07	9.9	1.99	0.01	0.50	1.00
	500	18.2	3.78	0.13	1.34	0.52	20.2	4.11	0.08	0.74	0.45
	600	24.2	5.27	0.42	1.50	0.08	26.2	5.50	0.25	0.85	0.06
	700	23.6	5.35	0.63	1.36	0.00	26.0	5.59	0.39	0.80	0.00
20	200	0.3	0.13	0.00	0.53	1.47	0.5	0.18	0.00	0.27	1.45
	300	2.2	0.88	0.00	0.72	1.28	2.7	1.10	0.00	0.39	1.23
	400	7.1	2.86	0.02	1.20	0.78	8.2	3.28	0.01	0.66	0.68
	500	12.7	5.21	0.11	1.72	0.17	13.6	5.48	0.06	0.92	0.12
	600	13.7	5.73	0.24	1.75	0.01	14.3	5.85	0.13	0.94	0.01
	700	13.2	5.64	0.36	1.64	0.00	14.0	5.80	0.20	0.91	0.00

Conversion of ethanol X_{EIOH} was 100% for all operating conditions used.

Under all operating conditions analyzed, the theoretical maximum hydrogen yield is not found. But this fact can be overcome by shifting the equilibrium of SRE. Both, hydrogen and CO₂ can be selectively removed, thus pushing the equilibrium constant to the product side. In this work, the discussion is focused on CO₂ sorption, comparing different materials (CaO, Li₂ZrO₃, or hydrotalcites) which preferentially exhibit this property.

3.5 SE-SRE

SE-SRE is a hybrid process involving catalytic reforming of ethanol and CO₂ capture with adsorbents. Tab. 4 provides a comparison of the calculated thermodynamic equilibrium data between SRE and SE-SRE with CaO, Li₂ZrO₃, or HTlc as CO₂ sorption materials at a pressure of 100 kPa.

The results obtained for the use of CaO indicate an improvement in hydrogen equilibrium composition due to the disappearance of CO₂, thus inducing a shift of the chemical equilibrium to the product side. However, this improvement is

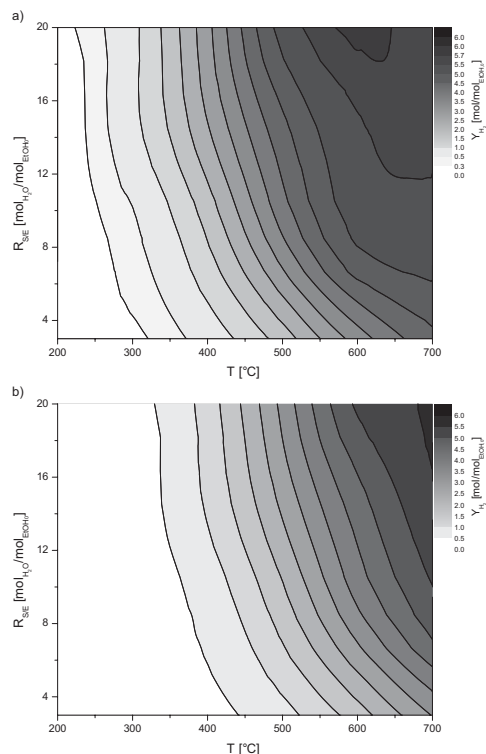
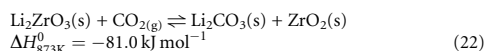


Figure 2. Thermodynamic calculation of hydrogen yields from SRE when $p = 100$ kPa (a) and $p = 500$ kPa (b).

not maintained when the temperature is too high (>600 °C), because SRE without sorption already reaches high hydrogen yields in this region. Furthermore, it is possible that the decrease of the hydrogen yield in this region can be a contribution of decarbonation:



The lithium-based adsorbent is another kind of high-temperature CO_2 adsorbent. The reversible chemical adsorption/desorption reaction can be described as:



The thermodynamic equilibrium of SE-SRE with Li_2ZrO_3 as sorbent has in principle similar results towards CaO as sorbent. The sorption enhancement of Li_2ZrO_3 on hydrogen yields becomes insignificant at 700 °C. In addition, from reports in literature it is known that pure Li_2ZrO_3 has extremely

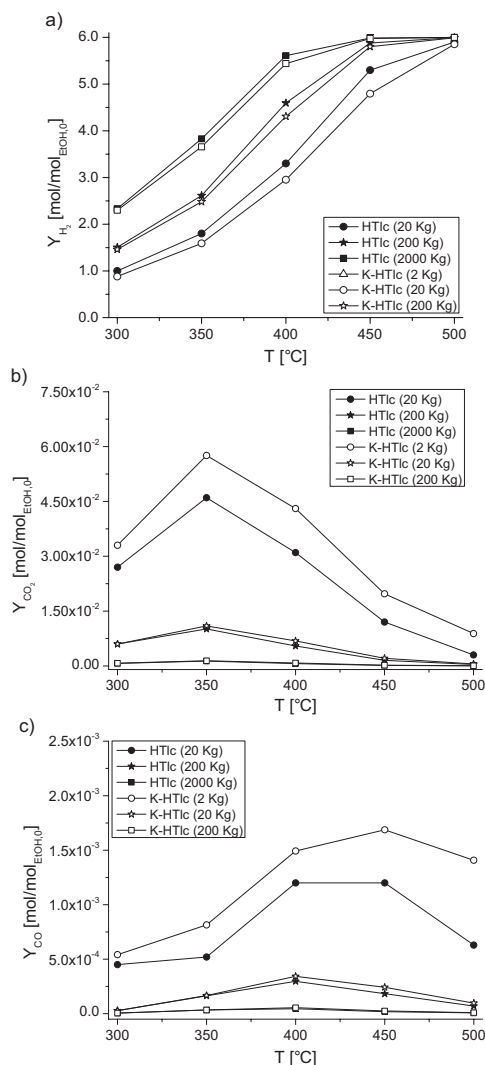


Figure 3. Thermodynamic equilibrium compositions for SE-SRE with different HTlc ratios and potassium-promoted HTlc: H_2 yield (a), CO_2 yield (b), CO yield (c).

slow sorption kinetics [54]. As a result, employing unpromoted Li_2ZrO_3 as sorbent is not appropriate for SE-SRE.

On the other hand, HTlc show higher sorption enhancement at lower temperature ranges than CaO or Li_2ZrO_3 . Therefore, the use of the former class of materials causes an increase in hydrogen production at lower temperatures, while in the latter two cases the operating temperature range is higher

Table 4. Comparison of thermodynamic equilibria between the SE-SRE with CaO, Li₂ZrO₃, and HTlc as CO₂ sorption materials at 100 kPa.

$R_{S/E}$	T [°C]	SE-SRE with CaO					SE-SRE with Li ₂ ZrO ₃					SE-SRE with HTlc				
		X_{H_2O} [%]	Y_{H_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CH_4} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	X_{H_2O} [%]	Y_{H_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CH_4} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	X_{H_2O} [%]	Y_{H_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CH_4} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]
3	300	13.4	0.8	8.1·10 ⁻⁶	0.001	1.3	9.6	0.6	2.8·10 ⁻⁵	0.004	1.4	7.9	0.5	4.4·10 ⁻⁵	0.009	1.4
	350	19.1	1.1	1.0·10 ⁻⁴	0.004	1.2	14.0	0.8	2.8·10 ⁻⁴	0.016	1.3	14.4	0.9	2.6·10 ⁻⁴	0.014	1.3
	400	25.4	1.5	8.9·10 ⁻⁴	0.014	1.1	19.6	1.2	2.2·10 ⁻³	0.049	1.2	28.4	1.7	6.0·10 ⁻⁴	0.008	1.1
	450	32.1	1.9	5.8·10 ⁻³	0.043	1.0	26.1	1.6	1.3·10 ⁻²	0.123	1.1	50.5	3.0	8.9·10 ⁻⁴	0.003	0.7
	500	39.1	2.4	2.9·10 ⁻²	0.106	0.9	33.6	2.1	5.4·10 ⁻²	0.246	1.0	72.1	4.3	1.2·10 ⁻³	0.001	0.4
	600	52.6	3.5	3.3·10 ⁻¹	0.332	0.5	48.4	3.4	4.4·10 ⁻¹	0.511	0.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	700	57.8	4.5	1.0·100	0.441	0.1	54.9	4.4	1.1·100	0.526	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
7	300	9.6	1.3	1.4·10 ⁻⁵	0.002	1.2	6.8	1.0	4.1·10 ⁻⁵	0.010	1.3	5.7	0.8	6.9·10 ⁻⁵	0.018	1.3
	350	13.3	1.9	1.7·10 ⁻⁴	0.011	1.0	10.0	1.4	4.6·10 ⁻⁴	0.039	1.1	10.3	1.4	4.1·10 ⁻⁴	0.031	1.1
	400	17.8	2.5	1.8·10 ⁻³	0.045	0.9	13.9	2.0	3.5·10 ⁻³	0.119	1.0	19.8	2.8	9.4·10 ⁻⁴	0.021	0.8
	450	21.9	3.1	9.7·10 ⁻³	0.121	0.7	18.7	2.6	1.9·10 ⁻²	0.283	0.8	33.4	4.7	1.2·10 ⁻³	0.008	0.3
	500	26.7	3.8	4.3·10 ⁻²	0.278	0.5	24.0	3.4	7.1·10 ⁻²	0.519	0.6	41.6	5.8	7.8·10 ⁻⁴	0.003	0.0
	600	34.2	5.1	3.0·10 ⁻¹	0.680	0.2	32.5	4.9	3.9·10 ⁻¹	0.932	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	700	33.3	5.3	6.5·10 ⁻¹	0.859	0.0	32.1	5.2	7.2·10 ⁻¹	0.993	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10	300	8.2	1.6	1.8·10 ⁻⁵	0.004	1.1	5.9	1.2	5.4·10 ⁻⁵	0.015	1.2	5.0	1.0	4.5·10 ⁻⁴	0.027	1.3
	350	11.3	2.3	2.3·10 ⁻⁴	0.017	0.9	8.7	1.7	6.0·10 ⁻⁴	0.059	1.1	9.0	1.8	5.2·10 ⁻⁴	0.046	1.1
	400	14.6	2.9	2.1·10 ⁻³	0.066	0.8	12.0	2.4	4.5·10 ⁻³	0.179	0.9	16.7	3.3	1.2·10 ⁻³	0.031	0.7
	450	18.3	3.7	1.2·10 ⁻²	0.190	0.6	16.0	3.2	2.2·10 ⁻²	0.403	0.7	26.3	5.3	1.2·10 ⁻³	0.012	0.2
	500	22.0	4.5	4.9·10 ⁻²	0.405	0.4	20.4	4.1	7.7·10 ⁻²	0.694	0.4	29.5	5.9	6.3·10 ⁻⁴	0.003	0.0
	600	26.3	5.5	2.5·10 ⁻¹	0.844	0.1	25.4	5.4	3.3·10 ⁻¹	1.121	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	700	24.9	5.5	5.0·10 ⁻¹	1.032	0.0	24.3	5.4	5.6·10 ⁻¹	1.179	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20	300	6.0	2.4	3.5·10 ⁻⁵	0.009	0.9	4.5	1.8	9.7·10 ⁻⁵	0.036	1.1	3.9	1.5	1.5·10 ⁻⁴	0.057	1.1
	350	8.0	3.2	4.5·10 ⁻⁴	0.048	0.7	6.4	2.6	1.0·10 ⁻³	0.142	0.9	6.7	2.7	8.5·10 ⁻⁴	0.103	0.8
	400	10.1	4.0	3.6·10 ⁻³	0.174	0.5	8.8	3.5	6.8·10 ⁻³	0.386	0.6	11.4	4.6	1.7·10 ⁻³	0.071	0.4
	450	12.3	4.9	1.7·10 ⁻²	0.418	0.3	11.4	4.6	2.8·10 ⁻²	0.740	0.3	14.7	5.9	1.2·10 ⁻³	0.023	0.0
	500	13.8	5.6	4.8·10 ⁻²	0.701	0.1	13.3	5.4	7.2·10 ⁻²	1.081	0.1	15.0	6.0	4.7·10 ⁻⁴	0.006	0.0
	600	14.2	5.8	1.5·10 ⁻¹	1.122	0.0	14.0	5.8	1.9·10 ⁻¹	1.419	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	700	13.5	5.7	2.9·10 ⁻¹	1.334	0.0	13.4	5.7	3.2·10 ⁻¹	1.480	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Conversion of ethanol X_{EtOH} was 100 % for all operating conditions used.

for a successful enhancement of hydrogen production. These results, where catalyst and HTlc are coupled in a hybrid system with $R_{S/E} > 10$ at 500 °C, show a high equilibrium yield of hydrogen very close to 6. The achieved results suggest that the use of HTlc for CO₂ capture is recommended, because it is

possible to produce hydrogen near to the stoichiometric limit with lower energy requirements for the hybrid reactor operation. However, the kinetics of CO₂ sorption and SRE as well as the regeneration of the sorbent in a cyclic process are critical issues, which have to be discussed in a separate report.

3.6 SE-SRE under Pressure Conditions

It is expected that, in the presence of a sorbent, a pressure increase ($p = 500$ kPa) could enhance CO_2 sorption. Then, less CO_2 should be present at equilibrium. The operation under pressure was analyzed to verify possible improvements in the hydrogen production at higher pressures.

Tab.5 compares the thermodynamic equilibrium data between the SRE and the SE-SRE with CaO , Li_2ZrO_3 , and HTlc as CO_2 sorption materials at a pressure of 500 kPa. As it can be seen for SRE, when comparing the results with Tab. 3, the maximum in hydrogen yield is reached at 700°C with a pressure of 500 kPa instead of 600°C at 100 kPa.

Obviously, the decrease of CO_2 yield is noticeable, but the SERP with pressure also affects CH_4 equilibrium composition, thus reducing the hydrogen yield. The use of pressure improves the performance of the sorbent, but pressure also shifts the equilibrium to the reactants side. According to these results, the use of pressurized processes does not seem to be appropriate for hydrogen production through SE-SRE.

3.7 Influence of Promoter and Amount on SE-SRE with HTlc

In Fig. 3, the effect of the HTlc amount as well as the effect of the K-promoted HTlc is depicted. The higher the temperature and the higher the amount of the HTlc used in the feed, the higher is the hydrogen yield (Fig. 3a). Traces of CO_2 (Fig. 3b) and especially CO (Fig. 3c) are obtained, the CO content was reduced less than 10 ppm when 200 kg of HTlc or 20 kg of K-promoted HTlc were used in the feed. Hydrogen produced under these conditions can be used directly for PEMFC [5], while further purification units (WGS, PROX, methanation) are not necessary.

3.8 Comparison of Results

The comparison of results from thermodynamic models and experimental data is quite difficult since the experimental data reported in literature are not necessarily at equilibrium conditions. However, it is useful to compare experimental results with thermodynamic data, thus allowing to verify how far the system is from equilibrium conditions, for possible improvements. Fig. 4 illustrates a comparison between experimental works [55] and thermodynamic calculations [37, 55].

In Fig. 4a, the calculated product compositions regarding to the works of Silva et al. [37] and He et al. [55] for SRE at 550°C , $p = 100$ kPa, and $R_{S/E} = 6$ can be found. Under the real gas state, the product gas from our thermodynamic analysis was composed of 64.9 mol.-% H_2 and 5.37 mol.-% of CO , thus indicating a good agreement with results from other researchers.

When CaO is used as sorbent in SE-SRE (Fig. 4b) under the same reaction conditions, the yields of hydrogen and other undesired species calculated in this work deviate slightly from the results of He et al. [55] and Silva et al. [37]. It might be referred that in this work the performed calculations were made with real gas state, while the works of He and Silva considered the ideal gas state.

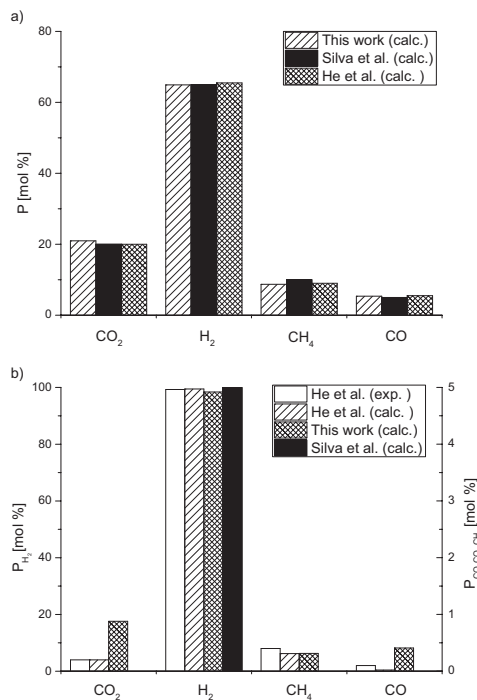


Figure 4. Comparison between experimental and theoretical data of He et al. [55], Silva et al. [37], and this work for prediction of equilibrium compositions: SRE at $T = 550^\circ\text{C}$, $p = 100$ kPa, $R_{S/E} = 6$ (a); SE-SRE using CaO as sorbent when $T = 550^\circ\text{C}$, $p = 100$ kPa, $R_{S/E} = 6$ (b).

3.9 Influence of Inert Species

The use of inert carrier gases has to be taken into account due to the fact that most experiments are carried out with inert gas. Fig. 5a demonstrates the effect of inert gas ratios ($R_{\text{inerts}} = n_{\text{inerts}}/n_{\text{EtOH}}$) on equilibrium compositions at 400°C , $p = 100$ kPa, and $R_{S/E} = 10$. It could be observed that with increasing inert gas ratios, both the conversion of water and the H_2 equilibrium amounts increase, while CH_4 decreases. However, the amounts of CO_2 and CO remain relatively constant. These results prove that reactants and products diluted in inert gas could affect conversion and product distribution.

Indeed, when an inert gas is introduced in SRE, the species involved are diluted, and according to the principle of Le Chatelier the equilibrium is displaced to the product side since SRE (and SMR where methane is a reactant) is an endothermic reaction with increase in the number of moles, while the WGS reaction is exothermic without volume change. This means that the amounts of inert gas will not affect the equilibrium of WGS where CO and CO_2 are involved.

Table 5. Comparison of thermodynamic equilibrium between the SE-SRE with CaO, Li₂ZrO₃, and HTlc as CO₂ sorption materials at 500 kPa.

$R_{S/E}$	T [°C]	SE-SRE with CaO					SE-SRE with Li ₂ ZrO ₃					SE-SRE with HTlc				
		X_{H_2O} [%]	Y_{H_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{CH_4}	X_{H_2O} [%]	Y_{H_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{CH_4}	X_{H_2O} [%]	Y_{H_2} [mol mol _{EtOH,0} ⁻¹]	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{CH_4}
3	300	7.6	0.5	1.1·10 ⁻⁶	0.000	1.4	3.0	0.3	9.8·10 ⁻⁶	0.001	1.5	3.9	0.2	7.3·10 ⁻⁶	0.002	1.4
	350	11.7	0.7	1.3·10 ⁻⁵	0.001	1.3	8.3	0.5	3.8·10 ⁻⁵	0.003	1.4	8.2	0.5	3.7·10 ⁻⁵	0.002	1.4
	400	16.6	1.0	1.0·10 ⁻⁴	0.002	1.3	12.3	0.7	2.8·10 ⁻⁴	0.008	1.3	18.4	1.1	7.6·10 ⁻⁵	0.001	1.2
	450	22.0	1.3	6.7·10 ⁻⁴	0.007	1.2	17.0	1.0	1.6·10 ⁻³	0.022	1.2	37.9	2.3	1.0·10 ⁻⁴	0.000	0.9
	500	27.7	1.7	3.4·10 ⁻³	0.017	1.1	22.3	1.3	7.4·10 ⁻³	0.050	1.2	60.2	3.6	1.3·10 ⁻⁴	0.000	0.6
	600	39.5	2.4	5.1·10 ⁻²	0.084	0.9	34.4	2.2	8.6·10 ⁻²	0.173	0.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	700	50.2	3.4	3.5·10 ⁻¹	0.215	0.6	46.2	3.2	4.6·10 ⁻¹	0.320	0.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
7	300	5.5	0.8	1.8·10 ⁻⁶	0.000	1.3	3.8	0.5	5.9·10 ⁻⁶	0.002	1.4	6.8	0.1	9.7·10 ⁻⁶	0.003	1.4
	350	8.4	1.2	2.1·10 ⁻⁵	0.001	1.2	6.1	0.8	6.1·10 ⁻⁵	0.006	1.3	6.6	0.8	6.1·10 ⁻⁵	0.005	1.3
	400	11.7	1.6	1.8·10 ⁻⁴	0.006	1.1	8.8	1.2	4.6·10 ⁻⁴	0.020	1.2	6.1	1.8	1.3·10 ⁻⁴	0.003	1.1
	450	15.2	2.1	1.2·10 ⁻³	0.018	1.0	12.0	1.7	2.7·10 ⁻³	0.054	1.1	5.2	3.5	1.6·10 ⁻⁴	0.001	0.6
	500	18.9	2.7	5.9·10 ⁻³	0.050	0.8	15.7	2.2	1.2·10 ⁻²	0.126	0.9	4.3	5.3	1.4·10 ⁻⁴	0.000	0.2
	600	26.7	3.8	7.6·10 ⁻²	0.227	0.5	24.2	3.5	1.2·10 ⁻¹	0.393	0.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	700	32.5	4.9	3.6·10 ⁻¹	0.481	0.2	30.7	4.8	4.5·10 ⁻¹	0.645	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10	300	4.8	1.0	2.4·10 ⁻⁶	0.000	1.3	3.4	0.7	7.5·10 ⁻⁶	0.002	1.3	2.9	0.6	1.3·10 ⁻⁵	0.005	1.4
	350	7.3	1.5	2.8·10 ⁻⁵	0.002	1.1	5.4	1.1	8.7·10 ⁻⁵	0.010	1.2	4.8	1.0	7.8·10 ⁻⁵	0.007	1.3
	400	10.0	2.0	2.4·10 ⁻⁴	0.009	1.0	7.6	1.5	6.1·10 ⁻⁴	0.030	1.1	10.5	2.1	1.6·10 ⁻⁴	0.005	1.0
	450	12.9	2.6	1.6·10 ⁻³	0.030	0.9	10.4	2.1	3.5·10 ⁻³	0.084	1.0	20.4	4.1	1.9·10 ⁻⁴	0.002	0.5
	500	15.8	3.2	7.9·10 ⁻³	0.082	0.7	13.5	2.7	1.5·10 ⁻²	0.190	0.8	28.4	5.7	1.4·10 ⁻⁴	0.001	0.1
	600	21.9	4.5	8.7·10 ⁻²	0.336	0.4	20.3	4.2	1.3·10 ⁻¹	0.542	0.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	700	25.2	5.4	3.2·10 ⁻¹	0.623	0.1	24.2	5.2	4.0·10 ⁻¹	0.815	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20	300	3.7	1.5	4.3·10 ⁻⁶	0.001	1.1	2.6	1.0	1.3·10 ⁻⁵	0.005	1.2	1.8	0.7	2.6·10 ⁻⁵	0.009	1.3
	350	5.3	2.1	5.3·10 ⁻⁵	0.006	1.0	4.0	1.6	1.4·10 ⁻⁴	0.022	1.1	3.6	1.4	1.4·10 ⁻⁴	0.016	1.1
	400	7.1	2.8	4.6·10 ⁻⁴	0.025	0.8	5.7	2.3	1.1·10 ⁻³	0.075	0.9	7.5	3.0	2.8·10 ⁻⁴	0.011	0.8
	450	8.9	3.6	2.9·10 ⁻³	0.083	0.6	7.6	3.0	5.9·10 ⁻³	0.199	0.7	13.0	5.2	2.7·10 ⁻⁴	0.004	0.2
	500	10.8	4.3	1.3·10 ⁻²	0.212	0.4	9.7	3.9	2.3·10 ⁻²	0.410	0.5	14.9	5.9	1.2·10 ⁻⁴	0.001	0.0
	600	13.6	5.5	8.7·10 ⁻²	0.603	0.1	13.2	5.4	1.2·10 ⁻¹	0.889	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	700	13.8	5.7	2.1·10 ⁻¹	0.895	0.0	13.6	5.7	2.7·10 ⁻¹	1.127	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Conversion of ethanol X_{EtOH} was 100 % for all operating conditions used.

The comparison between experimental results [29] and thermodynamic data of SRE with inert gas and SE-SRE with HTlc as CO₂ sorbent is illustrated in Figs. 5b and 5c, respectively. SE-SRE results obtained from the experiments indicate that during the first 10 min of reaction almost all ethanol was converted along with very high hydrogen purities (~96 mol.-%).

All experimental data were obtained from continuous analysis of gas exiting the packed bed of adsorbent. It is most probable that the gas flowing out of the bed has passed through enough adsorbent, so that the CO₂ can be effectively removed. As a result, the initial outlet gas is essentially CO₂-free, which is not near to the equilibrium. From these known facts, the difference

between experimental and theoretical results can be explained. The obtained results mostly indicate that the catalytic SRE process is away from this theoretical work, while SE-SRE under the same condition is close to it.

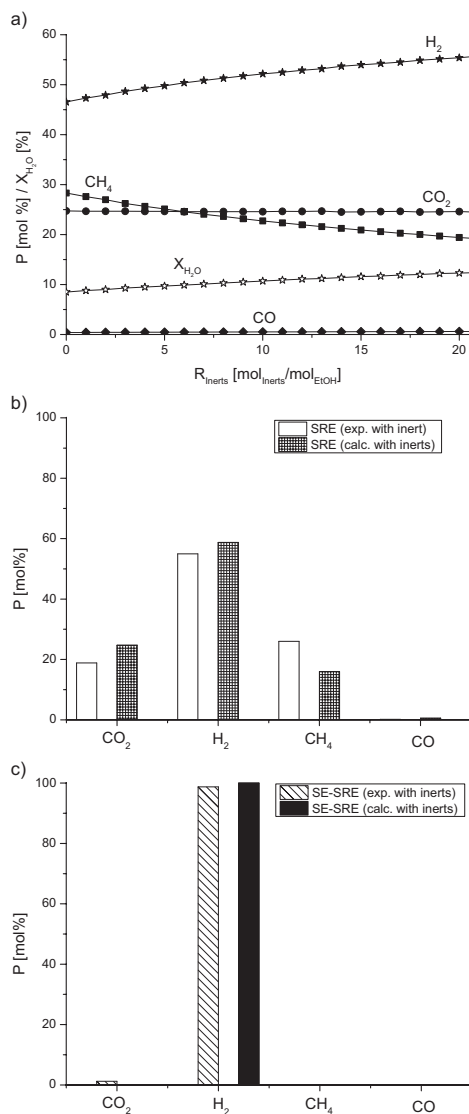


Figure 5. Thermodynamic equilibrium composition with inert gas at 400 °C, $R_{S/E} = 10$, and $p = 100$ kPa, when no sorbent is included (a) and comparison between experimental and theoretical data of Cunha et al. [29] and this work, for SRE (b) and when HTLC is included for SE-SRE (c).

4 Conclusions

Thermodynamic equilibrium analysis of SRE indicates an improvement in hydrogen yield and purity when an HTLC sorbent is used in the system. This kind of sorbent is preferable over CaO and Li_2ZrO_3 , because HTLC has a better adsorption performance at lower temperatures. The results of this work indicate that when enough sorbent is used, the hydrogen yield can reach close to 6 moles H_2 per mole ethanol converted, while the content of CO in the product gas is less than 10 ppm at 500 °C and $R_{S/E} \geq 10$. According to the thermodynamic equilibrium analysis, the use of further purification units would not be necessary. These conclusions are also proved experimentally.

In addition, the results suggest that the operation under pressure is not justified. Although a higher pressure condition improves the sorbent performance that shifts the equilibrium to the products, there is also a change of the reaction equilibrium to lower mole production, and, therefore, hydrogen production is inhibited.

Acknowledgment

Y.-J. Wu gratefully acknowledges a doctoral grant from China Scholarship Council (2010674011), F. D. Alvarado his CONICYT doctoral fellowship and the DIQBT support for internship, F. Gracia the funding from Fondecyt project (1061236, 1090232), and A. F. Cunha the Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), Portugal, for providing financial support for this research program and postdoctoral grant (SFRH/BPD/62968/2009). A. F. Cunha also thanks for LSRE financing by FEDER/POCI/2010.

The authors have declared no conflict of interest.

Symbols used

a_{ji}	[-]	number of j -type atoms in species i
b_j	[-]	number of j -type atoms in the feed
ϕ_i	[-]	fugacity coefficient of component i
f	[-]	fraction of adsorbed carbon dioxide
G	[J]	Gibbs free energy for the system
ΔG_{fi}^0	[J mol ⁻¹]	standard Gibbs energy of formation of component i
ΔH	[J mol ⁻¹]	enthalpy of the reaction
k_{oi}	[J mol ⁻¹]	pre-exponential factor
K	[Pa ^{δ}]	equilibrium constant
λ_j	[-]	Lagrangian multiplier of atom j
μ_i	[J mol ⁻¹]	chemical potential of component i
M	[-]	types of atoms in all species
N	[-]	number of the species
n_i	[-]	number of moles for component i
p	[Pa]	pressure of the system
P_{ci}	[Pa]	critical pressure of component i
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ideal gas constant
T	[K]	temperature
T_{ci}	[K]	critical temperature of component i

ω_i	[-]	acentric factor of component i
y_i	[-]	mole fraction of component i

References

- [1] K. V. Kordesch, G. R. Simader, *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 191.
- [2] F. de Bruijn, *Green Chem.* **2005**, *7* (3), 132.
- [3] J. A. Turner, *Science* **2004**, *305* (5686), 972.
- [4] R. L. P. Häussinger, Allan M. Watson, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [5] C. Song, *Catal. Today* **2002**, *77* (1–2), 17.
- [6] P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, J. L. Sanz, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2005**, *47* (4), 491.
- [7] M. Hoel, S. Kverndokk, *Resour. Energy Econ.* **1996**, *18* (2), 115.
- [8] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy Fuels* **2005**, *19* (5), 2098.
- [9] P. D. Vaidya, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* **2006**, *117* (1), 39.
- [10] H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81* (8), 1041.
- [11] A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, *33* (1), 1.
- [12] E. Y. García, M. A. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* **1991**, *16* (5), 307.
- [13] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S. C. Dhingra, *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, *21* (1), 13.
- [14] W. Wang, Y. Q. Wang, *Int. J. Energy Res.* **2008**, *32* (15), 1432.
- [15] A. Lima da Silva, C. F. Malfatti, I. L. Müller, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (10), 4321.
- [16] F. Díaz Alvarado, F. Gracia, *Chem. Eng. J.* **2010**, *165* (2), 649.
- [17] G. Rabenstein, V. Hacker, *J. Power Sources* **2008**, *185* (2), 1293.
- [18] S. Liu, K. Zhang, L. Fang, Y. Li, *Energy Fuels* **2008**, *22* (2), 1365.
- [19] J. Li, H. Yu, G. Yang, F. Peng, D. Xie, H. Wang, J. Yang, *Energy Fuels* **2011**, *25* (6), 2643.
- [20] S. Freni, G. Maggio, S. Cavallaro, *J. Power Sources* **1996**, *62* (1), 67.
- [21] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31* (1), 21.
- [22] I. Theophilos, *J. Power Sources* **2001**, *92* (1–2), 17.
- [23] A. C. C. de Souza, J. Luz-Silveira, M. I. Sosa, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2006**, *3* (3), 346.
- [24] L. Hernández, V. Kafarov, *J. Power Sources* **2009**, *192* (1), 195.
- [25] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, *25* (1), 31.
- [26] B. T. Carvill, J. R. Hufton, M. Anand, S. Sircar, *AIChE J.* **1996**, *42* (10), 2765.
- [27] G. H. Xiu, P. Li, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57* (18), 3893.
- [28] B. Dou, V. Dupont, G. Rickett, N. Blakeman, P. T. Williams, H. Chen, Y. Ding, M. Ghadiri, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (14), 3540.
- [29] A. F. Cunha, Y. J. Wu, F. A. Díaz Alvarado, J. C. Santos, P. D. Vaidya, A. E. Rodrigues, *Can. J. Chem. Eng.* **2011**, in press. DOI: 10.1002/cjce.20662
- [30] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 42.
- [31] R. T. Yang, *Adsorbents Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ **2003**.
- [32] Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *26* (2–3), 195.
- [33] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2009**, *2* (9), 796.
- [34] S. Wang, S. Yan, X. Ma, J. Gong, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3805.
- [35] E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *62* (1), 137.
- [36] J. Comas, M. Laborde, N. Amadeo, *J. Power Sources* **2004**, *138* (1–2), 61.
- [37] A. Lima da Silva, I. L. Müller, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (3), 2057.
- [38] R. G. Mortimer, *Physical Chemistry*, Academic Press, London **2008**.
- [39] H. Chen, T. Zhang, B. Dou, V. Dupont, P. Williams, M. Ghadiri, Y. Ding, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (17), 7208.
- [40] J. M. Smith, M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th ed., McGraw-Hill Companies, New York **1999**.
- [41] M. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (23), 9263.
- [42] M. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (23), 9362.
- [43] R. F. P. M. Moreira, J. L. Soares, G. L. Casarin, A. E. Rodrigues, *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41* (2), 341.
- [44] D. G. Luenberger, Y. Ye, *Linear and Nonlinear Programming*, Springer Science Business Media, LLC, Boston **2008**.
- [45] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, American Chemical Society, New York **1998**.
- [46] *NIST Chemistry WebBook*, The National Institute of Standards and Technology, U.S. Secretary of Commerce, Gaithersburg **2011**.
- [47] R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Companies, New York **1997**.
- [48] ChERIC, *Thermophysical Properties Data Bank*, Chemical Engineering Research Information Center, Seoul **2009**.
- [49] A. J. Vizcaino, A. Carrero, J. A. Calles, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (10–11), 1450.
- [50] G. Rabenstein, V. Hacker, *J. Power Sources* **2008**, *185* (2), 1293.
- [51] W. Wang, Y. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (19), 5035.
- [52] C. C. R. S. Rossi, C. G. Alonso, O. A. C. Antunes, R. Guirardello, L. Cardozo-Filho, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (1), 323.
- [53] N. Sarkar, S. K. Ghosh, S. Bannerjee, K. Aikat, *Renewable Energy* **2012**, *37* (1), 19.
- [54] R. Xiong, J. Ida, Y. S. Lin, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58* (19), 4377.
- [55] L. He, H. Berntsen, D. Chen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *114* (11), 3834.
- [56] M. R. Mahishi, M. S. Sadrameli, S. Vijayaraghavan, D. Y. Goswami, *ASME Conf. Proc.* **2005**, *2005* (42118), 455.

H.3. The Canadian Journal of Chemical Engineering (*In press*), 2012

STEAM REFORMING OF ETHANOL ON A Ni/Al₂O₃ CATALYST COUPLED WITH A HYDROTALCITE-LIKE SORBENT ON A MULTILAYER PATTERN FOR CO₂ UPTAKE

A. F. Cunha, Y. J. Wu, F. A. Díaz Alvarado, J. C. Santos, P. D. Vaidya and A. E. Rodrigues*

Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Associated Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

Steam reforming of ethanol (SRE) on a Ni/Al₂O₃ catalyst was studied. The effects of the operating conditions and catalyst nature on the course of reaction were evaluated. Hydrogen was generated in the temperature range between 100 and 600°C. A mechanism was used to explain the reaction pathways. A commercial hydrotalcite-like sorbent arranged in a multilayer pattern of catalyst and sorbent was used for CO₂-uptake to enhance hydrogen production. The concept of sorption enhanced reaction process on SRE is illustrated by the operation of catalyst and CO₂-sorbent at 400°C. A lower flow rate regime and multilayer pattern system enhances hydrogen production in the initial breakthrough periods. CO appears in traces in the product gas stream.

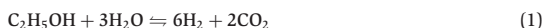
Keywords: ethanol, reforming, nickel, sorbent

INTRODUCTION

Environmental concerns and fossil fuels depletion led to the philosophy of a 'Hydrogen economy' (Muradov and Veziroglu, 2008). Hydrogen is a clean and efficient energy carrier, showing excellent performance in fuel cells (Kordesch and Simader, 1995). However, fuel cell applications tolerate carbon oxides only in well-defined levels (de Bruijn, 2005).

Hydrogen is mostly produced by steam reforming of light hydrocarbon fractions, obtained from fossil fuels (Häussinger et al., 2000; Laosiripojana and Assabumrungrat, 2005). This process involves strong emissions of CO_x.

An adequate alternative process can be the implementation of steam reforming of bio-ethanol (SRE); (Ni et al., 2007); bio-ethanol is a renewable resource, and, based on life cycle assessment, its use can reduce carbon emissions (Farrell et al., 2006).



Bio-ethanol, which contains water in large excess (Mielenz, 2001), can be directly subjected to steam reforming, thereby

eliminating rectification units, required to produce technical pure ethanol (azeotropic ethanol-water 96 vol.%/4 vol.%). Furthermore, the presence of excess water ensures sufficient supply of steam, maximising hydrogen production and reducing ethanol dehydration ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$) followed by

Abbreviations used: BET, Brunauer-Emmett-Teller; EDX, energy dispersive X-ray analyser; EtOH, ethanol; GC, gas chromatography; HPLC, high pressure liquid chromatography; HTS, high temperature shift; ICP-AES, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; i.d., inner diameter; LTS, low temperature shift; MG30, commercial hydrotalcite sorbent; mol.%, mole percentage; Octolyst, catalyst; PEMFC, proton exchange membrane fuel cells; PID, proportional, integral and derivative; R, water/ethanol ratio in the feed; SEM, scanning electron microscopy; SERP, sorption enhanced reaction process; SE-SRE, sorption enhanced steam reforming of ethanol; SE-WGS, sorption enhanced water gas shift reaction; SMR, steam methane reforming; SRE, steam reforming of bio-ethanol; vol.%, volumetric percentage; wt.%, weight percentage; WGS, water gas shift.

* Author to whom correspondence may be addressed.

E-mail address: arodrig@fe.up.pt

Can. J. Chem. Eng. 9999:1-13, 2011

© 2011 Canadian Society for Chemical Engineering

DOI 10.1002/cjce.20662

Published online in Wiley Online Library

(wileyonlinelibrary.com).

the decomposition of ethene into coke ($C_2H_4 \rightarrow 2H_2 + 2C$). It has been reported that for temperatures of $\sim 300^\circ C$ and higher, ethanol/water ratios above 3 are sufficient to suppress the deposition of graphitic carbon (Alberton et al., 2007). However, the support materials used, $\gamma-Al_2O_3$ and $\alpha-Al_2O_3$, show different surface areas. The former one has a higher surface area than the latter. According to this finding, a higher activity was also observed for the $\gamma-Al_2O_3$ support material. In this case, the formation of ethene, promoted by $\gamma-Al_2O_3$, should not be discarded.

The catalytic SRE to produce hydrogen for fuel cells has been discussed, in depth, in recent reviews (Haryanto et al., 2005; Vaidya and Rodrigues, 2006). Commercial catalysts for steam reforming are usually based on Ni, as active phase, supported in alumina (Rostrup-Nielsen, 1984). Ni is widely used in industry, and is a low-cost non-noble metal. It is also known to work quite well for the activation of carbon-carbon, hydrogen-carbon or hydrogen-hydrogen σ -bond's (Ahmed et al., 2009; Mahata et al., 2010). However, hydrogen production by steam reforming is limited by the thermodynamic equilibrium of the involved reversible reactions, mainly the steam methane reforming (SMR) and water gas shift (WGS) reaction (Xu and Froment, 1989; Holladay et al., 2009).

The SMR reaction (Xu and Froment, 1989) is strongly endothermic, and therefore favoured by high temperatures, while the WGS reaction is moderately exothermic, meaning that it is favoured by low temperatures. The reforming reaction will also be more pronounced at low pressures, whereas the WGS reaction is largely unaffected when changes in pressure are used.

Steam reforming carried out in the presence of a hybrid system, catalyst and CO_2 -sorbent, is of great interest. An appropriated CO_2 -sorbent can selectively remove CO_2 from the reaction mixture (Xiu et al., 2002a,b, 2004), thereby shifting the reversible reaction equilibrium according to the principle of Le Chatelier, thus, yielding more hydrogen (Barelli et al., 2008; Harrison, 2008). This technique is known as sorption enhanced reaction process (SERP) and hereafter designated as sorption enhanced steam reforming of ethanol (SE-SRE). In optimal conditions, SE-SRE enables the production of pure H_2 (CO_x -free) at low temperatures in a single-bed reactor, rather than the conventionally used ones, meaning cost minimisation. The sorbent can then be regenerated in situ, using a pressure swing (Hufton et al., 1999; Sircar et al., 2000; Waldron et al., 2001), a temperature swing (Lee et al., 2007a,b,c, 2008a,b) or reactive regeneration (Xiu et al., 2002a,b).

In principle three groups of suitable sorbents are known to have good capacities for the sorption of CO_2 at high temperatures; CaO-based materials, hydrotalcite-based materials and Zirconia-based materials. The selection of the sorbent requires a good selectivity and capacity toward CO_2 , good sorption kinetics, stability for cyclic operation and mechanical strength for an operation with pressure in the presence of steam.

This has been presented in an earlier thermodynamic analysis for hydrogen production via SRE, using CaO as a CO_2 -sorbent (Comas et al., 2004a). However, promising classes of compounds are the hydrotalcites due to their ability to work at lower temperatures, even when the sorption capacity of these materials is lower in comparison to the other ones. Table 1 collects the properties of selected sorbents reported in literature, based on an updated version (Oliveira et al., 2008).

Previous studies on hydrotalcites made in our laboratory, showed sufficient sorption capacities for CO_2 at moderately high temperatures ($\sim 400^\circ C$; Oliveira et al., 2008). Besides, hydrotalcites are anionic clays consisting of positively charged layers of metal oxide (or metal hydroxide) with inter-layers of anions,

such as carbonate (Vaccari, 1998). These sorbents can be used to enhance the methane steam reforming process (Ding and Alpay, 2000a,b). Recently, SRE has been studied in presence of Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors, but SE-SRE was not the subject (Resini et al., 2009). It is clear that SE-SRE is an important topic related with the use of a renewable raw material (C_2H_5OH), and the preservation of the environment (capture of CO_2).

The present work reports results obtained on a Ni- Al_2O_3 catalyst as well as a coupled system of catalyst plus hydrotalcite-like sorbent in a multilayer pattern arrangement, which is the novelty of this work. The effect of the operating conditions on the activity and selectivity were studied for these systems, and critically compared one with each other to emphasise the advantage of SE-SRE against the conventional SRE. A temperature increase was used to regenerate the sorbent.

To the best of our knowledge there is no systematic study reported in literature discussing the production of hydrogen in the presence of a Ni-catalyst and a hydrotalcite-like sorbent in a multilayer pattern arrangement for the capture of CO_2 .

EXPERIMENTAL

Materials

A commercial 15 wt.% Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ catalyst (Octolyst 1001) was supplied by Degussa AG in the form of extrudates, and used in this work. The sorbent PURAL MG30 (aluminium magnesium hydroxide, 70% Al_2O_3) was a gift of CONDEA Chemie (now SASOL).

Reaction Studies

Reaction studies were carried out in a 42 cm long tubular stainless steel fixed-bed continuous down-flow reactor (i.d. = 3.3 cm). The continuous down-flow reactor was loaded with the catalyst (20.0 g) or catalysts plus sorbent (e.g. 20.0 g of catalyst and 50.0 g of sorbent), and placed inside a heating furnace with a PID temperature controller (Termolab, Fornos Elctricos Lda).

Prior to the reaction runs, the catalyst (and sorbent) was activated with a hydrogen flow rate of $30\text{ cm}^3/\text{min}$ at $450^\circ C$ during 2 h.

Each run was studied between 100 and $600^\circ C$ in $50^\circ C$ intervals, until steady-state conditions were achieved on stream. During these intervals, the temperature was subsequently increased exclusively in the presence of the carrier gas helium, with a heating rate of $5^\circ C/\text{min}$, to ensure total absence of product gases formed during the isothermal runs.

An HPLC pump (Merck L-2130) was used to introduce the liquid ethanol-water mixture inside the reactor. In most of the experimental runs, the premixed liquid flow rate of ethanol-water was adjusted to $0.3\text{ mL}/\text{min}$, corresponding to a molar ratio of 1:10. Helium or nitrogen (99.999%) was used as a carrier gas during experimental runs, and the flow rates ($50\text{--}200\text{ Ncm}^3/\text{min}$) were controlled by mass flow controllers. The liquid-gas mixture was vapourised in a spider tube inside the upper part of the reactor (21 cm long). This gas stream passed over the catalyst (and sorbent) placed inside the lower part of the reactor. Blank measurements were made to ensure that no possible catalytic effects occur during the steam reforming process due to the ever presence of the inner reactor wall which consists on stainless steel. The sorbent used (PURAL MG30) was also analysed in terms of possible catalytic activity. It was found that no products are formed at an operating temperature of $400^\circ C$.

Table 1. Updated table for CO₂ sorption capacity of selected materials based on Oliveira et al. (2008)

Materials	T_{range} (°C)	γ_{CO_2}	p (kPa)	q_{sorb} (mol/kg)	Refs.
Calciumoxides	300–700	0.05–1	100	2.1–17.3	Gupta and Fan (2002) Kuramoto et al. (2003) Abanades and Alvarez (2003) Reddy and Smirniotis (2004) Alvarez and Abanades (2005) Satrio et al. (2005) Li et al. (2006) Lu et al. (2006) Harrison (2008) Lu et al. (2008) Wu et al. (2007)
Hydrotalcites	300–500	0.15–1	50–300	0.2–1.2	Mayorga et al. (1997) Ding and Alpay (2000b) Yong et al. (2001a) Ding and Alpay (2001) Ficilar and Dogu (2006) Ram Reddy et al. (2006) Reijers et al. (2005) Ebner et al. (2006) Lee et al. (2007a) Oliveira et al. (2008) Ram Reddy et al. (2008) Lee et al. (2010)
Basic Aluminas	300–450	1	100–300	0.4–0.8	Yong et al. (2000) Lee et al. (2007c)
Carbons	300	1	100	0.3	Yong et al. (2001b)
Basic Zirconias	400–600	1	100	3.0–6.1	Lopez-Ortiz et al. (2004) Ochoa-Fernandez et al. (2005) Ochoa-Fernandez et al. (2006) Ida and Lin (2003) Lopez-Ortiz et al. (2004) Kato et al. (2005) Ida and Lin (2003) Bretado et al. (2005)
Basic Silicas	500–700	0.05–1	100	0.5–8.2	Kato et al. (2005) Essaki et al. (2006) Essaki et al. (2005)

During the reaction, the products exiting the reactor, were passed through a condenser (stainless steel heat exchanger consisting on a bundle of tubes) and an ice-cooled trap using a Dewar. The composition of the outgoing off-gas stream was determined with a gas chromatograph (GC 1000, Dani Chromatographs) equipped with an on-line multiport 16-valve system for sample injection (Valco Instruments Company Inc.), a capillary column (Carboxen 1010 Plot, Supelco) and a thermal conductivity detector. The liquid products, including the unreacted ethanol present, were periodically collected in the ice-cooled trap and separately analysed with the same aforementioned gas chromatograph, using a capillary column (Poraplot-U) and a flame ionisation detector. The water conversion was estimated via the measured amounts of CO₂ formed during reaction (indirect method), in agreement with the global SRE equation; 2/3 mole of CO₂ formed may consume 1 mol of water.

Figure 1 depicts a schematic representation of the experimental ethanol steam-reforming unit.

For all the measurements made in this work, an average error of around $\pm 5\%$ should be taken into account. Thus, a conversion obtained with $X(\%) = 7$ may have a deviation between 6.65% and 7.35%.

Characterisation of the Materials

The materials were characterised before reaction runs, applying different physicochemical techniques.

The content of nickel and alumina in the catalyst was determined with inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) analysis (model 70 Plus Jobin Yvon, Unterhaching, Germany).

The particle and solid density was measured with a Quantachrome PoreMaster 60 (Quantachrome, Hook, UK).

A mercury porosimeter was used to determine the macro- and mesopore size distribution of the catalyst.

The specific surface areas of the fresh catalysts were calculated by the BET method from the N₂ equilibrium adsorption isotherms at 77 K with a coulter Omnisorp 100 CX apparatus.

The catalyst and sorbent was examined with a JEOL JSM-6301F (JEOL, Tokyo, Japan) scanning electron microscope (SEM) associated with an energy dispersive X-ray analyser (EDX), Oxford INCA Energy 350 (Oxford Instrument, Abingdon, UK).

CO₂ sorption capacity was determined by comprising helium, carbon dioxide and water. Helium and water were employed for sorbent regeneration. The liquid water flow rate was controlled

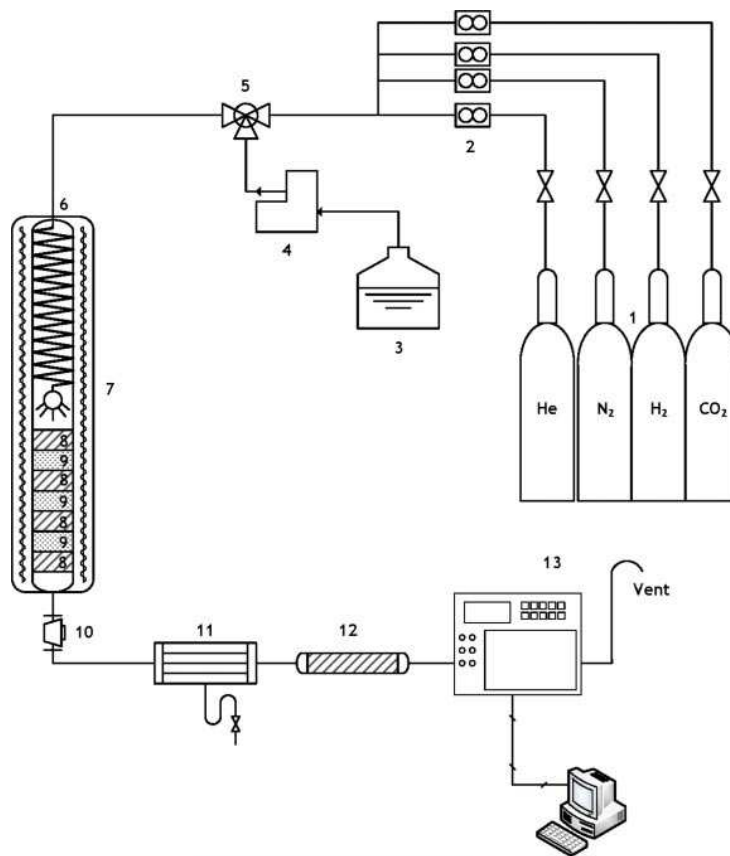


Figure 1. Schematic representation and picture of the experimental steam reforming unit: (1) feeding gases; (2) mass-flow controllers; (3) feeding ethanol-water mixture; (4) pump for liquids; (5) mixing valve; (6) reforming reactor; (7) heating furnace; (8) catalyst layer; (9) sorbent layer; (10) back pressure valve; (11) condenser; (12) moisture trap; (13) gas-chromatograph.

with an HPLC pump (Merck-Hitachi, Tokyo, Japan) and vapourised before entering into the column. Both CO₂ and He flow rates were controlled by independent mass flow controllers. The CO₂ concentration was measured using an infrared detector (Madur, Vienna, Austria).

RESULTS AND DISCUSSION

Materials Characterisation

A detailed discussion on the characterisation of the catalyst (Oliveira et al., 2009) and sorbent (Oliveira et al., 2008) used in this work, can be found in previous reports. The properties of the catalyst and sorbent used are briefly discussed in this section, and collected in Table 2.

The nickel and aluminium contents of the catalysts were determined by ICP-AES analysis. It was found that the catalyst is composed of nickel (15.4 wt.%) and alumina (84.6 wt.%). The results are in good agreement with the nominal value indicated by the catalyst supplier.

The catalyst has an average diameter of $\bar{d}_i = 1.6$ mm and a length of approximately $\bar{l}_i = 5$ mm. The advantage of this catalyst is that pressure drops can be limited in a certain range due to larger particle sizes.

The particle density (ρ_{particle}) of the catalyst corresponds to a value of 1274 kg/m³, while the solid density (ρ_{solid}) was found to be 3630 kg/m³. According to this, a porosity (ε_p) of 64.9% was calculated.

SEM analyses performed in a glance of the fresh catalyst reveal that the support (Al₂O₃) is covered with nickel clusters ranging from 170 to 3720 nm as shown in Figure 2. A large particle value variation of the Ni clusters is normally an indication for a poor dispersion during catalyst preparation (impregnation, co-precipitation, etc.), or less probably, an existing interaction between the support material used (γ -alumina) and active phase deposited (Ni).

The catalyst also shows a narrow pore size distribution with average diameter (\bar{d}_{pore}) of 8.5 nm, as shown in Figure 3. This is an indication that the catalyst consists mostly on mesopores (40–7 nm), rather macropores (>50 nm).

The BET surface area of the catalyst, $S_{\text{BET}} = 250$ m²/g, is within the range of reported values for this type of catalyst (Alberton et al., 2007).

The commercial hydrotalcite sorbent MG30 used shows a highly porous lamellar structure (Figure 4). The magnesium oxide content of 28.5 wt.% is in good agreement with the expected nominal value of the Mg content (30 wt.%).

The BET surface area of the sorbent was found to be $S_{\text{BET}} = 200$ m²/g.

The MG30 sorbent was also screened in typical breakthrough experiments (not shown here), employing a stream of carbon dioxide, water vapour and helium (considered as inert gas), to ensure sufficient capacity for CO₂ sorption equilibrium. The experiments were conducted at 400°C with a partial pressure of

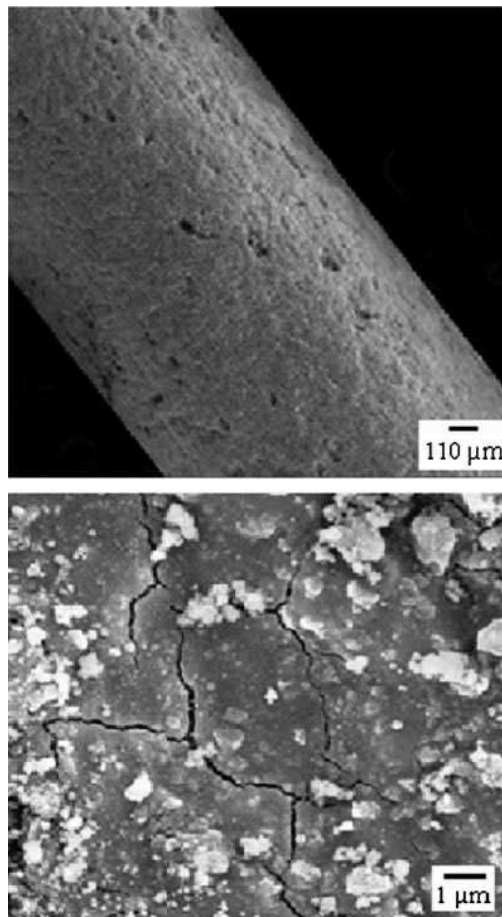


Figure 2. SEM micrograph of the catalyst.

CO₂ close to 40 kPa. The experiments carried out showed sufficient capacity for CO₂ sorption ($q_{\text{sorb}} \cong 0.1$ mol/kg).

Catalyst Performance

Reaction studies were carried out, and the catalyst was evaluated for 5 h on stream at each temperature interval to ensure stable operating conditions. The effects of temperature, flow rate (contact time) and presence of sorbent during reaction and after regeneration, were investigated. To ensure total regeneration of the sorbent, a temperature increase was used as mentioned in

Table 2. Properties of the used materials

Materials	Ni (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	MgO (wt.%)	\bar{d}_i (mm)	\bar{l}_i (mm)	ρ_{particle} (kg/m ³)	ρ_{solid} (kg/m ³)	ε_p (%)	\bar{d}_{pore} (nm)	S_{BET} (m ² /g)
Octolyst	15.4	84.7	—	1.6	5	1274	3630	64.9	8.5	250
MG30	—	71.5	28.5	4.6	2.9	1139	2183	52.2	8.3	200

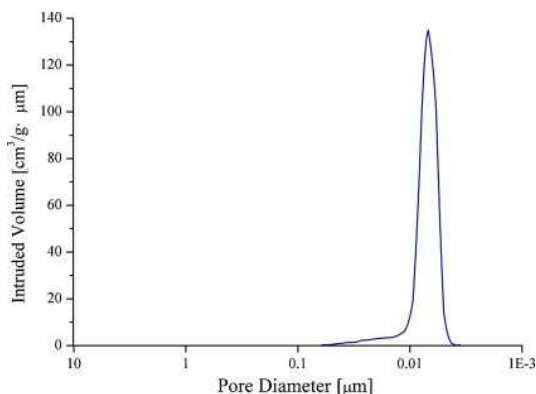


Figure 3. Pore size distribution of the catalyst.

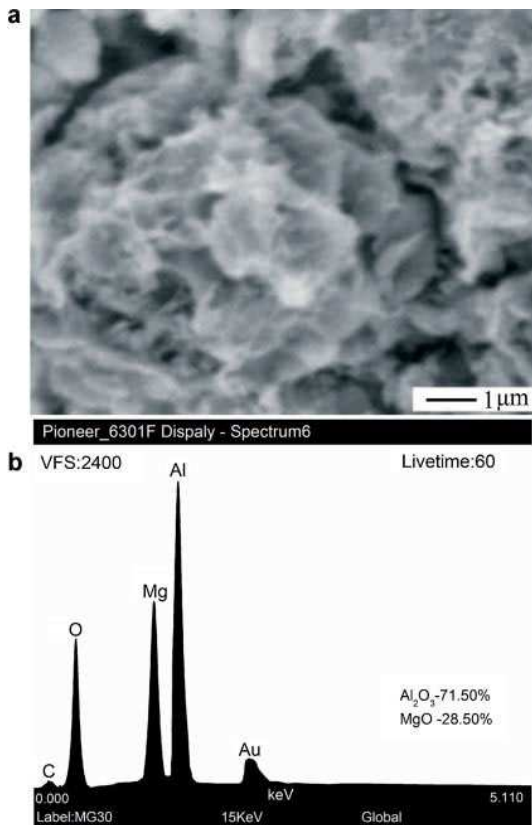


Figure 4. SEM micrograph (a) and EDX image (b) of the sorbent.

Introduction Section (e.g. before a reaction was executed at 400°C with an inert gas flow rate of 50 or 200 Ncm³/min, the temperature was increased from 400 to 420°C with an inert gas flow rate of 500 Ncm³/min, and kept during 30 min at these conditions, followed by an adjustment of the desired reaction conditions. In a real industrial technology the regeneration can be done with a temperature swing. The activity of the catalyst is assessed by comparing the conversion of ethanol and water. The conversion of ethanol and water was calculated as follows:

$$X_{\text{EtOH}} (\%) = \frac{\dot{n}_{\text{EtOH},0} - \dot{n}_{\text{EtOH}}}{\dot{n}_{\text{EtOH},0}} \times 100 \quad (2)$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} (\%) = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},0} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},0}} \times 100 \quad (3)$$

For convenience, the molar product distribution was calculated from the moles of one product formed divided by the total moles of products:

$$P_i (\text{mol.}\%) = \frac{\dot{n}_i}{\sum \dot{n}_i} \times 100 \quad (4)$$

where \dot{n}_i represents the molar flow rate of one product and $\sum \dot{n}_i$ represents the total molar flow rate of products in the dry product stream (water is here excluded). However, to calculate the selectivity it is required first to obtain the yield of the products, in this case hydrogen. The hydrogen yield can be calculated from:

$$Y_{\text{H}_2} (\%) = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} - \dot{n}_{\text{H}_2,0}}{\dot{n}_{\text{EtOH},0}} \times \frac{v_{\text{EtOH}}}{v_{\text{H}_2}} \times 100 \quad (5)$$

The hydrogen selectivity can then be obtained by:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{Y_{\text{H}_2}}{X_{\text{EtOH}}} \quad (6)$$

Figure 5 shows the conversion of ethanol and water, as well as the product distribution (dry basis). It might be observed that conversions of both ethanol and water (Figure 5a), increase with temperature. However, higher reaction temperatures are required for the activation of water. For instance, when using an inert gas flow rate of 200 Ncm³/min at a temperature of 350°C or above, ethanol conversion is almost complete, suggesting good activities at low temperatures, while higher temperatures are required for a moderate water conversion. Moderate water conversions have also been reported by other authors (Resini et al., 2009). Nevertheless, in this study the low water conversion is a consequence of the high ethanol-water molar ratio used (1:10), indicating that the higher the amount of water in the feed is the lower the water conversion is. However, a moderate water conversion is not a problem, since the catalyst selectivity is good enough (product purity).

It was also found that higher flow rates increase the conversion of the reactants and the yield of hydrogen. Apparently this seems to be a contradiction, because a higher flow rate means lower contact time and therefore lower conversion of the reactants. This phenomenon may be an effect of external diffusion limitations at the lower flow rate. The presence of nickel clusters located on top of the porous γ -alumina support (SEM micrographs) may be responsible for the lower activities in the lower flow rate regime due to external diffusion limitations.

The product distribution (Figure 5b) as a function of temperature during SRE in presence of the catalyst, shows that at 100°C considerable amounts of acetaldehyde are found (~ 50 mol.%).

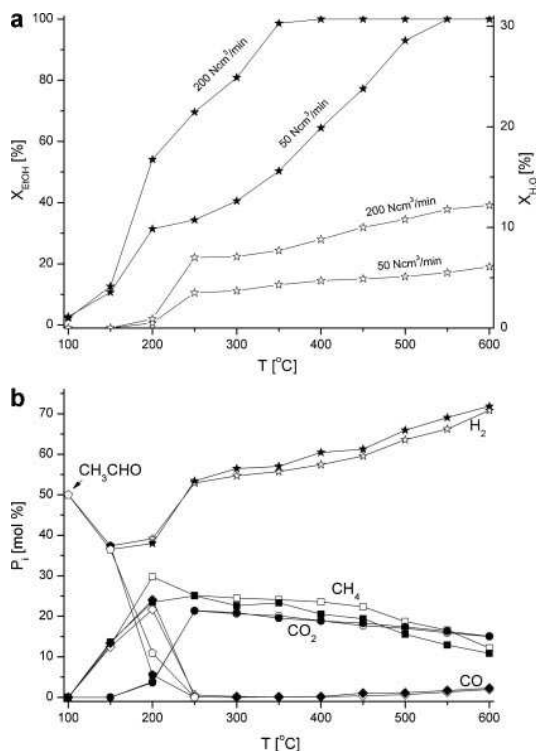


Figure 5. Ethanol (filled symbols) and water (open symbols) conversions (a), and product distribution (b) as function of reaction temperature at steady-state conditions; operating conditions: $m_{\text{cat}} = 20.0 \text{ g}$; $p = 100 \text{ kPa}$; $\dot{V}_{\text{inert}} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ (open symbols) or $\dot{V}_{\text{inert}} = 200 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ (filled symbols).

At 150°C, only CO, CH₄ and H₂ are present. From these observations it can be concluded, that in a low temperature range of 100–150°C, only ethanol is decomposed in the following two steps:

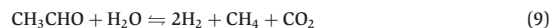


The first step of ethanol activation goes through the formation of hydrogen and acetaldehyde as intermediate compound, and in the second step acetaldehyde decomposes partially or totally into methane and carbon monoxide. These observations are in good agreement with reports in literature (Cavallaro et al., 2003; Frusteri et al., 2004).

However, when ethanol is dehydrogenated, equal amounts of acetaldehyde and hydrogen should be expected; however, part of the formed acetaldehyde can yield equal amounts of carbon monoxide and methane so that the molar product distribution is effectively not the expected stoichiometric value of ethanol dehydrogenation.

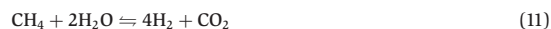
In the middle temperature range (200–400°C) the presence of acetaldehyde and carbon monoxide decreases strongly, while carbon dioxide and hydrogen increase in considerable amounts. The

methane concentration remains constant. This observation suggests a latent WGS reaction of acetaldehyde, or a direct WGS reaction after carbon monoxide formation:

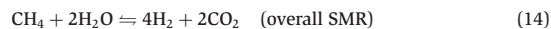
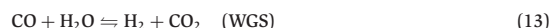
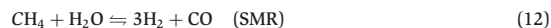


It was reported that Ni catalysts have lower WGS activities (Aupretre et al., 2002; Comas et al., 2004a,b; Fatsikostas and Verykios, 2004; Sun et al., 2005) than Cu catalysts (Rostrup-Nielsen, 1984; Häussinger et al., 2000; Holladay et al., 2009). In practice the WGS process is applied in two stages, consisting of a high temperature shift (HTS) at 350°C and a low temperature shift (LTS) between 190 and 210°C. It is worth to note, the WGS reaction should not be discarded, because it is an exothermic reaction and equilibrium conversion of CO is favoured with the application of low temperatures. In this work the conversion of carbon monoxide (formed from the decomposition of ethanol; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$) was low at 200°C, the beginning of catalyst activity for WGS, and almost complete at 300°C. However, in this temperature range only part of the ethanol is converted, so that the mass of catalyst used is enough to convert almost all the carbon monoxide formed at 300°C.

In the higher temperature range (400–600°C), the methane concentration decreases with temperature, thus indicating its activation. As a consequence, more hydrogen is generated and SMR is here most probable, as shown below:



However, traces of carbon monoxide are always present, and their concentration increase with temperature in the higher temperature range. This can be explained by the fact that SMR (Equation 14) is a sum of the two individual reaction steps, already described by Xu and Froment (1989):



Since Equation (13) is the exothermic WGS step, more carbon monoxide is generated at higher reaction temperatures (reaction step 12). It should be emphasised that in industrial applications the SMR is conducted over nickel catalysts at temperatures up to 750°C to ensure complete methane conversion (Rostrup-Nielsen, 1984; Häussinger et al., 2000; Holladay et al., 2009). Methane and water are thereby completely converted into hydrogen, carbon dioxide and considerable amounts of carbon monoxide which are then converted in the WGS process into additional hydrogen and carbon dioxide.

For comparison purposes, thermodynamic calculations were made for SRE (ethanol/water molar ratio of 1:10) with a software program (HSC Chemistry® for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software, Version 5.0, Pori, Finland). The model results (not shown here) obtained as function of reaction temperature between 400 and 600°C at steady-state conditions show reasonable agreement with the experimental product distribution.

In the following section the objective was to study a possible selective removal of CO₂ from the product stream by sorption. The chemical equilibrium should be shifted to the desired product

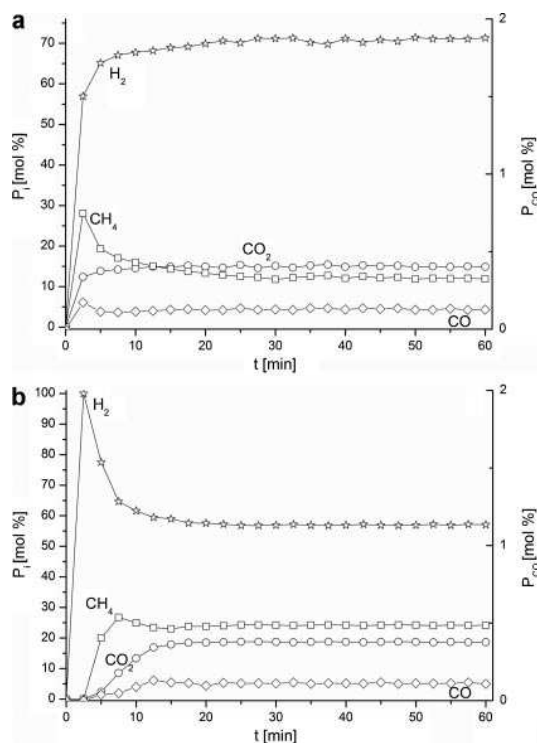


Figure 6. Product distribution as function of reaction time; operating conditions: $p = 100 \text{ kPa}$; $\dot{V}_{\text{inert}} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$; (a) catalyst ($T = 600^\circ\text{C}$; $m_{\text{cat}} = 20.0 \text{ g}$); (b) multilayer system of catalyst and sorbent ($T = 400^\circ\text{C}$; $m_{\text{cat}} = 4 \times 5.0 \text{ g}$ and $m_{\text{sorb}} = 3 \times 16.7 \text{ g}$).

hydrogen. Furthermore, the introduction of a CO_2 sorbent in the system should enable the production of high-purity H_2 at a lower reaction temperature (400°C). A typical product distribution as function of the reaction time during SRE for a system consisting of pure catalyst or a coupled system of catalyst and sorbent is shown in Figure 6.

In the presence of the catalyst, at 600°C and inert gas flow rate of $50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$, a transient start-up period is observed during the first minutes of reaction, while steady-state conditions being recognised in the remaining period (Figure 6a). A relative slow increase in the hydrogen content occurs in the transient start-up period simultaneously with a constant content of carbon dioxide and a stronger decrease in the methane content. On the other hand, the amounts of methane formed are lower. The concentrations of carbon dioxide are relative independent of the flow rate applied (not shown here). Traces of carbon monoxide are formed as well ($\sim 0.2 \text{ mol.}\%$).

The most desirable pathway of SRE produces 6 moles of hydrogen and 2 moles of carbon dioxide. The yields of carbon dioxide, and in particular hydrogen, will only increase, if the equilibrium of the reaction is shifted to the product side. An elegant method for this purpose is the SERP. The SE-SRE is well understood, when the mol percents of H_2 , CH_4 , CO and CO_2 in the product gas are plotted versus time (Barelli et al., 2008; Harrison, 2008). In general, four regions may be observed: (a) a transient start-up period; (b)

a pre-breakthrough period, where the steam reforming reaction runs at maximum efficiency; (c) a breakthrough period, where the efficiency of the adsorption starts decreasing; (d) and finally, a post-breakthrough period, where only steam reforming reaction occurs.

At this point, it is important to stress that a bi-layer system (catalyst plus sorbent) performs like a system of two separated units: (a) a reaction unit (catalyst-bed), where the reactants are converted into the products which remain in equilibrium conditions, and (b) a separation unit (sorption-bed), where preferentially CO_2 is retained, while the remaining unconverted gas mixture passes off, thus acting as a 'preferential product separation'. The off-gas mixture of the sorption unit, which has a different reactant composition (in our case $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, $\text{CH}_4_{(\text{g})}$, $\text{CO}_{(\text{g})}$ and $\text{H}_2_{(\text{g})}$ at 400°C), will pass through the third catalyst layer where the steam reforming reaction will occur in more desirable equilibrium conditions. In optimal conditions, a system of 'infinite' alternated layers of catalyst and sorbent, is equivalent to a mixture of catalyst and sorbent in corresponding proportions.

It is not in the scope of this research to demonstrate how the laboratory results on a system consisting on SE-SRE would translate into a practical reforming system with a SERP. This topic will be separately discussed in future work. However, the results obtained have certain relevance for further developments in engineering, especially for energy systems.

According to the results obtained with catalyst alone (Figure 6a), it was decided to pack the plug-flow reactor with alternated multiple layers of catalyst and sorbent. The objective was to test the concept of SE-SRE at 400°C (Figure 6b) in a system with four layers of catalyst (each with 5 g of mass) and three layers of sorbent (each with 16.7 g of mass).

The product distribution (hydrogen, carbon dioxide, methane and carbon monoxide) in Figure 6b shows pre-, intermediate and post-breakthrough periods. The hydrogen content in the first instants of operation is higher than the steady-state operation and higher than the one observed in the experiments with catalyst only (Figure 6a). This is a clear indication that the sorbent is shifting the equilibrium towards the formation of hydrogen in the transient period. A SERP can be fairly proposed for the occurring WGS reaction, and most probably also for SMR.

The plot shows a 'S-shaped curve' for the CO_2 content versus time. An initial absence of CO_2 is well visible, followed by an increasing CO_2 content until the sorbent is completely saturated. Moreover, the levels of CO may be reduced to a level tolerable for the application of hydrogen in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). In all experiments made (not shown here), it was observed that breakthrough periods were only noticed for a moderate temperature of 400°C , and especially for a lower flow rate of $50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$. In other words, the SERP works properly, if both reaction and adsorption rates are similar.

Therefore, it is important to show the sensitivity of a hybrid reactor design for a well working SE-SRE. In the following experimental sequence, it was decided to vary the mass ratio of catalyst and sorbent. Figure 7 depicts the effect of the mass ratio between catalyst and sorbent in a multilayer pattern arrangement. The use of the same feed flow rate and a lower (or higher) mass of catalyst, defines the contact time which is higher (or lower), and should decrease (increase) the conversion of the reactants and amounts of products formed. Namely of interest is hereby carbon dioxide which should appear in less amount when it leaves the sorbent layers, then the use of a higher mass of sorbent will facilitate its capture. As a result, the effect of SERP should increase. On the other hand, the employment of a higher catalyst mass,

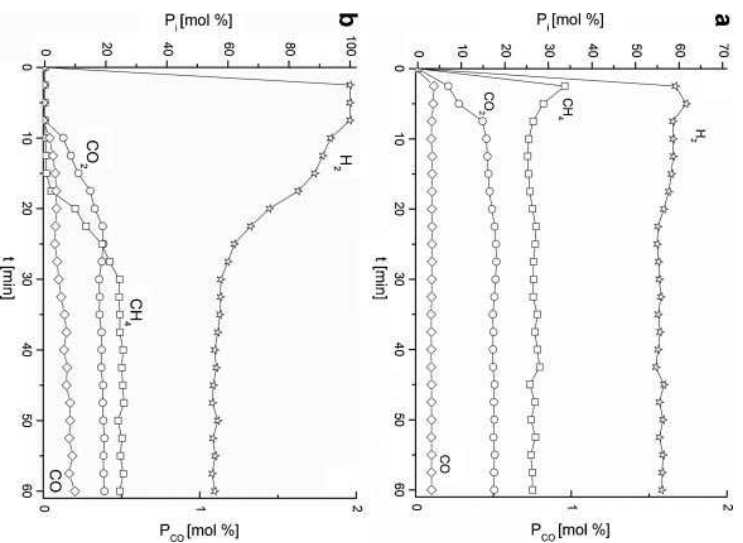


Figure 7. Product distribution as function of reaction time in a multilayer system; operating conditions: $T = 400^\circ\text{C}$; $p = 100\text{ kPa}$; $\dot{V}_{\text{inert}} = 50\text{ Ncm}^3/\text{min}$; (a) $m_{\text{cat}} = 4 \times 10.0\text{ g}$ with $m_{\text{sorb}} = 3 \times 8.3\text{ gr}$; (b) $m_{\text{cat}} = 4 \times 1.25\text{ g}$ with $m_{\text{sorb}} = 3 \times 25.0\text{ g}$.

keeping the feed flow constant, should increase the amounts of carbon dioxide generated, so that the use of a lower mass of sorbent should decrease or even neutralise the desired SERP due to the less available sorption capacity of the sorbent.

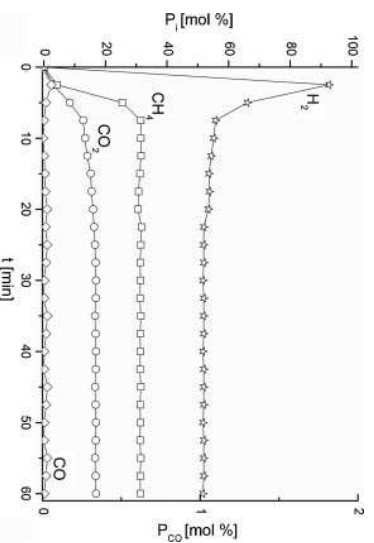


Figure 8. Product distribution as function of reaction time in a multilayer system; operating conditions: $m_{\text{cat}} = 4 \times 1.25\text{ g}$ with $m_{\text{sorb}} = 3 \times 25.0\text{ gr}$; $T = 400^\circ\text{C}$; $p = 500\text{ kPa}$; $\dot{V}_{\text{inert}} = 50\text{ Ncm}^3/\text{min}$.

Materials	Operating conditions					Transient state			Steady-state		
	m_{cat} (g)	m_{sorb} (g)	T ($^\circ\text{C}$)	p (kPa)	\dot{V}_{inert} (Ncm^3/min)	χ_{EtOH} (%)	$Y_{\text{H}_2}/\text{EtOH}$ (%)	$S_{\text{H}_2}/\text{EtOH}$	χ_{EtOH} (%)	$Y_{\text{H}_2}/\text{EtOH}$ (%)	$S_{\text{H}_2}/\text{EtOH}$
Octolyst	20	—	600	100	50	100	28.7	0.287	100	31.9	0.319
			600	100	200	100	60.2	0.602	100	64.6	0.646
			400	100	50	63.3	14.6	0.231	64.5	16.0	0.248
			400	100	200	100	27.1	0.271	100	31.4	0.314
Octolyst + MG30	20	50	400	100	50	76.6	16.3	0.213	65.0	16.1	0.248
			400	100	200	100	31.8	0.318	100	31.4	0.314
	40	25	400	100	50	79.1	18.0	0.228	67.5	16.4	0.242
			400	100	200	100	33.5	0.335	100	30.8	0.308
	5	75	400	100	50	100	21.8	0.218	64.2	16.1	0.251
			400	100	200	100	34.8	0.348	100	30.6	0.306
	5	75	400	500	50	71.1	13.6	0.191	49.5	12.2	0.246
			400	500	200	100	25.8	0.258	100	25.3	0.253

Table 4. Effect of water/ethanol ratio in the feed:hybrid system (Octolyst plus MG30)

R	Operating conditions			Transient state			Steady-state		
	T (°C)	p (kPa)	\dot{V}_{inert} (Ncm ³ /min)	X_{EtOH} (%)	$Y_{\text{H}_2/\text{EtOH}}$ (%)	$S_{\text{H}_2/\text{EtOH}}$	X_{EtOH} (%)	$Y_{\text{H}_2/\text{EtOH}}$ (%)	$S_{\text{H}_2/\text{EtOH}}$
3	400	100	50	63.4	16.4	0.259	57.0	16.4	0.288
3	400	100	200	100	24.8	0.248	84.7	23.4	0.276
10	400	100	50	100	21.8	0.218	64.2	16.1	0.251
10	400	100	200	100	34.8	0.348	100	30.6	0.306

$$m_{\text{cat}}/m_{\text{sorb}} = 0.067.$$

At first (Figure 7a), the plug-flow reactor was loaded with alternated multiple layers of catalyst (4×10.0 g) and sorbent (3×8.3 g), using the same inert gas flow rates, 50 and 200 Ncm³/min (not depicted here), and a temperature of 400°C. It is observed that the capacity of the sorbent for CO₂ quickly saturates, especially using a higher inert gas flow rate. As a result, the amounts of hydrogen produced in the first instants are much lower compared with those depicted in Figure 7b, and the concentration of methane in the initial breakthrough period has such a high value that indeed a SERP either for WGS or SRE reaction can fairly be discarded. On the other hand, an alternated system of multiple layers, consisting of 4×1.25 g of catalyst and 3×25.0 g of sorbent (Figure 7b), using the same inert gas flow rates as before, leads to higher hydrogen production in the initial breakthrough period, while carbon dioxide only starts to appear after 10 min, thus the breakthrough time increased. Moreover, during this period and especially for lower inert gas flow rates, neither methane nor carbon monoxide appears, suggesting a SERP for WGS reaction and for the SRE reaction, respectively.

The effect of pressure and feed composition was also studied. The plug-flow reactor packed with the alternated multiple layers of catalyst (4×1.25 g) and sorbent (3×25.0 g) was tested under higher pressure conditions ($p = 500$ kPa) at 400°C with inert gas flow rate of 50 and 200 Ncm³/min (not depicted). The objective was to increase the sorbent capacity for CO₂; however, higher pressures displace the reaction equilibrium to the reactant side so that the conversions of both ethanol and water decrease. It was found that the sorption capacity could be increased, and in the lower flow rate regime reaction enhancement was possible (Figure 8).

Finally, experiments were carried out with a water/ethanol feed ratio of $R = 3$ (results are not shown) instead of $R = 10$, with the system consisting on layers of catalyst and sorbent, at 100 kPa. The idea was to ensure that the use of excess water does not disturb the performance of the hybrid system. Indeed, it seems that the use of excess water performs better than a stoichiometric feed ratio for SRE ($R = 3$). Furthermore, the levels of CO increased in the transient period, when using a low feed ratio of water/ethanol. In addition, considerable amounts of carbon deposits were detected.

We are now able to compare the results obtained at steady-state conditions with those measured in the transient period, as shown in Table 3. The experimental conditions are listed, together with the transient conversions of both, ethanol and water, as well as yields and selectivity of hydrogen, respectively, and the steady-state measurements made. Sorption enhancement can be assessed by comparing the conversions, hydrogen yields and selectivity obtained in the transient period (values obtained for the best performances ~ 180 s).

Among the results obtained, the introduction of the sorbent (MG30) together with the catalyst (Octolyst) in a multilayer

arranged pattern show better performances in the transient period as in the steady-state periods. Even better performances reported in the present study, in terms of activity and selectivity, are those exhibited by hybrid systems consisting on low mass ratios of catalyst and sorbent ($m_{\text{cat}}/m_{\text{sorb}} = 0.067$) together with the use of lower inert gas flow rates, such as a multilayer pattern system with $m_{\text{cat}} = 4 \times 1.25$ g plus $m_{\text{sorb}} = 3 \times 25.0$ g, using a flow rate of 50 Ncm³/min of inert-gas in the feed.

Finally, Table 4 compares results obtained for the hybrid systems consisting on a low mass ratio of catalyst and sorbent ($m_{\text{cat}}/m_{\text{sorb}} = 0.067$), using feed ratios of $R = 3$ and $R = 10$, respectively. It can be seen that there is no real advantage in using a feed ratio of $R = 3$.

In a continuously operating cycle, the sorbent must be active for a long time. Our studies have shown that after two regeneration cycles, made with a temperature swing, the hybrid system consisting on catalyst plus sorbent (Octolyst + MG30) in multilayer pattern showed reproducibility for the isothermal reaction runs. At this stage, it must be pointed out that a stable catalyst bed was observed after CO₂ release by temperature increase, which is of course the key step for the application of this technology. It is now possible to elucidate the performance of the hybrid system for a practical industrial application.

CONCLUSIONS

Sorption enhanced steam reforming of ethanol can be performed on a Ni/Al₂O₃ catalyst (Octolyst 1001) coupled with a hydrotalcite-based sorbent (PURAL MG30). The effects of the operating conditions (temperature and flow rate) on the course of reaction were studied. Hydrogen was generated in the temperature range between 100 and 600°C. A mechanism was used to explain the reaction pathways. Moreover, it was found that the hydrotalcite-like material acts as a relative good CO₂ sorbent at 400°C. The SERP concept was verified for this system coupling the Octolyst catalyst with the MG30 hydrotalcite sorbent. Higher amounts of hydrogen were yielded during the initial breakthrough periods. CO appears in traces in the product gas stream.

NOMENCLATURE

\bar{d}_i	average diameter of the solids (mm)
\bar{d}_{pore}	average diameter of the pores (nm)
m_{cat}	mass of catalyst (g)
\dot{n}_i	molar flow rate of one product (mol/s)
$\dot{n}_{\text{EtOH},0}$	feed molar flow rate of ethanol (mol/s)
\dot{n}_{EtOH}	outlet molar flow rate of ethanol (mol/s)
$\dot{n}_{\text{H}_2,0}$	feed molar flow rate of hydrogen (mol/s)
\dot{n}_{H_2}	outlet molar flow rate of hydrogen (mol/s)
$\dot{n}_{\text{H}_2,0,0}$	feed molar flow rate of water (mol/s)

$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$	outlet molar flow rate of water (mol/s)
\dot{n}_i	molar flow rate of the reactant i (mol/s)
$\sum \dot{n}_i$	total molar flow rate of all products (mol/s)
ν_i	stoichiometric coefficient of the reactant i
ν_{H_2}	stoichiometric coefficient of hydrogen formed
P_i	product distribution for products i (mol.%)
P_{CO}	mole percentage of carbon monoxide (mol.%)
p_i	partial pressure of component i (kPa)
p	total pressure (kPa)
\bar{p}_{pore}	pore size distribution (μm)
q_{sorb}	sorption capacity (mol/kg)
S_{BET}	surface area measured with BET method (m^2/g)
S_{H_2}	hydrogen selectivity
$S_{\text{H}_2/\text{EtOH}}$	hydrogen selectivity based on ethanol as reactant
T	temperature ($^{\circ}\text{C}$ or K)
t	time (s, min or h)
\dot{V}_{inert}	inert gas flow rate (Ncm^3/min)
X_{EtOH}	conversion of ethanol (%)
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	conversion of water (%)
Y_{H_2}	hydrogen yielded (%)
$Y_{\text{H}_2/\text{EtOH}}$	hydrogen yielded based on ethanol as reactant (%)

Greek Symbols

α	modification of the alumina phase
γ	modification of the alumina phase
σ	type of the chemical bond
ρ_{particle}	particle density (kg/m^3)
ρ_{solid}	solid density (kg/m^3)
ν	stoichiometric coefficient
ε_{p}	porosity (%)

Subscripts

i	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , CH_3CHO , CH_4 , CO , H_2 , CO_2
x	CO , CO_2

ACKNOWLEDGEMENTS

A.F.C. is gratefully to Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT)—Portugal, for providing financial support for this Research Program and Postdoctoral Grant (SFRH/BPD/62968/2009). Y.J.W. gratefully acknowledges doctoral grant from China Scholarship Council (2010674011). F.D.A. would like to gratefully acknowledge the funding from Fondecyt Project (1061236), CONICYT Doctoral Fellowship and the DIQBT support for internship. The authors also thank for LSRE financing by FEDER/POCI/2010.

REFERENCES

Abanades, J. C. and D. Alvarez, "Conversion Limits in the Reaction of CO_2 With Lime," *Energy Fuels* 17, 308–315 (2003).

Ahmed, S., A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood and F. Al-Muhaish, "Decomposition of Hydrocarbons to Hydrogen and Carbon," *Appl. Catal. A Gen.* 359, 1–24 (2009).

Alberton, A. L., M. M. V. M. Souza and M. Schmal, "Carbon Formation and its Influence on Ethanol Steam Reforming Over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts," *Catal. Today* 123, 257–264 (2007).

Alvarez, D. and J. C. Abanades, "Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles," *Energy Fuels* 19, 270–278 (2005).

Aupretre, F., C. Descorme and D. Duprez, "Bio-Ethanol Catalytic Steam Reforming Over Supported Metal Catalysts," *Catal. Commun.* 3, 263–267 (2002).

Barelli, L., G. Bidini, F. Gallorini and S. Servili, "Hydrogen Production Through Sorption Enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: A Review," *Energy* 33, 554–570 (2008).

Bretado, M. E., V. Guzman Velderrain, D. Lardizabal Gutierrez, V. Collins-Martinez and A. L. Ortiz, "A New Synthesis Route to Li_4SiO_4 as CO_2 Catalytic/Sorbent," *Catal. Today* 107–108, 863–867 (2005).

Cavallaro, S., V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello and F. Frusteri, "Performance of $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst in the Steam Reforming of Ethanol: H_2 Production for MCFC," *Appl. Catal. A Gen.* 249, 119–128 (2003).

Comas, J., M. Laborde and N. Amadeo, "Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production From Ethanol Using CaO as a CO_2 Sorbent," *J. Power Sour.* 138, 61–67 (2004a).

Comas, J., F. Marino, M. Laborde and N. Amadeo, "Bio-Ethanol Steam Reforming on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst," *Chem. Eng. J.* 98, 61–68 (2004b).

de Bruijn, F., "The Current Status of Fuel Cell Technology for Mobile and Stationary Applications," *Green Chem.* 7, 132–150 (2005).

Ding, Y. and E. Alpay, "Adsorption-Enhanced Steam-Methane Reforming," *Chem. Eng. Sci.* 55, 3929–3940 (2000a).

Ding, Y. and E. Alpay, "Equilibria and Kinetics of CO_2 Adsorption on Hydrotalcite Adsorbent," *Chem. Eng. Sci.* 55, 3461–3474 (2000b).

Ding, Y. and E. Alpay, "High Temperature Recovery of CO_2 From Flue Gases Using Hydrotalcite Adsorbent," *Trans. IChemE. B* 79, 45–51 (2001).

Ebner, A. D., S. P. Reynolds and J. A. Ritter, "Understanding the Adsorption and Desorption Behavior of CO_2 on a K-Promoted Hydrotalcite-Like Compound (HTlc) Through Nonequilibrium Dynamic Isotherms," *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 6387–6392 (2006).

Essaki, K., M. Kato and K. Nakagawa, " CO_2 Removal at High Temperature Using Packed Bed of Lithium Silicate Pellets," *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114, 739–742 (2006).

Essaki, K., M. Kato and H. Uemoto, "Influence of Temperature and CO_2 Concentration on the CO_2 Absorption Properties of Lithium Silicate Pellets," *J. Mater. Sci.* 40, 5017–5019 (2005).

Farrell, A. E., R. J. Plevin, B. T. Turner, A. D. Jones, M. O'Hare and D. M. Kammen, "Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals," *Science* 311, 506–508 (2006).

Fatsikostas, A. N. and X. E. Verykios, "Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol Over Ni Based Catalysts," *J. Catal.* 225, 439–452 (2004).

Ficicilar, B. and T. Dogu, "Breakthrough Analysis for CO_2 Removal by Activated Hydrotalcite and Soda Ash," *Catal. Today* 115, 274–278 (2006).

Frusteri, F., S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato and S. Cavallaro, " H_2 Production for MC Fuel Cell by Steam Reforming of Ethanol Over MgO Supported Pd, Rh, Ni and Co Catalysts," *Catal. Commun.* 5, 611–615 (2004).

Gupta, H. and L.-S. Fan, "Carbonation-Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation From Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4035–4042 (2002).

Harrison, D. P., "Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 6486–6501 (2008).

Haryanto, A., S. Fernando, N. Murali and S. Adhikari, "Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam

- Reforming of Ethanol: A Review," *Energy Fuels* **19**, 2098–2106 (2005).
- Häussinger, P., R. Lohmüller and A. M. Watson, "Hydrogen," *Ullmann's Encyclopedia Ind. Chem.* **7**, 1–155 (2000).
- Holladay, J. D., J. Hu, D. L. King and Y. Wang, "An Overview of Hydrogen Production Technologies," *Catal. Today* **139**, 244–260 (2009).
- Huften, J. R., S. Mayorga and S. Sircar, "Sorption Enhanced Reaction Process for Hydrogen Production," *AIChE J.* **45**, 248–256 (1999).
- Ida, J.-I. and Y. S. Lin, "Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate," *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1999–2004 (2003).
- Kato, M., K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo and Y. Hagiwara, "Novel CO₂ Absorbents Using Lithium-Containing Oxide," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2**, 467–475 (2005).
- Kordesch, K. V. and G. R. Simader, "Environmental Impact of Fuel Cell Technology," *Chem. Rev.* **95**, 191–207 (1995).
- Kuramoto, K., S. Fujimoto, A. Morita, S. Shibano, Y. Suzuki, H. Hatano, L. Shi-Ying, M. Harada and T. Takarada, "Repetitive Carbonation Calcination Reactions of Ca-based Sorbents for Efficient CO₂ Sorption at High Temperature in Hydrotalcites," *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 975–981 (2003).
- Laosiripojana, N. and S. Assabumrungrat, "Methane Steam Reforming Over Ni/Ce-ZrO₂ Catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ Support on Reactivity, Resistance Toward Carbon Formation, and Intrinsic Reaction Kinetics," *Appl. Catal. A Gen.* **290**, 200–211 (2005).
- Lee, K. B., A. Verdooren, H. S. Caram and S. Sircar, "Chemisorption of Carbon Dioxide on Potassium-Carbonate-Promoted Hydrotalcite," *J. Colloid Interface Sci.* **308**, 30–39 (2007a).
- Lee, K. B., M. G. Beaver, H. S. Caram and S. Sircar, "Novel Thermal-Swing Sorption-Enhanced Reaction Process Concept for Hydrogen Production by Low-Temperature Steam-Methane Reforming," *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 5003–5014 (2007b).
- Lee, K. B., M. G. Beaver, H. S. Caram and S. Sircar, "Chemisorption of Carbon Dioxide on Sodium Oxide Promoted Alumina," *AIChE J.* **53**, 2824–2831 (2007c).
- Lee, K. B., M. G. Beaver, H. S. Caram and S. Sircar, "Production of Fuel-Cell Grade Hydrogen by Thermal Swing Sorption Enhanced Reaction Concept," *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 781–790 (2008a).
- Lee, K. B., M. G. Beaver, H. S. Caram and S. Sircar, "Performance of Na₂O Promoted Alumina as CO₂ Chemisorbent in Sorption-Enhanced Reaction Process for Simultaneous Production of Fuel-Cell Grade H₂ and Compressed CO₂ From Synthesis Gas," *J. Power Sour.* **176**, 312–319 (2008b).
- Lee, J. M., Y. J. Min, K. B. Lee, S. G. Jeon, J. G. Na and H. J. Ryu, "Enhancement of CO₂ Sorption Uptake on Hydrotalcite by Impregnation With K₂CO₃," *Langmuir* **26**, 18788–18797 (2010).
- Li, Z.-S., N.-S. Cai and Y.-Y. Huang, "Effect of Preparation Temperature on Cyclic CO₂ Capture and Multiple Carbonation–Calcination Cycles for a New Ca-Based CO₂ Sorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 1911–1917 (2006).
- Lopez-Ortiz, A., N. G. P. Rivera, A. R. Rojas and D. L. Gutierrez, "Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides," *Sep. Sci. Technol.* **39**, 3559–3572 (2004).
- Lu, H., A. Khan and P. G. Smirniotis, "Relationship Between Structural Properties and CO₂ Capture Performance of CaO-Based Sorbents Obtained From Different Organometallic Precursors," *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 6216–6220 (2008).
- Lu, H., E. P. Reddy and P. G. Smirniotis, "Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 3944–3949 (2006).
- Mahata, N., A. F. Cunha, J. J. M. Órfão and J. L. Figueiredo, "Simultaneous Elimination of Pyrophoricity and Enhancement of Activity of Raney Nickel by Carbon Deposition: Synthesis of Highly Active NiC Catalysts," *Chem. Catal. Chem.* **2**, 330–335 (2010).
- Mayorga, S. G., J. R. Huften, S. Sircar and T. R. Gaffney, "Sorption Enhanced Reaction Process for the production of hydrogen," in: "Proceedings of U.S. DOE Hydrogen program Review," Washington, D.C. (1997).
- Mielenz, J. R., "Ethanol Production From Biomass: Technology and Commercialisation Status," *Curr. Opin. Microbiol.* **4**, 324–329 (2001).
- Muradov, N. Z. and T. N. Veziroglu, "Green Path From Fossil-Based to Hydrogen Economy: An Overview of Carbon-Neutral Technologies," *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 6804–6839 (2008).
- Ni, M., D. Y. C. Leung and M. K. H. Leung, "A Review on Reforming Bio-Ethanol for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 3238–3247 (2007).
- Ochoa-Fernandez, E., M. Ronning, T. Grande and D. Chen, "Nanocrystalline Lithium Zirconate with Improved Kinetics for High Temperature CO₂ Capture," *Chem. Mater.* **18**, 1383–1385 (2006).
- Ochoa-Fernandez, E., H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Ronning, A. Holmen and D. Chen, "Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation," in "International Conference on Gas-Fuel 05," November, Catalysis Today, Brugge (2005), pp. 41–46.
- Oliveira, E. L. G., C. A. Grande and A. E. Rodrigues, "CO₂ Sorption on Hydrotalcite and Alkalimodified (K and Cs) Hydrotalcites at High Temperatures," *Seper. Purif. Technol.* **62**, 137–147 (2008).
- Oliveira, E. L. G., C. A. Grande and A. E. Rodrigues, "Steam Methane Reforming in a Ni/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and Diffusional Limitations in Extrudates," *Can. J. Chem. Eng.* **87**(6), 945–956 (2009).
- Ram Reddy, M. K., Z. P. Xu, G. Q. Lu and J. C. Diniz da Costa, "Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration," *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 7504–7509 (2006).
- Ram Reddy, M. K., Z. P. Xu and J. C. Diniz da Costa, "Influence of Water on High-Temperature CO₂ Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives," *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 2630–2635 (2008).
- Reddy, E. P. and P. G. Smirniotis, "High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports," *J. Phys. Chem. B* **108**, 7794–7800 (2004).
- Reijers, H. T. J., S. E. A. Valster-Schiermeier, P. D. Cobden and R. W. van den Brink, "Hydrotalcite as CO₂ Sorbent for Sorption-Enhanced Steam Reforming of Methane," *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 2522–2530 (2005).
- Resini, C., T. Montanari, T. Barattini, G. Ramis, G. Busca, S. Presto, P. Riani, R. Marazza, M. Sisani, F. Marmottini and U. Costantino, "Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming Over Ni Catalysts Derived From Hydrotalcite-Like Precursors: Catalyst Characterisation, Catalytic Activity and Reaction Path," *Appl. Catal. A Gen.* **355**, 83–93 (2009).

- Rostrup-Nielsen, J. R., "Catalytic Steam Reforming," Springer-Verlag, New York (1984).
- Satrio, J. A., B. H. Shanks and T. D. Wheelock, "Development of a Novel Combined Catalyst and Sorbent for Hydrocarbon Reforming," *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 3901–3911 (2005).
- Sircar, S., J. R. Hufton and S. Nataraj, "Process and Apparatus for the Production of Hydrogen by Steam Reforming of Hydrocarbon," U.S. Patent No. 6,103,143 (2000).
- Sun, J., X.-P. Qiu, F. Wu and W.-T. Zhu, "H₂ From Steam Reforming of Ethanol at Low Temperature Over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ Catalysts for Fuel-Cell Application," *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 437–445 (2005).
- Vaccari, A., "Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays," *Catal. Today* **41**, 53–71 (1998).
- Vaidya, P. D. and A. E. Rodrigues, "Insight Into Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells," *Chem. Eng. J.* **117**, 39–49 (2006).
- Waldron, W. E., J. R. Hufton and S. Sircar, "Production of Hydrogen by Cyclic Sorption Enhanced Reaction Process," *AIChE J.* **47**, 1477–1479 (2001).
- Wu, S. F., Q. H. Li, J. N. Kim and K. B. Yi, "Properties of a Nano CaO/Al₂O₃ CO₂ Sorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 180–184 (2007).
- Xiu, G. H., P. Li and A. E. Rodrigues, "Sorption Enhanced Reaction Process with Reactive Regeneration," *Chem. Eng. Sci.* **57**, 3893–3908 (2002a).
- Xiu, G. H., P. Li and A. E. Rodrigues, "Subsection-Controlling Strategy for Improving Sorption-Enhanced Reaction Process," *Chem. Eng. Res. Des.* **82**, 192–202 (2004).
- Xiu, G. H., J. L. Soares, P. Li and A. E. Rodrigues, "Simulation of a Five-Step One-Bed Sorption-Enhanced Reaction Process," *AIChE J.* **48**, 2817–2832 (2002b).
- Xu, J. and G. F. Froment, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics," *AIChE J.* **35**, 88–96 (1989).
- Yong, Z., V. Mata and A. E. Rodrigues, "Adsorption of Carbon Dioxide on Basic Alumina at High Temperatures," *J. Chem. Eng. Data* **45**, 1093–1095 (2000).
- Yong, Z., V. Mata and A. E. Rodrigues, "Adsorption of Carbon Dioxide Onto Hydrotalcite-Like Compounds (HTLcs) at High Temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 204–209 (2001a).
- Yong, Z., V. G. Mata and A. E. Rodrigues, "Adsorption of Carbon Dioxide on Chemically Modified High Surface Area Carbon-Based Adsorbents at High Temperature," *Adsorption* **7**, 41–50 (2001b).

Manuscript received February 8, 2011; revised manuscript received April 29, 2011; accepted for publication July 15, 2011.

H.4. International Journal of Hydrogen Energy (*In press*), 2012

ARTICLE IN PRESS

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY XXX (2012) 1–11



Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption

F. Díaz Alvarado, F. Gracia*

Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Tupper 2069, 2do Piso, Laboratorio de Catálisis y Energía Combustible, 8370451 Santiago, Chile

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 September 2011

Received in revised form

28 December 2011

Accepted 31 January 2012

Available online xxx

Keywords:

Hydrogen

Oxidative steam reforming

Glycerol

Thermodynamics

Carbon deposits

CO₂ sorption

ABSTRACT

Glycerol production is associated with growing biodiesel industry, and because of its poor fuel skills it has been signed as a candidate for hydrogen production by Steam Reforming (SR).

In various reforming reaction systems, many different types of Carbon deposits have been reported, but this variety has not been incorporated in thermodynamic studies as previous studies have represented carbon deposits only as Graphite. This work proposes a new representation including Graphite, Carbon Nanotubes, Amorphous, and Polymeric carbon for Glycerol Reforming systems.

The study also includes an analysis of CO₂ sorption effects, comparing Hydrotalcites and CaO as sorbents, with their respective variation of sorption capacity with temperature.

All thermodynamic analysis is performed by Gibbs free energy minimization, following an algorithm for discrete nonlinear minimization.

The extended representation of carbon deposits reveals the existence of two regions: below 450 °C the most favorable carbonaceous solid type is graphite; and above, carbon nanotubes.

The use of CO₂ sorbents in Glycerol Reforming systems shifts the equilibrium to products, increasing H₂ yield. In those systems where Hydrotalcites were included as CO₂ sorbent, H₂ yield is maximized between 350 °C and 450 °C and S/G ratio above the stoichiometric ratio, while for CaO sorbent and no sorbent systems the maximization of H₂ yield is given at 600 °C and S/G = 10.

From the thermodynamic analysis, once the O/G ratio has been chosen according to energetic consideration, it is advisable to carry out the Glycerol Reforming reaction with at least a stoichiometric S/G ratio, the addition of enough mass of Hydrotalcites for stoichiometric CO₂ sorption and a temperature between 375 °C and 450 °C. Those conditions maximize the H₂ yield with no other product gases or carbonaceous solids.

Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +56 2 9784284.

E-mail addresses: fdiaz.ing@gmail.com (F. Díaz Alvarado), fgracia@ing.uchile.cl (F. Gracia).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

1. Introduction

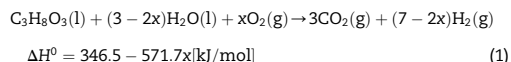
The Fuel Cell technology and the utilization of Hydrogen as energy carrier have been signed as one of the most promising alternatives for fossil fuels substitution in growing motive and industrial park [1,2]. In addition, Fuel Cells are more energy efficient than internal combustion engines [3].

While oil and natural gas are the main current sources of hydrogen, alcohols have attracted some attention in recent years, specially ethanol [4–7]. Considering alcohols utilization for H₂ production by Steam Reforming, the natural progression in alcohol structure and complexity is proposed in Fig. 1. In this sequence, the final goal would be the direct use of vegetal carbohydrates, like glucose, avoiding intermediates for H₂ production.

Ethanol, which can be used for renewable production of H₂ by Steam Reforming, is being used directly in combustion engines as part of the fuel mixture [8]. Although the direct use of ethanol in motor is not recommended [9], because of the presence of undesirable organic compounds in bioethanol production output, the world demand for this product will grow [5], increasing its price.

On the other hand, glycerol is obtained as a byproduct of biodiesel production in the approximate proportion of 10% of initial oil used. For this reason its global availability is increasing over the years, giving a first incentive for industrial use. Additionally, pure glycerol is a poor fuel and cannot be burned directly in internal combustion engines [10]. Thus, glycerol appears as an alternative for replacement of ethanol in H₂ renewable production by Steam Reforming.

The stoichiometry of reaction can be summarized in the following equation [11], by *Oxidative Steam Reforming* (OSR):



where x is the molar O₂/C₃H₈O₃ ratio, abbreviated as O/G ratio; and H₂O/C₃H₈O₃ ratio, as S/G ratio (Steam to Glycerol). In the OSR system, endothermic or exothermic conditions can be modulated by adjusting the O/G ratio, which also determine the stoichiometric S/G ratio. ΔH^0 for global reaction moves from 346.5 [kJ/mol], at O/G = 0, to -82.3 [kJ/mol], at O/G = 0.75. In relation to overall thermodynamics, the energy system is neutral when $x = 0.61$ in the above equation. The operation at

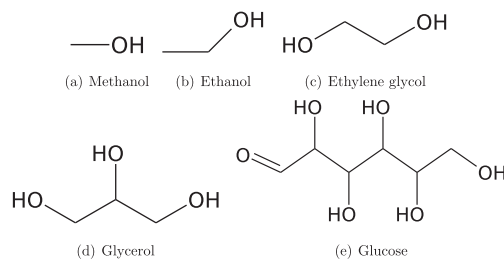


Fig. 1 – Progression for alcohol structure and complexity for H₂ production by Steam Reforming.

this point is called *Autothermal Reforming* (ATR). If no O₂ is added the reaction system is called *Steam Reforming* (SR) of Glycerol.

The carbonic solid formation has to be avoided because of catalyst deactivation, so its representation becomes important. There are publications on Thermodynamics of SR and OSR systems of Glycerol that do consider the formation of solid carbon deposits, but these are represented exclusively as Graphite [12–14], while others include only gaseous species [15,16].

But Graphite is not the only possible structure for the carbonaceous deposits, since the presence of Amorphous carbon deposits has been reported in Reforming systems [17–19]. Also Carbon Nanotubes have been detected over Reforming catalyst [20–22], which production is favored at high temperatures [23]. The structure of carbonaceous deposits formed in a catalytic process depends on reaction pathway, catalyst characteristics and reaction conditions. According to these specifications, in a catalytic process is possible to obtain various types of carbonaceous deposits, that differ in morphology and reactivity [19,24,25]. A study developed over Ni catalyst has shown five types of carbon deposits [23].

The use of Graphite thermodynamic properties for the whole carbonaceous deposits representation can be, then, considered incomplete. The representation of those deposits and the gases evolved in reaction system can be adequately constructed based on their thermodynamic properties [26–28].

Through thermodynamic analysis the effect of CO₂ sorbents in the Reforming system can also be analyzed to quantify how CO₂ sorption would shift the equilibrium to products. Up to now, the thermodynamic equilibrium has been calculated with the inclusion of CaO [29], but the use of Hydrotalcites could be attractive because its maximum sorption capacity is given at lower temperatures [30,31].

This work analyzes the thermodynamic equilibrium composition of Oxidative Steam Reforming of Glycerol, considering an extended representation of carbon deposits, including Graphite, Nanotubes, Amorphous and Polymeric carbon. The analysis also includes the use of Hydrotalcites as sorbent of CO₂.

2. Methodology

For predicting the thermodynamic equilibrium composition by minimization of the Gibbs free energy function, the expression given in Equation (2) has to be minimized.

$$G = \sum_{i=1}^{NC^g} n_i^g (\mu_i^{g,0} + RT \ln \hat{f}_i) + \sum_{i=1}^{NC^s} n_i^s \mu_i^{s,0} \quad (2)$$

In equation (2), NC^g and NC^s are the number of components in gas and solid phase, respectively; n_i^g , the number of moles of component i in gas phase; n_i^s , the number of moles of component i in solid phase; R , the gas constant in [J/mol K]; T , the temperature in [K]; \hat{f}_i is the fugacity of component i in a multi-component solution (dimensionless); and $\mu_i^0 = \mu_i^0(T)$ is

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

the chemical potential of species i at standard pressure, focusing on Enthalpy information [32].

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p = c_{p_i} \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_i}{RT}\right)_p = -\frac{H_i}{RT^2} \quad (4)$$

$$G_i = \mu_i \quad (5)$$

The chemical potential can be calculated from equations (3)–(5), where G_i is the partial molar Gibbs Free Energy; H_i , the partial molar Enthalpy; and c_{p_i} , the heat capacity at constant pressure of component i [33–35].

$$Z - 1 = \frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1) \quad (6)$$

The fugacity (\hat{f}_i , where $\hat{}$ denotes the estimation in a multi-component solution) was calculated under the assumption of real gases representation by a Virial Equation of State (VEOS) (equation (6)) [36] and excluding solid from the calculation of the gas molar fraction. In this equation, P_r is the reduced pressure; T_r , the reduced temperature; and ω , the acentric factor.

$$y_i = \frac{n_i^g}{n_{\text{gases}}} \quad (7)$$

$$\hat{f}_i = y_i \cdot P \cdot \hat{\phi}_i \quad (8)$$

In equation (7), n_{gases} defines the total number of moles in gas phase; and, in equation (8), P is the dimensionless pressure ($P_{\text{eval}}/P_{\text{std}}$).

$$\hat{\phi}_i = \phi_i \quad (9)$$

Equation (9) is the Lewis/Randall rule for an ideal solution model, and allows the calculation of fugacity coefficient of component i in the multi-component solution ($\hat{\phi}_i$) as the one for isolated species (ϕ_i). It can be calculated from equation (10).

$$\phi_i = \exp\left(\frac{y_i P}{T_{c_i}} \left(\frac{P_{c_i}}{T_{c_i}} (B_i^0 + \omega B_i^1)\right)\right) \quad (10)$$

Equation (10) was derived from VEOS, where P_{c_i} is the dimensionless critical pressure of component i (Critical pressure/ P_{std}), while T_{c_i} and ω_i are the critical temperature and the acentric factor of component i , respectively. Terms B_i^0 and B_i^1 were calculated from Pitzer correlation [36], available in equations (11) and (12).

$$B_i^0 = 0.083 - \frac{0.422}{\left(\frac{T}{T_{c_i}}\right)^{1.6}} \quad (11)$$

$$B_i^1 = 0.139 - \frac{0.172}{\left(\frac{T}{T_{c_i}}\right)^{4.2}} \quad (12)$$

All the data for P_{c_i} , T_{c_i} , ω_i , $\Delta G_{f_i}^0$, $\Delta H_{f_i}^0$ and C_{1_i} to C_{5_i} (constants for polynomial expression of c_{p_i}), required for the calculation

of Gibbs free energy of gaseous species, were taken from international databases [26,27]. For graphite, nanotubes and amorphous carbon, $\Delta G_{f_i}^0$, $\Delta H_{f_i}^0$ and c_{p_i} were calculated as in our previous work [37] from databases [38–40]. Polymeric carbon was represented as polyethylene, considered the simplest polymer, with less stringent formation conditions than polypropylene, for example. This allows to assume a more favorable Gibbs free energy of formation than other types of polymer. If the equilibrium composition contains polyethylene, then it would be possible to suggest the representation of other types of more complex polymers; if not, is not possible to have other types of polymer at thermodynamic equilibrium, sustained on its relative Gibbs free energies. The properties for polyethylene were taken from polymer thermodynamic data [41,42], fixing $\Delta G_{f_i}^0$ and $\Delta H_{f_i}^0$ as -2187.83 [J/mol] and 7117.56 [J/mol], respectively.

For Hydrotalcites (Mg50) representation, Ficcilar and Dogu [31] suggested the general formula $\text{Mg}_{2y}\text{Al}_2(\text{OH})_{4y}$, where y is 1.25 for Mg50, reaching a MgO:Al₂O₃ ratio of 1. The change in Hydrotalcites when CO₂ is adsorbed can be represented by $\text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{MgCO}_{3(s)}$. So $\Delta G_{f_i}^0$, $\Delta H_{f_i}^0$ and c_{p_i} for these solids were taken from databases [28].

The CO₂ sorption capacity for Hydrotalcites was included as an upper bound for the yield of sorbent-CO₂ complex. The considered sorption capacity depends on temperature, as shown in Fig. 2.

The mass of Hydrotalcites included in the different calculations is such that the adsorption of the entire stoichiometric production of CO₂ at maximum sorption capacity of Hydrotalcites (430 °C) is possible. The process of CO₂ adsorption on Hydrotalcites was represented up to 450 °C, where Hydrotalcites-like structures are destroyed [43].

The effect of CO₂ sorption on thermodynamic equilibrium composition was also analyzed for a more common CaO sorbent. CaO sorption capacity also varies with temperature [44,45], and the considered variation is available in Fig. 2.

Similarly to CO₂ sorption on Hydrotalcites, the adsorption on CaO was represented as formation of CaCO₃, and the mass of CaO was such that allows the adsorption of the entire production of CO₂ at the maximum sorption capacity of CaO (700 °C). CaO and CaCO₃ thermodynamic properties were taken from databases [28].

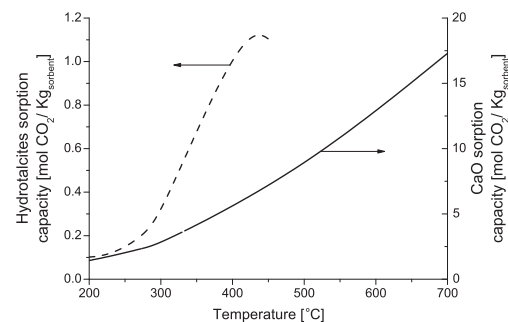


Fig. 2 – Sorption capacity for Hydrotalcites [30,31] and CaO [44,45] considered in this study.

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

Therefore, 3 alternatives for CO₂ sorption were considered for the Glycerol Reforming systems: *no sorbent*, *Hydrotalcites sorbent* and *CaO sorbent*.

All calculations were performed in GNU Octave [46] with QtOctave editor [47] following an algorithm for discrete nonlinear minimization detailed elsewhere [37]. A set of 35 molecules were considered as possible species:

- Gases: glycerol, oxygen, water, carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, methane, ethane, ethylene, acetylene, acetaldehyde, acetic acid, acetone, ethyl acetate, diethyl ether, ethylene glycol, *n*-propanol, iso-propanol, *n*-butanol, isopropyl methyl ether, propane, propene, propadiene, allyl alcohol, propionic acid, acrylic acid, methyl ethyl ether, *n*-propion aldehyde and acrolein.
- Solids: graphite, carbon nanotubes, amorphous carbon, polyethylene, magnesium oxide and magnesium carbonate (last two for the representation of CO₂ sorption with Hydrotalcites), calcium oxide and calcium carbonate (last two for the representation of CO₂ sorption with CaO).

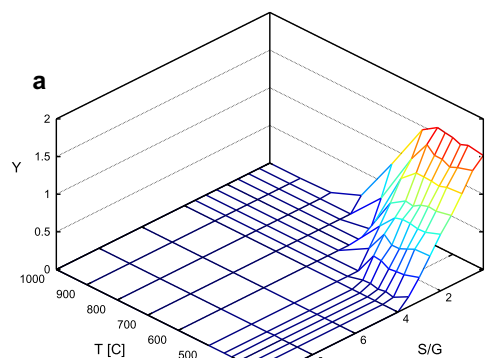
The atomic balance and non-negative constraints were included as in a previous work [37], and all calculations were performed at atmospheric pressure.

3. Results

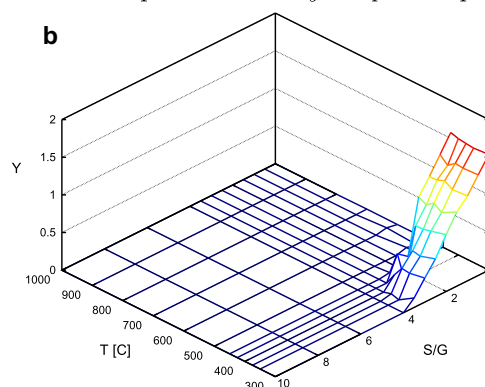
3.1. Extended carbon deposits representation

The composition of gases and solids at thermodynamic equilibrium depends on the system conditions (Temperature, S/G ratio and O/G ratio). When all carbon deposits are represented as Graphite, the formation of carbonaceous solids appears to be favored below 700 °C and S/G ratio under 4.0 (Fig. 3a), when no Oxygen is present. When O/G ratio grows, all carbon formation regions are included in those margins. The extended carbon deposits representation reveals the existence of two regions: below 450 °C the most favorable carbonaceous solid type is graphite (Fig. 3b); and above, nanotubes (Fig. 3c). This boundary moves to lower temperatures (425 °C), when S/G ratio grows over 3.0 (Fig. 4a). With the extended representation, the equilibrium composition for carbon deposits shows higher values than the composition calculated with only graphite. It is possible to note this difference in Fig. 4a above 450 °C, in carbon nanotubes region, for S/G ratios below 3.0. So, the yield for carbonaceous solids at thermodynamic equilibrium is higher than calculated up to now for Steam Reforming of Glycerol above 450 °C. Consequently, the H₂ yield is usually overestimated when only graphite is considered. This is confirmed in Fig. 4b, where the difference in carbon deposits yield leads to lower Hydrogen, Carbon monoxide and Carbon dioxide yields between 450 °C and 600 °C, and higher Methane yields in the same region.

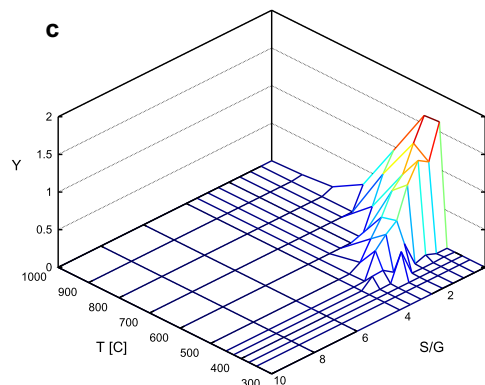
With the data used in his work, there is no formation of Amorphous or Polymeric carbon (represented as polyethylene) at thermodynamic equilibrium. Thus, it is likely that amorphous carbon formation reported on Glycerol Reforming catalysis can be related with the kinetics of carbon deposition far from equilibrium.



Graphite with *Only Graphite* rep.



Graphite with *Extended* rep.



Carbon Nanotubes with *Extended* rep.

Fig. 3 – Carbonaceous deposits yield [mol/mol_{glycerol}] with Only Graphite and Extended representation with O/G = 0 and no sorbent.

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

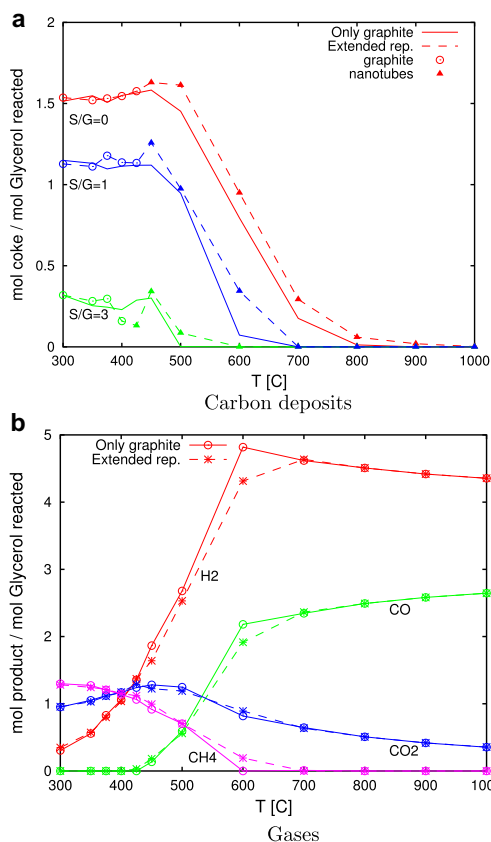


Fig. 4 – Carbonaceous deposits and gaseous yield [mol/mol_{Glycerol}] with Only Graphite and Extended representation with O/G = 0, S/G = 2.0 and no sorbent.

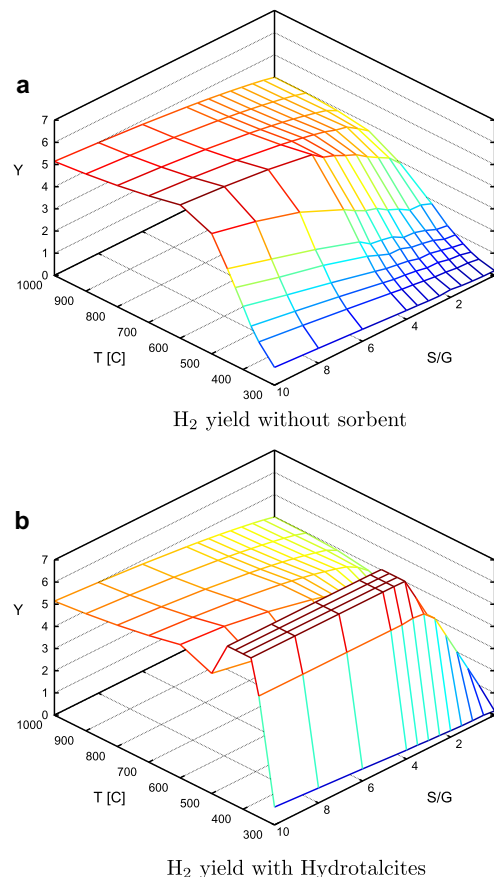


Fig. 5 – Hydrogen yield [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}] without CO₂ sorption and with Hydrotalcites, at O/G = 0.

3.2. Hydrotalcites effect

The removal of a product from a reaction system shifts the equilibrium conversion to the products side.

Hydrotalcites can be used for CO₂ sorption, but its sorption capacity varies with temperature [30,31]. If this behavior is incorporated in thermodynamic equilibrium calculations, then is expected to obtain higher yields for H₂, the non-sorbed product, where CO₂ sorption is maximum.

A zero CO₂ yield shifts the H₂ equilibrium yield from 6.0 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}], for the *no sorbent* case, to 7.0 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}], as can be seen in Fig. 5. Those two distinct maximums are achieved at different conditions: when CO₂ is adsorbed with Hydrotalcites, the maximum yield of H₂ is achieved between 375 °C and 450 °C and above a S/G ratio of 3.0 (stoichiometric); and without sorbents, at 600 °C and a S/G ratio of 10.0.

Then, the maximum yield of H₂ is 7.0 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}], and it is achieved between 375 °C and 450 °C when

Hydrotalcites are present, within the region of maximum CO₂ sorption (350 °C–450 °C) (Fig. 5b). It is interesting to note that maximum H₂ yield is obtained within a temperature range, and not exclusively at 430 °C, where the sorption capacity of Hydrotalcites is maximum. This behavior is caused by the variation of CO₂ equilibrium yield with temperature. In the case that no sorbent is present, the CO₂ production is continuously increasing until the maximum yield reached at 500 °C (Fig. 6a). Whereas, if sorption on Hydrotalcites is considered, the total sorption capacity of the mass of sorbent is enough to remove completely the CO₂ from the gas mixture between 350 °C and 450 °C (and not only at 430 °C), as can be seen in Fig. 6b. It must be noted that below 350 °C, CO₂ sorption is not thermodynamically favorable, as can be demonstrated comparing the respective regions in Fig. 6.

The effect of CO₂ sorption with Hydrotalcites in carbon deposits equilibrium composition is shown in Fig. 7. As in *no sorbent* case, Graphite formation is favorable below S/G ratio of 4.0, when O/G ratio is 0, and all other formation boundaries

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

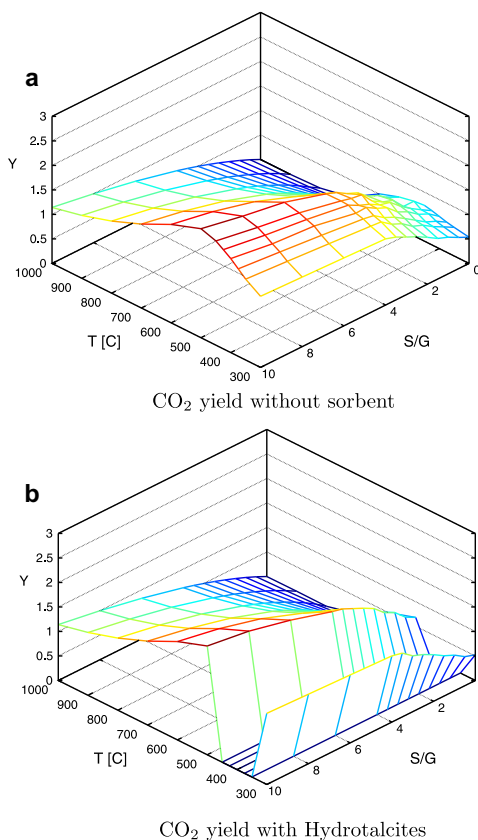


Fig. 6 – Carbon dioxide yield [mol/mol_{Glycerol}] without CO₂ sorption and with Hydrotalcites, at O/G = 0.

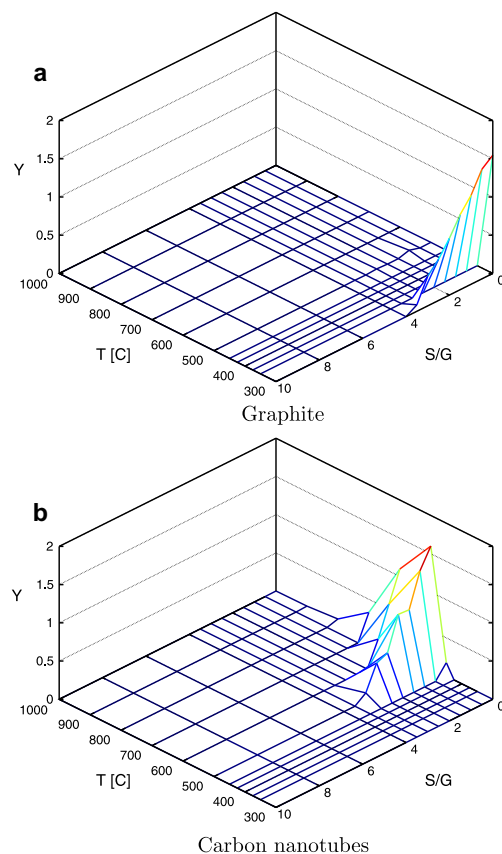


Fig. 7 – Carbonaceous deposits yield [mol/mol_{Glycerol}] with Extended representation, O/G = 0 and CO₂ sorption with Hydrotalcites.

(for other O/G ratios) are included in this first interval. But the upper bound for Graphite formation region related with temperature is different when CO₂ sorption changes: in no sorbent case, Graphite formation is favorable up to 450 °C (Fig. 3b), but when CO₂ sorption with Hydrotalcites is incorporated, Graphite formation is favored only up to 350 °C (Fig. 7a). This effect matches with CO₂ sorption profile just analyzed. Then CO₂ and Graphite are both unfavorable between 350 °C and 450 °C when Hydrotalcites-like sorbent is incorporated, region where the formation of sorbent + CO₂ complex becomes favorable.

The effect of CO₂ sorption with Hydrotalcites on carbon nanotubes profile includes only the 450 °C isothermal cut. At this temperature, carbon nanotubes formation is favorable when no CO₂ sorbent is present (Fig. 3c), but unfavorable when Hydrotalcites are included in the system (Fig. 7b).

The thermodynamic influence of Hydrotalcites on Glycerol Reforming systems can be compared with CaO. As can be seen in Fig. 8, the maximum H₂ yield for CaO sorbent systems is 6.85 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}], and is achieved at 600 °C and

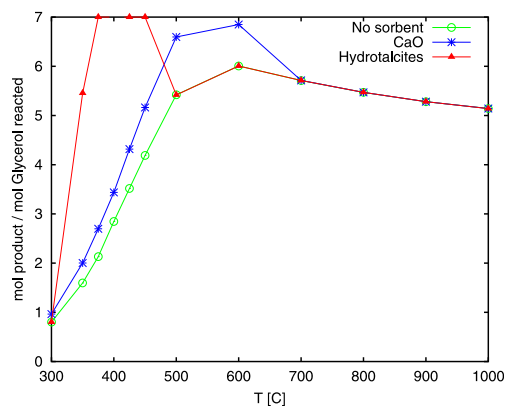


Fig. 8 – Hydrogen yield [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}] with different sorbents, O/G = 0 and S/G = 10.0.

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

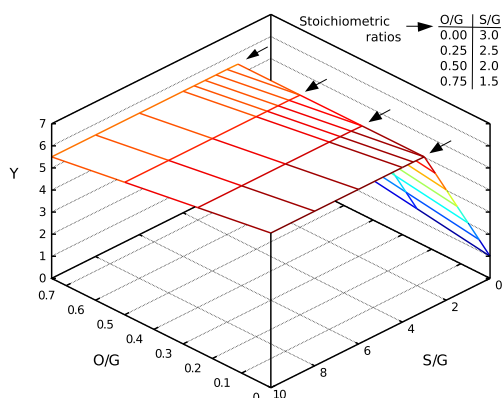


Fig. 9 – Hydrogen yield [$\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Glycerol}}$] with different S/G and O/G ratios at $T = 375\text{ }^\circ\text{C}$ and Hydrotalcites as CO_2 sorbent. Stoichiometric S/G and O/G ratios for the analysis of oxygen effect are tabulated and marked with arrows.

$S/G = 10.00$, when O/G ratio is set as 0. In conclusion, the equilibrium yield for H_2 can be maximized by the use of Hydrotalcites as CO_2 sorbent. This maximum has a higher value than that for H_2 yield in CaO sorbent system, and is obtained at lower temperature: $350\text{ }^\circ\text{C}$ – $450\text{ }^\circ\text{C}$ for Hydrotalcites, instead of $600\text{ }^\circ\text{C}$ for CaO sorbent system (see Fig. 8). In both cases the H_2 equilibrium yield is higher than that in the no sorbent system, in agreement with the expected shift in global reaction.

3.3. Oxygen effect

Oxygen is used in Reforming processes for avoiding carbon deposition and improving energetic sustainability of the whole process, sacrificing to some extent the H_2 yield.

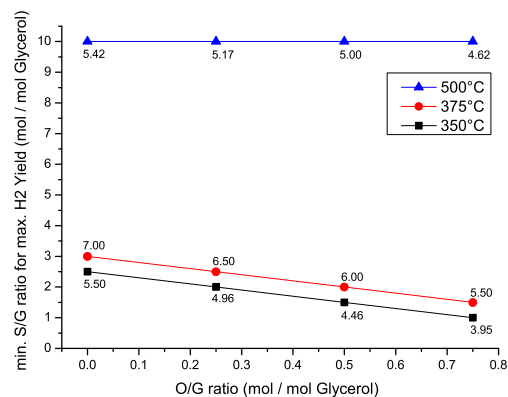


Fig. 10 – Minimum S/G ratio for maximum H_2 yield [$\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Glycerol}}$] O/G ratios and temperatures and Hydrotalcites as CO_2 sorbent. Maximum values for H_2 yield are informed as labels.

The use of Oxygen also modifies the equilibrium composition. Fig. 9 shows the Hydrogen yield with CO_2 sorption with Hydrotalcites at $375\text{ }^\circ\text{C}$, for various O/G and S/G ratios. Taking into account the stoichiometric relation between Glycerol, Oxygen and Water exposed in Eq. (1), Fig. 9 shows that the growth of S/G ratio from stoichiometric does not affect the Hydrogen yield, when Hydrotalcites are present. This behavior is different from that of no sorbent systems (Fig. 5a), where the S/G ratio over stoichiometry does modify the Hydrogen yield. Then, to study the effect of O/G ratio on the equilibrium of Glycerol Reforming when Hydrotalcites are present, S/G ratio should be stoichiometric at least. Thus, in the following analysis, S/G ratio has been set as stoichiometric for each O/G ratio, following Eq. (1). This means that as O/G ratio increases (x value in Eq. (1)) the S/G ratio decreases according to the stoichiometric coefficient $3 - 2x$. This setting

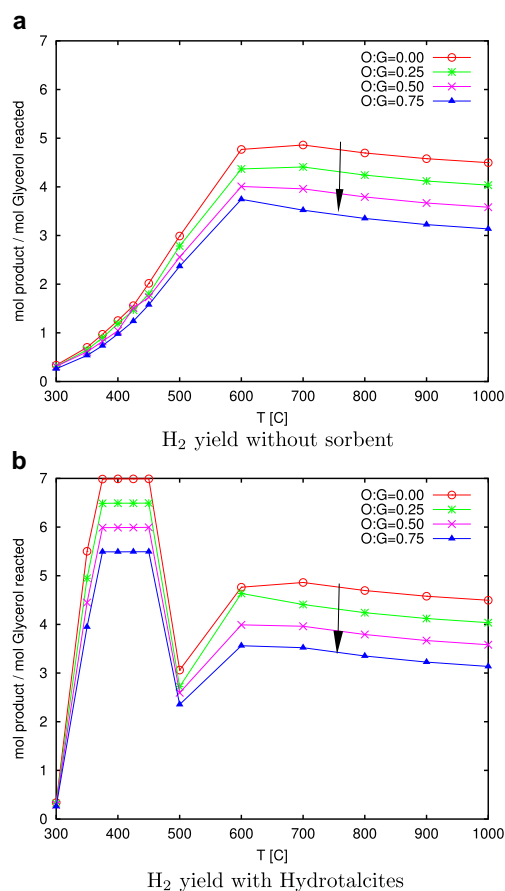


Fig. 11 – Hydrogen yield [$\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Glycerol}}$] with Extended representation of carbonaceous solids and different sorbents and O/G ratios. S/G ratio was set as stoichiometric for each O/G ratio, following Eq. (1). The direction of O/G ratio growth is informed with an arrow.

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO_2 adsorption, International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

allows to study the effect of O/G ratio without dealing with water lack nor excess, optimizing the water content. The chosen S/G and O/G ratios are informed in Fig. 9, where stoichiometric S/G and O/G ratios for analysis are tabulated and marked with arrows.

Fig. 10 is a representation of minimum S/G ratio required for maximum H₂ yield as a function of O/G, at various temperatures. The maximum value of Hydrogen yield obtained at equilibrium is informed as a label next to each point. The temperatures chosen in this figure are related with the activity of Hydrotalcites: at 350 °C Hydrotalcites are active, but at equilibrium there is no CO₂ capture (Fig. 6b), because it is thermodynamically not favorable; at 375 °C Hydrotalcites are active, the sorption of CO₂ is favorable and the sorption capacity of Hydrotalcites is enough for capturing all the CO₂ from equilibrium (as mentioned before, this complete CO₂ capture from equilibrium remains constant up to 450 °C); and at 500 °C Hydrotalcites are not active, due to the destruction of its structure, so CO₂ sorption profile returns to non sorbent conditions. Fig. 10 shows that above 500 °C, where Hydrotalcites structure is destroyed, the increase of the S/G ratio over the stoichiometric value can improve the yield of H₂ up to a value of 5.42 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}], but is not possible to reach the maximum theoretical yield, 7.0 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}]. This value is only available for no oxygen systems (O/G = 0), when Hydrotalcites are used as CO₂ sorbents, within the temperature range between 375 °C and 450 °C.

As expected, Hydrogen yield shows a decrease when O/G ratio grows, as shown in Fig. 11, linked with a shift to

exothermic conditions as ΔH^0 for global reaction moves from 346.5 [kJ/mol], at O/G = 0, to -82.3 [kJ/mol], at O/G = 0.75. It is important to note that a growth in O/G ratio is linked with a decrease in S/G ratio, given the stoichiometric proportion herein maintained. It is, then, reasonable to obtain less H₂ yield with higher O/G ratio, because there are less water molecules in the system (and therefore initially less Hydrogen atoms in the system).

In the absence of CO₂ sorbents the maximum H₂ yield is 4.86 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}] for O/G = 0. Upon an increase of oxygen concentration this yield decreases even further, reaching a maximum H₂ yield of 3.74 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}] for O/G = 0.75 at 600 °C and stoichiometric S/G ratio. Even though, in presence of the CO₂ sorbent, an increase of the O/G ratio also affects the H₂ yield, by using Hydrotalcites the H₂ yield can be maintained above 5.5 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}] even for high oxygen concentration (O/G = 0.75).

Specifically, Hydrotalcites addition could compensate the loss in H₂ yield associated with the growth of the O/G ratio (Fig. 11), keeping its equilibrium value above 5.5 [mol_{H₂}/mol_{Glycerol}] when the O/G ratio is below 0.75 and the temperature is between 350 °C and 450 °C, as seen in Fig. 11b. H₂ maximum yield obtained at O/G = 0.75 when Hydrotalcites are present (Fig. 11b) is higher than the maximum yield for H₂ at O/G = 0 without CO₂ sorbent (Fig. 11a).

Finally, the effect of the O/G ratio on the carbon containing species profile can be seen in Fig. 12. An increase of the O/G ratio, with a stoichiometric water concentration, leads to a raise in carbon deposits equilibrium yield. This behavior is

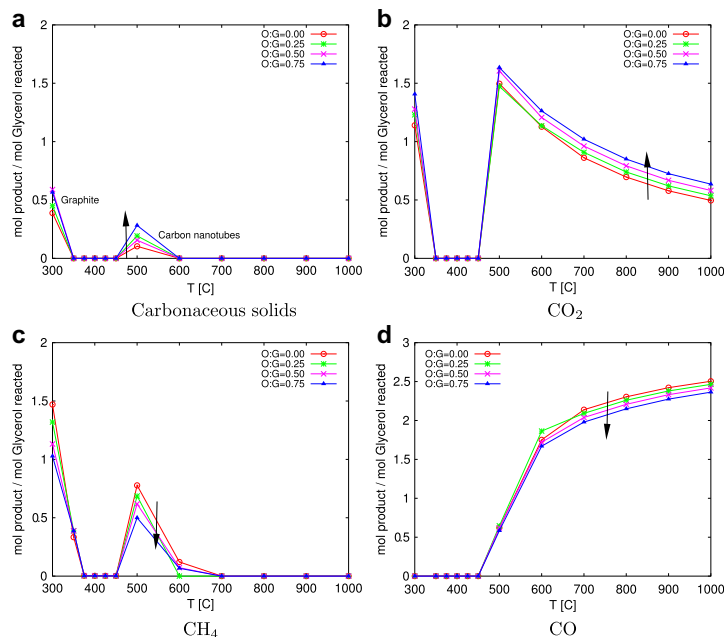


Fig. 12 – Carbonaceous products yield [mol/mol_{Glycerol}] with Extended representation of carbonaceous solids, Hydrotalcites as CO₂ sorbent and different O/G ratios. S/G ratio was set as stoichiometric for each O/G ratio, following Eq. (1). The direction of O/G ratio growth is informed with an arrow.

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

related with the formation or disappearance of the other C-containing gases (Fig. 12): CO and CH₄ yields decrease with O/G ratio growth, while CO₂ increases its equilibrium yield. Thus, an O/G ratio growth, linked with a stoichiometric S/G ratio decrease, shifts the global equilibrium, making more favorable the formation of highly oxidized products (CO₂). These changes also affect the formation of hydrogenated products (H₂ and CH₄).

It must be noted that all these effects can be avoided between 350 °C and 450 °C if Hydrotalcites are used as CO₂ sorbents. Specifically, between 375 °C and 450 °C, there is no other product gases at thermodynamic equilibrium than H₂, and there is no carbon deposits, as can be seen in Figs. 11b and 12.

4. Conclusion

Traditional representation of carbon deposits for thermodynamic study of Glycerol Reforming system includes only graphite. This is an incomplete representation, since more types of carbonaceous solids have been reported. The extended representation of carbon deposits reveals the existence of two regions: below 450 °C the most favorable carbonaceous solid type is graphite; and above, carbon nanotubes.

There is no Amorphous or Polymeric carbon (represented as polyethylene) at equilibrium, no matter what temperature, S/G or O/G ratio is chosen.

The use of CO₂ sorbents in SR and OSR of Glycerol shifts the equilibrium to products, increasing H₂ yield. In those systems where Hydrotalcites were included as CO₂ sorbent, H₂ yield is maximized between 350 °C and 450 °C, while for CaO sorbent the maximization of H₂ yield is given at 600 °C. The maximum for Hydrotalcites system is also higher, reaching 7 [mol_{H₂}/mol_{glycerol}] for O/G = 0 and S/G ratio above 3.0, against 6.85 [mol_{H₂}/mol_{glycerol}] for CaO system and 6.0 [mol_{H₂}/mol_{glycerol}] for no sorbent system, both at same O/G ratio and S/G = 10.0.

For all O/G ratios, when Hydrotalcites were used for CO₂ sorption the results show higher H₂ yields than CaO and no sorbent systems, and those values were available at lower S/G ratios and lower temperatures.

The addition of oxygen favors the energetic sustainability of the whole process, but affects H₂ formation. An increase of the O/G ratio, with a stoichiometric S/G ratio, shifts the thermodynamic equilibrium to CO₂ formation, making less favorable the formation of H₂, CH₄ and CO, and more favorable the formation of carbon deposits, as a consequence of minor C-containing gases yield. This trend can be avoided between 375 °C and 450 °C by using Hydrotalcites as CO₂ sorbent, as no CO₂, CO, CH₄ nor carbon deposits are observed at thermodynamic equilibrium, and H₂ yield is maximized. From the thermodynamic analysis, once the O/G ratio has been chosen according to energetic considerations, it is advisable to carry out the Glycerol Reforming reaction with at least a stoichiometric S/G ratio, the addition of enough mass of Hydrotalcites for total CO₂ sorption and a temperature between 375 °C and 450 °C. Those conditions maximize the H₂ yield with no other product gases or carbonaceous solids.

Acknowledgments

The funding from Fondecyt project N°1090232, and CONICYT Doctoral Fellowship (F. Díaz Alvarado) are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] Marbán G, Valdés-Solis T. Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32(12): 1625–37. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3F-4MYMNTF-5/2/e5d74164f600f57645c3dcf7085ae0a5>.
- [2] Marbán G, Valdés-Solis T. Corrigendum to “Towards the hydrogen economy” [*Int. J. Hyd. Energy* 32(12) (2007) 1625–1637]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33(2). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3F-4R8PN5V-5/2/476276eabe68b1d7c3e5222717efe1d>. p. 927.
- [3] Örüçü E, Karakaya M, Avci AK, Önsan ZI. Investigation of ethanol conversion for hydrogen fuel cells using computer simulations. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2005;80(10):1103–10. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1288>.
- [4] Fatsikostas A, Kondarides D, Vevrykios X. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today* 2002;75(1–4):145–55. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFG-458P9FB-J/2/bb6d13d3ac55aae5c13fe3fd298a6dae>.
- [5] Vaidya PD, Rodrigues AE. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal* 2006;117(1):39–49. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFJ-4J2M5NP-6/2/c2820dc93d98c5fe86831a800e5adea2>.
- [6] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy & Fuels* 2005;19(5):2098–106. URL: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/ef0500538.
- [7] Önsan ZI. Catalytic processes for clean hydrogen production from hydrocarbons. *Turkish Journal of Chemistry* 2007;31: 531–50. URL: <http://journals.tubitak.gov.tr/chem/issues/kim-07-31-5/kim-31-5-14-0706-22.pdf>.
- [8] Goldemberg J. The Brazilian biofuels industry. *Biotechnology for Biofuels* 2008;1:1–7. doi:10.1186/1754-6834-1-6. URL: <http://dx.doi.org/10.1186/1754-6834-1-6>.
- [9] Cavallaro S. Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts. *Energy & Fuels* 2000;14(6):1195–9. URL: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/ef0000779.
- [10] Scharmer K, Vermeersch G, Andronico G. Engine fuel from rapeseed, *Tech. Rep.*; 2006.
- [11] Joensen F, Rostrup-Nielsen JR. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *Journal of Power Sources* 2002; 105(2):195–201. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-449V2XG-2/2/951318c7dfb9357241eab2548a600c72>.
- [12] Wang X, Wang N, Li M, Li S, Wang S, Ma X. Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: a thermodynamic investigation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(19): 10252–6. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3F-50VGHF6-6/2/d644bd43357eb1e4cb4e82ccd76ff114>.
- [13] Dieuzeide ML, Amadeo N. Thermodynamic analysis of glycerol steam reforming. *Chemical Engineering and*

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy* (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

- Technology 2010;33(1):89–96. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200900260>.
- [14] Li Y, Wang W, Chen B, Cao Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via glycerol steam reforming with CO₂ adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35(15):7768–77. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3F-509Y43Y-7/2/53777adc15101d151309b073c2af613c>.
- [15] Luo N, Zhao X, Cao F, Xiao T, Fang D. Thermodynamic study on hydrogen generation from different glycerol reforming processes. *Energy & Fuels* 2007;21(6):3505–12. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ef070066g>.
- [16] Authayanun S, Arpornwicianop A, Paengjuntuek W, Assabumrungrat S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(13):6617–23. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3F-5037MCH-3/2/767b8f47708bd3371239185ac53a463a>.
- [17] Wang H, Liu Y, Wang L, Qin Y. Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over CO/CeO₂ catalyst. *Chemical Engineering Journal* 2008;145(1):25–31. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFJ-4S0JN5X-1/2/80cc84dc4020aa45955b89dfeb772731>.
- [18] Song H, Ozkan US. Ethanol steam reforming over co-based catalysts: role of oxygen mobility. *Journal of Catalysis* 2009; 261(1):66–74. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WHJ-4V28T1N-1/2/81898912dea8b41ce6a94aff68b56d84>.
- [19] Osswald S, Havel M, Gogotsi Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 2007;38(6):728–36. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1686>.
- [20] Frusteri F, Freni S, Chiodo V, Donato S, Bonura G, Cavallaro S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 2006;31(15):2193–9. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3F-4JN2NPM-2/2/ec78869247add8f219ba3c504d121c7b>.
- [21] Cavallaro S, Chiodo V, Freni S, Mondello N, Frusteri F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. *Applied Catalysis A: General* 2003;249(1):119–28. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF5-48GVV1J-1/2/b983e7c94e1ddf3ef69aef52c3bf6919>.
- [22] Virginie M, Araque M, Roger A-C, Vargas JC, Kiennemann A. Comparative study of H₂ production by ethanol steam reforming on Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.5}O₈-[delta] and Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O₈-[delta]: evidence of the Rh role on the deactivation process. *Catalysis Today* 2008;138(1–2):21–7. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFG-4ST4CF1-2/2/f27fa8b0cc07d743221f5ff80b6a2342>.
- [23] Bartholomew CH. Carbon deposition in steam reforming and methanation. *Catalysis Reviews, Science and Engineering* 1982;24:67–112.
- [24] Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 2001;212(1–2):17–60. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF5-430G359-3/2/33397707733299bfcdb32b45060d723c>.
- [25] Ginsburg JM, Piña J, El Solh T, de Lasa HI. Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: thermodynamic and kinetic models. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005;44(14): 4846–54. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0496333>.
- [26] NIST. NIST chemistry WebBook. The National Institute of Standards and Technology, U.S. Secretary of Commerce. URL: <http://webbook.nist.gov/>; 2005.
- [27] CHERIC. Korea thermophysical properties data bank. Chemical Engineering Research Information Center. URL: <http://www.cheric.org/research/kdb/>; 2009.
- [28] Chase M. NIST-JANAF thermochemical tables. New York: American Chemical Society; 1998.
- [29] Lima da Silva I, Müller L. Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol): thermodynamic modelling. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36(3):2057–75. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910022664>.
- [30] Yong Z, Mata A, Rodrigues E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTLCS) at high temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001;40(1):204–9. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ie000238w>.
- [31] Ficcilar B, Dogu T. Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash. *Catalysis Today* 2006; 115(1–4):274–8. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586106001441>.
- [32] Rossi C, Cardozo-Filho L, Guirardello R. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. *Fluid Phase Equilibria* 2009;278(1–2):117–28. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG2-4VGF3TM-1/2/13ad338b07ca73f162b0f742ea99a6f6>.
- [33] Rabenstein G, Hacker V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: a thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources* 2008;185(2):1293–304. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-4T72WVC-6/2/26ff8ad784d4468437891cfaaf9f69f8>.
- [34] Rossi C, Alonso C, Antunes O, Guirardello R, Cardozo-Filho L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34(1):323–32. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3F-4TY8W48-4/2/c7da156e9a6735a6b3f2a5cdd1f371c6>.
- [35] VanNess HC, Abbott MM. Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. McGraw-Hill Companies, Inc; 1999. Ch. Thermodynamics, pp. 4.1–4.36.
- [36] Smith JM, VanNess HC, Abbott MM. Introduction to chemical engineering thermodynamics. 7th ed. New York: McGraw-Hill Companies, Inc.; 1999.
- [37] Díaz Alvarado F, Gracia F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. *Chemical Engineering Journal* 2010;165(2):649–57. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFJ-515SRNK-3/2/018dc5ad079b26a1a563ed60ac46660e>.
- [38] Liley PE, Thomson GH, Friend DG, Daubert TE, Buck E. Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. McGraw-Hill Companies, Inc.; 1999. Ch. Physical and Chemical Data, pp. 2.1–2.374.
- [39] Outokumpu RO. Hsc chemistry 5.1, software. Finland; 2002.
- [40] Gozzi D, Iervolino M, Latini A. The thermodynamics of the transformation of graphite to multiwalled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 2007;129(33): 10269–75. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja072120d>.
- [41] Gaur U, Wunderlich B. Thermodynamic properties of linear macromolecules, part II. polyethylene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1981;10(4):1051.
- [42] Wunderlich B, Baur H. Heat capacities of linear high polymers. In: Heat capacities of linear high polymers. *Advances in polymer science*, vol. 7. Berlin/Heidelberg: Springer. p. 151–368. doi:10.1007/BFb0051029. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/BFb0051029>; 1970.

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy* (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

- [43] Moreira RFPM, Soares JL, Casarin GL, Rodrigues AE. Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-like compounds in a fixed bed. *Separation Science and Technology* 2006;41(2):341–57. URL: <http://www.informaworld.com/10.1080/01496390500496827>.
- [44] Kuramoto K, Fujimoto S, Morita A, Shibano S, Suzuki Y, Hatano H, et al. Repetitive carbonation-calcination reactions of Ca-based sorbents for efficient CO₂ sorption at elevated temperatures and pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003;42(5):975–81.
- [45] Lu H, Reddy EP, Smirniotis PG. Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006;45(11):3944–9.
- [46] Eaton JW. GNU octave, version 3.2.4. University of Wisconsin, Department of Chemical Engineering. URL: <http://www.gnu.org/software/octave/>; 2009.
- [47] Lucas Rosado PL, Álvarez Ayllón A, Saldaña D, Vega W, Raygoza Garay JA, Noffke P, et al. GNU QTOctave, version 0.9.2. URL: <http://qtoctave.wordpress.com/>; 2010.

Please cite this article in press as: Díaz Alvarado F, Gracia F, Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy* (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.158

Esta Tesis ha sido escrita en L^AT_EX 2_ε; y todo el trabajo asociado, generado íntegramente con software libre.