



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

MODELACIÓN DE UN REACTOR CATALÍTICO DE MICROCANAL ACOPLANDO REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA
MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

NICOLÁS IGNACIO LAGOS LAGOS

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

PROFESOR CO-GUÍA:

FELIPE DÍAZ ALVARADO

MIEMBROS DE LA COMISION:

LEANDRO HERRERA ZEPPELIN

MARIO TOLEDO TORRES

SANTIAGO DE CHILE

Resumen

Algunos ejemplos recientes de tecnologías catalíticas que han recibido mayor énfasis en su etapa de desarrollo, incluyen la producción de fuentes limpias de energía, la captura, control y utilización de gases de invernadero, la transformación de biomasa en hidrógeno y la generación de energía utilizando celdas de combustibles. Si bien es conocido que la economía de escala favorece a las grandes plantas químicas, durante los últimos años se ha notado un creciente interés en la intensificación de los procesos y las tecnologías de microsistemas, ya que estos procesos tienen una respuesta más rápida, son más flexibles y tienen costos capitales y de operación menores. Una de las áreas más investigada y en amplio desarrollo por las tecnologías de sistemas microestructurados son los reactores de microcanal. Estos abrieron una nueva perspectiva a la tecnología química y la ingeniería de reacciones, ofreciendo una alta razón área-volumen que provee un buen contacto entre fases, además de una rápida transferencia de masa y calor, una baja caída de presión a lo largo del canal debido a la utilización de flujos laminares, una buena estabilidad, tanto térmica como estructural y en consecuencia, el control preciso de las condiciones de operación del proceso, pudiéndose obtener altos grados de producción.

Existen variados trabajos en los que se habla sobre el acoplamiento de reacciones. En ellos se presenta una alta eficiencia de integración entre un canal de combustión exotérmico y un canal de reacción endotérmica, mediante una buena transferencia de calor en el muro metálico entre canales. Como resultado, muchos sistemas se ven beneficiados por el uso de este tipo de configuración.

Uno de los mayores incentivos para el uso de métodos de simulación para el diseño a priori de los microrreactores es la reducción en tiempo y costo que tiene éste, en comparación con la fabricación de los dispositivos y que además cumplan con los objetivos de diseño. Una vez que un concepto de diseño ha sido definido, los llamados “prototipos numéricos” se pueden utilizar como un medio de evolución del concepto de diseño hasta la etapa en la fabricación.

En el presente trabajo se planteó y simuló un modelo fenomenológico que describe el comportamiento que exhiben dos microcanales conectados térmicamente por un soporte sólido, en los que se desenvuelven la reacción de reformado de metanol por el lado endotérmico y la combustión de hidrógeno por el lado exotérmico. Los resultados obtenidos se compararon con datos obtenidos en la literatura para verificar la validez del modelo obtenido y su posible utilización como método de diseño de este tipo de equipos.

Como línea de trabajo futuro se puede mejorar el desempeño del modelo mediante la optimización computacional de este además de un ajuste paramétrico llevado a cabo con resultados empíricos llevados a cabo en un microrreactor real.

*El atractivo del conocimiento sería muy pequeño
si en el camino que conduce a él
no hubiera que superar tanto pudor*

Friedrich Nietzsche

Agradecimientos

A mi madre Amparo, porque creyó en mí, y me educó con ejemplos dignos de superación y entrega, porque en gran parte gracias a mi mamá, hoy puedo ver alcanzada mi meta, ya que siempre estuvo impulsándome en los momentos más difíciles de mi carrera, y porque el orgullo que siente por mí, fue lo que me hizo seguir hasta el final.

A mi familia, Nona, Tía Lucy, Tío Manolo y a Inelda, que con afecto llamo Nana, por su apoyo incondicional y porque han hecho que mi vida esté siempre llena de momentos que atesorare conmigo.

Quiero agradecer a mis compañeros y amigos de universidad, Babi, Gaby, Camilo, Maripa, Nico Mardones, Curotto, Rossel, Charri, Cami Bay y tantos otros que se me quedan en el tintero. Gracias por haberme abierto los caminos, sin ustedes todo este recorrido no hubiese sido lo mismo. También quiero saludar a aquellos que con los años aún mantenemos una amistad, Cami, Dani, Juampi, Ñaño, Benja, ustedes siempre serán una parte importante de mi vida, gracias por mantenerse ahí.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Francisco Gracia por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo, y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como ingeniero.

A Felipe por brindarme su ayuda cada vez que la necesité. Tu voluntad de oro y tu interés inconmensurable por ayudar siempre te llevaran lejos. Nunca dudes de tus habilidades y explótalas cada vez que te sea posible. Espero haber correspondido también a todos los profesores que depositaron su confianza en mí para ser auxiliar en sus ramos, y también a la paciencia infinita que tuvieron los alumnos año a año conmigo.

A mi confidente, mi amiga y mi amor. A ti Javi por estar siempre en los momentos en que te necesite, a ti porque sin tu apoyo incondicional este camino hubiese sido aún más duro, a ti porque no me puedo imaginar ni mi pasado, presente ni futuro sin tu compañía, a ti porque eres un pilar fundamental en mi vida. A ti mis más profundas e infinitas gracias.

Finalmente, a todos lo que no aparecen en este pequeño texto pero que saben mientras lo escribía, sin lugar a dudas, recordé. A todos ustedes, gracias totales.

Tabla de Contenido

Agradecimientos.....	iv
Tabla de Contenido.....	v
Índice de Tablas.....	vii
Índice de Figuras.....	viii
1 Introducción.....	1
1.1 Motivación para la miniaturización.....	1
1.1 Microrreactores.....	3
1.2 Ventajas de los microrreactores.....	6
1.2.1 Seguridad.....	6
1.2.2 Transferencia de calor y masa.....	7
1.2.3 Producción distribuida.....	7
1.2.4 Escalamiento simplificado.....	8
1.3 Desventajas.....	8
1.4 Reacciones.....	10
1.4.1 Reformado de metanol.....	10
1.4.2 Combustión de hidrógeno.....	14
1.5 Objetivos.....	21
1.5.1 Objetivo general.....	21
1.5.2 Objetivos específicos.....	21
2 Desarrollo de la fenomenología en microcanales catalíticos.....	22
2.1 Fluidodinámica en un microcanal.....	23
2.1.1 Ecuación de continuidad en el microcanal.....	23
2.1.2 Transporte de cantidad de movimiento en microcanal.....	24
2.1.3 Fluidos newtonianos con densidad variable.....	26
2.1.4 Ecuación constitutiva.....	27
2.1.5 Hipótesis relacionadas a la fluidodinámica.....	28
2.1.6 Condiciones de borde.....	28
2.1.7 Análisis de perfiles de velocidad y presión.....	29

2.2	Balance de masa y balance de calor en un microcanal y soporte.....	38
2.2.1	Transporte de masa en un microcanal.....	38
2.2.2	Transporte de calor.....	40
2.2.3	Hipótesis relacionadas a los balances de masa y energía.....	43
2.2.4	Condiciones de borde.....	44
3	Validación del modelo.....	46
4	Optimización del Sistema.....	52
4.1	Temperatura de Reacción Endotérmica.....	52
4.2	Perfil de Temperatura.....	53
4.3	Operación en Condiciones Óptimas.....	55
5	Conclusiones.....	66
6	Glosario.....	69
7	Bibliografía.....	72
8	Anexo y Apéndices.....	77
8.1	Deducción de la expresión cinética de combustión de hidrógeno.....	77
8.2	Método de solución.....	80
8.2.1	Diferencias Finitas.....	80
8.3	Códigos de MATLAB®.....	82
8.3.1	Balance de Masa y Energía para los Microcanales.....	82
8.3.2	Expresión Cinética para el Reformado de Metanol y <i>Water Gas Shift</i>	92
8.3.3	Expresión Cinética para la Combustión de Hidrógeno.....	94

Índice de Tablas

Tabla 1	Propiedades físicas del catalizador de reformado con vapor de metanol G66 MR, reportado por Süd-Chemie [33]	11
Tabla 2	Parámetros cinéticos para la reacción de reformado con vapor de metanol [33] .	14
Tabla 3	Parámetros cinéticos para la reacción reversa de <i>water gas shift</i> [33]	14
Tabla 4	Parámetros cinéticos estimados para la reacción de oxidación de hidrógeno [43]	18
Tabla 5	Variación de la velocidad máxima de flujo y presión inicial en función de la malla de discretización	29
Tabla 6	Relevancia de la temperatura en el desarrollo del perfil de velocidad en el micro canal	34
Tabla 7	Parámetros de entrada para el modelo.....	46
Tabla 8	Características de la combustión de metanol e hidrógeno.....	52
Tabla 9	Conversión para distintas ubicaciones del <i>hot spot</i>	54
Tabla 10	Parámetros operacionales de reacción en condiciones óptimas.....	55

Índice de Figuras

Figura 1	Comparación entre una planta convencional y una con microrreactores [9].....	2
Figura 2	Artículos científicos publicados relacionados con microrreactores a través de los años [8].....	3
Figura 3	Diferentes configuraciones de canales en placas [14].....	4
Figura 4	Densidad energética de diversas fuentes de energía [36].....	15
Figura 5	A la izquierda, esquema del microrreactor completo. A la derecha, situación física considerada para el desarrollo del modelo.....	22
Figura 6	Esquema del volumen diferencial a considerar para el microcanal.....	23
Figura 7	Plano xz del microcanal catalítico y esquema de las líneas de flujo a evaluar....	29
Figura 8	Perfiles de velocidad a lo largo del reactor para diferentes ubicaciones en el plano xz (a) Velocidad de alimentación $U_0 = 0,165$ [m/s]. (b) Velocidad de alimentación $U_0 = 0,33$ [m/s].....	30
Figura 9	Perfiles de velocidad a lo largo del reactor para diferentes ubicaciones en el plano xz . (a) Velocidad de alimentación $U_0 = 0,66$ [m/s]. (b) Velocidad de alimentación $U_0 = 1,32$ [m/s]......	30
Figura 10	Perfil de velocidad a lo largo del diámetro del microcanal para distintas velocidades de alimentación. $(y ; z) = (0,02 ; 2,5 \times 10^{-4})$ [m].....	31
Figura 11	Caída de presión máxima para distintas velocidades de alimentación.....	32
Figura 12	Perfil de presión a lo largo del microcanal para distintas velocidades de alimentación.....	33
Figura 13	Perfil de velocidades en el plano xy a altura $z = 2,5 \times 10^{-4}$ [m].....	35
Figura 14	Perfil de velocidades en el plano xz en largo $y = 0,002$ [m].....	36
Figura 15	Campo de presiones en el plano xy a altura $z = 2,5 \times 10^{-4}$ [m].....	36
Figura 16	Perfil de temperatura promedio para el sólido metálico a diferentes tiempos...	47
Figura 17	Perfil de temperatura promedio para el canal exotérmico a diferentes tiempos	47
Figura 18	Perfil de temperatura promedio para el canal exotérmico a diferentes tiempos	48
Figura 19	Perfil de temperatura para un corte en el plano xy a altura $z = 2,5 \times 10^{-4}$ [m]....	49
Figura 20	Perfil de temperatura para un corte xz a profundidad $y = 0.004$ [m].....	49
Figura 21	Perfil longitudinal de temperaturas a lo largo del sistema.....	50
Figura 22	Perfil de las concentraciones en el canal endotérmico.....	51

Figura 23	Perfil de concentraciones en el canal exotérmico.....	51
Figura 24	Esquema de reacción	52
Figura 25	Perfiles de temperatura simulados.....	53
Figura 26	Perfil de temperatura promedio para el sólido metálico a diferentes tiempos...	56
Figura 27	Perfil de temperatura promedio para el canal endotérmico a diferentes tiempos	57
Figura 28	Perfil de temperatura promedio para el canal exotérmico a diferentes tiempos	57
Figura 29	Perfil longitudinal de temperaturas a lo largo del sistema	58
Figura 30	Perfil de temperatura para un corte xz a profundidad $y = 0.02[m]$	59
Figura 31	Perfil de temperatura para un corte en el plano xy a altura $z = 2,5 \times 10^{-4}[m]$...	60
Figura 32	Perfil de las concentraciones en el canal endotérmico	61
Figura 33	Perfil de las concentraciones en el canal exotérmico	62
Figura 34	Perfiles de concentraciones en plano xz a una profundidad $y=0.02[m]$. Endotérmico a)CH ₃ OH; b)H ₂ O; c)CO ₂ ; d)H ₂ ; e)CO. Exotérmico f)H ₂ ; g)O ₂ , h)H ₂ O	64
Figura 35	Principio básico de la extrapolación explícita de la diferencia finita.....	81
Figura 36	Esquema de solución.....	82

1 Introducción

La producción de fuentes limpias de energía, la captura, control y utilización de gases de efecto invernadero, la transformación de biomasa en hidrógeno y la generación de energía utilizando celdas de combustibles son ejemplos recientes de tecnologías catalíticas en las que se ha puesto mayor énfasis en su etapa de desarrollo. Una conclusión que surge a partir de los trabajos relacionados con estos temas, es que el modelamiento de la cinética, la ingeniería química de multifases y el desarrollo de los procesos, representan conocimientos básicos claves, que son esenciales para el exitoso escalamiento de estas nuevas tecnologías catalíticas desde los datos obtenidos en el laboratorio hacia las plantas pilotos o procesos de escala comercial [1].

Un microrreactor es un dispositivo en el que las reacciones químicas se llevan a cabo en un espacio con dimensiones típicas en el rango de los milímetros. Operan con un flujo continuo de reactantes y ofrecen nuevas ventajas sobre los reactores convencionales de escala mucho mayor.

La incorporación de la tecnología de microrreactores y la miniaturización de los procesos a lo largo de la última década, han proporcionado una nueva plataforma para la aceleración en el desarrollo de los catalizadores de la próxima generación. Si bien es conocido que la economía de escala favorece a las grandes plantas químicas, durante los últimos años se ha notado un creciente interés en la intensificación de los procesos y las tecnologías de microsistemas, ya que estos procesos tienen una respuesta más rápida, son más flexibles, y tienen costos capitales y de operación menores [1-7].

1.1 Motivación para la miniaturización

Los principales motivos que promovieron la miniaturización de los procesos y, en consecuencia, de los reactores involucrados, fueron causados por el surgimiento de distintas necesidades tales como la producción de químicos peligrosos *in-situ*. Los factores motivadores detrás de este esfuerzo se relacionan con motivos de tipo económicos, tales como: nuevas regulaciones gubernamentales que limitan el transporte de ciertos reactivos, la baja cantidad de estos químicos necesaria para apoyar la investigación y el desarrollo de nuevos productos. Así mismo, el escalamiento de las reacciones peligrosas para el desarrollo de los procesos, usando sistemas tradicionales de plantas pilotos, requieren medidas de seguridad especiales. Un esquema de comparación entre plantas se puede ver en la figura 1. En consecuencia, los sistemas tradicionales de diseño e implementación para estas aplicaciones son claramente más costosos cuando son comparadas con sistemas de síntesis más pequeños, que pueden ser operados en laboratorio y además cumplir las medidas de seguridad requeridas. Por otro lado, la eliminación de los desechos y químicos no utilizados, mediante la incineración, ha experimentado un aumento significativo en sus costos, y, por lo tanto, la disminución de las tasa de producción de desechos es deseable

para poder soslayar este costo extra [1]. Finalmente, existen varios reactantes que son sumamente inestables, por lo que es preferible la producción y abastecimiento en el lugar, y de esta manera obviar las necesidades de almacenaje, y la implementación de técnicas especiales para su manejo.



Figura 1 Comparación entre una planta convencional y una con microrreactores [9]

El número de patentes que han sido aceptadas sobre dispositivos de microprocesos y sus aplicaciones han experimentado un significativo aumento como se puede ver en la figura 2 [8]. Las aplicaciones son amplias y abarcan la química, la biotecnología, los polímeros, materiales eléctricos, materiales avanzados, sistemas analíticos, celdas combustibles y turbo máquinas, solo por nombrar algunas.

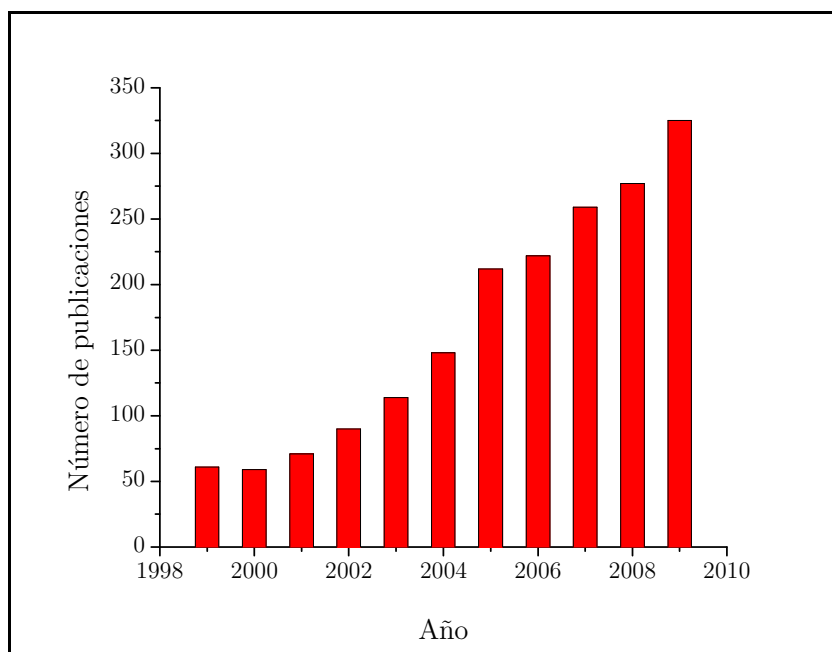


Figura 2 Artículos científicos publicados relacionados con microrreactores a través de los años [8]

1.1 Microrreactores

Una de las áreas más investigada y en amplio desarrollo por las tecnologías de sistemas microestructurados, son los reactores de microcanal [10-13]. Un microrreactor, reactor microestructurado o reactor de microcanal, es un dispositivo en el que las reacciones químicas tienen lugar en un espacio con dimensiones típicas por debajo de 1[mm]. La forma más frecuente de configuración es almacenar en el interior de un soporte metálico, placas de material sobre las que son diseñados los microcanales que se extienden a lo largo del equipo, cuyas diferentes configuraciones se pueden ver en la figura 3. Es en estos microcanales donde se deposita el catalizador, que finalmente promueve la reacción química.

La forma de operar el equipo es de manera continua, esto es, haciendo pasar un flujo constante de reactantes a través del equipo que entra por uno de los lados de los canales, reacciona durante su paso a lo largo de ellos, para posteriormente ser recolectado el fluido a su salida. Finalmente, estas paletas son ubicadas una sobre otra, generando un paquete de paletas.

La configuración geométrica de los canales es un tema en amplio estudio ya que estos pueden ser orientados y/o dispuestos en las todas las direcciones y formas posibles. Es allí donde radica la mayor diferencia entre ellos. A modo de ejemplo, a continuación se ilustra con algunas imágenes.

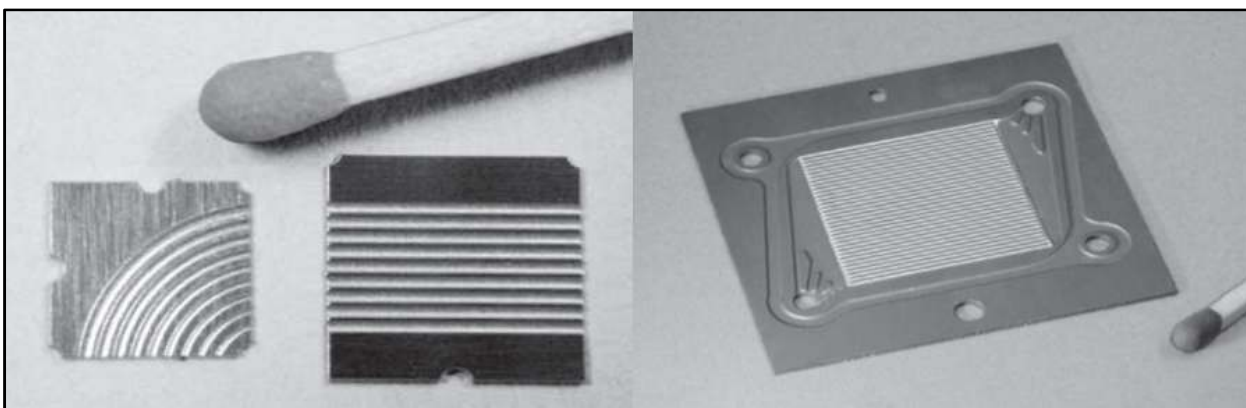


Figura 3 Diferentes configuraciones de canales en placas [14]

Para sobrellevar las posibles limitaciones en los flujos volumétricos que puede operar un único canal, han sido propuestos muchos diseños de reactores [15, 16]. Estos emplean múltiples canales operando en paralelo.

Los conceptos básicos de los microrreactores parecen simples, pero comprender el rendimiento operativo y su desempeño depende en alta medida de evaluar el diseño del canal, las propiedades del muro entre tubos y la interacción que haya en los canales adyacentes para reacciones tanto endotérmicas como exotérmicas [17].

Una gran variedad de materiales y métodos de fabricación están disponibles para la construcción de microrreactores y componentes de los microprocesos. En general, la composición de un material específico de construcción dictará, parcialmente, el método más adecuado para su fabricación. En muchos casos, una variedad de materiales pueden ser igualmente aplicables dadas sus características químicas y térmicas similares, así como su capacidad de funcionar de manera segura en los rangos de operación deseados. En estas situaciones, el material menos caro con el método de fabricación de mejor relación costo-efectividad es comúnmente utilizado. Sin embargo, las características que permitan de la miniaturización también deben ser consideradas. Si el material seleccionado y la tecnología de fabricación no pueden producir un microrreactor que tenga ventajas por sobre los de los reactores comunes, el costo extra de la miniaturización no es justificable.

Entre los materiales más comunes para la fabricación de microrreactores, se encuentran los metales. Las pequeñas dimensiones de los canales y la relativamente alta conductividad térmica de algunos aceros inoxidables, da como resultado que las características de la transferencia de calor sean extraordinarias. Generalmente, la elección de algún metal en particular o una aleación es dependiente de la aplicación en la que se pretende utilizar el microrreactor. Factores frecuentes que deben ser considerados al momento de elegir un material incluyen la resistencia a la corrosión, propiedades y respuesta térmica, y la habilidad para manejar el estrés mecánico inducido por el ambiente

local del proceso. Por otra parte, las técnicas de micro fabricación para metales incluyen la fabricación mecánica, mediante láser, grabado químico húmedo, y fusión selectiva por láser. La calidad de la superficie generada por la fabricación mecánica es dependiente del tipo de metal o aleación, pero la rugosidad media está en el orden de los 20-50[nm].

Mientras que gran parte del énfasis se ha colocado sobre la fabricación de los microrreactores y los componentes de los microprocesos, utilizando una vasta variedad de materiales, el impacto potencial del material de construcción en la reactividad de la reacción o sobre el fluido del proceso ha recibido mucho menos atención. El supuesto subyacente planteado en la mayoría de los estudios es que la superficie contactada por el fluido reaccionante, libre de catalizador, es inerte y no induce ningún tipo de catálisis. Sin embargo, variados estudios han demostrado que algunas aleaciones y metales promueven ciertas reacciones, actuando como catalizadores [18, 19].

Con el fin de diseñar y utilizar microdispositivos con la precisión necesaria para la investigación y posterior uso en fines industriales, el comportamiento del flujo de gas de reactivos y de productos dentro de los microcanales debe ser caracterizado y ser explicado. Cuando se comparan los flujos al interior de microrreactores con los presentes en los reactores convencionales las principales diferencias son:

- i) El flujo en los microcanales es usualmente laminar mientras que en los reactores comunes son turbulentos.
- ii) Los caminos de difusión en los microcanales tanto para la transferencia de calor como para la de masa son muy pequeños.
- iii) Una alta razón superficie – volumen prevalece a lo largo del microcanal, lo que implica que los efectos superficiales dominan por sobre los efectos a nivel volumétrico.
- iv) El material del muro sólido del que está construido el canal es importante y, por lo tanto, la transferencia de masa superficial es significativa.

En este análisis cobra importancia el número de Knudsen (Kn), que representa el coeficiente entre el principal camino libre de las moléculas de gas y la longitud característica del dominio del flujo (en este caso es el diámetro de canal). Calcular el número de Knudsen para un sistema es una manera usual de determinar el tipo de difusiones que presenta el sistema. De esta manera, cuando $Kn > 1$, las moléculas tienden más a colisionar con los muros del canal que con otras moléculas [21]. Para gases a temperatura y presión estándar, el camino libre medio es $\lambda = 5 \times 10^{-8}$ [m].

$$Kn = \frac{\lambda}{D} \quad (1)$$

Entonces el diámetro crítico del canal debiese ser mayor a 50[μm] para mantener el número de Knudsen menor a 10^{-3} , manteniendo el flujo en la región continua [1]. Desde la perspectiva práctica, la precisión y los costos asociados a sistemas por debajo de los 100[μm] es demasiado elevado y consecuentemente, los sistemas desarrollados tienen dimensiones características de entre 100[μm] y 500[μm] [22].

Al momento de diseñar microrreactores es necesario cubrir con detalle aspectos relacionados con el modelo cinético de la reacción, la ingeniería de las reacciones multifase y el modelo de contacto, así como la comprensión del proceso que se pretende realizar con este tipo de dispositivos. [23, 24].

1.2 Ventajas de los microrreactores

Basado en los reportes de la última década [25-27], un consenso que ha surgido es que los hilos conductores para el desarrollo de los microrreactores y los sistemas de microprocesos, son los siguientes:

- i) Seguridad
- ii) Mejora de las características de transferencia de calor y masa.
- iii) La producción distribuida
- iv) El fácil escalamiento

1.2.1 Seguridad

La salud y la preservación del medio ambiente se han vuelto factores claves para la operatividad en la industria de los procesos químicos. No solo se debe diseñar los procesos para que sean seguros, sino también, desde una perspectiva económica, hace sentido disminuir el impacto de las tecnologías en la salud de los trabajadores y la comunidad adyacente. Esto se traduce en la eliminación de las emisiones de químicos, así como la reducción de los flujos de desechos producidos.

Una importante ventaja de los microrreactores, es la seguridad inherente que existe en estos equipos de volúmenes tan pequeños. De esta manera, el sistema puede ser diseñado para contener incluso el peor de los escenarios de accidentes, la ruptura del equipo, sin ocasionar ningún daño a las instalaciones o causar algún efecto que pueda poner en riesgo la salud del personal. Los microrreactores almacenan una masa tan pequeña de fluido reaccionante que una falla mecánica requeriría simplemente un cierre temporal y el remplazo del reactor. Si un pequeño volumen del fluido es liberado por una falla del dispositivo, no sería un peligro ambiental.

El diseño de un sistema de contención para manejar químicos peligrosos o liberaciones de energía de una magnitud tan baja como la de estos sistemas resulta ser un ejercicio simple, y puede ser operado en un laboratorio estándar. Esta propiedad es

particularmente atractiva dado que otras alternativas involucran el uso del escalamiento convencional de laboratorio. Así mismo, algunas reacciones solo han sido llevadas a cabo en microrreactores, debido a que de otra forma son consideradas inseguras o bien imposibles de ser realizadas a grandes escalas, por el potencial peligro de explosión. Es por esta razón que los microrreactores son especialmente atractivos para la manufactura de materiales altamente energéticos que son usualmente utilizados en la producción de explosivos.

Las razones citadas previamente que apoyan los aspectos de seguridad sobre los equipos microestructurados, también pueden ser usadas para explicar porque este tipo de dispositivos son un medio de estudio para los riesgos de los procesos, y para la obtención de parámetros de reacción necesarios para la evaluación del “encendido” y “apagado” de las reacciones catalíticas.

1.2.2 Transferencia de calor y masa

Los microrreactores tienen varias ventajas técnicas en algunos tipos de reacción debido a sus características físicas. Los parámetros que definen estas características impactan en la interacción entre la cinética, los fenómenos de transporte y la hidrodinámica de los sistemas. Los parámetros comunes son aquellos que definen los atributos físicos de un dispositivo, como la dimensión del canal, el número de canales, la disposición de los canales, el espesor de las paredes que los separan, trayectoria de flujo del fluido, materiales de construcción, rugosidad superficial, etc. Generalmente, la elección adecuada de estos parámetros mejorará el desempeño total de la reacción, ya sea mediante el aumento en la selectividad y la conversión, por la disminución de la energía consumida, o bien por una combinación de ambas.

La alta proporción superficie-volumen en los microrreactores, que es inversamente proporcional al diámetro hidráulico de canal, incrementa la transferencia neta de calor y masa, entre la pared y la zona de reacción, lo que termina acelerando los procesos catalíticos, muchas veces limitados por problemas difusionales.

Cuando se comparan estos equipos con otros macro reactores de tamaño mucho mayor bajo condiciones de operación similares, los microrreactores han exhibido un aumento en la selectividad y/o conversión para un amplio número de reacciones industriales en fase gaseosa y líquida [7-8].

1.2.3 Producción distribuida

Las ventajas claves identificadas de la producción distribuida son la reducción de la huella generada por las plantas químicas, junto con evitar el transporte y la eliminación del almacenamiento de químicos riesgosos o inestables.

El concepto se basa en la miniaturización de las plantas químicas para convertirlas en “mini plantas”, y de esta manera diseñar los procesos para que estos tengan calendarios de producción flexible, con tiempos rápidos de inicio y cierre de producción. Los arreglos en paralelo de los microrreactores ofrecen una flexibilidad extraordinaria para los niveles de producción dado que los reactores pueden ser encendidos o apagados de manera individual para aumentar o disminuir la producción si fuese necesario. Esto permite que un microrreactor individual sea diseñado para condiciones particulares, en vez de comprometer el diseño a operar a diferentes caudales y composiciones de alimentación.

No obstante, esta capacidad requiere propiedades de diseño especiales, controladores y dispositivos de bloqueo de procesos para una operación segura. Este último punto se encuentra en una temprana etapa de desarrollo para los microrreactores y, por lo tanto, resulta ser uno de los mayores costos asociados a la fabricación de estos equipos.

Análisis recientes realizados a varios químicos utilizados en la industria farmacéutica han concluido que cerca del 50% de ellos podrían obtener beneficios significativos con la transformación de sus procesos batch a continuos, y más aún cuando estos son realizados en microrreactores [28].

1.2.4 Escalamiento simplificado

El escalamiento de los microrreactores para la producción química a menudo se piensa que es más fácil que el de equipos convencionales, pues involucra la implementación de arreglos de microrreactores operados en paralelo. Una ventaja clave es que el reactor diseñado y optimizado en el laboratorio finalmente sería el mismo reactor usado para la producción comercial. Esto evita la aproximación tradicional de escalamiento desde el laboratorio hasta la planta piloto y desde la planta piloto al diseño industrial, que siempre viene acompañado de variados desafíos.

Sin embargo trabajos recientes sugieren que el escalamiento de los microrreactores no es necesariamente fácil y se propone que la naturaleza de los problemas ingenieriles cambia. Uno de los desafíos claves en el escalamiento de estos equipos, acuñado con el término de *number-up*, es diseñar un colector de flujo que evite la mal distribución del flujo en la entrada del arreglo de reactores. Finalmente, la meta será desarrollar un esquema de escalamiento bien diseñado que permita ser usado en una amplia variedad de casos. Sin embargo, no existen tales métodos estándares en este momento.

1.3 Desventajas

Uno de los tópicos más importantes a tratar en este tipo de equipos, y donde se pueden encontrar sus mayores falencias, es la actividad del catalizador y la durabilidad de éste, además del diseño propio del microrreactor. En primera instancia, si el catalizador se

desactivase, su remplazo no puede ser realizado fácilmente. Por otro lado flujos elevados de reactantes pueden arrastrar el catalizador soportado sobre las paredes de los canales y, finalmente, dada las pequeñas dimensiones de los reactores, los canales son muy propensos a bloquearse debido a diversos efectos, tales como la formación de carbón coque. [29]

Por otra parte, a una alta temperatura de operación también se traduce en la posibilidad de acelerar la desactivación del catalizador debido a la sinterización de metales activos ubicados en la superficie, reduciendo de esta manera el área activa que provee el catalizador, disminuyendo su eficiencia. En este aspecto, es importante destacar que la utilización de bajas temperaturas reduce la carga energética necesaria para operar el reactor, disminuyendo los costos energéticos del sistema. Además, la operación a bajas temperaturas es muy deseable, en sistema que se espera sean portátiles.

Dependiendo de las temperaturas de operación de los equipos, se puede determinar el tipo de materiales a utilizar en la fabricación de estos reactores. Si la temperatura de operación es muy elevada, pocos materiales distintos al acero inoxidable, pueden ser utilizados para la manufactura de los equipos.

Muchos de los problemas que se presentan debido a la utilización de microrreactores pueden ser superados con la utilización de *stacks* de reactores. De esta forma, al momento de remplazar un catalizador debido a su desactivación o bien porque este se desprendió, el sistema puede seguir operando sin problemas, manteniendo la continuidad del proceso con los demás reactores. La desventaja sobre los volúmenes netos de producción también puede ser sobrellevada con la utilización de muchos reactores en paralelo.

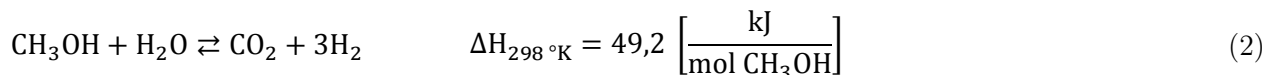
Existen trabajos en los que se habla sobre el acople de reacciones. En ellos se presenta una alta eficiencia de integración entre un canal de combustión exotérmico y un canal de reacción endotérmica, mediante una eficiente transferencia de calor en el muro metálico entre canales. Como resultado, muchos sistemas se ven beneficiados por el uso de este tipo de configuración, tales como la producción de gas de síntesis, que puede ser utilizado como materia prima química para reacciones tales como Fisher-Tropsch o la síntesis de metanol [30].

1.4 Reacciones

1.4.1 Reformado de metanol

El metanol juega un rol fundamental tanto como materia prima para la producción de muchos químicos como formaldehídos y ácido acético, y también como un vector energético de bajo costo. De esta forma, el metanol ha sido considerado un portador de hidrógeno que permite sobrellevar los problemas relacionados con el transporte y almacenamiento de este último. La producción de hidrógeno para su aplicación en celdas combustibles puede ser llevada a cabo a través del reformado catalítico con vapor de metanol. Las ventajas de la molécula de metanol están principalmente relacionadas con la ausencia del fuerte enlace carbono – carbono que permite que la temperatura de reformado sea baja (200 – 300[°C]), lo que no es posible con otros combustibles como el metano (sobre los 500[°C]) o el etanol (alrededor de 400[°C]). Esta aplicación del metanol ha experimentado un renovado crecimiento en su interés, y muchos trabajos publicados recientemente han explorado temas científicos tales como las cinéticas de reacción y mecanismos, así como otros trabajos referidos a las tecnologías involucradas y sus aplicaciones finales.

El reformado con vapor de metanol puede dar altos rendimientos de hidrógeno mediante la siguiente reacción



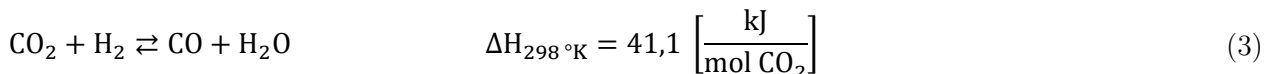
El catalizador más activo y selectivo para esta reacción endotérmica es el basado en CuO/ZnO/Al₂O₃, desarrollado para la reacción *gas shift* de CO a bajas temperaturas y ha sido estudiado extensamente, tanto a bajas temperaturas (180 – 210[°C]) así como a temperaturas más elevadas (200 – 300[°C]) [31].

Diversos trabajos han subrayado la necesidad de datos y modelos cinéticos fiables para diseñar reactores de reformado que puedan ser utilizados en conjunto con celdas combustibles. Gran cantidad de documentos han sido publicados en la literatura con conclusiones contradictorias sobre los componentes que afectan la velocidad de reacción [32]. Como consecuencia, se han propuesto diferentes expresiones cinéticas para correlacionar con datos experimentales. De estos mismos trabajos se desprende que, para catalizadores muy similares, es posible encontrar diferentes expresiones para la velocidad de reacción, basadas en diferentes esquemas de reacción y mecanismos. En particular, uno de los aspectos más controversiales de la cinética de esta reacción se centra en los órdenes del metanol, el agua, el hidrógeno y el dióxido de carbono, que deben ser introducidos en la expresión de velocidad. Los modelos proponen rangos desde unos muy simplificados

hasta otros complejos y exhaustivos, involucrando un alto número de parámetros a ajustar. Otro aspecto fundamental en el que la discusión todavía está abierta, se refiere al esquema de reacción, en particular, la secuencia de reacción que conlleva la producción de hidrógeno. Dos alternativas han sido propuestas:

- i) La descomposición del metanol a monóxido de carbono e hidrógeno ocurre primero, seguido por una reacción *water gas shift* hacia dióxido de carbono e hidrógeno.
- ii) El reformado directo de metanol a dióxido de carbono e hidrógeno ocurre antes, y de nuevo es seguido por la reacción *water gas shift* pero que inicia desde el lado inverso.

La formación de monóxido de carbono en ambos casos corresponderá al valor de equilibrio previsto por la reacción de *water gas shift* pero en el primer caso la cantidad de monóxido será mayor o al menos igual al valor de equilibrio, en cambio, para el segundo caso, el total de monóxido de carbono siempre será menor o igual al valor de equilibrio. Como el monóxido de carbono no es formado por la descomposición directa del metanol, ha sido sugerido que su formación se debe a la reacción reversa *water gas shift*



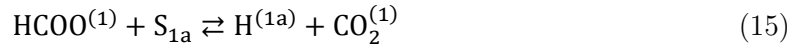
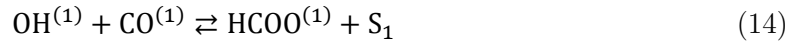
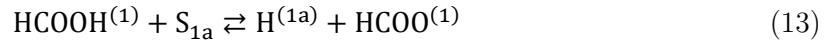
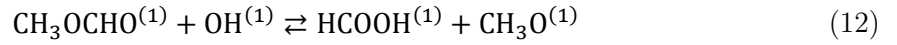
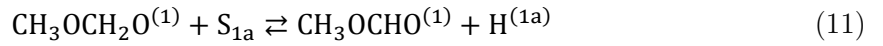
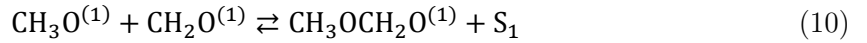
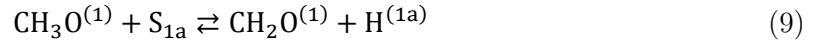
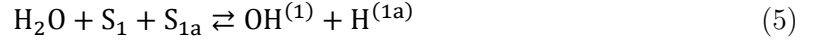
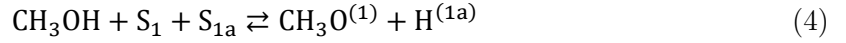
Sá et al. [33], realizaron estudios sobre el catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ G66 MR de Süd-Chemie (ver tabla 1), comparando 6 modelos y mecanismos cinéticos de reacción.

Tabla 1 Propiedades físicas del catalizador de reformado con vapor de metanol G66 MR, reportado por Süd-Chemie [33]

Composición química	
CuO (% peso)	66
ZnO (% peso)	23
Al ₂ O ₃ (% peso)	11
Densidad bulk [kg dm ⁻³]	1,1
Área superficial específica [m ² g ⁻¹]	70

De los esquemas de reacción estudiados, el más apropiado que encaja con los datos experimentales es el propuesto por Peppley et al. [34, 35], basado en la deshidrogenación del grupo metoxi adsorbido como etapa limitante. Al igual que en otros trabajos, las

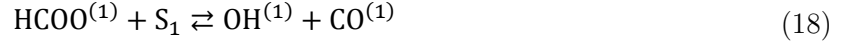
especies que contienen oxígeno se adsorben competitivamente sobre un tipo de sitio activo, mientras que el hidrógeno se adsorbe en uno diferente.



La expresión entonces de la velocidad de reacción de reformado de metanol queda dada por la siguiente ecuación:

$$r_{\text{SR}} = \frac{k_{\text{SR}} K_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}_2}}{k_{\text{SR}} P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)}{\left(P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} + K_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{OH}^{(1)}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{HCOO}^{(1)}} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} \right) (1 + \sqrt{K_{\text{H}^{(1a)}} P_{\text{H}_2}})} \quad (17)$$

Por otra parte, las reacciones elementales propuestas por Peppley et al. [34] fueron usadas para escribir la expresión de velocidad para la reacción de *water gas shift* reversa. En consecuencia, el paso que limita la reacción es la formación de monóxido de carbono y la hidrólisis superficial de las especies de metanoatos. El conjunto de pasos que culminan la reacción catalítica son



Finalmente, la expresión de velocidad para la reacción reversa de *water gas shift* es la siguiente [33]:

$$r_{\text{rWGS}} = \frac{k_{\text{rWGS}} K_{\text{HCOO}^{(1)}} \left(P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{k_{\text{rWGS}}} \right)}{\left(P_{\text{H}_2}^2 + K_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{OH}^{(1)}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{HCOO}^{(1)}} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} \right)} \quad (22)$$

Las constantes de reacción son obtenidas a través de la ecuación de Arrhenius, relacionando el factor pre-exponencial y la energía de activación

$$k_i(T) = k_{i0} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (23)$$

Por otro lado, las constantes de adsorción pueden ser despejadas desde la termodinámica del sistema

$$K_i(T) = e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}} \quad (24)$$

Teniendo en cuenta que la energía libre de Gibbs puede ser escrita en función de la entalpía y la entropía dada una temperatura

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i \quad (25)$$

Finalmente,

$$K_i(T) = e^{\frac{\Delta S_i}{R}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (26)$$

Los parámetros de la reacción de reformador con vapor de metanol pueden ser encontrados en la tabla 2, mientras que los correspondientes a la reacción reversa de *water gas shift* están en la tabla 3. Los valores de las constantes cinéticas utilizados para este trabajo se basan en los resultados obtenidos por Sa et al. [33] al ajustar los valores cinéticos a distintos modelos.

Tabla 2 Parámetros cinéticos para la reacción de reformado con vapor de metanol [33]

Parámetro	Sá et al.
K_0	$9,0 \times 10^9$
E_a	106,7
$\Delta S_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}$	-29,3
$\Delta S_{\text{OH}^{(1)}}$	-84,6
$\Delta S_{\text{HCOO}^{(1)}}$	198,9
$\Delta S_{\text{H}^{(1*)}}$	-191,5
$\Delta H_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}$	-20
$\Delta H_{\text{OH}^{(1)}}$	-20
$\Delta H_{\text{HCOO}^{(1)}}$	100
$\Delta H_{\text{H}^{(1*)}}$	-50

Tabla 3 Parámetros cinéticos para la reacción reversa de *water gas shift* [33]

Parámetro	Sá et al.
K_0	$9,2 \times 10^6$
E_a	70
$\Delta S_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}$	-29,3
$\Delta S_{\text{OH}^{(1)}}$	-84,6
$\Delta S_{\text{HCOO}^{(1)}}$	198,9
$\Delta S_{\text{H}^{(1*)}}$	-191,5
$\Delta H_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}$	-20
$\Delta H_{\text{OH}^{(1)}}$	-20
$\Delta H_{\text{HCOO}^{(1)}}$	100
$\Delta H_{\text{H}^{(1*)}}$	-50

1.4.2 Combustión de hidrógeno

Las baterías son frecuentemente usadas como fuentes energéticas de pequeño tamaño para sistemas de micro escala. Sin embargo, las baterías convencionales no son efectivas como microfuentes de poder debido a que su densidad energética es baja [36]. Es un problema significativo para los microreformadores y reactores que requieren una alta temperatura de operación y en consecuencia tienen una alta demanda energética. Las microfuentes de poder basadas micro cámaras de combustión son adecuadas para estos sistemas, pues poseen mayores densidades energéticas, como se muestra en la figura 4.

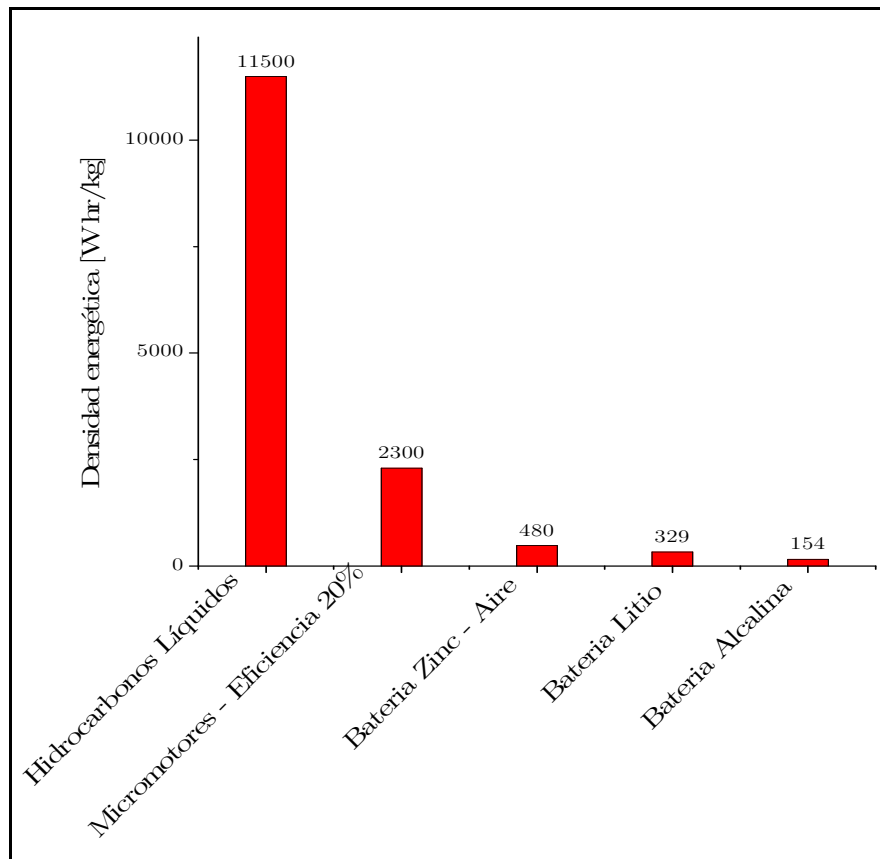


Figura 4 Densidad energética de diversas fuentes de energía [36]

La combustión de llama es difícil de mantener en espacios pequeños por debajo de la escala milimétrica. La pérdida de calor se hace más significativa con la contracción de la cámara de combustión debido a que la relación de superficie – volumen aumenta. Por lo tanto, la combustión de llama convencional no es sostenible para una microcámara debido a problemas como la inestabilidad de llama, el temple de llama y la eficiencia de quemador baja [37].

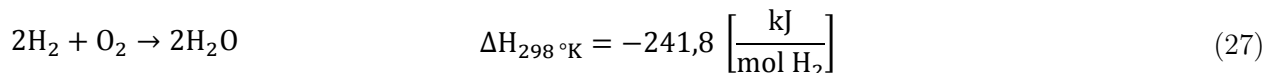
Dado los problemas antes mencionados, la combustión catalítica ha sido aplicada como un método alternativo. Este proceso es una reacción sostenida por un catalizador que se realiza sin llama, ocurriendo mediante la interacción entre el combustible y un oxidante, ambos adsorbidos en la superficie del catalizador. En general, la velocidad de reacción de la combustión catalítica es menor que la combustión convencional, así mismo, la temperatura de reacción es más baja para el caso de combustión catalítica. Por otra parte, la pérdida de calor del sistema es mucho menor y no existe templado de llama, por lo que este tipo de tecnología es el más adecuado para su uso en microsistemas.

El uso de hidrógeno como combustible es simple para ser aplicado en sistemas de microcámaras de combustión, principalmente porque reacciona catalíticamente con el aire en ausencia de una fuente de ignición. Ejemplos de estos dispositivos se pueden encontrar

en la literatura, como un micro reformador y su respectiva celda combustible diseñado por Ryi et al. [38]. En el sistema, la energía requerida por la reacción de reformado es generada por la microcámara de combustión de hidrógeno, en ausencia del ánodo.

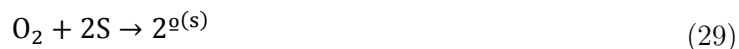
Una cámara de combustión a escala milimétrica fue fabricada por Choi et al. [36]. En su trabajo se investigó principalmente las características básicas de la combustión de la mezcla de hidrógeno y aire, y la potencialidad del escalamiento hacia escala aún menores. Dentro de los resultados más notables, se destaca el que la reacción empezó a temperatura ambiental sin una fuente de ignición externa y se mantuvo estable, además que sobre el 95% del gas reaccionó sobre el 5% del área de combustión de la cámara, lo que significa que el proceso catalítico funcionara de manera correcta para tamaños por debajo del milímetro.

La reacción de combustión de hidrógeno puede ser resumida por la siguiente expresión



El mecanismo de reacción sobre el platino ha sido ampliamente estudiado durante las últimas décadas [39-42]. Appel et al. [37] afirma en su trabajo que el esquema de reacción con mejor concordancia con respecto a los datos experimentales es el modelo elemental planteado por Warnatz et al. [43]. En el modelo se describen las siguientes reacciones

Reacciones de adsorción



Reacciones catalítica en superficie



Reacciones de desorción



Los parámetros cinéticos del esquema de reacción sobre el metal de platino se encuentran en la tabla 4.

Tabla 4 Parámetros cinéticos estimados para la reacción de oxidación de hidrógeno [43]

Paso	Reacción	A(γ) [mol cm K s]	E _a [kJ/mol]
1	H ₂ + 2S → 2H ^(s)	0,046 ^(a)	-
2	O ₂ + 2S → 2O ^(s)	0,07 ^(a)	-
3	H ₂ O + S → H ₂ O ^(s)	0,75 ^(a)	-
4	OH + S → OH ^(s)	1,0 ^(a)	-
5	H ^(s) + O ^(s) → OH ^(s) + S	3,7 x 10 ²¹	11,5
6	OH ^(s) + S → H ^(s) + O ^(s)	3,7 x 10 ²¹	24,5
7	H ^(s) + OH ^(s) → H ₂ O ^(s) + S	3,7 x 10 ²¹	17,5
8	H ₂ O ^(s) + S → H ^(s) + OH ^(s)	3,7 x 10 ²¹	113,5
9	2 ^o H ^(s) → H ₂ O ^(s) + O ^(s)	3,7 x 10 ²¹	48,2
10	H ₂ O ^(s) + O ^(s) → 2 ^o H ^(s)	3,7 x 10 ²¹	131,4
11	2H ^(s) → H ₂ + 2S	3,7 x 10 ²¹	67,4-60θ _H
12	2O ^(s) → O ₂ + 2S	3,7 x 10 ²¹	213,2-60θ _O
13	H ₂ O ^(s) → H ₂ O + S	10 ¹³	40,3
14	OH ^(s) → OH + S	10 ¹³	192,8

(a) A es para estas reacciones el coeficiente de *sticking*.

Para la determinación de las constantes de adsorción en superficie resulta necesario acudir a la teoría de colisiones de gases. Para un gas cualquiera, la cantidad de choques contra una superficie puede ser descrita mediante la siguiente ecuación

$$Z_i = \frac{P_i}{4 R T} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi P M_i}} \quad (42)$$

Donde Z_i es la cantidad de moles de la especie i que chocan con una superficie por unidad de tiempo y de área, P_i la presión parcial de la especie i, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura y P M_i el peso molecular del gas i.

A partir de todos los moles que colisionan con una superficie se puede obtener una relación de aquellos que efectivamente se adsorben y pueden finalmente reaccionar. Para

poder conectar ambos fenómenos se utiliza el factor de *sticking*, que es la proporción de moles que efectivamente quedan adheridos a la superficie respecto del total que chocan con ella. La ecuación queda dada por la siguiente expresión

$$\gamma_i = \gamma_i^0 (1 - \theta)^{x_i} \quad (43)$$

Donde γ_i es el coeficiente de sticking, γ_i^0 es el coeficiente de sticking para cubrimiento cero de la superficie, θ es la fracción de cubrimiento superficial total y x_i es el número de espacios que ocupa una molécula al adsorberse.

Entonces, la velocidad de adsorción en superficie en base a los parámetros de reacción disponibles se puede obtener a partir de

$$r_{\text{ads}_i} = \gamma_i^0 (1 - \theta)^{x_i} \frac{P_i}{4 R T} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi P M_i}} \quad (44)$$

Se puede plantear las siguientes hipótesis sobre el mecanismo de reacción original:

- Las velocidades de adsorción y desorción se encuentran en equilibrio químico.
- La formación de $\text{OH}^{(s)}$ es mucho más rápida que cualquiera de las reacciones que transformar el hidroxilo en agua, y por ende se puede considerar que esta en equilibrio químico.
- La reacción de $\text{OH}^{(s)}$ hacia agua tiene 2 caminos que compiten entre si, sin embargo el que involucra 2 de estas moléculas es más lento que el que requiere una de ellas e hidrógeno. En consecuencia la reacción $\text{H}^{(s)} + \text{OH}^{(s)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}^{(s)} + \text{S}$ es la que controla el mecanismo de reacción.

En base a la aplicación de los supuestos anteriores se puede determinar la velocidad de reacción global para la combustión de hidrógeno.

$$r_{\text{rHC}} = \frac{\frac{k_7 \varphi_{\text{H}_2} K_{5-6}}{k_{11} T^{\frac{3}{4}}} \sqrt{\frac{\varphi_{\text{O}_2}}{k_{12}}} P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}} - \frac{k_8 \varphi_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{13} \sqrt{T}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(1 + \sqrt{\frac{\varphi_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{11} \sqrt{T}}} + \sqrt{\frac{\varphi_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{k_{12} \sqrt{T}}} + \frac{K_{5-6}}{\sqrt{T}} \sqrt{\frac{\varphi_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{11}}} \sqrt{\frac{\varphi_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{k_{12}} + \frac{\varphi_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{13} \sqrt{T}}} \right)^2} \quad (45)$$

Donde

$$\varphi_i = \frac{\gamma_i^0}{4 R} \sqrt{\frac{8 k_B}{\pi P M_i}} \quad (46)$$

$$K_{5-6} = \frac{k_5}{k_6} \quad (47)$$

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_{a_j}}{RT}\right) \quad (48)$$

La deducción de las expresiones anteriores se puede encontrar en el anexo 8.1 del presente trabajo.

La disposición del metal activo sobre el que ocurre la reacción, en general es considerada como una monocapa de platino depositada sobre una sub capa de Al_2O_3 . Para el caso del microcanal en estudio, en contraste, se prepara un catalizador soportado, que luego es depositado en el soporte metálico, por lo que las consideraciones usuales de densidad superficial de sitios activos no pueden ser utilizadas sin antes tener en cuenta algunos factores de relevancia como la dispersión del catalizador.

Las reacciones previamente presentadas representan el sistema catalítico a simular, acoplado el lado endotérmico, constituido por el reformado con vapor de metanol, y el lado exotérmico donde se lleva a cabo la combustión de hidrógeno.

Uno de los mayores incentivos para el uso de métodos de simulación para el diseño *a priori* de los microrreactores es la reducción en tiempo y costo que tiene éste, en comparación con la fabricación de los dispositivos y que además cumplan con los objetivos de diseño. Una vez que un concepto de diseño ha sido definido, los llamados “*prototipos numéricos*” se pueden utilizar como un medio de evolución del concepto de diseño hasta la etapa en la fabricación. Esta aproximación generalmente requiere los siguientes pasos:

- (a) Definir las ecuaciones fundamentales del transporte y cinéticas (balance de calor, balance de masa, balance de masa por especies, etc.) y las condiciones iniciales y de borde apropiadas para el sistema en diseño
- (b) Especificar de las ecuaciones constitutivas
- (c) Transformar las ecuaciones en un esquema numérico
- (d) Convertir el algoritmo numérico en un código computacional
- (e) Desarrollar de métodos para la visualización y análisis de los resultados numéricos

- (f) Investigar del efecto de varios modelos en el desempeño de los microprocesos
- (g) Identificar e implementar un sistema de microprocesos y su optimización.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Desarrollar un modelo matemático para un sistema acoplado de reacciones endotérmica y exotérmica en un reactor de microcanal con paredes recubiertas de catalizador, para su posterior programación y simulación computacional. Este estudio incluirá la cinética y los fenómenos de transporte característicos del sistema.

1.5.2 Objetivos específicos

- Desarrollar un modelo computacional para el comportamiento del reactor de microcanal basado en las ecuaciones diferenciales de la cinética de reacción y la continuidad de la fase gas, fluidodinámica del canal y transferencia de calor entre canales.
- Validar el modelo en estudio mediante comparación con datos reportados en la literatura de microrreactores.
- Optimizar el desempeño del sistema catalítico mediante la variación del perfil de temperaturas en el microcanal.

2 Desarrollo de la fenomenología en microcanales catalíticos

Debido a la escala geométrica de los microrreactores, se dificulta el diagnóstico experimental detallado para medidas de temperatura, concentración y el campo de velocidades. Por esta razón, en conjunto con las dificultades técnicas asociadas a su construcción, el diseño de los reactores de microcanal es principalmente abordado desde la modelación matemática y posterior simulación.

Los modelos en la literatura están basados en la suposición que un canal es representativo de todo el sistema, hipótesis que se ha demostrado puede ser inadecuada para el análisis en que el efecto de una distribución no uniforme en la sección de entrada, la desactivación del catalizador y/o las pérdidas de calor hacia el ambiente externo, son relevantes [44-48].

Se desea diseñar un reactor de microcanal, capaz de reformar con vapor 100[ml/min] de metanol. Además, como fuente de energía se consideraran un set de canales de combustión de hidrógeno, ubicados en forma paralela. Los canales de sección transversal cuadrada, tendrán 40[mm] de largo y un diámetro de 0.5[mm]. Por otra parte, la estructura metálica de soporte, en la que se encuentran ambos set de canales, es de 40 x 40 x 21[mm], siendo compuesta de acero. Un esquema del sistema en estudio puede ser observado en la figura 5.

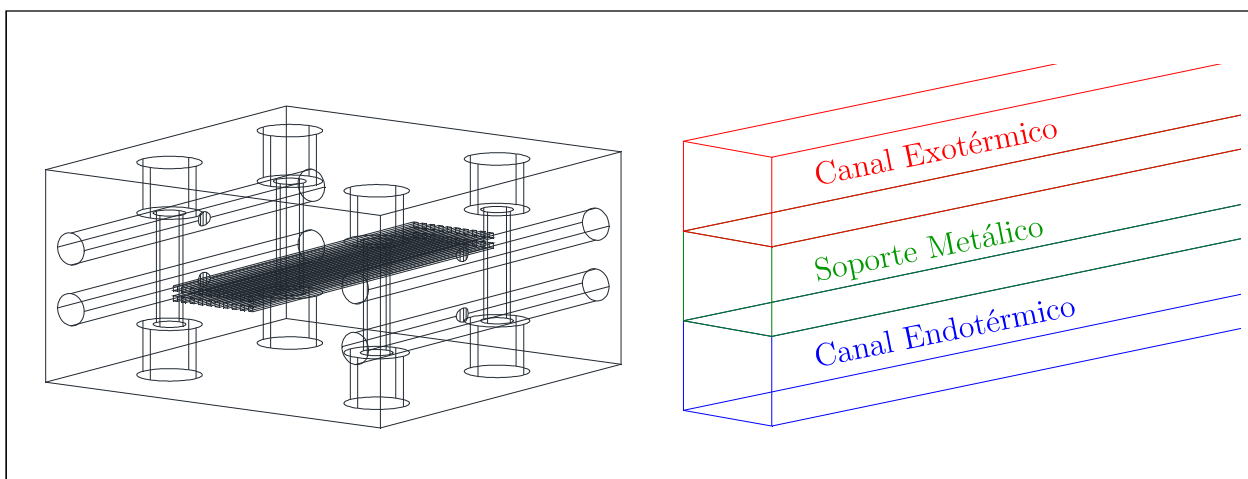


Figura 5 A la izquierda, esquema del microrreactor completo. A la derecha, situación física considerada para el desarrollo del modelo.

2.1 Fluidodinámica en un microcanal

2.1.1 Ecuación de continuidad en el microcanal

En primera instancia se debe resolver la ecuación de continuidad en el microcanal para hacer un análisis respecto del campo de velocidades en el reactor. Se efectúa entonces el balance de masa para un fluido que transita a través de un elemento de volumen estacionario como el mostrado en la figura 6, localizado en el espacio.

$$\left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de masa} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada de masa} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de masa} \end{array} \right) \quad (49)$$

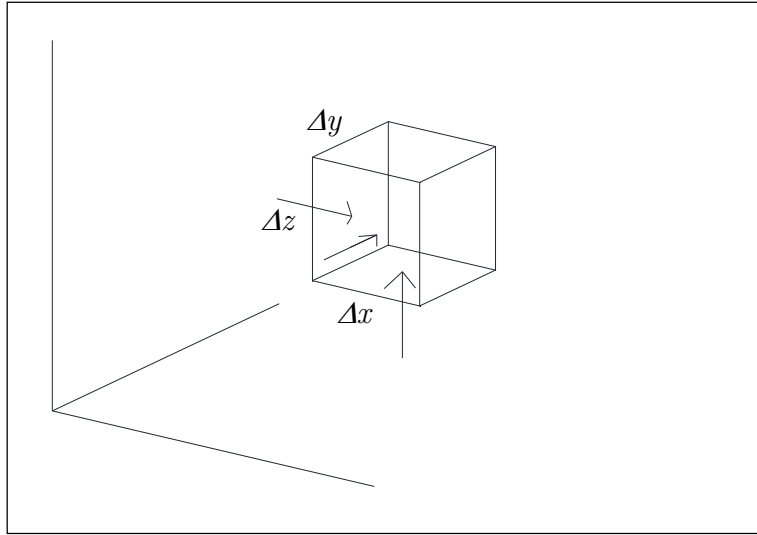


Figura 6 Esquema del volumen diferencial a considerar para el microcanal

Desglosando cada uno de los términos anteriores teniendo en cuenta el siguiente esquema se tiene que:

La velocidad de entrada de masa al volumen del cubo es

$$\text{Velocidad de entrada de masa} = \Delta y \Delta z ((\rho v)_x)_x + \Delta x \Delta z ((\rho v)_y)_y + \Delta x \Delta y ((\rho v)_z)_z \quad (50)$$

Además,

$$\text{Velocidad de salida de masa} = \Delta y \Delta z ((\rho v)_x)_{x+\Delta x} + \Delta x \Delta z ((\rho v)_y)_{y+\Delta y} + \Delta x \Delta y ((\rho v)_z)_{z+\Delta z} \quad (51)$$

Finalmente, la cantidad de masa que se acumula en el volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ es

$$\text{Velocidad de acumulación de masa} = \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (52)$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación anterior y dividir a ambos lados por el volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$, se obtiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{((\rho v)_x)_x - ((\rho v)_x)_{x+\Delta x}}{\Delta x} + \frac{((\rho v)_y)_y - ((\rho v)_y)_{y+\Delta y}}{\Delta y} + \frac{((\rho v)_z)_z - ((\rho v)_z)_{z+\Delta z}}{\Delta z} \quad (53)$$

Al tomar el límite cuando Δx , Δy y Δz tienden a cero, se obtiene la ecuación de continuidad de conservación de masa para un fluido

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left(\frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} \right) \quad (54)$$

Ecuación en la que ρ es la densidad del fluido, v_x , v_y y v_z es la velocidad del fluido en la dirección x , y y z , respectivamente.

2.1.2 Transporte de cantidad de movimiento en microcanal

Consideremos un único canal, representativo de los 20 que componen el sistema catalítico. Individualizando el comportamiento de éste, es importante el análisis fluido dinámico del gas que pasa en su interior. Diversos trabajos [11, 12, 17, 49-54] utilizan como supuesto que el paso a través del ducto ocurre en régimen laminar y que, por otra parte, dadas las dimensiones de los canales, el perfil de velocidades es casi plano, simulando un flujo pistón. Escribiendo la ecuación de movimiento se tiene que

$$\left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de} \\ \text{momento lineal} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{momento lineal} \\ \text{de entrada} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{momento lineal} \\ \text{de salida} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Suma de fuerzas} \\ \text{actuando sobre} \\ \text{el sistema} \end{array} \right) \quad (55)$$

Entonces, describiendo en principio el componente x en cada término de la ecuación ya que los términos y y z son análogos, se tiene que:

$$\text{Velocidad de momento lineal } x \text{ de entrada a través de la cara } x = \Delta y \Delta z (\rho v_x v_x)_x \quad (56)$$

$$\text{Velocidad de momento lineal } x \text{ de salida a través de la cara } x = \Delta y \Delta z (\rho v_x v_x)_{x+\Delta x} \quad (57)$$

Por otra parte se tiene que el momento lineal puede entrar a través de las otras caras del cubo de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$

$$\text{Velocidad de momento lineal } x \text{ de entrada a través de la cara } y = \Delta x \Delta z (\rho v_y v_x)_y \quad (58)$$

$$\text{Velocidad de momento lineal } x \text{ de entrada a través de la cara } z = \Delta x \Delta y (\rho v_z v_x)_z \quad (59)$$

$$\text{Velocidad de momento lineal } x \text{ de salida a través de la cara } y = \Delta x \Delta z (\rho v_y v_x)_{y+\Delta y} \quad (60)$$

$$\text{Velocidad de momento lineal } x \text{ de salida a través de la cara } z = \Delta x \Delta y (\rho v_z v_x)_{z+\Delta z} \quad (61)$$

Entonces el flujo convectivo de momento lineal neto x al cubo considerado es

$$((\rho v_x v_x)_x - (\rho v_x v_x)_{x+\Delta x})\Delta y\Delta z + ((\rho v_y v_x)_y - (\rho v_y v_x)_{y+\Delta y})\Delta x\Delta z + ((\rho v_z v_x)_z - (\rho v_z v_x)_{z+\Delta z})\Delta x\Delta y \quad (62)$$

El momento lineal entonces fluye, entrando y saliendo del elemento de volumen por medio de un mecanismo de convección o flujo global, pero también a través de transferencia molecular. Así mismo se pueden definir entonces las cantidades de entrada y salida para la transferencia molecular de momento lineal. Entonces se pueden escribir las siguientes expresiones

$$\text{Transferencia molecular momento lineal } x \text{ de entrada a través de la cara } x = \Delta y\Delta z(\tau_{xx})_x \quad (63)$$

$$\text{Transferencia molecular momento lineal } x \text{ de salida a través de la cara } x = \Delta y\Delta z(\tau_{xx})_{x+\Delta x} \quad (64)$$

$$\text{Transferencia molecular momento lineal } x \text{ de entrada a través de la cara } y = \Delta x\Delta z(\tau_{yx})_y \quad (65)$$

$$\text{Transferencia molecular momento lineal } x \text{ de entrada a través de la cara } z = \Delta x\Delta y(\tau_{zx})_z \quad (66)$$

$$\text{Transferencia molecular momento lineal } x \text{ de salida a través de la cara } y = \Delta x\Delta z(\tau_{yx})_{y+\Delta y} \quad (67)$$

$$\text{Transferencia molecular momento lineal } x \text{ de salida a través de la cara } z = \Delta x\Delta y(\tau_{zx})_{z+\Delta z} \quad (68)$$

Entonces el componente neto x del momento lineal por transferencia molecular es

$$((\tau_{xx})_x - (\tau_{xx})_{x+\Delta x})\Delta y\Delta z + ((\tau_{yx})_y - (\tau_{yx})_{y+\Delta y})\Delta x\Delta z + ((\tau_{zx})_z - (\tau_{zx})_{z+\Delta z})\Delta x\Delta y \quad (69)$$

Cada uno de estos flujos específicos de momento lineal, de origen molecular, pueden considerarse como esfuerzos cortantes y esfuerzos normales. Siendo este el caso, τ_{yx} es la dirección x del esfuerzo cortante sobre la cara y .

Si se consideran las fuerzas generadas por la variación de presiones, entonces la fuerza de presión neta del fluido que actúa sobre el elemento en la dirección x es la diferencia entre la fuerza sobre x y sobre $x+\Delta x$,

$$(P_x - P_{x+\Delta x})\Delta y\Delta z \quad (70)$$

Finalmente la velocidad de acumulación de momento lineal x en el elemento es

$$\Delta x\Delta y\Delta z \frac{\partial \rho v_x}{\partial t} \quad (71)$$

Si se sustituyen las ecuaciones anteriores en la formula anterior, se divide por el volumen diferencial y se toma el límite de cada una de sus componente tendiendo a 0, se obtiene el componente x de la ecuación diferencial de movimiento.

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} = -\left(\frac{\partial(\rho v_x v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y v_x)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z v_x)}{\partial z}\right) - \left(\frac{\partial\tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{zx}}{\partial z}\right) - \frac{\partial P}{\partial x} \quad (72)$$

Los componentes y y z de la ecuación diferencial de movimiento son, respectivamente:

$$\frac{\partial(\rho v_y)}{\partial t} = -\left(\frac{\partial(\rho v_x v_y)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z v_y)}{\partial z}\right) - \left(\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{zy}}{\partial z}\right) - \frac{\partial P}{\partial y} \quad (73)$$

$$\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial t} = -\left(\frac{\partial(\rho v_x v_z)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y v_z)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z v_z)}{\partial z}\right) - \left(\frac{\partial\tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{zz}}{\partial z}\right) - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (74)$$

Es posible entonces combinar esta ecuación con la de continuidad obtenida previamente y entonces obtener una ecuación de movimiento para cada componente como sigue.

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = - \left(\frac{\partial\tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{zx}}{\partial z} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} \quad (75)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = - \left(\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{zy}}{\partial z} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} \quad (76)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \left(\frac{\partial\tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{zz}}{\partial z} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (77)$$

Donde P es la presión. Esta última ecuación es válida para cualquier medio continuo.

2.1.3 Fluidos newtonianos con densidad variable

Para aplicar las ecuaciones previamente obtenidas y determinar el campo de velocidades del sistema, se deben utilizar expresiones para los diversos esfuerzos presentes en el sistema. Para fluidos newtonianos, las expresiones de los esfuerzos τ_{xx} , τ_{yx} , τ_{zx} , etcétera, se relacionan con los gradientes de velocidad y viscosidad del fluido. En coordenadas rectangulares son como siguen

$$\tau_{xx} = -2\mu \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{2}{3}\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \quad (78)$$

$$\tau_{yy} = -2\mu \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{2}{3}\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \quad (79)$$

$$\tau_{zz} = -2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{2}{3}\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \quad (80)$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = -\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \quad (81)$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = -\mu \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \quad (82)$$

$$\tau_{zx} = \tau_{xz} = -\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \quad (83)$$

En la que μ es la viscosidad dinámica del fluido en estudio. Si remplazamos en las ecuaciones anteriores, se puede obtener la descripción completa del momento en el sistema.

$$\begin{aligned} & \rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(2\mu \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \right) - \frac{\partial P}{\partial x} \end{aligned} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} & \rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(2\mu \frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \right) - \frac{\partial P}{\partial y} \end{aligned} \quad (85)$$

$$\begin{aligned} & \rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \right) + - \frac{\partial P}{\partial z} \end{aligned} \quad (86)$$

2.1.4 Ecuación constitutiva

Una ecuación constitutiva es una relación entre las variables termodinámicas o mecánicas de un sistema físico. Cada material o sustancia tiene una ecuación constitutiva específica, dicha relación sólo depende de la organización molecular interna. Para el caso en estudio se utilizará la ecuación de gases ideales.

$$P = \rho R_G T \quad (87)$$

En la que P es la presión del gas, ρ la densidad del fluido, R_G la constante de los gases para la especie en análisis y T la temperatura.

2.1.5 Hipótesis relacionadas a la fluidodinámica

Analizando el proceso se pueden realizar algunas simplificaciones del sistema teniendo en cuenta la configuración geométrica de los microcanales. En ese sentido podemos enunciar las siguientes:

- Velocidad nula en la dirección x y z : Dado que las paredes del reactor son rígidas, por continuidad no puede existir velocidad en las direcciones normales hacia ellas.
- Viscosidad constante: Las variaciones de la viscosidad son despreciables a lo largo del canal.

Aplicando las hipótesis anteriores al modelo matemático, este se puede resumir de la siguiente forma:

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) = \frac{4}{3} \mu \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \mu \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} - \frac{\partial P}{\partial y} \quad (88)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left(\frac{\partial \rho v_y}{\partial y} \right) \quad (89)$$

Ahora incorporando la ecuación constitutiva del sistema, las ecuaciones anteriores se expresan como

$$\frac{P}{RT} \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) = \frac{4}{3} \mu \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \mu \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} - \frac{\partial P}{\partial y} \quad (90)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \left(\frac{\partial P v_y}{\partial y} \right) \quad (91)$$

2.1.6 Condiciones de borde

- i) Velocidad determinada: En el extremo de entrada al microcanal, las condiciones de entrada son conocidas y válidas para cualquier periodo de tiempo. En particular

$$v_y(y = 0 \forall x, z) = U_0 = \frac{F_{V_0}}{S} \quad (92)$$

Donde v_y es la velocidad en la dirección normal a la entrada, U_0 la velocidad de alimentación, S la sección transversal de entrada y F_{V_0} el flujo volumétrico de entrada.

- ii) Canal abierto a la salida: En el extremo final no hay resistencia a la salida de masa y por ende se considera una salida abierta del sistema, en contacto con un sistema a 0.946[bar].

- iii) Paredes inmóviles: Las paredes no tienen velocidad y, por lo tanto, la velocidad en los bordes del canal debe ser 0.

El sistema anterior se puede resolver numéricamente para estudiar el comportamiento del canal y sus características fluido dinámicas en estado estacionario. Se espera de esta manera poder discutir las hipótesis usualmente utilizadas en la literatura.

2.1.7 Análisis de perfiles de velocidad y presión

En primera instancia, se evaluó la importancia del mallado generado para resolver el sistema, y para ello se probó con 6 densidades diferentes. Los resultados más importantes son presentados en la tabla 5.

Tabla 5 Variación de la velocidad máxima de flujo y presión inicial en función de la malla de discretización

Número de Elementos del Dominio	1313862	504678	259754	84633	43745	16339
Velocidad máxima [m/s]	1,398	1,372	1,366	1,356	1,353	1,311

Si bien la malla más fina entrega un resultado con menor error, el tiempo de ejecución para la resolución del problema es mucho mayor que el de sus pares, pasando de 10 minutos para la maya de 504678 elementos a 2 días para la de 1313892. En ese sentido se optó por tomar la malla de 504678 elementos y asumir un error de $\pm 2\%$.

Validando la utilización de ese esquema de discretización, se procedió a estudiar el efecto de la velocidad de entrada al microcanal respecto del perfil a lo largo de éste. Para ello se evaluó en cuatro líneas de flujo a lo largo de la diagonal del plano xz del microrreactor, como se ejemplifica en la figura 7.

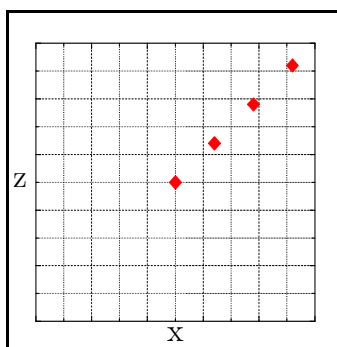


Figura 7 Plano xz del microcanal catalítico y esquema de las líneas de flujo a evaluar.

En la figura 8 y figura 9 se presentan los gráficos de la velocidad versus el largo del canal para las distintas posiciones evaluadas, estudio que fue realizado con un set de cuatro velocidades iniciales de alimentación. Para todos los estudios preliminares se utilizó una temperatura fija de operación establecida en $300[^\circ\text{C}]$.

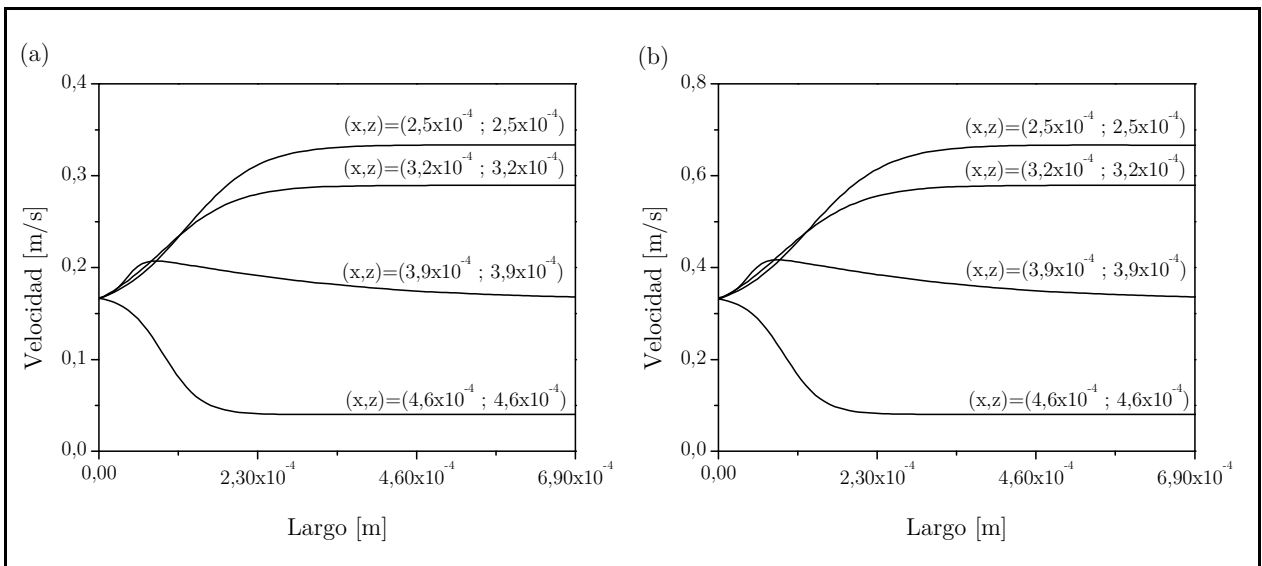


Figura 8 Perfiles de velocidad a lo largo del reactor para diferentes ubicaciones en el plano xz
 (a) Velocidad de alimentación $U_0 = 0,165$ [m/s]. (b) Velocidad de alimentación $U_0 = 0,33$ [m/s].

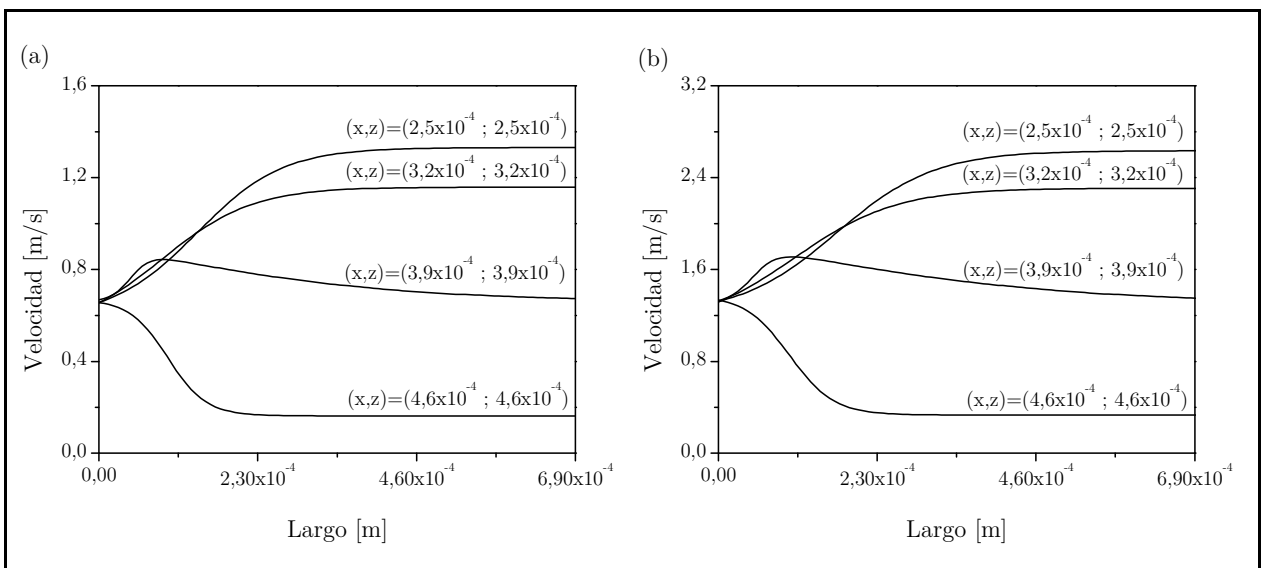


Figura 9 Perfiles de velocidad a lo largo del reactor para diferentes ubicaciones en el plano xz .
 (a) Velocidad de alimentación $U_0 = 0,66$ [m/s]. (b) Velocidad de alimentación $U_0 = 1,32$ [m/s].

Se graficó solo hasta una distancia de $6,9 \times 10^{-4}$ [m] debido a que, desde este punto, todos los perfiles permanecen invariantes respecto de la dirección y . Como se puede observar, para las distintas velocidades de alimentación evaluadas, el perfil obtenido es similar, prolongándose la sección que demora en convertirse en un flujo completamente desarrollado a medida que aumenta la velocidad de alimentación. Continuando con el análisis de los resultados se puede aseverar que menos del 2% del largo del reactor no tiene un perfil laminar constante para la dirección de avance del flujo. Al realizar suposiciones referentes a la fluidodinámica del sistema se puede considerar que, en realidad, el término

$\partial v_y / \partial y \approx 0$ y de esta manera el sistema de ecuaciones a resolver es más simple de resolver y abordar.

Teniendo en consideración lo antes discutido, se puede tomar la sección media del canal ($y = 0,02[\text{m}]$) como representativa de los perfiles de velocidad a lo largo del reactor. En particular para la posición $z = 2,5 \times 10^{-4}[\text{m}]$ se procedió a graficar la velocidad en el eje x . Un esquema de la posición graficada y los resultados correspondientes se presentan en la figura 10.

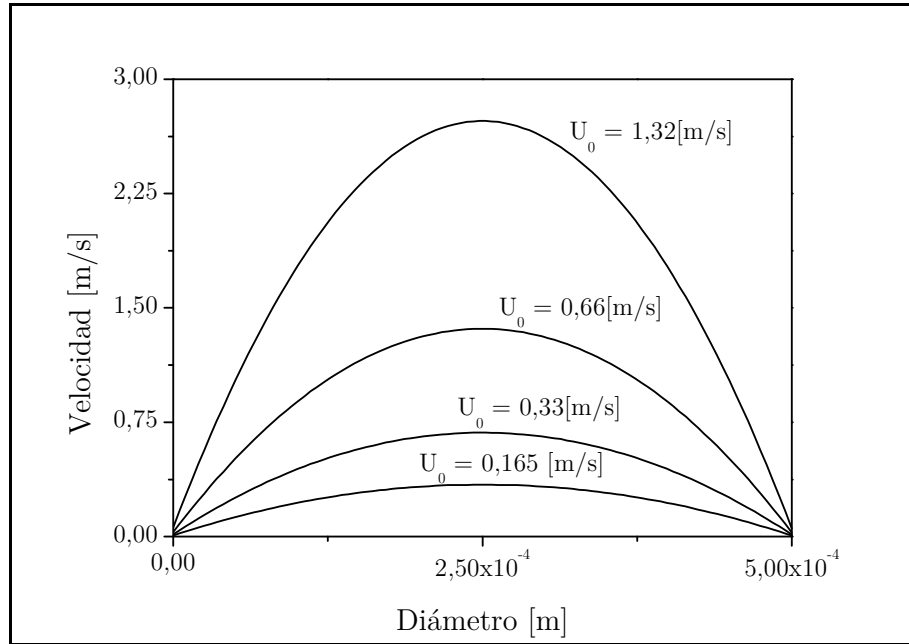


Figura 10 Perfil de velocidad a lo largo del diámetro del microcanal para distintas velocidades de alimentación. $(y ; z) = (0,02 ; 2,5 \times 10^{-4})[\text{m}]$

Como se puede apreciar en la figura 10, al disminuir la velocidad de ingreso de gas al equipo, el perfil tiene un comportamiento similar al de un flujo pistón. Es decir, para los flujos usualmente alimentados con una velocidad de entrada cercana a los $0,6[\text{m/s}]$, con geometría equivalente a la presentada en este estudio, existen claras diferencias entre las velocidades observadas a lo largo del diámetro del canal. En definitiva, si bien existen diferencias menores cuando se evalúa el perfil de velocidades a lo largo del eje longitudinal, cuando comparamos los resultados en alguno de los ejes x y z estos presentan comportamientos alejados de los supuestos utilizados en la literatura. Es conveniente entonces, resolver efectivamente la ecuación de transporte de momento en conjunto con la de continuidad, para investigar la relación existente entre la geometría de microcanal y el desempeño fluidodinámico del equipo, pudiendo de esta manera corroborar algunos supuestos en los que posteriormente se basará el balance de especies y energía del canal.

Desde el punto de vista de la presión en el sistema, se evaluó la pérdida de carga en el canal, para distintas velocidades de alimentación. Un gráfico que exhibe los principales resultados del comportamiento del canal es presentado en la figura 11.

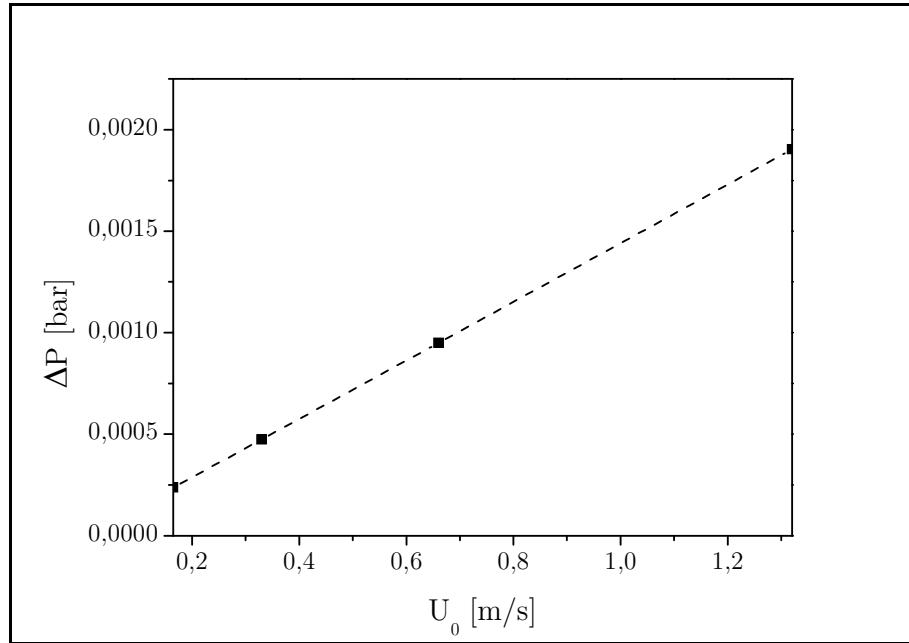


Figura 11 Caída de presión máxima para distintas velocidades de alimentación para un microcanal de sección cuadrada y arista de largo 0,0005[m] y largo de 0,04[m]

Como se puede apreciar, la caída de presión máxima aumenta linealmente con la velocidad de alimentación, resultado esperable debido a la relación establecida en el balance de momento entre la presión y el campo de velocidad. Mayores velocidades provocan un mayor esfuerzo de roce entre moléculas y en consecuencia la pérdida de carga a través del canal aumenta. Aun así la pérdida de carga a lo largo del canal es prácticamente despreciable, por lo mismo, la operación de estos equipos puede ser considerada isobárica. Más aún, dado que estos estudios están basados en la fenomenología del sistema, sus resultados son extrapolables para velocidades de alimentación mayores y menores a las evaluadas.

Por otro lado, se investigó la presión al interior del canal. Para ello se evaluó de la misma manera que para el caso del perfil de velocidades, utilizando distintos flujos de alimentación para determinar cómo evoluciona el campo de presiones a lo largo del microcanal, teniendo en cuenta que para la sección transversal de éste el perfil es equivalente, es decir, no hay variación de presión en la dirección x y z . Los resultados se presentan en la figura 12.

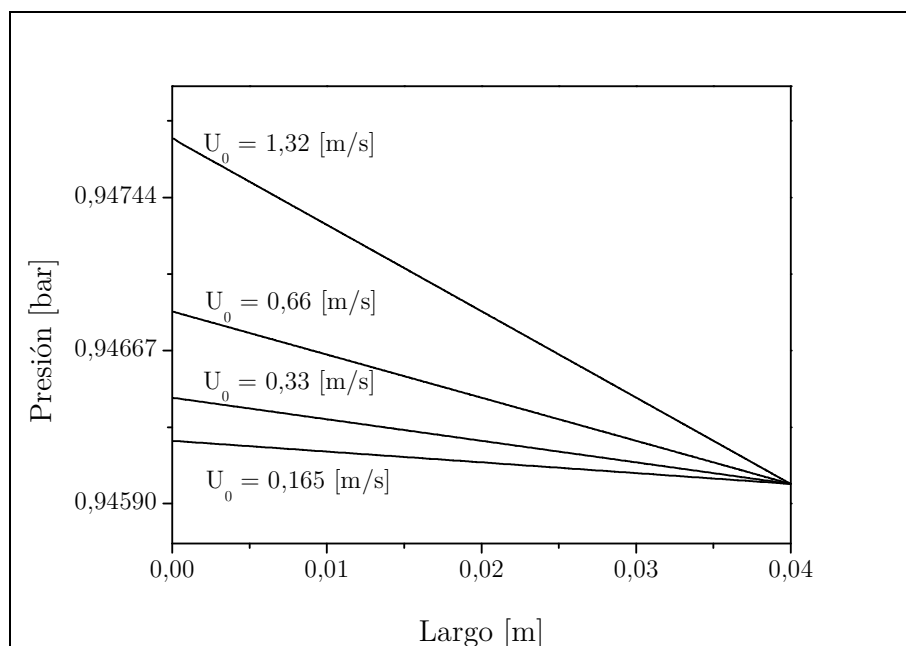


Figura 12 Perfil de presión a lo largo del microcanal para distintas velocidades de alimentación

Como se puede observar hay un descenso lineal de la presión a lo largo del canal, comportamiento que se condice con los supuestos asociados a que el fluido es laminar en los microcanales. Este último resultado lleva a la conclusión que este supuesto adoptado con frecuencia en otros trabajos es perfectamente aceptable y en consecuencia utilizable para la resolución y diseño de este tipo de equipos.

Deteniéndose un instante en la ecuación constitutiva de un gas ideal se puede notar como esta se podría escribir para una combinación de especies. Para dicho caso se tendrá que

$$\rho = \frac{P}{R_G T} = \sum \left(\frac{P_i P M_i}{RT} \right) \quad (93)$$

Siendo P_i la presión parcial del componente i y PM_i el peso molecular de la especie i . Pero en todo proceso, la masa total en el sistema se conserva y, por consiguiente, la densidad del gas solo depende de la presión del sistema y de la temperatura. En consecuencia, las ecuaciones anteriores debiesen estar acopladas con el balance de energía del sistema a fin de analizar de manera detallada el efecto de la temperatura en los perfiles de velocidad y presión. Sin embargo, un estudio preliminar cambiando la temperatura de operación del canal puede dar indicios relacionados con los efectos térmicos en el microcanal. El estudio consideró un intervalo de temperatura comprendido entre 100[°C] y 500[°C], suponiendo que en las condiciones de operación reales del equipo no debiese haber diferencias mayores a los 200[°C] respecto de las temperaturas de alimentación. Los resultados de los sistemas modelados se presentan en la tabla 6.

Tabla 6 Relevancia de la temperatura en el desarrollo del perfil de velocidad en el micro canal

Temperatura [°C]	100	300	500
Velocidad máxima [m/s]	1,3577	1,3566	1,3688
Presión Inicial [bar]	0,9467	0,9469	0,9471
Densidad [mol/m ³]	30.51	19.87	14.73

Al analizar los resultados obtenidos se puede observar la baja influencia que tiene la temperatura en el desarrollo del flujo a lo largo del equipo, bajo los supuestos imperantes en esta solución tales como la independencia de la viscosidad respecto de la temperatura. En particular, no existen diferencias mayores al 0.9% entre la velocidad máxima obtenida para los casos evaluados. De esta manera se puede independizar el cálculo de la velocidad de este parámetro y utilizar el perfil obtenido a la temperatura de operación del sistema que debiera ser cercana a los 300[°C], sin la necesidad de tener que acoplar el balance de energía a este set de ecuaciones.

Con los resultados previamente obtenidos y analizados, se puede entonces establecer con mayor certeza las hipótesis a tomar en cuenta al momento de resolver sistemas como los presentados. Entre ellas:

- Se puede considerar que no hay variaciones de la velocidad respecto del eje longitudinal, es decir, en la dirección de avance del flujo, al menos en el rango de operación del equipo. Esto permite simplificar la ecuación de transporte de momento.
- La validez de la hipótesis que el fluido se comporta como un flujo pistón depende en alta medida de la velocidad de entrada al canal y la geometría del mismo. En particular, para el resto del estudio se considerará la velocidad punto a punto obtenida en el microcanal para una velocidad de inyección de 0,66[m/s].
- La resolución de la fluidodinámica evita la utilización de correlaciones empíricas que usualmente simplifican el sistema, como coeficientes de transferencia globales y otros artificios que engloban la fenomenología involucrada. Desde ese punto de vista resulta valioso el poder estudiar el campo de velocidades del equipo e independizar los resultados finales de lo precisa que sea la aproximación considerada.

En las figuras 13, 14 y 15 se presentan distintos cortes de las secciones del canal, en los que se ven representados los perfiles de velocidad y presión.

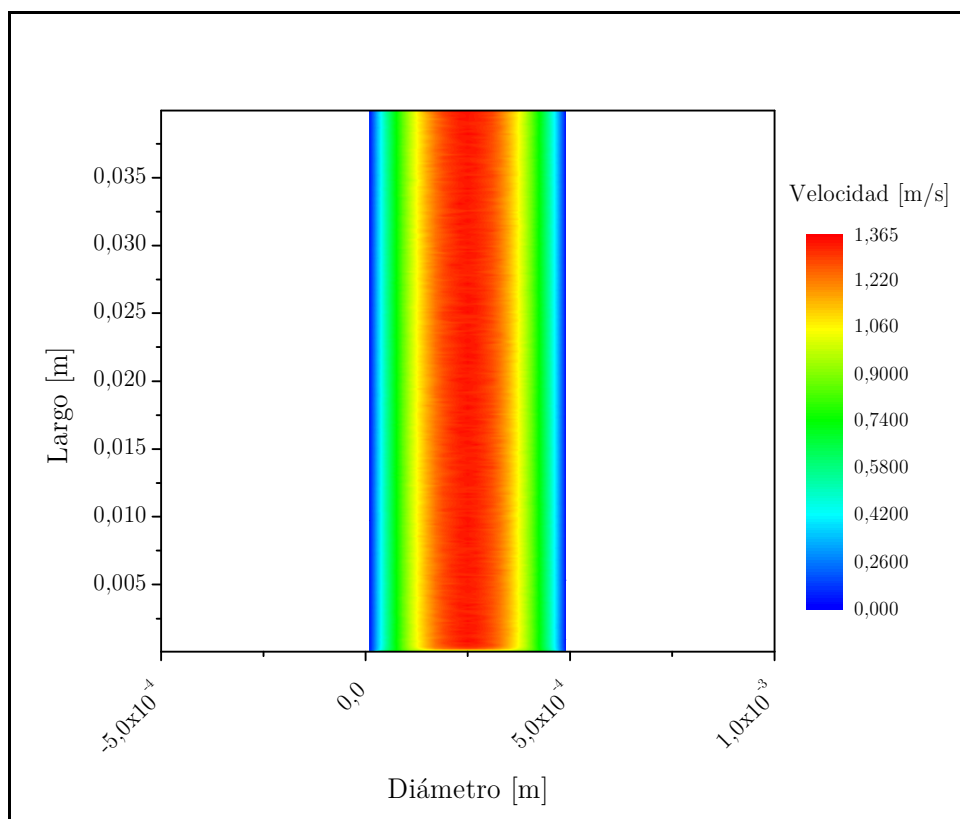


Figura 13 Perfil de velocidades en el plano xy a altura $z = 2,5 \times 10^{-4}$ [m]

Como se puede apreciar en la figura 13, hacia los bordes del canal la velocidad del fluido desciende hasta anularse completamente. La velocidad máxima que alcanza el fluido desarrollado es un poco mayor al doble de la velocidad de alimentación. Por otro lado, el reactor exhibe zonas de volúmenes muertos lo que va en detrimento del supuesto de idealidad presentado en trabajos relacionados con microcanales catalíticos.

En la figura 14 se puede distinguir de mejor manera el perfil de velocidades para una sección transversal del canal. La geometría cuadrada de esta última provoca que exista un mayor volumen estático en el equipo hacia las esquinas del microcanal. Si bien el diseño cilíndrico del microcanal podría subsanar este tipo de inconvenientes, en términos prácticos para la construcción es mucho más difícil obtener este tipo de geometría, en primer lugar, debido que es necesario encontrar una forma fiable de generar un canal completamente circular sobre el soporte metálico y, en segundo lugar, lograr generar una capa homogénea de catalizador sobre el microcanal aún sigue un tema en amplio estudio, ya que no existen métodos estándar de deposición y estos, en general, varían tanto para el tipo de soporte como la naturaleza del catalizador que se pretende utilizar. En base a lo anterior, puede resultar de mayor utilidad la evaluación y construcción de una geometría más sencilla que aquella que resuelva todos los posibles problemas fluidodinámicos del equipo.

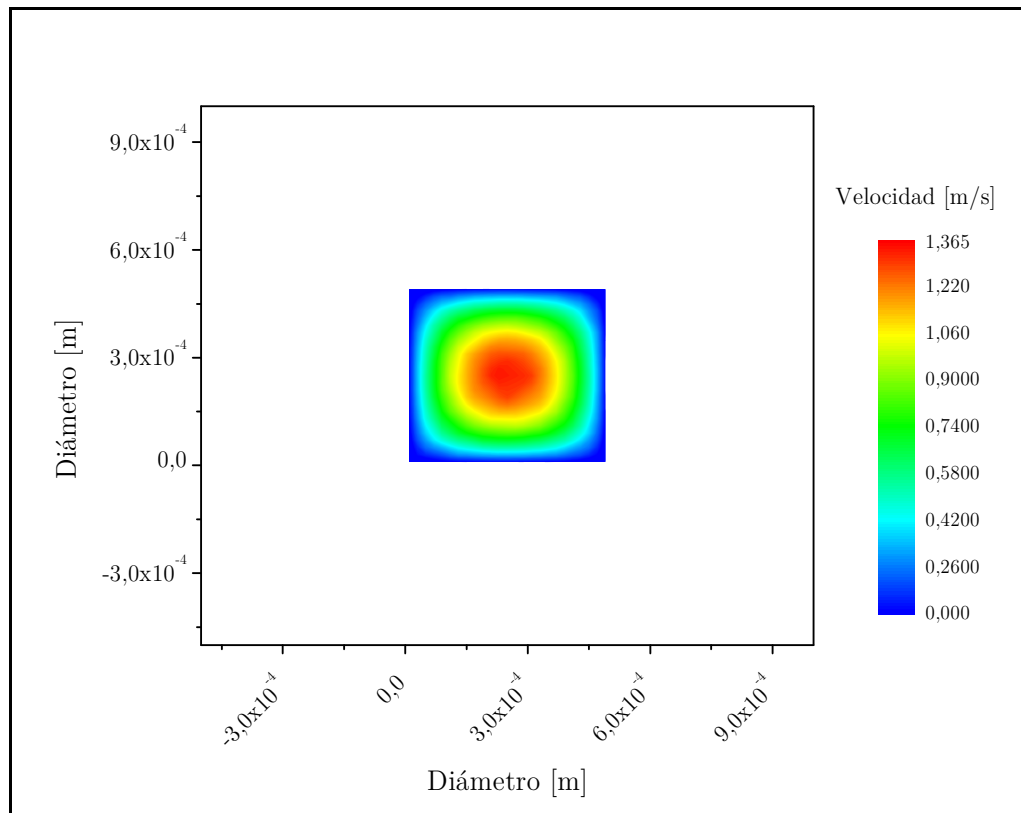


Figura 14 Perfil de velocidades en el plano xz en largo $y = 0,002$ [m]

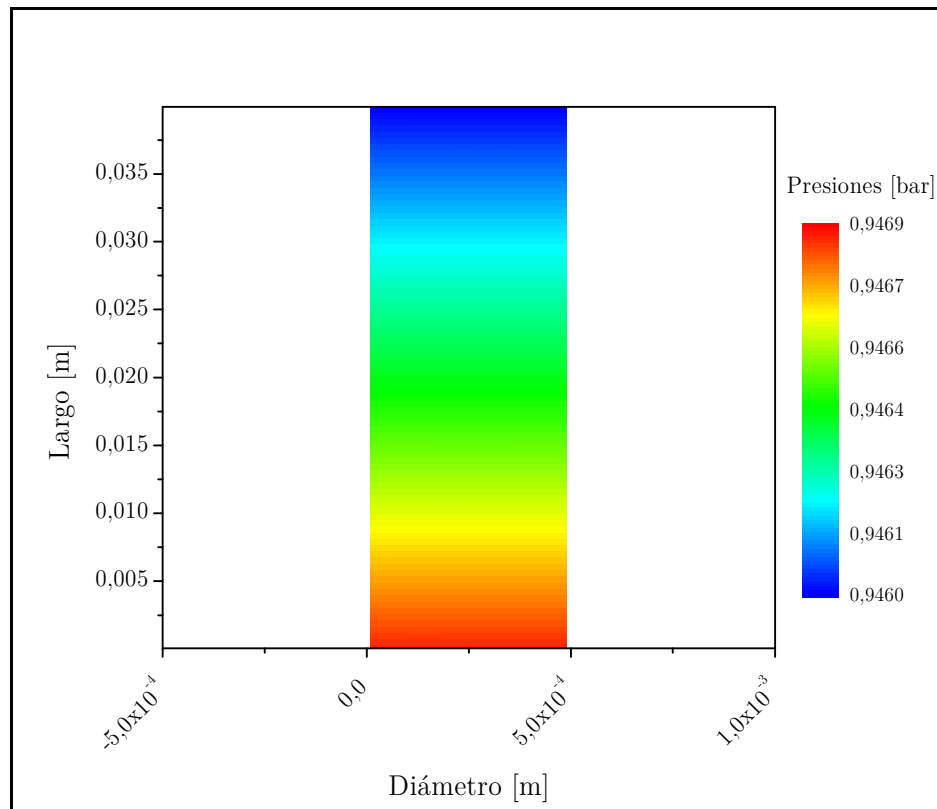


Figura 15 Campo de presiones en el plano xy a altura $z = 2,5 \times 10^{-4}$ [m]

Respecto al campo de presiones al interior del canal, como se puede observar en la figura 15, se corrobora que existe uniformidad de éste en las direcciones x y z . Esto tiene sentido y concuerda con las hipótesis establecidas, ya que al imponer que las paredes del canal están estáticas, no hay razones para que el gas tenga una diferente presión en un corte transversal. De esta manera, cada sección del canal, a medida que se avanza en el eje y , se comporta de manera isobárica, hecho de extrema importancia para la posterior evaluación de las reacciones químicas a considerar en cada equipo.

Uno de los hechos más importantes derivados de este estudio corresponde a que la utilización de este tipo de equipos evita los problemas clásicos asociados a la pérdida de carga en reactores convencionales como los de lecho empacado o lechos fluidizados. En estos dispositivos, el catalizador se coloca como pellets sólidos en el interior, dificultando el paso de la fase fluida a través del equipo y provocando una serie de problemas operacionales al momento de escalar los reactores de laboratorio a nivel industrial. Dadas las características de los reactores de microcanal, y del estudio presentado en este trabajo, no deben existir mayores dificultades al momento de implementar estos equipos en el ámbito industrial, ya que la caída de presión por el simple paso a través de los canales catalíticos es mínima y puede despreciarse.

2.2 Balance de masa y balance de calor en un microcanal y soporte

2.2.1 Transporte de masa en un microcanal

Para poder hacer un análisis detallado del comportamiento las especies involucradas en las reacciones del sistema catalítico, es necesario describir previamente los fundamentos en los que se basa el transporte de masa.

2.2.1.1 Difusión

Cuando se transfiere masa de una fase a otra, o a través de una sola fase, el mecanismo básico es equivalente al planteado para el caso de transporte de momento lineal, ya sea para gases, líquidos o sólidos. Un proceso de transferencia cualquiera se caracteriza por una ecuación general del tipo

$$\text{velocidad de un proceso de transferencia} = \frac{\text{fuerza impulsora}}{\text{resistencia}} \quad (94)$$

En este caso la difusión puede definirse como el transporte de moléculas individuales a través de un fluido por medio de los desplazamientos azarosos de ellas mismas. Es claro que si hay una mayor cantidad de moléculas cerca de una zona respecto a otra, habrá una mayor cantidad de ellas pasando desde la zona de alta concentración a la de baja concentración que vice versa.

La ecuación general de la ley de Fick para la difusión molecular de masa puede escribirse como sigue para una mezcla donde el compuesto M es preponderante

$$J_{A_i}^* = -D_{AM} \frac{dc_A}{di} \quad (95)$$

Esta es la ecuación de uso más común para muchos procesos de difusión molecular, donde $J_{A_i}^*$ es la velocidad de transferencia de masa de A en la dirección i por unidad de área, c_A es la concentración de A y D_{AM} es la difusividad de A en el medio.

2.2.1.2 Convección

Hasta el momento solo se ha hecho referencia al transporte molecular de masa en un medio, sin movimiento neto de la totalidad de la mezcla. Cuando la totalidad del fluido se mueve con un flujo general o convectivo, las moléculas comienzan a desplazarse a una velocidad igual a la suma de las velocidades de movimiento, en cuyo caso el flujo total de masa se puede expresar como

$$N_{A_i} = J_{A_i}^* - c_A v_i \quad (96)$$

Donde el termino $c_A v_i$ corresponde el transporte convectivo de A respecto de una referencia estacionaria en la dirección i .

2.2.1.3 Balance de masa en un microcanal

Es entonces posible deducir una ecuación general para las mezclas con fenómenos de difusión y convección incluidos, y que también incluya los términos del estado transiente y consumo por reacción química. Se realizará un balance de masa de un componente A cualquiera en un elemento $\Delta x \Delta y \Delta z$ fijo en el espacio tal como se consideró previamente para establecer la ecuación de continuidad. El balance de masa de A general entonces es

$$\left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de masa de A} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada} \\ \text{de masa de A} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{salida} \\ \text{de masa de A} \end{array} \right) \pm \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{generación/consumo} \\ \text{de masa de A} \end{array} \right) \quad (97)$$

La velocidad de entrada de masa de A en la dirección relativa a las coordenadas estacionarias al volumen de control es

$$\text{Velocidad de entrada de masa de A} = \Delta y \Delta z (n_{A_x})_x + \Delta x \Delta z (n_{A_y})_y + \Delta x \Delta y (n_{A_z})_z \quad (98)$$

Por otra parte la salida de masa desde el volumen de control estará dado por

$$\text{Velocidad de salida de masa de A} = \Delta y \Delta z (n_{A_x})_{x+\Delta x} + \Delta x \Delta z (n_{A_y})_{y+\Delta y} + \Delta x \Delta y (n_{A_z})_{z+\Delta z} \quad (99)$$

La velocidad de producción química o generación de A en el volumen de control estará dado por la velocidad de reacción por unidad de volumen, siendo el total generado equivalente a

$$\text{Velocidad de generación de masa de A} = r_A \Delta x \Delta y \Delta z \quad (100)$$

Finalmente, la masa total de A que se acumula en el volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ es

$$\text{Velocidad de acumulación de masa de A} = \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (101)$$

Si se reemplaza las ecuaciones antes establecidas en el balance de masa de A se tendrá que

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \frac{(n_{A_x})_x - (n_{A_x})_{x+\Delta x}}{\Delta x} + \frac{(n_{A_y})_y - (n_{A_y})_{y+\Delta y}}{\Delta y} + \frac{(n_{A_z})_z - (n_{A_z})_{z+\Delta z}}{\Delta z} + r_A \quad (102)$$

Haciendo tender los límites del volumen a cero,

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial n_{A_x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{A_y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{A_z}}{\partial z} \right) + r_A \quad (103)$$

Si se divide la ecuación anterior por el peso molecular de A se tendrá que

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) + R_A \quad (104)$$

Finalmente, reemplazando la ecuación de transporte convectivo y difusivo para la masa de A en cada dirección

$$N_{Ai} = -D_{AM} \frac{dc_A}{di} + c_A v_i \quad (105)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial c_A v_x}{\partial x} + \frac{\partial c_A v_y}{\partial y} + \frac{\partial c_A v_z}{\partial z} \right) + D_{AM} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (106)$$

Le ecuación planteada es válida para cualquier especie en el microcanal catalítico.

2.2.2 Transporte de calor

Dada la naturaleza de esta fenomenología y la dependencia del medio donde se estudie, resulta conveniente separar dos estructuras el sistema catalítico en al menos dos entidades físicas, por un lado el microcanal y por otro el soporte metálico.

Sin perjuicio de lo anterior, todos los mecanismos de transporte pueden ser descritos de manera general y aplicarlos en las subdivisiones del sistema según sea necesario.

2.2.2.1 Conducción

Por este mecanismo, el calor puede ser conducido a través de sólidos, líquidos y gases. La conducción se genera mediante la transferencia de energía cinética entre moléculas adyacentes. Como otros fenómenos de transporte, está caracterizado en su aspecto más fundamental por una ecuación básica

$$\text{velocidad de un proceso de transferencia} = \frac{\text{fuerza impulsora}}{\text{resistencia}} \quad (107)$$

En términos del calor, esta ecuación básica es denominada la ley de Fourier para la conducción de calor en fluidos y sólidos.

$$q_i = -k \frac{\partial T}{\partial i} \quad (108)$$

Donde q_i es la velocidad de transferencia de calor en la dirección i por unidad de área, T es la temperatura y k es la conductividad térmica del medio.

2.2.2.2 Convección

La transferencia de calor por convección implica el transporte de calor en un volumen y la mezcla de elementos macroscópicos de porciones calientes y frías de un gas o un líquido. Cuando el fluido que rodea a la superficie del sólido tiene un movimiento convectivo natural o forzado, la velocidad de transferencia de calor del sólido al fluido o viceversa, se expresa mediante la siguiente ecuación.

$$q_i = -k \frac{\partial T}{\partial i} + \rho v_i C_p T \quad (109)$$

Donde C_p es el calor específico del fluido, y el término $\rho v_i C_p T$ corresponde al aporte convectivo al transporte de calor en el sistema.

2.2.2.3 Radiación

Existe un tercer mecanismo de transporte de calor que corresponde a la radiación térmica, mediante la cual un cuerpo u objeto puede transmitir o recibir energía. La radiación es un fenómeno que existe en conjunción con la conducción y la convección, pero la importancia de esta transferencia de energía en los balances de masa solo se hace importante a mayores temperaturas.

De la integración de la ley de Plank sobre todo el rango de longitudes de onda se puede determinar el poder emisor total de un cuerpo negro, obteniéndose de esta manera la ley de Stefan-Boltzmann

$$E_B = \sigma T^4 \quad (110)$$

Los cuerpos reales emiten menos radiación que los cuerpos negros, es entonces necesario definir la emisividad térmica de un material como la razón entre el poder emisor del material y la del cuerpo negro a la misma temperatura, es decir

$$\varepsilon = \frac{E}{E_B} \quad (111)$$

Por lo tanto el poder emisor de un material real a una temperatura dada es de

$$E = \varepsilon \sigma T^4 \quad (112)$$

Para describir el mecanismo de transferencia de calor por radiación se tienen que considerar las fracciones energéticas absorbida, reflejadas y transmitidas. Para la mayoría de los casos de utilidad en ingeniería de procesos, los cuerpos son opacos a la transmisión de energía y, por lo tanto, este término se puede despreciar. Considerando el sistema en estudio se puede analizar la radiación entre planos paralelos infinitos en los que se cumple

la ley de Kirchhoff, donde la cantidad de energía emitida por cada plano constituido por el mismo material será

$$Q = A_p \sigma \left(\frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \right) T^4 \quad (113)$$

Donde T dependerá de la temperatura del plano en análisis. Finalmente realizando un balance de energía entre planos se tiene que

$$Q = A_p \sigma \left(\frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \right) (T_1^4 - T_2^4) \quad (114)$$

2.2.2.4 Balance de calor en un microcanal

Si se considera que el fluido está a presión constante como se probó en las secciones anteriores, y se considera que el aporte de energéticos por el roce viscoso es despreciable se puede escribir el balance de calor del sistema de la siguiente forma

$$\left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de calor} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada de calor} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de calor} \end{array} \right) \quad (115)$$

La velocidad de acumulación en el volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ del cubo en un ∂t

$$\text{Velocidad de acumulación de calor} = \rho C_p \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial T}{\partial t} \quad (116)$$

La velocidad de entrada de calor al cubo es

$$\text{Velocidad de entrada calor} = (q_x)_x + (q_y)_y + (q_z)_z \quad (117)$$

Además,

$$\text{Velocidad de salida calor} = (q_x)_{x+\Delta x} + (q_y)_{y+\Delta y} + (q_z)_{z+\Delta z} \quad (118)$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación de balance, y dividiendo por $\Delta x \Delta y \Delta z$ se obtiene

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{(q_x)_x - (q_x)_{x+\Delta x}}{\Delta x} + \frac{(q_y)_y - (q_y)_{y+\Delta y}}{\Delta y} + \frac{(q_z)_z - (q_z)_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \dot{q} \quad (119)$$

Haciendo tender los límites del volumen a cero,

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) \quad (120)$$

Si se reemplaza la expresión de transporte de calor conductivo y convectivo en la ecuación de balance anterior se tendrá que

$$q_i = -k \frac{\partial T}{\partial i} + \rho v_i C_p T \quad (121)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \left(\frac{\partial \rho v_x C_p T}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y C_p T}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z C_p T}{\partial z} \right) + k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (122)$$

Utilizando la ecuación de continuidad se puede describir la ecuación anterior para finalmente obtener la siguiente expresión

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - \left(\frac{\partial v_x T}{\partial x} + \frac{\partial v_y T}{\partial y} + \frac{\partial v_z T}{\partial z} \right) + \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (123)$$

2.2.2.5 Balance de energía en el soporte sólido

En el sólido metálico de soporte, sobre el que se colocan las placas con los microcanales, el único fenómeno de transferencia corresponde al transporte de calor en su interior por conducción, siendo la convección nula, así también la cantidad de calor generada. Esto conlleva a que la ecuación de balance de energía se puede escribir de la siguiente manera

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_s}{\rho_s C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (124)$$

2.2.3 Hipótesis relacionadas a los balances de masa y energía

Al igual que para el análisis fluidodinámico del sistema, en este caso se pueden realizar simplificaciones equivalentes que permitan resolver de manera más sencilla el sistema de ecuaciones.

- Velocidad nula en la dirección x y z . Dado que las paredes del reactor son rígidas, por continuidad no puede existir velocidad en las direcciones normales hacia ellas. La velocidad en y , la presión y la densidad quedan resueltas como se expone en la sección anterior.
- Las variaciones de la capacidad calorífica es despreciable a lo largo de los canales. Se pueden aproximar el valor del calor específico como si se operara isotérmicamente sin mayor error.
- La conductividad y la difusividad de cada elemento es isotrópica. No hay razones para que los compuestos tengan direcciones preferentes de avance molecular o de transferencia molecular de calor, y los reactantes al encontrarse diluidos tienen una mucha mayor probabilidad de encontrarse con una molécula de diluyente que con cualquier otra. De esta manera también se puede considerar que las posibles reacciones en fase gaseosa están limitadas y en consecuencias son casi imperceptibles, en consecuencia, el valor de R_A es nulo para todo el dominio exceptuando el borde del microcanal.

- La densidad y presión del sistema se pueden considerar constantes a lo largo del canal, teniendo en consideración que los gases reactantes se encuentran diluidos en un carrier a una razón de 5% respecto del flujo total de entrada. De esta manera se puede garantizar que el cambio de velocidad del gas, debido al aumento o disminución de moles por reacción, es menor al 5% y se pueden utilizar los resultados concernientes a la fluidodinámica del canal.
- Para el sistema en estudio, el área de transferencia es pequeña, la emisividad del material es baja y la diferencia de temperatura entre paredes no es mayor a los 20[K], por lo que la transferencia de calor por radiación en este trabajo es despreciada.

2.2.4 Condiciones de borde

2.2.4.1 Balance de masa

Este elemento presenta tres condiciones de límite para poder resolver el sistema. Estas se enuncian a continuación.

- Transporte de masa hacia la superficie catalítica en el límite: En este caso la masa se transporta por difusión hacia la superficie catalítica, donde reacciona. Entonces haciendo un balance de masa de A en elemento de borde se obtiene la siguiente ecuación

$$\left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de A por difusión} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Consumo de A por} \\ \text{reacción química} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de A} \end{array} \right) \quad (125)$$

$$D_{AM} \frac{\partial^2 c_A}{\partial i^2} \Big|_{C_{A_S}}^{C_{A_{S-1}}} - R_A|_s = \frac{\partial c_{A_S}}{\partial t} \quad (126)$$

Siendo i la dirección normal a la cara de borde. Pero la velocidad de acumulación en la interfase nula debido a que se establece una condición de equilibrio en ella. En dicho caso la ecuación queda como sigue

$$D_{AM} \frac{\partial^2 c_A}{\partial i^2} \Big|_{C_{A_S}}^{C_{A_{S-1}}} - R_A|_s = 0 \quad (127)$$

- Concentración límite constante: La concentración en la alimentación se mantiene a un valor constante $c_{A_{in}}$. Puesto que no hay resistencia convectiva, la concentración de la entrada también se mantiene invariable en c_{A_0}

$$c_{A_{in}} = c_{A_0} \quad (128)$$

- iii) Transporte de masa hacia la salida del canal nula: Se supone que idealmente una vez los reactantes abandonan el equipo detienen toda su actividad y en consecuencia a la salida del equipo

$$\frac{dN_A}{dy} = 0 \quad (129)$$

$$-D_{AM} \frac{d^2 c_A}{dy^2} + \frac{dc_A v_i}{dy} = 0 \quad (130)$$

2.2.4.2 Balance de calor en el microcanal

En este caso, existen tres condiciones de límite enunciadas a continuación.

- i) Balance de energía en el límite: Existen tres fenómenos energéticos ocurriendo simultáneamente en la superficie interior de los canales. Haciendo un balance de calor en elemento de borde se obtiene la siguiente ecuación

$$\left(\begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de calor por conducción} \\ \text{desde la fase fluida} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de calor por conducción} \\ \text{desde la fase sólida} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Consumo de calor por} \\ \text{reacción química} \end{array} \right) = 0 \quad (131)$$

$$k_G \frac{\partial^2 T_S}{\partial i^2} \Big|_{T_S}^{T_S+T_{\Delta i}} - k_S \frac{\partial^2 T_S}{\partial i^2} \Big|_{T_S-T_{\Delta i}}^{T_S} - \left(\sum -\Delta H_{rxn_i} R_{rxn_i} \right) = 0 \quad (132)$$

Siendo i la dirección normal a la cara de borde.

- ii) Flujo de calor nulo a la salida del canal: En la salida del canal la cantidad de energía permanece invariante

$$-k_G \frac{\partial^2 T}{\partial i^2} + \frac{\partial \rho v_i C_p T}{\partial i} = 0 \quad (133)$$

- iii) Temperatura límite constante: La temperatura ambiente se mantiene a un valor constante T_0 . Puesto que no hay resistencia convectiva, la temperatura de la superficie también se mantiene invariable en T_0 .

$$T_S = T_0 \quad (134)$$

2.2.4.3 Balance de calor en el soporte metálico

En el soporte se cumplen básicamente las mismas ecuaciones que en el microcanal, dejando de lado la ecuación que considera la velocidad del fluido. En resumen hay dos condiciones validas de las tres planteadas previamente correspondientes a la i) y a la iii).

3 Validación del modelo

Se estudió la validez del modelo fenomenológico planteado utilizando como comparación los resultados obtenidos por Sá et al. [33]. *A priori*, se utilizaron las condiciones establecidas en la tabla 7.

Tabla 7 Parámetros de entrada para el modelo

Parámetro	Valor
Presión [bar]	0.96
Masa de Catalizador Endotérmico [kg]	1E-5
Temperatura Inicial [K]	473
Temperatura de Alimentación [K]	473
Flujo Volumétrico por Canal [mL min ⁻¹]	10
Concentración Inicial CH ₃ OH [mol m ⁻³]	6
Concentración Inicial H ₂ O [mol m ⁻³]	6
Concentración Inicial H ₂ [mol m ⁻³]	6
Concentración Inicial O ₂ [mol m ⁻³]	3

Con los parámetros operacionales establecidos, se procedió a realizar una simulación preliminar que permitiese inspeccionar el comportamiento global del microcanal respecto a su tiempo de respuesta como a la operación del microcanal en estado estacionario.

Para garantizar que el sistema se encontraba en estado estacionario, se realizó un seguimiento de la evolución de temperaturas y concentraciones dentro del sistema estudiado. Este se puede ver de manera clara en las figuras 16, 17 y 18, en las que queda en evidencia que los cambios más relevantes del sistema ocurren en los primeros segundos de operación, para finalmente llegar a una variación de menos de 0,2[K] a los 30[s], pudiendo de esta manera considerarse que el sistema se encuentra en franco estado estacionario. Dentro de los balances propuestos por el modelo, el que representa la etapa limitante para el cálculo y avance hacia el estado invariable corresponde al balance de energía, principalmente por el tiempo que demora la calefacción del sólido metálico.

La evolución de la temperatura es equivalente para el canal endotérmico, el canal exotérmico y el metal de pared, hecho que viene a confirmar que la utilización de geometrías pequeñas, a nivel de micrómetros, permite homogenizar los resultados, otorgando la posibilidad de un mejor control del proceso y en consecuencia, alcanzar mejores rendimientos globales de producción, siendo esta una de las principales ventajas mencionadas para los microrreactores. De esta manera se confirma teóricamente que las superioridades exhibidas con anterioridad tienen un sustento fenomenológico detrás.

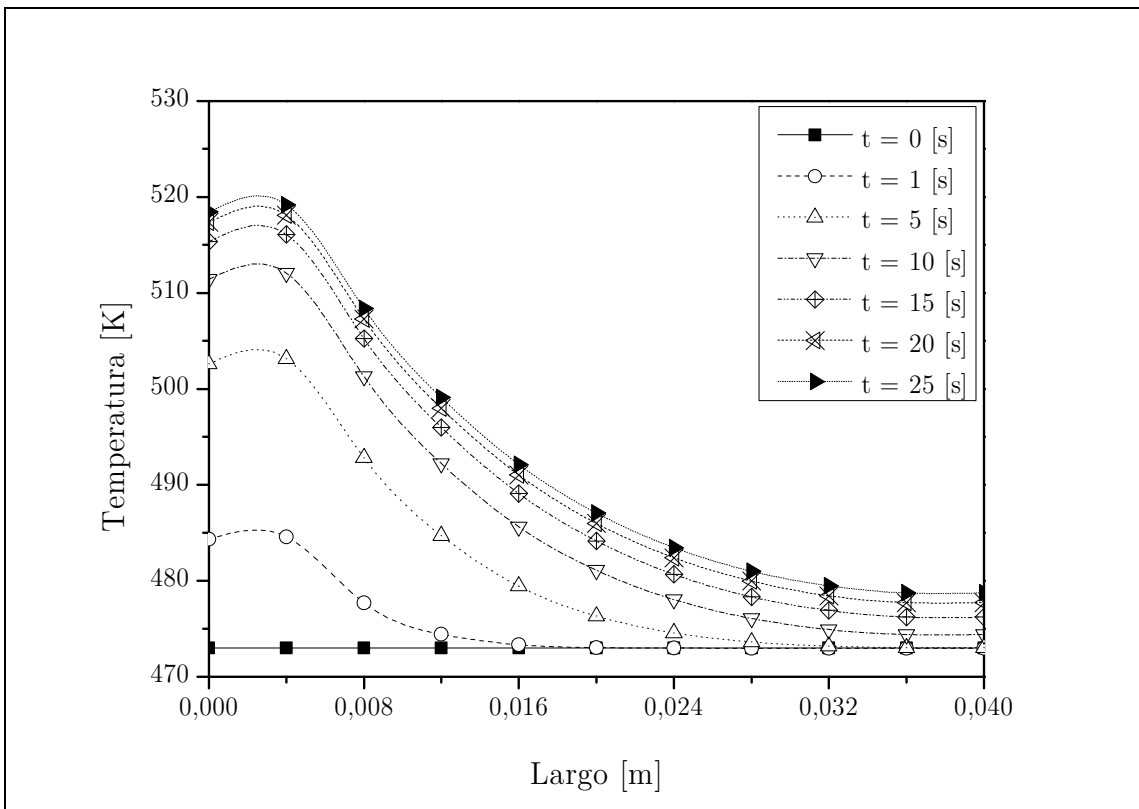


Figura 16 Perfil de temperatura promedio para el sólido metálico a diferentes tiempos

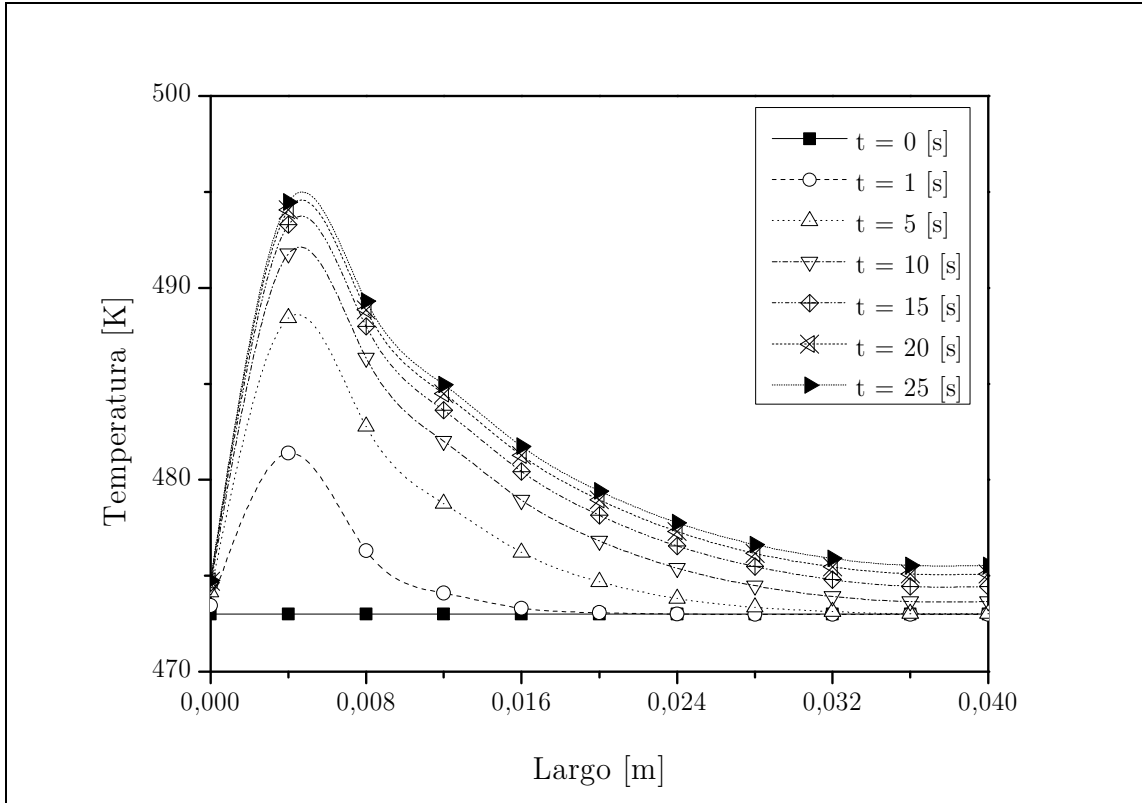


Figura 17 Perfil de temperatura promedio para el canal exotérmico a diferentes tiempos

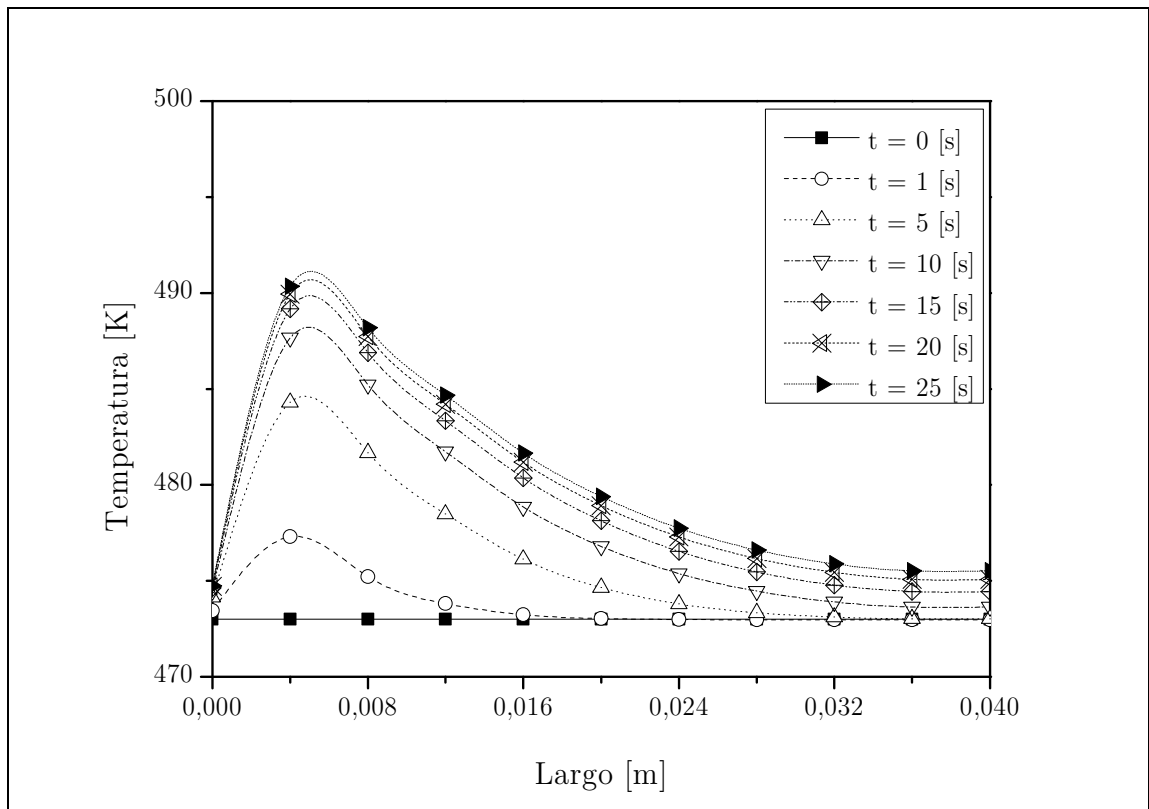


Figura 18 Perfil de temperatura promedio para el canal exotérmico a diferentes tiempos

Respecto al análisis de los perfiles de temperatura, se puede destacar en primera instancia que existe un máximo cercano a la entrada de los microcanales, lugar en que la temperatura se eleva hasta los 520[K], como se puede ver en la figura 19 y la figura 21. Esto se debe a que la velocidad de reacción de combustión de hidrógeno es extremadamente alta, oxidándose casi por completo en los primeros segmentos del microcanal, siendo ese el punto de mayor temperatura.

Por otra parte, el calor generado por la reacción exotérmica se mantiene en superficie y tiene como camino preferente de transporte el interior del soporte sólido. Las diferencias de temperatura al interior del sólido son mínimas principalmente debido a su alta conductividad térmica, de esta manera, los perfiles en las zonas gaseosas son muy similares en términos generales.

Un tópico relevante a abordar es la configuración física de los microcanales y el sistema modelado. Para el caso en estudio se consideró que los canales consistían en ductos rectangulares, cuyas paredes estaban en contacto con un sólido metálico. De esta manera parte del calor generado por el sistema fuga a través de tres de las cuatro paredes que confinan el canal, por lo que solo un cuarto del calor total generado avanza en la dirección deseada. Se debe entonces tener en cuenta para el diseño, evitar el uso de materiales extremadamente conductivos salvo en la conexión térmica entre canales.

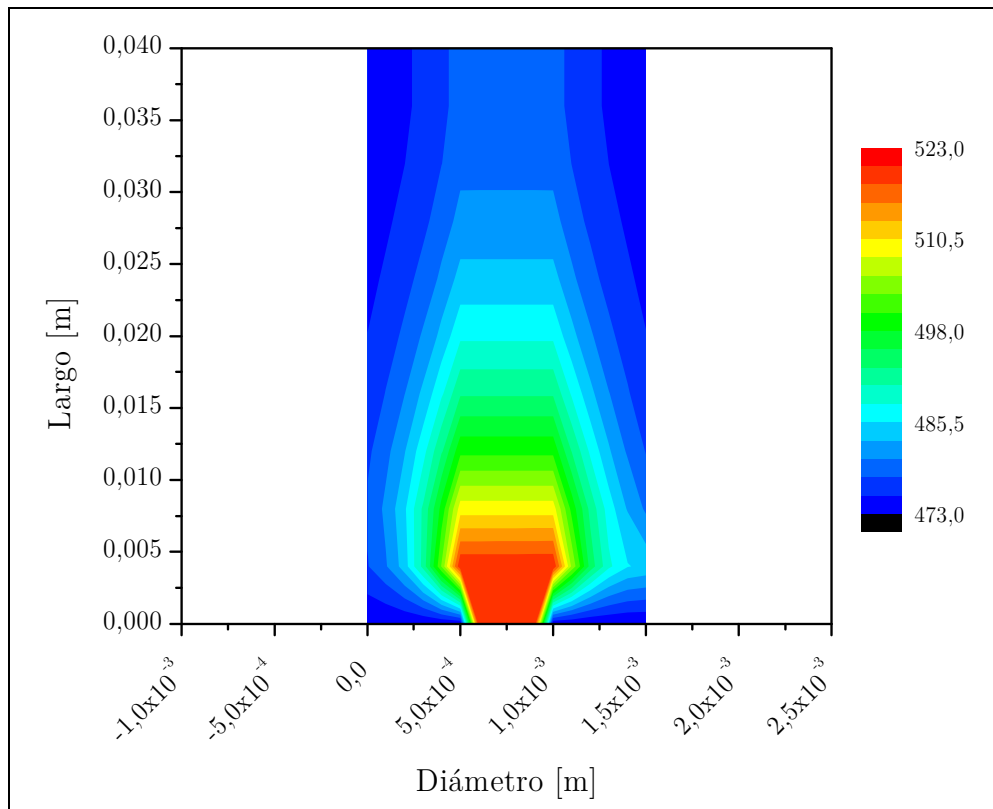


Figura 19 Perfil de temperatura para un corte en el plano xy a altura $z = 2,5 \times 10^{-4}[\text{m}]$

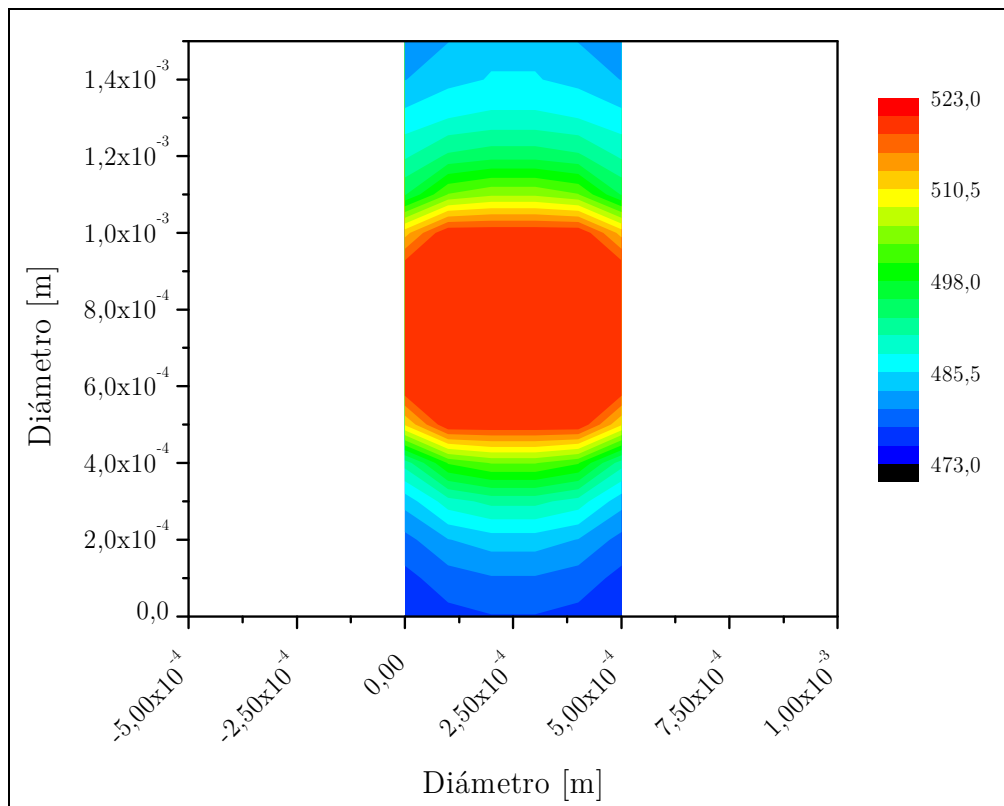


Figura 20 Perfil de temperatura para un corte xz a profundidad $y = 0.004[\text{m}]$

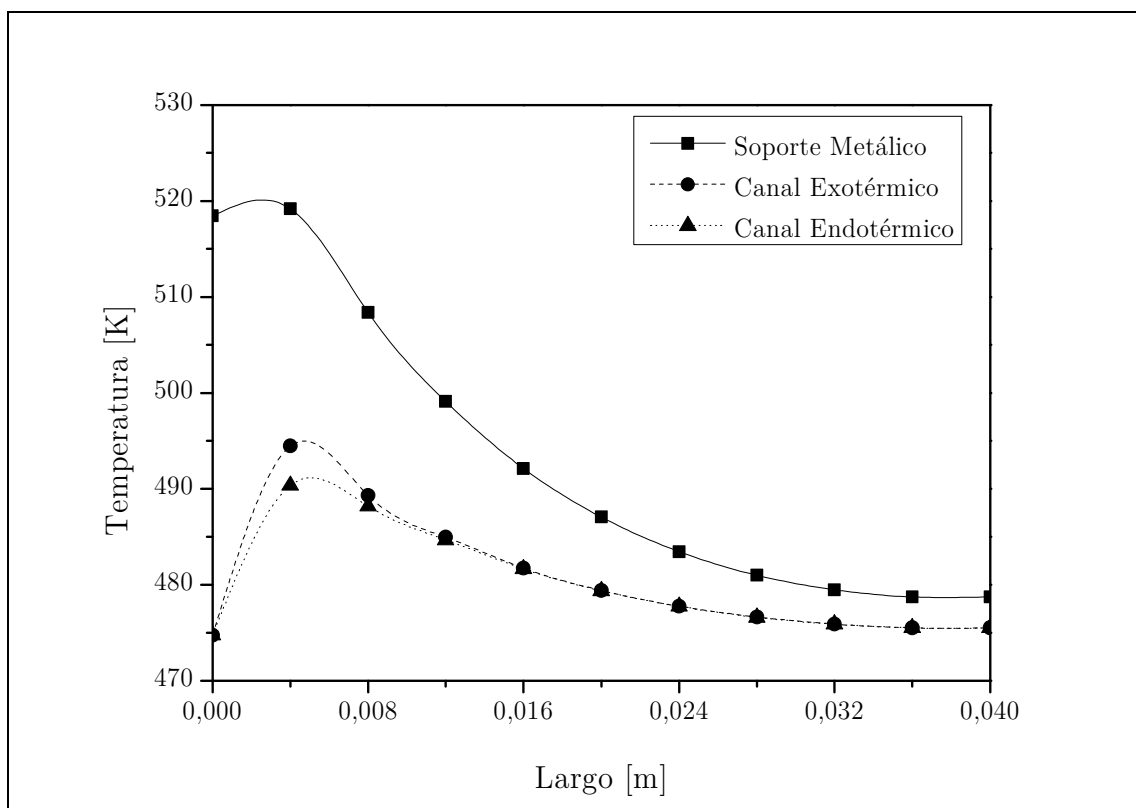


Figura 21 Perfil longitudinal de temperaturas a lo largo del sistema

La sección transversal mostrada en la figura 20, revela con mayor claridad la diferencia de temperaturas existente entre el canal endotérmico y el canal exotérmico. De igual manera se puede observar como el soporte sólido se encuentra prácticamente isotérmico, debido a su alta conductividad térmica. Como es de esperarse, las secciones más frías de los microcanales corresponden a las esquinas de la sección donde la velocidad del fluido es mínima.

Respecto a las concentraciones de reactantes y productos provenientes del canal endotérmico, se puede observar que en el caso de esta simulación, la temperatura promedio del canal es cercana a los 480[K] y la conversión de metanol es 20% como se puede ver en la figura 22. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos por Sá et al. [33]. Teniendo en consideración que el tiempo de contacto del sistema en estudio es de 10[kg s mol⁻¹] se tiene que la conversión para 473[K] reportada en el artículo citado es de 17%. De esta manera se puede corroborar que los resultados obtenidos en el sistema simulado tienen concordancia con datos previamente expuestos en la literatura.

Por otro lado, se puede confirmar que la distribución de productos tiene sentido termodinámico, debido a que a bajas temperaturas la producción de monóxido de carbono debido a la reacción *reverse water gas shift* es casi nula y la mayor parte del metano es transformado en hidrógeno y dióxido de carbono.

Respecto al canal exotérmico se puede ver que la reacción es mucho más rápida, alcanzando una conversión del 100% en menos de un 20% del canal (ver figura 23), hecho de extrema relevancia para el posterior análisis de optimización.

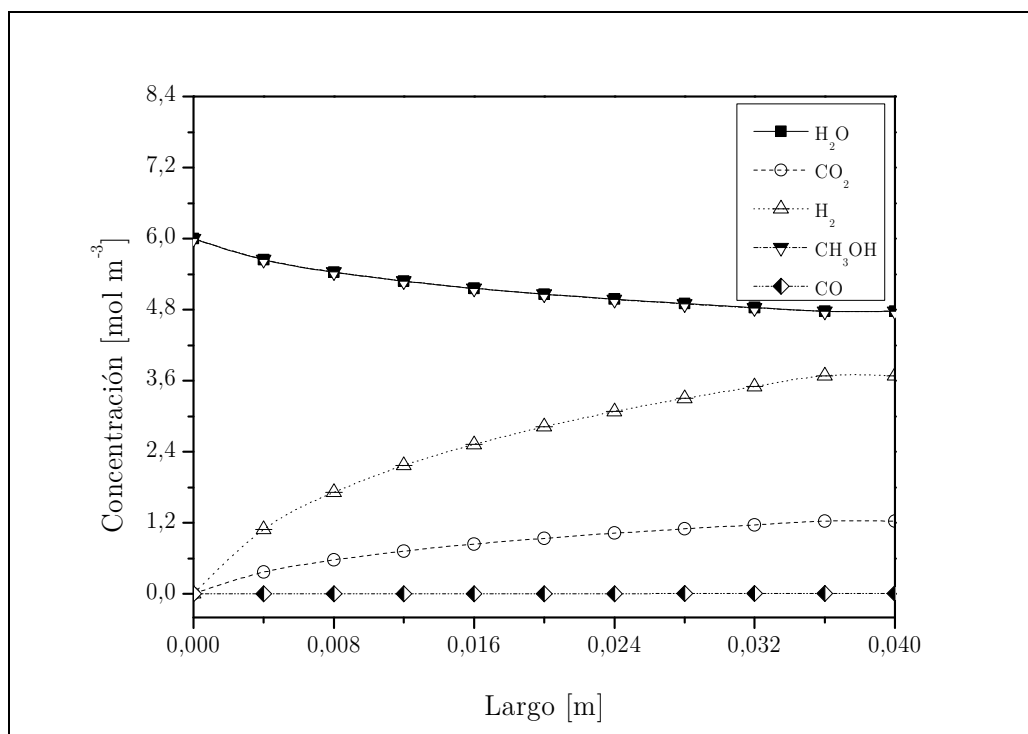


Figura 22 Perfil de las concentraciones en el canal endotérmico

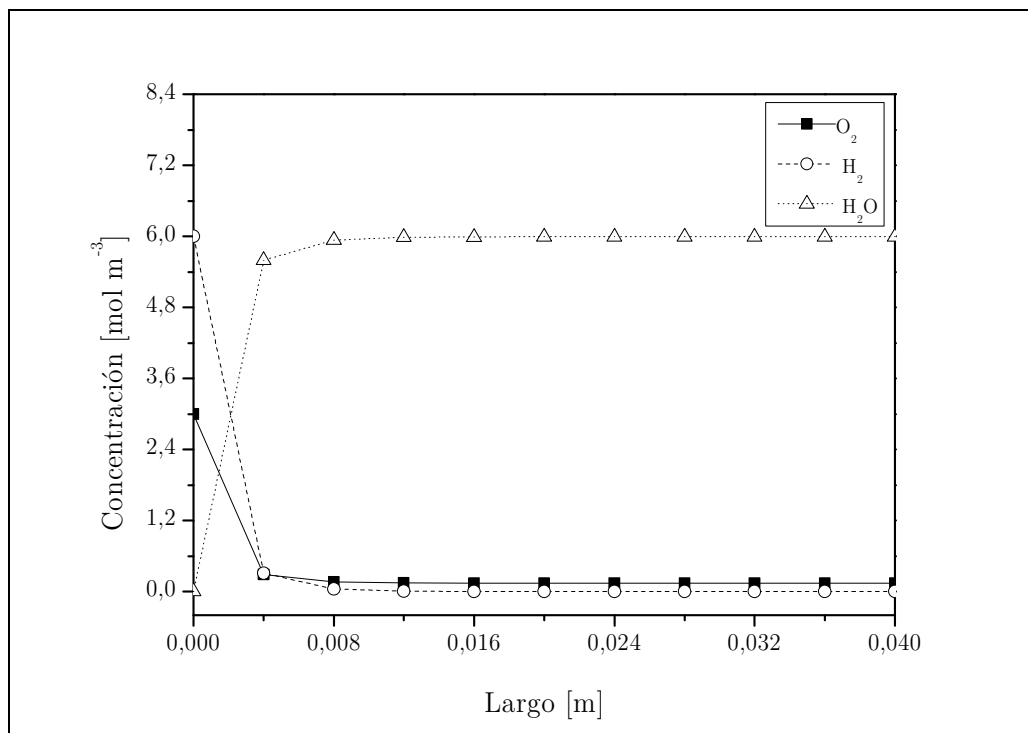


Figura 23 Perfil de concentraciones en el canal exotérmico

4 Optimización del Sistema

4.1 Temperatura de Reacción Endotérmica

Para llevar a cabo la optimización del sistema es necesario tener en consideración el potencial energético que tiene el sistema en desarrollo. Si se considera el sistema como se exhibe en la figura 24, se tiene que parte del hidrógeno obtenido de la reacción de reformado de metanol es reintroducido al canal exotérmico, para que este se combustione en él.

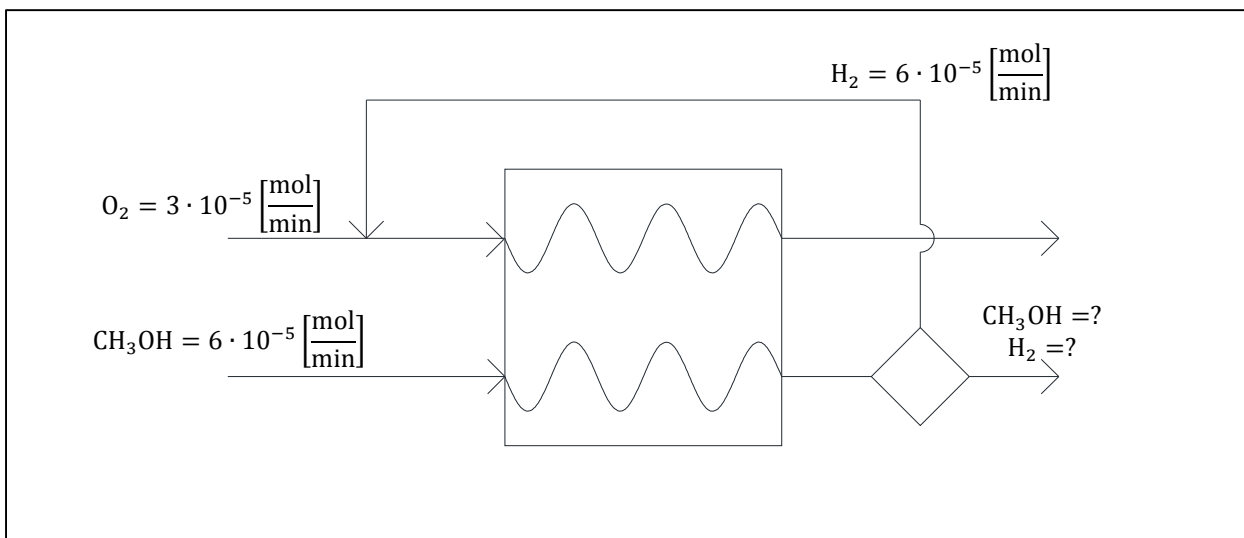


Figura 24 Esquema de reacción

Para que el sistema planteado sea una alternativa rentable energéticamente, el calor a obtener por la utilización de hidrógeno producto de la reacción en comparación con la combustión directa de metanol o la utilización de celdas combustibles de metanol debe ser equivalente. En la tabla 8 se puede ver que para que el calor de los procesos resulte equivalente es necesario tener al menos un 57,14% de conversión de metanol cuando se compara con la combustión directa y un en el caso de la celda de combustión 71,43%.

Tabla 8 Características de la combustión de metanol e hidrógeno

Reacción	ΔH_{rxn} [kJ/mol]	Tecnología	Eficiencia	ΔH_{total} [kJ/mol]
Combustión de Metanol	-427	Motor de combustión interna	25%	-107
Combustión de Metanol	-427	<i>Fuel Cell</i>	40%	-171
Combustión de Hidrógeno	-241	<i>Fuel Cell</i>	62%	-157

De esta manera, al menos se debe garantizar que el reactor se encuentre a una temperatura cercana a los 510[K], según lo propuesto por Sá et al [30].

4.2 Perfil de Temperatura

A partir de los resultados preliminares obtenidos en la sección 3, se puede notar la existencia de un *hot spot* en el microrreactor. La ubicación de dicho punto de alta temperatura afecta directamente el rendimiento de la reacción global y por ende se hace necesario determinar cuál configuración permite ubicarlo de manera óptima.

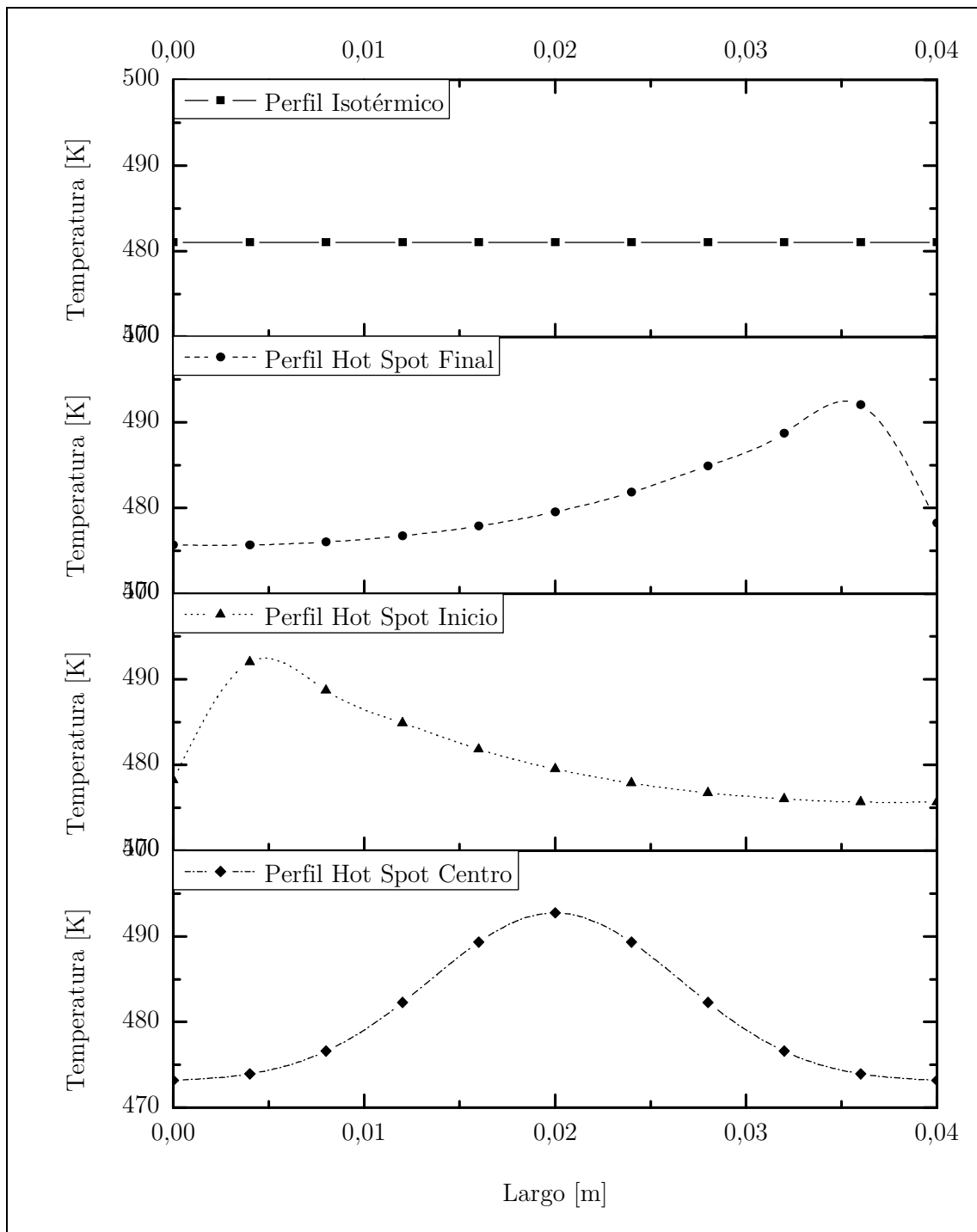


Figura 25 Perfiles de temperatura simulados

Si consideramos un perfil de temperatura dado, entonces se puede resolver solamente el balance de masa en el lado endotérmico del microrreactor, pudiendo de esta manera comparar las características de la conversión y distribución de productos en distintas condiciones, teniendo en consideración que el área bajo todas las curvas es equivalente. Se ensayó con cuatro perfiles característicos en este tipo de reactores, presentados en la figura 25. Los resultados obtenidos para cada perfil de temperatura se pueden ver en la tabla 9.

Tabla 9 Conversión para distintas ubicaciones del *hot spot*

Ubicación del <i>hot spot</i>	Concentración		Conversión
	Inicial Metanol [mol m ⁻³]	Final Metanol [mol m ⁻³]	
Inicio	6	4,853	19,1
Final	6	4,831	19,5
Mitad	6	4,826	19,6
Isotérmico	6	4,908	18,2

De ella se desprende que la mayor conversión de metano se obtiene con el perfil en el que el *hot spot* se encuentra en la mitad de canal, debido a que de esta manera el calor se distribuye de mejor manera dentro del microrreactor, aumentando la temperatura en las zonas donde la concentración de reactivos es más baja. Esta configuración permite mantener alejada del equilibrio la reacción y de esta manera lograr mayores conversiones.

Existen diversas maneras de obtener el perfil óptimo de operación, siendo la más sencilla de estas sectorizar la ubicación del catalizador en la zona exotérmica. De esta manera, la reacción de combustión de hidrógeno solo se iniciará en la zona en que exista catalizador, liberando el calor de reacción de manera inequívoca en el óptimo operacional obtenido previamente. Esta modificación resulta factible solo en el sistema de estudio, donde quedó demostrado previamente que la reacción de combustión es muy rápida y requiere de una zona de reacción muy baja para alcanzar una conversión máxima.

Dado que los resultados anteriores son extrapolables, sin alterar las composiciones químicas de las corrientes de alimentación, se puede realizar un estudio respecto de la conversión a obtener en un microrreactor operado a mayor temperatura. Así mismo en estas condiciones se hace necesario realizar un análisis más acabado de la distribución de productos a la salida del equipo, ya que a mayores temperaturas la conversión se eleva pero la reacción de *water gas shift* toma mayor relevancia, pudiendo convertir el hidrógeno generado por el reformado de metanol en agua, disminuyendo la selectividad del equipo.

4.3 Operación en Condiciones Óptimas

Bajo las características de la tabla 10 se procedió a realizar una simulación del sistema de reacción micro catalítico.

Tabla 10 Parámetros operacionales de reacción en condiciones óptimas

Parámetro	Valor
Presión [bar]	0,96
Masa de Catalizador Endotérmico [kg]	1E-5
Temperatura Inicial [K]	553
Temperatura de Alimentación [K]	553
Flujo Volumétrico por Canal [mL min ⁻¹]	10
Concentración Inicial CH ₃ OH [mol m ⁻³]	6
Concentración Inicial H ₂ O [mol m ⁻³]	6
Concentración Inicial H ₂ [mol m ⁻³]	6
Concentración Inicial O ₂ [mol m ⁻³]	3

Nuevamente se verificó que el sistema por completo se encontrara en estado estacionario, haciendo un seguimiento de las temperaturas y concentraciones. Los resultados siguiendo la dinámica de la temperatura de los microcanales se presenta en las figuras 26, 27 y 28. Vale la pena hacer mención que al igual que en el caso anterior, el balance de calor es la etapa más lenta y en consecuencia, una vez la temperatura alcanza el estado estacionario permaneciendo invariantes en el tiempo, las concentraciones en el sistema también permanecen estables.

El primer cambio sustancial con respecto al caso de validación es la diferencia de temperatura entre la entrada y la máxima observada. Para la alimentación de los gases a 553[K] el diferencial de temperatura en el soporte es de aproximadamente 20,5[K], mientras que para la validación a 473[K] es de 40,5[K]. Esto se produce porque a mayor temperatura, la velocidad de la reacción de reformado de metanol es mayor y en consecuencia el sistema en si consume una mayor cantidad de energía, y dado que en ambos casos la cantidad de calor generado por el canal exotérmico es la misma, la diferencias de temperaturas se reducen. Con la reubicación del catalizador en el interior del equipo se logra el objetivo de mover hacia el interior del microcanal el *hot spot* quedando prácticamente centrado respecto de la posición axial. Otro hecho de relevancia al seguir el comportamiento temporal de los perfiles de temperatura es que ésta disminuye en los

primeros segundos de operación en las posiciones más cercanas a la entrada del microrreactor. La razón de este fenómeno radica en que, a diferencia del caso a 473[K], en este sector no hay reacción de combustión y en consiguiente, solo existe un consumo energético por parte del canal endotérmico. No obstante, después de los primeros 10 segundos, el calor cedido por el canal exotérmico y transmitido a través del soporte sólido es capaz de sopesar el consumo energético en las zonas iniciales del dispositivo, logrando que estas finalmente eleven su temperatura por encima de los 553[K].

Si bien los cambios de temperatura tanto en el canal endotérmico como en el canal exotérmico no son más de 13[K] es importante destacar que con el sistema diseñado se puede mantener la temperatura del canal endotérmico, y de esta manera obtener una operación cuasi isotérmica. Esto no significa que el microrreactor no requiera una fuente adicional de calor, de hecho este debe mantenerse en su exterior siempre a 553[K], pero para garantizar que la temperatura de todo el microcanal endotérmico se encuentre sobre los 553[K] el reactor debiese tener una temperatura aún mayor, calor que en este sistema es cedido por el propio canal exotérmico. Por ende existe un ahorro energético asociado al acoplamiento de estos sistemas.

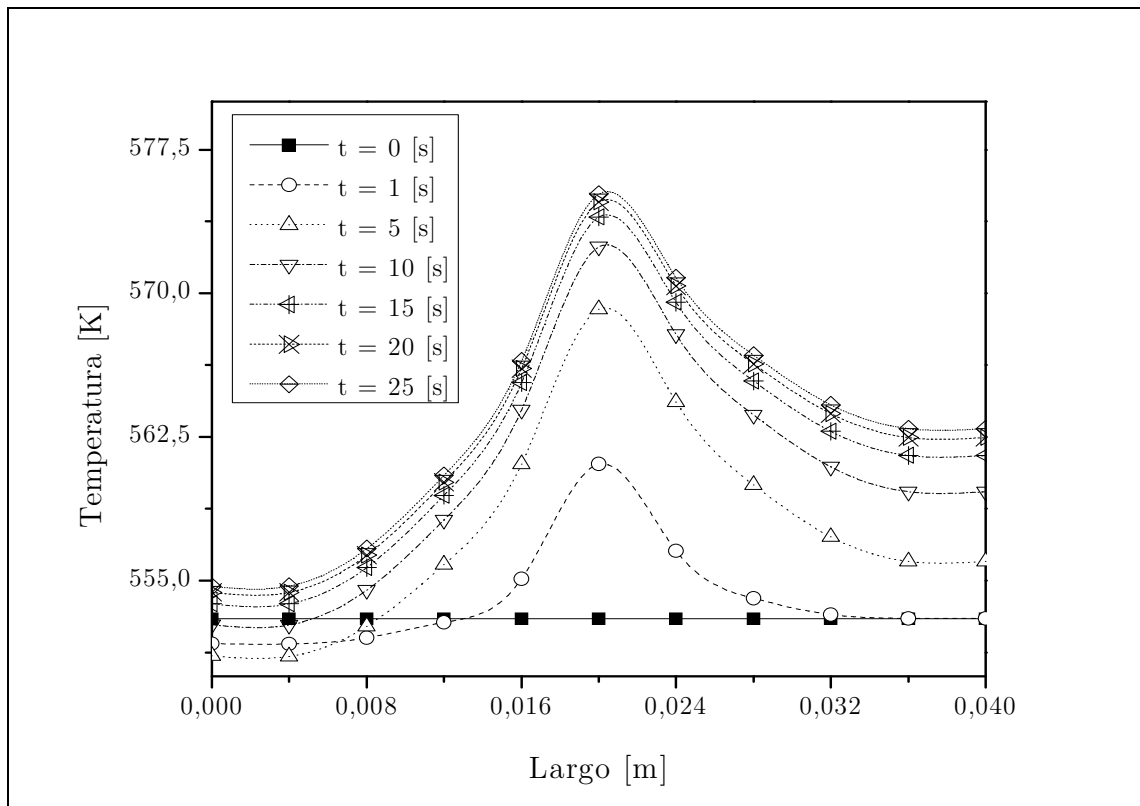


Figura 26 Perfil de temperatura promedio para el sólido metálico a diferentes tiempos

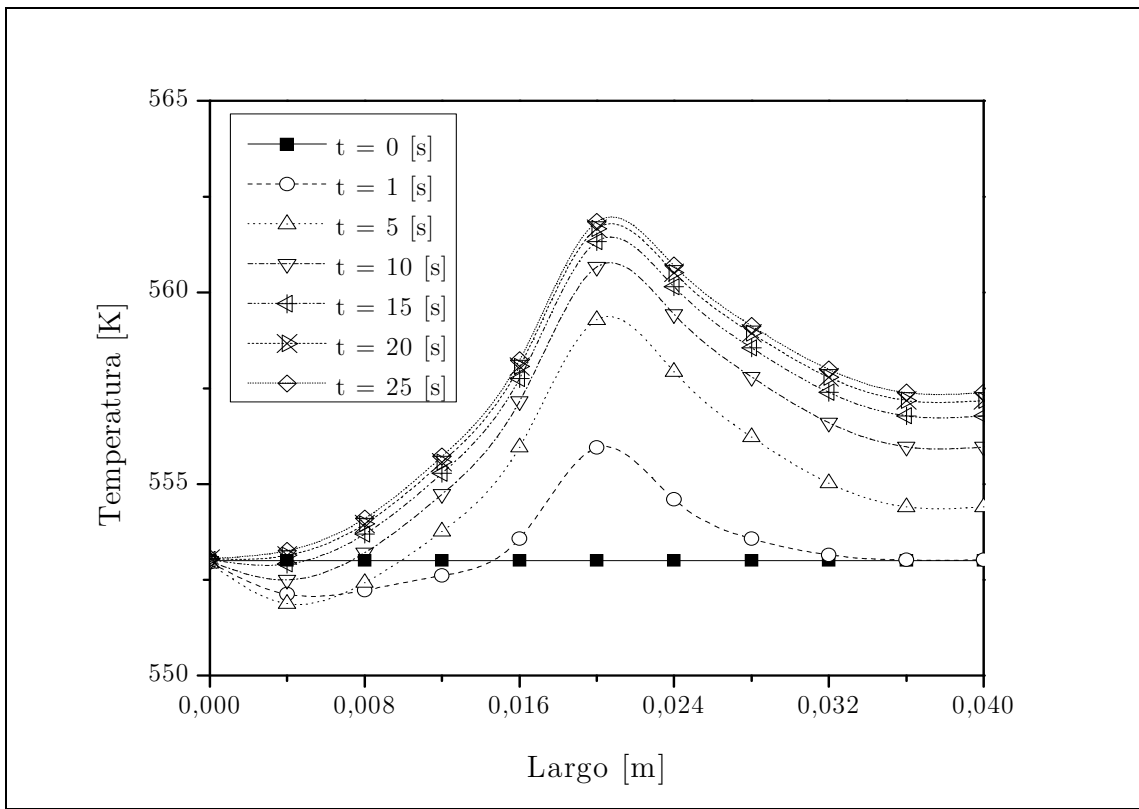


Figura 27 Perfil de temperatura promedio para el canal endotérmico a diferentes tiempos

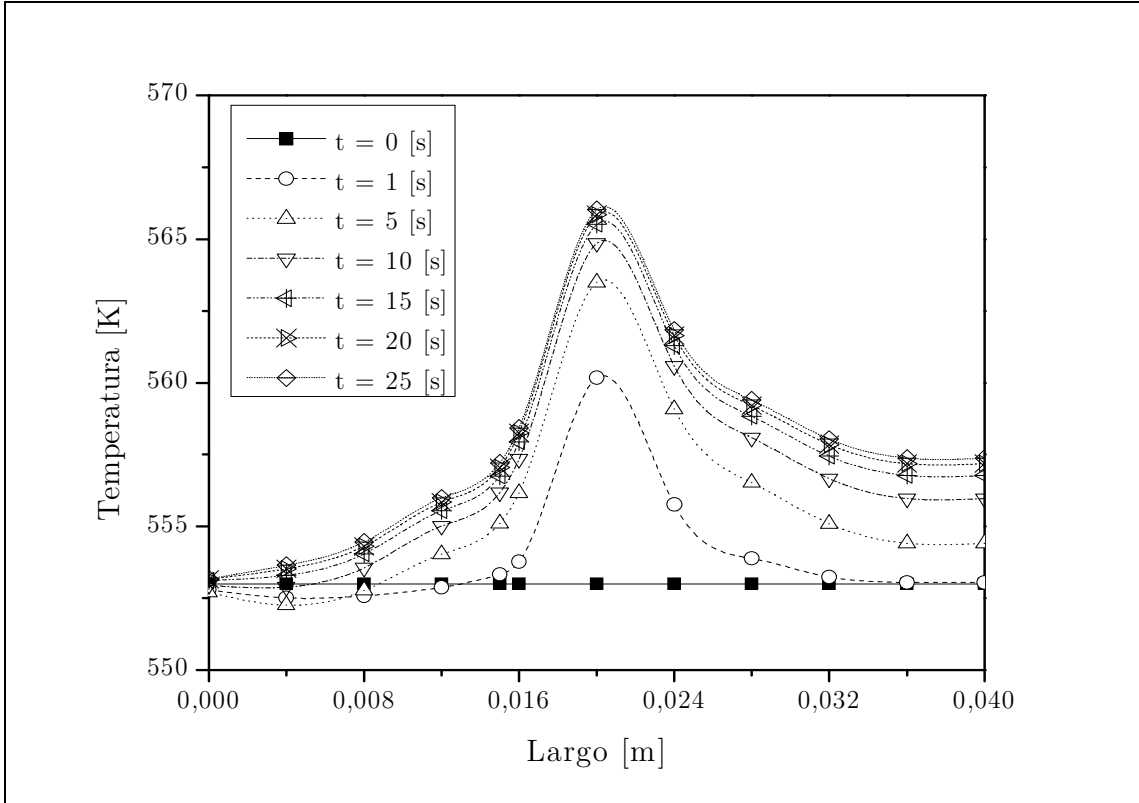


Figura 28 Perfil de temperatura promedio para el canal exotérmico a diferentes tiempos

Respecto al estrés térmico, siempre se puede utilizar este método de diseño para disminuir la diferencia de temperaturas máxima y mínima en el soporte metálico. Por ejemplo bajo las condiciones de operaciones planteadas existen solo 20[K] de diferencia valor que puede ser disminuido aún más con un mejor ajuste de las concentraciones de alimentación a los canales, teniendo en consideración además el resto de las condiciones de operación del sistema, como temperatura exterior del soporte, temperaturas de alimentación y presión.

Un gráfico con los resultados luego de 25[s] de simulación es presentado en la figura 29. Así como en el caso anterior, la alta conductividad del soporte sólido y las pequeñas distancias entre los microcanales permiten que las temperaturas entre ellos sean muy parecidas y de manera general, los perfiles observado en canales sea casi igual salvo el punto donde se inicia la reacción de combustión, lugar donde la temperatura del canal exotérmico es cerca de 4[K] mayor.

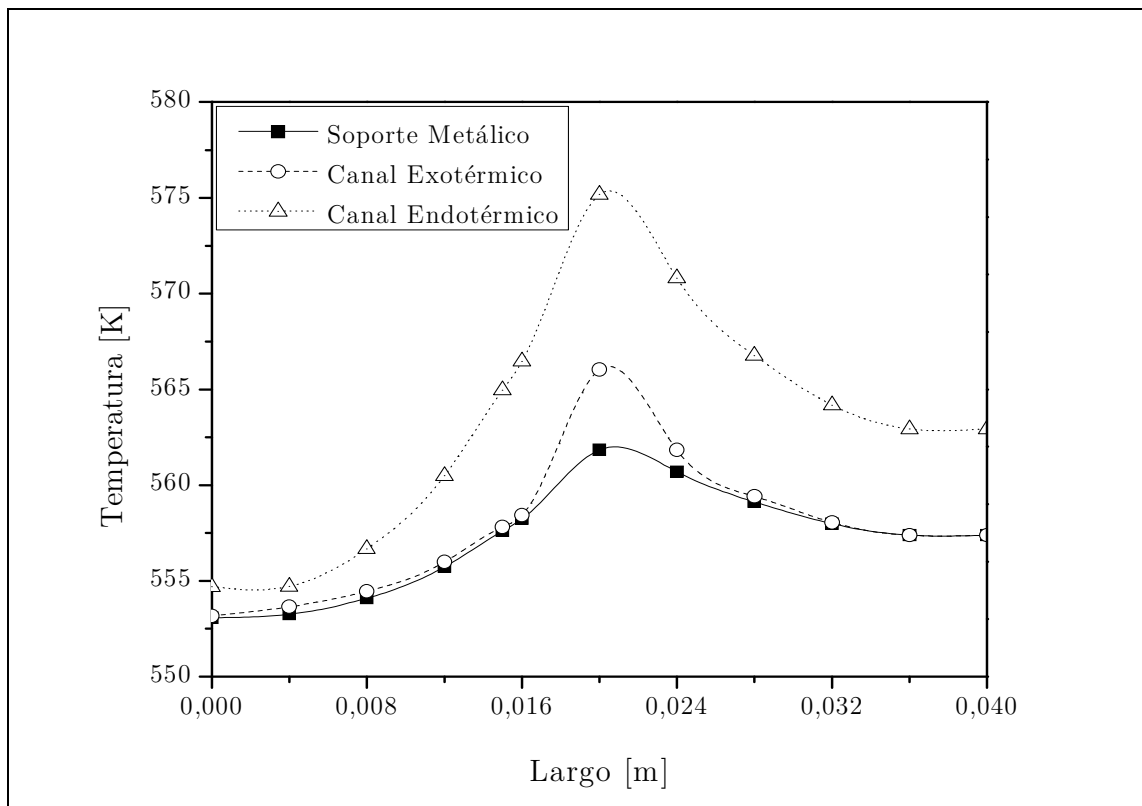


Figura 29 Perfil longitudinal de temperaturas a lo largo del sistema

Para discutir con mayor detalle sobre las diferencias entre los perfiles de temperatura se hace necesario realizar un corte transversal a los microcanales. En particular en la figura 30 se puede ver la sección central del microrreactor, donde se da la principal diferencia de temperatura en el sistema. El perfil es bastante similar al observado en el caso de los gases entrando al sistema a 473[K] destacando que existe una mayor diferencia en las paredes de los extremos del sistema, lo que está basado en que para el caso anterior, la conversión en el sector endotérmico era muy baja y en consecuencia el consumo de calor menor, homogenizando el perfil. Para el canal exotérmico la cantidad de calor liberada sigue siendo equivalente por lo que no hay mayores diferencias.

Como se puede ver en la figura 31, al centrar el *hot spot* el calor se distribuye de mejor manera en el canal endotérmico promoviendo la reacción de reformado de metanol. Además, el calor es entregado en una zona más crítica para la reacción, que es hacia el final del microcanal, lugar donde los reactantes empiezan a bajar en concentración y por ende se vuelve cada vez más lenta la transformación en los productos deseados

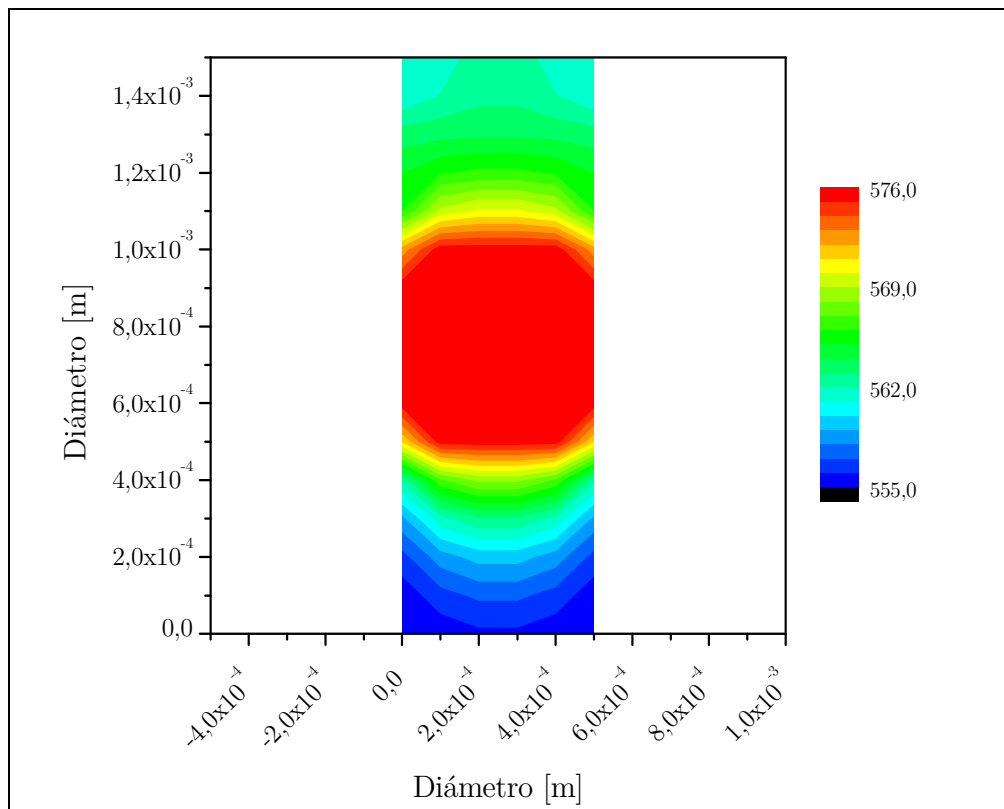


Figura 30 Perfil de temperatura para un corte xz a profundidad $y = 0.02[m]$

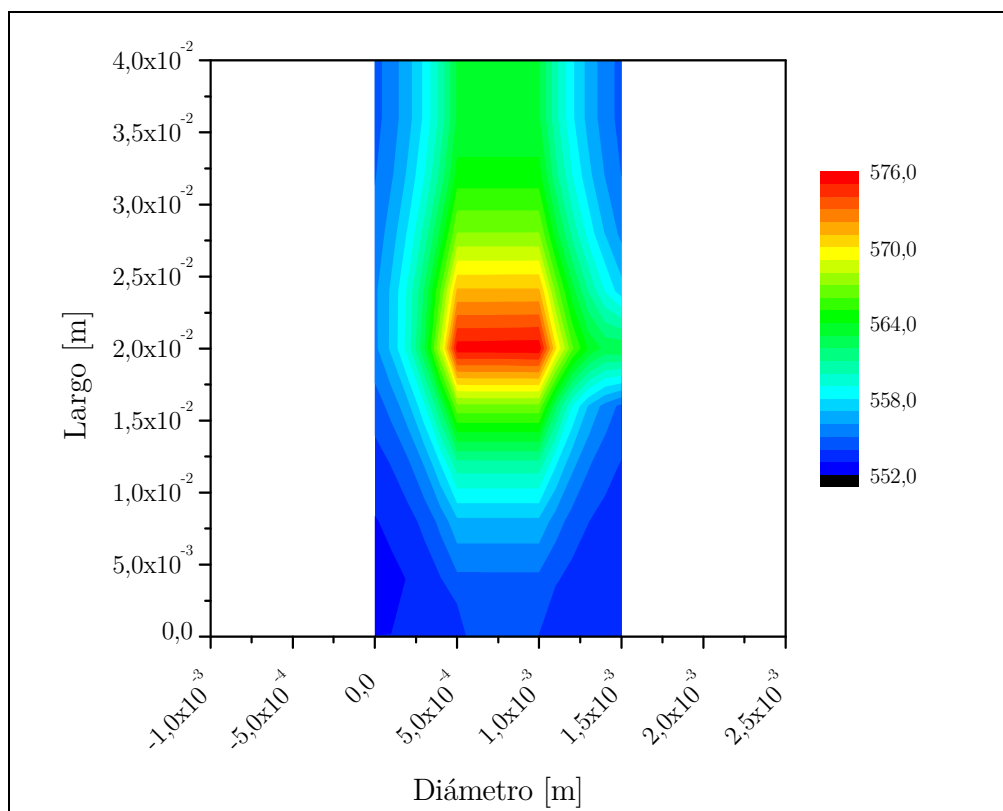


Figura 31 Perfil de temperatura para un corte en el plano xy a altura $z = 2,5 \times 10^{-4} \text{[m]}$

En la figura 32 se pueden ver los flujos energéticos entrantes y salientes de las corrientes de reacción con respecto a una temperatura de referencia de 298[K]. La cantidad de energía calórica generada por el sistema optimizado haciendo a los 0.04 [J/min], demostrándose que la cantidad de energía entregada por el canal exotérmico alcanza a suplir el requisito de energía proveniente de su contraparte endotérmica.

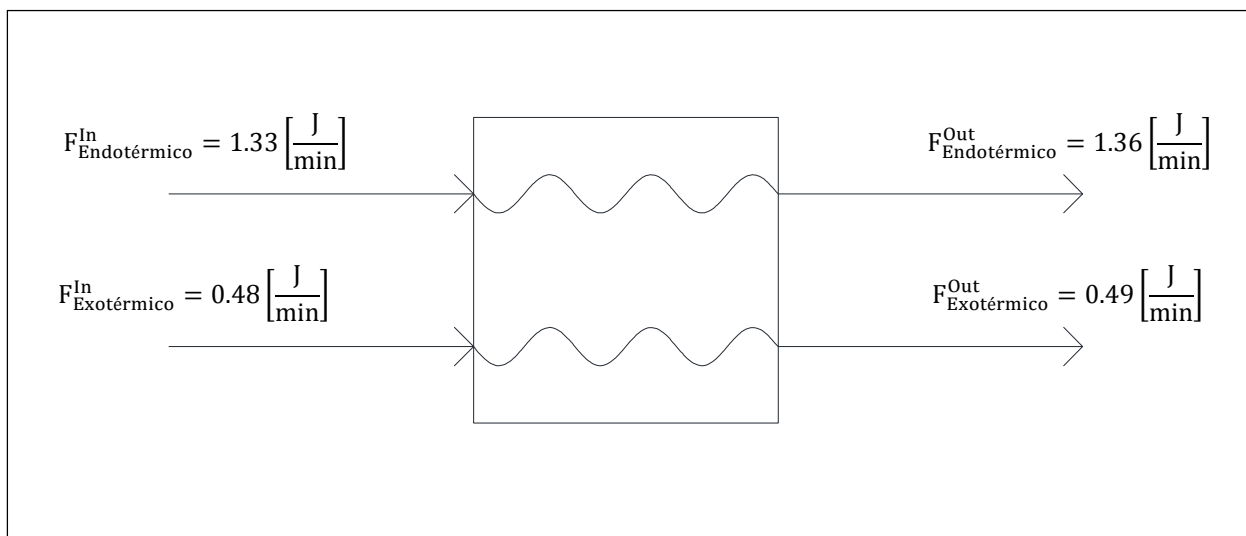


Figura 32 Entrada y energía por las corrientes de gas

El perfil de concentraciones promedio al interior de los microcanales se puede ver en las figuras 33 y 34. Al comparar los resultados con los reportados por Sa et al. [33] se puede ver que la conversión es cercana al 85,15% para una temperatura de 557[K] y un tiempo de contacto de 10 [kg s mol⁻¹]. Los resultados obtenidos por el modelo desarrollado indican que la conversión obtenida tiene un valor de 87,29%, de esta manera se termina de corroborar la validez del modelo en términos de la conversión. La cantidad de monóxido de carbono producido es cercano 4[mol m⁻³], pero lamentablemente no existen datos reportados en la literatura para las mismas condiciones de operación, queda solamente poder corroborar que en efecto, cuando las conversiones son mayores y se eleva la temperatura de reacción, la producción de monóxido de carbono debido a la reacción de *reverse water gas shift* se vuelve relevante, convirtiendo el dióxido de carbono y el hidrógeno en monóxido de carbono y agua. Así mismo se puede ver como el agua en el sistema solo tiene una conversión del 16,64% para el caso del reactor a 553[K] siendo recuperado su consumo a través de la reacción antes mencionada. En ese sentido, las condiciones de operación que permiten mejorar el desempeño global del sistema catalítico corresponden a una alimentación en exceso de agua al sistema respecto de la cantidad de metanol utilizada.

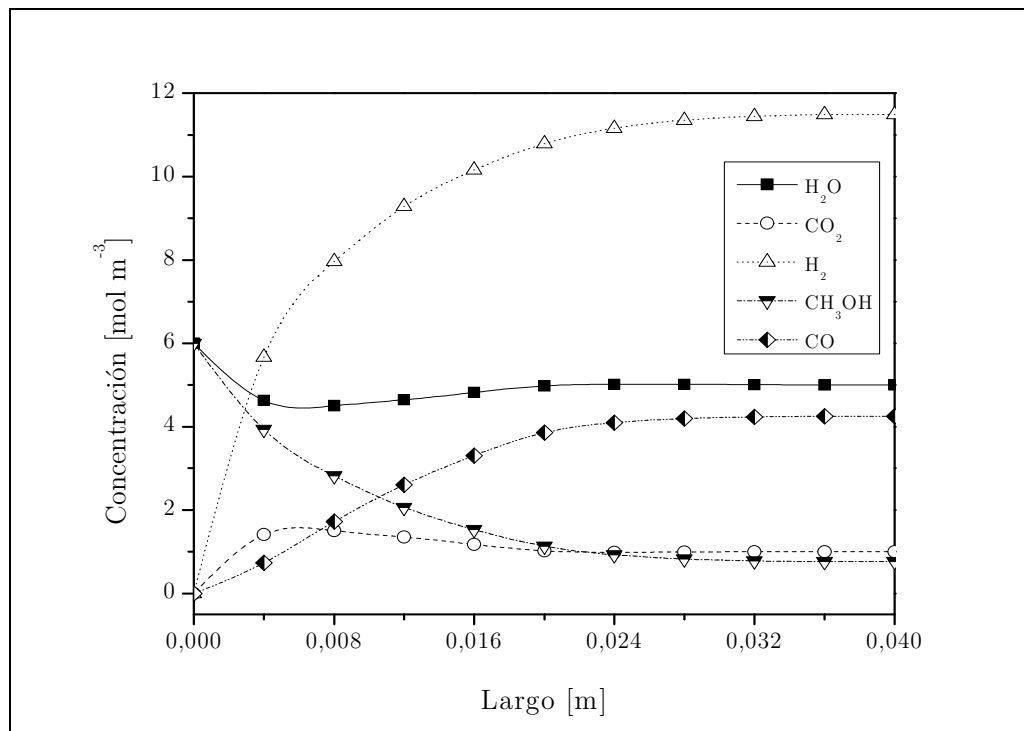


Figura 33 Perfil de las concentraciones en el canal endotérmico

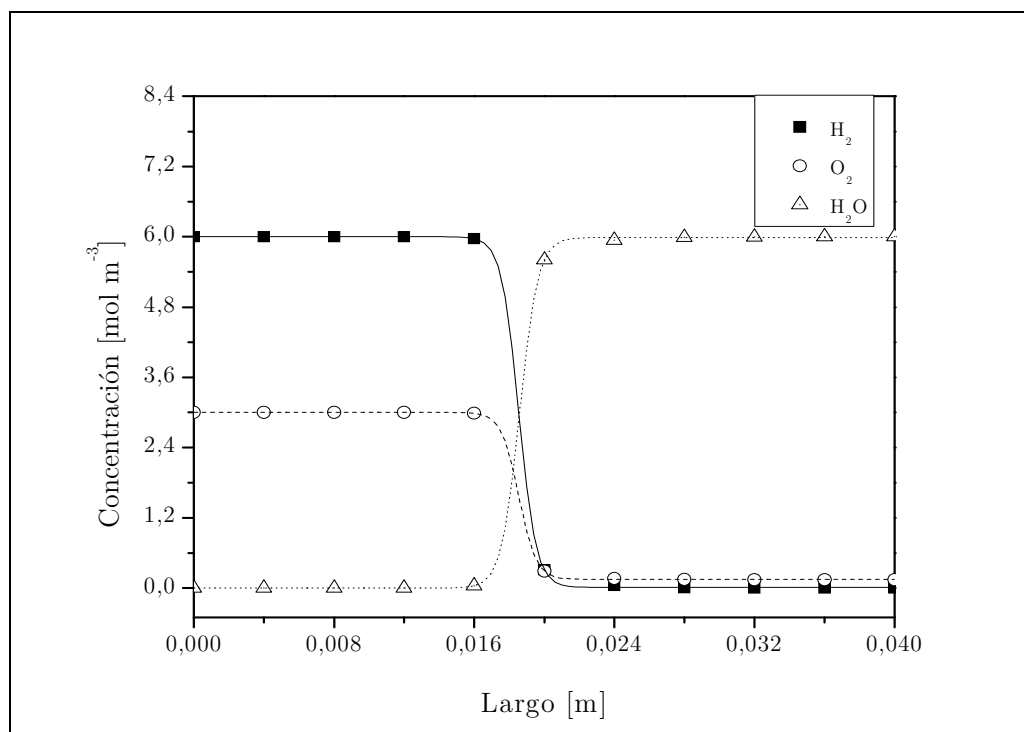


Figura 34 Perfil de las concentraciones en el canal exotérmico

La cantidad de hidrógeno producido en el sistema se ve afectada por su propio consumo en la reacción *reverse water gas shift*, por lo que aunque la conversión de metanol es alta, el rendimiento de hidrógeno es menor del pronosticado idealmente, siendo la selectividad hacia hidrógeno un 73,11% y, por lo tanto, el rendimiento global de la reacción de reformado de metanol un 63,81%. Se hace necesario encontrar un catalizador que mejore la selectividad para que los sistemas acoplados de reacción sean más eficientes desde el punto de vista energético. Además se pueden realizar estudios más profundos sobre la relación de reactantes que debe utilizarse entre los canales, pudiendo de esta manera disminuir la cantidad de hidrógeno suministrado al canal endotérmico.

Si se compara este tipo de tecnología con la combustión directa de metanol, se tiene que existe un beneficio energético de 1,79[J/min] cuando se tratan 6×10^{-5} [mol min⁻¹], que representa un 27,98% extra de energía. Dada la escalabilidad 1 a 1 que existe en este tipo de equipos, optimizados en laboratorio, y considerando los tamaños característicos de los microrreactores, utilizar este tipo de tecnología podría ser una solución energética para los nuevos desafíos que presenta la industria actualmente. Sin embargo, las limitantes económicas presentadas por la manufactura y materialidad de los equipos aún son una desventaja a considerar antes de poder implementar equipos y plantas a nivel industrial.

La utilización de una reacción exotérmica rápida es una decisión correcta al momento de acoplar los microcanales, principalmente debido a la flexibilidad respecto de

la posición exacta donde se quiera ubicar el *hot spot* en el interior de los equipos. De la misma manera en que acá se decidió en utilizar catalizador desde la mitad del reactor en adelante, este se podría colocar en franjas más pequeñas a lo largo de todo el canal para lograr un perfil de temperaturas más homogéneo si estos fueran los requerimientos de la reacción. Respecto únicamente al caso en estudio, la porción de catalizador utilizada son 0,008[m], ya que desde la distancia 0,024[m] en adelante la conversión del canal exotérmico es prácticamente la misma, permitiendo de esta manera ahorrar en la cantidad de catalizador impregnado por canal, hecho de importancia teniendo en consideración que el metal activo utilizado es platino.

Perfiles de concentración en los planos xz son presentados en la figura 35. Respecto de los resultados obtenidos, se puede destacar que solo los perfiles de agua e hidrógeno en el canal endotérmico pueden ser considerados planos, ya que presentan un porcentaje de diferencia entre el máximo y el mínimo exhibido de un 3,61% y 2,57%, respectivamente. Para el metanol, el dióxido de carbono y el monóxido de carbono existe una diferencia de 13,58%, 22,6% y 9,93%, respectivamente, alejándose del comportamiento ideal usualmente supuesto.

Para el caso del canal exotérmico, las diferencias son aún más notorias dejando en claro que las diferencias tanto para el hidrógeno como para el oxígeno son 99,9% y 77,7%, respectivamente. Para el agua por otra parte esta diferencia baja hasta el 14,98%.

En el canal endotérmico se puede ver claramente una diferencia de concentraciones entre la parte más cercana al soporte metálico y aquella que está más alejada. Los perfiles de metanol y dióxido de carbono crecen a medida que se alejan del soporte, debido a que al encontrarse a una temperatura mayor que el resto del canal la conversión en ese punto es mayor y el consumo de ambos en las reacciones de reformado y *reverse water gas shift* es más elevado. Los resultados de los demás perfiles de concentración en el canal concuerdan con lo esperado teóricamente que ocurre en el microcanal.

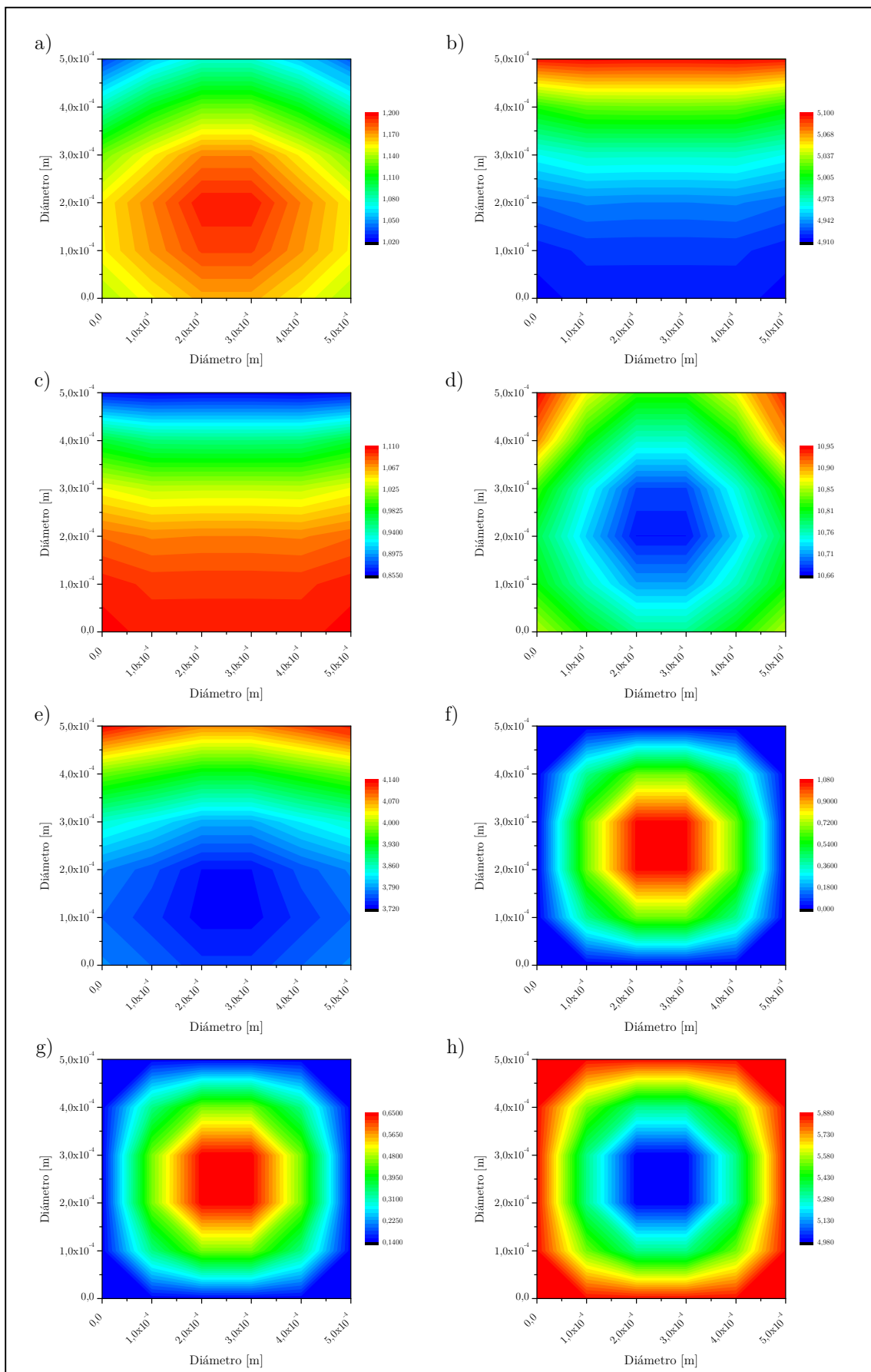


Figura 35 Perfiles de concentraciones en plano xz a una profundidad $y=0.02$ [m]. Endotérmico a) CH_3OH ; b) H_2O ; c) CO_2 ; d) H_2 ; e) CO . Exotérmico f) H_2 ; g) O_2 , h) H_2O

Siguiendo la misma línea de análisis se puede observar que en el caso del canal exotérmico las concentraciones tienen un perfil simétrico respecto al plano yz con $x=2,5 \times 10^{-4}$ [m] y respecto al plano xy con $z=2,5 \times 10^{-4}$ [m]. Esto significa que independiente de la temperatura de la pared, la conversión en dichos lugares es siempre la misma, lo que se puede corroborar también cuando la temperatura de alimentación de gases era 473[K], obteniéndose la misma conversión en el canal exotérmico. La explicación de este fenómeno recae en que la energía de activación aparente de la combustión de hidrógeno es muy baja y por ende, aun cuando existen variaciones importantes de la temperatura en el sistema, la velocidad de reacción es prácticamente la misma.

5 Conclusiones

La tecnología de microrreactores ofrece una amplia gama de soluciones a los diversos problemas que presentan los procesos químicos actuales, entre los que se consideran problemas de seguridad con productos químicos peligrosos, espacio requerido por plantas de tamaños convencionales y deficiente control de los procesos debido al elevado tamaño de las plantas.

Este tipo de tecnologías posee un costo de inversión mayor al de las plantas convencionales debido al intensivo uso de materiales metálicos para su fabricación. Pese a lo anterior, la factibilidad de la optimización de los equipos microestructurados en el laboratorio y la serie de ventajas operacionales que estos proveen, se deben considerar al momento de evaluar la utilización de esta tecnología.

Durante la última década las patentes y publicaciones relacionadas con el diseño y fabricación de microrreactores ha aumentado en más de 6 veces y, en consecuencia, se ha desarrollado un mayor interés por parte del sector industrial en su aplicación en procesos convencionales de producción.

La posibilidad que ofrece este tipo de dispositivos de acoplar una reacción endotérmica y una exotérmica en canales adyacentes, y de esta manera incrementar la eficiencia energética de los equipos, es una alternativa que se ha investigado durante los últimos años. El desafío es determinar el diseño y operación óptima para un conjunto de reacciones que permita utilizar estos sistemas de manera eficiente en términos de rendimiento de productos deseados. Una de las áreas con mayor interés en la tecnología es la relacionada con la producción de energía portátil, específicamente la producción de hidrógeno para celdas combustibles en automóviles, debido al alto riesgo de transporte de este gas.

La utilización de la reacción de reformado de metanol como fuente de hidrógeno ha sido investigada ampliamente en reactores convencionales. En base a ella se propone un diseño para poder acoplar esta reacción con la combustión de una porción del hidrógeno producido por la misma y obtener un sistema que requiera una menor cantidad de energía para obtener una alta conversión de metanol y un rendimiento de hidrógeno que sea preferible por sobre la combustión directa de metanol.

El estudio se inició con una evaluación preliminar de la fluidodinámica de un microcanal en diversas condiciones de operación. Se determinó la existencia de perfiles de velocidad a lo largo del reactor en el eje radial, lo que confirma que estos sistemas a pesar de tener dimensiones características por debajo de los milímetros no se comportan en manera inequívoca como un reactor de flujo pistón. Otro hecho de importancia es la baja

perdida de carga que presenta este tipo de equipos, lo que permite operarlos a flujos volumétricos mucho menores que los reactores de lecho fijo.

En segunda instancia se realizó el balance masa y calor en dos microcanales conectados térmicamente por una pared metálica. En uno de ellos se llevaba a cabo la reacción de reformado de metanol mientras en el otro se combustionaba hidrógeno. Como se pudo observar en los resultados obtenidos, el balance de energía del sistema es la etapa más lenta del proceso y por ende la limitante. En términos generales, las ecuaciones presentadas pueden ser simplificadas mediante el supuesto que todos los demás pasos se encuentran en un estado pseudo estacionario, resultado de suma importancia para estudios futuros que requieran la optimización de parámetros físicos y operacionales de los microrreactores.

Existe un perfil de temperaturas a lo largo de los canales que tiene una alta importancia al momento de analizar la eficiencia energética del equipo. Los microcanales tienen una sección transversal cuadrada y debido a su disposición geométrica dentro del equipo, solo un cuarto del calor generado por la reacción exotérmica es transportado a través de las paredes hacia el canal endotérmico, considerando que todo el reactor está construido del mismo material metálico. Una forma de solucionar este problema para un reactor de laboratorio, únicamente con fines investigativos, es utilizar otro material aislante para el cuerpo del reactor y solo considerar una placa metálica entre los canales, de esta manera el calor acumulado en el canal solo se transmitiría a través de la dirección preferente, es decir, aquella superficie con mayor conductividad térmica. Pese a lo anterior, la solución resulta poco práctica por varios aspectos operacionales como el sellado entre la placa metálica y el material aislante, y la impregnación del catalizador en ambas superficies.

La reacción de combustión de hidrógeno reveló ser muy rápida a bajas temperaturas, lo que permite la utilización de bajas cantidades de catalizador para lograr altas conversiones. De esta manera se puede optimizar el perfil de temperaturas al interior de los microcanales con solo modificar la posición del catalizador en la zona exotérmica ajustándolo de manera de obtener la mayor conversión en el canal endotérmico.

Mediante un balance de masa en el equipo se determinó que existe un punto mínimo de operación de tal manera que este sistema provea la misma cantidad de energía que alguna de las dos tecnologías para obtener energía del metanol.

Finalmente con el perfil de temperaturas optimizado para obtener la mayor conversión posible y considerando la temperatura a la que se debía alimentar los gases de reacción se realizó una última simulación del sistema. En ella se observó que el sistema elevó su temperatura a pesar de tener un mayor consumo de energía por parte del canal

endotérmico. Esto se traduce en que aún es posible seguir optimizando el sistema, considerando alimentar una menor cantidad de hidrógeno al canal exotérmico hasta que el sistema permanezca prácticamente isotérmico. Los resultados obtenidos respecto de la conversión pudieron ser corroborados con datos de la literatura y el comportamiento general del reactor fue acorde a lo esperado teóricamente.

El sistema resultante no tiene el rendimiento de hidrógeno necesario para ser una alternativa a las celdas combustibles de metanol, pero sí a la combustión directa de este. Esto se debe a que a mayores temperaturas, concentraciones de hidrógeno y dióxido de carbono en el sistema, el equilibrio de la reacción de *water gas shift* se desplaza, favoreciendo la formación de monóxido de carbono y agua. Aun así, el sistema requiere una mayor optimización que eventualmente podría cambiar el escenario de comparación, sobre todo teniendo en cuenta una reducción del hidrógeno alimentado a la corriente del canal exotérmico.

Desarrollos futuros respecto de los temas tratados en esta memoria deberían apuntar a los siguientes temas de interés:

- Optimización de la composición de las corrientes alimentadas tanto al canal endotérmico como al canal exotérmico, con el fin de establecer la configuración óptima para mantener un perfil lo más isotérmico posible.
- Evaluación de un sistema que acople un arreglo de canales endotérmicos y exotérmicos en diferentes configuraciones, teniendo en consideración las posibles simplificaciones a realizar planteadas en este trabajo.
- Evaluar la materialidad y fabricación de equipos de microrreactores.
- Diseñar las estrategias y equipos necesarios para poder acoplar las reacciones.

6 Glosario

Kn:	Número de Knudsen, []
λ :	Camino libre medio, [m]
D:	Diámetro del canal, [m]
$\Delta H_{298\text{ °K}}$:	Entalpia estándar de reacción, [kJmol ⁻¹]
r_i :	Velocidad de reacción i, [mol m ⁻² s ⁻¹]
k_i :	Constante directa de reacción i, [mol m ⁻² s ⁻¹]
K_i :	Constante de adsorción de la especie i, [Pa ⁻¹]
P_i :	Presión parcial del compuesto i, [Pa]
k_{i0} :	Factor pre exponencial de la reacción i, [mol m ⁻² s ⁻¹]
E_a :	Energía de activación [kJ/mol]
R:	Constante universal de los gases, [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T:	Temperatura, [K]
ΔG_i :	Energía libre de Gibbs de adsorción del componente i, [kJ mol ⁻¹]
ΔH_i :	Entalpia de adsorción del componente i, [kJ mol ⁻¹]
ΔS_i :	Entropía de adsorción del componente i, [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
Z_i :	Cantidad de choques contra una superficie, [s ⁻¹ m ⁻²]
k_B :	Constante de Boltzmann, [J K ⁻¹]
PM_i :	Peso molecular del componente i, [g gmol ⁻¹]
γ_i :	Factor de sticking del componente i, []
γ_{i0} :	Factor de sticking a cubrimiento nulo de superficie, []
θ :	Cubrimiento de la superficie, []
x_i :	Número de espacios que ocupa la molécula al adsorberse, []
r_{ads_i} :	Velocidad de adsorción de la molécula i, [mol s ⁻¹ m ⁻²]

k_j :	Velocidad de la etapa j en la combustión de hidrógeno
ρ :	Densidad del gas, [kg m^{-3}]
v_i :	Velocidad del gas en la dirección i, [m s^{-1}]
τ_{ij} :	Esfuerzos en la dirección i de la cara j, [Pa]
P_j :	Presión total del gas por la cara j, [bar]
μ :	Viscosidad del gas, [Pa s]
P :	Presión total, [bar]
U_0 :	Velocidad normal a la cara de entrada al microcanal, [m s^{-1}]
F_{V_0} :	Flujo volumétrico de alimentación, [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]
S :	Sección del microcanal, [m^2]
$J_{A_i}^*$:	Flujo difusivo de la molécula A, [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$]
D_{AM} :	Difusividad de la molécula A en la mezcla, [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
C_A :	Concentración de A, [mol m^{-3}]
N_{A_i} :	Flujo molar total de A en la dirección i, [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^2$]
n_{A_i} :	Flujo másico total de A en la dirección i, [$\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$]
r_A :	Velocidad de consumo/generación de A, [$\text{g s}^{-1} \text{m}^{-3}$]
R_A :	Velocidad de consumo/generación de A, [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$]
q_i :	Velocidad de transferencia de calor en la dirección i, [W m^{-2}]
k :	Conductividad térmica del medio, [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
C_p :	Capacidad calorífica del medio, [$\text{J gr}^{-1} \text{K}^{-1}$]
ρ_s :	Densidad del sólido, [gr m^{-3}]
k_s :	Conductividad térmica del sólido, [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
E_B :	Energía emitida por un cuerpo Negro, [W m^{-2}]

σ :	Constante de Plank, [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$]
ε :	Emisividad de un cuerpo gris, []
E:	Energía emitida por un cuerpo gris, [W m^{-2}]
A:	Área de Transferencia de Energía Térmica, [m^2]
$C_{A_{in}}$:	Concentración de alimentación de A, [mol m^{-3}]
k_G :	Conductividad térmica del gas, [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
T_S :	Temperatura en la superficie, [K]
H_{rxn_i} :	Entalpía de reacción i, [J mol^{-1}]
R_{rxn_i} :	Velocidad de reacción i, [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$]
T_0 :	Temperatura inicial, [K]

7 Bibliografia

- [1] Mills P., Quiram, D., Ryley, J. (2007). Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions - A perspective on recent developments and emerging technologies. *Chemical Engineering Science* 62, pp. 6992-7010.
- [2] Charpentier, J.C. (2005). Process intensification by miniaturization. *Chemical Engineering and Technology* 28, pp. 255-258.
- [3] Hessel, V. (2005). From microreactor design to microreactor process. Design *Chemical Engineering and Technology* 28, pp. 243-244.
- [4] Mae, K. (2007). Advanced chemical processing using microspace. *Chemical Engineering Science* 62, pp. 4842-4851.
- [5] Commenge, J.M. Falk, L., Corriou, J.P., Matlosz, M. (2002). Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors. *A.I.Ch.E. Journal* 48, pp. 345-358.
- [6] Pennemann, H., Hessel, V., Lowe, H. (2004). Chemical microprocess technology – from laboratory-scale to production. *Chemical Engineering Science* 59, pp. 4789 – 4794.
- [7] Pennemann, H. Watts, P., Haswell, S.J., Hessel, V., Lowe, H. (2004). Benchmarking of microreactor applications. *Organic Process and Research Development* 8, pp. 422 – 439.
- [8] Kumar, V., Paraschivoiu, M., Nigam, K. (2011). Single-phase fluid flow and mixing in microchannels. *Chemical Engineering Science* 66, 1329-1373.
- [9] Steam Methane Reforming (SRM) Velocys < <http://www.velocys.com/ocge06.php> > [Consulta: 21 de Abril 2013].
- [10] Stefanescu, A., van Veen, A., Mirodatos, C., Beziat, J.C., Duval-Brunel, E. (2007). Wall coating optimization for microchannel reactors. *Catalysis Today* 125, pp. 13-23.
- [11] Cai, W., Wang, F., van Veen, A., Descorme, C., Shuurman, Y., Shen, W., Mirodatos, C. (2010). Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, pp. 1152-1159.
- [12] Brooks K., Hu, J., Zhu, H., Kee, R. (2007). Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science* 62, pp. 1161-1170.

- [13] Tonkovich, A.Y., Perry, S., Wang, Y., Qiu, D., LaPlante, T., Rogers, W.A. (2004). Microchannel process technology for compact methane steam reforming. *Chemical Engineering Science* 59, pp. 4819-4824.
- [14] IMM – Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH < <http://www.imm-mainz.de/index.php?id=2585>> [Consulta: 21 febrero 2012].
- [15] Hardt, S., Baier, T. (2007). Mean-field model for heat transfer in multichannel microreactors. *A.I.Ch.E Journal* 53, pp. 1006-1016.
- [16] Rebrov, E., Ismagilov, I., Ekapture, R., de Croon, M., Schouten, J. (2007). Header design for flow equalization in microstructured reactors. *A.I.Ch.E Journal* 53, pp. 28-38.
- [17] Karakaya, M., Avci, A. (2011). Microchannel reactor modeling for combustion driven reforming of iso-octane. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, pp. 6569-6577.
- [18] Mills, P.L., Nicole, J.F. (2005). Multiple automated reactor systems (MARS). 1. A novel reactor system for detailed testing of gas-phase heterogeneous oxidation catalysts. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 44, pp. 6435-6452.
- [19] Mills, P.L., Nicole, J.F. (2005). Multiple automated reactor systems (MARS). 2. Effect of microreactor configurations on homogeneous gas-phase and wall-catalyzed reactions for 1,3-butadiene oxidation. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 44, pp. 6453-6465.
- [20] Velocys Inc. Process Intensification [En línea] <www.velocys.com> [Consulta: 20 febrero 2012].
- [21] Hernández, J., Eränen, K., Murzin, D., Salmi, T. (2009). Experimental and modeling aspects in microstructured reactors applied to environmental catalysis. *Catalysis Today* 147, pp. 149-155.
- [22] Bruss, H. (2006). Theoretical Microfluidics. Department of Micro and Nanotechnology, Technical University of Denmark.
- [23] Fazeli, A. Behnam, M. (2010). Hydrogen production in a zigzag and straight catalytic wall coated micro channel reactor by CFD modeling. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, pp. 9496-9503.
- [24] Lerou, J.J., Ng, K.M. (1996). Chemical reaction engineering. A multiscale approach to a multiobjective task. *Chemical Engineering Science* 51, pp. 1595-1614.

- [25] Hessel, V., Löwe, H. (2003). Microchemical engineering: components, plant concepts user acceptance – Part I. *Chemical Engineering & Technology* 26, pp. 13-24.
- [26] Hessel, V., Löwe, H. (2003). Microchemical engineering: components, plant concepts user acceptance – Part III. *Chemical Engineering & Technology* 26, pp. 531-544.
- [27] Worz, O., Jackel, K., Richter, T., Wolf, A. (2001). Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design. *Chemical Engineering Science* 56, pp. 1029-1033.
- [28] Pieters, B., Andrieux, G., Eloy, J. (2007). The impact of microtechnologies on chemical and pharmaceutical production processes. *Chemical Engineering and Technology* 30, pp. 407-409.
- [29] Kolb, G., Men, Y., Schürer, J., Tiemann, D., Wichert, M., Zapf, R. Hessel, V., Löwe, H., (2006). Fuel processing in microstructured heat-exchanger reactors – A practical comparison of different fuels from methanol to diesel. *XVII International Conference on Chemical Reactors – Post-symposium “Catalytic Processing of Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals” OP-4-2*, pp. 202-204.
- [30] Zhai, X., Ding, S., Cheng, Y., Jin, Y., Cheng, Y. (2010). CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, pp. 5383-5392.
- [31] Tesser, R., Di Serio, M., Santacesaria, E. (2009). Methanol steam reforming: a comparison of different kinetics in the simulation of a packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 154, pp. 69-75.
- [32] Lee, J., Ko, J., Kim, D. (2004). Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor. *Applied Catalysis A: General* 278, pp. 25-35.
- [33] Sá, S., Sousa, J., Mendes, A. (2011). Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ part I: Kinetic modeling. *Chemical Engineering Science* 66, pp. 4913-4921.
- [34] Peppley, B., Amphlett, J., Kearns, L., Mann, R. (1999). Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network. *Applied Catalysis A: General* 179, pp. 21-29.
- [35] Peppley, B., Amphlett, J., Kearns, L., Mann, R. (1999). Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 2: A comprehensive kinetic model. *Applied Catalysis A: General* 179, pp. 31-49.

- [36] Choi, W., Kwon, S., Shin, H. (2008). Combustion characteristics of hydrogen-air premixed gas in a sub-millimeter scale catalytic combustor. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, pp. 2400-2408.
- [37] Appel, C., Mantzaras, J., Schaeren, R., Bombach, R. (2004). Catalytic combustion of hydrogen-air mixtures over platinum: Validation of hetero/homogeneous chemical reaction schemes. *Clean Air* 5, pp. 21-44.
- [38] Ryi, S., Park, J., Choi, S. (2005). Novel micro fuel process for PEMFCs with heat generation by catalytic combustion. *Chemical Engineering Journal* 113, pp. 47-53.
- [39] Aghalayam, P., Park, Y., Vlachos, D. (2000). A Detailed Surface Reaction Mechanism for CO Oxidation on Pt. *Proceedings of the Combustion Institute* 28, pp. 1331-1339.
- [40] Deutschmann, O., Schmidt, R., Behrendt, F., Warnatz, J. (1996). Numerical Modeling of Catalytic Ignition. *Proceedings of the Combustion Institute* 26, pp. 1747-1754.
- [41] Hellsing, B., Kasemo, B., Zhdanov, V. (1991). Kinetics of the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum. *Journal of Catalysis* 132, pp. 210-228.
- [42] Hickman, D., Schmidt, L. (1993). Steps in CH₄ Oxidation on Pt and Rh Surfaces: High-Temperature Reactor Simulations. *A.I.Ch.E. Journal* 39, pp. 1164-1177.
- [43] Warnatz, J., Allendorf, M., Kee, R., Coltrin, M. (1994). A Model of Elementary Chemistry and Fluid Mechanics in the Combustion of Hydrogen on Platinum Surfaces. *Combustion and Flame* 96, pp. 393-406.
- [44] Jahn, R., Snita, D., Kubicek, M., Marek, M. (1997). 3-D modeling of monolith reactors. *Catalysis Today* 38, pp. 39-46.
- [45] James, A., Brindley, J., McIntosh, A. (2003). Multi-channel monolith reactors as dynamical systems. *Combustion and Flame* 134, pp. 193-205.
- [46] Jeong, S., Kim, W., Kim, T. (2002). An application of CFD to improve warm-up performance of the 3-way auto-catalyst by high surface area and low thermal mass. *International Journal of Vehicle Design* 29, pp. 243-268.
- [47] Kolaczkowski, S., Worth, D. (1995). Modelling channel interactions in a non-adiabatic multichannel catalytic combustion reactor. *Catalysis Today* 26, pp. 75-282.
- [48] Mei, H., Li, C., Liu, H., Ji. (2006). Simulation of catalytic combustion of methane in a monolith honeycomb reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 14, pp. 56-64.

- [49] Avci, A., Trimm, D., Karakaya, M. (2009). Microreactor catalytic combustion for chemical processing. *Catalysis Today* 155, pp. 66-74.
- [50] Karakaya, M., Avci, A., Aksoylu, A., Önsan, Z. (2009). Steady-state and dynamic modeling of indirect partial oxidation of methane in a wall-coated microchannel. *Catalysis Today* 139, pp. 312-321.
- [51] Gubanova, E., Schuurman, Y., Sadykov, V., Mirodatos, C. (2008). Evaluation of kinetic models for the partial oxidation of methane to synthesis gas over a Pt/PrCeZrO_x catalyst coated on a triangular monolith. *Chemical Engineering Journal* 154, pp. 174-184.
- [52] Görke, O., Pfeifer, P., Schubert, K. (2009). Kinetic study of methanol reforming in a microreactor. *Applied Catalysis A: General* 360, pp. 232-241.
- [53] Seshadri, V., Kaisare, N. (2010). Simulation of hydrogen and hydrogen-assisted propane ignition in pt catalyzed microchannel. *Combustion and Flame* 157, pp. 2051-2062.
- [54] Buddoo, S., Siyakatshana, N., Zeelie, B., Dudas, J. (2009). Study of the pyrolysis of 2-pinanol in tubular and microreactor systems with reaction kinetics and modeling. *Chemical Engineering and Processing* 48, pp. 1419-1426.

8 Anexo y Apéndices

8.1 Deducción de la expresión cinética de combustión de hidrógeno

Para poder establecer cuál es la expresión cinética del proceso de combustión de hidrógeno se procedió en primer lugar a establecer la cantidad de choques contra una pared, ecuación proveniente de la teoría de colisiones

$$z_i = \frac{P_i}{4RT} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi P M_i}} \quad (135)$$

Donde z_i es la cantidad de moles que colisionan con una pared por unidad de área y tiempo. Con esto en cuenta se puede determinar la cantidad de moles que efectivamente quedan adheridos a la superficie si se utiliza el coeficiente de *sticking*, de esta manera la ecuación de velocidad de adsorción r_{ads_i} se puede escribir de la siguiente manera

$$r_{\text{ads}_i} = \gamma_i^0 (1 - \theta)^{x_i} z_i \quad (136)$$

Ecuación en la que γ_i^0 es el coeficiente de sticking para cubrimiento nulo, θ es la fracción cubierta de superficie y x_i la cantidad de sitios activos que ocupa la molécula al adsorberse.

Reordenando la ecuación anterior,

$$r_{\text{ads}_i} = \frac{\varphi_i P_i (1 - \theta)^2}{\sqrt{T}} \quad (137)$$

$$\varphi_i = \frac{\gamma_i^0}{4R} \sqrt{\frac{8k_B}{\pi P M_i}} \quad (138)$$

Consideremos entonces el set de reacciones elementales de adsorción y desorción para cada de las especies consideradas en el mecanismo de reacción.



La velocidad de desorción de cada especie se puede expresar en función del cubrimiento superficial de la especie en estudio θ_i y la constante cinética de desorción k_{des_i} , es decir,

$$r_{des_i} = k_{des_i} \theta_i^{x_i} \quad (143)$$

Considerando que cualquiera de estas etapas es mucho más rápida que cualquiera de las reacciones superficiales, se establece un equilibrio entre el fenómeno de adsorción y desorción. Por lo tanto, se puede escribir el siguiente set de ecuaciones.

$$r_1 = r_{ads_{H_2}} - r_{des_{H_2}} = 0 \quad (144)$$

$$r_2 = r_{ads_{O_2}} - r_{des_{O_2}} = 0 \quad (145)$$

$$r_3 = r_{ads_{H_2O}} - r_{des_{H_2O}} = 0 \quad (146)$$

$$r_4 = r_{ads_{OH}} - r_{des_{OH}} = 0 \quad (147)$$

Se puede de esta manera, obtener una expresión para cada uno de los cubrimientos parciales, en función de las presiones parciales de cada especie y del cubrimiento total de superficie.

$$\theta_H = (1 - \theta) \sqrt{\frac{\varphi_{H_2} P_{H_2}}{k_{des_H} \sqrt{T}}} \quad (148)$$

$$\theta_O = (1 - \theta) \sqrt{\frac{\varphi_{O_2} P_{O_2}}{k_{des_O} \sqrt{T}}} \quad (149)$$

$$\theta_{H_2O} = (1 - \theta) \frac{\varphi_{H_2O} P_{H_2O}}{k_{des_{H_2O}} \sqrt{T}} \quad (150)$$

$$\theta_{OH} = (1 - \theta) \frac{\varphi_{OH} P_{OH}}{k_{des_{OH}} \sqrt{T}} \quad (151)$$

La formación del grupo hidroxilo, OH, a partir de hidrógeno y oxígeno superficial es más rápida que las transformaciones a agua y, por lo tanto, también se establece un equilibrio químico para la siguiente reacción



La velocidad absoluta de reacción es

$$r_5 = k_5 \theta_O \theta_H - k_6 \theta_{OH} (1 - \theta) = 0 \quad (153)$$

Si se despeja el cubrimiento de OH de la ecuación anterior,

$$\theta_{OH} = \frac{k_5}{k_{-5}} \frac{\theta_O \theta_H}{(1 - \theta)} = K_{5-6} \frac{\theta_O \theta_H}{(1 - \theta)} \quad (154)$$

La reacción entre el ion hidroxilo y el hidrógeno compite con la reacción entre dos iones hidroxilos en la formación de agua. Dado que ambas reacciones proveen un camino químico para el avance de la reacción, se utilizará preferentemente el más rápido entre ambos. De esta manera la reacción de interés es la primera enunciada.

Debido a que el mecanismo de reacción es en serie, la velocidad global de reacción será equivalente a la velocidad del paso más lento, en este caso



Entonces la expresión cinética de la combustión de hidrógeno es

$$r_6 = r_{rHC} = k_6 \theta_H \theta_{OH} - k_7 \theta_{H_2O} (1 - \theta) \quad (156)$$

Si se reemplaza las expresiones anteriormente obtenidas se tendrá que

$$r_{rHC} = k_6 \sqrt{\frac{\varphi_{H_2} P_{H_2}}{k_{desH} \sqrt{T}}} K_{5-6} \theta_O \theta_H - \frac{k_7 \varphi_{H_2O} P_{H_2O}}{k_{desH_2O} \sqrt{T}} (1 - \theta)^2 \quad (157)$$

Sustituyendo cada cubrimiento,

$$r_{rHC} = k_6 K_{5-6} \frac{\varphi_{H_2} P_{H_2}}{k_{desH} \sqrt{T}} \sqrt{\frac{\varphi_{O_2} P_{O_2}}{k_{desO} \sqrt{T}}} (1 - \theta)^2 - \frac{k_7 \varphi_{H_2O} P_{H_2O}}{k_{desH_2O} \sqrt{T}} (1 - \theta)^2 \quad (158)$$

Para determinar la fracción de cubrimiento total se debe tener en cuenta el balance de masa en la superficie.

$$(1 - \theta) = 1 - \theta_{OH} - \theta_H - \theta_O - \theta_{H_2O} \quad (159)$$

$$(1 - \theta) = 1 - (1 - \theta) \left(\sqrt{\frac{\varphi_{H_2} P_{H_2}}{k_{desH} \sqrt{T}}} + \sqrt{\frac{\varphi_{O_2} P_{O_2}}{k_{desO} \sqrt{T}}} + \frac{\varphi_{H_2O} P_{H_2O}}{k_{desH_2O} \sqrt{T}} + K_{5-6} \sqrt{\frac{\varphi_{H_2} P_{H_2}}{k_{desH} \sqrt{T}}} \sqrt{\frac{\varphi_{O_2} P_{O_2}}{k_{desO} \sqrt{T}}} \right) \quad (160)$$

Entonces se obtiene que el cubrimiento total de superficie es equivalente a

$$(1 - \theta) = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\varphi_{H_2} P_{H_2}}{k_{desH} \sqrt{T}}} + \sqrt{\frac{\varphi_{O_2} P_{O_2}}{k_{desO} \sqrt{T}}} + \frac{\varphi_{H_2O} P_{H_2O}}{k_{desH_2O} \sqrt{T}} + K_{5-6} \sqrt{\frac{\varphi_{H_2} P_{H_2}}{k_{desH} \sqrt{T}}} \sqrt{\frac{\varphi_{O_2} P_{O_2}}{k_{desO} \sqrt{T}}}} \quad (161)$$

Si finalmente se reemplaza esta expresión en la velocidad de reacción se obtiene la ecuación cinética en función de las presiones parciales de reactantes y productos.

$$r_{\text{rHC}} = \frac{k_6 K_{5-6} \frac{\varphi_{\text{H}_2}}{k_{\text{desH}} \sqrt{T}} \sqrt{\frac{\varphi_{\text{O}_2}}{k_{\text{desO}} \sqrt{T}}} P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}} - \frac{k_7 \varphi_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{desH}_2\text{O}} \sqrt{T}}}{\left(1 + \sqrt{\frac{\varphi_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{desH}} \sqrt{T}}} + \sqrt{\frac{\varphi_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{k_{\text{desO}} \sqrt{T}}} + \frac{\varphi_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{desH}_2\text{O}} \sqrt{T}} + K_{5-6} \sqrt{\frac{\varphi_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{desH}} \sqrt{T}}} \sqrt{\frac{\varphi_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{k_{\text{desO}} \sqrt{T}}} \right)^2} \quad (162)$$

8.2 Método de solución

8.2.1 Diferencias Finitas

El método de las diferencias finitas sirve para aproximar la solución de ecuaciones en derivadas parciales, las cuales van acompañadas de condiciones iniciales y de borde. Mediante un proceso de discretización, se aproximan las derivadas que aparecen en el problema de forma que el este se reduce a resolver un sistema algebraico de ecuaciones y de esta manera obtener una solución numérica de los fenómenos que gobiernan el modelo matemático en un sistema continuo.

Asumiendo que la función derivable puede ser correctamente aproximada por el teorema de Taylor, se tiene que

$$f(x_0 + h) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!} h + \frac{f''(x_0)}{2!} h^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} h^n + R_n(x) \quad (163)$$

Donde $n!$ denota el factorial de n y $R_n(x)$ es el residuo de la aproximación. Si aproximamos la solución solo hasta la primera derivada

$$f(x_0 + h) = f(x_0) + f'(x_0)h + R_1(x) \quad (164)$$

Finalmente si $R_1(x)$ es lo suficientemente pequeño se tiene que

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} \quad (165)$$

Esta aproximación es llamada diferencia finita hacia adelante porque la derivada está basada en el valor $x = x_0$ e involucra la función $f(x)$ evaluada en $x = x_0 + h$, es decir, en un punto ubicado delante de x_0 en un incremento h . Si por otro lado se considerara el valor de $f(x)$ en $x = x_0 - h$, la aproximación se escribiría como

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} \quad (166)$$

y es llamada diferencia finita hacia atrás. El error en ambas aproximación es del orden de h . Por otra parte se puede trabajar con una diferencia centrada si se incluyen los puntos $(x_0 - h)$ y $(x_0 + h)$. Para encontrar la fórmula y el error asociado es necesario recurrir a la expansión de Taylor nuevamente, para cada caso

$$f(x_0 + h) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!} h + \frac{f''(x_0)}{2!} h^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} h^n + R_n(x) \quad (167)$$

$$f(x_0 - h) = f(x_0) - \frac{f'(x_0)}{1!} h + \frac{f''(x_0)}{2!} h^2 - \dots \pm \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} h^n + R_n(x) \quad (168)$$

Restando ambas expresiones se tiene que

$$f(x_0 + h) - f(x_0 - h) = 2hf'(x_0) + O(h^3) \quad (169)$$

Reordenando la ecuación anterior

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - f(x_0 - h)}{2h} \quad (170)$$

Para derivadas de orden 2, el proceso es análogo al anterior. Esta vez sumando las ecuaciones (167) y (168) se tendrá que

$$f(x_0 + h) + f(x_0 - h) = 2f(x_0) + f''(x_0)h^2 + O(h^2) \quad (171)$$

Que finalmente al reordenar se puede escribir como

$$f''(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - 2f(x_0) + f(x_0 - h)}{h^2} \quad (172)$$

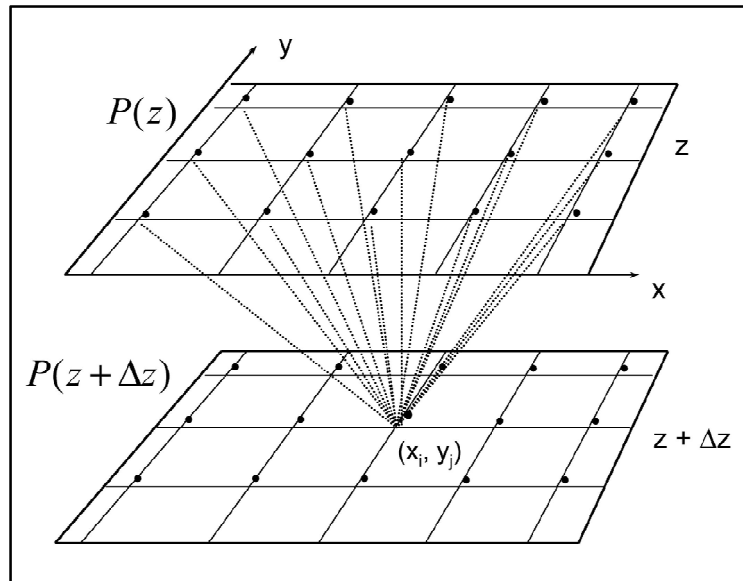


Figura 36 Principio básico de la extrapolación explícita de la diferencia finita

En la figura 35 se puede ver una representación gráfica de la aproximación de diferencias finitas. Los valores en varios puntos de la grilla en una capa más profunda son usados colectivamente para determinar el valor de una ubicación menos profunda.

Para el caso particular en estudio, la derivada temporal de cada una de las variables involucradas en el modelo se aproximó utilizando una diferencia hacia atrás, de la misma manera que para los términos advectivos o de convección. Para los términos difusivos, la segunda derivada fue aproximada como se demostró previamente. En este caso, donde el modelo fenomenológico generado es en 3 dimensiones físicas más 1 dimensión temporal, la resolución requiere de la información de todos los puntos adyacentes para la determinación de un punto en un tiempo más adelante, esquema de solución que se ve representado en la

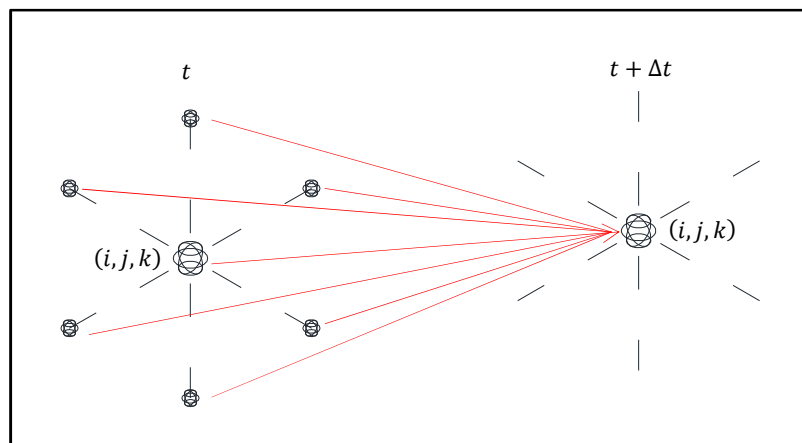


Figura 37 Esquema de solución

8.3 Códigos de MATLAB®

8.3.1 Balance de Masa y Energía para los Microcanales

```
% Balance de Masa y Energía para los Microcanales
% Nicolás Lagos L.
% nlagos@ing.uchile.cl
% V1.0

% Al ejecutar el archivo comenzará el cálculo del perfil de concentraciones
% y temperatura a lo largo de los microcanales y el soporte metálico desde
condiciones
% iniciales fijas hasta que este alcance el estado estacionario.

%% Eliminación de variables guardadas y limpieza de consola.
clc
clf
clear all
close all
% Cargar la velocidad desde archivo
load Velocidad5x5.mat
% Cargar las condiciones iniciales desde archivo
% load 0file.mat
```

```

%% Parámetros Geométricos de los Microcanales Endotérmico y Exotérmico
L      = 0.04; % Largo en [m]
W      = 0.0005; % Ancho en [m]
H      = 0.0005; % Alto en [m]
A      = W*H; % Área en [m2]
P      = 2*H+2*W; % Perímetro en [m]
Ap     = P*L;
V      = A*L; % Volumen en [m3]

%% Parámetros Geométricos del Soporte
L_Sop  = 0.04;
W_Sop  = 0.0005;
H_Sop  = 0.0005;

%% Parámetros Químicos del Microcanal
D_CH3OH = 2.63E-5; % Difusión de Metanol [m2/s]
D_CO2   = 1.6E-5; % Difusión de Dióxido de Carbono [m2/s]
D_H2O   = 2.19E-5; % Difusión de Agua [m2/s]
D_H2    = 1.8E-5; % Difusión de Hidrógeno [m2/s]
D_CO    = 1.9E-5; % Difusión de Monóxido de Carbono [m2/s]
D_O2    = 1.81E-5; % Difusión de Oxígeno [m2/s]
We      = 1E-5; % Carga de Catalizador [kg]

%% Parametros Físicos del Soporte
alpha_Sop = 1.58E-5;
alpha_Gas = 1.88E-5;
k_SopA    = 0.83;
k_Sop     = 55;
k_Gas     = 0.02;
T_ali     = 473;

%% Discretización del Sistema
dx        = 1E-4;
dy        = 1E-4;
dz        = 0.004;
dx_Sop    = 1E-4;
dy_Sop    = 1E-4;
dz_Sop    = 0.004;

%% Definición de Geometrías
%Microcanal Catalítico
w         = 0:dx:W;
h         = 0:dy:H;
l         = 0:dz:L;
w_Sop     = 0:dx_Sop:W_Sop;
h_Sop     = 0:dy_Sop:H_Sop;
l_Sop     = 0:dz_Sop:L_Sop;

% % Definición de Variables para el sistema
C_CH3OH   = zeros(length(w),length(h),length(l)); % Concentración de
Metanol [mol/m3]
C_H2O_end = zeros(length(w),length(h),length(l)); % Concentración de Agua
[mol/m3]
C_CO2     = zeros(length(w),length(h),length(l)); % Concentración de
Dióxido de Carbono [mol/m3]

```

```

C_H2_end      = zeros (length(w),length(h),length(l)); % Concentración de
Hidrógeno [mol/m3]
C_CO          = zeros (length(w),length(h),length(l)); % Concentración de
Monóxido de Carbono [mol/m3]
C_H2_ex       = zeros (length(w),length(h),length(l)); % Concentración de
Hidrógeno [mol/m3]
C_O2          = zeros (length(w),length(h),length(l)); % Concentración de
Hidrógeno [mol/m3]
C_H2O_ex      = zeros (length(w),length(h),length(l)); % Concentración de
Hidrógeno [mol/m3]
T_end         = T_ali*ones (length(w),length(h),length(l)); % Temperatura del
Microcanal[K]
T_ex          = T_ali*ones (length(w),length(h),length(l)); % Temperatura del
Microcanal[K]
v             = zeros (length(w),length(h),length(l)); % Velocidad promedio del
fluido [m/s]
T_Sop        = T_ali*ones (length(w_Sop),length(h_Sop),length(l_Sop)); %
Temperatura del Soporte [K]

% Condiciones Iniciales Concentraciones
for i = 1:length(w)
    for j = 1:length(h)
        C_CH3OH(i,j,1)    = 6;
        C_H2O_end(i,j,1)  = 6;
        C_H2_ex(i,j,1)    = 6;
        C_O2(i,j,1)       = 3;
    end
end

%% Perfil de Velocidades
for k = 1:length(l)
    v(:, :, k) = Velocidad5x5;
end

%% Variables Auxiliares
C_CH3OH_F     = C_CH3OH; % Concentración de Metanol [mol/m3]
C_H2O_end_F   = C_H2O_end; % Concentración de Agua [mol/m3]
C_CO2_F       = C_CO2; % Concentración de Dióxido de Carbono [mol/m3]
C_H2_end_F    = C_H2_end; % Concentración de Hidrógeno [mol/m3]
C_CO_F        = C_CO; % Concentración de Monóxido de Carbono [mol/m3]
C_H2_ex_F     = C_H2_ex; % Concentración de Hidrógeno [mol/m3]
C_O2_F        = C_O2; % Concentración de Hidrógeno [mol/m3]
C_H2O_ex_F    = C_H2O_ex; % Concentración de Hidrógeno [mol/m3]
T_end_F       = T_end; % Temperatura de Operación [K]
T_ex_F        = T_ex; % Temperatura de Operación [K]
T_Sop_F       = T_Sop; % Temperatura del Soporte [K]

%% Balance de Masa y Energía
% Definición del paso temporal y contadores
count=0;
t=0;
dt=1e-4;
m=0;

%Resolución dinámica del problema
while t<30

    % Microcanales: Balance de Masa y Calor

```

```

for k=2:length(l)-1
    for i=2:length(w)-1
        for j=2:length(h)-1
            %Transporte de Materia para las Diferentes Especies
            % Metanol
            d2C_CH3OH_dx2      = (C_CH3OH(i+1,j,k)-
2*C_CH3OH(i,j,k)+C_CH3OH(i-1,j,k))/dx^2;
            d2C_CH3OH_dy2      = (C_CH3OH(i,j+1,k)-
2*C_CH3OH(i,j,k)+C_CH3OH(i,j-1,k))/dy^2;
            d2C_CH3OH_dz2      = (C_CH3OH(i,j,k+1)-
2*C_CH3OH(i,j,k)+C_CH3OH(i,j,k-1))/dz^2;
            C_CH3OH_F(i,j,k)   = C_CH3OH(i,j,k)-
dt/dz*v(i,j,k)*(C_CH3OH(i,j,k)-C_CH3OH(i,j,k-
1))+dt*D_CH3OH*(d2C_CH3OH_dz2+d2C_CH3OH_dx2+d2C_CH3OH_dy2);

            % Agua - Canal Endotérmico
            d2C_H2O_end_dx2    = (C_H2O_end(i+1,j,k)-
2*C_H2O_end(i,j,k)+C_H2O_end(i-1,j,k))/dx^2;
            d2C_H2O_end_dy2    = (C_H2O_end(i,j+1,k)-
2*C_H2O_end(i,j,k)+C_H2O_end(i,j-1,k))/dy^2;
            d2C_H2O_end_dz2    = (C_H2O_end(i,j,k+1)-
2*C_H2O_end(i,j,k)+C_H2O_end(i,j,k-1))/dz^2;
            C_H2O_end_F(i,j,k) = C_H2O_end(i,j,k)-
dt/dz*v(i,j,k)*(C_H2O_end(i,j,k)-C_H2O_end(i,j,k-
1))+dt*D_H2O*(d2C_H2O_end_dz2+d2C_H2O_end_dx2+d2C_H2O_end_dy2);

            % Dióxido de Carbono
            d2C_CO2_dx2        = (C_CO2(i+1,j,k)-2*C_CO2(i,j,k)+C_CO2(i-
1,j,k))/dx^2;
            d2C_CO2_dy2        = (C_CO2(i,j+1,k)-2*C_CO2(i,j,k)+C_CO2(i,j-
1,k))/dy^2;
            d2C_CO2_dz2        = (C_CO2(i,j,k+1)-
2*C_CO2(i,j,k)+C_CO2(i,j,k-1))/dz^2;
            C_CO2_F(i,j,k)     = C_CO2(i,j,k)-
dt/dz*v(i,j,k)*(C_CO2(i,j,k)-C_CO2(i,j,k-
1))+dt*D_CO2*(d2C_CO2_dz2+d2C_CO2_dx2+d2C_CO2_dy2);

            % Hidrógeno - Canal Endotérmico
            d2C_H2_end_dx2     = (C_H2_end(i+1,j,k)-
2*C_H2_end(i,j,k)+C_H2_end(i-1,j,k))/dx^2;
            d2C_H2_end_dy2     = (C_H2_end(i,j+1,k)-
2*C_H2_end(i,j,k)+C_H2_end(i,j-1,k))/dy^2;
            d2C_H2_end_dz2     = (C_H2_end(i,j,k+1)-
2*C_H2_end(i,j,k)+C_H2_end(i,j,k-1))/dz^2;
            C_H2_end_F(i,j,k)  = C_H2_end(i,j,k)-
dt/dz*v(i,j,k)*(C_H2_end(i,j,k)-C_H2_end(i,j,k-
1))+dt*D_H2*(d2C_H2_end_dz2+d2C_H2_end_dx2+d2C_H2_end_dy2);

            % Monóxido de Carbono
            d2C_CO_dx2         = (C_CO(i+1,j,k)-2*C_CO(i,j,k)+C_CO(i-
1,j,k))/dx^2;
            d2C_CO_dy2         = (C_CO(i,j+1,k)-2*C_CO(i,j,k)+C_CO(i,j-
1,k))/dy^2;
            d2C_CO_dz2         = (C_CO(i,j,k+1)-2*C_CO(i,j,k)+C_CO(i,j,k-
1))/dz^2;
            C_CO_F(i,j,k)      = C_CO(i,j,k)-dt/dz*v(i,j,k)*(C_CO(i,j,k)-
C_CO(i,j,k-1))+dt*D_CO*(d2C_CO_dz2+d2C_CO_dx2+d2C_CO_dy2);

```

```

        % Hidrógeno - Canal Exotérmico
        d2C_H2_ex_dx2      = (C_H2_ex(i+1,j,k) -
2*C_H2_ex(i,j,k)+C_H2_ex(i-1,j,k))/dx^2;
        d2C_H2_ex_dy2      = (C_H2_ex(i,j+1,k) -
2*C_H2_ex(i,j,k)+C_H2_ex(i,j-1,k))/dy^2;
        d2C_H2_ex_dz2      = (C_H2_ex(i,j,k+1) -
2*C_H2_ex(i,j,k)+C_H2_ex(i,j,k-1))/dz^2;
        C_H2_ex_F(i,j,k)    = C_H2_ex(i,j,k) -
dt/dz*v(i,j,k)*(C_H2_ex(i,j,k)-C_H2_ex(i,j,k-
1))+dt*D_H2*(d2C_H2_ex_dz2+d2C_H2_ex_dx2+d2C_H2_ex_dy2);

        % Oxígeno
        d2C_O2_dx2         = (C_O2(i+1,j,k)-2*C_O2(i,j,k)+C_O2(i-
1,j,k))/dx^2;
        d2C_O2_dy2         = (C_O2(i,j+1,k)-2*C_O2(i,j,k)+C_O2(i,j-
1,k))/dy^2;
        d2C_O2_dz2         = (C_O2(i,j,k+1)-2*C_O2(i,j,k)+C_O2(i,j,k-
1))/dz^2;
        C_O2_F(i,j,k)      = C_O2(i,j,k)-dt/dz*v(i,j,k)*(C_O2(i,j,k)-
C_O2(i,j,k-1))+dt*D_O2*(d2C_O2_dz2+d2C_O2_dx2+d2C_O2_dy2);

        % Agua - Canal Exotérmico
        d2C_H2O_ex_dx2     = (C_H2O_ex(i+1,j,k) -
2*C_H2O_ex(i,j,k)+C_H2O_ex(i-1,j,k))/dx^2;
        d2C_H2O_ex_dy2     = (C_H2O_ex(i,j+1,k) -
2*C_H2O_ex(i,j,k)+C_H2O_ex(i,j-1,k))/dy^2;
        d2C_H2O_ex_dz2     = (C_H2O_ex(i,j,k+1) -
2*C_H2O_ex(i,j,k)+C_H2O_ex(i,j,k-1))/dz^2;
        C_H2O_ex_F(i,j,k)  = C_H2O_ex(i,j,k) -
dt/dz*v(i,j,k)*(C_H2O_ex(i,j,k)-C_H2O_ex(i,j,k-
1))+dt*D_H2O*(d2C_H2O_ex_dz2+d2C_H2O_ex_dx2+d2C_H2O_ex_dy2);

        % Transporte de Calor
        d2T_end_dx2        = (T_end(i+1,j,k)-2*T_end(i,j,k)+T_end(i-
1,j,k))/dx^2;
        d2T_end_dy2        = (T_end(i,j+1,k)-2*T_end(i,j,k)+T_end(i,j-
1,k))/dy^2;
        d2T_end_dz2        = (T_end(i,j,k+1) -
2*T_end(i,j,k)+T_end(i,j,k-1))/dz^2;
        T_end_F(i,j,k)     = T_end(i,j,k) -
dt/dz*v(i,j,k)*(T_end(i,j,k)-T_end(i,j,k-
1))+alpha_Gas*dt*(d2T_end_dx2+d2T_end_dy2+d2T_end_dz2);

        d2T_ex_dx2         = (T_ex(i+1,j,k)-2*T_ex(i,j,k)+T_ex(i-
1,j,k))/dx^2;
        d2T_ex_dy2         = (T_ex(i,j+1,k)-2*T_ex(i,j,k)+T_ex(i,j-
1,k))/dy^2;
        d2T_ex_dz2         = (T_ex(i,j,k+1)-2*T_ex(i,j,k)+T_ex(i,j,k-
1))/dz^2;
        T_ex_F(i,j,k)      = T_ex(i,j,k)-dt/dz*v(i,j,k)*(T_ex(i,j,k)-
T_ex(i,j,k-1))+alpha_Gas*dt*(d2T_ex_dx2+d2T_ex_dy2+d2T_ex_dz2);
    end
end

% Soporte Metálico: Balance de Calor
for i=2:length(w_Sop)-1
    for j=2:length(h_Sop)-1

```

```

        for k=2:length(l_Sop)-1
            d2T_Sop_dx2 = (T_Sop(i+1,j,k)-2*T_Sop(i,j,k)+T_Sop(i-
1,j,k))/dx_Sop^2;
            d2T_Sop_dy2 = (T_Sop(i,j+1,k)-2*T_Sop(i,j,k)+T_Sop(i,j-
1,k))/dy_Sop^2;
            d2T_Sop_dz2 = (T_Sop(i,j,k+1)-2*T_Sop(i,j,k)+T_Sop(i,j,k-
1))/dz_Sop^2;
            T_Sop_F(i,j,k) =
T_Sop(i,j,k)+alpha_Sop*dt*(d2T_Sop_dx2+d2T_Sop_dy2+d2T_Sop_dz2);
        end
    end
end

%% Reacción de Reformado de Metanol y Water Gas Shift: Condiciones de
Borde
for i = 1:length(w)
    for k = 2:length(l)
        if C_CH3OH(i,2,k)<1e-2 && C_H2O_end(i,2,k)<1e-2
            C_CH3OH_F(i,1,k) = C_CH3OH_F(i,2,k);
            C_H2O_end_F(i,1,k) = C_H2O_end_F(i,2,k);
            C_CO2_F(i,1,k) = C_CO2_F(i,2,k);
            C_H2_end_F(i,1,k) = C_H2_end_F(i,2,k);
            C_CO_F(i,1,k) = C_CO_F(i,2,k);
            T_end_F(i,1,k) = (k_SopA*(T_ali+(T_end_F(i,2,k)-
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_end_F(i,2,k))/(k_SopA+k_Gas);
            C_CH3OH_F(i,length(h),k) = C_CH3OH_F(i,length(h)-1,k);
            C_H2O_end_F(i,length(h),k) = C_H2O_end_F(i,length(h)-1,k);
            C_CO2_F(i,length(h),k) = C_CO2_F(i,length(h)-1,k);
            C_H2_end_F(i,length(h),k) = C_H2_end_F(i,length(h)-1,k);
            C_CO_F(i,length(h),k) = C_CO_F(i,length(h)-1,k);
            T_end_F(i,length(h),k) =
(k_SopA*(T_ali+(T_end_F(i,length(h)-1,k)-
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_end_F(i,length(h)-1,k))/(k_SopA+k_Gas);
        else
            Conc_Sup1 =
[C_CH3OH_F(i,2,k);C_H2O_end_F(i,2,k);C_CO2_F(i,2,k);C_H2_end_F(i,2,k);C_CO_F(i
,2,k);k_SopA*(T_end_F(i,2,k)-(T_ali+(T_end_F(i,2,k)-T_ali)/1.51))];
            [x, Cond_Sup] = ode23s(@ (x,P)
EndothermicChannel(x,P,We,Ap,T_end_F(i,2,k),(T_ali+(T_end_F(i,2,k)-
T_ali)/1.51),k_SopA,k_SopA*(T_end_F(i,2,k)-(T_ali+(T_end_F(i,2,k)-
T_ali)/1.51))),[0 dy],[Conc_Sup1]);
            C_CH3OH_F(i,1,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),1));
            C_H2O_end_F(i,1,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),2));
            C_CO2_F(i,1,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),3));
            C_H2_end_F(i,1,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),4));
            C_CO_F(i,1,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),5));
            T_end_F(i,1,k) = abs(-(Cond_Sup(1,6)-
Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),6))+k_SopA*(T_ali+(T_end_F(i,2,k)-
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_end_F(i,2,k))/(k_SopA+k_Gas);
            Conc_Sup1 = [C_CH3OH_F(i,length(h)-
1,k);C_H2O_end_F(i,length(h)-1,k);C_CO2_F(i,length(h)-
1,k);C_H2_end_F(i,length(h)-1,k);C_CO_F(i,length(h)-
1,k);k_SopA*(T_end_F(i,length(h)-1,k)-(T_ali+(T_end_F(i,length(h)-1,k)-
T_ali)/1.51))];
        end
    end
end

```



```

        [x, Cond_Sup] = ode23s(@ (x,P)
EndothermicChannel(x,P,We,Ap,T_end(i,length(h)-
1,k),(T_ali+(T_end_F(i,length(h)-1,k)-
T_ali)/1.51),k_SopA,k_SopA*(T_end_F(i,length(h)-1,k)-
(T_ali+(T_end_F(i,length(h)-1,k)-T_ali)/1.51))),[0 dy],[Conc_Sup1]);
        C_CH3OH_F(i,length(h),k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),1));
        C_H2O_end_F(i,length(h),k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),2));
        C_CO2_F(i,length(h),k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),3));
        C_H2_end_F(i,length(h),k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),4));
        C_CO_F(i,length(h),k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),5));
        T_end_F(i,length(h),k) = abs(-(Cond_Sup(1,6)-
Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),6))+k_SopA*(T_ali+(T_end_F(i,length(h)-1,k)-
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_end_F(i,length(h)-1,k))/(k_SopA+k_Gas);
    end
end

for j = 1:length(h)
    for k = 2:length(l)
        if C_CH3OH(2,j,k)<1e-2 && C_H2O_end(2,j,k)<1e-2
            C_CH3OH_F(1,j,k) = C_CH3OH_F(2,j,k);
            C_H2O_end_F(1,j,k) = C_H2O_end_F(2,j,k);
            C_CO2_F(1,j,k) = C_CO2_F(2,j,k);
            C_H2_end_F(1,j,k) = C_H2_end_F(2,j,k);
            C_CO_F(1,j,k) = C_CO_F(2,j,k);
            T_end_F(1,j,k) = (k_SopA*(T_ali+(T_end_F(2,j,k)-
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_end_F(2,j,k))/(k_SopA+k_Gas);
            C_CH3OH_F(length(w),j,k) = C_CH3OH_F(length(w)-1,j,k);
            C_H2O_end_F(length(w),j,k) = C_H2O_end_F(length(w)-1,j,k);
            C_CO2_F(length(w),j,k) = C_CO2_F(length(w)-1,j,k);
            C_H2_end_F(length(w),j,k) = C_H2_end_F(length(w)-1,j,k);
            C_CO_F(length(w),j,k) = C_CO_F(length(w)-1,j,k);
            T_end_F(length(w),j,k) =
(k_SopA*T_Sop(2,j,k)+k_Gas*T_end_F(length(w)-1,j,k))/(k_Sop+k_Gas);
            T_Sop(1,j,k) = T_end_F(length(w),j,k);
        else
            Conc_Sup1 =
[C_CH3OH_F(2,j,k);C_H2O_end_F(2,j,k);C_CO2_F(2,j,k);C_H2_end_F(2,j,k);C_CO_F(2
,j,k);k_SopA*(T_end_F(2,j,k)-(T_ali+(T_end_F(2,j,k)-T_ali)/1.51))];
            [x, Cond_Sup] = ode23s(@ (x,P)
EndothermicChannel(x,P,We,Ap,T_end_F(2,j,k),(T_ali+(T_end_F(2,j,k)-
T_ali)/1.51),k_SopA,k_SopA*(T_end_F(2,j,k)-(T_ali+(T_end_F(2,j,k)-
T_ali)/1.51))),[0 dy],[Conc_Sup1]);
            C_CH3OH_F(1,j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),1));
            C_H2O_end_F(1,j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),2));
            C_CO2_F(1,j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),3));
            C_H2_end_F(1,j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),4));
            C_CO_F(1,j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),5));

```

```

        T_end_F(1,j,k) = abs(-(Cond_Sup(1,6)-
Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),6))+k_SopA*(T_ali+(T_end_F(2,j,k)-
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_end_F(2,j,k))/(k_SopA+k_Gas);
        Conc_Sup1 = [C_CH3OH_F(length(w)-
1,j,k);C_H2O_end_F(length(w)-1,j,k);C_CO2_F(length(w)-
1,j,k);C_H2_end_F(length(w)-1,j,k);C_CO(length(w)-
1,j,k);k_Sop*(T_end_F(length(w)-1,j,k)-T_Sop_F(2,j,k))];
        [x, Cond_Sup] = ode23s(@(x,P)
EndothermicChannel(x,P,We,Ap,T_end_F(length(w)-
1,j,k),T_Sop_F(2,j,k),k_Sop,k_Sop*(T_end_F(length(w)-1,j,k)-
T_Sop_F(2,j,k))),[0 dy],[Conc_Sup1]);
        C_CH3OH_F(length(w),j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),1));
        C_H2O_end_F(length(w),j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),2));
        C_CO2_F(length(w),j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),3));
        C_H2_end_F(length(w),j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),4));
        C_CO_F(length(w),j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),5));
        T_end_F(length(w),j,k) = abs(-(Cond_Sup(1,6)-
Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),6))+k_Sop*T_Sop_F(2,j,k)+k_Gas*T_end_F(length(w)
)-1,j,k))/(k_Sop+k_Gas);
        T_Sop_F(1,j,k) = T_end_F(length(w),j,k);
    end
end
end

```

% Combustión de Hidrógeno: Condiciones de Borde

```

for i = 1:length(w)
    for k = 2:length(l)
        if C_H2_ex(i,2,k)<1e-2 && C_O2(i,2,k)<1e-2
            C_H2_ex_F(i,1,k) = C_H2_ex_F(i,2,k);
            C_O2_F(i,1,k) = C_O2_F(i,2,k);
            C_H2O_ex_F(i,1,k) = C_H2O_ex_F(i,2,k);
            T_ex_F(i,1,k) = (k_SopA*(T_ali+(T_ex_F(i,2,k)-
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_ex_F(i,2,k))/(k_SopA+k_Gas);
            C_H2_ex_F(i,length(h),k) = C_H2_ex_F(i,length(h)-1,k);
            C_O2_F(i,length(h),k) = C_O2_F(i,length(h)-1,k);
            C_H2O_ex_F(i,length(h),k) = C_H2O_ex_F(i,length(h)-1,k);
            T_ex_F(i,length(h),k) =
(k_SopA*(T_ali+(T_ex_F(i,length(h)-1,k)-T_ali)/1.51)+k_Gas*T_ex_F(i,length(h)-
1,k))/(k_SopA+k_Gas);
        else
            Conc_Sup1 =
[C_H2_ex_F(i,2,k);C_O2_F(i,2,k);C_H2O_ex_F(i,2,k);k_SopA*(T_ex_F(i,2,k)-
(T_ali+(T_ex_F(i,2,k)-T_ali)/1.51))];
            [x, Cond_Sup] = ode23s(@(x,P)
ExothermicChannel(x,P,T_ex_F(i,2,k),(T_ali+(T_ex_F(i,2,k)-
T_ali)/1.51),k_SopA,k_SopA*(T_ex_F(i,2,k)-(T_ali+(T_ex_F(i,2,k)-
T_ali)/1.51))),[0 dy],[Conc_Sup1]);
            C_H2_ex_F(i,1,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),1));
            C_O2_F(i,1,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),2));
            C_H2O_ex_F(i,1,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),3));

```

```

        T_ex_F(i,1,k) = abs(-(Cond_Sup(1,4) -
Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),4))+k_SopA*(T_ali+(T_ex_F(i,2,k) -
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_ex_F(i,2,k))/(k_SopA+k_Gas);
        Conc_Sup1 = [C_H2_ex_F(i,length(h) -
1,k);C_O2_F(i,length(h)-1,k);C_H2O_ex_F(i,length(h)-
1,k);k_SopA*(T_ex_F(i,length(h)-1,k)-(T_ali+(T_ex_F(i,length(h)-1,k) -
T_ali)/1.51))];
        [x, Cond_Sup] = ode23s(@ (x,P)
ExothermicChannel(x,P,T_ex_F(i,length(h)-1,k),(T_ali+(T_ex_F(i,length(h)-1,k) -
T_ali)/1.51),k_SopA,k_SopA*(T_ex_F(i,length(h)-1,k) -
(T_ali+(T_ex_F(i,length(h)-1,k)-T_ali)/1.51))),[0 dy],[Conc_Sup1]);
        C_H2_ex_F(i,length(h),k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),1));
        C_O2_F(i,length(h),k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),2));
        C_H2O_ex_F(i,length(h),k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),3));
        T_ex_F(i,length(h),k) = abs(-(Cond_Sup(1,4) -
Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),4))+k_SopA*(T_ali+(T_ex_F(i,length(h)-1,k) -
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_ex_F(i,length(h)-1,k))/(k_SopA+k_Gas);
        end
    end
end

for j = 1:length(h)
    for k = 2:length(l)
        if C_H2_ex(2,j,k)<1e-2 && C_O2(2,j,k)<1e-2
            C_H2_ex_F(1,j,k) = C_H2_ex_F(2,j,k);
            C_O2_F(1,j,k) = C_O2_F(2,j,k);
            C_H2O_ex_F(1,j,k) = C_H2O_ex_F(2,j,k);
            T_ex_F(1,j,k) = (k_Sop*T_Sop_F(length(w) -
1,j,k)+k_Gas*T_ex_F(2,j,k))/(k_Sop+k_Gas);
            T_Sop_F(length(w),j,k) = T_ex_F(1,j,k);
            C_H2_ex_F(length(w),j,k) = C_H2_ex_F(length(w)-1,j,k);
            C_O2_F(length(w),j,k) = C_O2_F(length(w)-1,j,k);
            C_H2O_ex_F(length(w),j,k) = C_H2O_ex_F(length(w)-1,j,k);
            T_ex_F(length(w),j,k) = (k_SopA*(T_ali+(T_ex_F(length(w) -
1,j,k)-T_ali)/1.51)+k_Gas*T_ex_F(length(w)-1,j,k))/(k_SopA+k_Gas);
        else
            Conc_Sup1 =
[C_H2_ex_F(2,j,k);C_O2_F(2,j,k);C_H2O_ex_F(2,j,k);k_Sop*(T_ex_F(2,j,k) -
T_Sop_F(length(w)-1,j,k))];
            [x, Cond_Sup] = ode15s(@ (x,P)
ExothermicChannel(x,P,T_ex_F(length(w)-1,j,k),T_Sop_F(length(w) -
1,j,k),k_Sop,k_Sop*(T_ex_F(2,j,k)-T_Sop_F(length(w)-1,j,k))),[0
dy],[Conc_Sup1]);
            C_H2_ex_F(1,j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),1));
            C_O2_F(1,j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),2));
            C_H2O_ex_F(1,j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),3));
            T_ex_F(1,j,k) = abs(-(Cond_Sup(1,4) -
Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),4))+k_Sop*T_Sop_F(length(w) -
1,j,k)+k_Gas*T_ex_F(2,j,k))/(k_Sop+k_Gas);
            T_Sop_F(length(w),j,k) = T_ex_F(1,j,k);
            Conc_Sup1 = [C_H2_ex_F(length(w) -
1,j,k);C_O2_F(length(w)-1,j,k);C_H2O_ex_F(length(w) -

```

```

1,j,k);k_SopA*(T_ex_F(length(w)-1,j,k)-(T_ali+(T_ex_F(length(w)-1,j,k)-
T_ali)/1.51))];
    [x, Cond_Sup] = ode15s(@(x,P)
ExothermicChannel(x,P,T_ex_F(length(w)-1,j,k),(T_ali+(T_ex_F(length(w)-1,j,k)-
T_ali)/1.51),k_SopA,k_SopA*(T_ex_F(length(w)-1,j,k)-(T_ali+(T_ex_F(length(w)-
1,j,k)-T_ali)/1.51))),[0 dy],[Conc_Sup1]);
    C_H2_ex_F(length(w),j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),1));
    C_O2_F(length(w),j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),2));
    C_H2O_ex_F(length(w),j,k) =
abs(Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),3));
    T_ex_F(length(w),j,k) = abs(-(Cond_Sup(1,4)-
Cond_Sup(length(Cond_Sup(:,1)),4))+k_SopA*(T_ali+(T_ex_F(length(w)-1,j,k)-
T_ali)/1.51)+k_Gas*T_ex_F(length(w)-1,j,k))/(k_SopA+k_Gas);
    end
    end
    end

%% Condiciones de borde del soporte metálico
T_Sop_F(:,1,:) = T_Sop_F(:,2,:);
T_Sop_F(:,length(w),:) = T_Sop_F(:,length(w)-1,:);
T_Sop_F(:, :, length(l)) = T_Sop_F(:, :, length(l)-1);
T_Sop_F(:, :, 1) = T_Sop_F(:, :, 2);
T_end_F(:, :, length(l)) = T_end_F(:, :, length(l)-1);
T_ex_F(:, :, length(l)) = T_ex_F(:, :, length(l)-1);

    for k=1:length(l)
        T_Sop_F(1,1,k) = (T_Sop_F(2,1,k)+T_end_F(length(w)-
1,1,k)+T_Sop_F(1,2,k))/3;
        T_Sop_F(1,length(h),k) =
(T_Sop_F(2,length(h),k)+T_end_F(length(w)-1,length(h),k)+T_Sop_F(1,length(h)-
1,k))/3;
        T_Sop_F(length(h),1,k) = (T_Sop_F(length(h)-
1,1,k)+T_ex_F(2,1,k)+T_Sop_F(length(h),2,k))/3;
        T_Sop_F(length(h),length(w),k) = (T_Sop_F(length(h)-
1,length(w),k)+T_ex_F(2,length(w),k)+T_Sop_F(length(h),length(w)-1,k))/3;
        T_end_F(1,1,k) = (T_end_F(2,1,k)+T_end_F(1,2,k))/2;
        T_end_F(1,length(h),k) =
(T_end_F(2,length(h),k)+T_end_F(1,length(h)-1,k))/2;
        T_end_F(length(w),1,k) = T_Sop_F(1,1,k);
        T_end_F(length(w),length(h),k) = T_Sop_F(1,length(h),k);
        T_ex_F(1,1,k) = T_Sop_F(length(h),1,k);
        T_ex_F(1,length(w),k) = T_Sop_F(length(h),length(w),k);
        T_ex_F(length(h),1,k) = (T_ex_F(length(h)-
1,1,k)+T_ex_F(length(h),2,k))/2;
        T_ex_F(length(h),length(w),k) = (T_ex_F(length(h)-
1,length(w),k)+T_ex_F(length(h),length(w)-1,k))/2;
    end

%% Condiciones de Borde Para la Salida del Microcanal: Balance de Masa
C_CH3OH_F(:, :, length(l)) = C_CH3OH_F(:, :, length(l)-1);
C_H2O_end_F(:, :, length(l)) = C_H2O_end_F(:, :, length(l)-1);
C_CO2_F(:, :, length(l)) = C_CO2_F(:, :, length(l)-1);
C_H2_end_F(:, :, length(l)) = C_H2_end_F(:, :, length(l)-1);
C_CO_F(:, :, length(l)) = C_CO_F(:, :, length(l)-1);
C_H2_ex_F(:, :, length(l)) = C_H2_ex_F(:, :, length(l)-1);
C_O2_F(:, :, length(l)) = C_O2_F(:, :, length(l)-1);
C_H2O_ex_F(:, :, length(l)) = C_H2O_ex_F(:, :, length(l)-1);

```

```

%% Guardar cada 50 pasos los resultados
if mod(m,50)==0
    pause(0.01)
    savefile = sprintf('%dfile.mat',t);
    save(savefile, 'C_CH3OH', 'C_H2O_end', 'C_H2_end', 'C_CO2', 'C_CO',
'C_H2_ex', 'C_O2', 'C_H2O_ex', 'T_end', 'T_ex', 'T_Sop')
    end

%% Actualización del Paso Temporal
C_CH3OH      = C_CH3OH_F;
C_H2O_end    = C_H2O_end_F;
C_H2_end     = C_H2_end_F;
C_CO2       = C_CO2_F;
C_CO        = C_CO_F;
C_H2_ex     = C_H2_ex_F;
C_O2_ex     = C_O2_F;
C_H2O_ex    = C_H2O_ex_F;
T_end       = T_end_F;
T_ex        = T_ex_F;
T_Sop       = T_Sop_F;

%% Mostrar tiempo de
t
m = m+1;
t = t+dt;
end

```

8.3.2 Expresión Cinética para el Reformado de Metanol y *Water Gas Shift*

```

% Expresión cinética para el Reformado de Metanol y Water Gas Shift
% Nicolás Lagos L.
% nlagos@ing.uchile.cl
% V1.0

% INPUT:
% Cond_Sup : Vector de Condiciones en Superficie [mol/m3], [K]
% US0      : Variable auxiliar para el cálculo de la temperatura [K]
% k_Sop    : Conductividad térmica del soporte [W/K/m]
% TSop     : Temperatura de la fase gaseosa [K]
% TGas     : Temperatura de la fase gaseosa [K]
% We       : Masa de catalizador cargada [kg]
% A        : Área perimetral del microcanal

% OUTPUT:
% Balances : Balance de Masa y Calor para cada componente [mol/s/m3] o
[kJ/s/m3]

function Balances=EndothermicChannel(x,Cond_Sup,We,A,TGas,TSop,k_Sop,US0)
%% Definición de Variables
C_CH3OH_S = Cond_Sup(1,1);
C_H2O_S   = Cond_Sup(2,1);
C_CO2_S   = Cond_Sup(3,1);
C_H2_S    = Cond_Sup(4,1);
C_CO_S    = Cond_Sup(5,1);
U_S       = Cond_Sup(6,1);

```

```

R          = 8.314; %[J/mol K]

% Difusividades
D_CH3OH = 2.63E-5; % Difusión de Metanol [m2/s]
D_CO2   = 1.6E-5; % Difusión de Dióxido de Carbono [m2/s]
D_H2O   = 2.19E-5; % Difusión de Agua [m2/s]
D_H2    = 1.8E-5; % Difusión de Hidrógeno [m2/s]
D_CO    = 1.9E-5; % Difusión de Monóxido de Carbono [m2/s]

% Conductividades
k_Gas = 0.02;

T_S = (U_S-US0+k_Sop*TSop+k_Gas*TGas)/(k_Gas+k_Sop);

%% Parámetros Cinéticos para el Reformado de Metanol y Water Gas Shift
k0sr      = 9.0E9;
Easr      = 106700;
k0wgs     = 9.2E6;
Eawgs     = 70000;

% Entropía de Adsorción [J/mol K]
dS_CH3O   = -29.3;
dS_OH     = -84.6;
dS_HCOO   = 198.9;
dS_H      = -191.5;

% Entalpía de Adsorción [J/mol]
dH_CH3O   = -20000;
dH_OH     = -20000;
dH_HCOO   = 100000;
dH_H      = -50000;

% Constantes Cinéticas y de Adsorción
ksr       = k0sr*exp(-Easr/(R*T_S));
kwgs      = k0wgs*exp(-Eawgs/(R*T_S));
K_CH3O    = exp(dS_CH3O/R)*exp(-dH_CH3O/(R*T_S));
K_OH      = exp(dS_OH/R)*exp(-dH_OH/(R*T_S));
K_HCOO    = exp(dS_HCOO/R)*exp(-dH_HCOO/(R*T_S));
K_H       = exp(dS_H/R)*exp(-dH_H/(R*T_S));

% Entalpías de Reacción
dHsr      = 49200; % Entalpía del Reformado de Metanol [J/mol]
dHwgs     = 41100; % Entalpía del Water Gas Shift [J/mol]

%% Expresiones para las presiones [bar]
P_CH3OH   = R*T_S*C_CH3OH_S*10^(-5);
P_H2O     = R*T_S*C_H2O_S*10^(-5);
P_CO2     = R*T_S*C_CO2_S*10^(-5);
P_H2      = R*T_S*C_H2_S*10^(-5);
P_CO      = R*T_S*C_CO_S*10^(-5);

%% Expresión Cinética [mol/ m3 s]
% Reformado de Metanol
Rsr       = ksr*K_CH3O*(P_CH3OH-
P_H2^3*P_CO2/(P_H2O*ksr))/((P_H2^(1/2)+K_CH3O*P_CH3OH+K_OH*P_H2O+K_HCOO*P_H2*P
_CO2)*(1-(K_H*P_H2)^(0.5)))*We/A;
% Water Gas Shift

```

```

Rwgs      = kwgs*K_HCOO*(P_CO2*(P_H2^(3/2))-
P_H2O*P_CO/kwgs)/(P_H2^(1/2)+K_CH3O*P_CH3OH+K_OH*P_H2O/P_H2^(1/2)+K_HCOO*P_H2*
P_CO2)^2*We/A;

```

```

%% Balance de Masa y Energía

```

```

dC_CH3OH = -Rsr/D_CH3OH;
dC_H2O   = (Rwgs-Rsr)/D_H2O;
dC_CO2   = (-Rwgs+Rsr)/D_CO2;
dC_H2    = (-Rwgs+3*Rsr)/D_H2;
dC_CO    = Rwgs/D_CO;
dU       = -(dHsr)*Rsr-(dHwgs)*Rwgs;

```

```

Balances = [dC_CH3OH;dC_H2O;dC_CO2;dC_H2;dC_CO;dU];

```

8.3.3 Expresión Cinética para la Combustión de Hidrógeno

```

% Expresión cinética para la Combustión de Hidrógeno
% Nicolás Lagos L.
% nlagos@ing.uchile.cl
% V1.0

```

```

% INPUT:
% Cond_Sup : Vector de Condiciones en Superficie [mol/m3], [K]
% US0      : Variable auxiliar para el cálculo de la temperatura [K]
% k_Sop    : Conductividad térmica del soporte [W/K/m]
% TSop     : Temperatura de la fase gaseosa [K]
% TGas     : Temperatura de la fase gaseosa [K]

```

```

% OUTPUT:
% Balances : Balance de Masa y Calor para cada componente [mol/s/m3] o
[kJ/s/m3]

```

```

function Balances=ExothermicChannel(x,Cond_Sup,TGas,TSop,k_Sop,US0)

```

```

%% Definición de Variables

```

```

C_H2_S    = Cond_Sup(1,1);
C_O2_S    = Cond_Sup(2,1);
C_H2O_S   = Cond_Sup(3,1);
U_S       = Cond_Sup(4,1);

```

```

R         = 8.314; %[J/mol K]

```

```

% Difusividades

```

```

D_H2O     = 2.19E-5; % Difusión de Agua [m2/s]
D_H2      = 1.8E-5; % Difusión de Hidrógeno [m2/s]
D_O2      = 1.9E-5; % Difusión de Monóxido de Carbono [m2/s]

```

```

% Conductividades

```

```

k_Gas     = 0.02;

```

```

T_S       = (U_S-US0+k_Sop*TSop+k_Gas*TGas)/(k_Gas+k_Sop);

```

```

%% Parámetros Cinéticos para la Reacción de Water Gas Shift

```

```

y_H2      = 0.046;
y_O2      = 0.07;
y_H2O     = 0.75;

```

```

k05      = 3.7E21;
k06      = 3.7E21;
k07      = 3.7E21;
k08      = 3.7E21;
k011     = 3.7E21;
k012     = 3.7E21;
k013     = 10E13;

```

```

%% Teoría de colisiones para la estimación de la velocidad de adsorción

```

```

Y_H2     = y_H2/(4*R*10^-5)*(8*1.38E-20*6.022E23/(pi*2))^0.5;
Y_O2     = y_O2/(4*R*10^-5)*(8*1.38E-20*6.022E23/(pi*32))^0.5;
Y_H2O    = y_H2O/(4*R*10^-5)*(8*1.38E-20*6.022E23/(pi*18))^0.5;

```

```

Ea5      = 11500;
Ea6      = 24500;
Ea7      = 17500;
Ea8      = 113500;
Ea11     = 67400;
Ea12     = 213200;
Ea13     = 40300;

```

```

k5       = k05*exp(-Ea5/(R*T_S))/100;
k6       = k06*exp(-Ea6/(R*T_S))/100;
k7       = k07*exp(-Ea7/(R*T_S))/100;
k8       = k08*exp(-Ea8/(R*T_S))/100;
k11      = k011*exp(-Ea11/(R*T_S))/100;
k12      = k012*exp(-Ea12/(R*T_S))/100;
k13      = k013*exp(-Ea13/(R*T_S))/100;

```

```

K_56     = k5/k6;

```

```

% Entalpías de Reacción

```

```

dHhc     = -241800; % Entalpía del Reformado de Metanol [J/mol]

```

```

%% Expresiones para las presiones [bar]

```

```

P_O2     = (R*T_S*C_O2_S*10^(-5));
P_H2O    = (R*T_S*C_H2O_S*10^(-5));
P_H2     = (R*T_S*C_H2_S*10^(-5));

```

```

%% Expresión cinética [mol/m2 s]

```

```

Rhc      = 2.7e-5*(k7*Y_H2*K_56/(k11*T_S^0.75)*(Y_O2/k12)^0.5*P_H2*(P_O2)^0.5-
k8*Y_H2O/(k13*T_S^0.5)*P_H2O)/(1+(Y_H2*P_H2/(k11*T_S^0.5))^0.5+(Y_O2*P_O2/(k12
*T_S^0.5))^0.5+K_56/T_S^0.5*(Y_H2*P_H2/k11)^0.5*(Y_O2*P_O2/k12)^0.5+Y_H2O*P_H2
O/(k13*T_S^0.5))^2;

```

```

%% Balance de Masa y Energía

```

```

dC_H2    = -Rhc/D_H2;
dC_O2    = -1/2*Rhc/D_O2;
dC_H2O   = Rhc/D_H2O;
dU       = -(dHhc)*Rhc;

```

```

Balances = [dC_H2;dC_O2;dC_H2O;dU];

```