



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

**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE
METANOL SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS DE COBRE**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

ELIZABETH SOLANGE LLANOS JARA

**PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
PAULO ARAYA FIGUEROA
TOMÁS VARGAS VALERO**

JUNIO 2007

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

**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A
PARTIR DE METANOL SOBRE CATALIZADORES
SOPORTADOS DE COBRE**

ELIZABETH SOLANGE LLANOS JARA

2007



RESUMEN DE LA MEMORIA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: ELIZABETH LLANOS J.
PROF. GUÍA: SR. FRANCISCO GRACIA C.

ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE METANOL SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS DE COBRE

En el presente trabajo se estudió la cinética de la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de metanol (SRM) en catalizadores de Cu/ZrO₂. Se analizó aplicando un modelo cinético propuesto por Purnama y cols., que considera las reacciones de SRM y water gas shift reverse (rWGS) para un catalizador comercial, CuO/ZnO/Al₂O₃. En una primera etapa, se aplicó el método diferencial a los datos experimentales, considerando un orden global igual a uno basado en la bibliografía, para calcular el orden parcial del metanol y el orden parcial del agua de forma indirecta. Se estimaron los parámetros cinéticos observables, energía de activación y factor de frecuencia. Previo a utilizar este modelo fue necesario validarlo, lo que arrojó un valor parcial del agua similar al de la bibliografía y una constante cinética en torno a un orden de magnitud por sobre lo esperado. Luego, se aplicó el modelo a los datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Catálisis, teniendo la referencia de la validación. Si bien, el orden de reacción parcial registrado discrepó notablemente a lo reportado, la constante cinética se mantuvo en valores similares a la validación, un orden de magnitud más. Se concluyó que para el catalizador estudiado en las condiciones de operación de este laboratorio, el modelo no presentó un ajuste favorable para los datos experimentales. Considerando lo anterior, se propone estudiar la cinética a través de mecanismos de reacción por adsorción de una de las especies, como el mecanismo de Eley Rideal. Esto requerirá un número adecuado de experiencias para la determinación de los parámetros requeridos por la ley de velocidad general, para el control de la reacción química aplicando el método de velocidades iniciales. En este caso se deben utilizar los rangos de temperaturas que garanticen la ausencia de monóxido de carbono en la salida, donde la reacción que estaría dando cuenta del mecanismo sería el SRM por sobre la descomposición de metanol, la WGS o la rWGS.

AGRADECIMIENTOS

Bueno, este es el capítulo que me tenía mas complicada, porque a decir verdad no quería ser mezquina con nadie.

A Dios que me ha llevado por extraños caminos y si no fuera por él, no habría llegado hasta aquí.

A mi hija, que vino a través de mí y no sólo me devolvió las ganas de vivir, sino también me llenó de alegría.

A mi familia que se ha portado un siete, sobre todo cuando se me puso difícil la pista y quería mandar todo a la chuña.

A mis amigos del alma, que han estado siempre presentes y dispuestos a ayudar, aún cuando no tendría para cuando devolverles la mano.

A mis compañeros del laboratorio, pero por sobre todo a Pancho y Javier y porque no decirlo, mis propios et al. Así como a Don Sergio por sus largas charlas motivacionales, cuando lo único que quería era mandar el tarro, reactor, a la luna de una chuleta.

A los aportes en Matlab y otras hierbas, obvio hablo en sentido figurado ¡no se pasen películas!

En fin a las secretarias, a los auxiliares, a mis colegas de la biblioteca, a mis compañeros de curso y a todos mis profesores. En especial a Luis Améstica, por las interminables horas de consultas; porque si no te la puedes con reactores aprende de ellos. Y a Francisco Gracia, que tuvo la paciencia y la dedicación de ser mi guía.

A todos ustedes, un millón de gracias.

Pero bueno, no todo puede ser buena onda. He dejado un par de líneas a aquellos que no sólo no dieron un peso por mí, sino que además hicieron todo lo posible porque me tropezara y dudara de mis capacidades, porque por ellos sentí la necesidad de demostrarme a mi misma que podía. Así que para ellos no me queda más que decir. Aquí tienen estoy viva, sana y aunque les parezca increíble ¡Titulada!

*A mi hermana Denise que me apoyo en todo y fue mi bastón en momentos de aflicción.
Siento que me he convertido al fin en una mujer de valer, mas allá de los cartones que me pueda
ganar. Estoy de pie y hoy puedo seguir sola, mi camino.
Gracias por todo.*

TABLA DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.1.1 Panorama Mundial.....	1
1.1.2 Producción de Hidrógeno	2
1.1.3 Reformado con Vapor.....	2
1.1.4 Catálisis	3
1.1.5 Modelos Cinéticos para la Producción de Hidrógeno.....	4
1.1.6 Catalizadores.....	6
1.2 Descripción del Proyecto y Justificación	7
1.3 Objetivos.....	8
1.3.1 Objetivo General	8
1.3.2 Objetivos Específicos.....	8
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA.....	10
2.1 Preparación de los Catalizadores	10
2.1.1 Reflujo del Catalizador.....	10
2.1.2 Calcinación del Catalizador.....	10
2.1.3 Pelletización del Catalizador	11
2.2 Determinación de las Actividades de los Catalizadores.....	11
2.2.1 Equipo.....	11
2.2.2 Activación de los Catalizadores	16
2.2.3 Medidas de Actividad	16
2.3 Caracterización de los Catalizadores.....	18
2.4 Elección del Modelo Cinético	18
2.5 Marco Teórico	19
CAPÍTULO 3: RESULTADOS.....	24
3.1 Datos Preliminares.....	24
3.2 Parámetros Cinéticos.....	28
CAPÍTULO 4: DISCUSIONES Y CONCLUSIONES.....	44
CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFÍA	47
CAPÍTULO 6: APOYOS INSTITUCIONALES	48

INDICE DE TABLAS

TABLA 1:	Flujo de las especies para diversas reacciones del trabajo experimental.....	17
TABLA 2:	Concentración porcentual de las especies para diversas reacciones del trabajo experimental.....	17
TABLA 3:	Resumen de parámetros obtenidos por la validación del modelo.....	36
TABLA 4:	Resumen de parámetros en la bibliografía versus lo registrados por la validación del modelo.....	37
TABLA 5:	Resumen de parámetros obtenidos para los datos experimentales para el modelo.....	38
TABLA 6:	Resumen de parámetros cinéticos reportados en la bibliografía.....	41
TABLA 7:	Resumen de parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente.....	42
TABLA 8:	Resumen de alturas y diámetros, para un volumen de referencia y para el reactor.....	61
TABLA 9:	Proporción entre la altura del lecho del catalizador diluido y el tamaño de partícula.....	61
TABLA 10:	Proporción entre el diámetro del reactor y el diámetro de partícula.....	62
TABLA 11:	Resumen de moles por minuto de reactivos no reaccionados y productos, para fracción molar 1:1.....	66
TABLA 12:	Proporción entre moles de hidrógeno y monóxido de carbono, para fracción molar 1:1.....	66
TABLA 13:	Proporción entre moles de hidrógeno y dióxido de carbono, sobre monóxido de carbono, para fracción molar 1:1.....	67
TABLA 14:	Ajuste de los coeficientes estequiométricos para el mínimo valor del rango.....	67
TABLA 15:	Ajuste de los coeficientes estequiométricos para el mínimo valor del rango.....	67
TABLA 16:	Resumen de datos para aplicación de método diferencial.....	69
TABLA 17:	Resumen de datos para cálculo de energía de activación.....	71
TABLA 18:	Resumen de datos para cálculo de factor de frecuencia.....	73
TABLA 19:	Constantes de equilibrio para el <i>SRM</i> y <i>rWGS</i> , como Función de temperatura.....	75

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1:	Conversión de metanol vs tiempo de contacto a 225°C, para dos tamaños de partícula.....	25
Gráfico 2:	Conversión de metanol vs tiempo de contacto a 350°C, para dos tamaños de partícula.....	26
Gráfico 3:	Conversión de metanol vs tiempo de contacto a 400°C, para dos tamaños de partícula.....	26
Gráfico 4:	Conversión de metanol vs tiempo de contacto a 450°C, para dos tamaños de partícula.....	27
Gráfico 5:	Presión parcial de reactivos y productos vs tiempo de residencia, para partículas de 500 µm a 225°C.....	27
Gráfico 6:	Conversión de Metanol en el tiempo para tres tamaños de partícula.....	29
Gráfico 7:	Logaritmo de la presión parcial de metanol vs logaritmo de la conversión de metanol, para partículas de 500 µm.....	30
Gráfico 8:	Ajuste de curvas para valores del paper a 230°C, para el <i>SRM</i>	32
Gráfico 9:	Ajuste de curvas para valores del paper a 230°C, para el <i>rWGS</i>	33
Gráfico 10:	Ajuste de curvas para valores del paper a 250°C, para el <i>SRM</i>	33
Gráfico 11:	Ajuste de curvas para valores del paper a 250°C, para el <i>rWGS</i>	34
Gráfico 12:	Ajuste de curvas para valores del paper a 270°C, para el <i>SRM</i>	34
Gráfico 13:	Ajuste de curvas para valores del paper a 270°C, para el <i>rWGS</i>	35
Gráfico 14:	Ajuste de curvas para valores del paper a 300°C, para el <i>SRM</i>	35
Gráfico 15:	Ajuste de curvas para valores del paper a 300°C, para el <i>rWGS</i>	36
Gráfico 16:	Ajuste de curvas para datos experimentales a 200°C, para el <i>SRM</i>	38
Gráfico 17:	Ajuste de curvas para datos experimentales a 200°C, para el <i>rWGS</i>	39
Gráfico 18:	Ajuste de curvas para datos experimentales a 210°C, para el <i>SRM</i>	39
Gráfico 19:	Ajuste de curvas para datos experimentales a 210°C, para el <i>rWGS</i>	40
Gráfico 20:	Ajuste de curvas para datos experimentales a 225°C, para el <i>SRM</i>	40
Gráfico 21:	Ajuste de curvas para datos experimentales a 225°C, para el <i>rWGS</i>	41

INDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Reactor de lecho fijo.....	13
Figura 2:	Unidad de control de temperatura, compuesta por un controlador P&D (izquierda) y un horno tubular (derecha).....	13
Figura 3:	Diagrama trabajo experimental	14
Figura 4:	Reactor esquematizado	15
Figura 5:	Cromatógrafos de gases.....	15
Figura 6:	Inverso de la velocidad de reacción vs conversión.....	53
Figura 7:	Perfil de velocidad al interior de un reactor PFR.....	59
Figura 8:	Tamaños de partículas en el reactor	60
Figura 9:	Esquema de reacción en presencia de agua y metanol	63
Figura 10:	Esquema modelo de Langmuir – Hinshewood.....	80
Figura 11:	Esquema modelo de Eley-Rideal	80
Figura 12:	Modelo de Eley-Rideal, para el <i>SRM</i>	81
Figura 13:	Velocidad de inicial para control de la reacción química.....	86

INDICE DE ANEXOS

ANEXOS	48
Anexo 1:	Preparación del Catalizador.....	49
Anexo 2:	Cálculo de Conversiones.....	52
Anexo 3:	Simplificación Ecuación de Diseño.....	53
Anexo 4:	Reactivo Límite.....	53
Anexo 5:	Cálculo de Concentraciones.....	54
Anexo 6:	Problemas Difusionales.....	58
Anexo 7:	Aporte de Ecuaciones.....	62
Anexo 8:	Producción de Dióxido de Carbono.....	64
Anexo 9:	Cálculo de Órdenes.....	68
Anexo 10:	Cálculo de Energía de Activación.....	70
Anexo 11:	Cálculo de Factor de Frecuencia.....	72
Anexo 12:	Modelación de los Datos.....	73
Anexo 13:	Modelo Cinéticos para Reacciones Heterogéneas.....	79

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

1.1.1 Panorama Mundial

Hoy en día la humanidad reconoce que la naturaleza no es un bien inalterable, sino frágil, por lo que su conservación constituye una tarea fundamental e inaplazable. Los contaminantes afectan el aire, el suelo, la vida animal y vegetal. En lo que a contaminación aérea se refiere, la causa principal de esta es la combustión de combustibles fósiles que equivalen a un 60% de la contaminación causada por el hombre. La que se desglosa en emisiones de dióxido de carbono, hidrocarburos no quemados y óxidos de nitrógeno [1].

Estos contaminantes son causantes del aumento en la vulnerabilidad de las personas y el aumento en la propensión al contagio de enfermedades respiratorias, cardiovasculares e incluso al desarrollo del cáncer. Asimismo, generan serios problemas medioambientales, como es el origen del efecto de invernadero debido al dióxido de carbono y los óxidos de nitrógeno en conjunto con el dióxido de azufre, en relación con las lluvias ácidas. Todos estos problemas surgen de la masiva utilización de combustibles fósiles, lo que ha llevado a reducir en alto grado las reservas existentes, tanto que se estima su agotamiento en un horizonte máximo de 40 años de seguir con el ritmo actual de consumo [1, 2].

Por todo lo anterior se han realizado esfuerzos en conjunto, tanto de organizaciones gubernamentales como de la comunidad científica, con miras a reducir las emisiones y llevar a cabo nuevas tecnologías, que permitan prescindir de estos combustibles. Por ello se ha comenzado a trabajar en la creación de nuevos combustibles, como el etanol, metanol o hidrógeno, e incluso en nuevos sistemas de generación de energía, sin olvidar las fuentes de energía renovables [1, 3]. Es así como frente al motor de combustión interna, las celdas de

combustibles han despertado gran interés, ya que son mecanismos que transforman la energía química directamente en energía eléctrica. Teóricamente estas pueden utilizar diversos tipos de combustibles, sin embargo el que ha presentado mejores rendimientos en fase experimental es el hidrógeno, que al combustionarse produce sólo agua, generando una energía eficiente, limpia y renovable [4].

1.1.2 Producción de Hidrógeno

El hidrógeno puede ser producido por diversos métodos tales como: termólisis del agua, electrólisis del agua, métodos fotoquímicos y reformado con vapor de compuestos carbonados. Este último proceso, el reformado con vapor, puede realizarse sobre la base de una variedad de combustibles líquidos, tales como metanol, etanol, gas natural, destilados de petróleo e incluso gas de rellenos sanitarios y de plantas de tratamiento de aguas residuales. Dentro de estos posibles combustibles, los alcoholes son una buena alternativa, ya que proporcionan una gran cantidad de hidrógeno por molécula de alcohol y constituyen una forma de almacenamiento y traslado sin los peligros que conlleva el hidrógeno como un gas explosivo y volátil. El metanol tiene buena disponibilidad, bajo punto de ebullición, una alta razón hidrógeno carbono (4:1), nula emisión de óxidos de nitrógeno o de azufre y ausencia de enlaces carbono – carbono, reduciendo el riesgo de coquerización de la reacción y convirtiéndolo en la opción más favorable [4, 5].

1.1.3 Reformado con Vapor

Uno de los métodos más empleados en la actualidad para la producción de hidrógeno es el proceso químico denominado reformado. Este método consiste en la ruptura de las moléculas de hidrocarburos u otros productos, como pueden ser los alcoholes mediante la reacción del combustible a reformar con agua, en fase gas y opcionalmente con oxígeno, obteniéndose el producto buscado, hidrógeno, y otros no deseados como CO y CO₂.

Si la aplicación final a la que se destina el hidrógeno es una celda combustible, algunos de los subproductos, como el monóxido de carbono son nocivos para la misma reduciendo su vida útil.

En orden a la optimización del proceso para su futura masificación tanto en el transporte público con en vehículos de pasajeros, se advierten dos posibles soluciones. Por un lado la incorporación de etapas de separación entre el reformador y la celda de combustible, y por otro el aumento de la selectividad de los productos, a través de reformados catalíticos [6].

1.1.4 Catálisis

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico potenciado por una sustancia (catalizador), el cual dependiendo de su naturaleza es capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (inhibidor) una reacción química, permaneciendo él mismo inalterado en el tiempo (no se consume durante la reacción).

Muchos de los catalizadores actúan mediante fenómenos de superficie permitiendo encontrarse y unirse o separarse a dos o más reactivos químicos. Sin embargo, esto no altera el balance energético final de la reacción, sino sólo su velocidad para alcanzar el equilibrio.

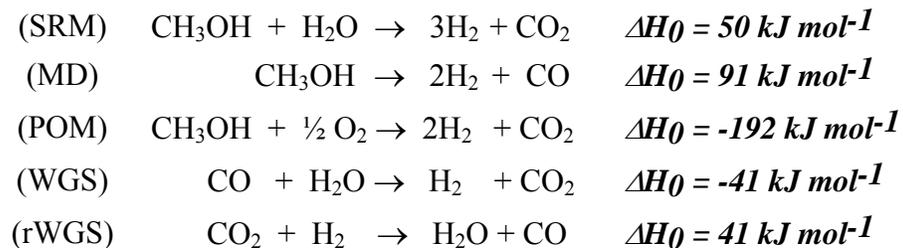
Las catálisis se pueden separar en dos tipos:

- Homogénea: donde catalizador y reactivo están en una misma fase. Por ejemplo, en solución acuosa como es el caso de la catálisis ácido-base.
- Heterogénea: donde catalizador y reactivo se encuentran en distintas fases, como por ejemplo, la catálisis de contacto producida entre una sustancia gaseosa adsorbida en la superficie de un metal.

Las reacciones químicas involucradas en la producción de hidrógeno presentan como limitantes la velocidad de reacción y la generación de subproductos no deseados, para lo cual se utilizan catalizadores.

1.1.5 Modelos Cinéticos para la Producción de Hidrógeno

La producción de hidrógeno a partir de metanol es un proceso complejo que contempla básicamente la reacción de reformado de vapor de metanol (SRM), donde pueden ocurrir de manera adicional, reacciones paralelas como la descomposición de metanol (MD), oxidación parcial de metanol (POM) y *water gas shift* (WGS) o *water gas shift reverse* (rWGS).



Dependiendo de como se combinen estas reacciones en lo empírico, se han postulado diversos mecanismos cinéticos para un catalizador comercial de cobre soportado en óxidos de zinc y aluminio, como sigue:

Santacesaria y colaboradores, postulan que la representación de la cinética de reacción del reformado de vapor de metanol involucra sólo las reacciones de descomposición de metanol y de *water gas shift*, ambas irreversibles. Este mecanismo se confirmaría a partir de la concentración despreciable de monóxido de carbono como subproducto, lo que lo dejaría en calidad de producto intermediario[7].

Amphlett y colaboradores, proponen un modelo cinético semi-empírico del reformado de vapor de metanol a través del reformado de vapor de metanol y la descomposición del mismo en condiciones irreversibles. En dicho trabajo experimental se concluyó que tanto la velocidad de

reacción del metanol, así como la del consumo de agua dependen exclusivamente de la concentración de metanol. De forma análoga se estableció que la formación de monóxido de carbono es de orden cero y por ende, no se ve afectada por las variaciones en la concentración de metanol y agua[8].

Peppley y colaboradores, plantean un esquema para el reformado de vapor de metanol el cual incluye el reformado de vapor de metanol, la *water gas shift* y la descomposición de metanol. Bajo estas condiciones ellos determinaron la existencia de dos sitios catalíticos responsables de la actividad y selectividad, uno para el reformado de vapor de metanol y otro para las otras dos reacciones[9].

Breen y colaboradores, proponen un mecanismo cinético que incluye el reformado de vapor de metanol y la reacción de *water gas shift reverse*. A partir del cual se confirma que la presión parcial de monóxido de carbono es función del tiempo de contacto a diferentes temperaturas y se produce como producto consecutivo proveniente de la *water gas shift reverse*. En orden a lo anterior, se observó que la formación de monóxido de carbono se produce a altas conversiones de metanol y largos tiempos de contacto. De forma tal que al disminuir el tiempo de contacto, los niveles de monóxido de carbono disminuyen [10].

Purnama, propone un mecanismo cinético que incluye el reformado con vapor de metanol y una segunda reacción. Para ello se realizó el ajuste de los datos experimentales para la *water gas shift* directa (*WGS*) e inversa (*rWGS*), confirmando el mejor ajuste para esta última [11].

Peppley y colaboradores, realizaron estudios extensivos en cooperación con grupos multidisciplinarios para la aplicación de modelos de reacción por adsorción de Langmuir-Hinshelwood, para un catalizador comercial de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Para ello se planteó un esquema

que involucra el reformado de vapor de metanol, la descomposición de metanol y la *water gas shift* distinguiendo sitios activos independientes para cada reacción[12].

De forma paralela se han planteado otros modelos cinéticos para catalizadores en base de cobre pero soportados en óxido de sílice, los cuales tienen por hipótesis principal, la ausencia de monóxido de carbono como subproducto, detallándose a continuación:

Takahashi y colaboradores, plantean una ruta de reacción a través de la formación de metil formato como intermediario para la producción de hidrógeno y dióxido de carbono. Ellos excluyen la reacción de *water gas shift*, argumentando que la constante de equilibrio encontrada experimentalmente excede notablemente a las reportadas en la bibliografía[13].

Takezawa y colaboradores, determinaron que el ácido fórmico y el metil formiato están involucrados en la reacción, de forma tal que al incorporar ácido fórmico en la alimentación de la mezcla metanol / agua se observa una conversión completa de éste, dando paso a la producción de hidrógeno y dióxido de carbono [14].

1.1.6 Catalizadores

Al igual que los mecanismos antes mencionados el reformado de vapor realizado en este estudio es un proceso catalítico y dado que la reacción principal es endotérmica el uso de catalizadores reduce la energía de activación y aumenta la actividad y selectividad de los productos deseados, hidrógeno y dióxido de carbono, con respecto a los no deseados, monóxido de carbono y subproductos carbonados que puedan actuar inhibiendo la reacción. En la medida que se encuentre un modelo de mecanismo que ajuste mejor los datos experimentales, se podrán dirigir los esfuerzos a lograr los más bajos niveles de monóxido de carbono, el cual tiene la capacidad de envenenar el electrodo de platino de la celda de combustible, incluso en cantidades de 10 ppm [15, 16].

Los metales más utilizados en catalizadores son los de series de transición como rodio, níquel, cobre, cobalto y aleaciones de ellos, por nombrar algunos, no sólo por su accesibilidad y mayor disponibilidad sino también porque muestran actividades similares a los metales nobles en procesos catalíticos[17, 18]. Sin embargo, dada su baja área específica es necesario soportar estas especies precursoras, en otras de mayor superficie, tales como los óxidos metálicos (óxido de aluminio, de zirconio, de silicio, de cerio, entre otros), los cuales le confieren mayor estabilidad durante la reacción, evitando la sinterización del catalizador y la redistribución de las partículas del metal activo [17]. La sinterización es el cambio estructural que se produce en un catalizador, bajo condiciones de temperatura y/o presión, tras el cual se modifica la porosidad del sólido en que ha sido soportada la especie activa, disminuyendo el número de sitios activos.

El uso del cobre en catalizadores es ventajoso porque, junto con estar en gran abundancia en nuestro país, en el proceso de reformado de vapor de metanol su selectividad evitaría por completo la formación de metano como subproducto indeseado[19]. Dentro de los soportes el uso del zirconio previene el sinterización de los cristales de cobre bajo las condiciones de reacción, considerándose un estabilizador estructural. Más aún en catalizadores soportados en óxidos de zirconio y cerio, la interacción entre las fases de óxido genera una solución sólida estable térmicamente que aumenta la movilidad del oxígeno en ambas fases[4].

1.2 Descripción del Proyecto y Justificación

El hidrógeno como alternativa energética a los combustibles fósiles presenta grandes dificultades técnicas y económicas para su masificación. Una de ellas es la seguridad del proceso, debido a que el hidrógeno no es sólo un gas volátil, sino también combustible y explosivo, requiriendo una infraestructura más cara. La otra dificultad radica en la generación de monóxido

de carbono a través de los reformados de vapor, el que requiere etapas de separación y tratamiento, encareciendo el proceso.

Centrando el estudio en una producción de hidrógeno más selectiva a partir de metanol, se debe entender el mecanismo cinético que rige la producción de hidrógeno. Y específicamente utilizando un catalizador de cobre soportado en óxido de zirconio preparado en el laboratorio de Catálisis, que ha mostrado muy buenos rendimientos para la producción de hidrógeno [17].

La comprensión de este mecanismo permitirá su optimización, minimizando los subproductos no deseados y regulando las condiciones de operación, lo que redundará en menores costos. Como ocurre con el monóxido de carbono, que al aparecer en menor cantidad requerirá menos energía en etapas de separación.

Estos estudios se complementan con los antecedentes recopilados previamente en el marco del proyecto FONDECYT N°1061236, “Estudio de un sistema catalítico para la producción de hidrógeno a partir de alcoholes primarios”.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Modelar el mecanismo cinético de la producción de hidrógeno a partir de reformado de metanol con vapor de agua en catalizadores de cobre soportados en óxido de zirconio.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Estudiar los diferentes mecanismos propuestos en la literatura para la reacción de reformado con vapor de metanol.
- Analizar hipótesis y condiciones de validez para cada mecanismo encontrado.

- Desarrollar e implementar un modelo matemático para modelar la cinética de un catalizador soportado de cobre basado en los datos cinéticos reportados en la literatura.
- Validar el modelo y comparar los resultados obtenidos al utilizar datos cinéticos obtenidos experimentalmente para un catalizador de cobre soportado en óxido de circonio.

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

2.1 Preparación de los Catalizadores

Los catalizadores utilizados en este trabajo experimental fueron preparados como se detalla a continuación:

2.1.1 Reflujo del Catalizador

Se agregan 1.3685 g de nitrato de cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) para obtener un catalizador con una carga de metal sobre el soporte de 6% p/p (*Ver anexo: Preparación del catalizador*), que posteriormente se disuelve en 100 mL de agua desionizada. Esta solución se dispone en un balón de vidrio, al que se le agregan 7.7529 g del soporte, hidróxido de circonio IV ($\text{Zr}(\text{OH})_4$), 25 mL de una solución acuosa de amoníaco (NH_3) al 25%, y anillos rushing para mejorar la mezcla y evitar una ebullición explosiva. El balón con la solución es calentado y conectado a un condensador, con el fin de controlar la evaporación excesiva durante el proceso. Bajo estas condiciones el proceso de reflujo se mantiene durante 9 horas. Una vez finalizado el reflujo, la solución contenida en el balón se filtra al vacío. El sólido que se obtiene es lavado con una solución de nitrato de amonio ($\text{NH}_4(\text{NO}_3)$) 0.35 M. Posteriormente, se deja a temperatura ambiente por un día, y luego en la estufa a 105 °C durante 24 horas.

2.1.2 Calcinación del Catalizador

A continuación, el catalizador debe calcinarse en la mufla con un programa automático de calentamiento que incorpora aire estático, en etapas, con un aumento de 0°C a 100°C por 50 minutos para luego mantenerse a 100°C por 1 hora, después, un aumento de 100°C a 150°C durante 1 hora y luego, 150°C sostenidos por 1 hora y finalmente, un aumento de 150°C a 500°C por 2 horas para mantenerse a 500°C por 3 horas.

2.1.3 Pelletización del Catalizador

Al finalizar la calcinación el catalizador es pelletizado a diferentes tamaños de partícula, para dicho efecto se distribuye el polvo en un pastillero de hierro y se somete a una presión de 3000 bar en una prensa hidráulica, por un periodo de 5 minutos para aglomerar el material. Pasado este lapso, se muele un poco la pastilla de catalizador y se hace pasar por un tamiz de acero inoxidable, para obtener una granulometría de partícula con tamaños entre: 1mm y 0.85 mm (850 μm), 0.85 mm y 0.5 mm (500 μm) y menores a 0.45 mm (Pulverizado).

2.2 Determinación de las Actividades de los Catalizadores

2.2.1 Equipo

Para el trabajo experimental se utilizó un reactor tubular continuo de lecho fijo a escala de laboratorio. El reactor consiste en un tubo de cuarzo de 8 mm. de diámetro interno y 58 cm. de largo. En el centro del reactor se dispone un lecho de lana mineral sobre el que se depositan 0.2 g. de catalizador diluido en 1g de sílica. Adosado a la pared externa del reactor se ubica una termocupla de forma tal que coincida con el centro del lecho del catalizador (*Ver Figura 1 Reactor de lecho fijo*), la que además se encuentra conectada a la unidad de control de temperatura (regulación PID). Esta unidad controla, un horno de 6 cm de diámetro interno y 50 cm de altura, ubicado en la parte exterior del reactor (*Ver Figura 2 Unidad de control temperatura*).

Se utiliza helio ó nitrógeno como gas transportador para el sistema de reacción, mientras que para el proceso de activación de los catalizadores se utiliza oxígeno. Los flujos volumétricos de los gases se midieron constantemente durante las experiencias por medio de cronómetros y volúmenes fijos, con el fin de garantizar condiciones de flujo pistón. Los reactantes metanol y

agua, se disponen como mezcla líquida en proporción molar en una bomba jeringa que la desplaza hasta el evaporador, ubicado al inicio del reactor. Allí, una manta calefactora los lleva a 180°C, ingresando en fase gas (*Ver Figura 3 Diagrama Trabajo Experimental*).

Los productos de la reacción se analizan en tres puntos gas (*Ver Figura 4 Reactor Esquemático*): una vez a la entrada del reactor y dos a la salida del mismo, esto es antes y después del condensador de gases. Para dicho evento se utiliza una jeringa especial para cromatografía gaseosa con la cual se extraen 300 µL.

Para el análisis se utiliza un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo Autosystem XL, con dos columnas de detección (*Ver Figura 5 Cromatógrafos*). La primera columna es del tipo CTR1 y utiliza un detector de conductividad térmica (TCD), el cual permite la medición de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H₂), oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂) y metano (CH₄), mientras que la segunda es del tipo HELIFLEX y utiliza un detector de ionización a la llama (FID), el cual detecta los compuestos orgánicos.

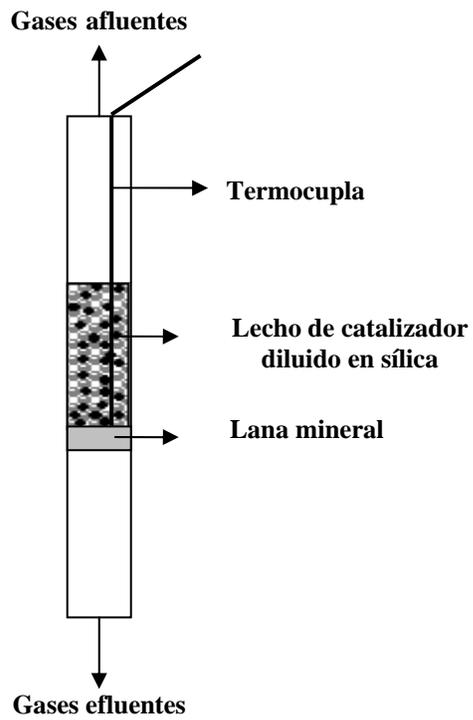


Fig. N°1: Reactor de Lecho fijo



Fig. N°2: Unidad de control de temperatura, compuesta por un controlador P&D (izquierda) y un horno tubular (derecha)

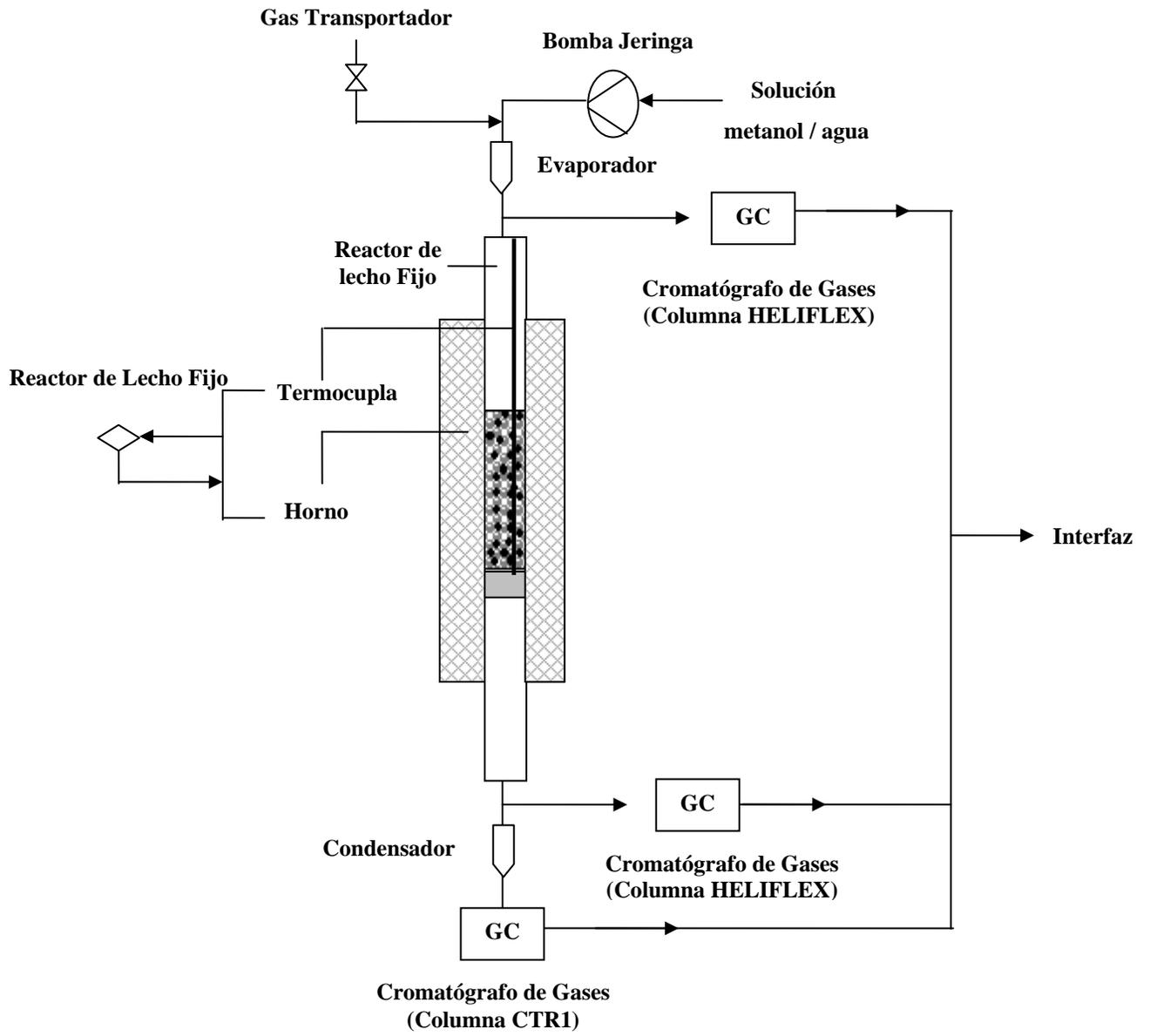


Fig. N°3: Diagrama Trabajo experimental

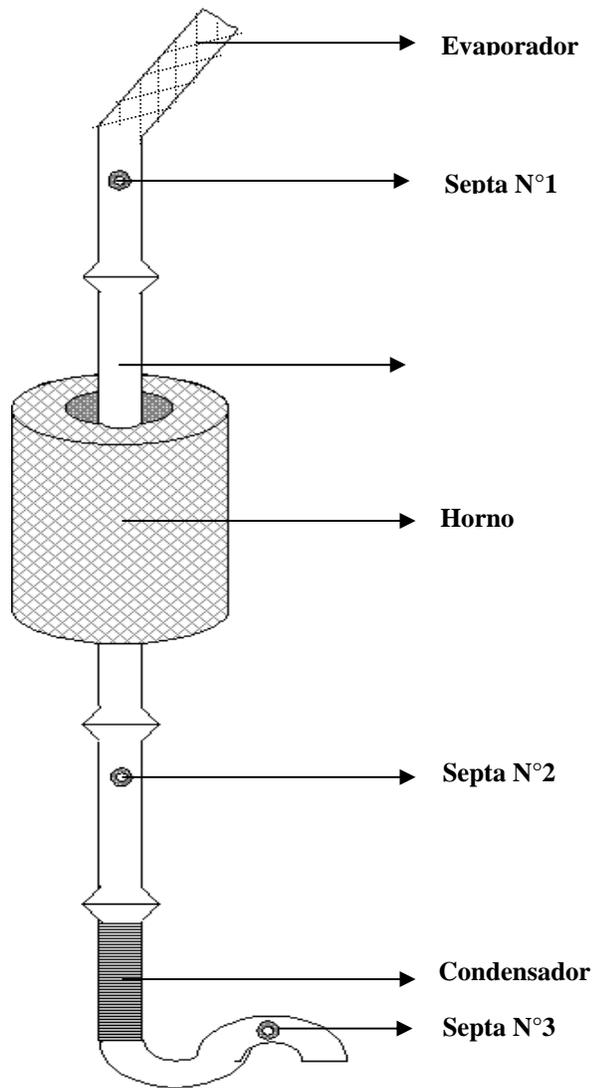


Fig. N°4: Reactor Esquemático



Fig. N°5: Cromatógrafo de gases

2.2.2 Activación de los Catalizadores

Previo a la determinación de las actividades de los catalizadores, éstos se someten a un proceso de activación bajo un flujo de oxígeno de 20 [cc/min] aproximadamente, con la finalidad de arrastrar eventuales impurezas y asegurar el estado de oxidación de la superficie del catalizador. Para esto se lleva a cabo un programa de temperatura de 3 etapas: de 0°C a 100°C en 30 minutos, luego, de 100°C a 300°C en 30 minutos, después, a 300°C durante 60 minutos y a continuación, es llevado a 0°C bajo el mismo flujo de oxígeno.

2.2.3 Medidas de Actividad

Se midieron las actividades de los catalizadores para tres tamaños de partícula: 850 µm, 500 µm y pulverizado. Las mediciones se realizaron en los siguientes rangos de temperatura:

Aumento de temperatura de 170 - 190 °C, con incrementos de 10°C

Aumento de temperatura de 190 - 200 °C, con incrementos de 5°C

Aumento de temperatura de 200 - 214 °C, con incrementos de 2°C

Aumento de temperatura de 214 - 225 °C, con un incremento de 11°C

La siguiente tabla muestra los flujos para las especies involucradas, donde la solución corresponde a la mezcla metanol/agua, la razón molar es aquella de la mezcla y el carrier es helio o nitrógeno según corresponda:

Flujo solución [mL/h]	Flujo carrier He [mL/min]	Razón molar X
0.5	92.3	1:1
0.5	90	1:1
2	58	1:1
1.6	64	1:1.4
1.3	68	1:2
0.8	80	1:3
1	73	1:3.6
Sol. [mL/h]	N ₂ [mL/min]	X
2	58	1:1
1.8	62	1:1.2
1.5	66	1:1.6
1.3	68	1:2
1.2	70	1:2.4
0.8	76	1:7.5

Tabla N°1: Flujo de las especies para diversas reacciones del trabajo experimental.

Con los flujos anteriores, se obtienen las siguientes concentraciones en la alimentación:

Razón molar X	Concentraciones %		
	MeOH	Agua	He
1:1	5.14%	5.14%	89.71%
1:1	5.26%	5.26%	89.48%
1:1	21.10%	21.10%	57.81%
1:1.4	15.05%	21.07%	63.88%
1:2	10.57%	21.14%	68.29%
1:3	5.19%	15.58%	79.23%
1:3.6	5.88%	21.16%	72.96%
X	MeOH	Agua	He
1:1	21.10%	21.10%	57.81%
1:1.2	17.68%	21.22%	61.10%
1:1.6	13.29%	21.26%	65.45%
1:2	10.57%	21.14%	68.29%
1:2.4	8.86%	21.27%	69.87%
1:7.5	2.82%	21.18%	76.00%

Tabla N°2: Concentración porcentual de las especies para diversas reacciones del trabajo experimental.

2.3 Caracterización de los Catalizadores

2.3.1 Área Superficial BET

En trabajos anteriores se determinó el área específica superficial por el método BET para el catalizador pulverizado, a través de un sorptómetro Micromeritics ASAP 2010 previa desgasificación al vacío a 200 °C.

2.4 Elección del Modelo Cinético

Los mecanismos cinéticos postulados por *Santacesaria* y *Amphlett* fueron descartados debido a que la cuantificación de las especies realizada por cromatografía de gases: hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, permiten asumir un mecanismo cinético diferente al planteado por ellos, el que involucra el *steam reforming of methanol*, además de la descomposición de metanol y la *water gas shift*, propuesto por ellos. Por lo demás, para ciertos rangos de temperatura y en ausencia de monóxido de carbono en los productos, se observa que la reacción que estaría dando cuenta, prácticamente en exclusividad sería el *steam reforming of metanol* [7, 9].

Por otro lado, lo citado por *Amphlett* con relación a que la velocidad de reacción del metanol, así como la del consumo de agua dependen exclusivamente de la concentración de metanol, no se pudo afirmar o descartar esta hipótesis debido a que la concentración de metanol se conservó por debajo de la de agua. De igual forma, ocurrió con la determinación del orden parcial del monóxido de carbono, ya que en el rango de temperatura en que se centró nuestro estudio no se registra este producto en los gases de salida [8].

Bajo las condiciones de nuestro trabajo experimental, fue imposible confirmar lo propuesto por *Peppley*, en cuanto a la existencia de sitios activos independientes para cada

reacción, como la aplicación de modelos de reacción por adsorción (L-H), ya que se requeriría un número mayor de experiencias y la inclusión de otras técnicas experimentales [12].

De lo propuesto por *Breen*, no se confirmó que la presión parcial de monóxido de carbono fuese función del tiempo de contacto a diferentes temperaturas, sino por el contrario a ciertos rangos de temperatura bien definidos se produce monóxido de carbono independiente del tiempo de contacto [10].

En tanto que lo reportado por *Takahashi* como por *Takezawa* en relación a las rutas de reacción a través de la formación de especies carbonadas intermediarias, resulta imposible de ser medido por cromatografía de gases, en circunstancias que la técnica requerida para dicho efecto es la espectroscopia infrarroja [13, 14].

Finalmente, el mecanismo cinético propuesto por *Purnama* fue el elegido, luego de presentar la modelación de los datos experimentales, para dos *sets* de ecuaciones, el *steam reforming of metanol* y *water gas shift* directa versus el *steam reforming of methanol* y la *water gas shift reverse*, ambas reversibles; confirmando un buen ajuste para el segundo set [11].

2.5 Marco Teórico

Para caracterizar una reacción química sea esta catalítica o no, es necesario determinar los parámetros cinéticos, tales como: constante cinética, factor preexponencial y energía de activación. Para esto se dispone de diversos métodos experimentales entre los que se encuentra el criterio diferencial y el criterio integral. El primer método nos permite determinar los órdenes parciales de una reacción, mientras que el segundo, nos permite determinar el orden global de la reacción. En este trabajo experimental se utilizó el método diferencial, el cual requiere de un reactor tubular continuo de lecho fijo, que satisface la siguiente ecuación de diseño:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{-r} \quad (1)$$

Donde:

- W : masa del catalizador
- r : velocidad de reacción global
- F_{A_0} : flujo molar total
- dx_A : diferencial de la conversión

Dentro de las hipótesis de este criterio, se tiene que para conversiones menores o iguales al 10% (*Ver anexo Cálculo de las conversiones*) se puede suponer que las concentraciones no varían en forma importante a lo largo del lecho catalítico (*Ver anexo Simplificación ecuación de diseño*) y por ende la velocidad de reacción también se mantiene constante. Luego de lo cual, podemos simplificar la integral [20] como sigue:

$$r = \frac{F_{A_0} \cdot X_A}{W} \quad (2)$$

Además se pueden calcular los órdenes parciales de reacción para una velocidad de reacción global observable, proveniente del trabajo experimental en condiciones bien establecidas, las que describiremos a continuación:

Por simplicidad se considera una reacción irreversible, dependiente de las concentraciones de los reactivos involucrados.

$$R_{obs} = k C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (3)$$

Con:

- R_{obs} : velocidad de reacción global observable
- k : constante cinética de reacción
- C_A : concentración de la especie A
- C_B : concentración de la especie B
- α : orden parcial de la especie A
- β : orden parcial de la especie B

Suponemos que los flujos no varían durante la experiencia.

La conversión del reactivo límite no supera el 10% (*Ver anexo reactivo límite*).

Se imponen condiciones de gas ideal para el cálculo de las concentraciones de los reactivos, ya que las presiones son bajas, en torno a 1 atmósfera (*Ver anexo cálculo de concentraciones*).

$$\frac{P}{R \cdot T} = \frac{n}{V} = C_i \quad (4)$$

Con:

P : presión (atm)

R : constante universal de gases ideales (L·atm/ mol·°K)

T : temperatura (°K)

n : número de moles

V : volumen (L)

C_i : concentración de la especie i (moles/L)

Para determinar los órdenes parciales de los reactantes (*Ver anexo órdenes de reacción*), se utiliza la siguiente relación:

$$\frac{Robs_1}{Robs_2} = \frac{k \cdot C_{A1}^\alpha \cdot C_{B1}^\beta}{k \cdot C_{A2}^\alpha \cdot C_{B2}^\beta} \quad (5)$$

Teniendo en consideración condiciones de reacción a la misma temperatura, concentración de uno de los compuestos constante en el tiempo y del otro reactivo variando para cada experiencia, la ecuación (5) se reduce a:

$$\frac{Robs_1}{Robs_2} = \left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{C_{B1}}{C_{B2}} \right)^\beta \quad (6)$$

Nota: Los coeficientes C_{i1}/C_{i2} , con i : A y B se igualan alternadamente a uno por condición del trabajo experimental.

Otra forma de verlo es aplicar logaritmo natural a la ecuación (3), de forma tal que se obtiene:

$$\ln R_{obs} = \ln(kC_A^\alpha) + \beta \ln C_B \quad (7)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \ln R_{obs} &= y \\ \ln(kC_A^\alpha) &= n \text{ (cuando } C_A \text{ se mantiene cte.)} \\ \beta \ln(C_B) &= m \cdot x \end{aligned}$$

De manera análoga se determina α cuando C_B se mantiene constante. Luego graficando $\ln R_{obs}$ vs $\ln C_i$ ($i = A$ ó B), los órdenes corresponden a las pendientes de las gráficas.

Para determinar la energía de activación se registran los datos para dos temperaturas diferentes (*Ver anexo Cálculo energía de activación*):

$$\frac{R_{obs_1}}{R_{obs_2}} = \frac{k_0 \exp(-E_a / RT_1) C_{A1}^\alpha C_{B1}^\beta}{k_0 \exp(-E_a / RT_2) C_{A2}^\alpha C_{B2}^\beta} \quad (8)$$

Si las concentraciones de A y de B no varían (fijamos los flujos molares), podemos simplificar la fórmula (8) y dejarla como:

$$\frac{R_{obs_1}}{R_{obs_2}} = \exp(-E_a / R(1/T_1 - 1/T_2)) \quad (9)$$

Mientras que para determinar el factor preexponencial (*Ver anexo Cálculo de factor de frecuencia*) se utiliza:

$$k_0 = \frac{R_{obs}}{\exp(-E_a / R \cdot T) \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta} \quad (10)$$

Con:

C_A^α :	concentración del metanol elevado a su orden parcial
C_B^β :	concentración del agua elevado a su orden parcial
R_{obs} :	velocidad de reacción observable
E_a :	energía de activación
R :	constante universal de gases ideales (L·atm/gmol·°K)
T :	temperatura en (°K)
k_0 :	factor preexponencial

Por último para caracterizar la cinética de la reacción con todos sus parámetros relevantes, es necesario verificar la ausencia de fenómenos difusionales durante el trabajo experimental (**Ver anexo problemas difusionales**) para lo cual se establecen los siguientes criterios [11]:

La altura del lecho debe superar en 50 veces el diámetro de partícula de catalizador.

$$h_{lecho} / D_{particula} > 50 \quad (11)$$

El diámetro del reactor debe superar en 10 veces el diámetro de partícula de catalizador.

$$D_{reactor} / D_{particula} > 10 \quad (12)$$

Los flujos de entrada y salida deben mantenerse constantes.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

3.1 *Datos Preliminares*

De modo preliminar, se realizaron pruebas con un lecho de catalizador pelletizado depositado sobre un lecho de lana mineral, con dos tamaños de partícula, 850 μ m y pulverizado. Con estos diámetros de partícula, se fijó una de las concentraciones de los reactivos, metanol o agua, y se aumentó la proporción molar del otro reactivo en una rampa de temperatura que variaba entre: 100 - 200 °C, con incrementos de 50°C y entre 200 - 450 °C, con incrementos de 25°C, utilizando helio como gas transportador, previa oxidación del lecho con un flujo de oxígeno de 10 cc/min a 300°C. Se midió la concentración de: CO, CO₂ e H₂ y se determinaron los parámetros cinéticos aparentes, observándose que las energías de activación eran muy inferiores a 15 Kcal/mol, por lo cual se graficaron las conversiones de metanol en función del tiempo de contacto, para distintos tamaños de partícula (*Ver gráficos N° 1-4*). El tiempo de contacto, corresponde a la razón entre la masa de catalizador y el flujo molar de metanol. Este gráfico permite apreciar la influencia que ejerce la difusión en la reacción a una temperatura determinada, ya que si las curvas de distintos tamaños no se superponen se verifica la presencia de fenómenos difusionales; por otro lado, la conversión debería aumentar con el incremento del tiempo de contacto, pero por el contrario no se observó ninguna de estas conductas. Además, en la medida en que el metanol se encuentra en exceso, se aprecia un importante aumento de la producción de CO, con lo cual, la reacción que estaría dando cuenta del proceso en el reactor sería la de descomposición del metanol en vez de la del reformado de vapor de metanol. Por ello, se diseñó un nuevo set de experiencias con las siguientes diferencias: se incorporó un tercer tamaño de partícula con un diámetro intermedio, entre 850 y 500 μ m; se procedió a disolver el

catalizador en material inerte, para aumentar la altura del lecho del catalizador y se redujeron las variaciones no programadas de los flujos de entrada y salida, de forma de cumplir con las condiciones de flujo pistón; se utilizó nitrógeno además del helio como gas transportador; se redujo el rango de temperaturas al siguiente: 170 - 190 °C, con incrementos de 10 °C; 190 – 200 °C con incrementos de 5 °C; 200 - 214 °C con incrementos de 2 °C y una última medición a 225 °C. Finalmente, se trabajó fijando la concentración de agua variando la razón molar del metanol cuidando de no tener metanol en exceso. Estos cambios se traducen en una dificultad para determinar por medio del método diferencial el orden de reacción parcial del agua, para lo cual tradicionalmente se utiliza el método integral que permite determinar el orden global de la reacción e indirectamente, el orden parcial del agua. Sin embargo, dado que se dispone de puntos aislados de concentración vs tiempo (*Ver gráfico N°5 Concentración vs tiempo*) y no de las curvas de concentración en el tiempo, no podemos utilizar este método y por lo tanto, es necesario modelar las cinéticas y obtener el orden de reacción parcial a partir del mejor ajuste de los datos experimentales.

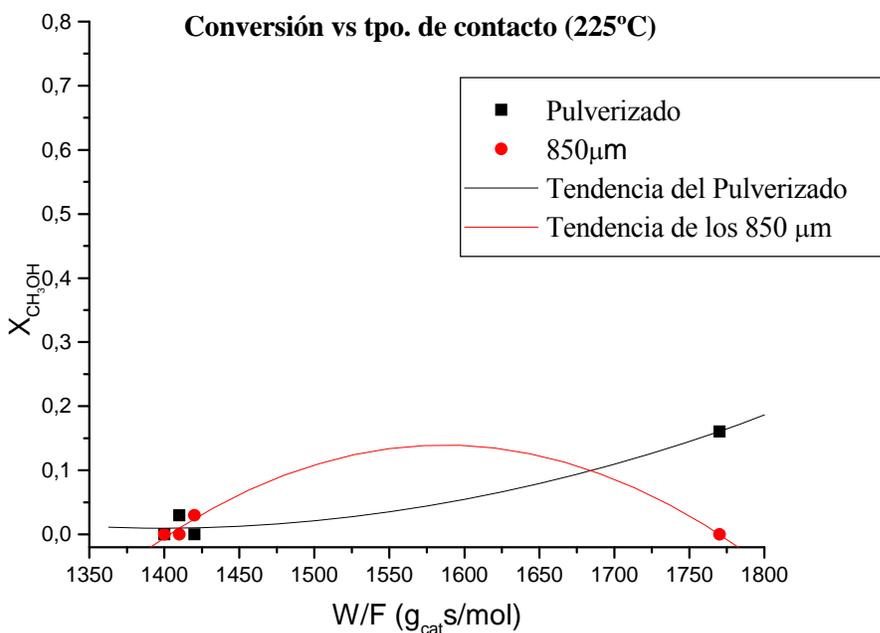


Gráfico N°1: Conversión de metanol vs tiempo de contacto a 225°C, para dos tamaños de partícula.

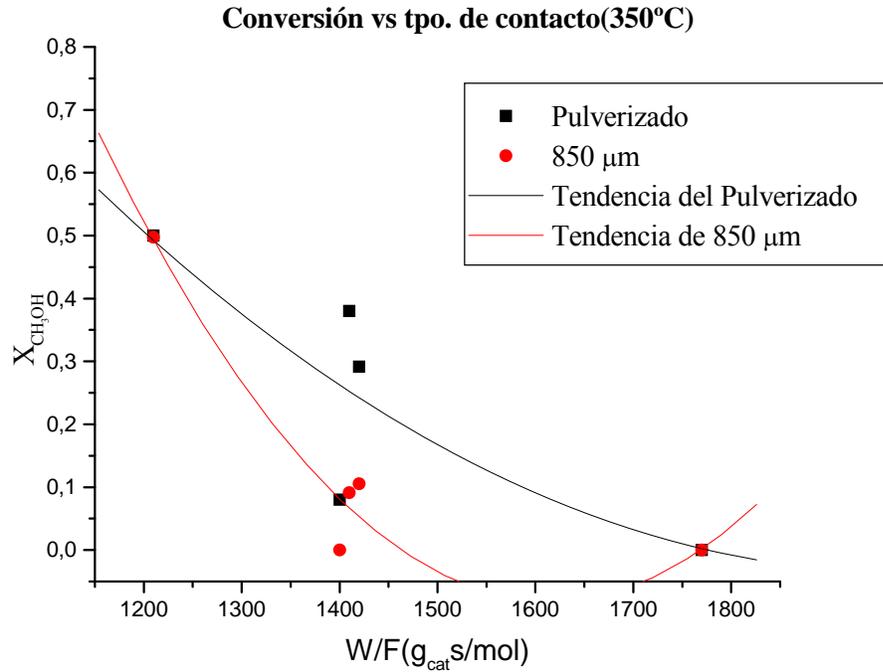


Gráfico N°2: Conversión de metanol vs tiempo de contacto a 350°C, para dos tamaños de partícula.

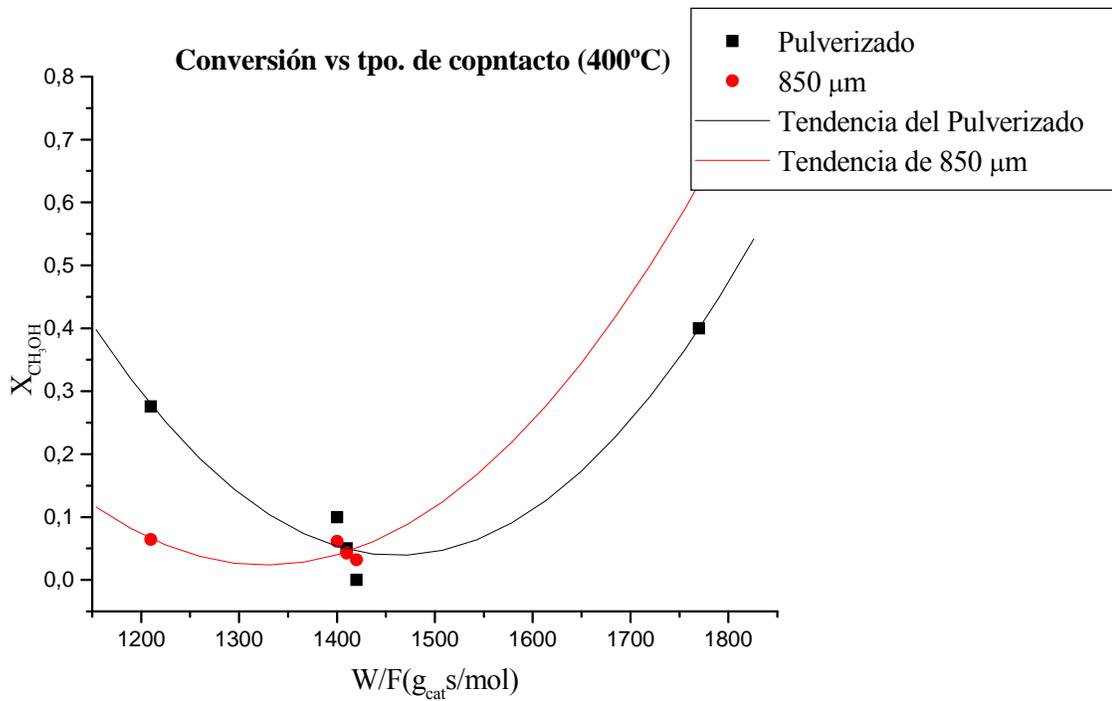


Gráfico N°3: Conversión de metanol vs tiempo de contacto a 400°C, para dos tamaños de partícula.

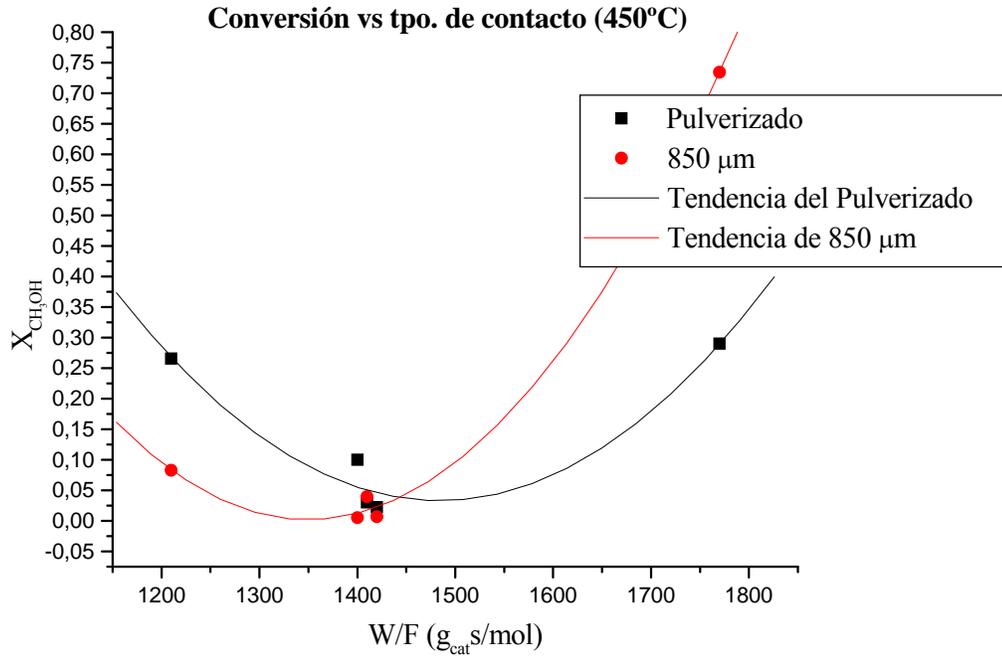


Gráfico N°4: Conversión de metanol vs tiempo de contacto a 450°C, para dos tamaños de partícula.

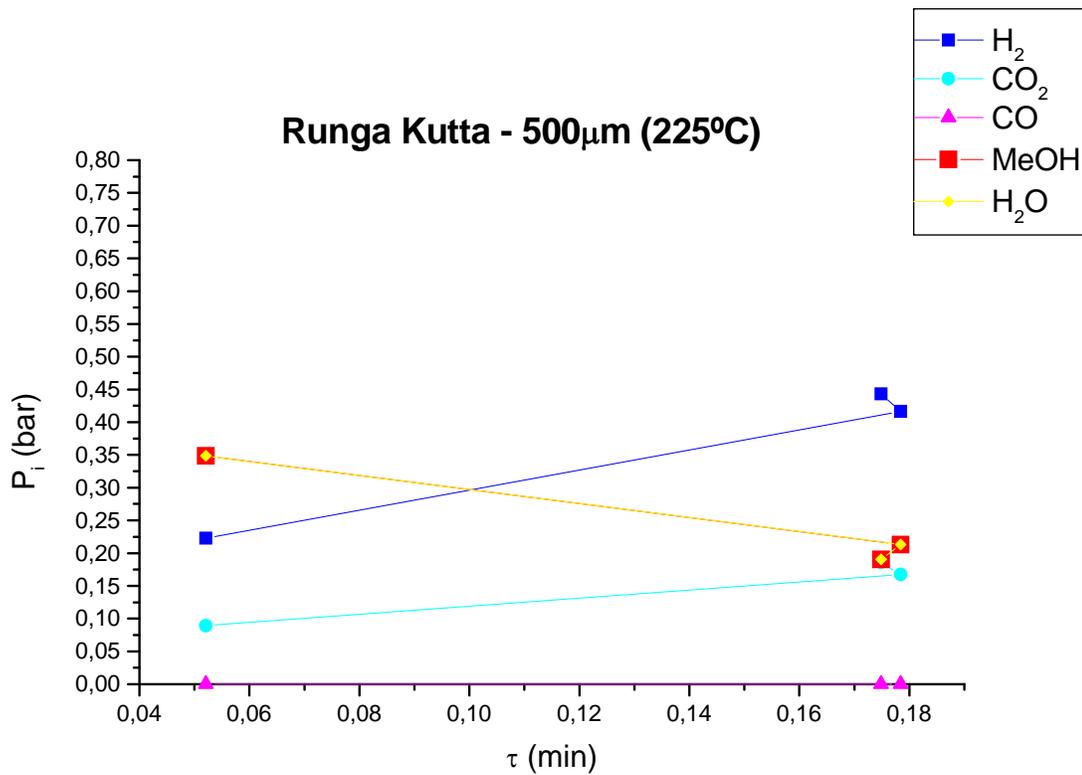


Gráfico N° 5: Presión parcial de reactivos y productos vs tiempo de residencia, para partículas de 500 μm a 225°C.

Como se observa en los gráficos N°1-4 las curvas se separan en todo el rango de tiempo lo que indica la presencia de fenómenos difusionales, pero además se aprecia una incongruencia en la forma de las curvas, ya que la conversión debería aumentar paulatinamente con el incremento del tiempo de contacto, lo que no se pudo observar.

Por otro lado en el gráfico N°5 se muestran los valores de presión parcial de metanol versus el tiempo de residencia **(13)**, donde se aprecia claramente la disminución de los reactivos; metanol y agua, y el aumento de los productos; hidrógeno y dióxido de carbono. Además de la ausencia de monóxido de carbono en todo el rango de temperatura.

$$\tau = \frac{V_{lecho-cat.}}{Q_{gas}(1 + \alpha \cdot x)} \quad (13)$$

Con:

- τ : tiempo de residencia (*min*)
- $V_{lecho-cat.}$: volumen del lecho del catalizador (cm^3)
- Q_{gas} : flujo volumétrico de gas (*cc/min*)
- α : cambio relativo del volumen de gas en el reactor a conversión completa (*adimensional*)
- x : conversión de metanol (*adimensional*)

3.2 *Parámetros Cinéticos*

Las conversiones de metanol en el tiempo para los tres tamaños de partícula: 850 μm , 500 μm y pulverizado, fueron graficadas bajo idénticas condiciones de reacción (*Ver gráfico N°6*), esto es: rango de temperatura entre 180 - 300 °C, flujo molar de metanol de $5,69 \cdot 10^{-4}$ (moles/min) y 0.2 g de catalizador diluido en sílica. En estas condiciones se observa la misma tendencia para la velocidad de reacción en todo el rango medido, estableciéndose la ausencia de difusión.

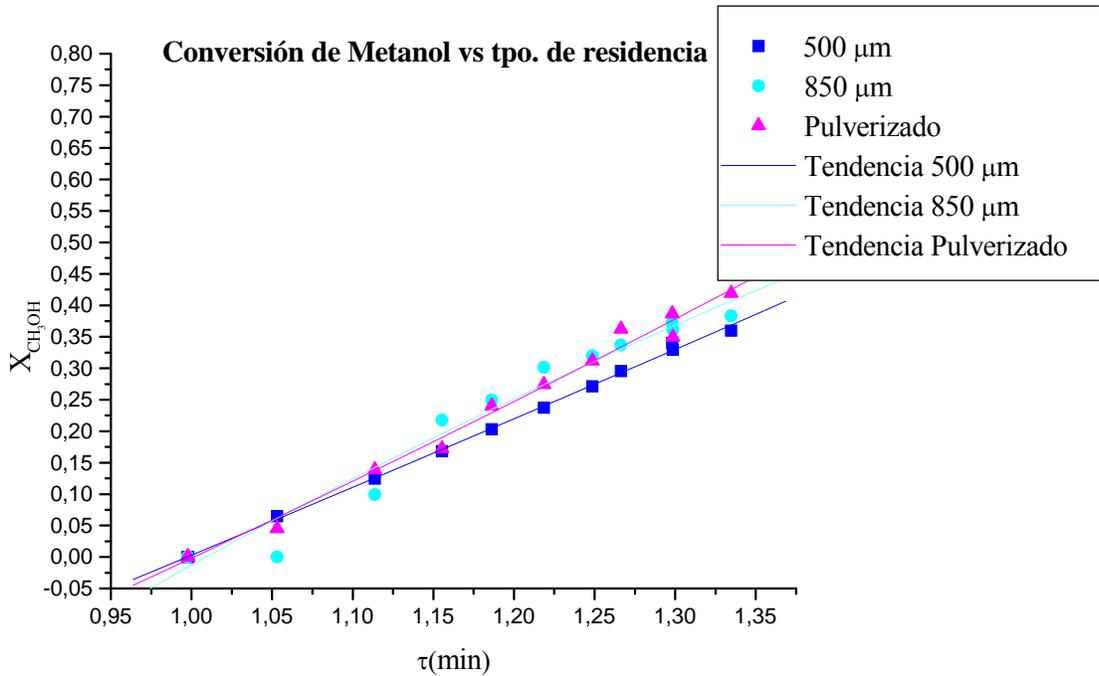


Gráfico N° 6: Conversión de Metanol en el tiempo para tres tamaños de partícula.

Una vez que se verifica la independencia del tamaño de partícula respecto de la reacción química, se puede aplicar el método diferencial para obtener el orden parcial del metanol y con ello, el resto de los parámetros cinéticos. Para ello utilizaremos los datos de partículas con diámetros 500 μm, a 210 y 215 °C y las siguientes variaciones de las fracciones molares de metanol/ agua: 1:1 (1); 1:1.2 (0.83); 1:1.4 (0.71); 1:1.6 (0,63); 1:2 (0.5); 1:2.4 (0.42); 1:3 (0.33); 1:3.6 (0.28) y 1:7.5 (0.13). Teniendo en consideración conversiones positivas, menores o iguales al 10% (criterio diferencial), y concentraciones de agua en torno al 21.10%, se graficaron las fracciones molares de metanol/ agua: 1; 0.63; 0.5 y 0.28, discriminando el valor para 0.63 debido que se aleja demasiado de la nube de puntos (*Ver gráfico N°7*).

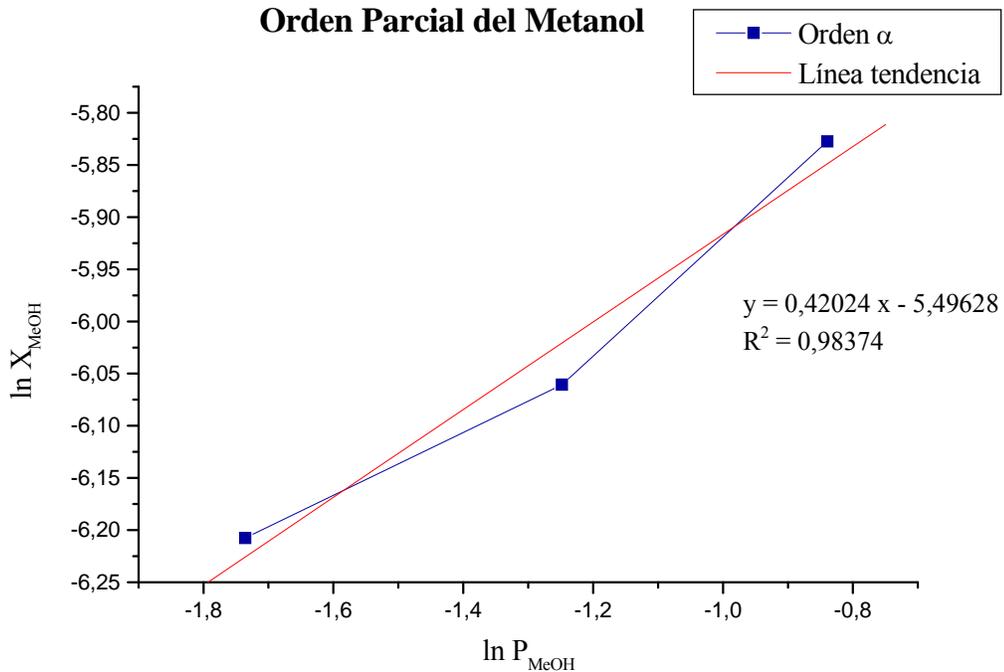


Gráfico N°7: Logaritmo de la presión parcial de metanol vs logaritmo de la conversión de metanol, para partículas de 500 μm .

De la gráfica N°7, se obtiene un orden parcial del metanol igual a 0.42024. Mientras que para la determinación del orden global se utiliza la bibliografía disponible, estableciéndose orden 1 para la reacción principal (SRM) y orden parcial del agua en 0.57976. Luego de lo cual se procedió a calcular la energía de activación y el factor preexponencial:

$$E_a = 211,09 \quad (\text{kJ/mol})$$

$$k_0 = 4,60 \cdot 10^{20} \quad (\text{s}^{-1} \text{ g}^{-1})$$

Una vez que se determinaron los parámetros cinéticos, se procede a la validación del modelo encontrado en la bibliografía. En este caso las ecuaciones utilizadas en dicho modelo son el *steam reforming of metanol (SRM)* y la *water gas shift reverse (rWGS)*:

$$r_{SRM} = k_1 \cdot P^{m_{CH_3OH}} \cdot P^{n_{H_2O}} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{SRM}} \cdot \left[\frac{P^r_{H_2} \cdot P^s_{CO_2}}{P^m_{CH_3OH} \cdot P^n_{H_2O}} \right] \right) \quad (14)$$

$$r_{rWGS} = k_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{rWGS}} \cdot \left[\frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \right] \right) \quad (15)$$

debido a que las modelaciones reportadas en la literatura mostraron un mejor ajuste de los datos, experimentales para el set que utilizaba el *steam reforming of metanol* con la *water gas shift reverse* en comparación con el set del *steam reforming of metanol* y la *water gas shift*, directa.

Para la validación de estas ecuaciones se necesita determinar el orden parcial del agua, n , para el *SRM* y la constante cinética de reacción, k_2 , en la *rWGS*. En consecuencia, se utilizaron las gráficas exhibidas en la literatura con el ajuste de los datos de presión parcial versus tiempo de residencia por el método diferencial a 230, 250, 270 y 300°C. Puesto que el número de datos es mayor que el número de parámetros a determinar, uno por ecuación, se resuelve programando algunas rutinas en Matlab 6.5 [21] (*Ver anexo: Modelación de los Datos*), como se detalla a continuación:

Primero se grafican los valores de presión parcial de metanol versus tiempo para el *SRM* y se calcula la regresión de los datos a través de la función *polyfit*, que devuelve los parámetros de la ecuación que mejor ajusta los datos, en este caso de orden dos. Luego se utiliza la función *minsearch* que resuelve el error cuadrático medio entre la derivada negativa de la regresión de la presión parcial de metanol en el tiempo y el lado izquierdo de la igualdad (14), devolviendo el parámetro faltante, n . De forma análoga se resuelve para la *rWGS*, con la derivada positiva de la regresión de la presión parcial del dióxido de carbono en el tiempo y el lado izquierdo de la igualdad (15), recuperando la constante cinética k_2 .

Estos resultados se pueden ver gráficamente, llamando a la función valida_paper en el programa principal (*Ver gráficos N° 8-15*)

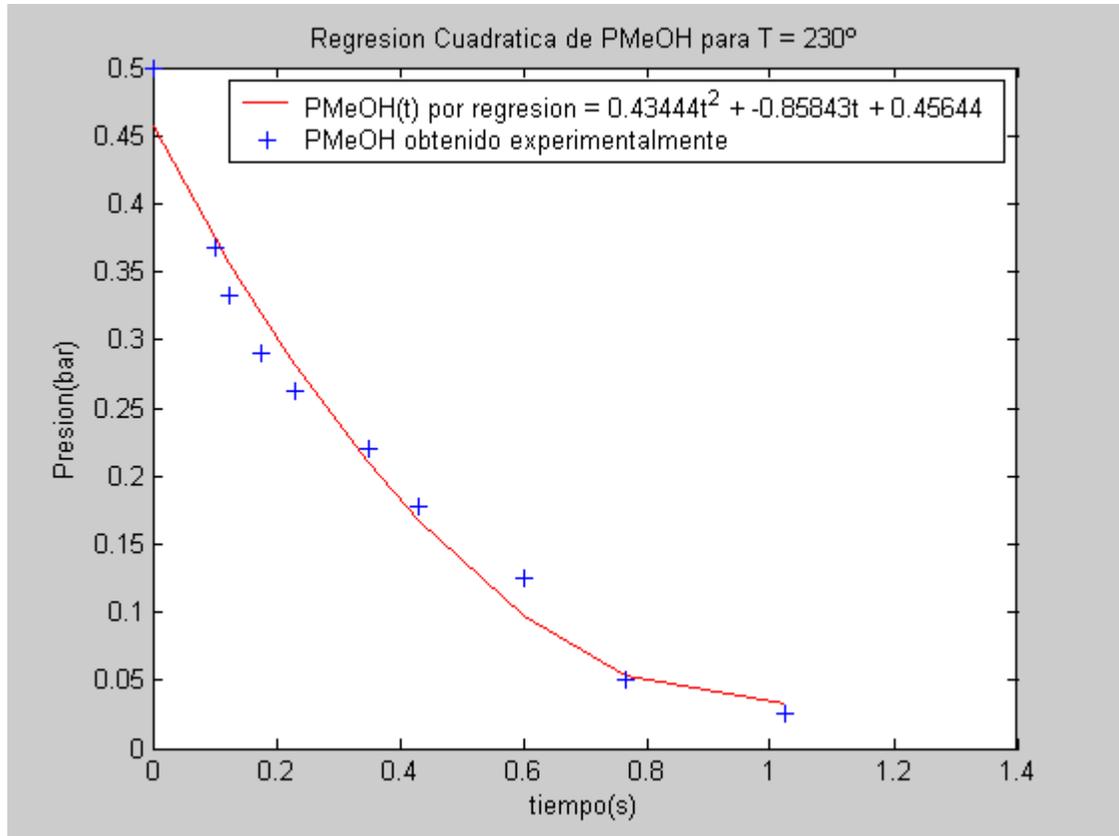


Gráfico N°8: Ajuste de curvas para valores del paper a 230°C, para el SRM

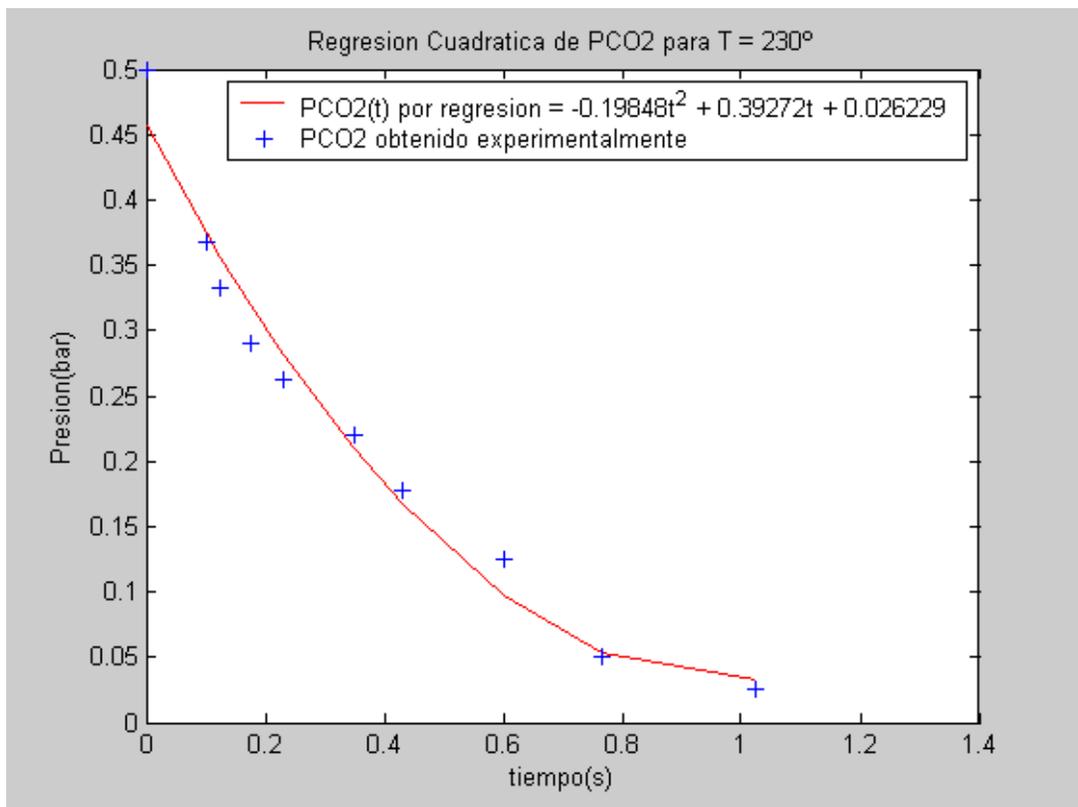


Gráfico N°9: Ajuste de curvas para valores del paper a 230°C, para el *rWGS*.

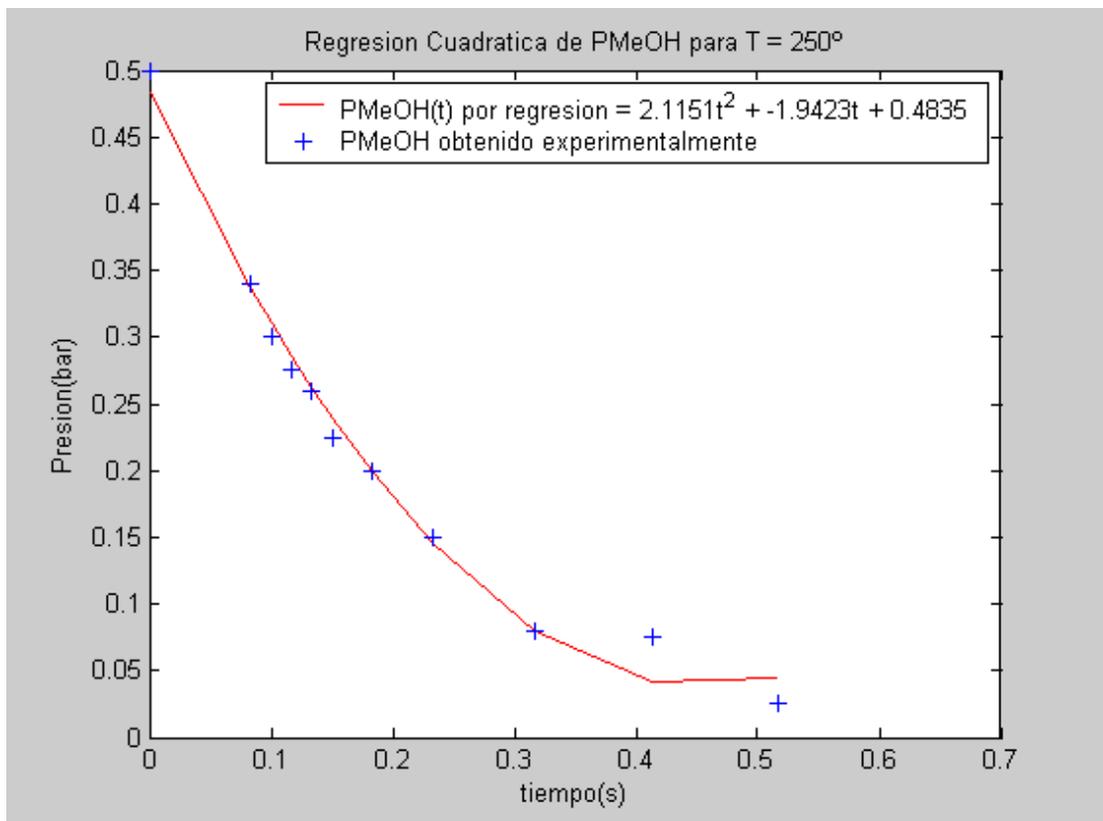


Gráfico N°10: Ajuste de curvas para valores del paper a 250°C, para el *SRM*.

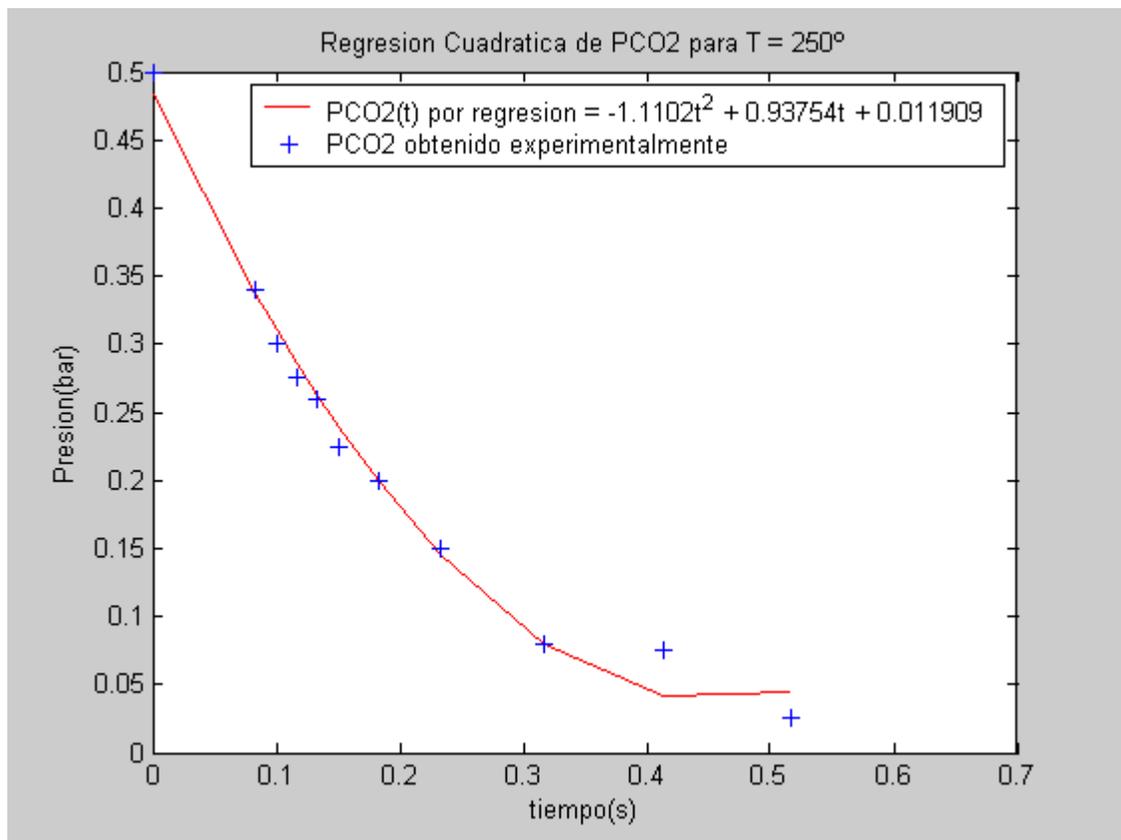


Gráfico N°11: Ajuste de curvas para valores del paper a 250°C, para el *rWGS*.

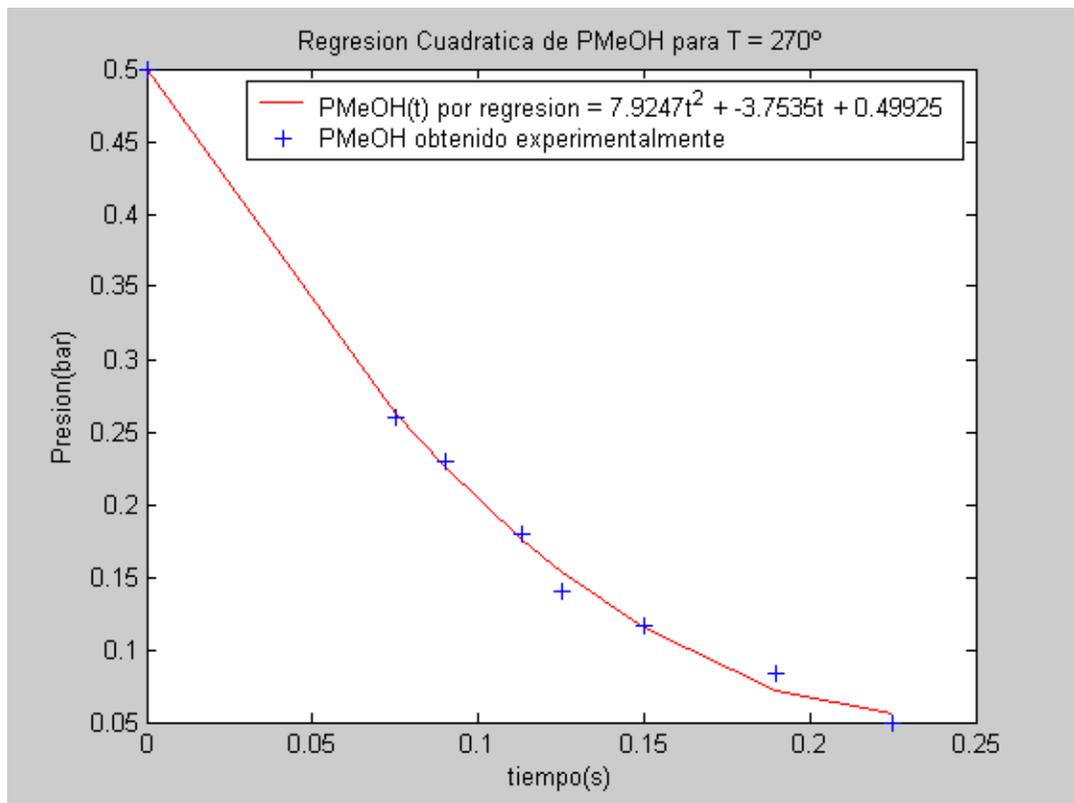


Gráfico N°12: Ajuste de curvas para valores del paper a 270°C, para el *SRM*.

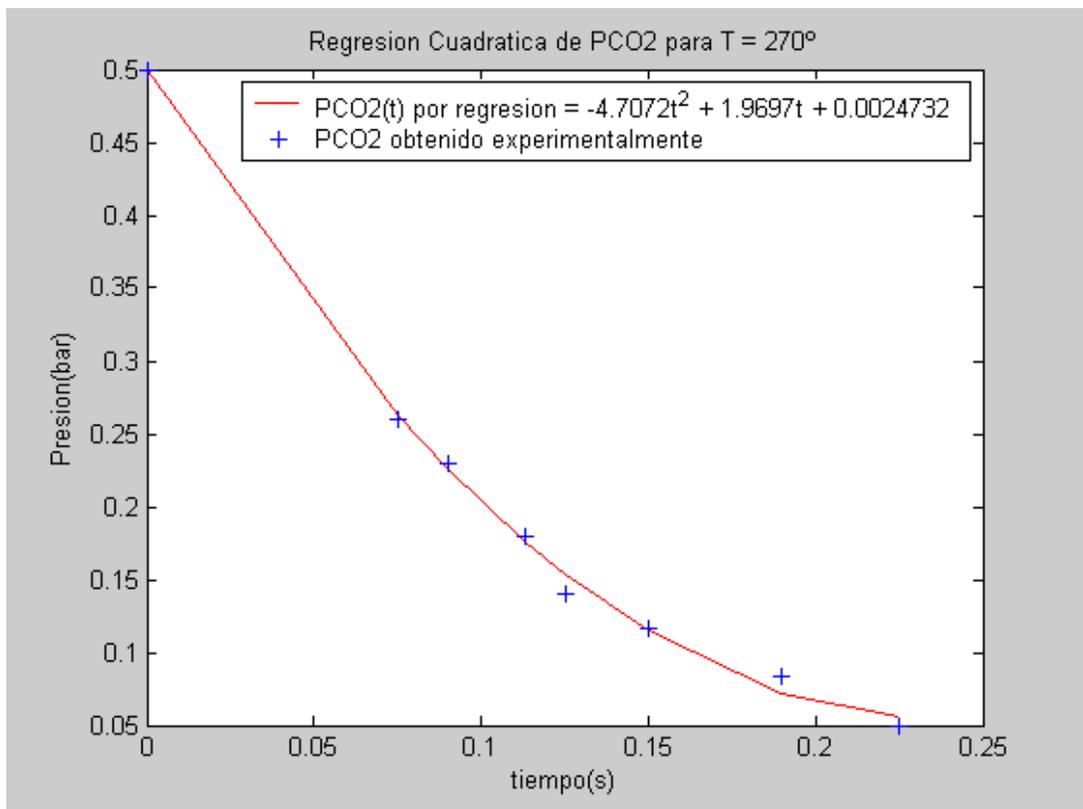


Gráfico N°13: Ajuste de curvas para valores del paper a 270°C, para el *rWGS*.

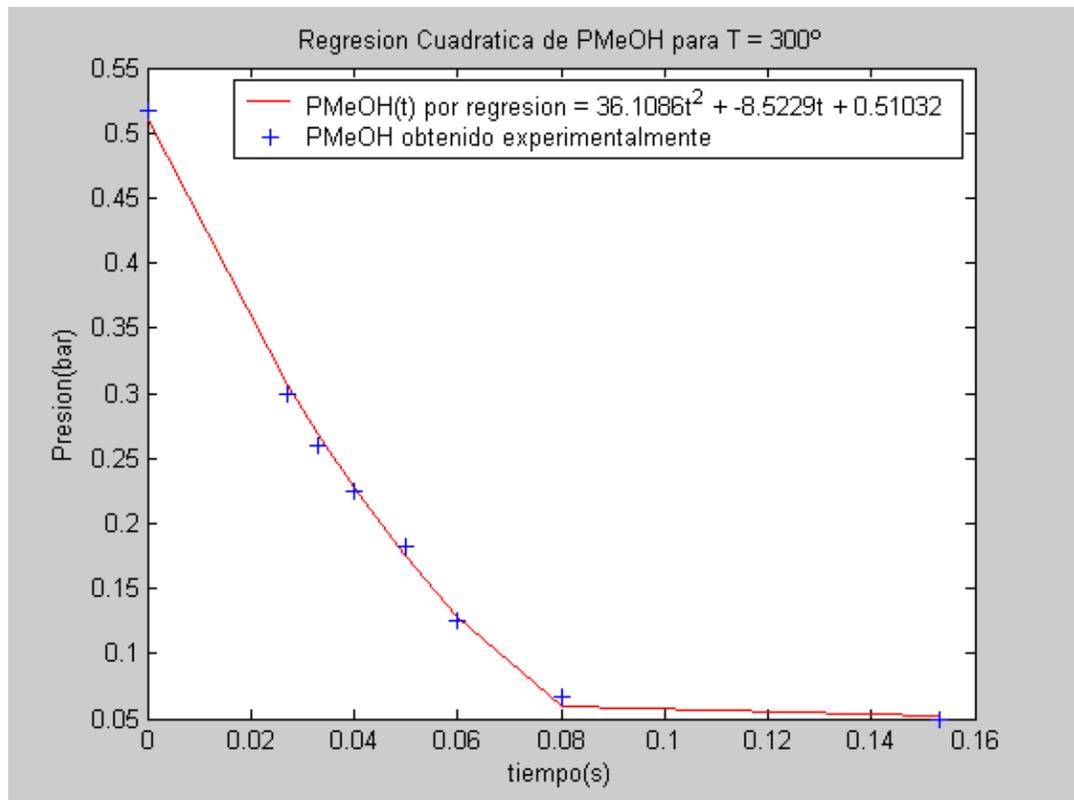


Gráfico N°14: Ajuste de curvas para valores del paper a 300°C, para el *SRM*

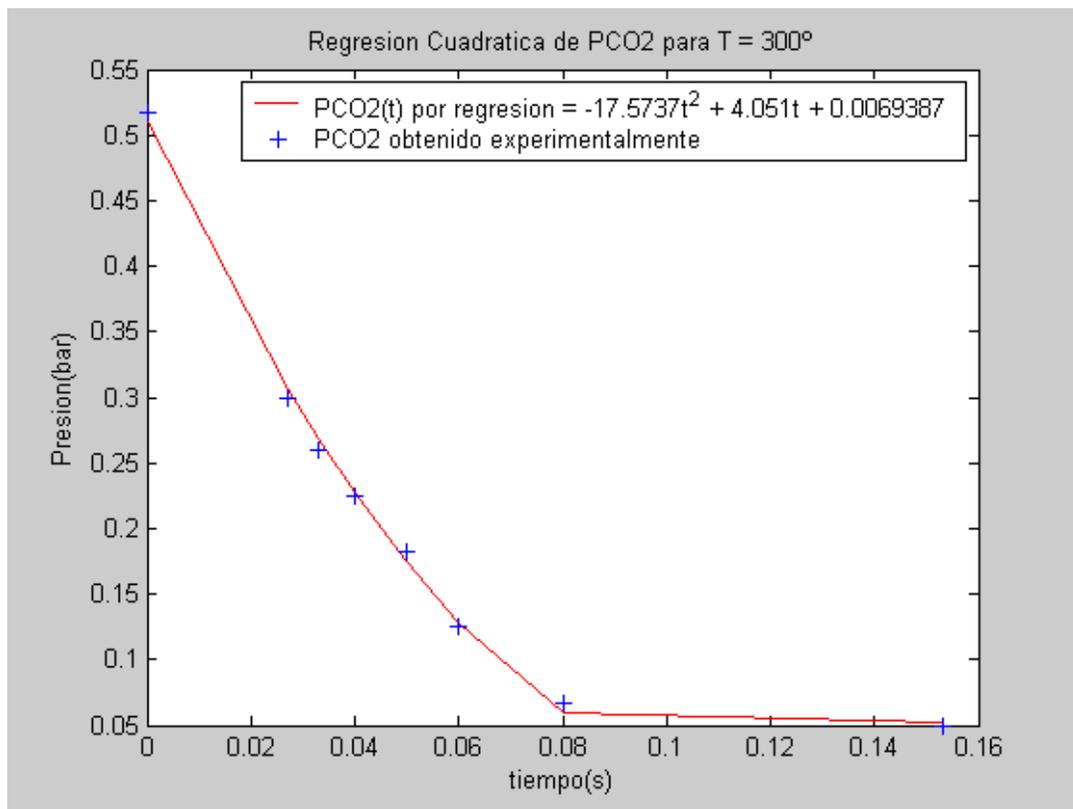


Gráfico N°15: Ajuste de curvas para valores del paper a 300°C, para el *rWGS*

Aplicando la validación se obtiene:

T°C	<i>n</i>	k_2 (bar ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)
230	0.49	1.39
250	0.43	2.79
270	0.44	4.60
300	0.42	11.42

Tabla N°3: Resumen de parámetros obtenidos por la validación del modelo.

Comparando estos valores con los reportados en la bibliografía, aplicando el mismo modelo, se tiene:

T°C	Valores reportados – paper [9]		Valores validados - modelo	
	SR	r-WGS	SR	r-WGS
	n	$k_2(\text{bar}^{-1} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$	n	$k_2(\text{bar}^{-1} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$
230	0.4	$7.00 \cdot 10^{-2}$	0.49	$1.39 \cdot 10^0$
250	0.4	$1.90 \cdot 10^{-1}$	0.43	$3.5 \cdot 10^0$
270	0.4	$5.70 \cdot 10^{-1}$	0.44	$4.6 \cdot 10^0$
300	0.4	$1.59 \cdot 10^0$	0.42	$1.14 \cdot 10^1$
E_a (KJ/mol)	108		108*	
$k_{\theta \text{ SRM}} (\text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$	$8.8 \cdot 10^8$		$8.8 \cdot 10^8$	
$k_{\theta \text{ r-WGS}} (\text{bar}^{-1} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$	$6.5 \cdot 10^9$		$1.59 \cdot 10^{10}$ *	

Tabla N°4: Resumen de parámetros en la bibliografía versus lo registrados por la validación del modelo.

* El valor del factor de frecuencia para la r-WGS equivale al promedio de las constantes validadas por el modelo, discriminando el dato a 250°C.

Teniendo en consideración ambas tablas se aprecian órdenes parciales para el agua, muy similares, sin embargo las constantes cinéticas obtenidas por la validación discrepan en un orden de magnitud a las reportadas en la bibliografía [11].

En segunda instancia se aplicaron las mismas rutinas a los datos experimentales para 200, 210 y 225°C, llamando a la función test_definitivo obteniéndose lo siguiente:

T°C	<i>n</i>	<i>k</i> ₂ (bar ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)
200	77.75	12.38
210	39.35	5.53
225	1.035	-0.92

Tabla N°5: Resumen de parámetros obtenidos para los datos experimentales para el modelo

Numéricamente se aprecia una gran dispersión de las constantes cinéticas experimentales obtenidas e incluso en el cambio de signo de una de ellas, como se aprecia en la muestra a 225°C. Esto se puede deber a las diferencias que se presentan en los ajustes al trabajo experimental, los que se ven reflejados cuando no se confirman las tendencias por un lado al incremento de los productos en el tiempo o al decremento de los reactivos en el tiempo, según corresponda (*Ver gráficos N° 16 -21*).

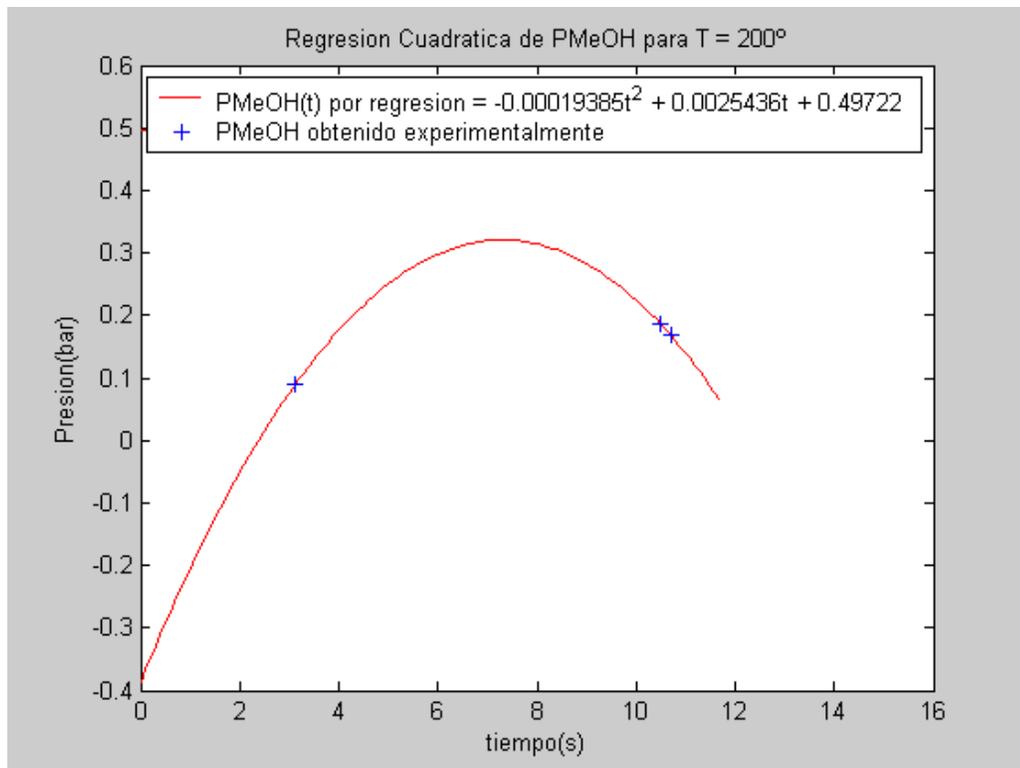


Gráfico N°16: Ajuste de curvas para datos experimentales a 200°C, para el SRM

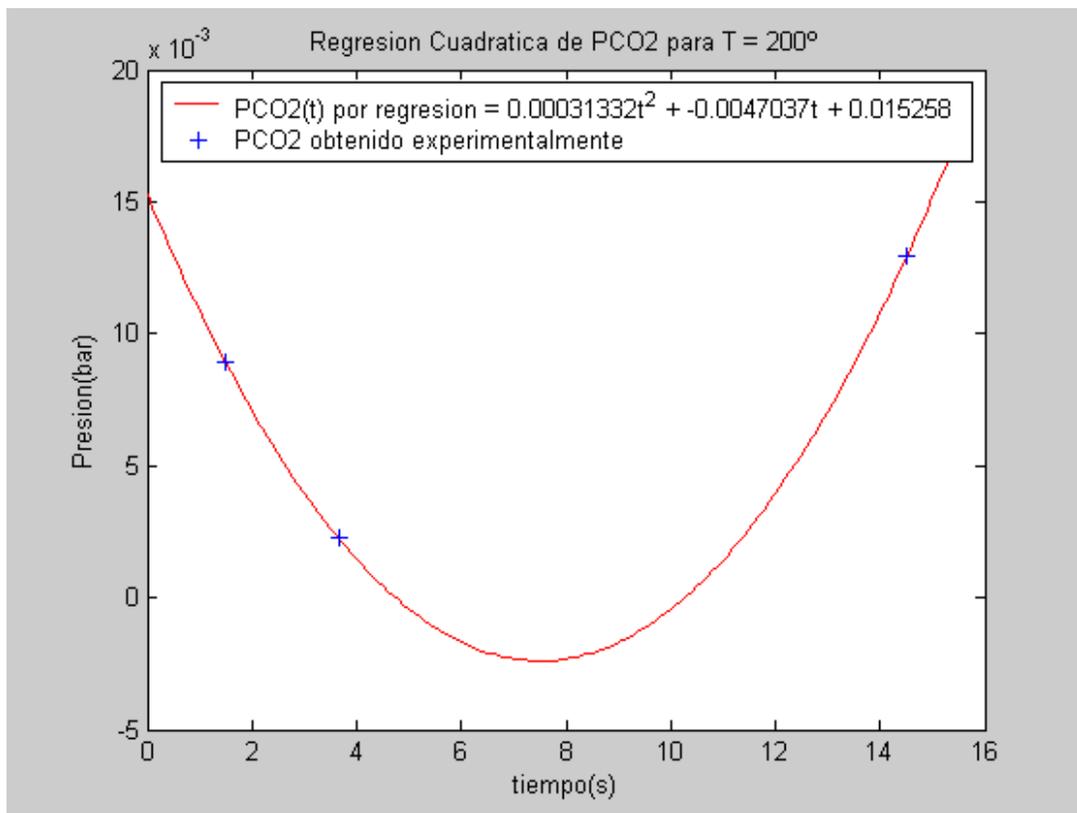


Gráfico N°17: Ajuste de curvas para datos experimentales a 200°C, para el *rWGS*

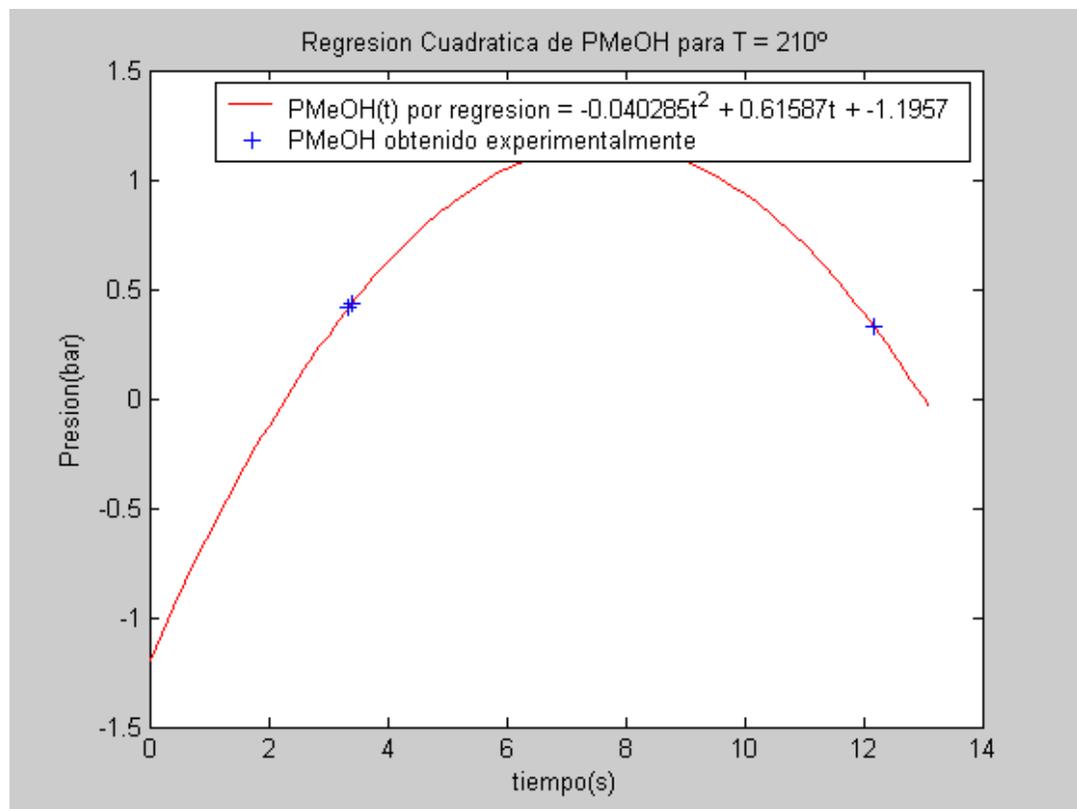


Gráfico N°18: Ajuste de curvas para datos experimentales a 210°C, para el *SRM*

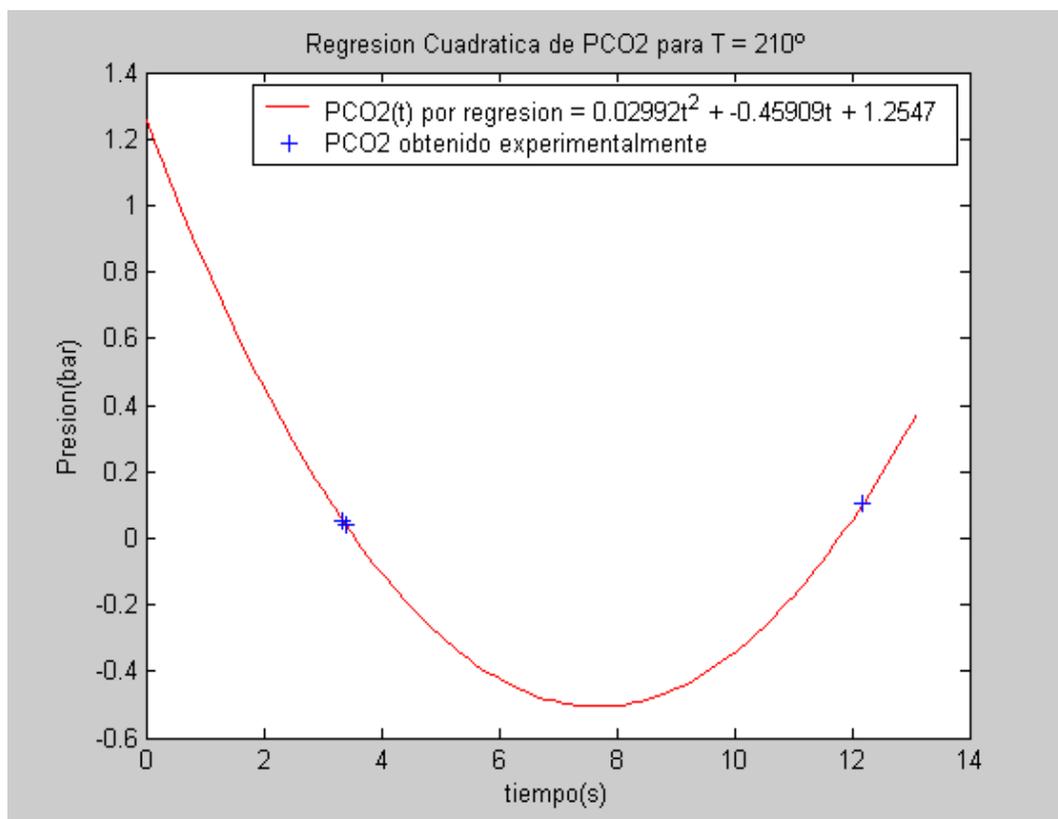


Gráfico N°19: Ajuste de curvas para datos experimentales a 210°C, para el *rWGS*

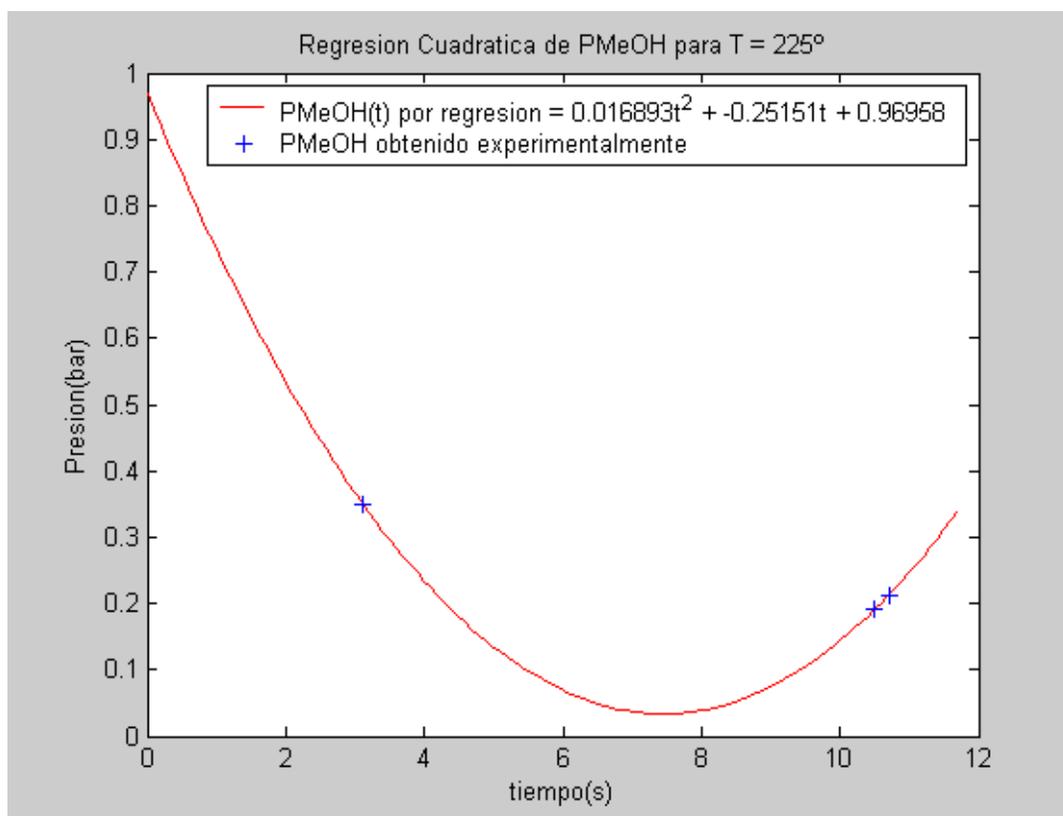


Gráfico N°20: Ajuste de curvas para datos experimentales a 225°C, para el *SRM*

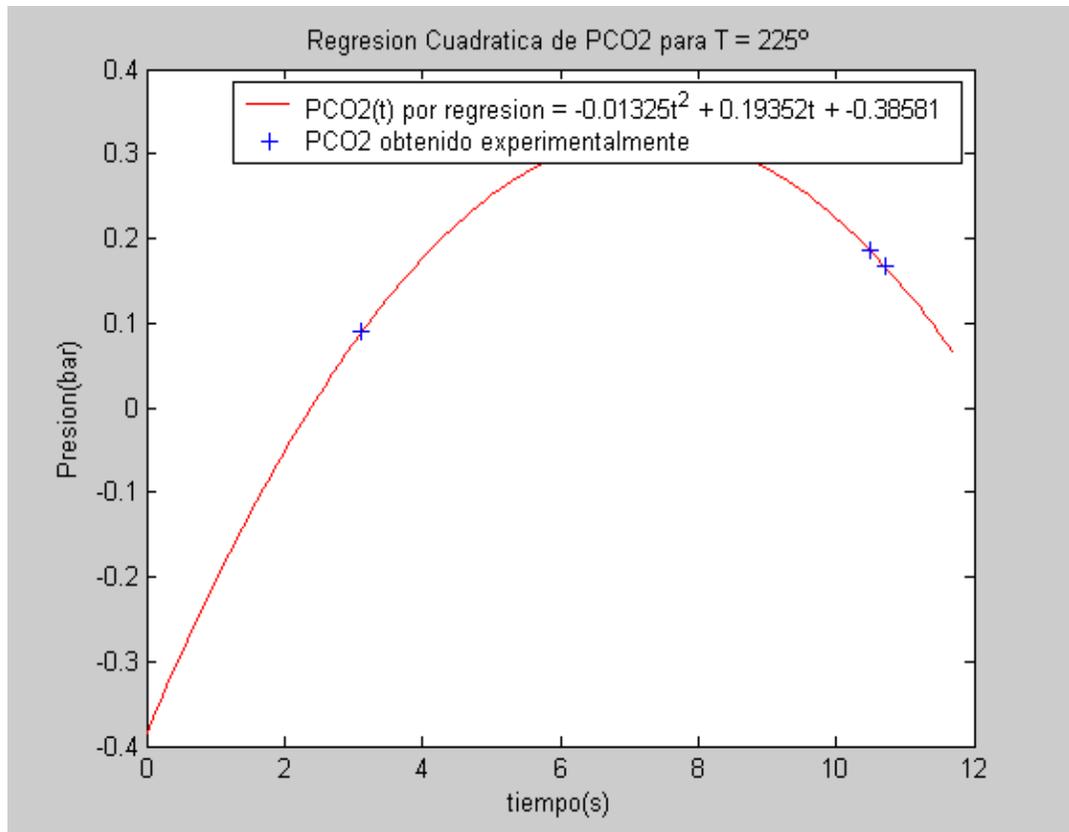


Gráfico N°21: Ajuste de curvas para datos experimentales a 225°C, para el *rWGS*

Finalmente se recopilaron los parámetros cinéticos reportados por la bibliografía y a través del trabajo experimental:

T°C	Valores reportados - paper					
	SR				r-WGS	
	<i>n</i>	<i>m</i>	k_{0SRM}	E_a (J/mol)	$k_{0\ r-WGS}$	k_2 (bar ⁻¹ s ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
230	0.4	0.6	$8.8 \cdot 10^8$	108	$6.5 \cdot 10^9$	$7.00 \cdot 10^{-2}$
250	0.4	0.6	$8.8 \cdot 10^8$	108	$6.5 \cdot 10^9$	$1.90 \cdot 10^{-1}$
270	0.4	0.6	$8.8 \cdot 10^8$	108	$6.5 \cdot 10^9$	$5.70 \cdot 10^{-1}$
300	0.4	0.6	$8.8 \cdot 10^8$	108	$6.5 \cdot 10^9$	$1.59 \cdot 10^0$

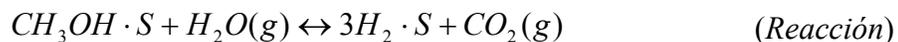
Tabla N°6: Resumen de parámetros cinéticos reportados en la bibliografía.

T°C	Valores registrados - experimentalmente						
	SR				r-WGS		
	<i>n</i>	<i>m</i>	$k_{0SRM} (s^{-1} g_{cat}^{-1})$	$E_a (KJ/mol)$	$k_{0 r-WGS} (bar^{-1} s^{-1} g_{cat}^{-1})$	$k_2 (bar^{-1} s^{-1} g_{cat}^{-1})$	$E_a (KJ/mol)^*$
200	77.75	0.42	$4.6 \cdot 10^{20}$	$2.11 \cdot 10^2$	$1.05 \cdot 10^{13}$	$12.38 \cdot 10^0$	$1.08 \cdot 10^2$
210	39.35	0.42	$4.6 \cdot 10^{20}$	$2.11 \cdot 10^2$	$2.65 \cdot 10^{12}$	$5.53 \cdot 10^0$	$1.08 \cdot 10^2$
225	1.035	0.42	$4.6 \cdot 10^{20}$	$2.11 \cdot 10^2$	$-1.95 \cdot 10^{11}$	$-9.2 \cdot 10^{-1}$	$1.08 \cdot 10^2$

Tabla N°7: Resumen de parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente.

* El valor para la energía de activación de la *rWGS*, es reportado en la bibliografía [11].

Teniendo en consideración los datos reportados tanto por la bibliografía como los registrados experimentalmente se observa una incongruencia en los valores que nos permite afirmar que el modelo aplicado no es válido, para el catalizador estudiado en las condiciones de reacción establecidas. Dado lo anterior se postula un modelo cinético diferente, donde uno de los sustratos podría estar adsorbido sobre la superficie del catalizador, mientras que el otro actuaría en fase gas, como ocurre en el reformado con vapor de metano en un catalizador soportado de titanio [22, 23, 24]. Por otro lado, la estructura de la circonia facilita la movilidad del oxígeno, en ambas fases, lo que nos permite suponer que en el reformado con vapor de metanol, podría estar ocurriendo una situación similar, favorecida por la estructura de la circonia [4]. En estas condiciones el mecanismo de reacción propuesto para el reformado con vapor de metanol sería similar al de Eley Rideal, el que consiste de las siguientes etapas:



Para ello se proyecta una serie de al menos 10 experimentos a temperatura constante, variando los flujos molares cuidando de no tener metanol en exceso. La mitad de estos experimentos deben realizarse a concentraciones de metanol constantes y el resto variables. Finalmente se debe llevar a cabo el método de velocidades iniciales y confirmar el control de la reacción química a través del análisis gráfico (*Ver anexo: Modelos cinéticos para reacciones catalíticas heterogéneas*).

CAPÍTULO 4: DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

El mecanismo cinético propuesto por *Purnama* y colaboradores fue el elegido, debido a la exposición de los ajustes experimentales satisfactorios realizados en base al *steam reforming of methanol* y a la *water gas shift reverse* (ambas reversibles), aún cuando las condiciones experimentales empleadas en este estudio hicieran casi la imposible la ocurrencia de esta última reacción.

En atención a las evidencias, se procedió a la validación del modelo propuesto por *Purnama* y colaboradores utilizando los datos de las gráficas exhibidas para el ajuste experimental aplicando las mismas ecuaciones. Sin embargo sólo se pudo verificar para el orden parcial del agua, ya que en el caso de la constante cinética de la *water gas shift reverse*, los valores obtenidos por la validación varían en un orden de magnitud a las reportadas en la bibliografía. Esto se puede deber en primera instancia, a errores en la implementación del programa y en segunda instancia a ajustes o modulaciones en los datos bibliográficos exhibidos.

Siendo consecuente con la metodología se aplicó el modelo, a los datos registrados en el laboratorio de Catálisis. Obteniéndose valores para el orden parcial del agua, n , discordantes a lo esperado en valor e incluso en signo, mientras que para la constante cinética se confirma la tendencia observada en la validación de los datos bibliográficos, de valores mayores en un orden de magnitud. Por otro lado, se observa en ambos casos una gran dispersión de los datos lo que hace dudar respecto de la reproducibilidad de los mismos, ya que el número de experimentos representativos es muy pequeño, tres valores por experiencia. Junto con esto, se tiene que aún cuando la *water gas shift reverse* puede ser aplicada a los datos experimentales registrados en el laboratorio de Catálisis, para el rango de temperatura que garantiza la ausencia de monóxido de carbono, las condiciones en que se realizó nuestro estudio nos permiten descartar de plano la

ocurrencia de esta reacción, ya que se mantuvo siempre el agua en exceso y con ello la reacción que estaría dando cuenta sería la directa, *WGS*.

A esto se agregan complicaciones que ofrece el trabajo experimental para el aislamiento completo de las variables, metanol y agua, de modo de estipular la competitividad de los reactivos o en caso contrario la inhibición que pudiera tener uno sobre el otro. Además de la determinación de fenómenos sinérgicos que pueden ocurrir entre el *steam reforming of methanol* y la descomposición de metanol, promovidas por el exceso de agua o metanol, según corresponda y el rango de temperatura en que ocurre la reacción (***Ver anexo aporte de las ecuaciones***).

Teniendo en cuenta los antecedentes, se concluye que para un catalizador Cu/ZrO₂ y bajo las condiciones experimentales llevadas a cabo en el Laboratorio de Catálisis, el modelo reportado en la bibliografía no entregó un ajuste satisfactorio de los datos.

En disposición a eliminar los puntos que impiden confirmar la robustez del modelo, se propone lo siguiente:

1. Realizar un número mayor de muestras de presión parcial versus tiempo a temperatura constante, que nos permitan aplicar el método integral y ajustar los datos experimentales, con un bajo error asociado.
2. Realizar mediciones de presión parcial en el tiempo para distintos flujos molares, aislando los reactivos, metanol y agua, y fijando el resto de las variables (*Ceteris Paribus*); para establecer de manera empírica la competitividad o inhibición de los reactivos, sobre el catalizador.
3. Medir la presión parcial de los productos en el tiempo a temperatura constante para distintas fracciones molares, manteniendo la concentración del agua constante y cuidando de no tener metanol en exceso.

4. Por último, teniendo la referencia de aplicaciones de modelos de adsorción de *Langmuir Hinshelwood* (L-H) en catalizadores de cobre soportados en zinc-alúmina, además de los registros de aumento de movilidad que presenta el oxígeno en ambas fases para catalizadores soportados en óxidos de zirconia y cerio. Se propone la aplicación de modelos de adsorción de Eley Rideal al *steam reforming of methanol*, a temperaturas inferiores a los 300°C donde se confirma la ausencia de monóxido de carbono ó en su defecto al set de reacciones involucradas: *steam reforming of methanol*, descomposición de metanol y *water gas shift*, para temperaturas superiores a los 300°C. Imponiendo el control de la velocidad de reacción en el método de velocidades iniciales. Posteriormente si se confirma este método, se debe modelar la ley de velocidad general para el control de la reacción química:

$$R = \frac{k \cdot K_A}{1 + K_A \cdot P_A + P_R \cdot K_R} \cdot \left[P_A \cdot P_B - \frac{1}{K} \cdot P_R \cdot P_P \right]$$

donde los parámetros a determinar son K_A , K y K_R , respectivamente.

CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFÍA

1. www.: Alternativas a los combustibles fósiles
2. Botas, J. A.; Calles, J. A.; Dufour, J.; San Miguel, G.; (2003), “La economía del hidrógeno-una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. Producción y almacenamiento de hidrógeno”, Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles.
3. Valdés, F.; (2006), “Estudio de Catalizadores de Cobre Soportado en Circonia para la Oxidación de Monóxido de Carbono”. Tesis para optar el título de ingeniero químico, Universidad Tecnológica Metropolitana.
4. Mastalir, A.; Frank, B.; Soerijanto, H.; Dshpande, A.; Niederberger, M.; Schomäcker, R.; Schlögl, R.; Ressler, T. (2005) “Steam reforming of methanol over Cu/ZrO₂/CeO₂ catalysts: a kinetic study”, *Journal of Catalysis*, **230**: 464-475.
5. Purnama, H.; Girgsdies, F.; Ressler, T.; Schattka, J. H.; Caruso, R. A.; Schomäcker, R.; Schlögl, R. (2004) “Activity and selectivity of a nanostructured CuO/ ZrO₂ catalyst in the steam reforming of methanol”, *Catalysis Letters*, **Vol. 94**: 1-2.
6. www.abengoabioenergy.com: Pág. Noticias Abengoa Bioenergy, Octubre/2003.
7. Santacesaria, E.; Carrá, S.; (1983) “Reaction Kinetics of Methanol Steam Reforming over Cr- Zn Catalyst for PEMFC”, *Applied Catalysis*, **5**: 345-348.
8. Amphlett, J. C.; Creber, K. A.; Davis, J. M.; Mann, R. F.; Peppley, B. A.; Stokes, D. M. (1994) “Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol for Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**:131-137.
9. Peppley, B. A.; Amphlett, J. C.; Kearns, L. M.; Mann, R. F. (1999), “Methanol – steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network”, **179**: 21-29.
10. Breen, J. P.; Ross, R. H. (1999), “Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts”, *Catalysis Today*, **51**: 521-533.
11. Purnama, H. (2003) “Catalytic study of copper based catalysts for steam reforming of methanol”, Memoria de Doctorado en Ingeniería, Universidad Tecnológica de Berlín.
12. Peppley, B. A.; Amphlett, J. C.; Kearns, L. M.; Mann, R. F. (1999), “Methanol-steam reforming on CuO/ ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model”, *Applied Catalysis*, **179**: 31-49.
13. Takahashi, K.; Takezawa, N.; Kobayashi, H. (1982), “The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst”, *Applied Catalysis 2*, 363–366.

14. Takezawa, N.; Iwasa, N. (1997), "Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals", *Catalysis Today*, **36** (1): 45-56.
15. Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N.; Cairns, E.; (1994), "CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys", *Journal of Physical Chemistry*, **98** (2): 617-625.
16. Schmidt, V. M.; Brocherhoff, P.; Hohlein, B.; Menzer, R.; Stimming, U. (1994), "Utilization of methanol for polymer electrolyte fuel cells in mobile systems", *Journal of Power Sources*, **49** (1-3): 299-313.
17. Jiménez, J. (2006), "Estudio sobre catalizadores soportados de cobre para la producción de hidrógeno", Tesis para optar al título de Químico Industrial, Universidad Tecnológica Metropolitana.
18. http://es.wikipedia.org/wiki/Metal_de_transición: Página Enciclopedia Libre Universal en Español, 28/Abril/2004.
19. Peppley, B. A.; Amphlett, J. C.; Kearns, L. M.; Mann, R. F. (1999), "Methanol-steam reforming on CuO/ ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network", *Applied Catalysis*, **179**: 21-29.
20. Levenspiel, O.; (1974), "Ingeniería de las reacciones químicas", John Wiley & Sons, New York, 85-143, 393-534.
21. García Jalón, J.; (2004), "Aprenda Matlab 6.5 como si estuviera en primero", Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid.
22. Gheno, S. M., Damyanova, S., Riguetto, B. A., Marques, C. M. P., Leite, C. A. P. y Bueno, J. M. C. (2003), "CO₂ reforming of CH₄ over Ru/zeolite catalysts modified with Ti". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **198**: 263–275.
23. Sun, H., Huang, J., Wang, H. y Zhang, J. (2007), "CO₂ Reforming of CH₄ over Xerogel Ni-Ti and Ni-Ti-Al Catalysts" *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**: 4444-4450.
24. Nagaoka, K., Takanabe, K. y Aika, K-i. (2002), "Influence of the phase composition of titania on catalytic behavior of Co/TiO₂ for the dry reforming of methane" *Chem. Commun.*, 1006–1007.

CAPÍTULO 6: APOYOS INSTITUCIONALES

Proyecto FONDECYT 1061236: "Estudio de un sistema catalítico para la producción de hidrógeno a partir de alcoholes primarios".

ANEXOS

Anexo 1: Preparación del Catalizador

Para preparar 6 gramos de catalizador 6% Cu/ZrO₂ se requiere por un lado una carga de metal:

- 6g de catalizador con 6%Cu, equivalen a:

$$6 \text{ g} \cdot 0.06 \text{ Cu} = 0.36 \text{ g Cu}$$

- Para determinar los gramos de sal de cobre (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) se satisface la siguiente relación:

$$\frac{Xg_{Sal}}{0.36g_{Cu}} = \frac{PM_{Sal}}{PM_{Cu}}$$

- Teniendo en consideración los siguientes valores:

$$PM_{(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)} = 241.54 \text{ [g/mol]}$$

$$PM_{(Cu)} = 63.54 \text{ [gr/mol]}$$

- Los gramos de sal requeridos son:

$$Xg_{Sal} = 1.3685 \text{ g}$$

Y una cantidad de soporte, superior a lo teórico dado que se pierde parte de la masa durante la calcinación del catalizador:

- Para 1 mol de Zr(OH)₄ la pérdida de masa equivale a la transformación de este hidróxido en un óxido de la misma especie:

$$159.22 \text{ [g/mol]} - 123.22 \text{ [g/mol]} = 36 \text{ [g/mol]}$$

$$PM_{(Zr(OH)_4)} - PM_{(ZrO_2)} = \text{Pérdida de Masa}$$

- Con esto el porcentaje de pérdida es:

$$\frac{36(g/mol)}{Y\%} = \frac{159.22(g/mol)}{100\%}$$

$$Y = 22.61\%$$

- Finalmente para garantizar los 6 g de soporte (ZrO₂), se necesitan “Z” g de Zr(OH)₄:

$$Z \cdot (1 - 0.2261) = 6 \text{ g}$$

$$Z = 7.7529 \text{ g}_{\text{Zr(OH)}_4}$$

Anexo 2: Cálculo Conversiones

Para el cálculo de las conversiones se extraen muestras de 300 μL en el punto 2 (*Ver figura 2*) y se inyectan al cromatógrafo. Posteriormente se recuperan en la interfaz del cromatógrafo valores en μL de CO, CO₂ e H₂ con los cuales calculamos:

- **Flujos molares reales**

El volumen obtenido por cromatografía de gases se divide por el volumen total de muestra, lo que nos da una proporción relativa a la concentración de las especies no condensables. Por ejemplo, para una fracción molar 1:1 y 225°C se obtienen:

$$\text{CO} = 0 \text{ μL} \quad \rightarrow \% \text{ CO} = (0/300) = 0$$

$$\text{CO}_2 = 8.37 \text{ μL} \quad \rightarrow \% \text{ CO}_2 = (8.37/300) = 2.79\%$$

$$\text{H}_2 = 19.96 \text{ μL} \quad \rightarrow \% \text{ H}_2 = (19.96/300) = 6.65\%$$

Estas proporciones se pondera por el flujo total de gases no condensables que salen del reactor: He, CO₂, CO e H₂ y por la presión (atm) a que esta sujeto el reactor. El resultado se divide por la temperatura (°K) y la constante universal de gases ideales:

Flujo total de gases de salida = 95.2 (ml/min)

R = 0.08205 (L atm /gmol °K)

P = 1 (atm) 0,000162849

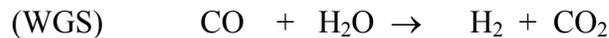
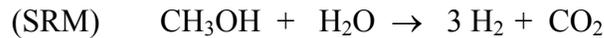
T = 225°C = 498 °K

$$F_{Real}H_2 = \frac{\%H_2 \cdot 95.2 [ml / min] \cdot 1[atm]}{498[^\circ K] \cdot 0.08205 [L atm /gmol ^\circ K]} = \frac{0.1628[ml / min]}{[L / gmol]}$$

$$F_{Real}H_2 = 0.1628 \cdot 10^{-3} [mol / min]$$

- **Flujos molares teóricos**

Para este cálculo se tendrán en consideración las siguientes ecuaciones:



Sin embargo, aunque hay un set de tres ecuaciones participando, a priori no sabemos como aportan a la producción total de compuestos. Si hacemos referencia a las entalpías de reacción y teniendo como reactivo límite el metanol, la ecuación predominante es el SRM y le seguirían MD y la WGS. No obstante, estas dos últimas se ven influenciadas en ciertos rangos de temperatura y el aporte de cada una ellas no necesariamente se darán en la misma proporción estequiométrica.

En caso contrario si el reactivo límite es el agua, las ecuaciones predominantes serán la MD y la WGS, por sobre el SRM, debido a que rápidamente se consume el agua el

disponible. Por ende el análisis debe realizarse sobre la base de ciertos criterios:

- Garantizar el exceso de uno de los reactivos, esto es agua o metanol y determinar la conversión del otro reactivo, reactivo límite.
- Determinar los flujos molares reales de producto.
- Analizar en que proporción aparecen los compuestos y estimar el aporte de cada ecuación.

En este último caso debemos tener en consideración que la MD utiliza metanol (CH_3OH) como reactivo y genera monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), mientras que la WGS consume monóxido de carbono (CO) y agua (H_2O), produciendo dióxido de carbono (CO_2) e hidrógeno (H_2). De forma tal que si aparece monóxido de carbono (CO), en los moles reales se debe a un mayor aporte de la DM por sobre la WGS y la complicación radicaría en valorar y/o determinar las ponderaciones de ambas ecuaciones (*Ver anexo Aporte ecuaciones*).

En caso contrario, es decir, en ausencia de monóxido de carbono (CO), el problema se reduciría a determinar si se debe a la ocurrencia exclusiva del SRM o bien al aporte en igual proporción de la MD y la WGS. Cualquiera de estas opciones se ratifica a partir de los moles de dióxido de carbono (CO_2) e hidrógeno (H_2), generados (*Ver producción de dióxido de carbono*). Este análisis puede simplificarse, discriminando rangos de temperatura en los que no se genera monóxido de carbono.

En particular para temperaturas entre 150 y 300°C se verifica una proporción de H₂ sobre CO₂ de 3:1 y la ausencia de CO, en los productos. A partir de esto se tiene:

$$\text{Flujo molar } CH_3OH = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/min)}$$

$$F_{\text{Real}} H_2 = 0.1674 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/min)}$$

$$\text{Flujo molar teórico de } H_2 \text{ a conversión completa de } CH_3OH \text{ } H_2 = 3 \cdot 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/min)}$$

- *Cálculo de la conversión*

Finalmente ponderamos por 100 el Flujo molar real y lo dividimos por el Flujo molar teórico.

$$X \% = \frac{100 \cdot 0.1674 \cdot 10^{-3} \text{ [mol/min]}}{3 \cdot 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/min]}} = 39.3\%$$

Anexo 3: Simplificación Ecuación de Diseño

Para conversiones inferiores al 10% la curva del Inverso de la velocidad de reacción vs conversión, se aprecia que los tiempos de residencia (ζ) tanto para un CSTR (reactor continuo y perfectamente agitado), como para un PFR (reactor flujo pistón) se parecen mucho y por ende sus ecuaciones de diseño también [20] (*Ver fig. Inverso de la velocidad de reacción vs conversión*). Esto nos permite simplificar la integral de la ecuación de diseño del reactor de lecho fijo, sin incurrir en un error gran magnitud.

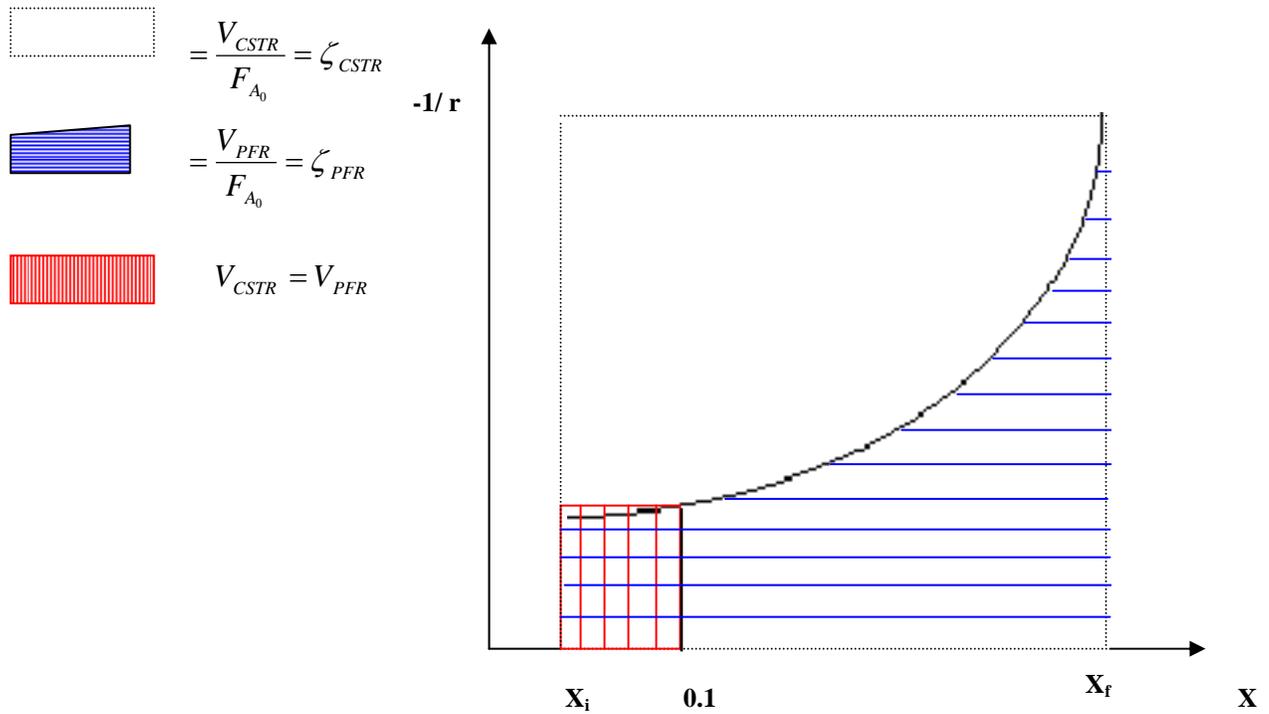


Fig. N°6: Inverso de la velocidad de reacción vs conversión

$$\frac{V_{PFR}}{F_{A_0}} = \int \frac{dx}{-r}$$

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{A_0}} = \frac{X_S - X_i}{-r_A|_{X_S}}$$

$$\int \frac{dx}{-r} = \frac{X_S - X_i}{-r|_{X_S}}$$

Anexo 4: Reactivo Límite

En una reacción química, el reactivo límite es aquel que se encuentra en menor cantidad estequiométrica, es decir, se encuentra en proporción inferior respecto a los demás

reactivos. Este reactivo es el primero que se consume y limita la formación de más productos. Los otros reactivos que participan en la reacción y que no son limitantes se llaman reactivos en exceso, porque al consumirse completamente el reactivo limite, sobra una cantidad (un exceso) de ellos.

Anexo 5: Cálculo de Concentraciones

El cálculo de las concentraciones se determinará en función de la fracción molar que se establece entre los dos reactivos, metanol (MeOH) y agua (H₂O), y el flujo total de gases que ingresa al reactor.

Se define la fracción molar X, como los moles de agua divididos por los moles de metanol. Dado lo anterior, si disponemos de los flujos molares de ambas especies la fracción molar será:

$$X = \frac{F_{H_2O} [mol / min]}{F_{MeOH} [mol / min]} \quad (5.1)$$

Sin embargo dado que tenemos los flujos volumétricos en estado líquido, podemos recuperar los flujos molares respectivos:

$$X = \frac{Q_{H_2O} [cc / min] \cdot \frac{\rho_{H_2O} [gr / cc]}{P_{H_2O} [gr / mol]}}{Q_{MeOH} [cc / min] \cdot \frac{\rho_{MeOH} [gr / cc]}{P_{MeOH} [gr / mol]}} \quad (5.2)$$

Se define el coeficiente K como la fracción de los flujos volumétricos de agua y metanol:

$$K = \frac{Q_{H_2O} [cc / min]}{Q_{MeOH} [cc / min]} = X \cdot \frac{\frac{\rho_{MeOH} [gr / cc]}{P_{MeOH} [gr / mol]}}{\frac{\rho_{H_2O} [gr / cc]}{P_{H_2O} [gr / mol]}} \quad (5.3)$$

El flujo volumétrico de agua en términos del coeficiente K:

$$Q_{H_2O}^l = K \cdot Q_{MeOH}^l \quad (5.4)$$

El flujo total de solución, como la suma de los flujos volumétricos de metanol y agua:

$$Q_{Total}^l = Q_{H_2O}^l + Q_{MeOH}^l \quad (5.5)$$

El flujo volumétrico total de solución en términos del coeficiente K:

$$Q_{Total}^l = (K + 1) \cdot Q_{MeOH}^l \quad (5.6)$$

Los flujos molares de reactivos:

$$F_{MeOH} = \frac{Q_{MeOH}^l \cdot \rho_{MeOH}}{P_{MeOH}} \quad (5.7)$$

$$F_{H_2O} = \frac{Q_{H_2O}^l \cdot \rho_{H_2O}}{P_{H_2O}} \quad (5.8)$$

Dado que el flujo total es evaporado a 180°C y desplazado por un gas inerte, helio (He) o nitrógeno (N) según corresponda. Para determinar la concentración de los reactivos es necesario determinar el flujo total de gas a la entrada del reactor. Como la presión al interior del reactor es baja, 1 atm, podemos aplicar condiciones de gas ideal a los flujos volumétricos:

$$Q_{MeOH}^g = \frac{F_{MeOH} \cdot R \cdot T_{evap}}{P} \quad (5.9)$$

$$Q_{H_2O}^g = \frac{F_{H_2O} \cdot R \cdot T_{evap}}{P} \quad (5.10)$$

$$Q_{Total}^g = Q_{H_2O}^g + Q_{MeOH}^g + Q_{carrier} \quad (5.11)$$

Donde:

R : constante universal gases ideales

T_{evap} : temperatura del evaporador

P : presión del sistema

$Q_{carrier}$: gas transportador helio ó nitrógeno

Por último para calcular las concentraciones de los reactivos se requiere la fracción entre los flujos volumétricos de reactivos en fase gas sobre el flujo total de gas:

$$Conc_{MeOH} = \frac{Q_{MeOH}^g}{Q_{Total}^g} \quad (5.12)$$

$$Conc_{H_2O} = \frac{Q_{H_2O}^g}{Q_{Total}^g} \quad (5.13)$$

Ejemplo de cálculo:

Para una mezcla de metanol agua a razón de 1.8 (ml/hr), una razón molar de agua metanol de 1.2 y carrier de nitrógeno a razón de 62 (cc/min), se tiene lo siguiente:

Datos:

$$K = X \cdot \frac{\frac{\rho_{MeOH}}{P_{MeOH}}}{\frac{\rho_{H_2O}}{P_{H_2O}}}$$

$$\rho_{MeOH} = 0.79 \text{ (g/cc)}$$

$$\rho_{H_2O} = 1 \text{ (g/cc)}$$

$$P_{MeOH} = 32.04 \text{ (g/mol)}$$

$$P_{H_2O} = 18 \text{ (g/mol)}$$

$$K = 1.2 \cdot \frac{\frac{0.79 \text{ (g/cc)}}{32.04 \text{ (g/mol)}}}{\frac{1 \text{ (g/cc)}}{18 \text{ (g/mol)}}} = 0.53258$$

$$Q_{Total}^l = (K + 1) \cdot Q_{MeOH}^l$$

$$Q_{MeOH}^l = \frac{Q_{Total}^l}{(K + 1)}$$

$$Q_{MeOH}^l = \frac{1.8[ml/hr]}{(1 + 0.53258)} = 1.174[ml/hr]$$

$$Q_{H_2O}^l = K \cdot Q_{MeOH}^l$$

$$Q_{H_2O}^l = 0.53258 \cdot 1.174[ml/hr] = 0.625[ml/hr]$$

$$F_{MeOH} = \frac{Q_{MeOH}^l \cdot \rho_{MeOH}}{P_{MeOH}}$$

$$F_{MeOH} = \frac{1.174[ml/hr] \cdot 0.79[g/cc]}{60 \cdot 32.04[g/mol]} = 4.824 \cdot 10^{-4}[mol/min]$$

$$F_{H_2O} = \frac{Q_{H_2O}^l \cdot \rho_{H_2O}}{P_{H_2O}}$$

$$F_{H_2O} = \frac{0.625[ml/hr] \cdot 1[g/cc]}{60 \cdot 18[g/mol]} = 5.787 \cdot 10^{-4}[mol/hr]$$

Datos:

$$R = 0.08205 (L \cdot atm/mol \cdot ^\circ K)$$

$$T_{evap} = 473 (^\circ K)$$

$$P = 1 (atm)$$

$$Q_{MeOH}^g = \frac{F_{MeOH} \cdot R \cdot T_{evap}}{P}$$

$$Q_{MeOH}^g = \frac{1000 \cdot 4.824 \cdot 10^{-4}[mol/min] \cdot 0.08205[L \cdot atm/mol \cdot ^\circ K] \cdot 473[^\circ K]}{1[atm]} = 18.72[ml/min]$$

$$Q_{H_2O}^g = \frac{F_{H_2O} \cdot R \cdot T_{evap}}{P}$$

$$Q_{H_2O}^g = \frac{1000 \cdot 5.787 \cdot 10^{-4}[mol/min] \cdot 0.08205[L \cdot atm/mol \cdot ^\circ K] \cdot 473[^\circ K]}{1[atm]} = 22.46[ml/min]$$

$$Q_{Total}^g = Q_{H_2O}^g + Q_{MeOH}^g + Q_{carrier}$$

$$Q_{Total}^g = 22.46 + 18.72 + 62 [ml / min] = 103.18 [ml / min]$$

$$Conc_{\cdot MeOH} = \frac{Q_{MeOH}^g}{Q_{Total}^g}$$

$$Conc_{\cdot MeOH} = \frac{22.46 [ml / min]}{103.18 [ml / min]} = 21.77\%$$

$$Conc_{\cdot H_2O} = \frac{Q_{H_2O}^g}{Q_{Total}^g}$$

$$Conc_{\cdot H_2O} = \frac{18.72 [ml / min]}{103.18 [ml / min]} = 18.14\%$$

Anexo 6: Problemas Difusionales

Para garantizar que la etapa controlante es la reacción química por sobre la difusión tanto en la superficie como en el seno del gas (catálisis heterogénea sólido – gas), se requieren condiciones de flujo pistón, estos es:

- Régimen turbulento (coeficiente de Reynolds superior a 3500)

$$Re > 3500 \quad (6.1)$$

- Largo del reactor superior en 100 veces al diámetro del mismo

$$L / D > 100 \quad (6.2)$$

A través estas condiciones, podemos asegurar que la presencia de flujo laminar es despreciable a lo largo del reactor y no interferirá con las hipótesis del trabajo experimental (Ver fig. Perfil de velocidad al interior de un reactor PFR)

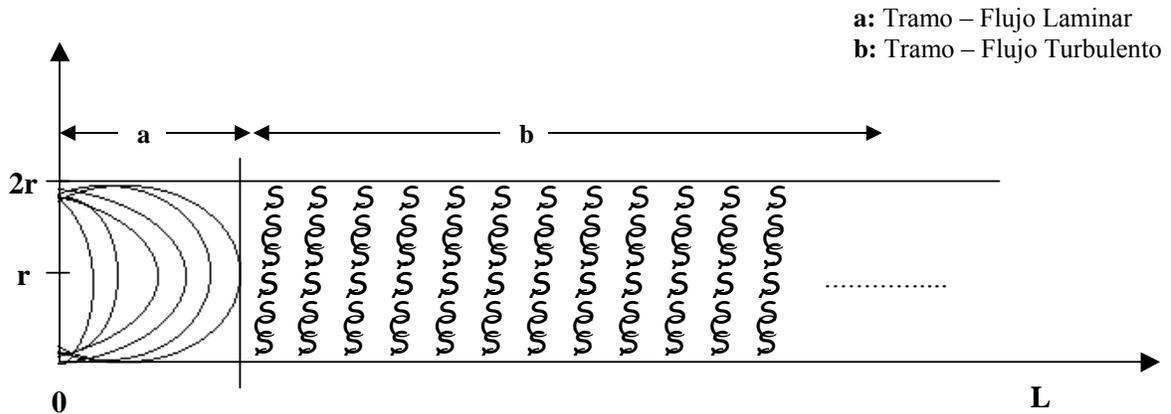


Fig. N°7: Perfil de velocidad al interior de un reactor PFR

Esto es válido cuando el reactor no está relleno [20], sin embargo cuando esto cambia se deben tener en consideración las dimensiones del catalizador (Ver fig. *Tamaños de partículas en el reactor*) con objeto de no obstaculizar el flujo y por ende no contradecir la hipótesis de régimen turbulento, como se detalla a continuación:

- Si las partículas de catalizador se disponen radialmente en el reactor, se ha estimado empíricamente que el diámetro del reactor debe superar al menos en 10 veces el diámetro de partícula.

$$D_{\text{reactor}} / D_{\text{partícula}} > 10 \quad (6.3)$$

- Mientras que si se disponen a lo largo del reactor, se establece un diámetro de partícula superior en al menos en 50 veces la altura del lecho del catalizador.

$$h_{\text{lecho}} / D_{\text{partícula}} > 50$$

(6.4)

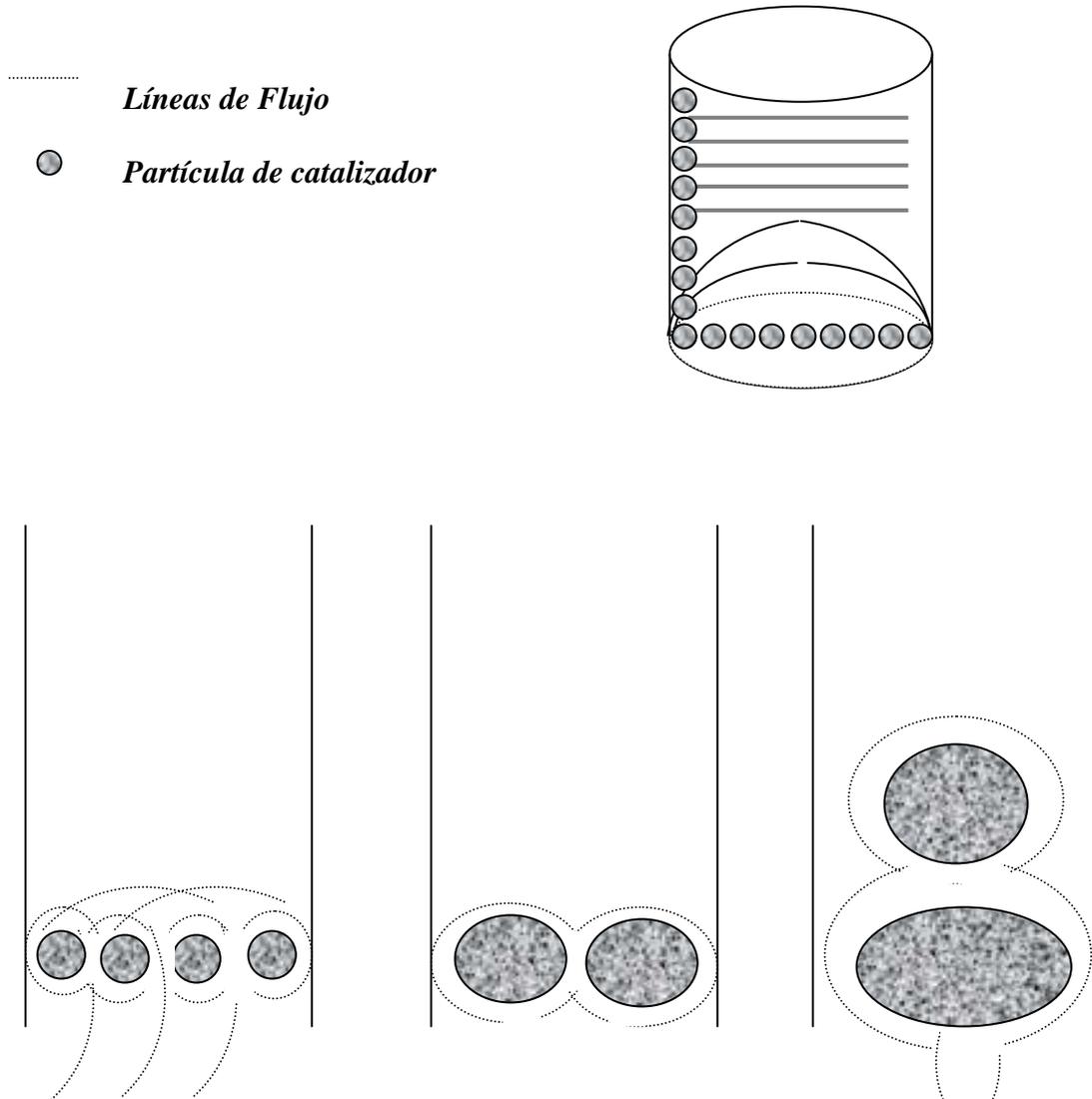


Fig. N°8: Tamaños de partículas en el reactor

Ejemplo de cálculo:

Debemos verificar una altura del lecho superior en 50 veces el diámetro de partícula de catalizador.

$$h_{\text{lecho}} / D_{\text{partícula}} > 50$$

Para ello se midió la altura alcanzada por el catalizador diluido en 1g de sílica, en un volumen fijo y se calculó la proporción para la altura del lecho del reactor, para los tres tamaños de partícula: 850 μm (entre 1 y 0.85mm), 500 μm (entre 0.85 y 0.5mm) y pulverizado (menores a 0.45mm).

Tamaño partícula	$h_{\text{vol.fijo}} (mm)$	$D_{\text{vol.fijo}}(mm)$	$h_{\text{lecho}}(mm)$	$D_{\text{reactor}}(mm)$
850 μm	2.65	11	19.3	8
500 μm	2.71	11	19.7	8
Pulverizado	2.69	11	19.6	8

Tabla N°8: Resumen de alturas y diámetros, para un volumen de referencia y para el reactor.

A partir de estos datos se obtienen las siguientes fracciones, para el menor diámetro del tamiz de cada rango:

Tamaño partícula	$h_{\text{lecho}} (mm)$	$D_{\text{partícula}} (mm)$	$h_{\text{lecho}} / D_{\text{partícula}}$
850 μm	19.3	0.85	22.7
500 μm	19.7	0.5	39.4
Pulverizado	19.6	0.30	65.3

Tabla N°9: Proporción entre la altura del lecho del catalizador diluido y el tamaño de partícula.

El diámetro del reactor debe superar en 10 veces el diámetro de partícula de catalizador.

$$D_{\text{reactor}} / D_{\text{partícula}} > 10$$

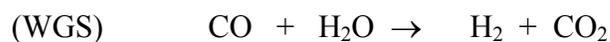
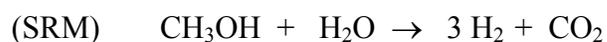
Tamaño partícula	$D_{\text{reactor}}(mm)$	$D_{\text{partícula}}(mm)$	$D_{\text{reactor}} / D_{\text{partícula}}$
850 μm	8	0.85	9.4
500 μm	8	0.5	16
Pulverizado	8	0.30	26.7

Tabla N°10: Proporción entre el diámetro del reactor y el diámetro de partícula.

En orden a los valores antes registrados se determinó que para tamaños de partícula entre 500 y pulverizado se satisfacen las condiciones que permiten garantizar régimen turbulento y la ausencia de fenómenos difusionales.

Anexo 7: Aporte Ecuaciones

Para determinar el aporte en el sistema para la producción de hidrógeno, así como de los subproductos deseados e indeseados debemos tener presentes las siguientes ecuaciones:



Dado que los reactivos son metanol (CH_3OH) y agua (H_2O), analizaremos las velocidades de reacción relativas al exceso de uno de los reactivos:

- *Agua en exceso*

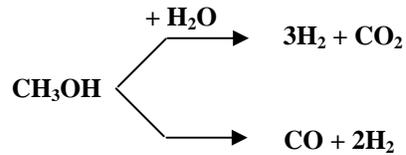


Fig. N°9 : Esquema de reacción en presencia de agua y metanol

Si asumimos $k_1 = k_2$ y suponiendo que los órdenes parciales del metanol son iguales, se tiene:

$$r_1 = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (7.1)$$

$$r_2 = k_2 \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (7.2)$$

Luego cuando el agua está en exceso se tiene que $r_1 > r_2$ y por ende la velocidad de reacción predominante sería el reformado de vapor de metanol (SRM), por sobre la descomposición de metanol (MD).

- *Metanol en exceso*

Nuevamente si asumimos $k_1 = k_2$, suponiendo que los órdenes parciales del metanol son iguales y concentraciones de agua muy bajas se obtiene $r_2 > r_1$ y por ende que la velocidad de reacción predominante sería la descomposición de metanol (MD), por sobre el reformado de vapor de metanol (SRM).

Por último se descarta en primera instancia, la participación de la water gas shift reverse (rWGS), dado que por condición del trabajo experimental el agua esta siempre en exceso y por ende la ecuación tendría su equilibrio desplazado en sentido opuesto.

Sin embargo, aunque queda un set de tres ecuaciones participando, a priori no sabemos como aportan a la producción total de compuestos. De ahí que el análisis debe realizarse no sólo sobre la base de reactivos en exceso sino también sobre rangos de temperatura bien definidos, que permitan establecer la ocurrencia exclusiva de SRM o bien de la participación en conjunto de las ecuaciones. Esto se puede conseguir a partir de la producción de monóxido de carbono (CO).

Anexo 8: Producción de Dióxido de Carbono

La aparición de monóxido de carbono (CO) se puede deber a la ocurrencia exclusiva de la MD o bien a la ocurrencia simultánea de la MD y la WGS, donde la producción de CO es mayor que el consumo del mismo, con lo que se vería un aporte mayor (estequiometría) de la MD versus la WGS.



De forma tal que si aparece CO (moles reales), la complicación radicaría en determinar las ponderaciones de ambas ecuaciones.

En caso contrario, es decir, en ausencia de monóxido de carbono (CO), el problema se reduciría a determinar si se debe a la ocurrencia exclusiva del SRM o bien al aporte en

igual proporción de la MD y la WGS. Cualquiera de estas opciones se ratifica a partir de los moles reales de dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂), generados.

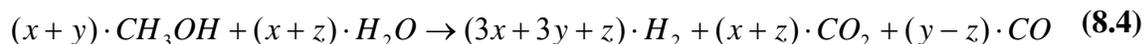
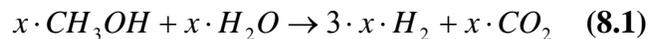
Dado lo anterior se observan dos rangos de temperaturas:

- Ausencia de CO

Entre 150 y 300°C se verifica una proporción de H₂ sobre CO₂ de 3:1 y la ausencia de CO, en los productos. A partir de esto, se tiene:

- Presencia de CO

Para temperaturas superiores a 300°C se observan cantidades de H₂ que varían entre 7 y 16 veces los moles de CO generados, y cantidades de CO₂ que varían entre 2.5 y 5 veces los moles reales de CO. Haciendo el ajuste estequiométrico de las ecuaciones se advierte:



que para valores de “x” entre 2.8 y 6, “y” igual a 2.5 y “z” igual a 1; las cantidades de productos antes mencionadas se confirman.

Ejemplo de cálculo:

Para fracción molar 1:1, flujo de helio 92.3 (ml/min) y flujo de solución 0.5 (ml/hr), se obtuvieron los siguientes moles reales por especie:

Datos:

Reales(moles/min)					T°
nH ₂	nCO ₂	nCO	nMeOH	nH ₂ O	
0	0	0	0.000142312	0.000142312	150
0	2.48505E-06	0	0.000139827	0.000139827	200
0.000167544	7.02747E-05	0	7.20369E-05	7.20369E-05	225
0.000253413	8.54742E-05	0	5.68374E-05	5.68374E-05	250
0.000204525	7.60141E-05	0	6.62975E-05	6.62975E-05	275
0.000195878	7.00822E-05	0	7.22293E-05	7.22293E-05	300
0.000186105	6.73605E-05	1.15159E-05	7.49511E-05	7.49511E-05	325
0.000166743	6.04449E-05	1.40437E-05	8.18666E-05	8.18666E-05	350
0.000124867	4.25456E-05	1.32185E-05	9.97659E-05	9.97659E-05	375
0.000126327	4.37061E-05	1.74454E-05	9.86054E-05	9.86054E-05	400

Tabla N°11: Resumen de moles por minuto de reactivos no reaccionados y productos, para fracción molar 1:1.

En rangos de temperatura inferiores a 300°C, se verifica la ausencia de CO y proporción de H₂ sobre CO₂:

H ₂ / CO ₂	T°C
2.38	225
2.96	250
2.69	275
2.79	300

Tabla N°12: Proporción entre moles de hidrógeno y monóxido de carbono, para fracción molar 1:1.

lo que nos permite suponer la ocurrencia exclusiva del SRM.

Por otro lado para temperaturas superiores a 300°C, se produce CO, estableciéndose las siguientes proporciones con respecto al H₂ y CO₂ respectivamente:

H ₂ / CO	CO ₂ / CO ₂	T°C
16.16	5.85	325
11.87	4.30	350
9.45	3.22	375
7.24	2.51	400

Tabla N°13: Proporción entre moles de hidrógeno y dióxido de carbono, sobre monóxido de carbono, para fracción molar 1:1.

A partir de estos resultados se ajustan los coeficientes estequiométricos, para los valores mínimos y máximos de cada proporción, como sigue:

Coef.	Valor	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ / CO	CO ₂ / CO
<i>x</i>	2.8	8.4	2.8	0	9.6	2.53
<i>y</i>	2.5	5	0	2.5	9.6	2.53
<i>z</i>	1	1	1	1	9.6	2.53
Total		14.4	3.8	1.5		

Tabla N°14: Ajuste de los coeficientes estequiométricos para el mínimo valor del rango.

Coef.	Valor	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ / CO	CO ₂ / CO
<i>x</i>	6	18	6	0	16	4.67
<i>y</i>	2.5	5	0	2.5	16	4.67
<i>z</i>	1	1	1	1	16	4.677
Total		24	7	1.5		

Tabla N°15: Ajuste de los coeficientes estequiométricos para el máximo valor del rango.

Con lo cual se define el aporte de las ecuaciones al sistema, para dos rangos de temperatura.

Anexo 9: Cálculo de Órdenes

Para determinar el orden parcial del metanol se necesita la velocidad de reacción observable y la presión parcial de metanol, de forma tal de garantizar conversiones del reactivo límite entre 0 y 10%. En estas condiciones podemos aplicar el método diferencial y recuperar el orden deseado como la pendiente de la curva del logaritmo natural de la velocidad de reacción observable vs el logaritmo natural de la presión parcial de metanol, como sigue:

- Se calcula la presión total de metanol, a partir del flujo molar de metanol y el número total de moles del sistema:

$$P_{A_0} [\text{bar} / \text{s}] = \frac{F_{MeOH} [\text{mol} / \text{min}] \cdot 1.0101 [\text{bar}]}{60 \cdot n_{Total} [\text{mol}]} \quad (9.1)$$

- Se calcula el número total de moles, como:

$$n_{Total} = n_{MeOH} + n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{CO_2} + n_{CO} \quad (9.2)$$

Los valores de hidrógeno (n_{H_2}), dióxido de carbono (n_{CO_2}) y monóxido de carbono (n_{CO}), se recuperan a través de cromatografía de gases, mientras que el metanol (n_{MeOH}) y el agua no reaccionada (n_{H_2O}) se determinan en función de la conversión del reactivo límite (Ver anexo Cálculo de conversiones).

- Se define la velocidad de reacción observable:

$$R_{obs} [\text{bar} / \text{g} \cdot \text{s}] = \frac{P_{A_0} [\text{bar} / \text{s}] \cdot X_{MeOH}}{\text{masa}_{cat.} [\text{g}]} \quad (9.3)$$

- Se calcula la presión parcial de metanol:

$$P_{MeOH} [bar] = \frac{n_{MeOH} [mol] \cdot 1.0101 [bar]}{n_{Total} [mol]} \quad (9.4)$$

- Finalmente, se grafica el logaritmo de la velocidad de reacción vs el logaritmo de la presión parcial del metanol y se realiza un ajuste lineal a los datos, para obtener la pendiente de la curva.

Ejemplo de cálculo:

Siendo consecuente con el método diferencial se tendrán en consideración los datos para las fracciones molares: 1, 0.63, 0.5 y 0.28; como se detalla a continuación:

Datos:

X	$F_{MeOH} [mol / min]$	X_{MeOH}	$n_{Total} [mol]$	$P_{A_0} [bar]$	$R_{obs} [bar / g \cdot s]$	$P_{MeOH} [bar]$
1	$5.69 \cdot 10^{-4}$	$7.49 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$7.87 \cdot 10^{-3}$	$2.95 \cdot 10^{-3}$	$4.32 \cdot 10^{-1}$
0.63	$3.60 \cdot 10^{-4}$	$4.56 \cdot 10^{-2}$	$9.58 \cdot 10^{-4}$	$6.33 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$	$3.47 \cdot 10^{-1}$
0.5	$2.83 \cdot 10^{-4}$	$8.76 \cdot 10^{-2}$	$8.95 \cdot 10^{-4}$	$5.33 \cdot 10^{-3}$	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$2.87 \cdot 10^{-1}$
0.28	$1.58 \cdot 10^{-4}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$7.56 \cdot 10^{-4}$	$3.52 \cdot 10^{-3}$	$2.01 \cdot 10^{-3}$	$1.76 \cdot 10^{-1}$

Tabla N°16: Resumen de datos para aplicación de método diferencial.

Aplicando logaritmo natural tanto a la velocidad de reacción como a la presión parcial de metanol y aplicando regresión lineal a los datos (Ver gráfico N°6). Se discrimina el punto correspondiente a la fracción molar 0.63, dado que se aleja demasiado de la nube de puntos. Dado lo anterior, se obtiene una ecuación de la curva:

$$y = 0.42024 \cdot x - 5.49628$$

$$R^2 = 0.98374$$

Donde la pendiente corresponde al orden parcial del metanol

$$\beta = 0.42024$$

Sin embargo para determinar el orden parcial del agua, nos vemos impedidos de calcularlo por medio del método diferencial. Por lo cual recurrimos a la bibliografía, donde se estima que el orden global de la reacción de reformado de vapor de metanol en 1 y por ende el orden del agua de forma indirecta en:

$$\alpha = 0.57976$$

Anexo 10: Cálculo de Energía de Activación

Para determinar la energía de activación se necesita la velocidad de reacción para dos temperaturas diferentes, teniendo en consideración que para usar la ecuación de diseño simplificada del reactor de lecho fijo las conversiones deben estar entre 0 y 10%.

En orden a lo anterior, se tiene que para flujo molar $5.69 \cdot 10^{-4}$ (mol/min), masa de catalizador de 0.2 g, fracción molar 1 y temperaturas de 210 y 215°C se tiene lo siguiente:

- Se calcula el número total de moles, como:

$$n_{Total} = n_{MeOH} + n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{CO_2} + n_{CO} \quad (10.1)$$

Los valores de hidrógeno (n_{H_2}), dióxido de carbono (n_{CO_2}) y monóxido de carbono (n_{CO}), se recuperan a través de cromatografía de gases, mientras que el metanol (n_{MeOH}) y el agua no reaccionada (n_{H_2O}) se determinan en función de la conversión del reactivo límite (Ver anexo Cálculo de conversiones).

- Se calcula la presión total a partir del flujo molar de solución y el número de moles totales del sistema:

$$P_{A_0} = \frac{F_{MeOH} [mol/min] \cdot 1.01010 [bar]}{60 \cdot n_{Total} [mol]} \quad (10.2)$$

- Se calcula la velocidad de reacción observable a partir de la presión total, conversión de metanol para la producción de hidrógeno y la masa de catalizador:

$$R_{obs} = \frac{P_{A_0} \cdot X_{MeOH}(H_2)}{masa_{cat}} \quad (10.3)$$

- Se calcula la energía de activación a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{R_{obs1}}{R_{obs2}} = \exp \left[(-E_a / R) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (10.4)$$

Despejando la energía de activación en (10.4) se obtiene:

$$E_a = \frac{-R \cdot \ln \left[\frac{R_{obs1}}{R_{obs2}} \right]}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (10.5)$$

Ejemplo de cálculo:

Datos:

T°C	T(°K)	X _{MeOH}	n _{Total}	P _{A0}	P _{MeOH}	P _{H2O}	r _{obs}	R(J/mol °K)
210	483	7.49·10 ⁻²	1.22·10 ⁻³	7.87·10 ⁻³	4.32·10 ⁻¹	4.32·10 ⁻¹	2.95·10 ⁻³	8.314
215	488	1.20·10 ⁻¹	1.26·10 ⁻³	7.59·10 ⁻³	3.90·10 ⁻¹	3.90·10 ⁻¹	4.56·10 ⁻³	8.314

Tabla N°17: Resumen de datos para cálculo de energía de activación.

Reemplazando los datos en (10.5) se tiene:

$$E_a = \frac{-8.314[J/mol^\circ K] \cdot \ln \left[\frac{2.95 \cdot 10^{-3}}{4.56 \cdot 10^{-3}} \right]}{\left(\frac{1}{483} - \frac{1}{488} \right) \left[\frac{1}{^\circ K} \right]} = 211.088[kJ/mol]$$

Anexo 11: Cálculo de Factor de Frecuencia

Para calcular el factor de frecuencia se utilizan los valores de la energía de activación y los órdenes parciales de los reactivos, calculados en etapas anteriores.

- Se define una velocidad de reacción irreversible, que involucra dos

reactivos:

$$r = k(T) \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (11.1)$$

- Se define la constante de velocidad k en función de la temperatura:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (11.2)$$

- Por condición del trabajo experimental redefiniremos la velocidad de reacción experimental como velocidad de reacción de observable:

$$R_{obs} = \frac{P_{A_0} \cdot X_{MeOH}(H_2)}{masa_{cat}} \quad (11.3)$$

- Y despejaremos el factor de frecuencia:

$$k_0 = \frac{\ln R_{obs}}{(-E_a / R \cdot T) \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta} \quad (11.4)$$

Ejemplo de cálculo:

Para fracción molar 1, temperatura de reacción de 210°C, concentraciones de los

reactivos A (*MeOH*) y B (*H₂O*) expresadas en presiones parciales; se tiene lo siguiente:

Datos:

$R(J/mol \text{ } ^\circ K)$	$T^\circ K$	$P_A(bar)$	$P_B(bar)$	$E_a(J/mol)$	α	β	$R_{obs}(bar/g \cdot s)$
8.314	483	$4.32 \cdot 10^{-1}$	$4.32 \cdot 10^{-1}$	$2.11 \cdot 10^{-5}$	0.42024	0.57976	$2.95 \cdot 10^{-3}$

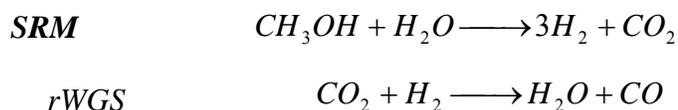
Tabla N°18: Resumen de datos para cálculo de factor de frecuencia.

Reemplazando los valores en (11.4) se obtiene:

$$K_0 = \frac{\ln(2.95 \cdot 10^{-3}) [bar / g \cdot s]}{(-2.11 \cdot 10^{-5} / (8.314 \cdot 483)) \cdot (4.32 \cdot 10^{-1})^1 [bar]} = 4.6 \cdot 10^{20} [g^{-1} s^{-1}]$$

Anexo 12: Modelación de los Datos

Para la modelación de los datos se utilizó como referencia un trabajo experimental en reformados de vapor de metanol con catalizadores en base a cobre soportados en óxidos de zinc y aluminio. En dicho trabajo se concluyó la participación de SRM y de la rWGS, en la producción de hidrógeno.



Para el análisis de la cinética de reacción se utilizaron indistintamente los métodos diferencial e integral con ajuste experimental de datos, obteniendo el orden parcial del agua en el SRM y la constante cinética en la rWGS.

Para validar el modelo se minimizaron las diferencias entre curvas (ajuste de mínimos cuadrados), a fin de recuperar los parámetros faltantes. Para dicho efecto, se utilizaron las gráficas que exhiben el ajuste de los datos de presión parcial versus tiempo por el método diferencial a 230, 250, 270 y 300°C. Puesto que el número de datos es mayor que el número de parámetros a determinar, uno por ecuación, se resuelve programando algunas rutinas en Matlab 6.5 [21] como se detalla a continuación:

Primero se grafican los valores de presión parcial de metanol versus tiempo para el *SRM* y se calcula la regresión de los datos a través de la función polyfit, que devuelve los parámetros de la ecuación que mejor ajusta los datos, en este caso de orden dos. Luego se utiliza la función minsearch que resuelve el error cuadrático medio entre la derivada negativa de la regresión de la presión parcial de metanol en el tiempo y el lado izquierdo de la igualdad (12.1), devolviendo el parámetro faltante, *n*. De forma análoga se resuelve para la *rWGS*, con la derivada positiva de la regresión de la presión parcial del dióxido de carbono en el tiempo y el lado izquierdo de la igualdad (12.2), recuperando la constante cinética *k*₂.

- Las ecuaciones ocupadas para el ajuste de datos son:

$$r_{SRM} = k_1 \cdot P^{m_{CH_3OH}} \cdot P^{n_{H_2O}} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{SRM}} \cdot \left[\frac{P^{r_{H_2}} \cdot P^{s_{CO_2}}}{P^{m_{CH_3OH}} \cdot P^{n_{H_2O}}} \right] \right) \quad (12.1)$$

$$r_{rWGS} = k_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{rWGS}} \cdot \left[\frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \right] \right) \quad (12.2)$$

- Las velocidades de reacción obtenidas por el método integral son:

$$r_{SRM} = \frac{-dP_{CH_3OH}}{dt} \quad (12.3)$$

$$r_{rWGS} = \frac{dP_{CO_2}}{dt} \quad (12.4)$$

- Los valores conocidos empíricamente son:

$$k_1, P_{CH_3OH}, P_{H_2O}, P_{CO_2}, P_{H_2}, P_{CO}, m, r_{SRM}, r_{rWGS}$$

- Dado que $1/K_{SRM}$ es muy pequeña (Ver tabla N° 19) la ecuación (12.1) puede quedar como:

$$r_{SRM} = k_1 \cdot P^{m}_{CH_3OH} \cdot P^n_{H_2O} \quad (12.5)$$

Luego el valor que debemos probar es el orden parcial del agua, n .

- Por otro lado, dado que la formación de CO es despreciable el valor que debemos probar en la ecuación (12.2) para verificar el modelo, es la constante cinética k_2 .

T°C	$k_1(s^{-1} g_{cat}^{-1})$	$k_{-1}(s^{-1} g_{cat}^{-1})$	K_{SRM}	$1/K_{SRM}$	$k_2(bar^{-1}s^{-1} g_{cat}^{-1})$	$k_2(bar^{-1}s^{-1} g_{cat}^{-1})$	K_{rWGS}	$1/K_{rWGS}$
230	$1.5 \cdot 10^4$	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^8$	$4.40 \cdot 10^{-9}$	$0.9 \cdot 10^{-2}$	116	$7.76 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^4$
250	$2.4 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$5.71 \cdot 10^8$	$1.75 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	80	$1.63 \cdot 10^{-4}$	$6.15 \cdot 10^3$
270	$3.6 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^9$	$7.78 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	56	$3.21 \cdot 10^{-4}$	$3.11 \cdot 10^3$
300	$6.4 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$4.00 \cdot 10^9$	$2.50 \cdot 10^{-10}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	35	$8.29 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^3$

Tabla N°19: Constantes de equilibrio para el SRM y rWGS, como función de temperatura.

Una vez validado el modelo, con los valores reportados en la bibliografía se procede a ingresar los valores experimentales para verificar o descartar el modelo, para ello se utiliza la función test_definitivo.

A continuación se exhiben las funciones `valida_paper` y `test_definitivo`, que son llamadas desde el programa principal:

function valida_paper

```
% En primer lugar se cargan los datos en la memoria del programa:  
%datos_230.mat; para 230°C, datos_250.mat; para 250°C, etc. Los datos  
%corresponden a las presiones parciales tanto de reactivos como de productos en  
%el tiempo en (12.1) y (12.2) y al orden parcial del metanol y a la constante  
%cinética del steam reforming of methanol (12.1).
```

```
% Después se aplica polyfit a los datos presión versus tiempo, guardados en la  
%memoria y se recupera los coeficientes de la regresión que mejor ajusta los  
%datos.
```

```
%T = 230°
```

```
load('datos_230.mat');
```

```
%polyfit entrega los coeficientes de la regresión que más se ajustan a los  
%puntos entregados (en el sentido de mínimo error cuadrático medio)
```

```
[P, S_PMeOH_230_reg] = polyfit(t_230, PMeOH_230, 2);
```

```
%Se construye el vector PMeOH_reg evaluando los coeficientes obtenidos  
%anteriormente
```

```
PMeOH_reg = P(1).*(t_230.^2) + P(2).*t_230 + P(3);
```

```
%Se grafica PMeOH obtenido experimentalmente y el de la regresión
```

```
plot(t_230, PMeOH_reg, 'r');
```

```
hold on;
```

```

plot(t_230, PMeOH_230, 'b+');

title ('Regresión Cuadrática de PMeOH para T = 230°');

xlabel ('tiempo(s)');

ylabel ('Presion(bar)');

legend(['PMeOH(t) por regresión = ', num2str(P(1)), 't^2 + ', num2str(P(2)), 't + ',
num2str(P(3))], 'PMeOH obtenido experimentalmente');

%Se busca el factor n que minimiza la diferencia entre ambos lados de la igualdad;
%lado izq. la derivada del vector regresión con respecto al tiempo y lado derecho,
%la velocidad de reacción observable con n parámetro buscado.

n_230 = fminsearch(@n_search230, 1);

%imprime en la línea de comandos de MATLAB el valor de n

disp(['n obtenido para T = 230°: ', num2str(n_230)]);

%Ahora hacemos algo similar para obtener el parámetro k2

[P, S_PMeOH_230_reg] = polyfit(t_230, PCO2_230, 2);

PCO2_reg = P(1).*(t_230.^2) + P(2).*t_230 + P(3);

%figure permite crear otra ventana para gráficos, así no se superponen a los
%valores anteriores

figure;

plot(t_230, PMeOH_reg, 'r');

hold on;

plot(t_230, PMeOH_230, 'b+');

title ('Regresión Cuadrática de PCO2 para T = 230°');

xlabel ('tiempo(s)');

```

```

ylabel ('Presión(bar)');

legend(['PCO2(t) por regresión = ', num2str(P(1)), 't^2 + ', num2str(P(2)), 't + ',
num2str(P(3))], 'PCO2 obtenido experimentalmente');

k2_230 = fminsearch(@k2_search230, 1);

disp(['k2 obtenido para T = 230°: ', num2str(k2_230)]);

%Análogamente se repiten los pasos para las demás temperaturas del paper

%T = 250, 270 y 300°C

function test_definitivo

%T = 200°

load('datos_200.mat');

%polyfit entrega los coeficientes de la regresión que mas se ajustan a los
%puntos entregados (mínimo error cuadrático medio)

[P, S_PMeOH_200_reg] = polyfit(t_200, PMeOH_200, 2);

t = 0:0.1:(t_200(length(t_200))+1);

PMeOH_reg = P(1).*(t.^2) + P(2).*t + P(3);

plot(t, PMeOH_reg, 'r');

hold on;

plot(t_200, PMeOH_200, 'b+');

title ('Regresión Cuadrática de PMeOH para T = 200°');

xlabel ('tiempo(s)');

ylabel ('Presión(bar)');

legend(['PMeOH(t) por regresión = ', num2str(P(1)), 't^2 + ', num2str(P(2)), 't + ',
num2str(P(3))], 'PMeOH obtenido experimentalmente');

n_200 = fminsearch(@n_search200, 1);

```

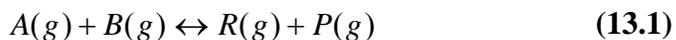
```

disp(['n obtenido para T = 200°: ', num2str(n_200)]);
[P, S_PCO2_200_reg] = polyfit(t_200, PCO2_200, 2);
t = 0:0.1:(t_200(length(t_200))+1);
PCO2_reg = P(1).*(t.^2) + P(2).*t + P(3);
figure;
plot(t, PCO2_reg, 'r');
hold on;
plot(t_200, PCO2_200, 'b+');
title ('Regresión Cuadrática de PCO2 para T = 200°');
xlabel ('tiempo(s)');
ylabel ('Presión(bar)');
legend(['PCO2(t) por regresión = ', num2str(P(1)), 't^2 + ', num2str(P(2)), 't + ',
num2str(P(3))], 'PCO2 obtenido experimentalmente');
k2_200 = fminsearch(@k2_search200, 1);
disp(['k2 obtenido para T = 200°: ', num2str(k2_200)]);
figure;
%De forma análoga se realiza para T = 210 y 225°C

```

Anexo 13: Modelos Cinéticos para Reacciones Catalíticas Heterogéneas

Estos modelos se enmarcan en la formulación de Hougen y Watson, donde los mecanismos de reacción son tratados en forma análoga a los de mecanismos de reacción homogéneos, como sigue:



Dentro de estos modelos encontramos dos mecanismos tradicionales:

a. **Modelo de Langmuir – Hinshewood (LH)**

Este mecanismo de reacción, requiere la fijación de *A* y *B* sobre el catalizador para producir *R* y *P* (Ver fig. N°10).

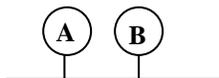


Fig.N°10: Esquema modelo de Langmuir – Hinshewood

b. **Modelo de Eley-Rideal**

Este modelo supone la adsorción de *A*, mientras *B* reacciona desde la fase gas, para producir *R* y *P* (Ver fig. N°11):

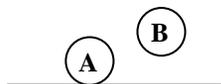


Fig.N°11: Esquema modelo de Eley-Rideal

Teniendo en consideración la bibliografía se presume que la cinética del reformado con vapor de metanol se comporta como un modelo de Eley Rideal, análogo a lo que ocurre en el reformado con vapor de metano en catalizadores soportados de titanio [22-24], viéndose favorecida por estructuras de circonia y cerio [4] que aumentan la movilidad del oxígeno en ambas fases (Ver fig. N°12).

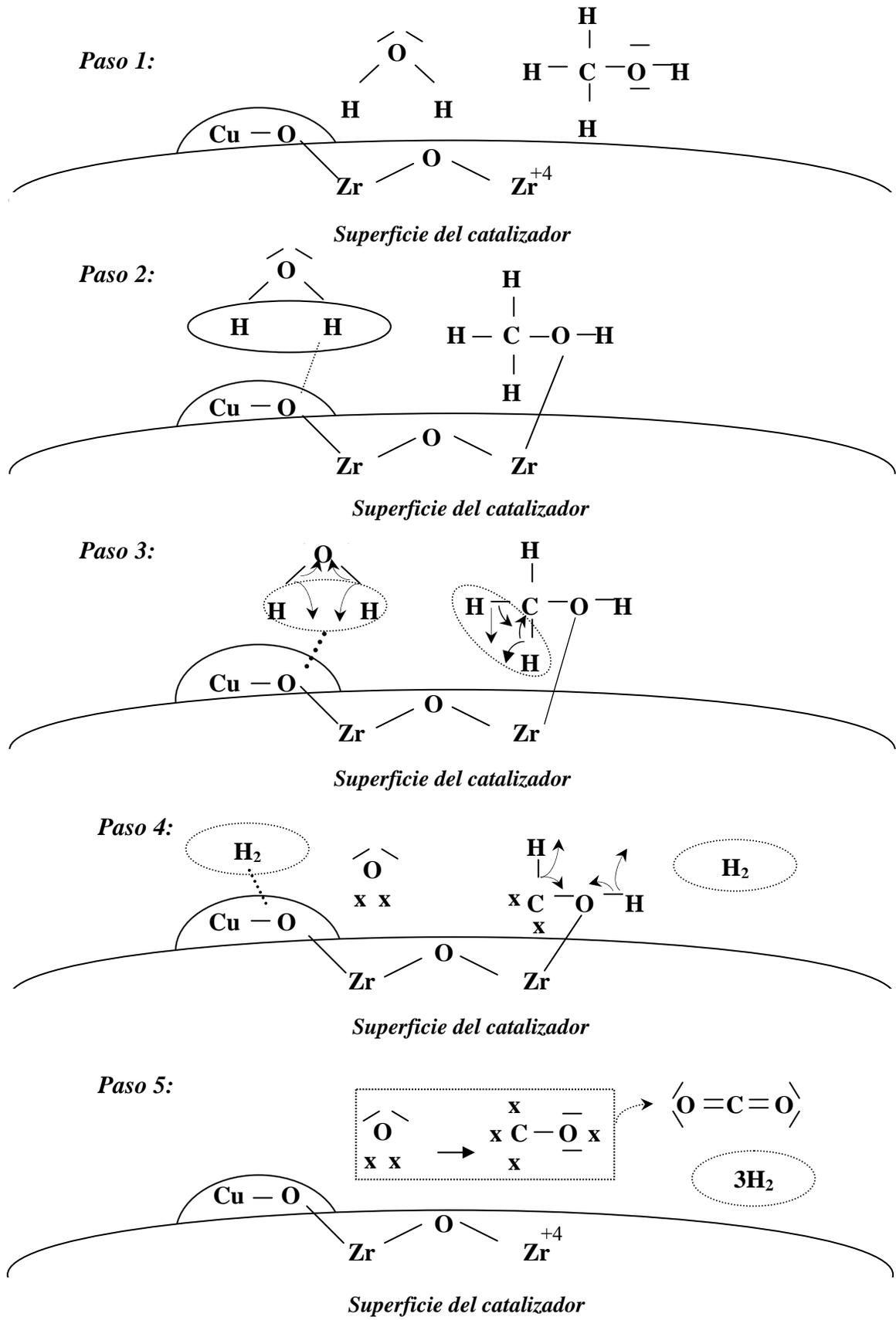
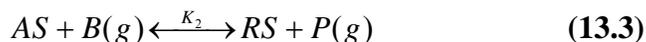


Fig.N°12: Modelo de Eley-Rideal, para el SRM.

Poniendo atención a esto último, detallaremos el modelo de Eley Rideal y posteriormente, lo homologaremos a la reacción de reformado de vapor de metanol.

La ecuación (13.1) se desglosa en las siguientes etapas:



Se definen las constantes de equilibrio, K_1 , K_2 y K_3 :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_A}{P_A \cdot C_S} \quad (13.5)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{C_R \cdot P_P}{C_A \cdot P_B} \quad (13.6)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{P_R \cdot C_S}{C_R} \quad (13.7)$$

Y la concentración total de sitios de adsorción en la superficie del catalizador, L :

$$L = C_S + C_A + C_R \quad (13.8)$$

Imponiendo las condiciones del trabajo experimental, se define la velocidad de reacción a partir de la etapa controlante, la reacción química.

$$R = k_2 \cdot C_A \cdot P_B - k_{-2} \cdot C_R \cdot P_P \quad (13.9)$$

Rescribiendo las ecuaciones (13.5) y (13.7):

$$C_A = k_1 \cdot P_A \cdot C_S \quad (13.10)$$

$$C_R = \frac{P_R \cdot C_S}{k_3} \quad (13.11)$$

Reemplazando (13.10) y (13.11) en (13.8) y (13.9), respectivamente se tiene:

$$L = C_S + K_1 \cdot P_A \cdot C_S + \frac{P_R \cdot C_S}{K_3} \quad (13.12)$$

$$R = k_2 \cdot K_1 \cdot P_A \cdot C_S \cdot P_B - k_{-2} \cdot \frac{P_R \cdot C_S \cdot P_P}{K_3} \quad (13.13)$$

Factorizando por $k_2 \cdot K_1 \cdot C_S$ y definiendo $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ en (13.13):

$$R = k_2 \cdot K_1 \cdot C_S \cdot \left[P_A \cdot P_B - \frac{1}{K} \cdot P_R \cdot P_P \right] \quad (13.14)$$

Despejando C_S en la ecuación (13.12):

$$C_S = \frac{L}{1 + K_1 \cdot P_A + P_R / K_3} \quad (13.15)$$

Reemplazando (13.15) en (13.14):

$$R = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot L}{1 + K_1 + P_R / K_3} \cdot \left[P_A \cdot P_B - \frac{1}{K} \cdot P_R \cdot P_P \right] \quad (13.16)$$

Definiendo $k = k_2 \cdot L$, $K_A = K_1$ y $K_R = 1/K_3$; la ecuación (13.16) se escribe como:

$$R = \frac{k \cdot K_A}{1 + K_A \cdot P_A + P_R \cdot K_R} \cdot \left[P_A \cdot P_B - \frac{1}{K} \cdot P_R \cdot P_P \right] \quad (13.17)$$

Conocida como *Ley de velocidad general para el control de la reacción química*.

I. Evaluación de casos especiales

I.1. Si estamos lejos del equilibrio, el valor de la constante de equilibrio es muy grande con lo cual (13.17) se escribe como:

$$R = \frac{k \cdot K_A \cdot P_A \cdot P_B}{1 + K_A \cdot P_A + P_R \cdot K_R} \quad (13.18)$$

I.2. El producto R se adsorbe débilmente, esto se ve reflejado en un valor de K_R muy pequeño:

$$1 + K_A \cdot P_A + K_R \cdot P_R \approx 1 + K_A \cdot P_A \quad (13.19)$$

Reemplazando (13.19) en (13.18) se tiene:

$$R = \frac{k \cdot K_A \cdot P_A \cdot P_B}{1 + K_A \cdot P_A} \quad (13.20)$$

I.3. Si la adsorción de A es muy baja, el valor K_A muy pequeño:

$$1 + K_A \cdot P_A \approx 1 \quad (13.21)$$

Reemplazando (13.21) en (13.18) se tiene:

$$R = k \cdot K_A \cdot P_A \cdot P_B \quad (13.22)$$

I.4. Si A se adsorbe fuertemente, el valor K_A será muy grande:

$$K_A \cdot P_A \gg 1 \quad (13.23)$$

Reemplazando (13.23) en (13.18) se tiene:

$$R = k \cdot P_B \quad (13.24)$$

II. Método de las velocidades iniciales

Por último para verificar el modelo utilizaremos el método de las velocidades iniciales, que nos permite visualizar gráficamente la etapa controlante. En este caso cuando controla la reacción química, la ley de velocidad general es:

$$R = \frac{k \cdot K_A}{1 + K_A \cdot P_A + P_R \cdot K_R} \cdot \left[P_A \cdot P_B - \frac{1}{K} \cdot P_R \cdot P_P \right]$$

Y la velocidad inicial R_0 (Ver fig. N°13), esta dada por:

$$R_0 = \frac{k \cdot K_A \cdot P_A \cdot P_B}{1 + K_A \cdot P_A} \quad (13.25)$$

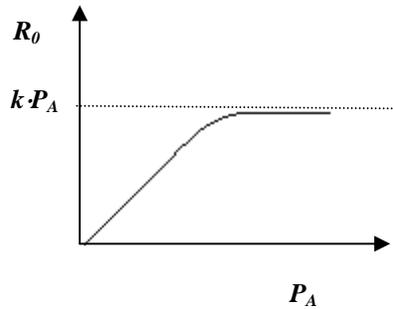
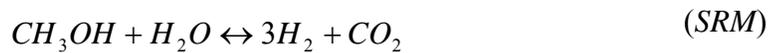


Fig. N° 13: Velocidad de inicial para control de la reacción química

En el caso puntual del reformado de vapor de metanol (*SRM*) catalítico, una solución de metanol (CH_3OH) y agua (H_2O) es requerida para la producción de hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2).



Se propone el mecanismo de reacción del *SRM*, a través del modelo de Eley Rideal suponiendo que el CH_3OH se adsorbe sobre la superficie del catalizador de acuerdo a las siguientes etapas:



Para ello se proyecta una serie de al menos 10 experimentos a temperatura constante, variando los flujos molares cuidando de no tener metanol en exceso. La mitad de estos experimentos deben realizarse con concentraciones de metanol constantes y el resto variables. Finalmente se debe llevar a cabo el método de velocidades iniciales y confirmar el control de la reacción química a través del análisis gráfico.