



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

REFORMADO DE ALCOHOLES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO, ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

ARIEL ANDRÉS QUEIROLO CÓRDOVA

PROFESOR GUÍA:
FRACISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
PAULO ARAYA
J. CRISTIAN SALGADO

SANTIAGO DE CHILE

Junio 2008

ÍNDICE

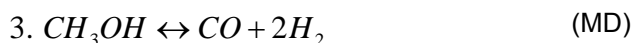
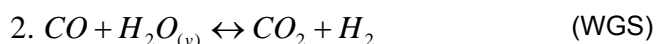
RESUMEN.....	4
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	5
1.1.1 <i>Justificación del proyecto</i>	5
1.1.2 <i>Estudio Teórico del Reformado de Metanol</i>	7
1.1.2.1 MSR según Peppley ^[1]	7
1.1.2.2 MSR según Purnama ^[2]	11
1.2 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO DE TESIS	12
1.3 OBJETIVOS	12
1.3.1 <i>Objetivo General</i>	12
1.3.2 <i>Objetivos Específicos</i>	12
2. MODELAMIENTO MATEMÁTICO	13
2.1 CONDICIONES DE BORDE	14
2.2 RESOLUCIÓN MATEMÁTICA DE LOS MODELOS	15
2.3 SIMULACIÓN.....	16
2.3.1 <i>Caso Base</i>	16
2.3.2 <i>Sensibilidad a Variación de Parámetros</i>	19
2.3.2.1 Sistema Adiabático.....	19
2.3.2.2 Sistema con aumento de concentración en un 50%	21
2.3.2.3 Sistema con aumento de temperatura en 20°.....	23
2.3.2.4 Sistema con dispersión no homogénea de velocidad.....	25
2.3.2.5 Sistema con dispersión no homogénea de difusión radial	27
2.3.2.6 Sistema Adiabático con dispersión de velocidad.....	29
2.3.3 <i>Análisis del Modelo Matemático</i>	31
2.3.3.1 Sistema Estándar o Base	31
2.3.3.2 Sistema Adiabático.....	31
2.3.3.3 Sistema con aumento de concentración.....	31
2.3.3.4 Sistema con aumento de temperatura	31
2.3.3.5 Sistema con velocidad no homogénea.....	31
2.3.3.6 Sistema con difusión no homogénea	32
2.3.3.7 Sistema Adiabático con dispersión de velocidad.....	32
2.3.4 <i>Conclusión sobre SRT</i>	32
2.3.5 <i>Validación del modelo de Purnama</i>	33
2.3.6 <i>Validación del modelo de Peppley</i>	37
2.3.7 <i>Ajuste de parámetros en Purnama</i>	38
2.4 LIMITACIONES DEL MODELO MATEMÁTICO	42
3. DISCUSIONES.....	43
3.1 MODELO SEGÚN H. PURNAMA.....	43
3.2 MODELO SEGÚN B. PEPPLEY	44

4. PROPUESTA	45
4.1 EXPERIMENTOS PARA OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS	47
5. CONCLUSIONES	48
6. NOMENCLATURA.....	49
7. BIBLIOGRAFÍA.....	50
8. ANEXOS	51
8.1 ANEXO 1A: GRÁFICOS VALIDACIÓN MODELO SEGÚN PURNAMA.....	51
8.2 ANEXO 1B: MEMORIA DE CÁLCULO PARA DATOS EN VALIDACIÓN MODELO SEGÚN PURNAMA.....	55
8.3 ANEXO 2: MEMORIA DE CÁLCULO DE LAS FUNCIONES PESO QUE PONDERAN LOS FACTORES PRE-EXPONENCIALES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS.....	56
8.4 ANEXO 3: CÓDIGO MATEMÁTICO.....	57
8.5 ANEXO 4: COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN.....	64
8.6 ANEXO 5: CÓDIGO MATEMÁTICO CON CINÉTICA PROPUESTA.....	66

RESUMEN

El objetivo principal de esta memoria es la creación de un modelo matemático para poder simular el comportamiento de un reactor flujo pistón (PFR) de lecho fijo catalítico de zirconia para el caso de la reacción de reformado de metanol.

El mecanismo propuesto para la reacción de reformado de metanol es como sigue:



donde 1. es la reacción del reformado de metanol (MSR: Methanol-Steam Reaction), 2. es el water-gas shift (WGS) y 3. es la descomposición de metanol (MD: Methanol Decomposition).

El modelo matemático está basado en los balances de masa y energía de un PFR. Existen factores difusionales y factores relacionados con la reacción química. Para el caso de la cinética de la reacción de reformado, se consideraron dos cinéticas propuestas en literatura:

- Herry Purnama, quien propuso que el mecanismo de reacción fuese la del MSR y WGS, esta última reversible.
- Brant A. Peppley, quien propuso un mecanismo de reacción mucho más completo, tomando en consideración las reacciones en los sitios catalíticos.

Sin embargo, se debió obtener una cinética distinta a las propuestas por los dos investigadores, ya que los datos experimentales son incongruentes con las cinéticas que ellos proponen. Esto se puede deber al hecho que las condiciones de operación son disímiles entre las de los investigadores y las aquí empleadas. Las principales diferencias son: distinto catalizador, distinto tratamiento para soportar el catalizador y distinto tratamiento de activación del catalizador. Con todos estos factores, se produjo una notoria diferencia entre los valores simulados y los datos experimentales, llegando a producirse una diferencia de una orden de magnitud.

Se intentó ajustar los parámetros para que las simulaciones concordaran con los datos experimentales, pero, dada la naturaleza de las cinéticas propuestas por Purnama y Peppley, no se pudo lograr este objetivo.

Por lo tanto, se propuso un mecanismo de reacciones, los cuales son MSR y MD, y experimentos tales que se pueda calcular los valores cinéticos para el mecanismo propuesto. Luego, la integración de la cinética obtenida en el modelo matemático requeriría ajustes menores.

De esta manera, se podrá generar un modelo matemático, el cual será capaz de simular lo que ocurra dentro del PFR.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1.1.1 Justificación del proyecto

En la actualidad existe un gran interés por la búsqueda de nuevas fuentes de energía, principalmente aquellos que sustituyan los “combustibles fósiles”. Dentro de éstas están los biocombustibles, combustibles de origen biológico y fuentes de energía alternativas. En Chile y en todo el mundo se está buscando formas de obtener biocombustibles (combustibles de origen biológico). A modo de ejemplo: Brasil es el principal productor mundial de biocombustible a partir de la caña de azúcar. Sin embargo, están las fuentes de energía alternativas, que están siendo investigadas para que, en un futuro cercano, sean capaces de reemplazar estos otros combustibles. La razón de este reemplazo es que la combustión produce una gran cantidad de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) y material particulado (PM_{10}), y las otras fuentes de energía alternativas minimizan la producción de estos contaminantes.

Dentro de las fuentes de energía alternativas que se están investigando está el hidrógeno molecular, que en un motor, ya sea de un vehículo motorizado como de otro tipo de máquina, sea usado como combustible. El hidrógeno es una fuente de energía que menos produce contaminación, ya que reacciona con el oxígeno para formar vapor de agua, el cual es totalmente inocuo. Sin embargo, existen diversas formas de obtención de hidrógeno, y es ahí donde se debe tener cuidado con minimizar al máximo el impacto ambiental.

Para la utilización de hidrógeno en vehículos motorizados, el cual es el principal objetivo en estos momentos, se debe hacer una adaptación especial para el transporte y se debe tener medidas de seguridad mucho más estrictas. Además, la razón energía/peso es bastante baja, por lo que se deberá llenar el estanque más seguido. Entonces, se deberá buscar un método de transporte para el hidrógeno que tenga una razón mayor de energía/peso y que no se tenga que hacer mayores variaciones en el vehículo. Uno de estos métodos, y que ha estado siendo ampliamente investigado, es la utilización de un alcohol como fuente de hidrógeno, como por ejemplo, el metanol y/o etanol.

Este método es bastante bueno en comparación a la utilización de otras fuentes de obtención de hidrógeno, ya que se puede adaptar un vehículo común y corriente sin mayores variaciones, ya que el alcohol es un líquido y se puede utilizar el estanco de bencina (petróleo). Además, el rendimiento es elevado para la producción de hidrógeno, a diferencia de otras fuentes de hidrógeno. Un esquema para la utilización de alcohol como fuente de hidrógeno es como sigue:

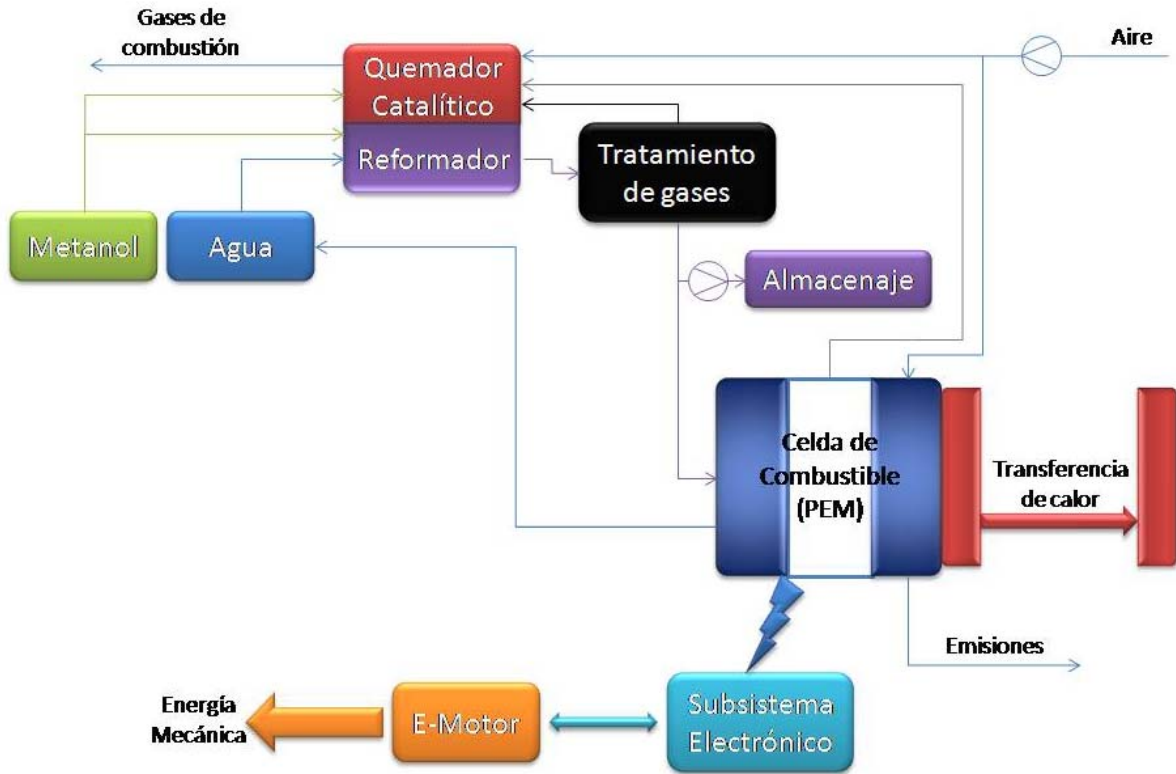


Figura 1: Esquema sistema de celda de combustible

Una de las formas para obtener hidrógeno a partir de alcohol es una reacción catalizada denominada *reformado de alcohol* o MSR en su sigla en inglés (*Methanol Steam Reforming*). Esta reacción es amigable ambientalmente, ya que el producto principal de esta reacción es hidrógeno molecular (H_2) y una producción mínima de dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO). De estos productos, el más dañino es el CO , pero su producción es menor en comparación con la del H_2 y CO_2 . En cuanto a la producción de CO_2 , que es un producto mínimamente dañino (en comparación a otros gases de combustión) para el medio ambiente, la razón de producción de H_2/CO_2 es alta (entre 2 a 3), entonces se produce una baja cantidad de CO_2 .

1.1.2 Estudio Teórico del Reformado de Metanol

El reformado de metanol es una reacción que se ha investigado mucho últimamente, por todas las futuras implicancias que podría tener en cuanto a su uso para la producción de hidrógeno a partir de alcohol.

La reacción del reformado de metanol es una reacción que debe ser catalizada, ya que su cinética sin catalisis es muy desfavorable a las temperaturas en que se está trabajando (desde 200°C hasta 400°C). En cambio, con un catalizador apropiado, se puede lograr una producción alta de H₂ y baja producción de CO₂ y aún menor de CO.

La reacción global del reformado de metanol es la siguiente:



Sin embargo, hay diversos estudios hechos y, a consecuencia de esto, hay diversos mecanismos de reacción para el reformado. Se tiene un consenso en el siguiente mecanismo (el cual es bastante global y no toma en consideración las subreacciones para cada una de las siguientes reacciones):



Aquí, la reacción (2) es la del *reformado* (MSR: Methanol Steam Reforming), (3) es la reacción *Water-Gas Shift* (WGS), y (4) es la reacción de *descomposición de metanol* (MD: Methanol Decomposition).

Desde este punto en adelante se utilizarán dos *camino*s diferentes, los cuales fueron propuestos por dos grupos de investigadores: un grupo liderado por Brant A. Peppley^[1] y otro obtenido por una tesis realizada por Herry Purnama^[2]. Ambas opciones fueron validadas con resultados experimentales que ellos realizaron bajo sus condiciones de operación.

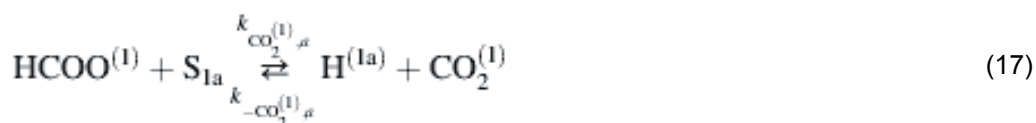
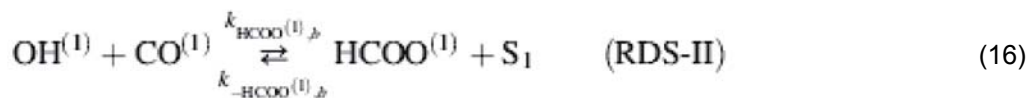
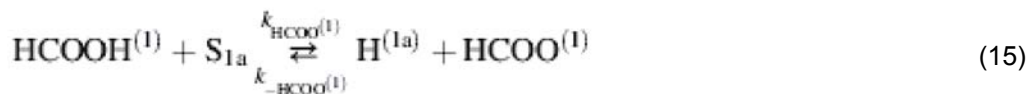
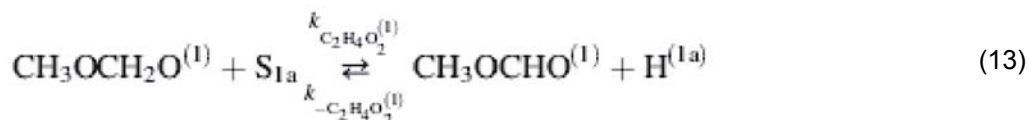
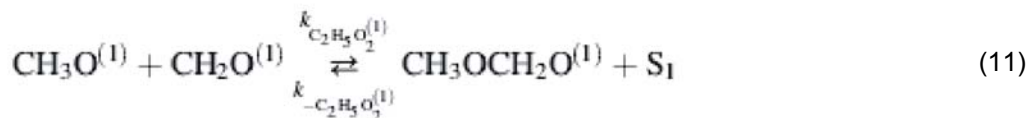
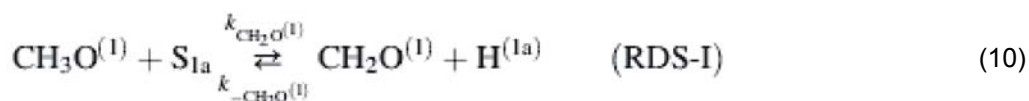
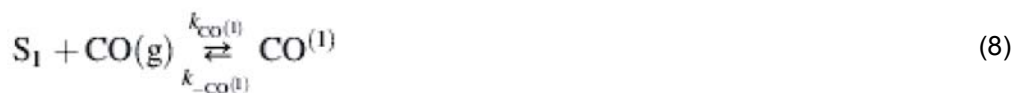
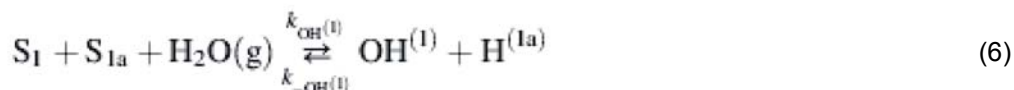
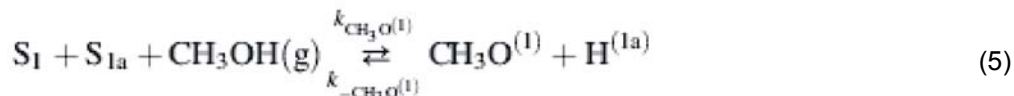
Los dos mecanismos que se utilizarán son los siguientes:

1.1.2.1 MSR según Peppley^[1]

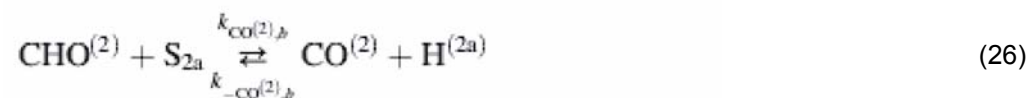
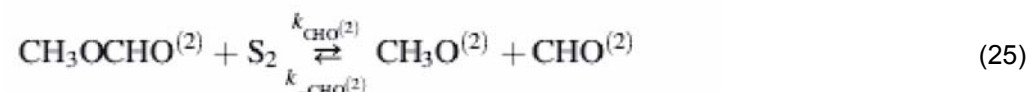
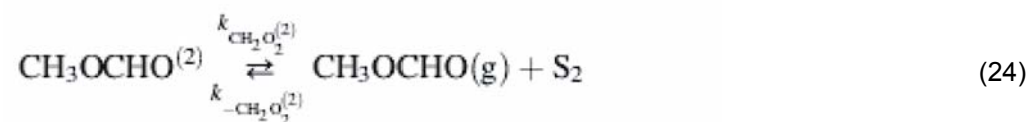
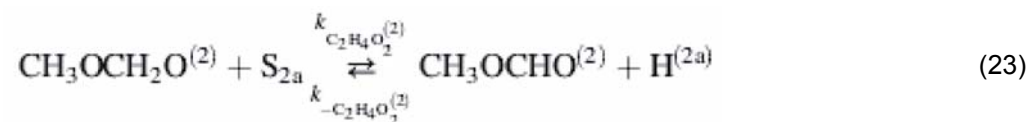
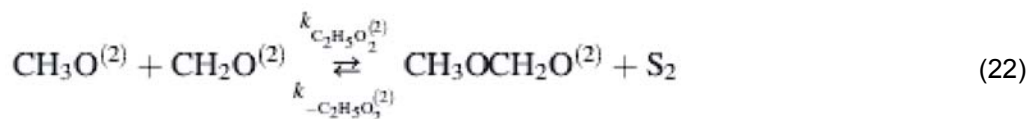
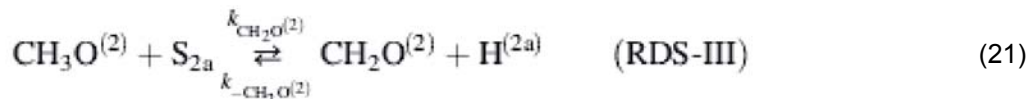
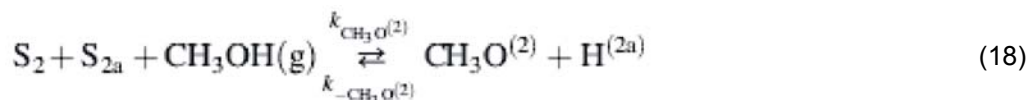
Como se comentó anteriormente, cada una de las reacciones dadas son también reacciones globales para un mecanismo aún más complejo.

Dado que es una reacción catalizada, se ha hecho una serie de estudios para entender el mecanismo de reacción utilizando el catalizador correspondiente. En este caso particular, se usará un catalizador de cobre preparado por co-precipitación con zinc-alúmina (ZnO/Al₂O₃). Se ha realizado varios estudios sobre la forma que el catalizador funciona sobre la reacción de reformado. Los resultados obtenidos por estos estudios arrojaron que existen 2 tipos de sitios^[1]: un sitio (S¹, tipo 1) dedicado a la reacción de *reformado* y de *WGS*, y el otro sitio (S², tipo 2) que soporta la reacción de *descomposición*. Aparte de estos sitios, se postuló que la adsorción de hidrógeno estaba soportada en otros sitios, S^{1a} o tipo 1a y S^{2a} o tipo 2a.

El resultado de todos los estudios postuló el siguiente mecanismo para los sitios tipos 1 y 1a:



Y para los sitios tipos 2 y 2a se tiene un mecanismo similar al anterior, pero correspondiente a la reacción de *descomposición de metanol*:



Aunque hidroxilos, dióxido de carbono y formatos adsorbidos no participan en el mecanismo de reacciones, se sabe que se adsorben competitivamente en cobre contra aquellas especies que están involucradas en el mecanismo de reformado; entonces, la adsorción de estas especies será incluida en el balance de los sitios para los tipos 2 y 2a. El mecanismo para este caso es:



Con el mecanismo desarrollado, se pudo obtener las velocidades de las distintas reacciones, las cuales se derivaron matemáticamente para cada una, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

- Reacción de Reformado:

$$r_R = \frac{k_R K_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}^* \left(p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) \left(1 - p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2} / k_R p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right) C_{\text{S}_1}^T C_{\text{S}_{1a}}^T}{\left(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}^* \left(p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) + K_{\text{HCOO}^{(1)}}^* p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{OH}^{(1)}}^* \left(p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) \right) \left(1 + K_{\text{H}^{(1a)}}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \right)}$$

- Reacción Water-Gas Shift:

$$r_W = \frac{k_W^* K_{\text{OH}^{(1)}}^* \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) \left(1 - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / k_W p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right) C_{\text{S}_1}^T}{\left(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}^* \left(p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) + K_{\text{HCOO}^{(1)}}^* p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{OH}^{(1)}}^* \left(p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) \right)^2}$$

- Reacción de Descomposición:

$$r_D = \frac{k_D K_{\text{CH}_3\text{O}^{(2)}}^* \left(p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) \left(1 - p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}} / k_D p_{\text{CH}_3\text{OH}} \right) C_{\text{S}_2}^T C_{\text{S}_{2a}}^T}{\left(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}^{(2)}}^* \left(p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) + K_{\text{OH}^{(2)}}^* \left(p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} \right) \right) \left(1 + K_{\text{H}^{(2a)}}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \right)}$$

Donde los parámetros que se expresan en las ecuaciones de cinética de las reacciones están cuantificados en la tabla de la Figura 2.

Los valores de las constantes de velocidad y de equilibrio son:

Constante de Velocidad o de Equilibrio	ΔS_i [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	k_i^∞ [m ² s ⁻¹ mol ⁻¹]	S		ΔH_i o E [kJ mol ⁻¹]	S	
			(t,-95%)	(t,+95%)		(t,-95%)	(t,+95%)
k_R	[m ² s ⁻¹ mol ⁻¹]	$7,4 \times 10^{14}$	$6,8 \times 10^{14}$	$8,0 \times 10^{14}$	102,8	102,4	103,1
$K_{CH_3O(1)}^*$	[bar ^{-0,5}]	-41,8	-42,7	-40,9	-20,0	---	---
$K_{OH(1)}^*$	[bar ^{-0,5}]	-44,5	-47,0	-42,1	-20,0	---	---
$K_{H(1a)}^*$	[bar ^{-0,5}]	-100,8	-103,7	-97,9	-50,0	---	---
$K_{HCOO(1)}^*$	[bar ^{-0,5}]	179,2	174,4	182,9	100,0	---	---
k_D	[m ² s ⁻¹ mol ⁻¹]	$3,8 \times 10^{20}$	$1,6 \times 10^{20}$	$6,1 \times 10^{20}$	170,0	168,0	173,9
$K_{CH_3O(2)}^*$	[bar ^{-0,5}]	30,0	18,7	41,0	-20,0	---	---
$K_{OH(2)}^*$	[bar ^{-0,5}]	30,0	19,0	41,3	-20,0	---	---
$K_{H(2a)}^*$	[bar ^{-0,5}]	-46,2	-55,0	-31,1	-50,0	---	---
k_W	[m ² s ⁻¹ mol ⁻¹]	$5,9 \times 10$	$5,1 \times 10^{13}$	$6,6 \times 10^{13}$	87,6	87,1	88,1

Figura 2: Tabla de parámetros para el modelo cinético para la reacción de reformado metanol-vapor

1.1.2.2 MSR según Purnama [2]

A diferencia de los estudios realizados por el grupo de investigadores liderado por Brant A. Peppley, el ingeniero indonesio, Herry Purnama, trabajó bajo otro mecanismo que él propuso.

El mecanismo propuesto por Purnama es mucho más simple que aquel propuesto por Peppley, siendo las siguientes las reacciones del reformado de metanol:



Aquí, las ecuaciones de cinética, a consecuencia de la simplicidad de su mecanismo, también son mucho más simples y básicas que las de Peppley. Las ecuaciones cinéticas son las siguientes:

$$r_{R1} = k_1 \times P_{CH_3OH}^m \times P_{H_2O}^n \quad (30)$$

$$r_{R1/R2} = k_2 \times P_{CO_2} \times P_{H_2} - k_{-2} \times P_{H_2O} \times P_{CO} \quad (31)$$

donde los valores de los exponentes son:

$$m = 0,6$$

$$n = 0,4$$

y las "constantes cinéticas" (no son exactamente constantes, ya que son función de la temperatura) están dadas por las siguientes fórmulas de Arrhenius:

$$k_1 = 8,8 \times 10^8 \cdot e^{-\frac{76000}{8,3144(273,15+T)}} \quad (32)$$

$$k_2 = 6,5 \times 10^8 \cdot e^{-\frac{108000}{8,3144(273,15+T)}} \quad (33)$$

$$k_{-2} = 4,0 \times 10^7 \cdot e^{-\frac{67000}{8,3144(273,15+T)}} \quad (34)$$

donde T es la temperatura en ese punto.

Aun cuando el catalizador y soporte que utilizó fue el mismo que usó Peppley, el mecanismo propuesto es diferente.

1.2 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO DE TESIS

El presente trabajo de tesis buscó desarrollar e implementar un modelo matemático de un reactor flujo pistón, validándolo a través de simulaciones y experimentos de la reacción de reformado de alcoholes para generación continua de hidrógeno.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

- Desarrollar un modelo matemático de un reactor de flujo pistón con lecho empacado en base a balances de masa, energía y movimiento.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Implementar el modelo para la reacción de reformado y validarlo con datos cinéticos obtenidos de literatura.
- Simular el comportamiento del reactor en variadas condiciones de concentración y temperatura y validar los resultados con datos obtenidos experimentalmente.
- Analizar limitaciones y proponer mejoras al sistema experimental en base a los resultados obtenidos de simulaciones.

2. MODELAMIENTO MATEMÁTICO

Para el modelamiento matemático^[3], se utilizó la 2ª ley de Fick para la fluido dinámica para el balance de masa y energía, cuyas ecuaciones son:

$$\frac{\partial c(x,r,\theta,t)}{\partial t} + w \cdot \nabla C(x,r,\theta,t) = \nabla^2 D_c \cdot C(x,r,\theta,t) + R_j \quad (35)$$

$$\frac{\partial T(x,r,\theta,t)}{\partial t} + w \cdot \nabla T(x,r,\theta,t) = \nabla^2 D_m \cdot T(x,r,\theta,t) + T_j \quad (36)$$

donde R_j y T_j corresponden a efectos de la reacción química. R_j es la velocidad de reacción (según Peppley o Purnama) y T_j es la variación de la energía calórica debido a la reacción química y en la pared debido a la transferencia de calor con el ambiente:

$$T_j = \begin{cases} r > R - dr & \left(\frac{hV}{\Delta T_{amb}} (T(x,r) - T_{amb}) \right) \\ r \leq R - dr & 0 \end{cases} \quad (37)$$

Sin embargo, estas ecuaciones generales fueron simplificadas según lo siguiente:

- Se encuentra en estado estacionario, ie, no depende del vector tiempo.
- Solamente existe velocidad en el eje z.
- Se considera comportamiento ideal de reactor flujo pistón, por lo que no hay difusión en z ni θ .

Tomando estas simplificaciones y transformándolas a coordenadas cilíndricas, las ecuaciones (35) y (36) se reducen a lo siguiente:

$$u(r) \frac{\partial C(z,r)}{\partial z} = \frac{1}{r} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} r D_{cr}(r) \frac{\partial C(z,r)}{\partial r} \right) + R_j \quad (38)$$

$$w(r) \frac{\partial T(z,r)}{\partial z} = \frac{1}{r} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} r D_{mr}(r) \frac{\partial T(z,r)}{\partial r} \right) + T_j \quad (39)$$

Tanto las difusiones como las velocidades de propagación del energía y masa (D_m , D_c , u , w) pueden ser constantes según ' r ' o estar en función de éste. La expresión de la velocidad en función de ' r ' es como se muestra en la ecuación (37). La expresión se basa en una constante alfa, la cual representa el porcentaje de la velocidad media en la pared interior. Las velocidades y factores de difusión son como sigue:

$$u(r) = V_e \cdot \left(\left(1,5 - \frac{\alpha_w}{2} \right) - \frac{2 \cdot (1 - \alpha_w) \cdot r^2}{2 \cdot R^2} \right) \quad (37)$$

$$w(r) = V_e \cdot \left(\left(1,5 - \frac{\alpha_w}{2} \right) - \frac{2 \cdot (1 - \alpha_w) \cdot r^2}{2 \cdot R^2} \right) \cdot C_p \quad (38)$$

$$D_0(r) = D_{00} \cdot \left(\left(1,5 - \frac{\alpha_{D_0}}{2} \right) - \frac{\alpha \cdot (1 - \alpha_{D_0}) \cdot r^2}{2 \cdot R^2} \right) \quad (39)$$

$$D_m(r) = D_{m0} \cdot \left(\left(1,5 - \frac{\alpha_{D_m}}{2} \right) - \frac{\alpha \cdot (1 - \alpha_{D_m}) \cdot r^2}{2 \cdot R^2} \right) \quad (40)$$

donde se ve que, si α toma el valor 1 para cualquiera de las ecuaciones, la ecuación se hace independiente del radio y se tomaría el valor medio.

2.1 CONDICIONES DE BORDE

Para poder resolver el sistema de ecuaciones, se tomaron las siguientes condiciones de borde para el caso másico:

$$\frac{\partial C(z,R)}{\partial r} = 0 \quad (41)$$

$$\frac{\partial^2 C(z,R)}{\partial r^2} = 0 \quad (42)$$

$$\frac{\partial^2 C(z,0)}{\partial r^2} = 0 \quad (43)$$

donde las primeras condiciones expresan que no existe difusión en la pared del reactor. Y la última condición impone un punto de inflexión en el centro del reactor, lo cual es necesario para que exista simetría angular en el reactor.

De manera similar, las condiciones de borde para el caso energético son las siguientes:

$$\frac{\partial T(z,R)}{\partial r} = 0 \quad (44)$$

$$\frac{\partial^2 T(z,R)}{\partial r^2} = 0 \quad (45)$$

$$\frac{\partial^2 T(z,0)}{\partial r^2} = 0 \quad (46)$$

2.2 RESOLUCIÓN MATEMÁTICA DE LOS MODELOS

La resolución del sistema de 2 ecuaciones diferenciales parciales no-lineales fue mediante una resolución mixta de ecuaciones diferenciales parciales con respecto al vector del radio (el cual fue discretizado) y el método de Runge-Kutta con respecto al eje 'z'.

La resolución de las ecuaciones fue realizada con el programa Matlab, utilizando como base un programa de simulación de un reactor flujo pistón de lecho empacado^[3].

Las ecuaciones discretizadas que se utilizaron fueron:

$$\frac{dC}{dz} = \frac{1}{u} \cdot \left(\frac{\nabla C \cdot D_{mf}}{r} + \frac{3 \cdot D_{mf} \cdot \nabla C \cdot (1 - \alpha_{cm})^2 r}{R^2} + \nabla^2 C \cdot D_{mf} + R_1 \right) \quad (47)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{w} \cdot \left(\frac{\nabla T \cdot D_{mf}}{r} + \frac{3 \cdot D_{mf} \cdot \nabla T \cdot (1 - \alpha_{cm})^2 r}{R^2} + \nabla^2 T \cdot D_{mf} + I_1 \right) \quad (48)$$

2.3 SIMULACIÓN

2.3.1 Caso Base

Para el caso de la simulación, se realizará a través del programa matemático Matlab. Se trabajará sobre un SRT^[3] (Simulador Reactor Tubular), bajo las siguientes condiciones:

C(0,r):	180	[mol/m ³]
T(0,r):	100	[C°]
u(r):	0.17684	[m/seg]
Cp:	1000000	[cal/m ³]
w(r):	176840	[m ² cal/seg]
D _{ci} (r):	0.000002	[cal/m*seg]
D _{mi} (r):	0.000002	[m ² /seg]
α _u :	1	
α _w :	1	
α _{Dc} :	1	
α _{Dm} :	1	
k _o :	10000	[1/seg]
E:	5000	[K°]
ΔH:	120700	[cal/mol]
R:	3	[cm]
T _{amb} :	20	[C°]
U:	50	[Watts/m ² K]
L:	100	[m]

Estos parámetros son arbitrarios dentro de 1 orden de magnitud real. Éstos serán los parámetros base para las comparaciones.

Esto es suponiendo una reacción de primer orden, exotérmica. Todos los valores expuestas son valores arbitrarios que no necesariamente están en el mismo orden de magnitud de la reacción de reformado de metanol.

Los perfiles obtenidos a partir de los parámetros anteriores son los siguientes:

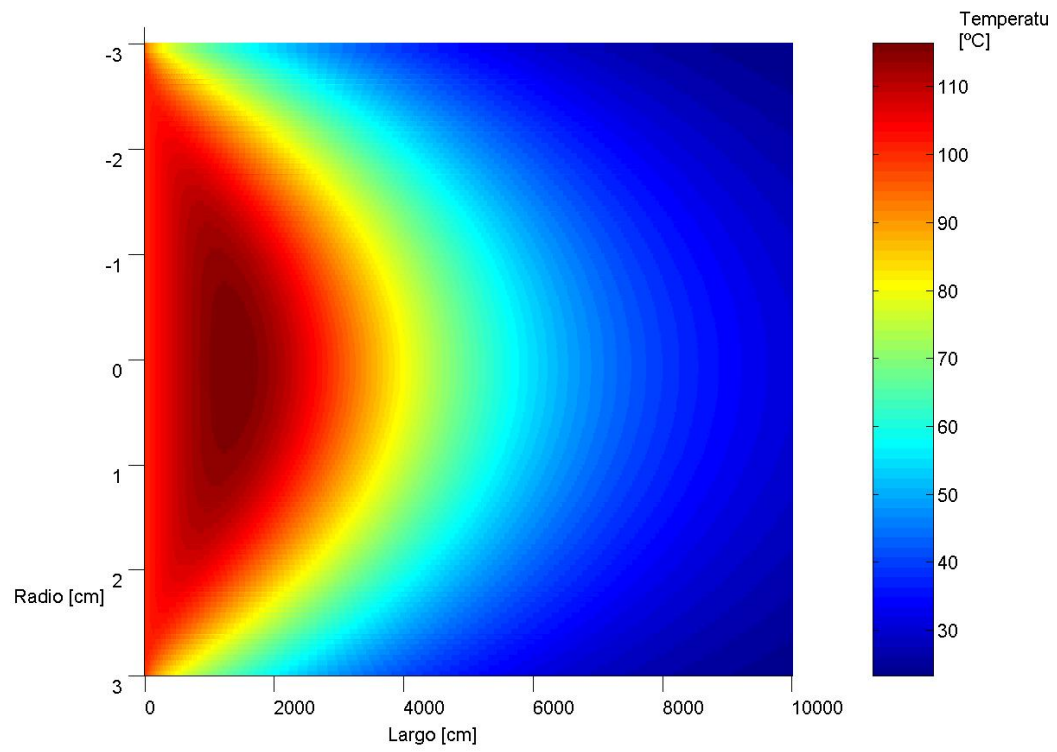


Figura 2: Perfil de temperatura dentro del reactor tubular.

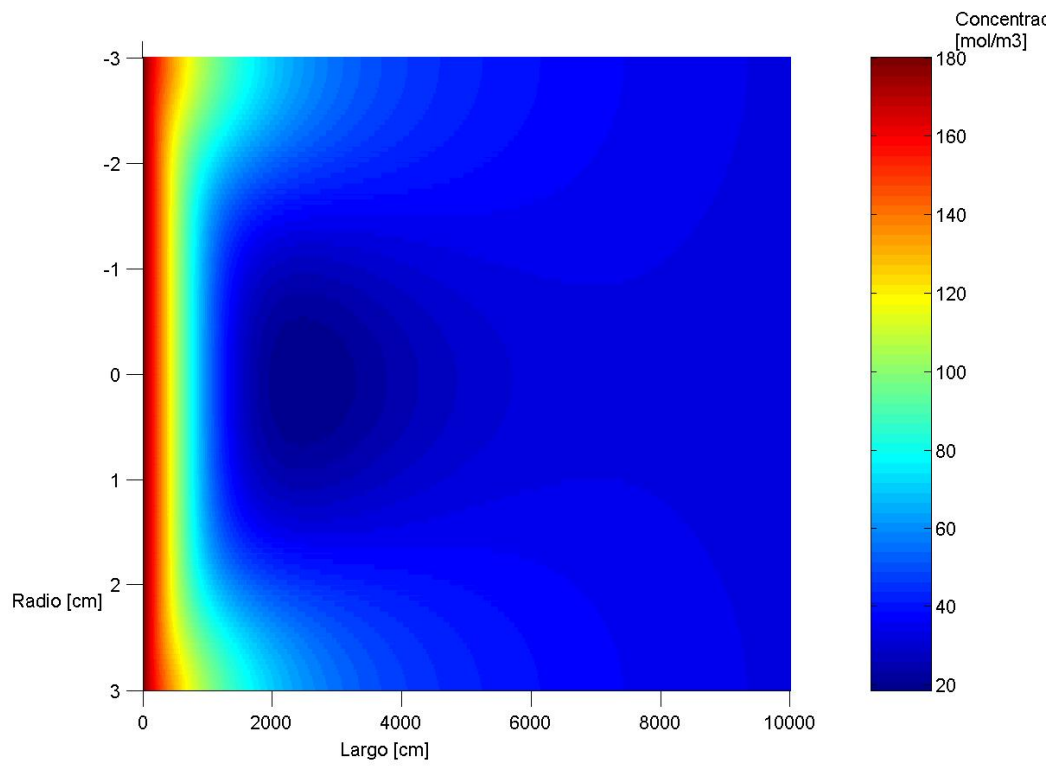


Figura 3: Perfil de concentración dentro del reactor tubular.

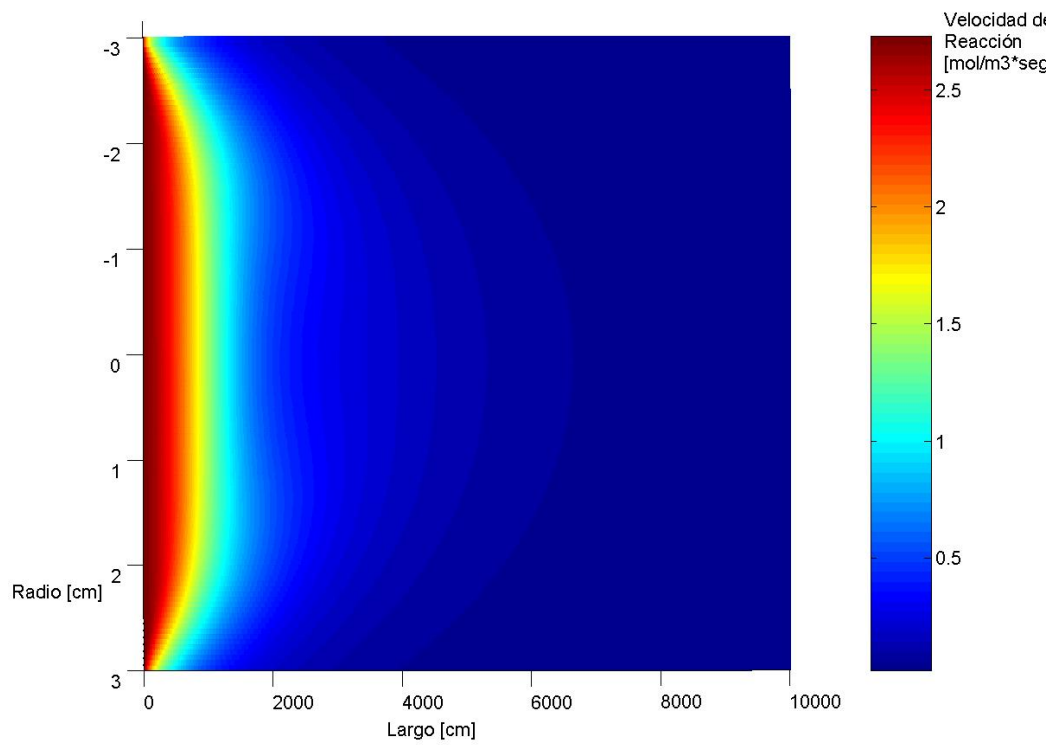


Figura 4: Perfil de velocidad de reacción dentro del reactor tubular.

2.3.2 Sensibilidad a Variación de Parámetros

2.3.2.1 Sistema Adiabático

Con el fin de modelar un sistema adiabático, se considerará un coeficiente de transferencia muy pequeño o cero.

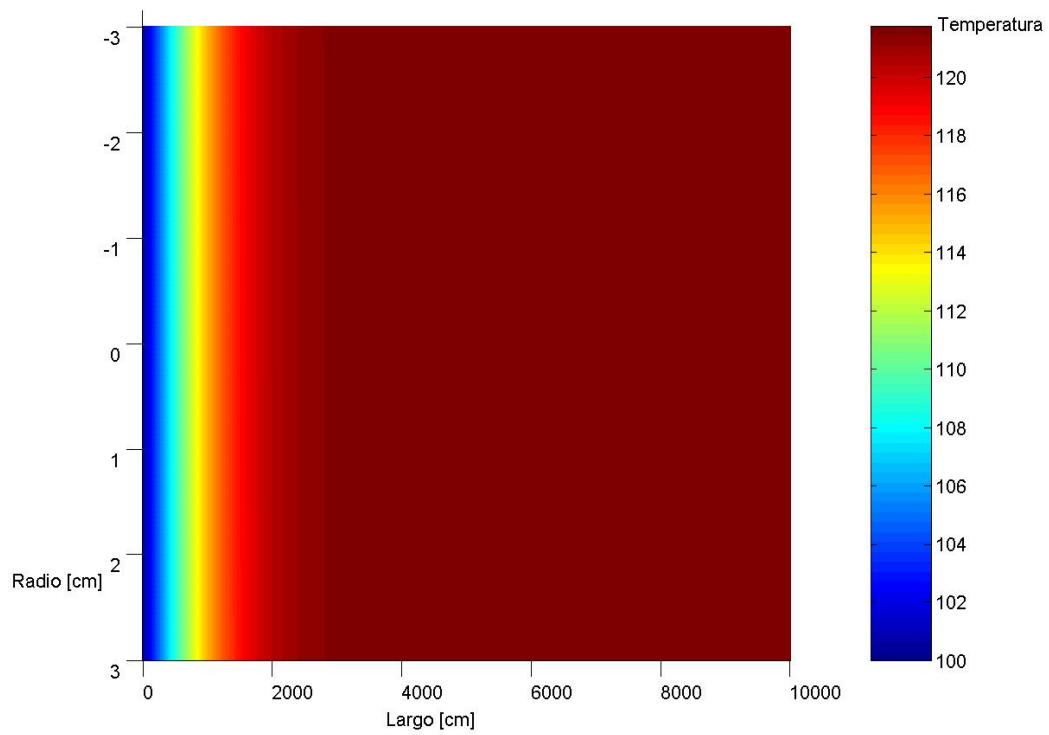


Figura 5: Perfil de temperatura dentro del reactor tubular adiabático.

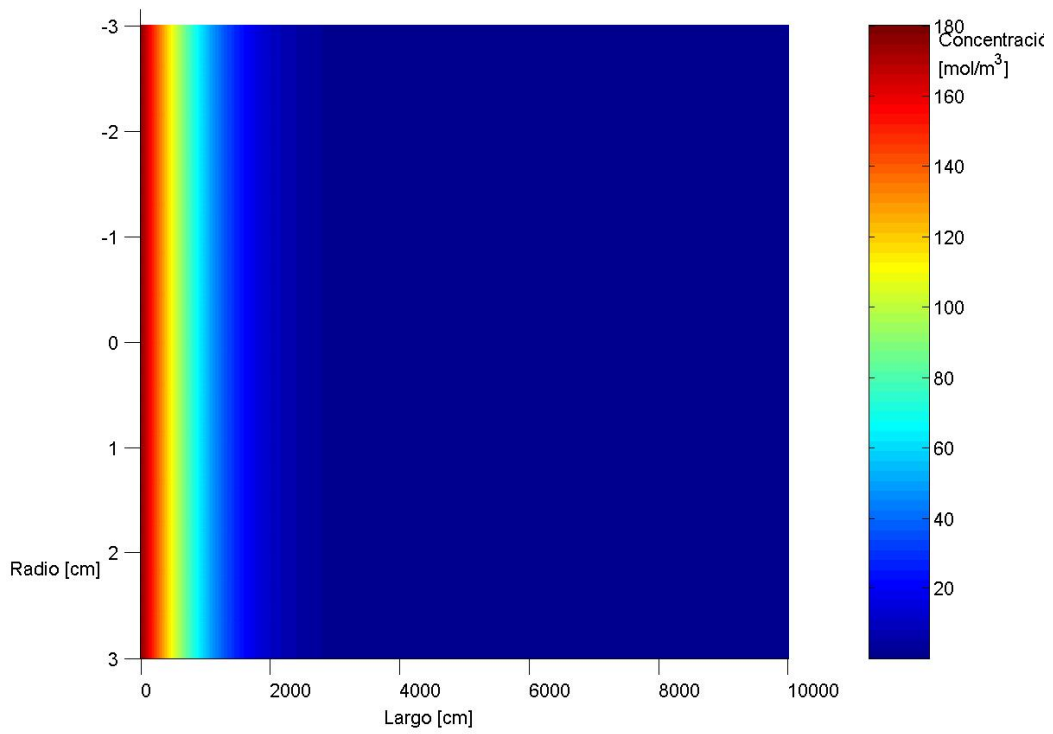


Figura 6: Perfil de concentración dentro del reactor tubular adiabático.

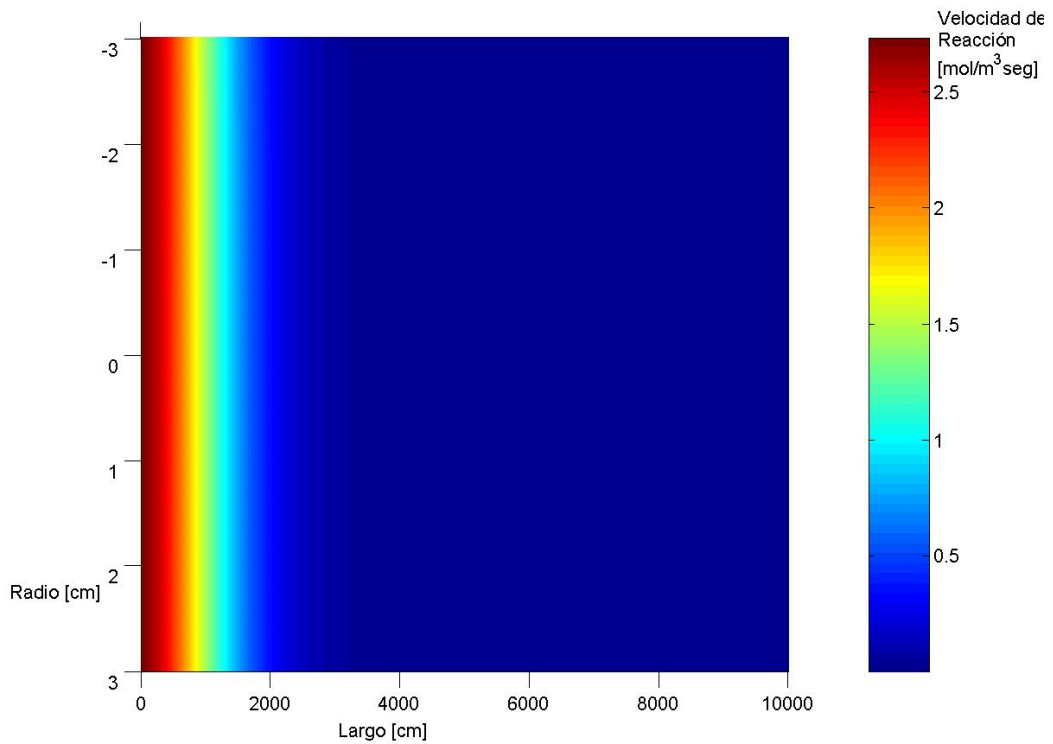


Figura 7: Perfil de velocidad de reacción dentro del reactor tubular adiabático.

2.3.2.2 Sistema con aumento de concentración en un 50%

Para ver el efecto de la variación de la concentración de entrada se asumirá un $C(0,r) = 270$ $[\text{mol}/\text{m}^3]$. Las gráficas a continuación corresponden a la diferencia del sistema simulado con el sistema estándar o base simulado.

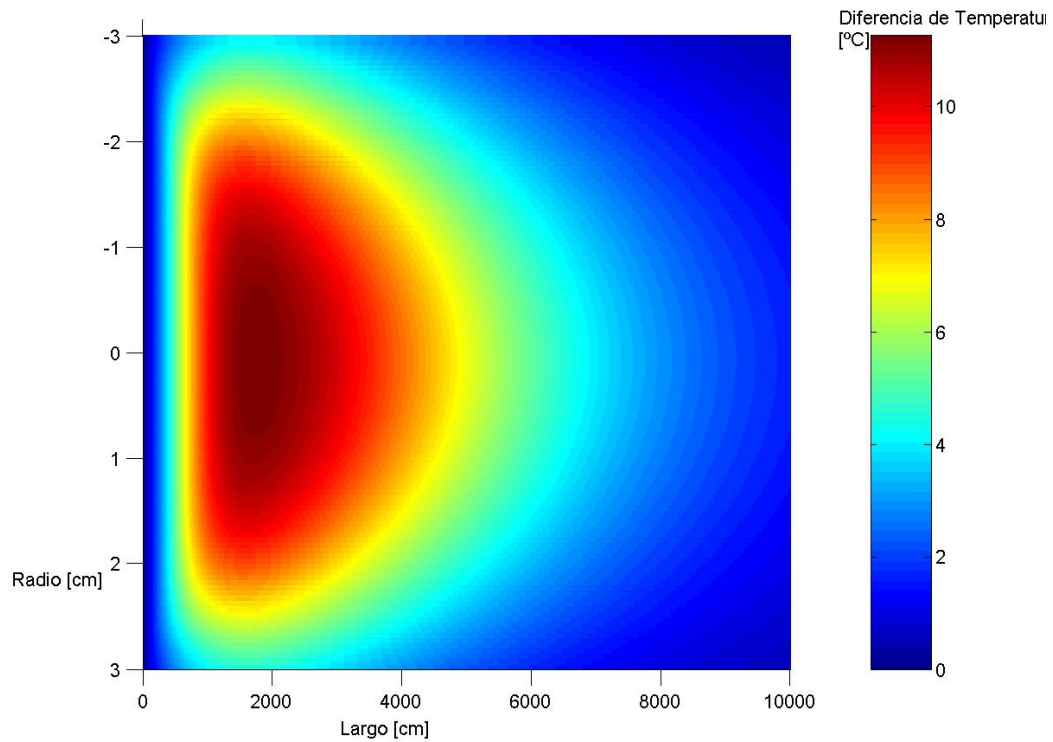


Figura 8: Diferencia de perfil de temperatura dentro del reactor tubular con mayor concentración.

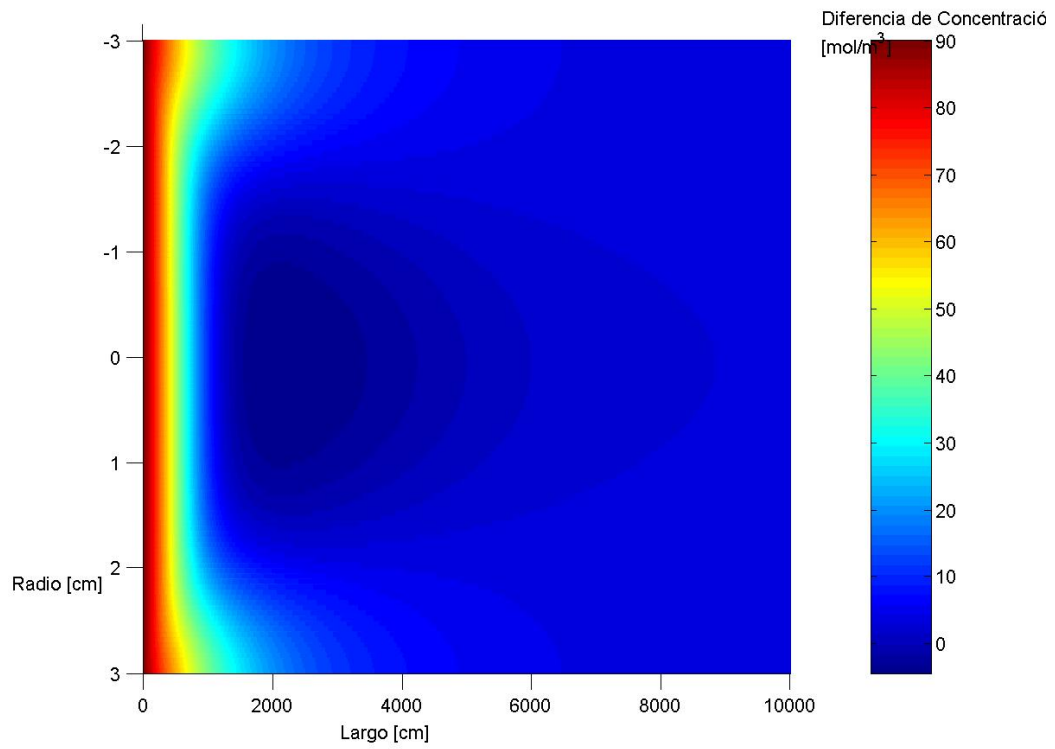


Figura 9: Diferencia de perfil de concentración dentro del reactor tubular con mayor concentración.

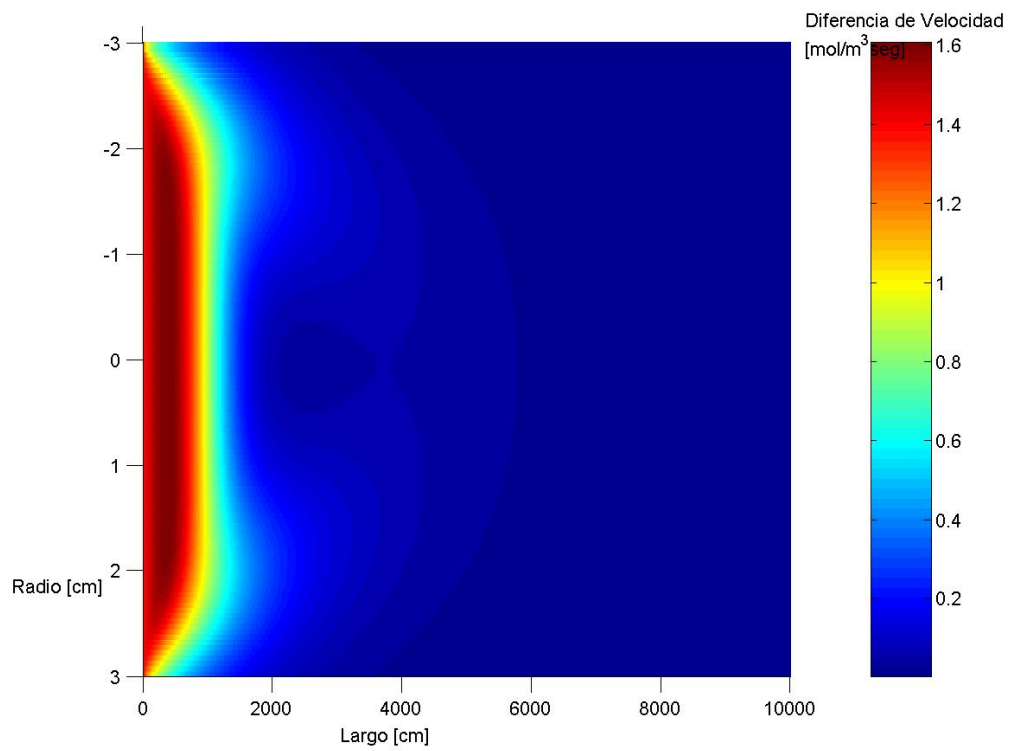


Figura 10: Diferencia de perfil de velocidad dentro del reactor tubular con mayor concentración.

2.3.2.3 Sistema con aumento de temperatura en 20°

Para ver el efecto de la variación de la temperatura de entrada se asumirá un $T(0,r) = 120$ [C°] . Las gráficas a continuación corresponden a la diferencia del sistema simulado con el sistema estándar o base simulado.

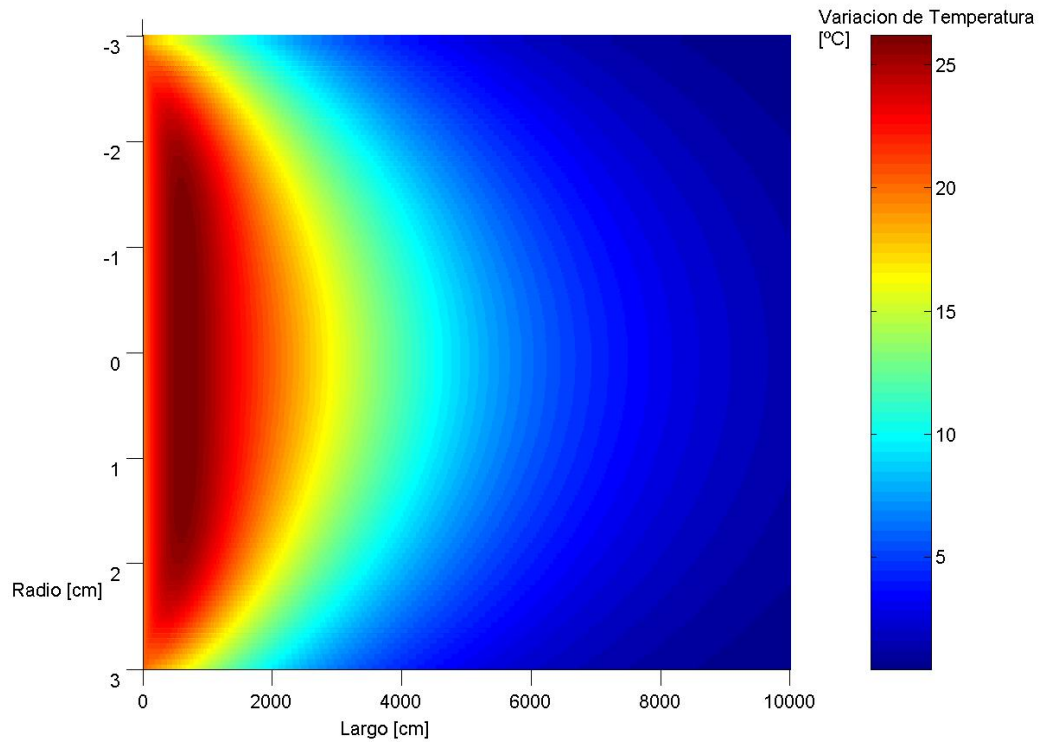


Figura 11: Diferencia de perfil de temperatura dentro del reactor tubular con mayor temperatura.

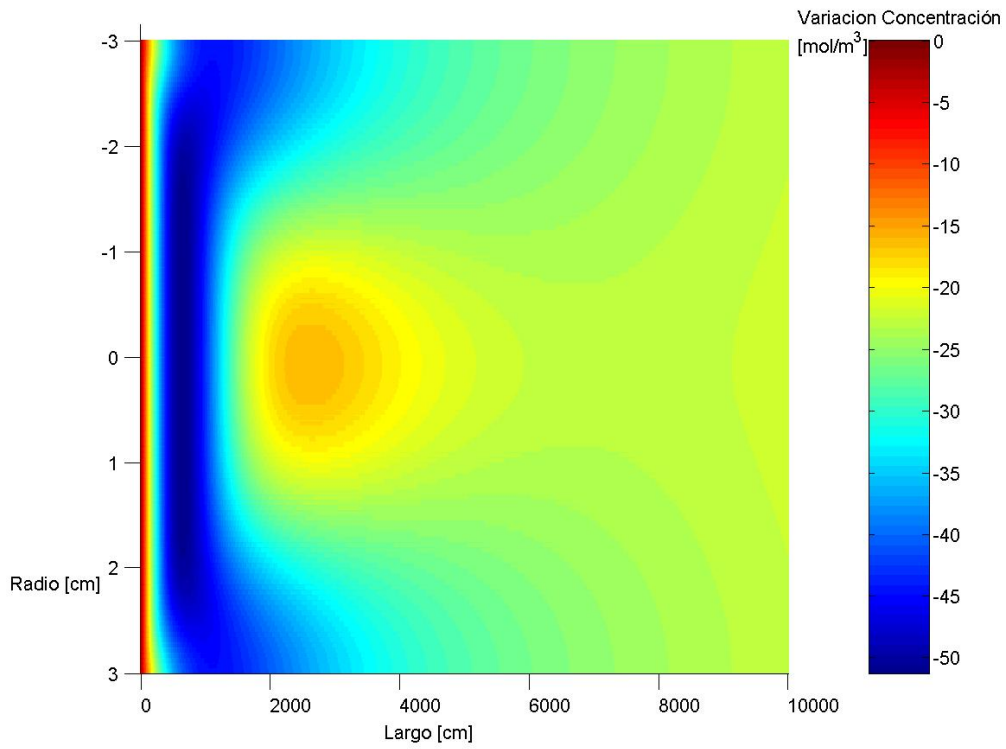


Figura 12: Diferencia de perfil de concentración dentro del reactor tubular con mayor temperatura.

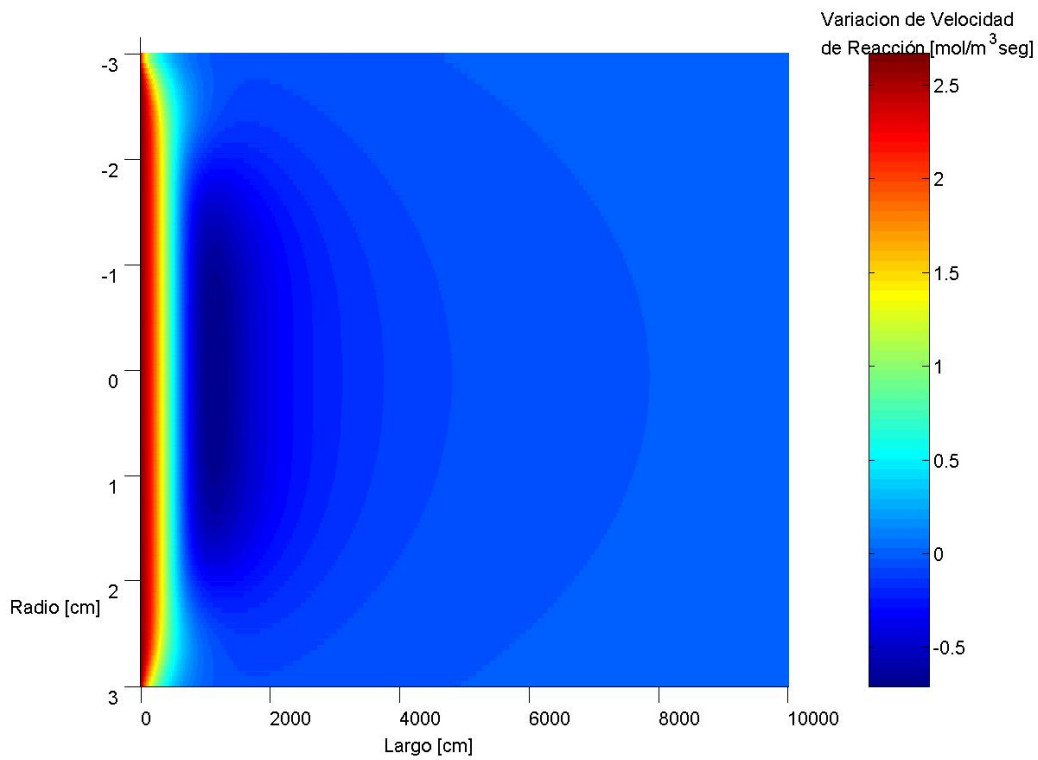


Figura 13: Diferencia de perfil de velocidad dentro del reactor tubular con mayor temperatura.

2.3.2.4 Sistema con dispersión no homogénea de velocidad

Para ver el efecto de la dependencia de la velocidad del fluido con respecto al radio, se considera un α_u y α_w igual a 0,5. Las gráficas a continuación corresponden a la diferencia del sistema simulado con el sistema estándar o base simulado.

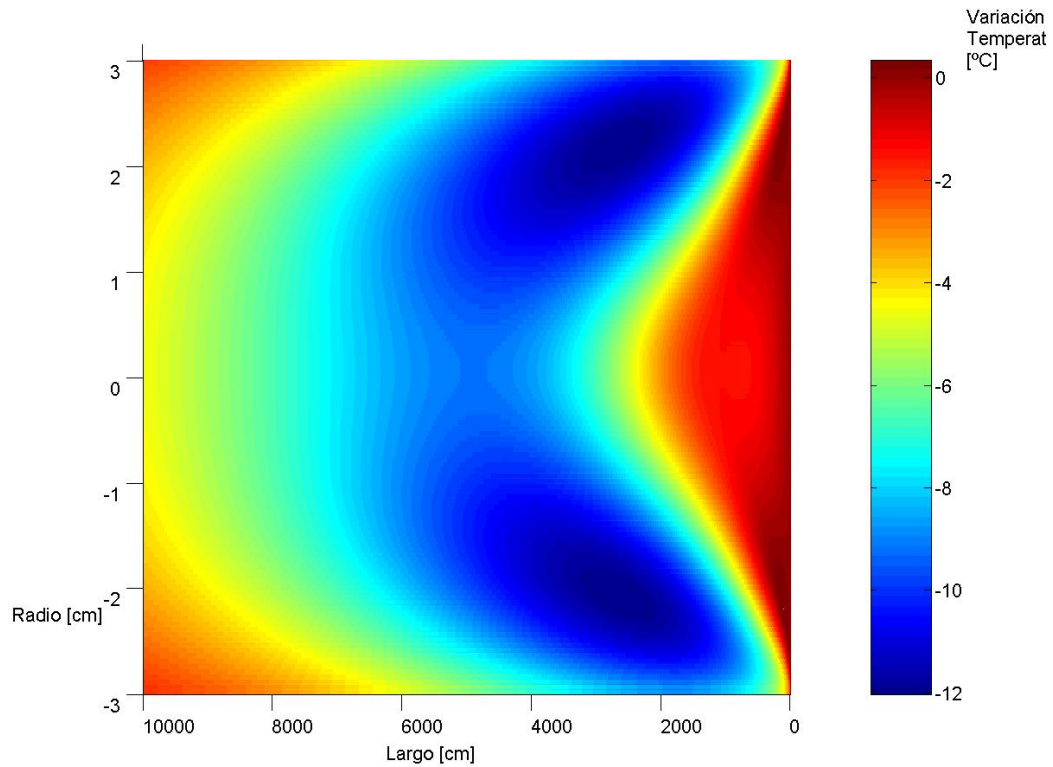


Figura 14: Diferencia de perfil de temperatura dentro del reactor tubular con dispersión no homogénea de velocidad.

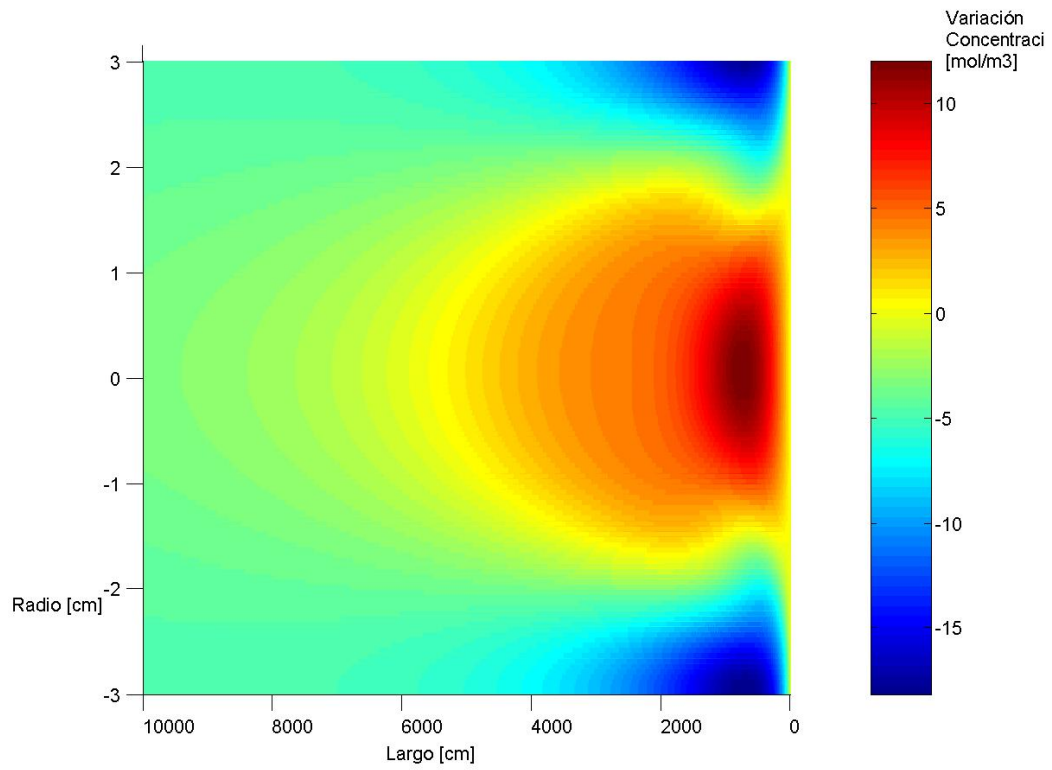


Figura 15: Diferencia de perfil de concentración dentro del reactor tubular con dispersión no homogénea de velocidad.

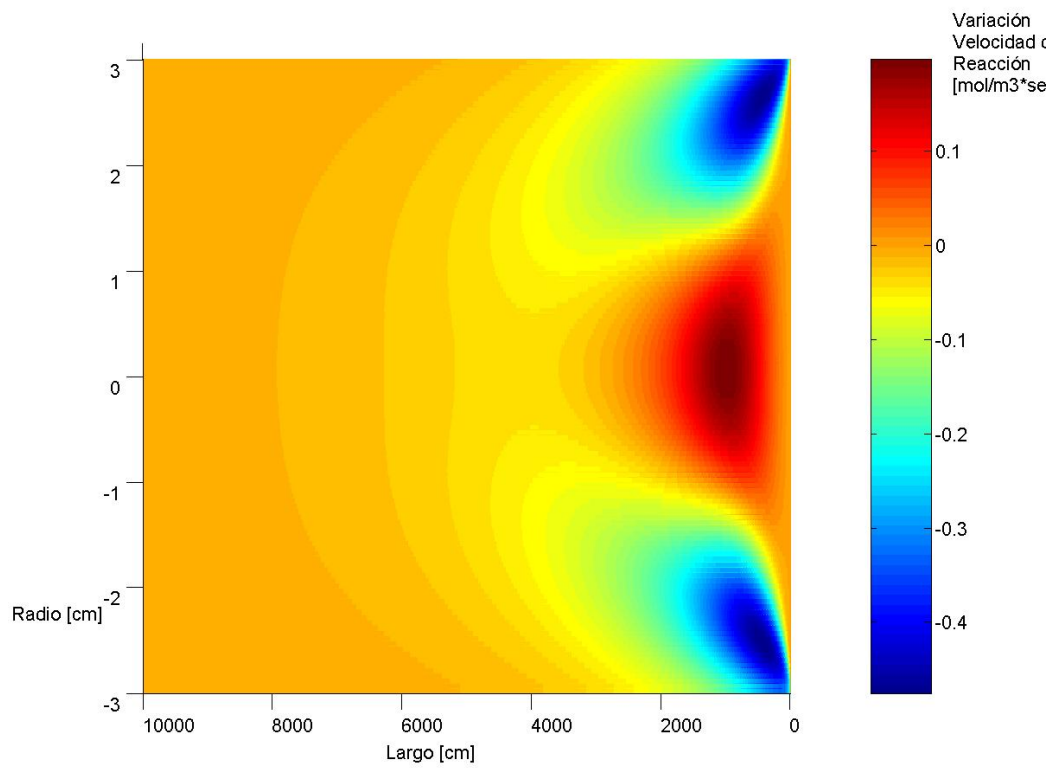


Figura 16: Diferencia de perfil de velocidad dentro del reactor tubular con dispersión no homogénea de velocidad.

2.3.2.5 Sistema con dispersión no homogénea de difusión radial

Para ver el efecto de la dependencia de difusión radial del fluido con respecto al radio se considera un α_{Dm} igual a 0,5. Las gráficas a continuación corresponden a la diferencia del sistema simulado con el sistema estándar o base simulado.

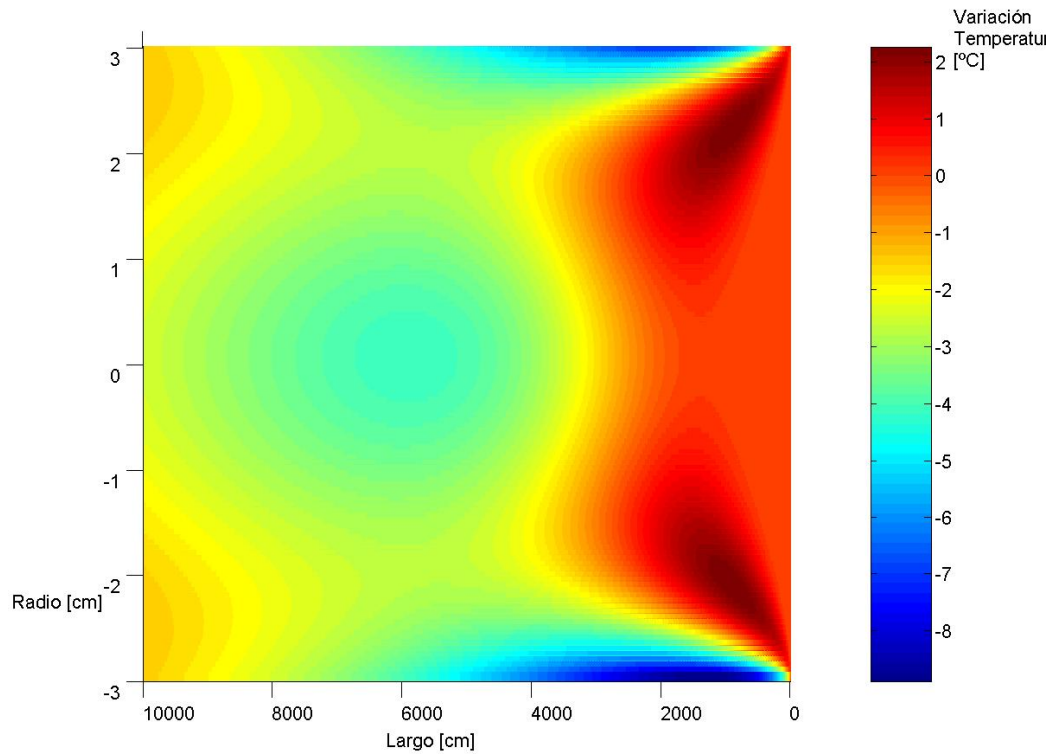


Figura 17: Diferencia de perfil de temperatura dentro del reactor tubular con dispersión no homogénea de difusión.

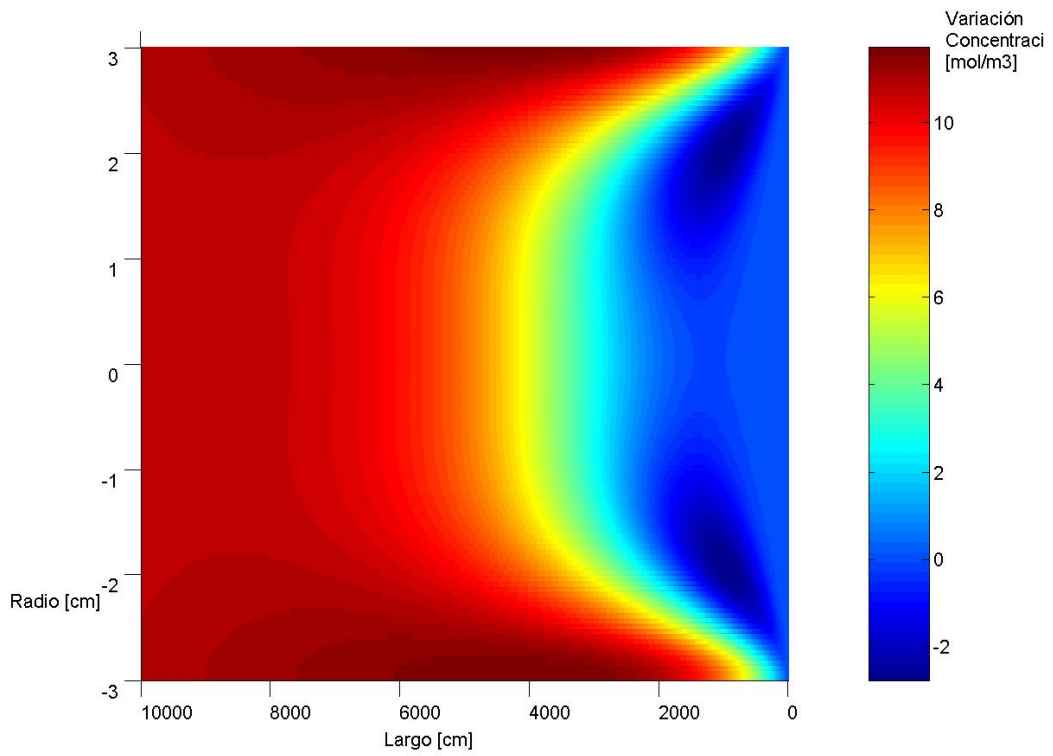


Figura 18: Diferencia de perfil de concentración dentro del reactor tubular con dispersión no homogénea de difusión.

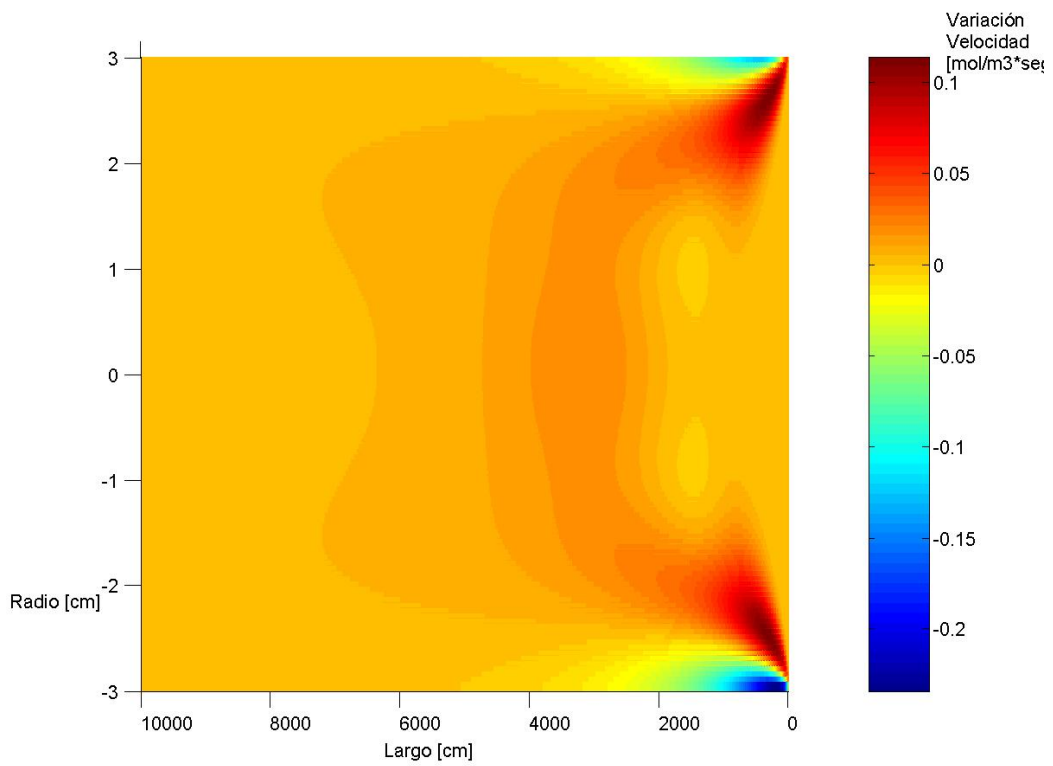


Figura 19: Diferencia de perfil de velocidad dentro del reactor tubular con dispersión no homogénea de difusión.

2.3.2.6 Sistema Adiabático con dispersión de velocidad

El efecto de la adiabaticidad se puede apreciar claramente en las Figuras 5, 6 y 7. Con el fin de ver el efecto de la dispersión de velocidad en el vector ' r ', se modela con $\alpha_{Dc} = 0,5$. Las gráficas a continuación corresponden a la diferencia del sistema simulado con el sistema adiabático.

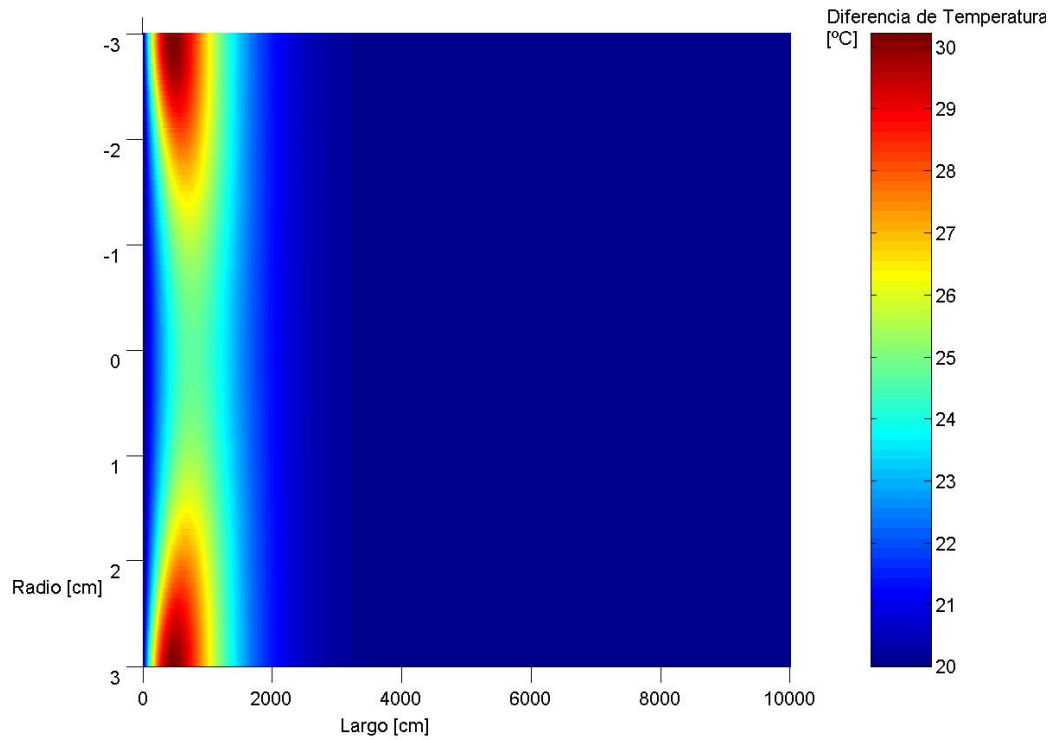


Figura 20: Perfil de temperatura dentro del reactor tubular adiabático con dispersión de velocidad.

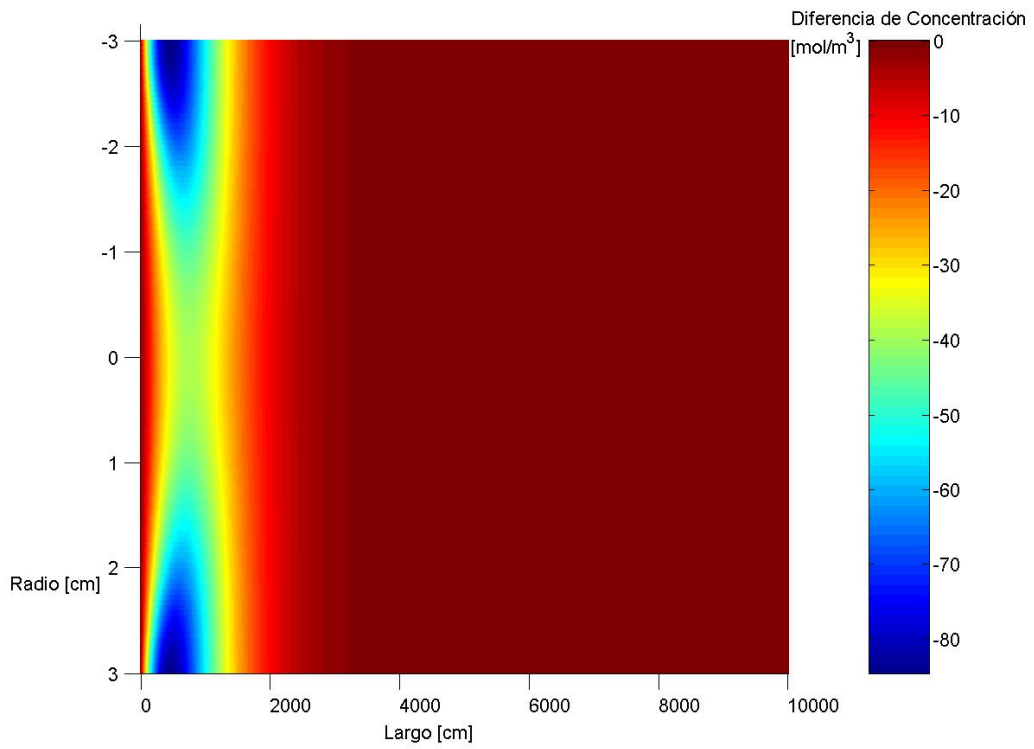


Figura 21: Perfil de concentración dentro del reactor tubular adiabático con dispersión de velocidad.

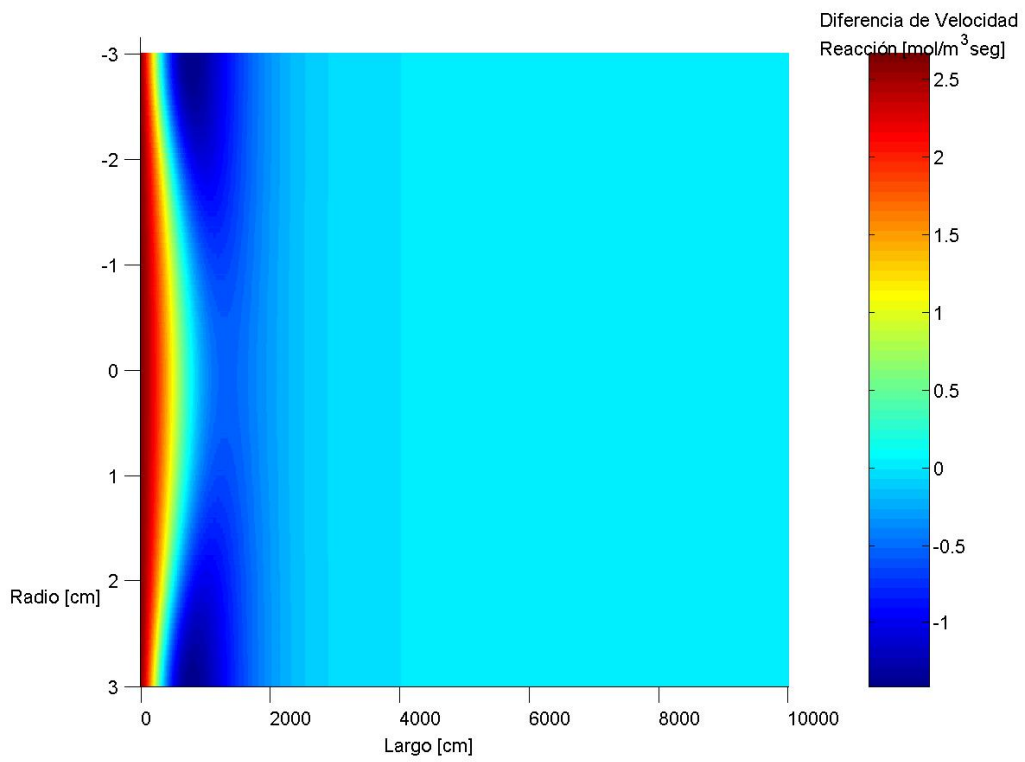


Figura 22: Perfil de velocidad de reacción dentro del reactor tubular adiabático con dispersión de velocidad.

2.3.3 Análisis del Modelo Matemático

2.3.3.1 Sistema Estándar o Base

En las Figuras 2 – 4, el cual corresponde al caso base, con el cual se realizaron las comparaciones. Se ve claramente la presencia de un hot spot dentro del reactor. Sin embargo, la temperatura superficial a lo largo del reactor se mantiene en una constante disminución.

2.3.3.2 Sistema Adiabático

En las Figuras 5 – 7, el cual es el sistema que no tiene transferencia de calor con el ambiente, lo cual queda demostrado, ya que representa un perfil constante con respecto al eje r . Con lo cual es idéntico que simular el caso simple de un reactor flujo pistón adiabático. Mediante esta comparación bibliográfica se puede corroborar el correcto funcionamiento de la simulación.

2.3.3.3 Sistema con aumento de concentración

En las Figuras 8 – 10, el efecto del aumento de concentración provoca un desplazamiento positivo del hot spot, tanto en el eje z como en la temperatura, aumentando la concentración global dentro del reactor y la velocidad de reacción, como era de esperarse. El aumento de temperatura llega a ser de hasta de 11 °C, sirviendo esta simulación para prever excesivos aumentos de temperatura interna no deseados.

2.3.3.4 Sistema con aumento de temperatura

En las Figuras 11 – 13, el aumento de la temperatura, por otro lado, desplaza el hot spot en sentido inverso que el aumento de la concentración. Sin embargo, también aumenta la temperatura de éste hasta 25 °C más. En cuanto a la concentración, ella disminuye, como es de esperarse, debido a que la velocidad de reacción será mayor a temperatura más alta. El agujero de concentración que se aprecia en el gráfico 14, es debido a que el hot spot, que se encontraba en esa posición, ya no está y se desplazó hacia la izquierda.

2.3.3.5 Sistema con velocidad no homogénea

En las Figuras 14 – 16, la velocidad en el centro del reactor es mayor que en los extremos. Por lo tanto, los fluidos más cercanos a la pared reaccionarán por más tiempo, generando más calor en el comienzo. Sin embargo, a la vez cederán más calor al ambiente por encontrarse en el extremo ($r=R$). Se observa, en general, una menor temperatura, excepto por el comienzo, cuando la temperatura aumenta debido a que el calor de la reacción no alcanza a ser cedido por difusión hacia el ambiente. El efecto del tiempo de residencia para que ocurra la reacción se ve en el gráfico de velocidad de reacción, donde la velocidad disminuye considerablemente en los extremos. En general, se aprecia una disminución de la concentración, lo cual implica una mayor concentración.

Por ende, este simulador nos indica que una dispersión no homogénea de la velocidad será más beneficiosa para la reacción. Razones:

- El reactor se encuentra a menor temperatura en general.
- La conversión es mayor.

- La velocidad de reacción es mayor solamente en donde la concentración es más alta (no se ve afectada por el perfil de temperatura).

Esto se puede explicar debido a que el reactor es largo y se aprovecha de mejor manera la parte final de éste (ya que la difusión de la mayor concentración en el centro, se aprovecha en volúmenes adyacentes al final), puesto que, si el reactor fuera de menor tamaño, la conversión sería menor y favorecería al modelo de velocidad homogénea. También ha de notarse que la concentración en el centro aumenta, junto con la velocidad de reacción, pero la temperatura en este punto no se ve muy afectada.

2.3.3.6 Sistema con difusión no homogénea

En las Figuras 17 – 19, el análisis se efectúa de una manera más abstracta, puesto que no es fácil apreciar que la difusión axial sea mayor en el centro que en los extremos del reactor. Esto podría asociarse a las velocidades en “r” que no han sido consideradas, las cuales serán mayores en el centro y menores en los extremos debido al modelo anterior (análogo a z). Pero, por razones prácticas, su efecto es individual.

La difusión en el centro aumenta en 20 % aproximadamente, por lo cual el hot spot tiende a ceder mayor calor. Sin embargo, en los extremos es de un 50 %, por lo cual no reciben mucho calor para ceder al ambiente. Entre este juego de efectos combinados, el hot spot crece en cuanto a envergadura y temperatura y en la superficie disminuye la temperatura. Por lo tanto, al tener una gran masa de reactivo a poca temperatura, en los extremos la concentración aumenta. Posteriormente, la difusión de éste, lenta hacia el centro, provoca que la conversión sea menor y su temperatura también.

2.3.3.7 Sistema Adiabático con dispersión de velocidad

En las Figuras 20 – 22, se puede comparar a muchos reactores flujo pistón paralelos entre sí. Los que tienen un mayor flujo (centro), tendrán un tiempo de residencia menor y la temperatura mayor no la lograrán hasta alcanzar un tiempo de residencia grande. En cambio, los reactores de flujo pistón que se encuentran en los extremos de menor flujo, tendrán un tiempo de residencia mayor y generarán altas temperaturas en poco recorrido.

Si no se adecua perfectamente a un modelo de flujos pistón en paralelo, es porque existe difusión entre ellos y se homogenizan las temperaturas al final.

2.3.4 Conclusión sobre SRT

Se pudo corroborar que el modelo matemático desarrollado para simular el comportamiento de un reactor flujo pistón arroja resultados acordes a lo que se esperaría que ocurriese en la realidad, por lo que se puede decir que el modelo matemático queda validado para el siguiente paso, el cual es la adaptación para la cinética de la reacción del reformado de metanol.

Una vez escrito el código matemático, el primer paso fue la validación de la cinética química. Para esto se utilizaron las condiciones usadas por los investigadores (B. A. Peppley y H. Purnama) en la obtención de los gráficos, de tal manera que se pueda tener un punto de comparación y, si el modelo matemático es correcto, deberá reflejar lo que los investigadores obtuvieron. Entonces, se procedió inicialmente con la validación del modelo matemático propuesto por H. Purnama.

2.3.5 Validación del modelo de Purnama

Para la validación del modelo propuesto por Herry Purnama, se tomaron los valores obtenidos en sus experimentos^[2]. Se varió la temperatura de operación (230°C, 250°C, 270°C y 300°C) y el flujo gaseoso (para los distintos tiempos de contacto). Las condiciones de operación fueron, para cada uno de estos casos, las siguientes:

- Catalizador:
BASF S3-85 CuO/ZnO/Al₂O₃
0.2 [g] de catalizador utilizado, diluido en BN
- Flujo Gaseoso:
Relación molar agua-metanol es 1:1

Ingresando estas condiciones en el modelo matemático, se obtuvo las siguientes curvas, donde se supuso la condición de PFR ideal, y que se puede comparar con los datos experimentales obtenidos por Purnama:

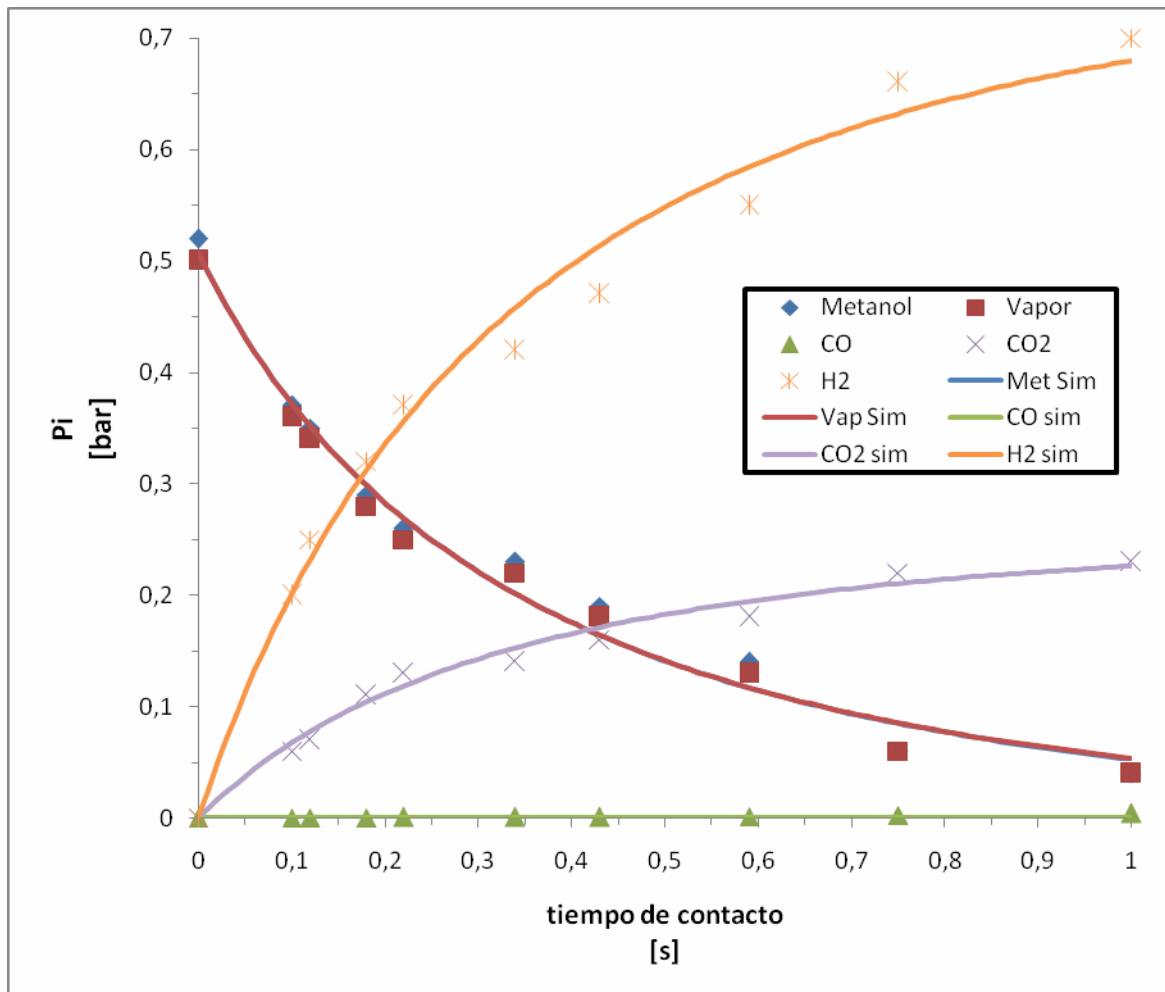


Figura 3a: Gráfico de simulación a 230 °C del modelo cinético según Purnama.

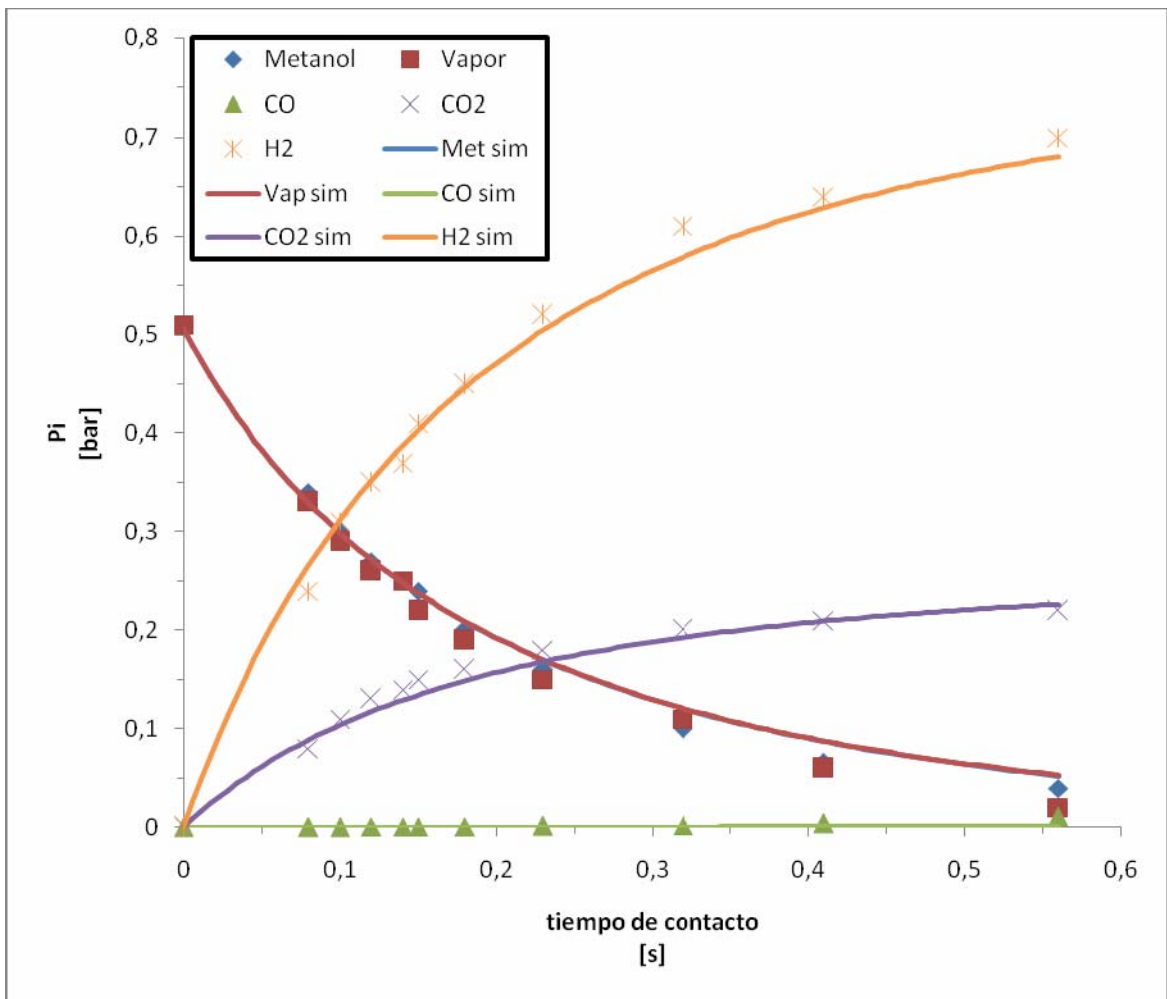


Figura 3b: Gráfico de simulación a 250 °C del modelo cinético según Purnama.

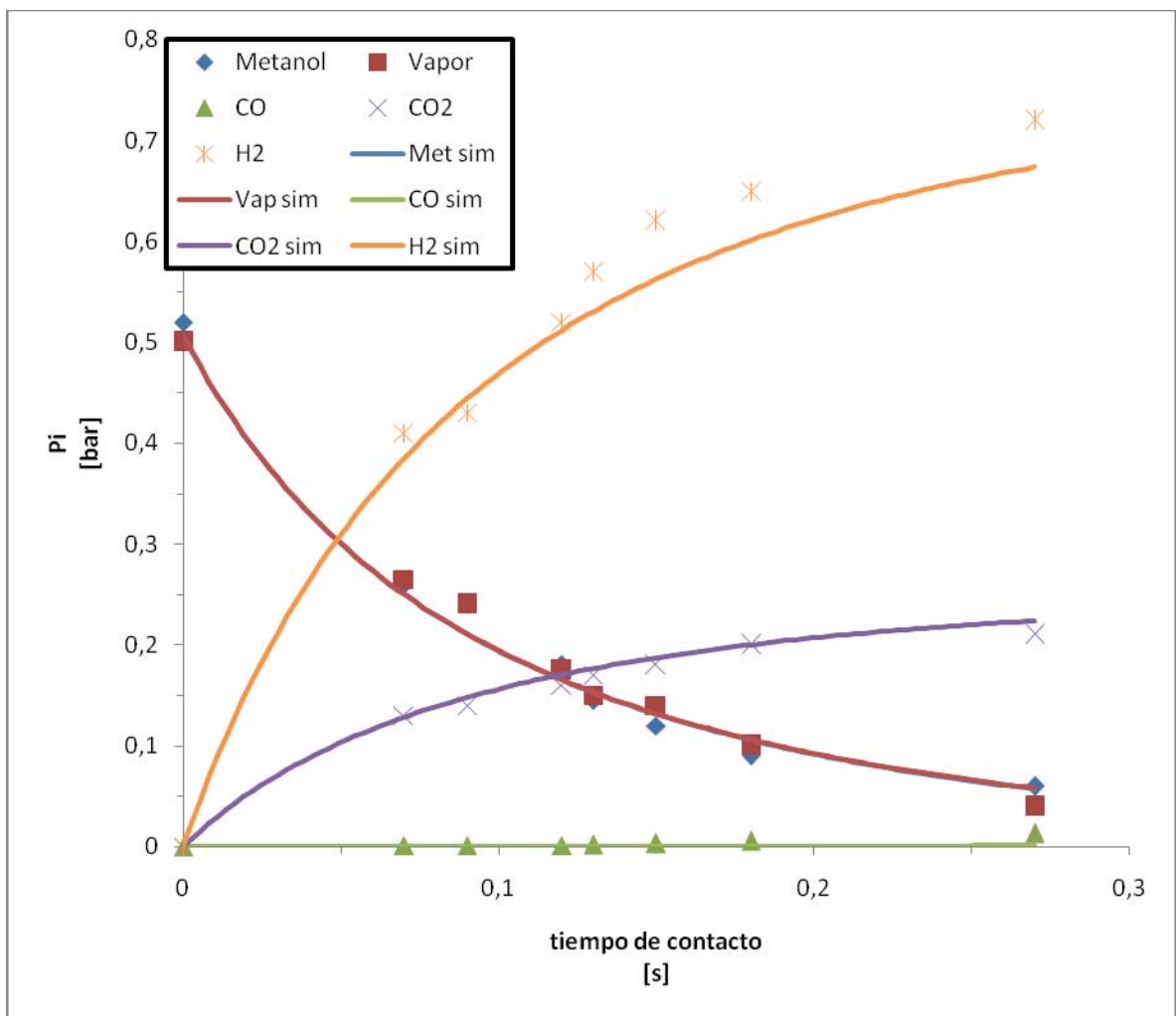


Figura 3c: Gráfico de simulación a 270 °C del modelo cinético según Purnama.

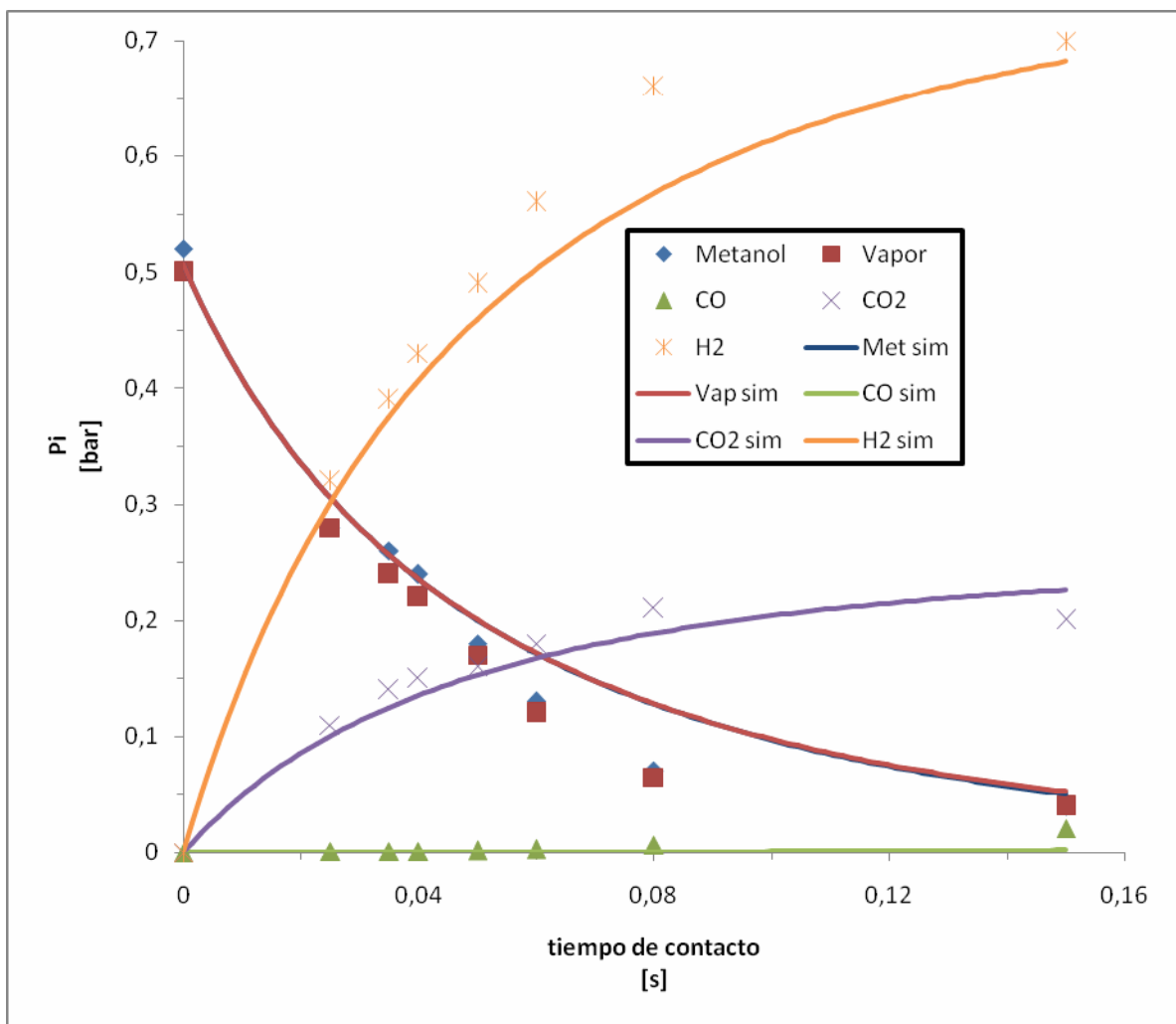


Figura 3d: Gráfico de simulación a 300 °C del modelo cinético según Purnama.

En las figuras 3a a 3d, los puntos son los datos experimentales y las curvas son los valores simulados por el modelo matemático basado en la cinética según Purnama. Se ve que se obtuvieron resultados congruentes con aquellos que obtuvo H. Purnama. De esta manera, el modelo matemático queda validado para las condiciones en que operó Purnama. Los perfiles de concentración se pueden ver en el ANEXO 1A, donde se observa la carencia de perfiles radiales, ya que no se tomó en consideración difusión másica ni calórica, por suposición de PFR ideal y tomando el caso más simple y ajustado a lo que Purnama había supuesto en las condiciones de operación que utilizó.

Las condiciones que se impusieron en el modelo matemático fueron tales que, para el caso de 230°C, el tiempo de residencia era de 1 [s], para mantener la escala entre los gráficos de Purnama y las obtenidas del modelo matemático (ver ANEXO 1B).

2.3.6 Validación del modelo de Peppley

Para la validación del modelo matemático propuesto por Peppley se obtuvo el siguiente gráfico de comparación:

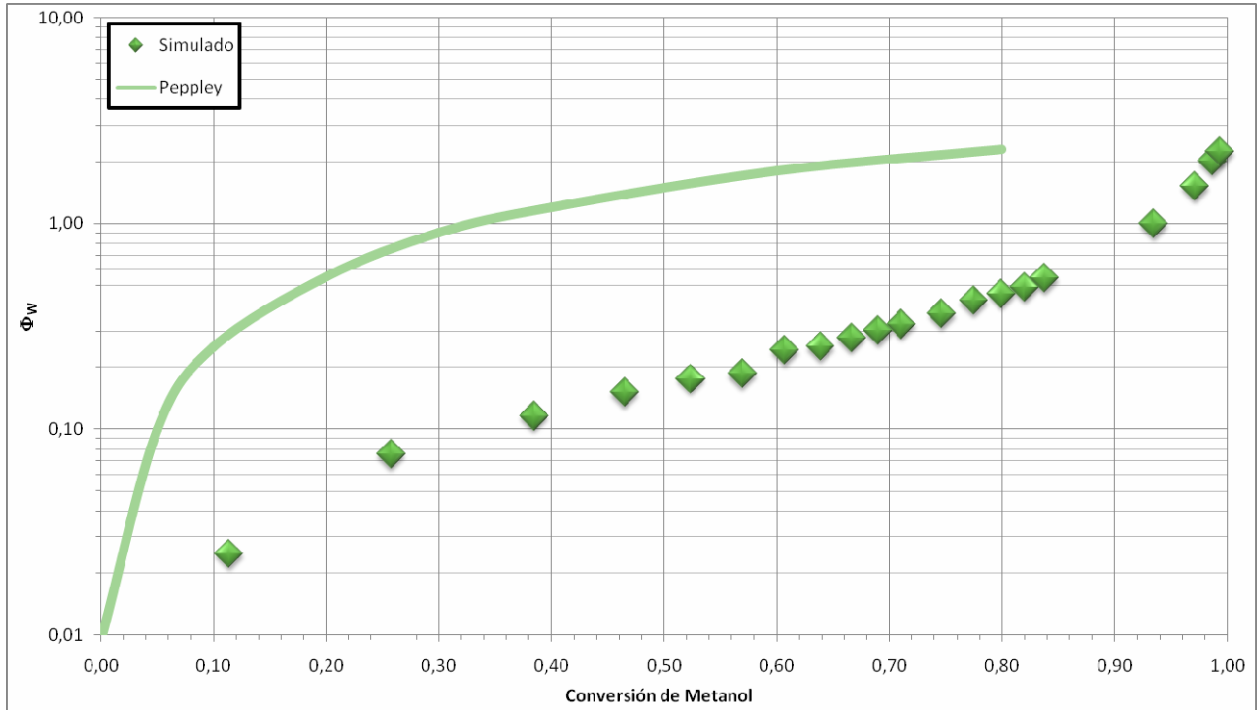


Figura 9: Modelo de predicción de la composición de la salida de un PFR a 513 °K, 1 [bar] y razón metanol-agua igual a 1.

En esta figura, los puntos son los valores obtenidos por simulación del modelo matemático y la curva está relacionada con la curva de ajuste obtenida por Peppley. Los ejes son: conversión de metanol y Φ_w . Este último factor está dado por:

$$\Phi_w = \frac{(P_{CO_2} \cdot P_{H_2})}{(P_{CO} \cdot P_{H_2O}) \cdot K_w} \quad (49)$$

donde K_w es la constante de equilibrio de la reacción de WGS. El factor Φ_w es el factor que relaciona la conversión de metanol con respecto al equilibrio termodinámico de la reacción WGS.

Se ve una relación casi lineal entre la conversión de metanol y el factor Φ_w , lo cual es bastante esperado, por lo que significa el factor Φ_w . Si este factor es igual a 1, entonces significa que se ha alcanzado el equilibrio de la reacción del water-gas shift (WGS). Si $\Phi_w > 1$, entonces indica que existen otras reacciones que están gobernando la conversión de metanol y si $\Phi_w < 1$, entonces aún no se ha alcanzado el equilibrio de la reacción WGS.

Con todo lo anterior, no es posible validar el modelo cinético propuesto por Peppley, pues no se ajusta bajo las condiciones en que se operó cuando se realizaron los experimentos. Por lo tanto, no se puede utilizar el modelo matemático según Peppley (para el caso de esta memoria).

2.3.7 Ajuste de parámetros en Purnama

Una vez validado el código y el sistema según Purnama, se debe modificar los parámetros cinéticos para ajustarlos a las condiciones en que se trabajará. Los principales cambios son: distinto catalizador, distinto soporte, distinto gas de transporte, distintas dimensiones, distinta preparación del catalizador.

Entonces, teniendo en consideración los cambios, se deberá hacer modificaciones a los valores con que se trabajará. Para ello, se comparará los valores experimentales y los valores simulados bajo las mismas condiciones. Luego, se hará cambios en distintas variables, de tal manera para que los valores simulados se ajusten a los valores experimentales obtenidos.

Las condiciones de operación utilizadas en el laboratorio fueron:

- Flujo molar metanol-agua de 1
- Gas de transporte: He
- Temperaturas de operación de 225 °C hasta 400 °C
- 0,2 [g] de catalizador de 6% Cu/ZrO₂
- Flujo total aprox. de 100 [cc/min]

Los datos experimentales se muestran a continuación:

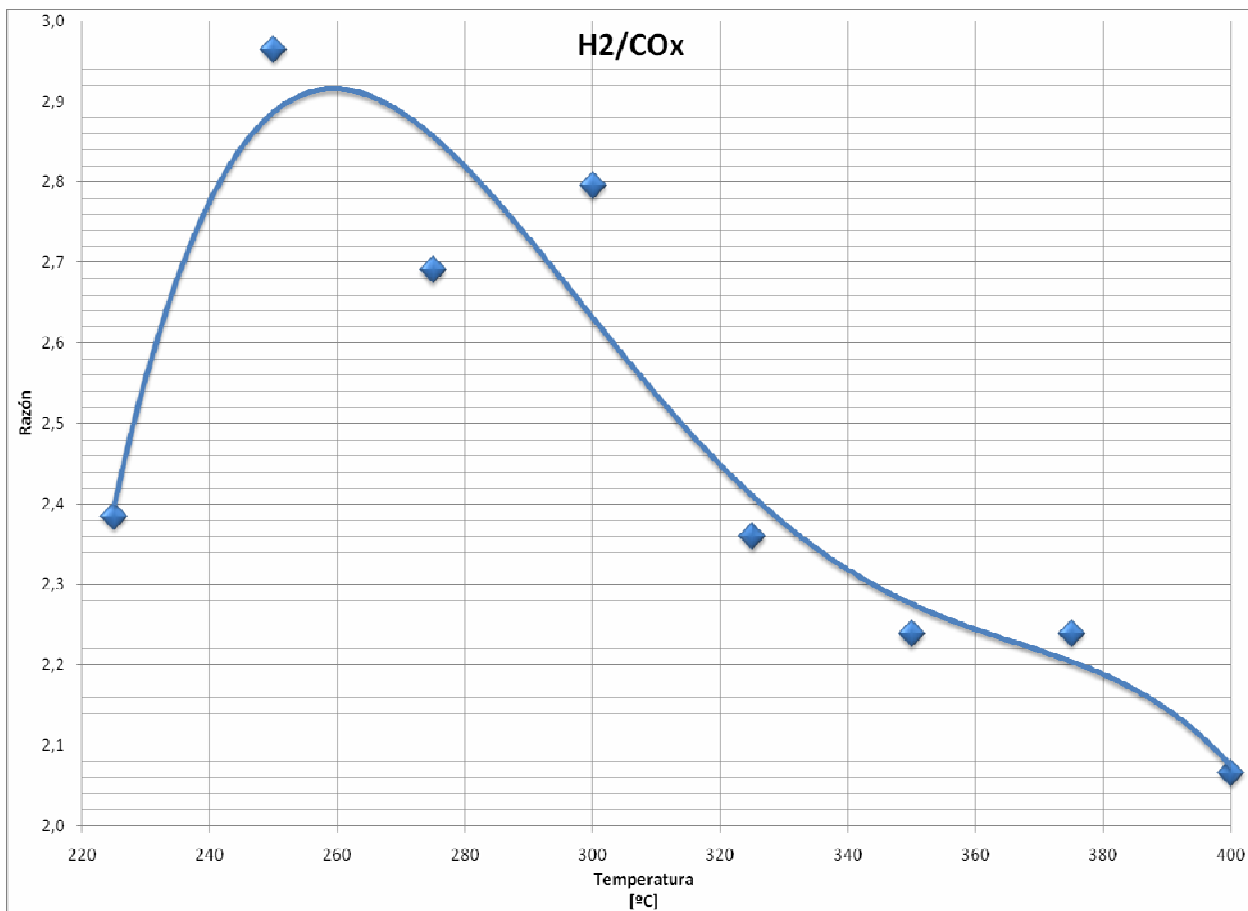


Figura 4: Valores experimentales de la razón H₂/CO_x en función de la temperatura.

Aquí se ve que la razón de producción de H_2/CO_x , siendo CO_x la suma de la producción de CO_2 y CO , depende de manera importante de la temperatura. Se obtuvo un peak alrededor de los 260 °C para luego disminuir al aumentar la temperatura. Entonces, al tener la cinética de Purnama, se espera que haya una función de similar forma a la que se obtuvo experimentalmente.

Al realizar las simulaciones a las distintas temperaturas, se obtuvo el siguiente gráfico:

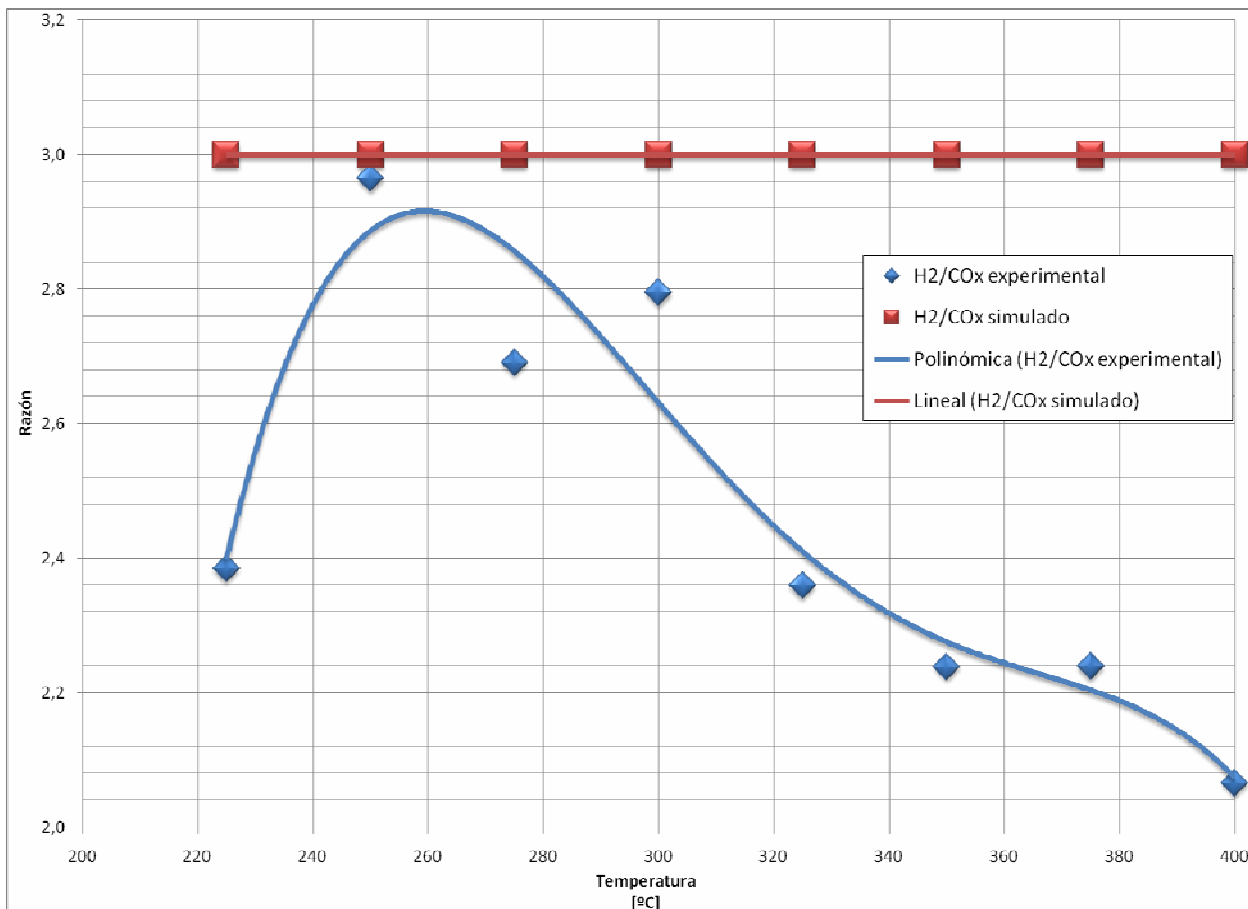


Figura 5: Razón H_2/CO_x en función de la temperatura, valores experimentales y simulados

Aquí se ve que prácticamente no existe función con respecto a la temperatura, ya que se puede trazar una línea recta con muy poca pendiente (-2×10^{-7}). El valor promedio es de 3, el cual es el valor teórico que debería tener la salida del reactor. Esto se debe a que la velocidad de reacción del WGS y RWGS es despreciable frente a la velocidad de reacción del MSR.

Entonces, se deberá ajustar los valores para que la razón H_2/CO_x sea de forma similar y de valores adecuados a los que se obtuvo experimentalmente.

Para aquello, se ajustará los valores pre-exponenciales de las constantes cinéticas. Estos valores pre-exponenciales se deberán ajustar con un valor en función de la temperatura, ya que, si sólo se aumenta o disminuye alguna de estas constantes, sólo se trasladará la recta hacia abajo o se acerca más al valor a 3, pero no tendrá la forma deseada [se probó disminuyendo el valor de la constante de la reacción de MSR y aumentando la del RWGS (Reverse Water-Gas Shift)].

Entonces, utilizando los valores experimentales que se muestran en la Fig. 4, se obtuvo las siguientes funciones (ver ANEXO 2), que se deberán ponderar a los factores pre-exponenciales de las reacciones respectivas:

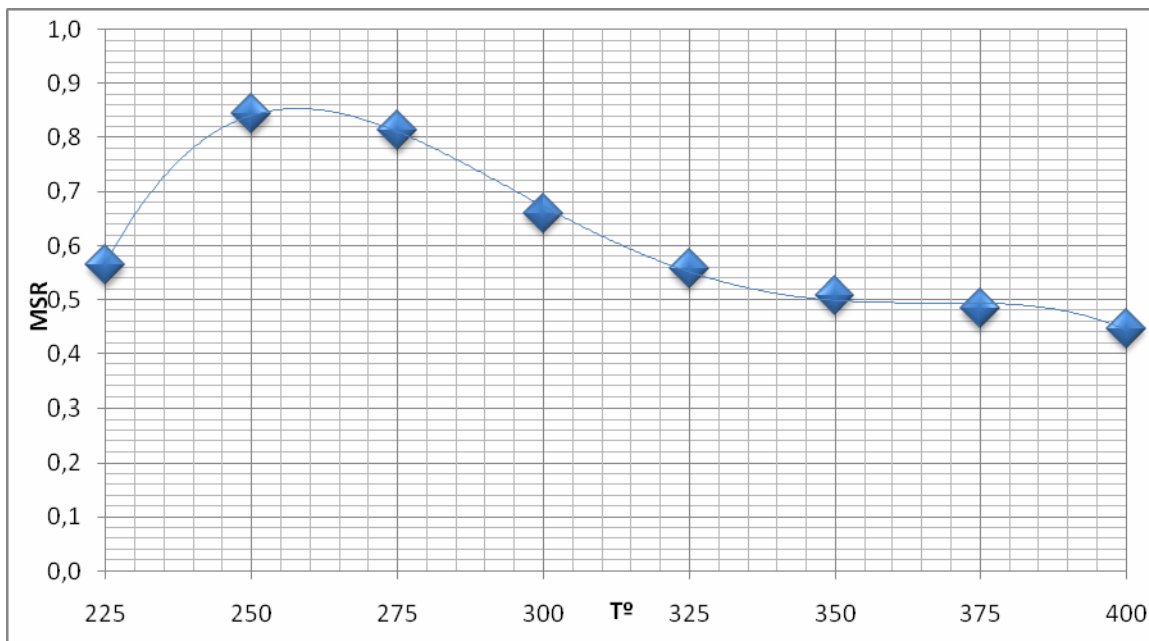


Figura 6: Función de temperatura del "peso" de MSR

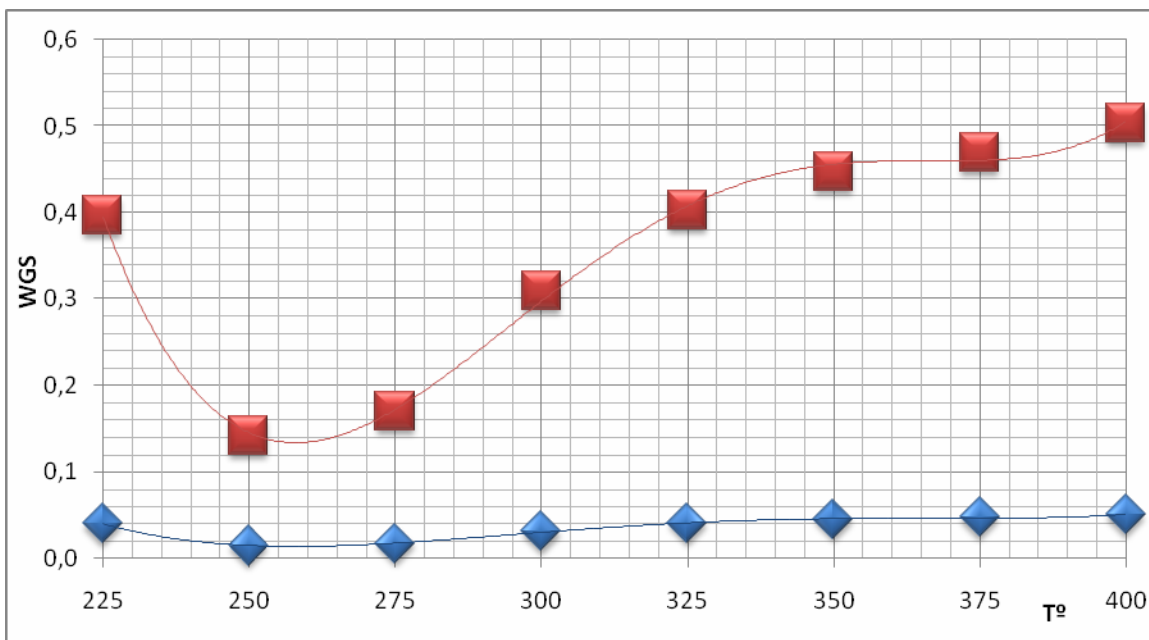


Figura 7: Función de temperatura del "peso" de las reacciones WGS y RWGS

En ellas se obtuvo las funciones del peso de estas reacciones (con $R^2=0,99$), las cuales son:

$$MSR = -7,73 \times 10^{-9} \cdot T^4 + 1,013 \times 10^{-8} \cdot T^3 - 5,002 \times 10^{-8} \cdot T^2 + 1,072 \cdot T - 83,967$$

$$WGS = 7,03 \times 10^{-10} \cdot T^4 - 9,29 \times 10^{-7} \cdot T^3 + 4,55 \times 10^{-4} \cdot T^2 - 9,75 \times 10^{-2} \cdot T - 7,724$$

$$RWGS = 7,027 \times 10^{-9} \cdot T^4 - 9,287 \times 10^{-6} \cdot T^3 + 4,547 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 0,975 \cdot T - 77,243$$

Se ve que inicialmente se tiene una forma muy esperable, ya que MSR entrega una relación de 3 y WGS una relación de 2. Entonces, en el peak, debe tener mayor peso MSR y después deberá ir decayendo, mientras el peso de WGS y de RWGS deberá aumentar.

Tomando estas cantidades, se obtuvo los valores simulados como se muestran en el siguiente gráfico:

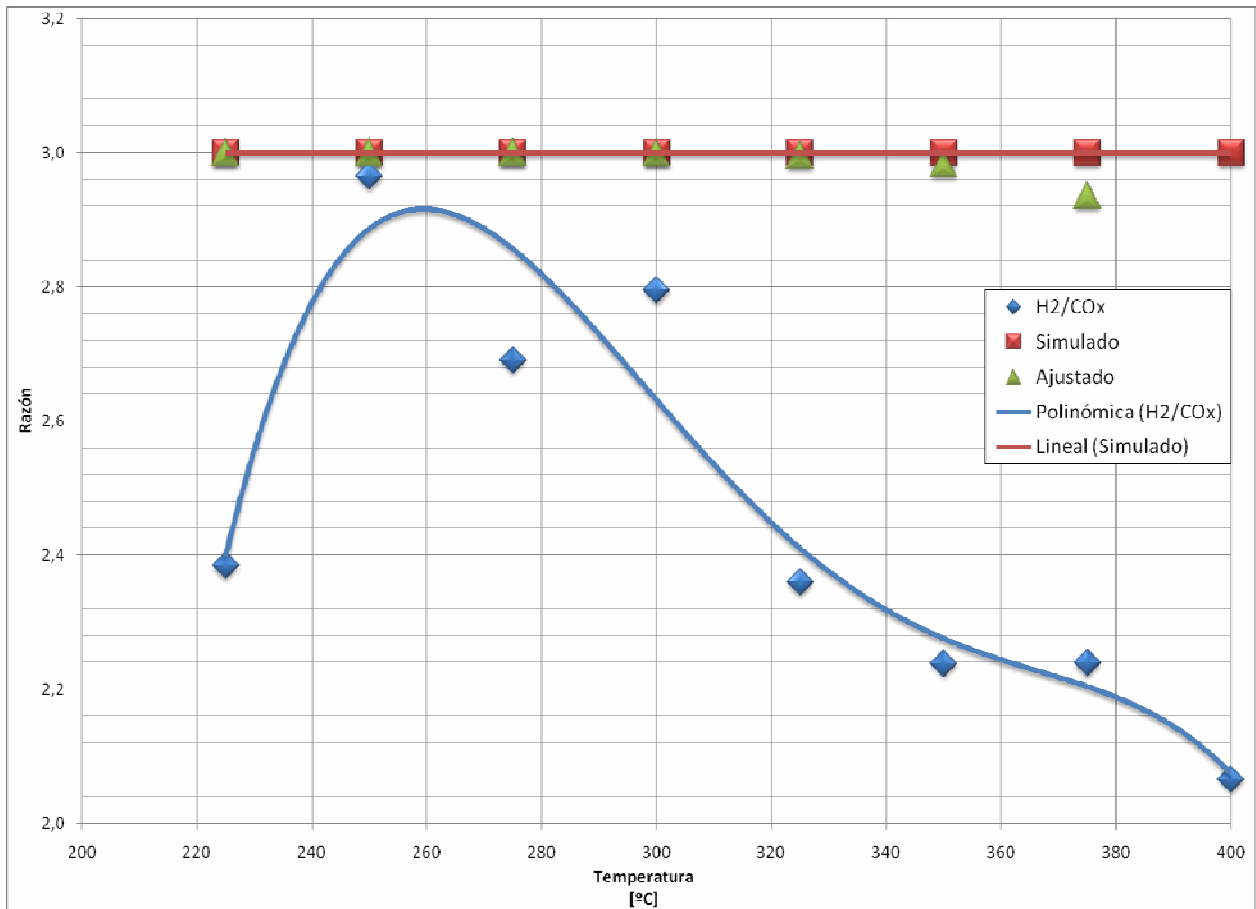


Figura 8: Razón H₂/CO_x en función de la temperatura, valores experimentales y simulados, con y sin ajustar.

Aquí se ve que sólo después de los 330 °C aparece una variación en la razón H₂/CO_x. Por este motivo, se puede ver que los ajustes de parámetros en las reacciones propuestas por Purnama no funcionarán.

La razón de que H₂/CO_x prácticamente no tenga dependencia con respecto a la temperatura, según el modelo cinético de Purnama, es que él obtuvo resultados experimentales entre los 230 °C y los 300 °C. Si se hiciera un análisis en ese rango de temperatura, se puede ajustar sin mayores pérdidas de exactitud a una recta paralela al eje de las ordenadas.

2.4 LIMITACIONES DEL MODELO MATEMÁTICO

A pesar de que el modelo matemático arroja valores acordes a lo que ocurre en la realidad, y es capaz de simular adecuadamente el comportamiento de un PFR, hay una limitación bastante importante, pero que no es una limitación que invalida el modelo matemático para su utilización. La limitación principal es que, una vez llegado a una conversión cercana al 100 %, si se aumenta algún factor que ayude a que incremente la conversión, por ejemplo: la temperatura, cantidad de catalizador, tiempo de residencia, etc.; los valores se vuelven números complejos, lo cual no es real. Pero, se sabe que más allá de la conversión del 100 %, no puede haber más reacción y los perfiles se vuelven planos desde ese punto en adelante. Por lo tanto, es una limitación que no invalida ni perjudica en mayor medida el modelo matemático que se desarrolló.

Una manera posible de eliminar esta limitación es adimensionalizar las ecuaciones, para que los valores estén entre 1 y 0, y al final se ponderan por el factor necesario para obtener los valores finales. La adimensionalización es un buen recurso para estos casos y que se puede implementar en el modelo sin mayores dificultades ni modificaciones en el código computacional correspondiente al modelo matemático propuesto en esta tesis.

3. DISCUSIONES

Dado que se trabajó con dos modelos cinéticos distintos entre sí, se hará los análisis por separado. Se deberá tomar en cuenta que los dos modelos cinéticos son diferentes, no sólo por las ecuaciones de velocidad de reacción, sino también por los mecanismos propuestos por ambos, que fueron muy distintos, a pesar de haber utilizado las mismas condiciones de operación.

3.1 MODELO SEGÚN H. PURNAMA

El modelo cinético que propuso Herry Purnama, al integrarlo al modelo matemático, funcionó y se pudo validar el modelo matemático. Sin embargo, cuando se intentó ajustar las variables de las cinéticas, no se obtuvo resultados acordes a los valores experimentales.

También se ve que los ajustes que se hacen en los factores pre-exponenciales no son lo suficientemente fuertes como para hacer que los valores simulados se ajusten a los valores experimentales.

Esta falla en el ajuste de los parámetros se debe a dos factores:

1. Los ajustes se hacen con respecto al factor pre-exponencial de la constante cinética de la reacción, por lo que queda como una función de la temperatura, donde, en estricto rigor, el factor pre-exponencial no debe variar con respecto a la temperatura. Por ello, los ajustes son incongruentes con las reacciones químicas que están ocurriendo.
2. El factor ponderado al factor pre-exponencial no se puede contrapesar contra el factor exponencial, el cual es una función de la temperatura y aumenta con mucho mayor peso que el factor ponderado. Por lo tanto, se deberá obtener una función con aún mayor peso, pero que no se puede realizar bajo las reacciones que propuso Purnama.

Además, se ve que sólo se operó en un rango de temperaturas pequeñas (230 °C – 300 °C) en comparación con las temperaturas que se utilizó en el laboratorio (225 °C – 400 °C). Sin embargo, aun cuando en el rango de operación de Purnama se está bien ajustado a lo que ocurre en ese intervalo de temperaturas (predomina MSR), a partir desde los 300 °C en adelante empieza a predominar otra reacción que no se tomó en consideración, ya que Purnama no pudo deducir lo que iba a ocurrir por falta de datos experimentales.

Por todo lo anteriormente expuesto, no es conveniente utilizar la cinética propuesta por Purnama, ya que los resultados experimentales obtenidos no concuerdan con aquellos obtenidos por Purnama con sus condiciones de operación, al menos en el rango de operación que se usó.

De aquí, se deduce que, a pesar de que la reacción global y el catalizador son iguales, los mecanismos de reacción no son similares, sino que hay varios factores que pueden diferir. Esto se puede deber a varias razones, entre ellas:

- Los distintos tipos de catalizadores en base a cobre que se utilicen.
- Los distintos tipos de preparación del catalizador.

- Los soportes que se usen.

Por lo tanto, se deberá obtener una cinética acorde a los resultados experimentales con las condiciones de operación en que se trabaje.

3.2 MODELO SEGÚN B. PEPPLEY

Dado que no se pudo validar el modelo matemático con la cinética propuesta por Brant A. Peppley, no se pudo continuar con las investigaciones para ajustar los parámetros al caso que se usará. Entonces, lo que se hará en esta sección es analizar y proponer vías para el mejoramiento del modelo matemático para que se pueda ajustar a lo que obtuvo Peppley (validándolo) y quedando posibilitado para el ajuste al caso que se requiera.

Sin embargo, a pesar de la validación del modelo, la cinética propuesta por Peppley es una muy específica para la cinética y el soporte que se utilizó. De hecho, la cinética que se diseñó fue para un total de 4 sitios distintos, que no necesariamente se ajusta a todos los catalizadores en base al cobre, ya que existen distintos tipos de tratamiento y también los soportes son muy variados. Entonces, para el caso de la cinética según Peppley, se puede ocupar sólo para el caso del catalizador y soporte usados por él.

Se podría utilizar bajo otras condiciones, pero se deberá validar y ajustar para los otros casos. El trabajo para el ajuste de los parámetros será mucho mayor, ya que la cantidad de variables en la cinética es muy amplia y son valores que requieren trabajo sumamente específico y estudios más profundos.

Si se quisiera utilizar esta cinética para el caso en que se aplicó en esta memoria, se deberá comprobar que la cinética se ajusta a lo que realmente está pasando en el catalizador. Luego, se deberá ajustar los valores propuestos por Peppley a la cinética en que se está trabajando.

4. PROPUESTA

Dado que no se ha podido usar ninguna de las cinéticas que se pudo obtener de literatura (Brant A. Peppley y Herry Purnama), se deberá iniciar la realización de una cinética propia para las condiciones, instrumentos y compuestos que se utilizará en el laboratorio.

Para la obtención de una cinética, inicialmente se hará la propuesta de la utilización de las siguientes reacciones químicas:



las cuales son las reacciones de MSR y MD (Methanol Steam Reforming & Methanol Decomposition), respectivamente. Este modelo cinético de reacción para el reformado de metanol fue propuesto por Amphlett et al.^[4], en el cual se pudo encontrar que la reacción WGS puede ser descartada sin una pérdida sustancial en la exactitud, pero ahora se deberá ajustar a las condiciones de operación en que se está trabajando y a los datos experimentales obtenidos y a obtener, y no a aquellos logrados por Amphlett. Además, se tiene que las velocidades de reacción de WGS y RWGS son despreciables frente a la velocidad de reacción de MSR (ver ANEXO 4).

Con las reacciones anteriores, se puede utilizar las ecuaciones de cinética estándar para reacciones de un solo paso, que serían las siguientes para las reacciones anteriores:

$$r_{MSR} = k_{MSR} \cdot P_{\text{Met}}^n \cdot P_{\text{vap}}^m \quad (52)$$

$$r_{MD} = k_{MD} \cdot P_{\text{Met}}^6 \quad (53)$$

donde r_{MSR} y r_D son las velocidades de reacción de las reacciones MSR y descomposición, respectivamente.

Otra razón del uso de estas dos reacciones reside en los datos experimentales expuestos en la figura 4, donde se ve que, desde los 300 °C, empieza a predominar una reacción donde la razón H_2/CO_x tiende a 2, y esta reacción es la de descomposición de metanol. Por esto se puede deducir que esta reacción empieza a predominar frente a la de MSR a partir desde los 300 °C.

De aquí se ve que se debe obtener los valores de las siguientes variables para el caso de la reacción del reformado de metanol:

$$k_{MSR} = k_{0,MSR} \cdot e^{\left(\frac{-E_{MSR}}{RT}\right)} \quad (54)$$

Ésta corresponde a la constante cinética de la MSR. Además, se deberá obtener el valor del factor pre-exponencial y la energía de activación y también los valores de los órdenes parciales: n y m .

Para el caso de la reacción de descomposición, se deberá obtener las siguientes variables:

$$k_{MD} = k_{0,MD} \cdot e^{\left(\frac{-E_{MD}}{RT}\right)} \quad (55)$$

Ésta corresponde a la constante cinética de la reacción directa de descomposición, de donde se deberá obtener el valor del factor pre-exponencial y la energía de activación. Además, se deberá obtener el valor del orden de la reacción: a .

Esto suma en total 7 variables que se deberá calcular para las reacciones anteriormente expuestas.

Para la obtención de los valores, se utilizará los métodos que usó Herry Purnama, ya que las ecuaciones que él logró fueron de la misma forma de las que se quiere obtener, con la salvedad que las reacciones no son las mismas.

Entonces, para la obtención de los factores, normalmente se usan los dos siguientes métodos:

- Reactor Flujo Pistón como Reactor Diferencial
- Reactor Flujo Pistón como Reactor Integral

Este mecanismo que, a base de valores cinéticos a obtener de manera experimental, podrá ser capaz de representar con mayor exactitud un rango de temperatura mayor al que operó Purnama al establecer su modelo cinético. Con esto, el modelo aumenta sus rangos de operación con lo cual conlleva a la disminución de las limitaciones que tendría el modelo cinético de Purnama.

4.1 EXPERIMENTOS PARA OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

Dado que existen los dos métodos anteriores, se puede obtener los parámetros cinéticos aplicando los dos métodos anteriormente expuestos. El método que se propone para la obtención de los parámetros será el siguiente:

1. Aplicación del método diferencial con un flujo gaseoso únicamente de metanol. De esta manera, se puede determinar los factores cinéticos de la reacción de descomposición. La manera de aplicación del método diferencial es mucho más simple que la explicada, ya que no se debe hacer para distintos compuestos, sino que sólo para un gas. Entonces, en la figura 14 se puede obtener inmediatamente la constante cinética k_D y el orden de la reacción a . Después se continúa y se puede obtener los valores de la energía de activación EA y el factor pre-exponencial $k_{0,D}$.
2. Aplicación del método integral para comprobar los valores anteriormente obtenidos.
3. Aplicación del método diferencial con un flujo gaseoso con exceso de vapor y baja concentración de metanol. Con esto, se puede obtener el orden parcial con respecto a metanol para la reacción de reformado.
4. Aplicación del método diferencial con flujo gaseoso con exceso de metanol y baja concentración de vapor de agua. Sin embargo, hay que tener cuidado, ya que puede influir de manera importante la reacción de descomposición. Por lo tanto, también hay que tener en consideración la producción de monóxido de carbono (CO). Entonces, al tener la concentración de CO, se puede calcular la cantidad de metanol reaccionado por la reacción de descomposición. También, se puede tomar en consideración la producción de dióxido de carbono (CO₂), ya que hay una producción molar 1 es a 1 con el consumo del metanol y vapor de agua. Entonces, hay dos maneras de calcular el consumo de metanol a través de la MSR.
5. Aplicación del método integral para comprobar los parámetros cinéticos obtenidos para la MSR.

Cada uno de estos experimentos se deberá realizar con una cantidad igual de catalizador, para que luego se varíe y se tenga entre 3 a 5 pesos distintos de catalizador. Después se deberá repetir los experimentos, pero sólo con el objetivo de obtener los valores de los factores pre-exponenciales. De esta manera, el factor pre-exponencial queda en función del peso del catalizador.

5. CONCLUSIONES

Como conclusión principal, se puede decir que el modelo matemático funciona, pero deberá utilizar una cinética a obtener experimentalmente a través de los experimentos propuestos en el capítulo anterior. Esto se debe a que las cinéticas propuestas por Peppley y Purnama no se pueden ajustar a los datos experimentales obtenidos y en los que se está trabajando, ya que hay diferencias sustanciales entre las condiciones de operación de Peppley y Purnama y las condiciones de operación que aquí se está utilizando.

La cinética de Peppley no se puede utilizar por dos razones:

1. Se deberá hacer un estudio más exhaustivo y minucioso de la cinética y del modelo matemático para la aplicación de la cinética propuesta por Peppley.
2. La cinética propuesta por Peppley, aunque abarca las tres reacciones que conforman el reformado de metanol, está basada en un mecanismo de reacciones específicas para las condiciones de operación que él usó.

Por lo tanto, se deberá buscar otra cinética que esté más acorde a los datos experimentales que se tiene. Además, hay que realizar otros experimentos más específicos para la obtención de los parámetros cinéticos deseados para el mecanismo anteriormente propuesto.

En cuanto al resto del modelo matemático, se puede concluir que funciona con bastante exactitud y es capaz de generar perfiles de: concentraciones (en estricto rigor son presiones parciales), temperatura, velocidad y difusión másica y calórica; dentro y a lo largo del reactor flujo pistón.

6. NOMENCLATURA

Parámetro	Significado
k_R	Constante cinética de la reacción de reformado
$K_{CH_3O(1)}$	Constante de equilibrio de la reacción (5) (página 8)
$K_{OH(1)}$	Constante de equilibrio de la reacción (6) (página 8)
$K_{H(1a)}$	Constante de equilibrio de la reacción (9) (página 8)
$K_{HCOO(1)}$	Constante de equilibrio de la reacción (15) (página 8)
k_D	Constante cinética de la reacción de descomposición
$K_{CH_3O(2)}$	Constante de equilibrio de la reacción (18) (página 9)
$K_{OH(2)}$	Constante de equilibrio de la reacción (27) (página 9)
$K_{H(2a)}$	Constante de equilibrio de la reacción (20) (página 9)
k_W	Constante cinética de la reacción de Water-Gas Shift
r_i	Velocidad de reacción de la reacción $i=SR$ o RWGS
k_i	Constante cinética de la reacción $i=SR$ o RWGS
P_i	Presión parcial del gas i
D_{ir}	Difusión de $i='m'$ (masa) o $'c'$ (calor) en función de $'r'$
D_{i0}	Difusión media de $i='m'$ (masa) o $'c'$ (calor) en función de $'r'$
α_{ic}	Porcentaje de la difusión media en la pared interior $i='m'$ o $'c'$
$w(r)$	Velocidad de flujo de calor en función de $'r'$
$u(r)$	Velocidad de flujo de reactivo en función de $'r'$
α_i	Porcentaje de la velocidad media en la pared interior $i='u'$ o $'w'$
R	Radio del reactor
r	Variable $'r'$, el cual corresponde a la distancia radial
R_j	Velocidad de producción del reactivo j
T_j	Generación de energía por la cinética
$C(0,r)$	Concentración inicial para análisis modelo SRT
$T(0,r)$	Temperatura inicial para análisis modelo SRT
C_p	Capacidad calorífica a presión constante
E	Energía de activación para reacción escogida para análisis modelo SRT
ΔH	Entalpía de la reacción para análisis modelo SRT
T_{amb}	Temperatura de ambiente
L	Largo total del reactor
Φ_W	Porcentaje con respecto al equilibrio de la reacción WGS
K_W	Constante de equilibrio de la reacción de WGS
r_i	Velocidad de reacción de la reacción $i=MSR$ o MD, del mecanismo propuesto
k_i	Constante cinética de la reacción $i=SR$ o MD, del mecanismo propuesto

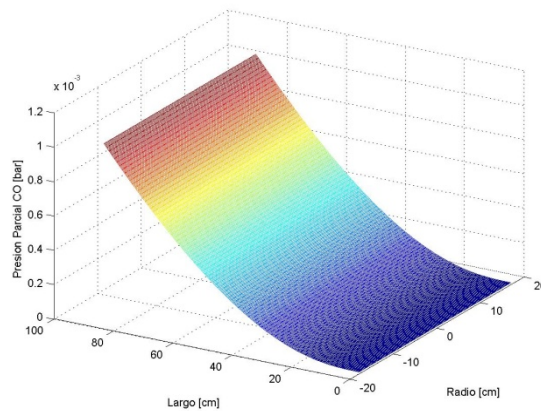
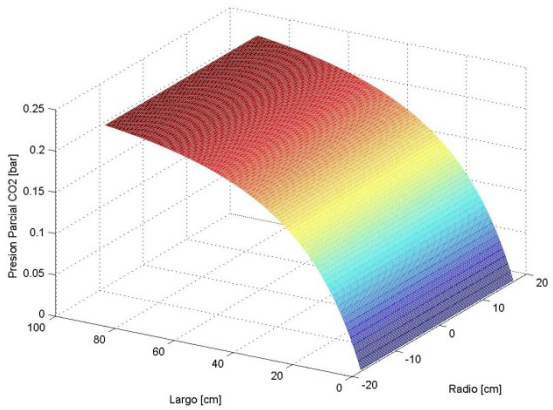
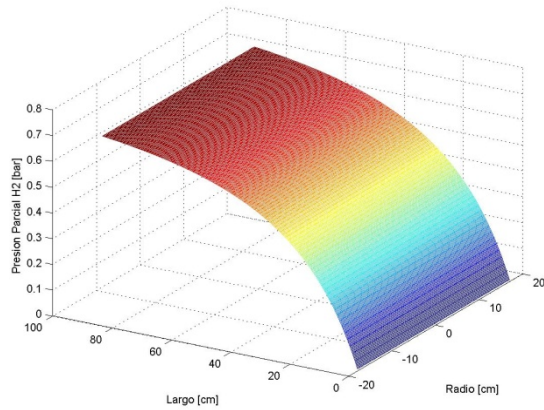
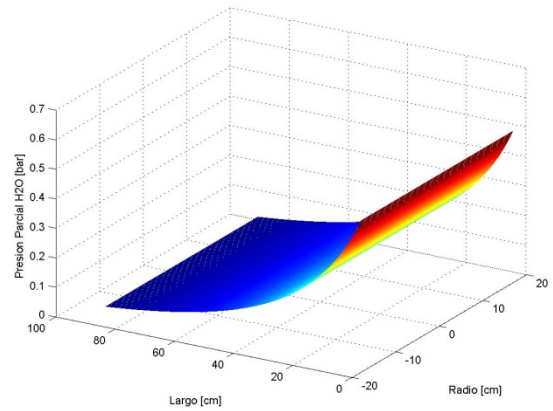
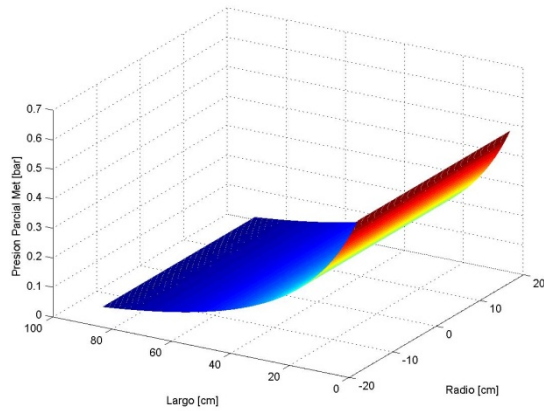
7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] B.A. Peppley/et.al., Applied Catalysis A: General 179 (1999) 21-29, 31-49.
- [2] Herry Purnama, Catalytic Study of Copper Based Catalysts for Steam Reforming of Methanol, diciembre 2003.
- [3] D. Guerrero, SRT: Simulador Reactor Tubular, julio 2007.
- [4] J. C. Amphlett/et al., Int. J. Hydrogen Energy 19, 1994, 131-137.
- [5] Peter Mizsey/et al., Applied Catalysis A: General 213 (2001) 233-237.
- [6] W. Benett/et al., A Microfluidic Hydrogen Generator for Fuel Cell Applications, septiembre 2003.
- [7] J. Agrell, Development of Methanol-Reforming Catalysts for Fuel Cells Vehicles, 2003.
- [8] B. Lindström, Development of a Methanol Reformer for Fuel Cell Vehicles, 2003.
- [9] S. Segal/et al., Low Temperature Steam Reforming of Methanol Over Layered Double Hydroxides, Fuel Chemistry Division Preprints, 2001, 46(1).
- [10] S. Velu/et al., The Royal Society of Chemistry, Chem. Commun. (1999), 2341-2342.
- [11] E. Gomes Franco/et al., Materials Research, Vol. 8, N° 2, (2005), 117-120.

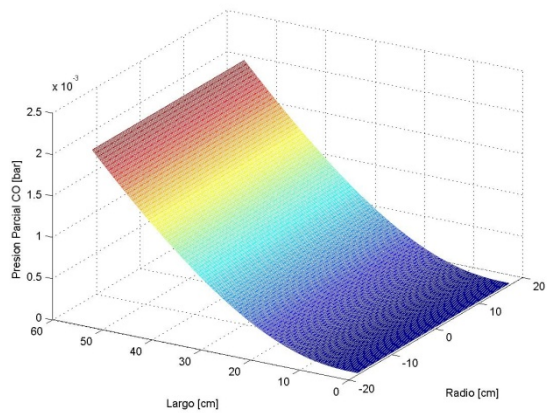
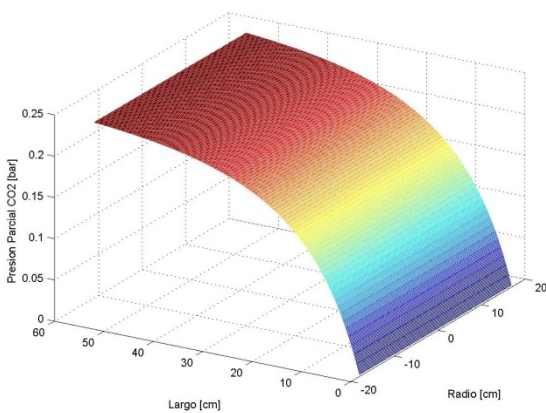
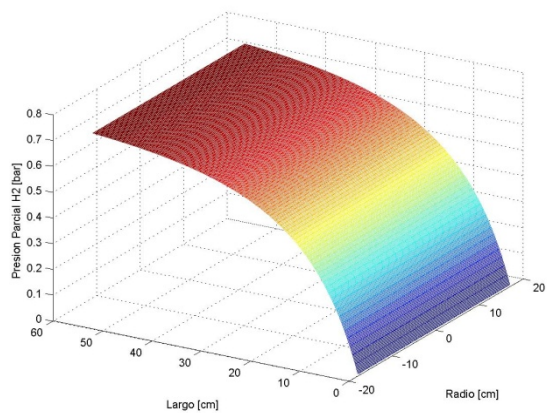
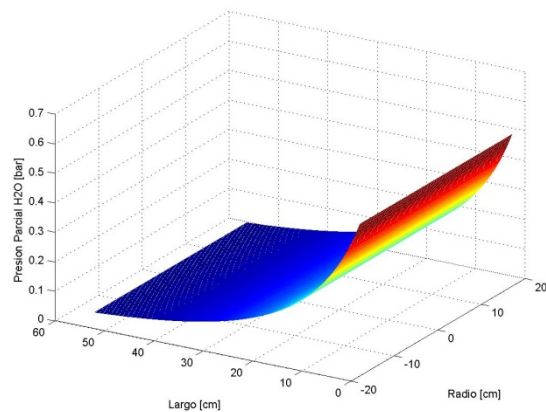
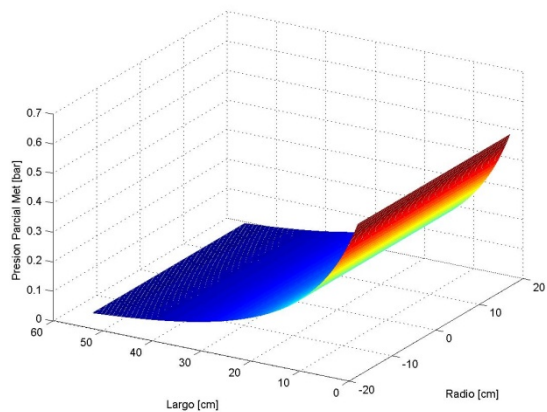
8. ANEXOS

8.1 ANEXO 1A: GRÁFICOS VALIDACIÓN MODELO SEGÚN PURNAMA

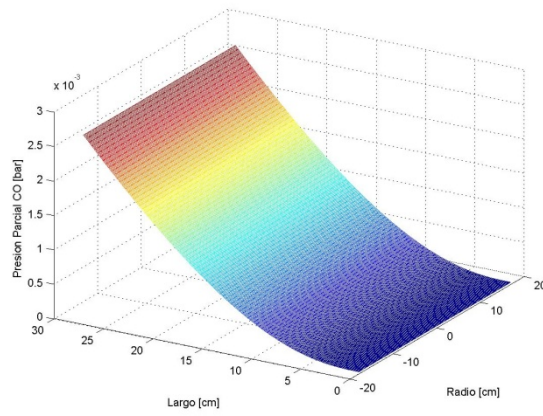
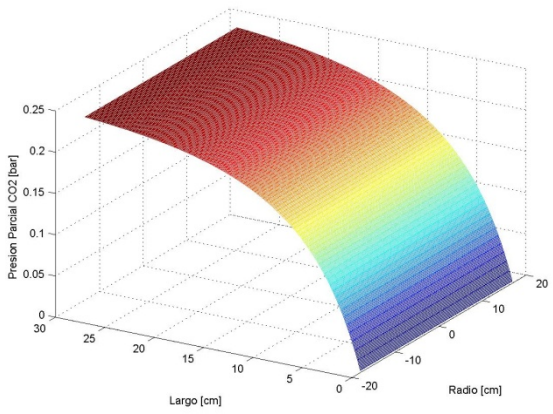
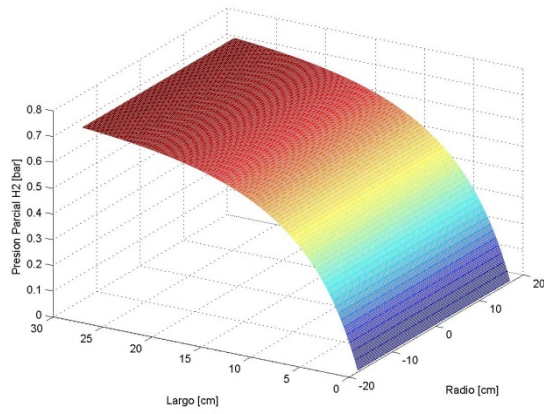
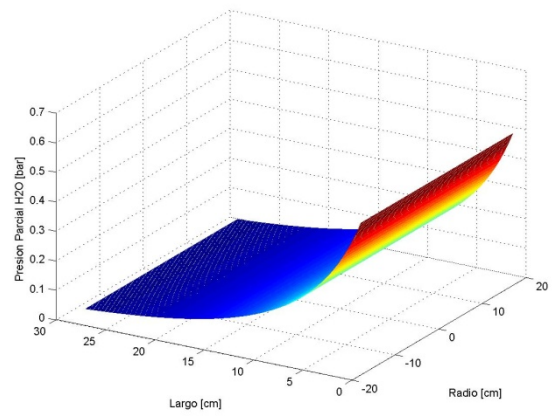
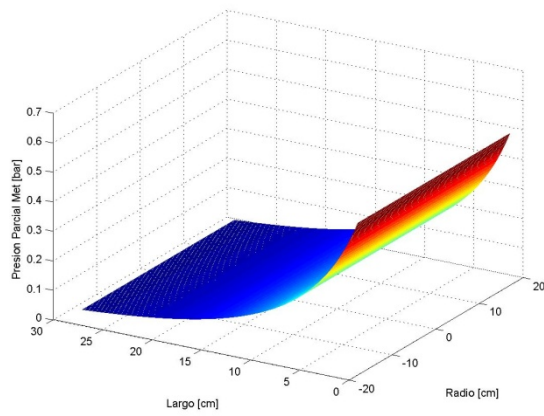
Los siguientes gráficos son de la simulación a 230 °C para la comparación y validación del modelo según Purnama:



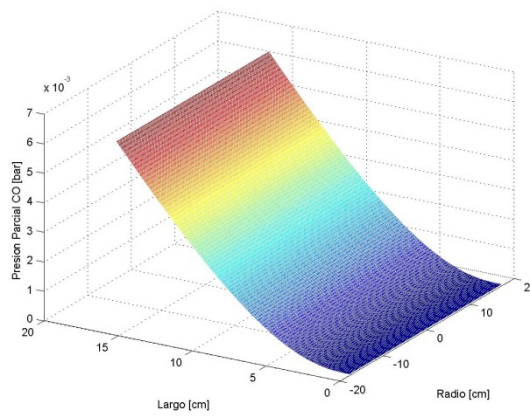
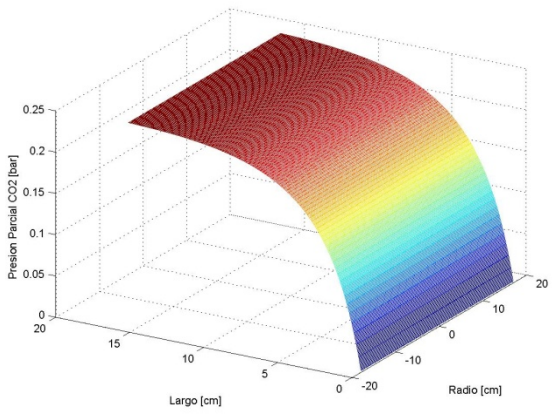
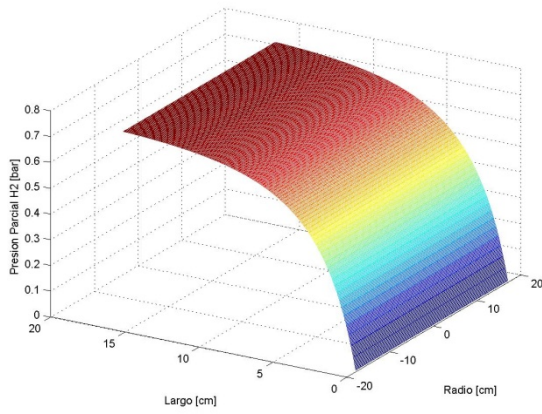
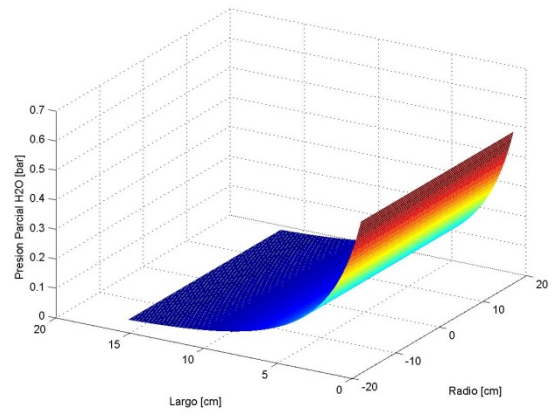
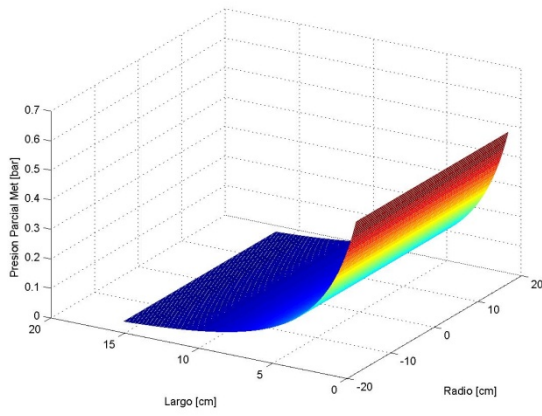
Los siguientes gráficos son de la simulación a 250 °C para la comparación y validación del modelo según Purnama:



Los gráficos que siguen son de la simulación a 270 °C para la comparación y validación del modelo según Purnama:



Los siguientes gráficos son de la simulación a 300 °C para la comparación y validación del modelo según Purnama:



8.2 ANEXO 1B: MEMORIA DE CÁLCULO PARA DATOS EN VALIDACIÓN MODELO SEGÚN PURNAMA

Las condiciones de operación impuestas por Purnama fueron:

- Flujo molar 1:1 metanol-agua
- Catalizador de cobre: BASF S3-85 CuO/ZnO/Al₂O₃
- 0.2 [g] de catalizador diluido en BN
- Presión atmosférica de operación

Para las condiciones anteriores, se utilizó la ecuación general de los gases para calcular el flujo volumétrico:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot 0.08314 \left[\frac{\text{bar} \cdot \text{s}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 308.15 \text{ [K]}}{1.01325 \text{ [bar]}} = 41.285 \text{ [L/s]}$$

el cual corresponde al volumen de metanol y agua a 230 °C. Luego, asumiendo que hay un flujo de $1 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$, el flujo volumétrico total es de 82.57 $\left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right]$.

Con estos valores, se impone un tiempo de residencia de 1 [s], para poder obtener el volumen del lecho catalítico. Tomando una geometría cilíndrica en que la relación largo-diámetro es 5:1, las dimensiones del reactor son:

$$V_{FFR} = \pi \cdot r^2 \cdot l = \frac{5 \cdot \pi \cdot r^3}{25} \Rightarrow r = 17.89 \text{ [cm]} \\ \Rightarrow l = 86.94 \text{ [cm]}$$

Este mismo procedimiento se repite para cada una de las otras temperaturas. La diferencia es que se mantiene el radio del reactor y se hace variar su largo para tener un tiempo de residencia equivalente al que está en los ejes de los gráficos de Purnama. La manera en que se hace esto es que se hace variar el volumen del reactor, el cual hace variar el tiempo de residencia.

Tomando como ejemplo, para calcular el largo del reactor a 250 °C, se utiliza el siguiente procedimiento:

$$V = \frac{2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot 0.08314 \left[\frac{\text{bar} \cdot \text{s}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 323.15 \text{ [K]}}{1.01325 \text{ [bar]}} = 83.832 \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right]$$

La escala en los gráficos a 250 °C es de 0 a 0.6 [s]; entonces, para obtener el volumen del reactor:

$$V_{FFR} = V \cdot 0.6 \text{ [s]} = 51.5111 \text{ [L]} \\ \Rightarrow l_{FFR} = \frac{V_{FFR}}{\pi \cdot r^2} = \frac{51511.1 \text{ [cc]}}{\pi \cdot 17.89 \text{ [cm]}^2} = 34.219 \text{ [cm]}$$

De esta manera, se calculan las dimensiones del reactor para cada una de las temperaturas y las condiciones de operación en las cuales trabajó H. Purnama.

8.3 ANEXO 2: MEMORIA DE CÁLCULO DE LAS FUNCIONES PESO QUE PONDERAN LOS FACTORES PRE-EXPONENCIALES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS

Se tomó la función que se ajustó a los valores experimentales para poder tener una función constante a lo largo del gráfico. De esta manera, se obtuvo una función de la temperatura. La primera ecuación que deberá cumplir estos valores es la siguiente:

$$x + y + z = 1$$

donde x es el peso de MSR, y es el peso WGS, z es el peso de RWGS. Luego, se deberá cumplir una relación con respecto a la razón H_2/CO_x , R:

$$R = 3 + \frac{y-z}{x}$$

Pero se tiene 3 variables y sólo 2 ecuaciones. Por lo tanto, se tomará una relación entre las reacciones WGS y RWGS, la cual es:

$$z = \alpha \cdot y$$

donde $\alpha > 1$ (impuesto, dado que la cantidad de CO producido aumenta considerablemente a expensas del CO_2). Con este sistema de ecuaciones, se obtuvo los siguientes resultados:

$$x = 1 - \frac{(\alpha+1)(3-R)}{(4-R)\alpha-R+1}$$

$$y = \frac{3-R}{(4-R)\alpha-R+1}$$

$$z = \frac{(3-R)\alpha}{(4-R)\alpha-R+1}$$

Con estos valores, se toma la función de $R(T)$ y un valor inicial arbitrario de α , que será 10. Con esto, se pudo obtener una función de x, y y z con respecto a la temperatura.

8.4 ANEXO 3: CÓDIGO MATEMÁTICO

Para el caso del modelo matemático que incluye el mecanismo cinético propuesto por Herry Purnama, se tiene el siguiente código ejecutable:

```
clc
clear

global j k m n r k0SR EaSR k0WGS EaWGS k0RWGS EaRWGS G R mSR nSR V HSR HWGS
HRWGS Cp P U Fv Ve dr Radio alfaC alfaM Dc Dca Dm Dma

%PARAMETROS Y VARIABLES
nr = 100;
nl = 100;
n = nr;

R = 8.3144; % J/mol K
U = 209.275; %J/(m^2*°K*seg)      Coeficiente de transferencia de Calor.
Cp = 4185500; %J/m^3      Capacidad Calorica

Tc = 400; % °C temperatura de entrada al reactor y de reaccion
Temperatura = Tc + 273.15; % K
Tint = Temperatura; % K Temperatura del fluido externo
Ti = Temperatura; % K Temperatura inicial del reactor

% Creacion de vector Temperatura Inicial
TempIn=Ti*ones(1,nr);

Radio= 0.025; %m      Radio
P=Radio*2*pi; %m      Perimetro
A=Radio*Radio*pi; %m^2      Area Transversal
dr=Radio/nr;

largo= 0.1; %m
dl=largo/nl;

% Creacion de vectores primarios
r=([]:dr:Radio);
Lrango = [dl:dl:largo];

gcat = 0.2; %gramos de catalizador utilizado
G = (gcat/nl)*ones(1,nr);

%REACTIVOS INICIALES
Ph2o = 5.29128052042802/1000000*60; % m^3/seg
Pmet = 5.29128052042802/1000000*60; % m^3/seg
Pco2 = 0; % m^3/seg
Ph2 = 0; % m^3/seg
Pco = 0; % m^3/seg
Phe = 92.3/1000000*60; % m^3/seg
PTOT = Ph2o+Pmet+Pco2+Ph2+Pco+Phe; % m^3/seg
Fv = PTOT; %m^3/seg      Flujo Volumetrico
```

```

%CREACION DE VECTORES

% Creacion de vector Concentracion Inicial
PresionH2O = (Ph2o/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar
PresionMet = (Pmet/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar
PresionCO2 = (Pco2/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar
PresionH2 = (Ph2/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar
PresionCO = (Pco/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar

%CINETICA
%Valores de Cinetica Purnama
% Steam Reforming
HSR = 49000; % J/mol
EaSR = 76000; % J/mol
k0SR = 8.8E8; % s-1 gcat-1
mSR = 0.6;
nSR = 0.4;

% Water Gas Shift
HWGS = 49000; % J/mol
HRWGS = 41000; % J/mol
EaRWGS = 108000; % J/mol
k0RWGS = 6.5E9; % bar-1 s-1 gcat-1
EaWGS = 67000; % J/mol
k0WGS = 4.0E7; % bar-1 s-1 gcat-1

%DIFUSION CALORICA
Dca = 0; % Difusion media
alfaC = 1; %porcentaje de difusion media en la pared
Dc = Dca*(-(3*(1-alfaC)*(r.^2)/(2*(Radio)^2))+(1.5-(alfaC*0.5)));

%DIFUSION MASICA
Dma = 0; % Difusion media (reactor ideal)
alfaM=1; %porcentaje de difusion media en la pared
Dm = Dma*(-(3*(1-alfaM)*(r.^2)/(2*(Radio)^2))+(1.5-(alfaM*0.5)));

%VELOCIDAD DEL FLUIDO
% Segun r Parabola de igual area que velocidad media y con velocidad 0 en la
pared.
Ve= Fv/A; %m/seg Velocidad Media
alfaV=1; %porcentaje de velocidad media en la pared
V = Ve*(-(3*(1-alfaV)*(r.^2)/(2*(Radio)^2))+(1.5-(alfaV*0.5))); %m/seg

%CONDICIONES INICIALES
Varo=[TempIn Tint PresionH2O PresionMet PresionCO2 PresionCO PresionH2];

%ECUACIONES DE CINETICA
%RESULTADOS!!!!
[z,y] = ode45(@pfr,Lrango,Varo,odeset('AbsTol',1e-6,'RelTol',1e-6));

```

```

%GRAFICOS
%Redefinir para graficar ambos lados del reactor
rg=[-Radio:dr:Radio];
y1=zeros(length(z),n);
y2=zeros(length(z),n);
y3=zeros(length(z),n);
y4=zeros(length(z),n);
y5=zeros(length(z),n);
y6=zeros(length(z),n);

for i=1:n
    y1(:,i)=y(:,n-i+1);
end

Tgraf= [y1(:,1:n), y(:,1) ,y(:,1:n)];

figure(1)
mesh(rg*100,z*100,Tgraf-273.15);
zlabel('Temperatura [C°]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

for i=1:n
    y2(:,i)=y(:,2*n+1-i+1);
end

for i=1:n
    y3(:,i)=y(:,3*n+1-i+1);
end

for i=1:n
    y4(:,i)=y(:,4*n+1-i+1);
end

for i=1:n
    y5(:,i)=y(:,5*n+1-i+1);
end

for i=1:n
    y6(:,i)=y(:,6*n+1-i+1);
end

dC = y2+y3+y4+y5+y6;

yH2O = 1.01325.*(y2./dC);
yMet = 1.01325.*(y3./dC);
yCO2 = 1.01325.*(y4./dC);
yCO = 1.01325.*(y5./dC);
yH2 = 1.01325.*(y6./dC);

CH2graf= [yH2(:,1:n), 1.01325.*y(:,5*n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,5*n+2:6*n+1)./dC];
CCOgraf= [yCO(:,1:n), 1.01325.*y(:,4*n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,4*n+2:5*n+1)./dC];
CCO2graf= [yCO2(:,1:n), 1.01325.*y(:,3*n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,3*n+2:4*n+1)./dC];
CMetgraf= [yMet(:,1:n), 1.01325.*y(:,2*n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,2*n+2:3*n+1)./dC];
CH2Ograf= [yH2O(:,1:n), 1.01325.*y(:,n+2)./dC(:,1)

```

```

,1.01325.*y(:,n+2:2*n+1)./dC];

figure(2)
mesh(rg*100,z*100,CH2Ograf);
zlabel('Presion Parcial H2O [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(3)
mesh(rg*100,z*100,CMetgraf);
zlabel('Presion Parcial Met [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(4)
mesh(rg*100,z*100,CCO2graf);
zlabel('Presion Parcial CO2 [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(5)
mesh(rg*100,z*100,CCOgraf);
zlabel('Presion Parcial CO [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(6)
mesh(rg*100,z*100,CH2graf);
zlabel('Presion Parcial H2 [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(7)
plot(r/Radio,Dc*100/Dca,'bx',r/Radio,Dm*100/Dma,'g-');
xlabel('r/Radio');
ylabel('%');
LEGEND('Difusion Calor','Difusion Masa');
AXIS([0 1 0 150]);

Ggraf = (gcat/nl)*ones(n,2*n+1);

k1 = k0SR.*Ggraf.*exp(-EaSR./(R.*Tgraf));
kR2 = k0RWGS.*Ggraf.*exp(-EaRWGS./(R.*Tgraf));
k2 = k0WGS.*Ggraf.*exp(-EaWGS./(R.*Tgraf));

figure(8)
mesh(rg*100,z*100,k1.*((CMetgraf.^mSR).*(CH2Ograf.^nSR)));
zlabel('Velocidad de MSR [bar/s]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(9)
mesh(rg*100,z*100,k2.*CCOgraf.*CH2Ograf);
zlabel('Velocidad de WGS [bar/s]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

```

```

figure(10)
mesh(rg*100,z*100,kR2.*CCO2graf.*CH2graf)
zlabel('Velocidad de RWGS [bar/s]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

```

```

figure(11)
plot(r/Radio,V);
xlabel('r/Radio');
ylabel('Velocidad [m/seg]');

```

Para el caso de la función 'pfr', el cual resuelve los balances de masa, para que luego se pueda obtener los resultados a través del método Runge-Kutta, se tiene el siguiente código matemático:

```

function dydl=pfr(z,y)

global j k m n r k0SR EaSR k0WGS EaWGS k0RWGS EaRWGS G R mSR nSR V HSR HWGS
HRWGS Cp P U Fv Ve dr Radio alfaC alfaM Dc Dca Dm Dma SA

%y(1:n): Temperatura interior de r(1) a r(n)
%y(n+1): Temperatura del fluido exterior
%y(n+2:2n+1) PresH2O interior de r(1) a r(n)
%y(2n+2:3n+1) PresMet interior de r(1) a r(n)
%y(3n+2:4n+1) PresCO2 interior de r(1) a r(n)
%y(4n+2:5n+1) PresCO interior de r(1) a r(n)
%y(5n+2:6n+1) PresH2 interior de r(1) a r(n)

%DEFINICION DE VARIABLES VECTORIALES
Temp = y(1:n);
T = y(n+1);
PresH2O = y(n+2:(2*n)+1);
PresMet = y((2*n)+2:(3*n)+1);
PresCO2 = y((3*n)+2:(4*n)+1);
PresCO = y((4*n)+2:(5*n)+1);
PresH2 = y((5*n)+2:(6*n)+1);

%INICIALIZACION DE VECTOR RESULTADO
dydl=zeros(6*n+1,1);

%CINETICA DE REACCION
%Peso de las reacciones quimica
T = Temp-273.15;
m = (-7.7296E-9*T.^4+1.0216E-5*T.^3-5.0020E-3*T.^2+1.0720*T-83.967); %peso de
la reaccion MSR
j = (7.0269E-10*T.^4-9.1869E-7*T.^3+4.5473E-4*T.^2-9.7458E-2*T+7.7243); %peso
de la reaccion WGS
k = (10*j); %peso de la reaccion RWGS
%constantes cineticos
k1 = m'.*k0SR.*G.*exp(-EaSR./(R.*Temp'));
k2 = j'.*k0WGS.*G.*exp(-EaWGS./(R.*Temp'));
kR2 = k'.*k0RWGS.*G.*exp(-EaRWGS./(R*Temp'));
%ecuaciones de cinetica
rSR = k1'.*((PresMet.^mSR).*(PresH2O.^nSR));
rRWGS = kR2'.*(PresCO2.*PresH2);
rWGS = k2'.*(PresH2O.*PresCO);

```

```

%GRADIENTES Y SEGUNDA DERIVADAS
%gradiente de temperatura segun r forzando gradiente pequeño en extremo
Gradtemp=gradient([Temp(1:n); Temp(n); Temp(n)],dr);
Gradtemp(n+2)=[];
Gradtemp(n+1)=[];

%segunda derivada de la temperatura segun r forzando gradiente pequeño en
extremo
Deltemp=del2([Temp(1:n); Temp(n); Temp(n)],dr);
Deltemp(n+2)=[];
Deltemp(n+1)=[];

%gradiente de Presiones segun r
GradH2O=gradient([PresH2O(1:n); PresH2O(n); PresH2O(n)],dr);
GradH2O(n+2)=[];
GradH2O(n+1)=[];
GradMet=gradient([PresMet(1:n); PresMet(n); PresMet(n)],dr);
GradMet(n+2)=[];
GradMet(n+1)=[];
GradCO2=gradient([PresCO2(1:n); PresCO2(n); PresCO2(n)],dr);
GradCO2(n+2)=[];
GradCO2(n+1)=[];
GradCO=gradient([PresCO(1:n); PresCO(n); PresCO(n)],dr);
GradCO(n+2)=[];
GradCO(n+1)=[];
GradH2=gradient([PresH2(1:n); PresH2(n); PresH2(n)],dr);
GradH2(n+2)=[];
GradH2(n+1)=[];

%segunda derivada de Presiones segun r
DelH2O=del2([PresH2O(1:n); PresH2O(n); PresH2O(n)],dr);
DelH2O(n+2)=[];
DelH2O(n+1)=[];
DelMet=del2([PresMet(1:n); PresMet(n); PresMet(n)],dr);
DelMet(n+2)=[];
DelMet(n+1)=[];
DelCO2=del2([PresCO2(1:n); PresCO2(n); PresCO2(n)],dr);
DelCO2(n+2)=[];
DelCO2(n+1)=[];
DelCO=del2([PresCO(1:n); PresCO(n); PresCO(n)],dr);
DelCO(n+2)=[];
DelCO(n+1)=[];
DelH2=del2([PresH2(1:n); PresH2(n); PresH2(n)],dr);
DelH2(n+2)=[];
DelH2(n+1)=[];

%EFEECTO EXTRA A LA CONCENTRACION (REACCION QUIMICA)
RjH2O = (rRWGS-rWGS-rSR)';
RjMet = -rSR';
RjCO2 = (rSR+rWGS-rRWGS)';
RjCO = (rRWGS-rWGS)';
RjH2 = (3*rSR+rWGS-rRWGS)';

```

```

%EFECTO EXTRA A LA TEMPERATURA (REACCION QUIMICA)
% Entalpia de la reaccion global
H
= HSR.*k1'.*((PresMet.^mSR).*(PresH2O.^nSR))
+HWGS.*k2'.*(PresH2O.*PresCO)+HRWGS.*kR2'.*(PresCO2.*PresH2);
Tj = H'./Cp;
Tj(n)=Tj(n)+((-P*U*(y(n)-y(n+1))))/((Fv*(V(n)/Ve)*(2*dr*Radio-
dr^2)/(Radio^2))*Cp);% Transferencia con fluido externo

%CALCULO DE BALANCE DE MASA Y DE ENERGIA
% Variacion de la temperatura del fluido externo
dydl(n+1)=0;

% Variacion de la temperatura interna
dydl(1)=Tj(1)+(((Dc(1)*Gradtemp(1))/V(1)+(Dca*3*(1-
alfaC)*r(1)/Radio^2))/r(1))+0; %la segunda derivada con respecto a dr en el
centro es 0 debido a que es un punto de simetria. Y la pendiente de la
temperatura cambiara de concavidad (Punto de inflexion).

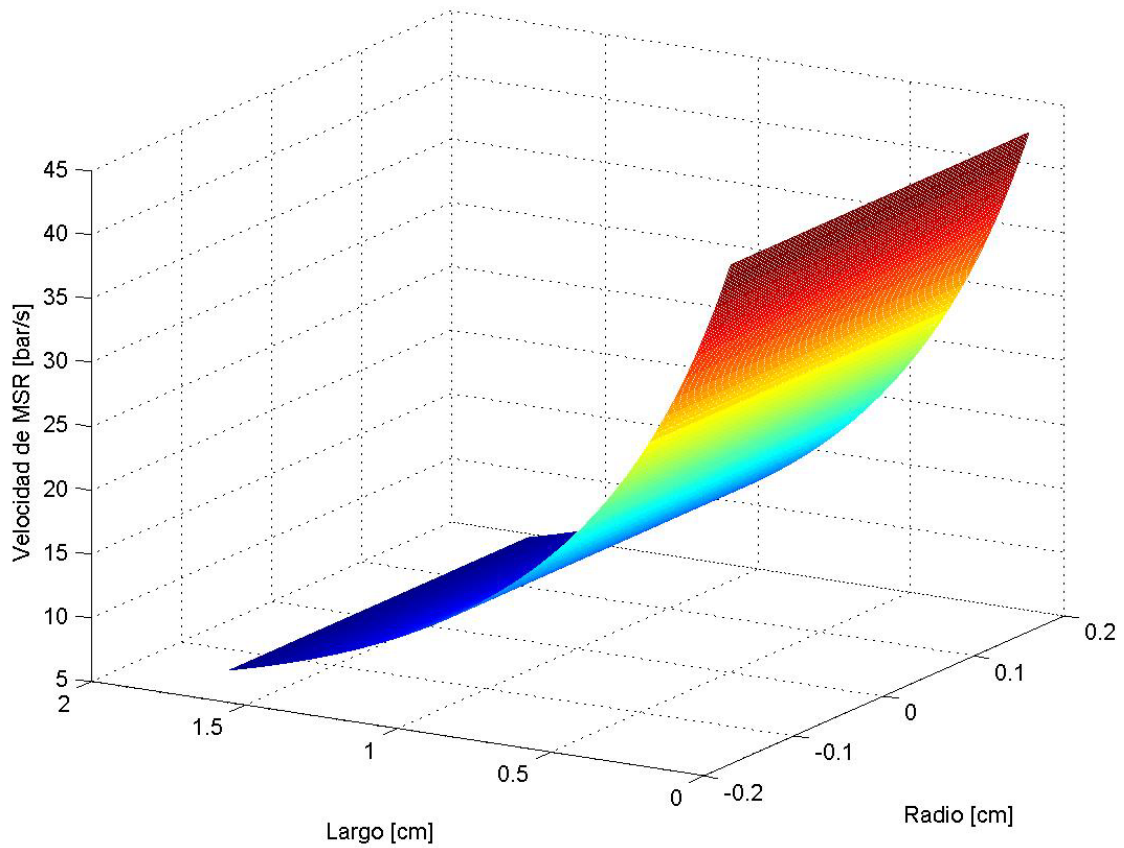
for i=2:n
    dydl(i)=Tj(i)+(((Dc(i)*Gradtemp(i))/V(i)+(Dca*3*(1-
alfaC)*r(i)/Radio^2))/r(i))+Dc(i)*Deltemp(i)/V(i))+0;
end

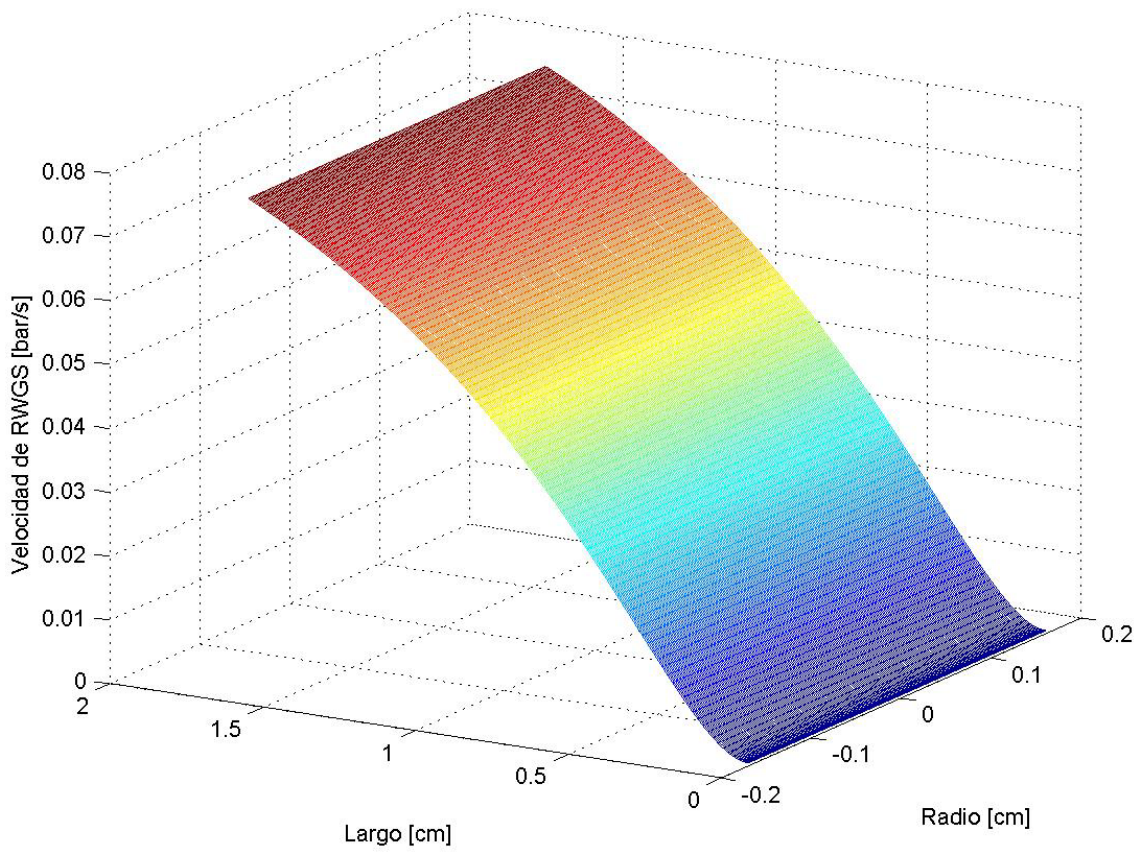
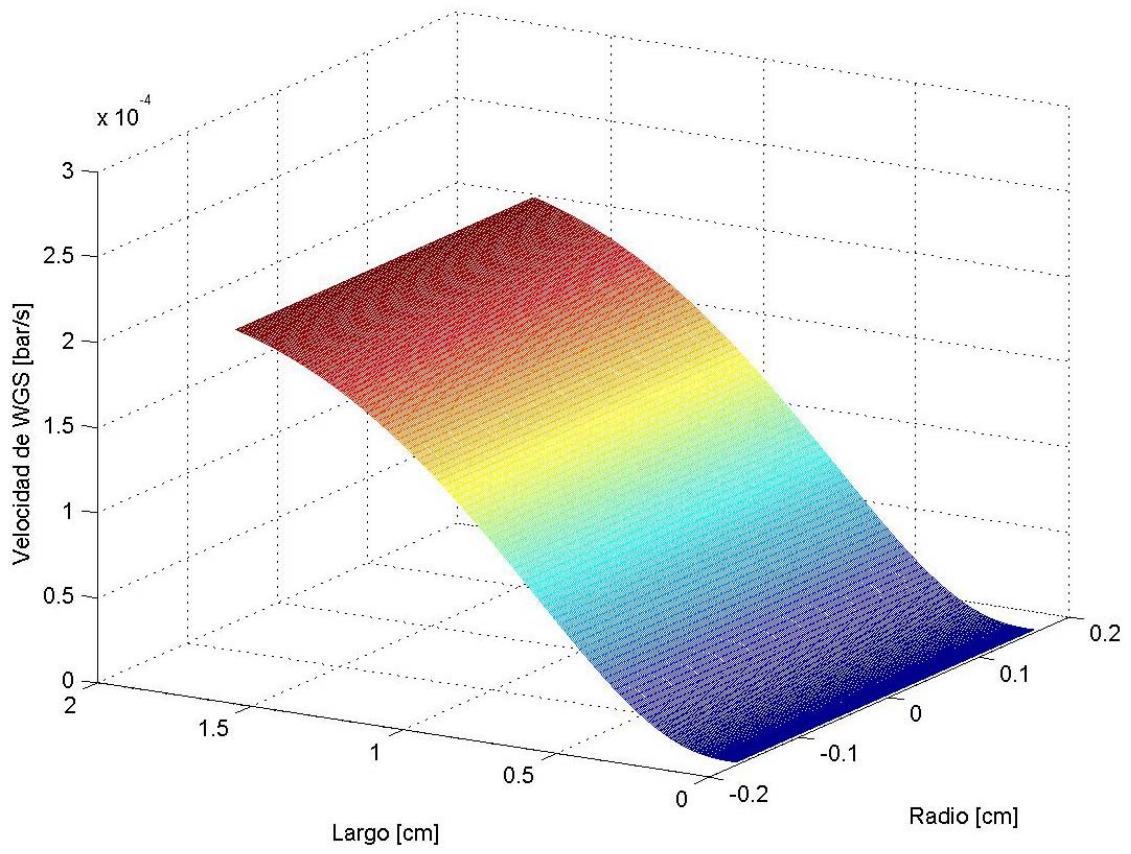
%Variacion de la concentracion
for i=1:n
    DifH2O(i) = (((Dm(i)*GradH2O(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelH2O(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
    DifMet(i) = (((Dm(i)*GradMet(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelMet(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
    DifCO2(i) = (((Dm(i)*GradCO2(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelCO2(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
    DifCO(i) = (((Dm(i)*GradCO(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelCO(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
    DifH2(i) = (((Dm(i)*GradH2(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelH2(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
end
for i=1:n
    dydl(i+n+1)=RjH2O(i) + DifH2O(i);
    dydl(i+2*n+1)=RjMet(i) + DifMet(i);
    dydl(i+3*n+1)=RjCO2(i) + DifCO2(i);
    dydl(i+4*n+1)=RjCO(i) + DifCO(i);
    dydl(i+5*n+1)=RjH2(i) + DifH2(i);
end

```

8.5 ANEXO 4: COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN

Tomando en cuenta que las velocidades de reacción aumentan con el incremento de temperatura de manera similar, entonces se tomará una temperatura media del rango de operación usada por H. Purnama para comparar las velocidades de reacción de MSR con WGS y RWGS. La temperatura tomada fue de 270 °C y un flujo molar metanol-agua de 1.





8.6 ANEXO 5: CÓDIGO MATEMÁTICO CON CINÉTICA PROPUESTA

Dado que las cinéticas propuestas no se ajustaron a los datos experimentales, se propuso otra cinética, la cual fue incluida en el modelo matemático. Faltaría incorporar los valores cinéticos a calcular. El código matemático es:

```
clc
clear

global j k m n r k0SR EaSR mSR nSR k0MD EaMD HMD nMD V HSR G R Cp P U Fv Ve dr
Radio alfaC alfaM Dc Dca Dm Dma SA

%PARAMETROS Y VARIABLES
nr = 100;
nl = 100;
n = nr;

R = 8.3144; % J/mol K
U = 209.275; %J/(m^2*°K*seg)      Coeficiente de transferencia de Calor.
Cp = 4185500; %J/m^3             Capacidad Calorica

Tc = 400; % °C temperatura de entrada al reactor y de reaccion
Temperatura = Tc + 273.15; % K
Tint = Temperatura; % K Temperatura del fluido externo
Ti = Temperatura; % K Temperatura inicial del reactor

% Creacion de vector Temperatura Inicial
TempIn=Ti*ones(1,nr);

largo= 0.0164984962406819; %m
dl=largo/nl;

Radio= largo/10; %m   Radio
P=Radio*2*pi; %m   Perimetro
A=Radio*Radio*pi; %m^2   Area Transversal
dr=Radio/nr;

% Creacion de vectores primarios
r=([]dr:dr:Radio);
Lrango = [dl:dl:largo];

gcat = 0.2; %gramos de catalizador utilizado
G = (gcat/nl)*ones(1,nr);

%REACTIVOS INICIALES
Ph2o = 0.000000940571250925241/2; % m^3/seg
Pmet = 0.000000940571250925241/2; % m^3/seg
Pco2 = 0; % m^3/seg
Ph2 = 0; % m^3/seg
Pco = 0; % m^3/seg
Phe = 0; % m^3/seg
PTOT = Ph2o+Pmet+Pco2+Ph2+Pco+Phe; % m^3/seg
Fv = PTOT; %m^3/seg   Flujo Volumetrico
```

```

%CREACION DE VECTORES

% Creacion de vector Concentracion Inicial
PresionH2O = (Ph2o/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar
PresionMet = (Pmet/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar
PresionCO2 = (Pco2/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar
PresionH2 = (Ph2/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar
PresionCO = (Pco/PTOT)*1.01325*ones(1,nr); %bar

%CINETICA
%Valores de Cinetica Purnama
% Steam Reforming
HSR = 49000; % J/mol
EaSR = 76000; % J/mol
k0SR = 1.12E8; % s-1 gcat-1
mSR = 0.6;
nSR = 0.4;

% Descomposicion
HMD = 91000; % J/mol
EaMD = 81000; % J/mol
k0MD = 6.75E8; % s-1 gcat-1
nMD = .5;

%DIFUSION CALORICA
Dca = 0; % Difusion media
alfaC = 1; %porcentaje de difusion media en la pared
Dc = Dca*(-(3*(1-alfaC)*(r.^2)/(2*(Radio)^2))+(1.5-(alfaC*0.5)));

%DIFUSION MASICA
Dma = 0; % Difusion media (reactor ideal)
alfaM=1; %porcentaje de difusion media en la pared
Dm = Dma*(-(3*(1-alfaM)*(r.^2)/(2*(Radio)^2))+(1.5-(alfaM*0.5)));

%VELOCIDAD DEL FLUIDO
% Segun r Parabola de igual area que velocidad media y con velocidad 0 en la
pared.
Ve= Fv/A; %m/seg Velocidad Media
alfaV=1; %porcentaje de velocidad media en la pared
V = Ve*(-(3*(1-alfaV)*(r.^2)/(2*(Radio)^2))+(1.5-(alfaV*0.5))); %m/seg

%CONDICIONES INICIALES
Varo=[TempIn Tint PresionH2O PresionMet PresionCO2 PresionCO PresionH2];

%ECUACIONES DE KINETICA
%RESULTADOS!!!!
[z,y] = ode45(@pfr,Lrango,Varo,odeset('AbsTol',1e-6,'RelTol',1e-6));

%GRAFICOS
%Redefinir para graficar ambos lados del reactor
rg=[-Radio:dr:Radio];
y1=zeros(length(z),n);
y2=zeros(length(z),n);
y3=zeros(length(z),n);

```

```

y4=zeros(length(z),n);
y5=zeros(length(z),n);
y6=zeros(length(z),n);

for i=1:n
    y1(:,i)=y(:,n-i+1);
end

Tgraf= [y1(:,1:n), y(:,1) ,y(:,1:n)];

figure(1)
mesh(rg*100,z*100,Tgraf-273.15);
zlabel('Temperatura [C°]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

for i=1:n
    y2(:,i)=y(:,2*n+1-i+1);
end

for i=1:n
    y3(:,i)=y(:,3*n+1-i+1);
end

for i=1:n
    y4(:,i)=y(:,4*n+1-i+1);
end

for i=1:n
    y5(:,i)=y(:,5*n+1-i+1);
end

for i=1:n
    y6(:,i)=y(:,6*n+1-i+1);
end

dC = y2+y3+y4+y5+y6;

yH2O = 1.01325.*(y2./dC);
yMet = 1.01325.*(y3./dC);
yCO2 = 1.01325.*(y4./dC);
yCO = 1.01325.*(y5./dC);
yH2 = 1.01325.*(y6./dC);

CH2graf= [yH2(:,1:n), 1.01325.*y(:,5*n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,5*n+2:6*n+1)./dC];
CCOgraf= [yCO(:,1:n), 1.01325.*y(:,4*n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,4*n+2:5*n+1)./dC];
CCO2graf= [yCO2(:,1:n), 1.01325.*y(:,3*n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,3*n+2:4*n+1)./dC];
CMetgraf= [yMet(:,1:n), 1.01325.*y(:,2*n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,2*n+2:3*n+1)./dC];
CH2Ograf= [yH2O(:,1:n), 1.01325.*y(:,n+2)./dC(:,1)
,1.01325.*y(:,n+2:2*n+1)./dC];

figure(2)
mesh(rg*100,z*100,CH2Ograf);
zlabel('Presion Parcial H2O [bar]');
xlabel('Radio [cm]');

```

```

ylabel('Largo [cm]');
figure(3)
mesh(rg*100,z*100,CMetgraf);
zlabel('Presion Parcial Met [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(4)
mesh(rg*100,z*100,CCO2graf);
zlabel('Presion Parcial CO2 [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(5)
mesh(rg*100,z*100,CCOgraf);
zlabel('Presion Parcial CO [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(6)
mesh(rg*100,z*100,CH2graf);
zlabel('Presion Parcial H2 [bar]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(7)
plot(r/Radio,Dc*100/Dca,'bx',r/Radio,Dm*100/Dma,'g-');
xlabel('r/Radio');
ylabel('%');
LEGEND('Difusion Calor','Difusion Masa');
AXIS([0 1 0 150]);

Ggraf = (gcat/nl)*ones(n,2*n+1);

k1 = k0SR.*Ggraf.*exp(-EaSR./(R.*Tgraf));
k2 = k0MD.*Ggraf.*exp(-EaMD./(R.*Tgraf));

figure(8)
mesh(rg*100,z*100,k1.*((CMetgraf.^mSR).*(CH2Ograf.^nSR)));
zlabel('Velocidad de MSR [bar/s]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(9)
mesh(rg*100,z*100,k2.*CCOgraf.*CH2Ograf)
zlabel('Velocidad de MD [bar/s]');
xlabel('Radio [cm]');
ylabel('Largo [cm]');

figure(10)
plot(r/Radio,V);
xlabel('r/Radio');
ylabel('Velocidad [m/seg]');

```

Para el caso de la función 'pfr', la cual resuelve los balances de masa, para que luego se pueda obtener los resultados a través del método Runge-Kutta, se tiene el siguiente código matemático:

```
function dydl=pfr(z,y)

global j k m n r k0SR EaSR mSR nSR k0MD EaMD HMD nMD V HSR G R Cp P U Fv Ve dr
Radio alfaC alfaM Dc Dca Dm Dma SA

%y(1:n): Temperatura interior de r(1) a r(n)
%y(n+1): Temperatura del fluido exterior
%y(n+2:2n+1) PresH2O interior de r(1) a r(n)
%y(2n+2:3n+1) PresMet interior de r(1) a r(n)
%y(3n+2:4n+1) PresCO2 interior de r(1) a r(n)
%y(4n+2:5n+1) PresCO interior de r(1) a r(n)
%y(5n+2:6n+1) PresH2 interior de r(1) a r(n)

%DEFINICION DE VARIABLES VECTORIALES
Temp = y(1:n);
T = y(n+1);
PresH2O = y(n+2:(2*n)+1);
PresMet = y((2*n)+2:(3*n)+1);
PresCO2 = y((3*n)+2:(4*n)+1);
PresCO = y((4*n)+2:(5*n)+1);
PresH2 = y((5*n)+2:(6*n)+1);

%INICIALIZACION DE VECTOR RESULTADO
dydl=zeros(6*n+1,1);

%CINETICA DE REACCION
%constantes cineticos
k1 = k0SR.*G.*exp(-EaSR./(R.*Temp'));
k2 = k0MD.*G.*exp(-EaMD./(R.*Temp'));
%ecuaciones de cinetica
rSR = k1'.*((PresMet.^mSR).*(PresH2O.^nSR));
rMD = k2'.*PresMet.^nMD;

%GRADIENTES Y SEGUNDA DERIVADAS
%gradiente de temperatura segun r forzando gradiente pequeño en extremo
Gradtemp=gradient([Temp(1:n); Temp(n); Temp(n)],dr);
Gradtemp(n+2)=[];
Gradtemp(n+1)=[];

%segunda derivada de la temperatura segun r forzando gradiente pequeño en extremo
Delttemp=del2([Temp(1:n); Temp(n); Temp(n)],dr);
Delttemp(n+2)=[];
Delttemp(n+1)=[];

%gradiente de Presiones segun r
GradH2O=gradient([PresH2O(1:n); PresH2O(n); PresH2O(n)],dr);
GradH2O(n+2)=[];
GradH2O(n+1)=[];
GradMet=gradient([PresMet(1:n); PresMet(n); PresMet(n)],dr);
GradMet(n+2)=[];
```

```

GradMet(n+1)=[];
GradCO2=gradient([PresCO2(1:n); PresCO2(n); PresCO2(n)],dr);
GradCO2(n+2)=[];
GradCO2(n+1)=[];
GradCO=gradient([PresCO(1:n); PresCO(n); PresCO(n)],dr);
GradCO(n+2)=[];
GradCO(n+1)=[];
GradH2=gradient([PresH2(1:n); PresH2(n); PresH2(n)],dr);
GradH2(n+2)=[];
GradH2(n+1)=[];

%segunda derivada de Presiones segun r
DelH2O=del2([PresH2O(1:n); PresH2O(n); PresH2O(n)],dr);
DelH2O(n+2)=[];
DelH2O(n+1)=[];
DelMet=del2([PresMet(1:n); PresMet(n); PresMet(n)],dr);
DelMet(n+2)=[];
DelMet(n+1)=[];
DelCO2=del2([PresCO2(1:n); PresCO2(n); PresCO2(n)],dr);
DelCO2(n+2)=[];
DelCO2(n+1)=[];
DelCO=del2([PresCO(1:n); PresCO(n); PresCO(n)],dr);
DelCO(n+2)=[];
DelCO(n+1)=[];
DelH2=del2([PresH2(1:n); PresH2(n); PresH2(n)],dr);
DelH2(n+2)=[];
DelH2(n+1)=[];

%EFEECTO EXTRA A LA CONCENTRACION (REACCION QUIMICA)
RjH2O = -rSR';
RjMet = -(rSR+rMD)';
RjCO2 = rSR';
RjCO = rMD';
RjH2 = (3*rSR+2*rMD)';

%EFEECTO EXTRA A LA TEMPERATURA (REACCION QUIMICA)
% Entalpia de la reaccion global
H = -(HSR.*k1'.*((PresMet.^mSR).*(PresH2O.^nSR))+HMD.*k2'.*PresMet);
Tj = H'./Cp;
Tj(n)=Tj(n)+((-P*U*(y(n)-y(n+1))))/((Fv*(V(n)/Ve)*(2*dr*Radio-
dr^2)/(Radio^2))*Cp));% Transferencia con fluido externo

%CALCULO DE BALANCE DE MASA Y DE ENERGIA
% Variacion de la temperatura del fluido externo
dydl(n+1)=0;

% Variacion de la temperatura interna
dydl(1)=Tj(1)+(((Dc(1)*Gradtemp(1))/V(1)+(Dca*3*(1-
alfaC)*r(1)/Radio^2))/r(1))+0; %la segunda derivada con respecto a dr en el
centro es 0 debido a que es un punto de simetria. Y la pendiente de la
temperatura cambiara de concavidad (Punto de inflexion).
for i=2:n
    dydl(i)=Tj(i)+(((Dc(i)*Gradtemp(i))/V(i)+(Dca*3*(1-
alfaC)*r(i)/Radio^2))/r(i))+(Dc(i)*Deltemp(i)/V(i))+0;
end

```

```
%Variacion de la concentracion
```

```
for i=1:n
    DifH2O(i) = (((Dm(i)*GradH2O(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
    alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelH2O(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
    DifMet(i) = (((Dm(i)*GradMet(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
    alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelMet(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
    DifCO2(i) = (((Dm(i)*GradCO2(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
    alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelCO2(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
    DifCO(i) = (((Dm(i)*GradCO(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
    alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelCO(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
    DifH2(i) = (((Dm(i)*GradH2(i))/V(i) + (Dma*3*(1-
    alfaM)*r(i)^2/V(i)*Radio^2)) + (Dm(i)*DelH2(i)*r(i)/V(i)))/r(i);
end
for i=1:n
    dydl(i+n+1)=RjH2O(i) + DifH2O(i);
    dydl(i+2*n+1)=RjMet(i) + DifMet(i);
    dydl(i+3*n+1)=RjCO2(i) + DifCO2(i);
    dydl(i+4*n+1)=RjCO(i) + DifCO(i);
    dydl(i+5*n+1)=RjH2(i) + DifH2(i);
end
```