

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Programa de Doctorat:

AUTOMATITZACIÓ AVANÇADA I ROBÒTICA

Tesi Doctoral

**Modelado, análisis y control dinámico de un reformador de etanol en tres etapas
para aplicaciones en pilas de combustible**

Vanesa M Garcia

Directores: Dr. Jordi Llorca i Piqué y Dra. Maria Serra i Prat

Institut d'Organització i Control de Sistemes Industrials

Desembre de 2011

A mi familia y amigos

Agradecimientos

En principio quería agradecer a mi tutor Jordi Riera y directores de tesis Maria Serra y Jordi Llorca por su infinita ayuda y soporte durante toda esta etapa de mi vida, en la que he desarrollado además de esta tesis mucha experiencia laboral e importantes vínculos. También quería agradecer a la profesora de la Facultad de Ingeniería Electrónica de la Universidad Nacional de Rosario, Marta Basualdo, quien me introdujo en esta área y me motivó a seguir este doctorado.

Al Institut de Robòtica i Informàtica Industrial (IRI) por el soporte brindado durante todos estos años y por la oportunidad que me han otorgado por medio de la subvención económica a través de la Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

A mis compañeros del grupo de control del (IRI) por su valiosa colaboración y, sobretodo, por su amistad de todos los días; también quiero agradecer la colaboración de Eduardo López quien me ha brindado desde su experiencia un apoyo muy importante en el desarrollo de mi tesis.

A mi padre que sin estar presente físicamente ha dejado en mi memoria muchos consejos que me ayudan a dar lo mejor de mí.

Por último, quería dedicar esta tesis a Tim por el apoyo y la paciencia que me ha ofrecido en este último año, y también a mi familia que desde la distancia nunca ha dejado de darme el apoyo y los buenos consejos para seguir adelante.

Resumen

Esta Tesis presenta resultados vinculados al diseño, modelado y control de un reformador de etanol con vapor a baja temperatura como fuente generadora de hidrógeno que está destinado a alimentar una pila de combustible tipo PEMFC. Como combustible se ha seleccionado etanol por ser una de las fuentes de energía renovables que en la actualidad despiertan mayor interés, tanto a nivel económico como científico. El reformador se ha separado en tres etapas con el fin de garantizar la mayor producción de H_2 y la menor cantidad de CO. Se han utilizado catalizadores monolíticos SnO_2 y $Co(Fe)Na^+/ZnO$ que dan lugar a las siguientes reacciones químicas: en la primera etapa el etanol se deshidrogena sobre SnO_2 y en la segunda etapa tiene lugar el reformado del acetaldehído sobre el catalizador $Co(Fe)Na^+/ZnO$ en presencia del hidrógeno generado en la etapa 1. Luego se ha añadido una tercera etapa con un catalizador comercial $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ para la reacción de desplazamiento de gas de agua. Además de garantizar un ambiente reductor en la etapa de reformado, esta configuración también permite optimizar las condiciones de cada una de las etapas de la reacción. Además, se ha impuesto como condición de diseño que el reformador opere a presión constante, considerando la variación de las temperaturas en cada una de las etapas.

El modelado matemático de reformadores tubulares monolíticos ha sido presentado por pocos investigadores en la literatura existente y la aportación en el área de control aplicado a este tipo de reformadores es mínima. Algunos trabajos en el área de control automático se han aplicado a reformadores tubulares, pero se considera otro tipo de combustible diferente del etanol para su alimentación. En esta tesis se han desarrollado modelos dinámicos del reformador de etanol con vapor a baja temperatura descrito anteriormente, se ha analizado su respuesta estacionaria y dinámica y se han diseñado controladores para cumplir con los requerimientos del sistema.

Así pues, en esta tesis se presenta, discute e implementa el modelo matemático utilizado para representar el comportamiento del reactor tubular monolítico. A través de un estudio del estado estacionario, se validan las diferentes hipótesis de diseño asumidas y se discuten por medio de un análisis de sensibilidad paramétrica las condiciones de operación del proceso de reformado. De esta manera, el modelo matemático del reactor se utiliza para explorar diferentes alternativas para la operación del reformador haciendo énfasis en la influencia de la temperatura en la segunda etapa por ser ésta una variable crítica.

Posteriormente, se realiza un estudio de controlabilidad a partir de los modelos basados en el balance de masa y energía linealizados. Para realizar el estudio de controlabilidad se han utilizado las herramientas matemáticas RGA, MRI y CN. Por medio de este análisis se han seleccionado las estructuras de control más convenientes para diseñar controladores que puedan garantizar los requerimientos impuestos por la pila de combustible.

La última parte de la tesis está enfocada al estudio de las capacidades de diferentes controladores descentralizados 2×2 basados en las estructuras de control seleccionadas. Los controladores se implementan con acciones proporcional e integral en cada uno de los lazo.

Después de hacer el ajuste de los parámetros de los controladores, se realiza un análisis comparativo para evaluar ventajas y desventajas de cada una de las opciones consideradas. Finalmente se presentan los resultados de simulación del sistema controlado ante diferentes perturbaciones y cambios de consigna. Al ser el sistema no lineal, los resultados son limitados. Sin embargo, se determinan estas limitaciones y de esta manera, la utilidad de los controladores propuestos.

Abstract

This thesis presents results related to the design, modeling and control of a low temperature ethanol reformer as a source of hydrogen designed to feed a fuel cell (PEMFC). As fuel, ethanol has been selected as one of the renewable energy sources currently under study due to its interest for scientific and economic fields. The reformer has been separated into three stages in order to guarantee the maximum production of H_2 and the minimum production of CO. SnO_2 and $Co(Fe)Na+/ZnO$ catalytic monoliths have been used, where in the first stage ethanol is dehydrogenated over SnO_2 and, in the second stage, the reforming of acetaldehyde over $Co(Fe)Na+/ZnO$ takes place under the presence of hydrogen, generated in stage 1. Then we add a third stage with a $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ commercial catalyst to complete the WGS reaction. In addition to ensure a reducing environment in the reforming step, this configuration also allows optimizing the conditions of each stage of the reaction. Constant pressure has been imposed as a condition of the reformer design, but the variation of temperatures in each stage has been considered. In this thesis dynamic models have been developed for the reformer of ethanol with vapour at low temperatures described previously, the stationary and dynamic response has been analysed and controllers have been designed to meet the requirements of the system.

Up until now there have only been a few works that address the design and implementation of controllers for fuel reformers, and none of these have used ethanol fuel. Some are in the area of automatic control and have been applied to tubular reformers but consider other type of fuel, not ethanol, for its alimentation

In this thesis the mathematical model used to represent the state of the monolithic reformer has been presented, considered and implemented. Through a study of the stationary state one can validate the different hypothesis of assumed design and through an analysis of the parametric sensitivity the operational conditions for the reform process are discussed. This way the mathematic model of the reactor can be used to explore other alternatives for the operation of the reformer putting an emphasis on the influence of temperature in the second stage as this is a critical variable.

Afterwards a study is made of the control of the linearised models based on the balance of mass and energy. In order to realise the control study the mathematic tools RGA, MRI and CN have been used. Through this analysis the control structures have been selected which will be most suitable for design controllers which can guarantee the requirements for the fuel cell.

Nomenclatura

C	concentración (mol m^{-3})
c_p	calor específico ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
d_t	diámetro externo del monolito (m)
F_T	flujo molar total (mol s^{-1})
k	constante de velocidad de reacción, etapa 1
k'	constante de velocidad de reacción, etapa 2
L	longitud del monolito (m)
Q	flujo molar volumétrico en la entrada del reactor (mL min^{-1})
r	velocidad de reacción ($\text{mol m}_R^{-3} \text{s}^{-1}$)
t	tiempo (s)
p	presión parcial (atm)
T	temperatura (K)
T_H	temperatura de la camisa térmica (K)
U	coeficiente de transferencia de calor ($\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
v	velocidad lineal (m s^{-1})
W	masa del catalizador (g)
x	conversión
y	fracción molar
z	coordenada axial (m)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	relativo al etanol
H_2O	relativo al agua
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	relativo al acetaldehído
CO	relativo al monóxido de carbono
CO_2	relativo al dióxido de carbono

Subíndices

cat	catalizador
g	gas
i	número de reacción
e	entrada del reactor
j	número de componente
s	salida del reactor
R	reactor
S	sólido

o inicial

Letras griegas

ΔH_{298}° calor de reacción (J mol^{-1})

η rendimiento (%)

ε Fracción molar de catalizador reaccionado ($(1 - m_s^3)m_R^3$)

ρ densidad (kg m^{-3})

ν_j coeficiente estequiométrico de la componente j en la reacción i

Índice general

Capítulo 1: Estado del arte y objetivos

1.1 Introducción	1
1.2 Hidrógeno como combustible	1
1.3 Ventajas y desventajas del hidrógeno como combustible	2
1.4 Métodos de producción de hidrógeno	3
1.5 Producción de Hidrógeno por medio del Reformado de Etanol con Vapor	4
1.6 Reactores de paredes catalíticas	7
1.7 Microreactores	8
1.8 Monolitos	11
1.8.1. Funcionalización de los monolitos cerámicos	13
1.9 Monolitos catalíticos y la producción de H ₂	16
1.10 Requerimientos de la pila de combustible	16
1.11 Procesador de combustible	17
1.12 Control del reformador	19
1.13 Estrategias de control propuestas para reformadores de producción de hidrógeno	21
1.14 Motivación de la tesis	22
1.15 Objetivo de la tesis	22
1.16 Estructura general de la tesis	23

Capítulo 2. Reformado de bioetanol a baja temperatura

2.1 Introducción	24
2.2 Reformado de etanol con vapor a baja temperatura en tres etapas	24
2.3 Parte experimental: Equipo y condiciones experimentales	29
2.3.1 Preparación de los catalizadores	30
2.3.2 Caracterización de los catalizadores	30
2.3.3 Tests catalíticos	30
2.4 Parte experimental: Resultados	31
2.4.1 Deshidrogenación del etanol sobre SnO ₂ , Etapa 1	31
2.4.2 Reformado con vapor de acetaldehído sobre Co/ZnO, Etapa 2	34
2.4.3 Reacción Water Gas Shift sobre Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ , Etapa 3	37
2.5 Reformador y unidad de purificación	38

Capítulo 3: Modelo matemático del reactor monolítico

3.1 Introducción	41
3.2 Descripción general del reactor y asunciones	41

3.2.1 El reactor tubular monolítico	41
3.2.2 Asunciones	43
3.2.3 El proceso químico de reformado	43
3.3 Modelo Basado en el balance de masa	43
3.3.1 Velocidad de los gases	44
3.4 Modelo basado en el balance de masa y energía	45
3.4.1 Capacidad calorífica	45
3.4.2 Obtención de la expresión del balance térmico	46
3.5 Cinéticas de las reacciones	47
3.5.1 Etapa 1: Deshidrogenación del etanol	47
3.5.2 Etapa 2: Reformado de acetaldehído con vapor	48
3.5.3 Etapa 3: Reacción Water Gas Shift sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$	49
3.5.4 Los parámetros cinéticos estimados	50
3.6 Resolución numérica del modelo matemático	51
3.7 Análisis estacionario de los resultados	53
3.8 Estudio de simulaciones dinámicas del reformador	54
3.9 Conclusiones	57

Capítulo 4: Estudio estático de sensibilidad del sistema

4.1 Introducción	59
4.2 Estudios de sensibilidad	59
4.2.1 Variable incremental, $\Delta F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	63
4.2.2 Variable incremental, $\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}$	64
4.2.3 Variable incremental, $\Delta F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}; e}$ y $\Delta F_{\text{H}_2\text{O}; e}$	66
4.2.4 Variable incremental, $\Delta T_{\text{gas}, e}$	68
4.2.5 Variable incremental, $\Delta T_{\text{H}, E1}$	69
4.2.6 Variable incremental, $\Delta T_{\text{H}, E2}$	71
4.2.7 Variable incremental, $\Delta T_{\text{H}, E3}$	72
4.3 Análisis del modelo con balance de masa y energía ante cambios en los parámetros de transferencia de calor	74
4.4 Estudio de las temperaturas en las etapas del reformador	80

Capítulo 5: Estudio de controlabilidad del reformador de etanol con vapor para la producción de hidrógeno

5.1 Introducción	83
5.2 Linealización del sistema	83
5.2.1 Linealización del modelo basado en el balance de masa	83
5.2.2 Linealización del modelo basado en el balance de masa y energía	87
5.2.3 Escalado de los modelos linealizados	88

5.3 Estudio de controlabilidad del sistema	89
5.3.1 Matriz de Ganancias Relativas (RGA)	89
5.3.2 Número de condición (NC)	90
5.3.3 Índice de resiliencia de Morari (MRI)	90
5.4 Selección de estructuras de control de interés	90
5.4.1 Pares de entrada y salida en el modelo basado en el balance de masa	91
5.4.2 Pares de entrada y salida para el sistema basado en el balance de masa y energía	94
5.5 Comparación de los resultados obtenidos	98
5.6 Conclusiones	98

Capítulo 6: Diseño de controladores

6.1 Introducción	101
6.2 Estructura de control básica	101
6.3 Control PID clásico	102
6.3.1 Acción de Control Proporcional-Integral- Derivativa	102
6.3.2 Sintonización de los controladores PID	103
a) Método de Oscilación de Ziegler Nichols	103
b) Método de la curva de reacción de Ziegler-Nichols	104
c) Método de los criterios integrales	105
6.4 Análisis comparativo de las diferentes estructuras utilizando controladores PI en los lazos de control	105
6.5 Control del sistema con retardo. Predictor de Smith	128
6.5.1 Simulaciones	131
6.6 Análisis en el dominio frecuencias	135
6.7 Conclusiones	139

Capítulo 7: Conclusiones y trabajo futuro

7.1 Conclusiones	142
7.2 Trabajo futuros	144

Bibliografía

Anexo: Artículos publicados

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1: Esquema del reformado del etanol con vapor

Figura 1.2 - Diferentes formas y tamaños de soportes catalíticos de alúmina

Figura 1.3 - Microreactor de dos caras diseñado y construido en el Instituto de Técnicas Energéticas de la UPC ([Griffon, 2006], [Casanovas et al., 2008], [Saint-Gerons, 2007])

Figura 1.4 - a) monolito cerámico 400 cpsi. b) monolito metálico

Figura 1.5 - Opciones para obtener monolitos catalíticos

Figura 1.6 - Funcionalización de monolitos. Procedimiento general en 4 pasos

Figura 1.7- Diferentes morfologías de las paredes catalíticas de un monolito según si el procedimiento se basa en incorporar partículas mayores que los poros o al llenarlos

Figura 1.8 - Esquema del procesador de etanol. Usos y Aplicaciones.

Capítulo 2

Figura 2.1- Unidad de reformado de etanol con vapor en tres etapas

Figura 2.2- Perfiles de difracción de rayos X del catalizador SnO_2 (a) y $\text{Co(Fe)Na}^+/\text{ZnO}$ (b)

Figura 2.3- Imágenes de los catalizadores SnO_2 (a) y $\text{Co(Fe)Na}^+/\text{ZnO}$ (b) obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Figura 2.4- Diagrama semilogarítmico de la conversión de etanol en función de W/Q y T con SnO_2 .

Figura 2.5- Diagrama semilogarítmico de la conversión de etanol en función de W/Q y T con SnO_2

Figura 2.6- Diagrama semilogarítmico de la conversión de acetaldehído en función de W/Q y T con $\text{Co(Fe)Na}^+/\text{ZnO}$

Figura 2.7- Diagrama semilogarítmico de las constantes de velocidad de reacción para el reformado de acetaldehído sobre $\text{Co(Fe)Na}^+/\text{ZnO}$

Figura 2.8- Distribución de los productos en fracciones molares obtenidos en el reformado de acetaldehído en función de W/Q y T sobre $\text{Co(Fe)Na}^+/\text{ZnO}$

Figura 2.9- Relación molar entre el CO y CO_2 para diferentes relaciones W/Q en el rango de temperaturas ensayadas sobre $\text{Co(Fe)Na}^+/\text{ZnO}$

Capítulo 3

Figura 3.1- Esquema del reactor y de unos de sus canales. Se presentan, además, algunas de las variables utilizadas en el modelado del reactor

Figura 3.2- Representación general del esquema de discretización

Figura 3.3- Esquema del reformado de etanol en tres etapas a bajas temperaturas

Figura 3.4: Flujos molares a la salida de la etapa 1 en función de la longitud del reactor para el modelo basado en el balance de masa

Figura 3.5: Flujos molares a la salida de la etapa 2 en función de la longitud del reactor para el modelo basado en el balance de masa

Figura 3.6: Flujos molares a la salida de la etapa 3 en función de la longitud del reactor para el modelo basado en el balance de masa

Figura 3.7- Flujo molar de H_2 siguiendo las perturbaciones indicadas en la figura 3.4

Figura 3.8- Flujo molar de CO siguiendo las perturbaciones indicadas en la figura 3.4

Capítulo 4

Figura 4.1- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.2- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.3- Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$, líneas de puntos) y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$, líneas sólidas) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.4- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla.

Figura 4.5- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.6- Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) en líneas de puntos y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) en líneas sólidas en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O,e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.7- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e} - \Delta F_{H_2O,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.8- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ y $\Delta F_{H_2O,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.9- Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ y $\Delta F_{H_2O,e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.10- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta T_{G,e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.11- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{G,e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.12 - Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta T_{G,e}$. Las condiciones de operación son las indicadas en la tabla 4.1.

Figura 4.13- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.14 - Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{H,E1}$ para el modelo M1 bajo las condiciones de operación descritas en la tablas 4.1.

Figura 4.15- Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$. Las condiciones de operación son las indicadas en la tabla 4.1.

Figura 4.16- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.17- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.18- Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H, E2}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.19- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tablas 4.1 y 4.2.

Figura 4.20- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.21- Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H, E3}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.22- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH;e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.23- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH;e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.24- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O;e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.25- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O;e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.26- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH;e}$ y $\Delta F_{H_2O;e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.27- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH;e}$ y $\Delta F_{H_2O;e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.28- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{G,e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.29- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{G,e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.30- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de puntos) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.31- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.32- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.33- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.34- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.35- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 4.36- Temperatura en la camisa térmica para la etapa 1 en función de la longitud del reformador para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bajo las condiciones de operaron descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.37- Temperatura en la camisa térmica para la etapa 2 en función de la longitud del reformador para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bajo las condiciones de operaron descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.38- Temperatura en la camisa térmica para la etapa 3 en función de la longitud del reformador para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bajo las condiciones de operaron descritas en la tabla 4.1.

Capítulo 5

Figura 5.1- Entradas y salidas del sistema a controlar

Figura.5.2- Valores singulares de Hankel del modelo de orden 198 y detalle de sus 20 primeros estados

Figura 5.3- Superposición de los diagramas de bode para el modelo reducido (orden 10) y el no reducido (orden 198) del sistema sin escalar

Figura 5.4- Entradas y salidas a controlar del sistema.

Figura 5.5- Diagramas de bode para el modelo reducido (orden 10) del sistema escalado

Figura 5.6- Diferencia entre los elementos de la diagonal y su complemento para la matriz de ganancias relativas para diferentes puntos de operación en función de la frecuencia

Figura 5.7- Elemento (1,1) de la matriz de ganancias relativas (RGA) para diferentes puntos de operación

Figura 5.8- Número de condición para diferentes puntos de operación en el rango de frecuencia de 10^{-3} - 10^{-1} [rad s⁻¹]

Figura 5.6- Diferencia entre los elementos de la diagonal y su complemento para la matriz de ganancias relativas para diferentes puntos de operación en función de la frecuencia

Figura 5.7- Elemento (1,1) de la matriz de ganancias relativas (RGA) para diferentes puntos de operación

Figura 5.8- Número de condición para diferentes puntos de operación en el rango de frecuencia de 10^{-3} - 10^{-1} [rad s⁻¹]

Figura 5.9- Número de condición para diferentes puntos de operación en el rango de frecuencia de 10^{-3} - 10^{-1} [rad s⁻¹]

Figura 5.10- Elemento (1,1) de la matriz de ganancias relativas (RGA) para diferentes pares de variables entrada-salidas

Figura 5.11- Índice de resiliencia de Morari (MRI) para diferentes pares de variables entradas-salidas

Figura 5.12- Número de condición (NC) para diferentes pares de variables entrada-salida

Figura 5.13- Comparación entre de la matriz RGA (1,1) para los modelos basados en el balance de masa y el modelo basado en el balance de masa y energía.

Capítulo 6

Figura 6.1- Estructura de control básica.

Figura 6.2- Control PID de un sistema no lineal

Figura 6.3- Respuesta al escalón (Curva de Reacción) en lazo abierto de la planta

Figura 6.4- Salida a lazo cerrado de flujo molar de H₂ cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y la referencia del F_{H2} se incrementa un 10% en t=400s

Figura 6.5- Salida a lazo cerrado de flujo molar de CO cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y la referencia del F_{H2} se incrementa un 10% en t=400s

Figura 6.6- Flujo molar de H₂ (lado izquierdo) y flujo molar de CO (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 10% en t=400s

Figura 6.7- Salidas del controlador: U_{C2H5OH} (lado izquierdo) y U_{H2O} (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 10% en t=400s

Figura 6.8: Salida de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$

Figura 6.9: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$

Figura 6.10: Salida de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$

Figura 6.11: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$.

Figura 6.12- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 2% en $t=4000$ minutos.

Figura 6.13- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=3600s$.

Figura 6.14- Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=3600s$.

Figura 6.15- Perturbaciones, escalones del 2% del flujo nominal, F_{H_2O} en las entradas de $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

Figura 6.16- Salidas de flujo molar de H_2 y de CO en función del tiempo realizando cambios en las entradas de F_{H_2O} , $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

Figura 6.17- Salidas del controlador $U_{C_2H_5OH}$ y $U_{T_{H,E2}}$ en función del tiempo realizando cambios en las entradas de $F_{C_2H_5OH}$, $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

Figura 6.18- Flujo molar de H_2 (lado izquierdo) y flujo molar de CO (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=7200s$

Figura 6.19- Salidas del controlador: $U_{C_2H_5OH}$ (lado izquierdo) y $U_{T_{H_2}}$ (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=7200s$

Figura 6.20- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 5% en $t=400min$

Figura 6.21- Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 5% en $t=400min$

Figura 6.22- Flujo molar de H_2 (lado izquierdo) y flujo molar de CO (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 5% en $t=4000s$

Figura 6.23- Salidas del controlador: U_{H_2O} (lado izquierdo) y $U_{T_{H_2}}$ (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 5% en $t=4000s$

Figura 6.24- Perturbaciones: escalones del 5% del flujo nominal de $F_{C_2H_5OH}$, $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$ y de un 2% en $T_{H,E3}$.

Figura 6.25- Salidas de flujo molar de H_2 y de CO en función del tiempo realizando cambios en las entradas de $F_{C_2H_5OH}$, $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

Figura 6.26- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=15000s$.

Figura 6.27- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% y 10% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 2% y 10% en $t=15000s$.

Figura 6.28- Salida de flujo molar de CO y ampliación en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=15000s$

Figura 6.29- Salidas del controlador: $U_{T_{g,e}}$ (lado izquierdo) y $U_{T_{H_2}}$ (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=100000s$

Figura 6.30- Perturbaciones: escalones del 10% del flujo nominal de $F_{C_2H_5OH}$ y F_{H_2O} .

Figura. 6.31- Perturbaciones: escalones del 5% del flujo nominal de $T_{H,E1}$ y $T_{H,E2}$.

Figura.32 Salidas de flujo molar de H_2 y de CO en función del tiempo realizando cambios en las entradas de $F_{C_2H_5OH}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E2}$.

Figura 6.33- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=1200 s$.

Figura 6.34- Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=1200 s$.

Figura 6.35- Flujo molar de H_2 (lado derecho) y Flujo molar de CO (lado izquierdo) en función del tiempo bajo las condiciones de operación nominales (OPn). Cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=12000s$

Figura 6.36- Salidas del controlador: $T_{H,E1}$ (lado izquierdo) y $T_{H,E2}$ (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=12000s$

Figura 6.37- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa de 1%,2% y 10% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa en 1%, 2% y 10% en $t=12000s$

Figura 6.38- Salidas ampliadas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa de 1%,2% y 10% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa en 1%, 2% y 10% en $t=12000s$

Figura 6.39- Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa de 1%, 2% y 5% en $t=500 s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa en 1%, 2% y 5%10% en $t=1200 s$

Figura. 6.40- Perturbaciones: escalones del 5% del flujo nominal de $F_{C_2H_5OH}$ y F_{H_2O} .

Figura. 6.41- Perturbaciones: escalones del 5% del flujo nominal de $T_{g,e}$ y $T_{H,E3}$.

Figura. 6.42- Salidas de flujo molar de H_2 y de CO en función del tiempo realizando cambios en las entradas de $F_{C_2H_5OH}$, F_{H_2O} , $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

Figura 6.43: Proceso Controlado Feedback

Figura 6.45: Circuito equivalente de un proceso compensado por Smith

Figura 6.46: Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=800s$

Figura 6.47: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=800s$

Figura 6.48: Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 2% en $t=4000s$

Figura 6.49: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en $t=4000s$

Figura 6.50: Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 2% en $t=12000s$

Figura 6.51: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en $t=12000s$

Figura 6.52: Salida de flujo molar de H_2 a lazo cerrado y a lazo abierto cuando la entrada del flujo de $F_{C_2H_5OH}$ se incrementa un 10% en $t=10s$

Figura 6.53: Salida de flujo molar de CO a lazo cerrado y a lazo abierto cuando la entrada del flujo de F_{H_2O} se disminuye un 10% en $t=10s$.

Figura 6.54: Salida de flujo molar de H_2 a lazo cerrado y a lazo abierto cuando la entrada del flujo de $T_{g,e}$ se incrementa un 10% en $t=10s$

Figura 6.55: Salida de flujo molar de CO a lazo cerrado y a lazo abierto cuando la entrada del flujo de $T_{g,e}$ se incrementa un 10% en $t=10s$

Índice de tablas

- Tabla 1: Requisitos de la corriente gaseosa al ánodo de pilas de combustible
- Tabla 2.1 Condiciones operativas de los ensayos catalíticos para SnO_2 y $\text{Co(Fe)-Na}^+/\text{ZnO}$
- Tabla 2.2- Valores de la constante de velocidad de reacción para diferentes temperaturas en la reacción de deshidrogenación de etanol sobre SnO_2 .
- Tabla 2.3 Valores de la velocidad de reacción k' para diferentes temperaturas en la reacción de reformado de acetaldehído sobre $\text{Co(Fe)-Na}^+/\text{ZnO}$
- Tabla 3.1- Energía de activación y constante de equilibrio para la reacción correspondiente a la deshidrogenación de etanol
- Tabla 3.2- Energía de activación y constante de equilibrio para la reacción correspondiente a al reformado de acetaldehído con vapor
- Tabla 3.3- Constantes físicas para la obtención de la ley que modela el balance de masa y energía
- Tabla 3.4- Parámetros propios de cada reactor necesarios para obtener a ley que modela el sistema de balance de masa y energía
- Tabla 3.5- Datos de Diseño del Reactor
- Tabla 4.1: Valores nominales en la entrada del reactor
- Tabla 4.2: Valores nominales en la salida del reactor
- Tabla 4.3 Resultados obtenidos ante incrementos en los flujos de entrada del reactor
- Tabla 4.4 Resultados obtenidos ante incrementos en las temperaturas de entrada del reactor
- Tabla 4.5 Resultados obtenidos en las simulaciones ante diferentes parámetros de transferencia de calor
- Tabla 5.1- Valores de entrada para el punto de operación nominal
- Tabla 5.2- Valores de salida para el punto de operación nominal
- Tabla 5.3- RGA, CN y MRI a frecuencia cero para los diferentes puntos de operación bajo condiciones de operación isotérmicas para cada uno de los estados. $T_{g,e}=648\text{K}$ en condiciones de presión constante
- Tabla 5.4- Índices de controlabilidad RGA, CN y MRI en $w=0$
- Tabla 6.1- Parámetros de controladores PID según el método de oscilación de Ziegler-Nichols
- Tabla 6.2- Valores de los parámetros del PID
- Tabla 6.3- Parámetros obtenidos por el método de Oscilación de Z-N para la estructura 1
- Tabla 6.4- Parámetros obtenidos por el método de la curva de reacción de Z-N para la estructura 1
- Tabla 6.5- Parámetros obtenidos mediante los distintos métodos de ajuste en la estructura 2
- Tabla 6.6: Parámetros obtenidos experimentalmente para la estructura 3
- Tabla 6.7: Parámetros obtenidos experimentalmente para la estructura 4
- Tabla 6.8: parámetros obtenidos mediante el método de la curva de reacción de Ziegler-Nichols para la estructura

Capítulo 1

Capítulo 1: Estado del arte y objetivos

1.1 Introducción

En este capítulo vamos a dar una descripción general del estado del arte relacionado con esta tesis, su motivación y sus objetivos. Se explica la importancia de obtener hidrógeno a partir de una fuente renovable así como las ventajas y las desventajas de utilizar el H₂ como combustible. También se justifica el hecho de haber elegido como materia prima de generación de H₂ el etanol, que será generado por medio del reformado con vapor.

Explicamos los tipos principales de reactores que se han desarrollado hasta el momento dando un especial interés a los monolitos y los tipos de catalizadores utilizados con el objetivo de producir H₂.

También realizamos una descripción del procesador de etanol como fuente generadora de hidrógeno conectada a una pila de combustible tipo PEMFC. La pila necesita un caudal de H₂ determinado para alimentar una carga y una baja concentración de CO (<10ppm) para evitar el envenenamiento del ánodo, por lo tanto, analizamos los requerimientos de la pila porque de ellos se derivarán las especificaciones de los controladores que queremos diseñar.

1.2 Hidrógeno como combustible

Aproximadamente el 80% de la demanda energética actual en el mundo se satisface con combustibles fósiles. Esto conduce a un agotamiento previsible de los recursos energéticos fósiles, que son limitados. Actualmente, la utilización de combustibles fósiles es la principal causa del cambio climático global debido a la emisión de agentes contaminantes como resultado de su combustión [Das y Nejat Veziroğlu, 2001]. Por el contrario, el hidrógeno gaseoso, cuando se quema con aire, solamente produce vapor de agua sin ningún otro tipo de emisión [González, 2006]. A ello hay que añadir el hecho de que el hidrógeno es muy abundante en la Tierra, si bien se encuentra combinado formando agua y biomasa principalmente. Además, el hidrógeno posee una densidad de energía por unidad de masa (120,7 kJ/g) mayor que la de cualquier otro combustible. Aunque el H₂ no es una fuente de energía primaria, podría servir como un medio a través del cual las fuentes de energía primaria (tales como las energías nucleares y/o renovables) pudieran almacenarse y utilizarse para satisfacer nuestras necesidades de energía [Das y Nejat Veziroğlu, 2001]. Estas características hacen que el H₂ se considere como vector energético por excelencia del futuro con un rol muy importante en la reducción de emisiones medioambientalmente nocivas.

Según Romm [Romm, 2004], hay dos pilares importantes sobre los cuales se basa la economía del H₂: fuentes libres de contaminación para la generación de H₂, y pilas de combustible que conviertan el H₂ en energía útil eficientemente. Cuando se utiliza una pila de combustible para producir electricidad a partir de hidrógeno, la eficiencia energética resulta superior a la que se obtiene de su combustión.

Actualmente, casi el 90% del H₂ se produce por el reformado con vapor a temperaturas altas del gas natural o de fracciones de petróleo [Das y Nejat Veziroğlu, 2001]. Sin embargo, la producción del hidrógeno a partir de gas natural se asocia siempre a la emisión de gases de efecto invernadero y a agentes contaminantes locales. Contrariamente, la producción de H₂ a partir del reformado con vapor de etanol sería no sólo ambientalmente conveniente, sino también abriría una nueva oportunidad para la utilización de los recursos renovables que están disponibles [Haryanto et al., 2005].

La producción de hidrógeno a partir de etanol es un proceso novedoso en constante estudio y evolución al que se dedican importantes esfuerzos. Una de las áreas más críticas es el estudio de nuevos catalizadores que permitirían unas condiciones de operación muy favorables. A pesar de que ya se han propuesto reactores para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol a altas temperaturas, es necesario avanzar en el modelado, diseño y control de los procesos más novedosos para su posible implementación.

1.3 Ventajas y Desventajas del Hidrógeno como Combustible

Las principales ventajas que brinda el hidrógeno como combustible son las siguientes:

- **Reservas prácticamente ilimitadas:** El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, formando más de tres cuartos del total de la materia. En nuestro entorno se encuentra principalmente en el agua y en la biomasa [Das y Nejat Veziroğlu, 2001].
- **Alta densidad energética en base másica:** La densidad energética del hidrógeno es 120 MJ/kg, mientras que la densidad del gas natural es de 50 MJ/kg.
- **Combustible seguro:** El H₂ tiene algunas ventajas en seguridad con respecto a combustibles líquidos como la gasolina. Cuando se produce una filtración en un tanque de gasolina, ésta se acumula ocasionando el riesgo de que cualquier chispa pueda producir fuego de inmediato o pueda salpicar el fuego creando una posible expansión de este. Por el contrario, el H₂ se escapa inmediatamente a la atmósfera porque es un gas muy poco denso. Además no es tóxico [Romm, 2004].
- **Combustible limpio y no contaminante:** Las características limpias y no contaminantes del H₂ como combustible dependerán del proceso, la materia prima y la fuente de la energía empleados para su producción. Si se obtiene de los hidrocarburos fósiles, se emitirá dióxido de carbono a la atmósfera, sin

importar la tecnología usada; si se utiliza biomasa en lugar de hidrocarburos, también se emitirá dióxido de carbono, pero en este caso no es una emisión neta de CO₂ a la atmósfera ya que equivale al CO₂ utilizado por la planta durante su crecimiento. La calificación del combustible "limpio" sí es correcta cuando la materia prima es biomasa. El etanol es una fuente renovable, no tóxico y fácil de manipular, y tiene por lo tanto condiciones excelentes para sustituir los combustibles fósiles [Giunta et al., 2006a].

- **Facilidad de combustión completa:** En la combustión, el agua es el producto principal, así el hidrógeno se mira como combustible libre de agentes contaminantes, con respecto a otros combustibles gaseosos. El hidrógeno es inofensivo a los seres humanos y al medioambiente.

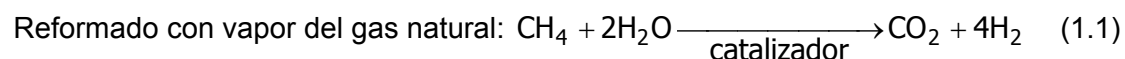
Las desventajas del hidrógeno como combustible son las siguientes:

- **Baja densidad energética en base volumétrica:** La densidad energética por unidad de volumen del hidrógeno es 10,7 J/m³, mientras que la densidad del gas natural es de 39 J/m³. Esto conlleva la necesidad de comprimir (o licuar) el hidrógeno para su transporte, lo que implica un coste energético.
- **Alto coste del hidrógeno:** La producción del hidrógeno resulta costosa a pesar de los constantes avances tecnológicos [USDOE, 2001].

1.4 Métodos de Producción de Hidrógeno.

Generalmente, la tecnología de producción de H₂ se puede dividir en cuatro categorías: (I) Termoquímica, (II) Electroquímica, (III) Fotobiológica, y (IV) Fotoelectroquímica [Haryanto et al., 2005].

Tecnología Termoquímica: El reformado con vapor es el proceso termoquímico más usado para producir H₂ a partir de las materias primas tales como el gas natural, carbón, metanol, etanol, o la gasolina. Se utilizan los procesos de gasificación y de pirólisis cuando las materias primas son sólidas (como el carbón, madera y biomasa) o semisólidas (como los aceites pesados o residuales). Actualmente, el reformado con vapor del gas natural abarca casi el 50% de la materia prima, en todo el mundo, para la producción de H₂. En los Estados Unidos, aproximadamente el 95% de H₂ se produce por medio del reformado con vapor del gas natural [USDOE, 2001].



El reformado del gas natural con vapor para producir H₂ es la tecnología más eficiente energéticamente actualmente disponible [Romm, 2004]. Además, el reformado catalítico del gas natural con vapor es el más rentable cuando se aplica a procesos de gran escala de producción [USDOE, 2001] en comparación a otras

tecnologías. Como hemos visto, el proceso de reformado permite extraer H₂ no solamente de los combustibles de hidrocarburos sino también del agua.

También se puede realizar el reformado de etanol a partir de la biomasa [Llorca, 2010] que comprende al conjunto de material biológico vivo o muerto de manera reciente. La biomasa no incluye a los combustibles fósiles ya que, pese a su origen exclusivamente biológico, han permanecido largo tiempo fuera del ciclo de carbono.

(II) Tecnología Electroquímica: La electrólisis del agua es una tecnología natural utilizada para producir H₂ de alta pureza. Por medio de electrolizadores comerciales se puede obtener eficiencias en un rango del 60%-70%. Las necesidades energéticas en los sistemas actuales de electrólisis están en un rango de 53.4 - 70.1 kWh/kg de H₂ producido, y el coste de la electricidad influye considerablemente en los costes finales [USDOE, 2001]. Sin embargo, el hidrógeno obtenido de la electrólisis tiene la ventaja de estar libre de óxidos de carbono [Giunta, 2006^b].

(III) Tecnología Fotobiológica: Los sistemas fotobiológicos generalmente utilizan la actividad de fotosíntesis natural de bacterias y de algas verdes para producir H₂. Esta tecnología cubre un amplio rango de aproximaciones, incluyendo la biofotólisis directa e indirecta, fotofermentación, y fermentación oscura. Para más detalles de esta tecnología se puede consultar otra bibliografía ([Das, 2001], [Cybulski y Moulijn, 1998]). El inconveniente principal de esta tecnología es la velocidad de producción baja que presenta. Por la baja transferencia de masa y por su cinética lenta, los reactores biológicos no son considerados por razones económicas para poder reemplazar a los reactores catalíticos. También las técnicas aun no están desarrolladas lo suficiente, se encuentran en etapa experimental y las aplicaciones prácticas aún no son claras [Cybulski y Moulijn, 1998].

(IV) Tecnología Foelectroquímica: La foelectroquímica produce hidrogeno en una sola etapa, a partir del agua por la iluminación de un semiconductor sumergido en agua con la luz solar. Sin embargo, esta tecnología está en las primeras etapas de investigación. Hay muchos obstáculos para que el desarrollo sea durable, y se obtengan sistemas de producción de hidrógeno eficientes por medio de la foelectroquímica [Haryanto, 2005].

1.5 Producción de Hidrógeno por medio del Reformado de Etanol con Vapor.

El reformado de etanol con vapor es un proceso rentable, eficiente y sin emisiones netas de CO₂. Se trata de un recurso biorenovable y es una opción prometedora en sistemas de energía basados en H₂. Se considera que el etanol es uno de los combustibles más convenientes porque presenta muchas ventajas con respecto a otros combustibles: es fácil de manejar y transportar, tiene baja toxicidad y se puede distribuir con una logística similar a las estaciones de gasolina [Benito et al., 2005].

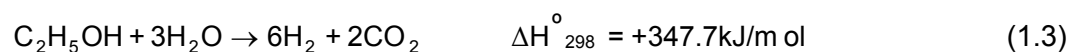
Se han realizado muchos estudios termodinámicos donde se demuestra que la producción de H₂ por medio del reformado con vapor a partir del etanol es eficiente, y en particular ventajosa cuando utilizamos el H₂ generado para alimentar una pila de combustible (Giunta et al., 2006; Aboudheira et al., 2006; Akande et al., 2006). Hay varias alternativas para realizar el proceso de reformado con vapor, de las que destacamos las siguientes:

- Reformado Autotérmico: proceso sostenido por si mismo alimentado con combustible, vapor de agua y oxígeno, donde parte del etanol es consumido para producir el calor necesario para la reacción. Para realizar el proceso autotérmico se debe utilizar una combinación del reformado con vapor y la oxidación parcial [Deluga et al., 2004].



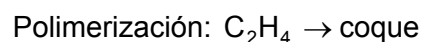
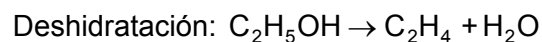
- Reformado con vapor: Es una reacción endotérmica donde el calor es generado por una fuente externa.

Estequiométricamente, la reacción total de reformado de C₂H₅OH con vapor se representa de la siguiente forma:

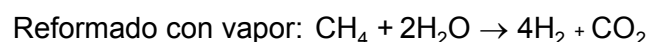
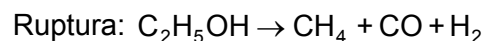


Sin embargo, hay muchos subproductos que pueden producirse en el proceso de reformado con vapor, dependiendo del catalizador utilizado.

Deshidratación del C₂H₅OH a etileno (C₂H₄) y agua, seguido de la polimerización del C₂H₄ para formar coque (depósitos poliméricos de carbono):



(1) Ruptura del C₂H₅OH a metano(CH₄), seguido del proceso de reformado con vapor:



(2) Deshidrogenación del C₂H₅OH a acetaldehído (C₂H₄O) e hidrógeno, seguido del reformado con vapor del C₂H₄O:

Deshidrogenación: $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$

Descarbonización: $C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$

Reformado con vapor: $C_2H_4O + H_2O \rightarrow 2CO + 3H_2$

(3) Ruptura del C_2H_5OH a acetona (CH_3COCH_3), seguido del reformado con vapor:

Ruptura: $2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3H_2$

Reformado con vapor: $CH_3COCH_3 + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + 3CO$

(4) Reformado del C_2H_5OH con vapor a gas de síntesis ($CO+H_2$):

Reformado con vapor: $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$

(5) Reacción de desplazamiento de gas de agua:

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

(6) Metanación:

$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

(7) Ruptura térmica del metano:

$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$

(9) Reacción de Boudouard:

$2CO \rightarrow CO_2 + C$

(10) Formación de ácido acético (CH_3COOH):

$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$

La intención del proceso de reformado es obtener la mayor cantidad de H_2 y CO_2 posible por medio de la ruptura de los enlaces de C_2H_5OH con la presencia de vapor de agua. Para ello la elección del catalizador es

crucial ya que en la cadena de reacciones que involucra el proceso se ve claramente que hay varias reacciones que se pueden producir a partir de productos intermedios. Por lo tanto, es muy importante reducir la producción de esos productos no deseados. Estas reacciones son principalmente las que se producen a partir del CH_4 y C_2H_4 . Especialmente la existencia de C_2H_4 , en general, impide que se produzca la reacción de producción de H_2 , induciendo por etapas a que se produzca C y causando el envenenamiento del catalizador [Haraldsson y Wipke, 2004]. En la sección 2.1.4 se discutirá acerca de la selectividad de los catalizadores hacia la reacción de reformado con vapor.

Generalmente, el proceso de reformado se produce principalmente en tres etapas: reformado con vapor, WGSR, y purificación mediante oxidación selectiva de CO y/o metanación, como se describe en la figura 1.1 [Haryanto et al., 2005].

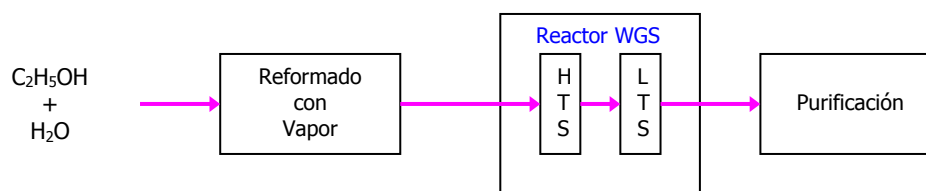


Figura 1.1 - Esquema del reformado del Etanol con vapor

Abreviaciones: WGS, Water-Gas Shift; HTS, High-Temperature shift; and LTS, Low-Temperature shift.

1.6 Reactores de paredes catalíticas

Existen bastantes estudios realizados sobre el comportamiento catalítico con catalizadores en polvo. No obstante, debido a la diferencia en los volúmenes de reactor, caudales y otras condiciones, estos estudios no pueden llevarse a cabo directamente a escala industrial. Los principales problemas que encontramos son: sobrepresiones, puntos calientes en el reactor, compactación del catalizador y obstrucciones en el reactor.

El diseño y elección del reactor catalítico depende de varios factores, los más importantes son la cantidad y tipo de fases presentes en la reacción química y el modo de operación, en continuo o discontinuo. Básicamente se puede hablar de dos grandes tipos de reactor, el de tanque agitado y el tubular. El reactor de tanque agitado es el ejemplo más claro de entre los reactores que operan en modo discontinuo. Básicamente consiste en un recipiente que incorpora un agitador y un sistema para el control de la temperatura. A pesar de que el reactor de tanque agitado se utiliza también en modo continuo, el reactor tubular es el que ofrece mejores prestaciones y por lo tanto es el más empleado en este modo de operación. Como ejemplos de reactores tubulares que operan de manera continua podemos encontrar el reactor de lecho catalítico fluidizado, el reactor de lecho catalítico fijo o el reactor de goteo (trickle bed reactor), este último empleado en reacciones multifase [Henkel, 1992].

El proceso catalítico que nos interesa para la reacción de reformado de etanol con vapor de agua se desarrolla en fase gas. Para estos procesos los mejores reactores son los de lecho catalítico fijo o fluidizado. En

el reactor de lecho fluidizado el caudal de reactivos atraviesa las partículas de catalizador y las mantiene en una suspensión, favoreciendo la transferencia y disminuyendo la diferencia de presión.

En el reactor de lecho catalítico fijo el catalizador está inmovilizado y los reactivos lo atraviesan. En estos reactores el catalizador acostumbra a estar adherido a sustratos con una elevada resistencia térmica y mecánica, como por ejemplo la alúmina (figura 1.2).



Figura 1.2 - Diferentes formas y tamaños de soportes catalíticos de alúmina.

A pesar de la mejora en los actuales tipos de reactores y procesos catalíticos es importante tener en cuenta otras posibilidades. En este sentido, el uso de microreactores y monolitos abren la puerta a otros planteamientos para escalar procesos catalíticos de producción de hidrógeno ([Williams, 2001], [Kolb y Hessel, 2004]).

1.7 Microreactores

La mejora en la microtecnología permite fabricar reactores muy pequeños y con diseños diferentes dependiendo de las necesidades de cada proceso. La configuración más habitual es la disposición de microcanales en paralelo aislados entre sí. En general se habla de microreactores cuando estos canales tienen un diámetro de hasta 1 mm [Ehrfeld et al., 2000].

A pesar de que en la bibliografía se encuentra algún ejemplo en el que se fabrican microreactores con material cerámico, en general estos se diseñan con la idea de emplear material metálico en su fabricación porque trabajarlos a escala micrométrica resulta más fácil. Tan sólo en los casos donde la aplicación requiere una temperatura mucho elevada tiene sentido utilizar material cerámico [Kiwi y Renken, 2005].

Tan sólo en los casos donde la aplicación requiere una temperatura muy elevada tiene sentido utilizar material cerámico [Kiwi y Renken, 2005].

Las principales ventajas del uso de microreactores derivan de su geometría y del material con que se fabrican. Encontramos facilidad en la transferencia de calor y masa, tiempo de contacto corto, control de la temperatura, y supresión de puntos calientes en este tipo de reactores. El diseño en los microreactores permite opciones como la introducción de canales de refrigeración entre los canales de reacción (estructura de intercambiador de calor) o el cambio de temperatura durante la reacción (son dispositivos pequeños). Estas características los convierten en dispositivos óptimos para su uso en reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas, donde la gestión del calor es un aspecto importante. De la misma forma, pueden idearse sistemas autotérmicos donde se combinan procesos exotérmicos y endotérmicos en canales diferentes, y se aproveche la buena transferencia de calor para lograr un sistema energéticamente autosuficiente, por lo menos en el momento de arranque del mismo. La facilidad en el control de la temperatura permite, además, conseguir un mayor control en la selectividad de un proceso catalítico [Kolb y Hessel, 2004].

La transferencia de masa también se ve favorecida con respecto a los reactores tradicionales, ya que los microcanales que componen el microreactor operan generalmente en régimen laminar, y la transferencia de masa está limitada básicamente por la velocidad de adsorción y desorción de los reactivos y no por su difusión. Por lo tanto inicialmente, los microreactores son dispositivos a tener en cuenta en aquellos procesos que presentan limitaciones debidas a la transferencia de masa o calor. Otra característica a tener en cuenta es que tienen una elevada relación 'área superficial/volumen total'. En procesos catalíticos esta es una característica muy importante, puesto que se obtendrá una mayor superficie de catalizador expuesto por unidad de volumen comparando, por ejemplo, con los reactores de lecho catalítico fijo. Los microreactores, presentan múltiples ventajas y pocos inconvenientes. Actualmente entre otros motivos, su coste elevado es uno de los inconvenientes. Esto se debe a que requieren un grado de precisión muy elevado en su fabricación.

Otro factor a tener en cuenta que tiene que ver con su funcionamiento ([Kolb y Hessel, 2004], [Kiwi y Renken, 2005], [Vorob'eva et al., 2000] ,[Wunsch et al., 2002]) es que no es fácil fijar el catalizador en superficies metálicas y que éstos presenten valores de estabilidad térmica y mecánica óptimos. Hay diferentes estrategias para conseguir microreactores con microcanales funcionalizados con catalizadores. Algunas de estas estrategias son:

- a) La funcionalización mediante el crecimiento de una capa fina de material catalítico en los canales
- b) microreactores donde los microcanales están formados directamente por el material catalítico.
- c) La introducción del catalizador en el interior de los microcanales, ya sea como partículas, elementos másicos, o como cilindros de sustancias catalíticamente activa (por ejemplo, platino) [Kiwi y Renken, 2005].

- d) Crecimiento de una capa de apoyo poroso donde, posteriormente, se adhiere el catalizador empleando métodos tradicionales. En muchos casos se hace crecer una capa de alúmina de elevada superficie específica y en ella se introduce el catalizador mediante técnicas como la impregnación o la precipitación.



Figura 1.3- Microreactor de dos caras diseñado y construido al Instituto de Técnicas Energéticas de la UPC ([Griffon, 2006], [Casanovas et al., 2008], [Saint-Gerons, 2007])

En la industria el uso de microreactores es muy interesante. Si tenemos en cuenta el escalado en los procesos catalíticos, hay que decir que al tratarse de canales individuales, tan sólo es necesario aumentar el número de estos para conseguir volúmenes o caudales de productos mayores. Será necesario, rediseñar algunos aspectos menores, como la alimentación de los reactivos, minimizar las pérdidas de calor y el aumento de la pérdida energética en el arranque de la reacción debidas al aumento del tamaño del dispositivo. También pueden emplearse microreactores en serie o paralelo para lograr este escalado en los procesos industriales. A nivel de seguridad los microreactores son también muy interesantes. Al ser muy pequeños, los volúmenes que contienen son mínimos y a pesar de trabajar en temperaturas y presiones elevadas, la peligrosidad es muy inferior, aspecto que, hoy en día, es cada vez más importante. Los microreactores se utilizan en procesos como oxidaciones (completas o parciales), hidrogenaciones y deshidrogenaciones, así como deshidrataciones o reacciones de reformado (Kolb y Hessel, 2004; Kiwi y Renken, 2005; Aartun et al., 2004; Yeong et al., 2003). Si bien se pueden encontrar trabajos dedicados al reformado de metanol para obtener H_2 en microreactores [Yu et al., 2006], sólo se han descrito de manera reciente los microreactores para llevar a cabo el reformado de etanol [Casanovas et al., 2008], probablemente debido a las condiciones más estrictas de reacción. La versatilidad de los microreactores está haciendo que actualmente también se estén estudiando y evaluando sus posibilidades en procesos más complejos. Concretamente, la síntesis de moléculas orgánicas, mayoritariamente para la industria farmacéutica, parece ser un área de aplicación donde los microreactores podrán ser de gran utilidad, a pesar de que sus costes y limitaciones no permiten todavía su implantación a gran escala de manera inmediata.

1.8 Monolitos

Los monolitos son estructuras metálicas o cerámicas que están compuestas de múltiples canales en paralelo, generalmente cuadrados y de lado entre 0,5 y unos pocos milímetros. Estos canales se pueden entender como reactores independientes. Las principales ventajas que ofrecen respecto a los reactores convencionales son una menor caída de presión y una mejor transferencia de masa y calor. La menor caída de presión se debe a la elevada área frontal abierta, y tiene como consecuencia principal una menor pérdida de energía para vencer esta caída de presión.

La elevada relación 'área superficial/volumen' que presentan los monolitos favorece la transferencia de masa y calor. Esta elevada relación 'superficie/volumen' permite también obtener una mayor superficie catalítica expuesta por unidad de volumen en comparación a los sistemas catalíticos convencionales, por ejemplo, cilindros de alúmina. En general, en los reactores industriales se opera en régimen laminar, puesto que un régimen turbulento requiere un gasto energético importante, y es más característico de los procesos a pequeña escala. Debido a su geometría, los monolitos acostumbran a trabajar en régimen laminar, aunque existe la posibilidad de incluir elementos que creen turbulencias, y como trabajamos con pequeños canales, la transferencia de masa es muy efectiva. Por lo tanto, el uso de monolitos como soportes estructurados en procesos catalíticos puede ser muy recomendable cuando la principal limitación del proceso es la transferencia de masa ([Heck et al., 2001], [Roy et al., 2004]).

Sin embargo, el principal inconveniente de los monolitos deriva en su estructura. El control de la temperatura es complicado, puesto que el comportamiento de los diferentes canales se aproximaría al de los reactores adiabáticos [Heck et al., 2001]. En los procesos catalíticos fuertemente exotérmicos o en aquellos en que el control de la temperatura es fundamental para controlar la selectividad los monolitos no son, todavía, los sistemas más indicados. Finalmente, y análogamente a los microreactores, al tener todos los canales las mismas características se obtiene una gran precisión y reproducibilidad entre ellos, esto es interesante cuando necesitamos aumentar la escala de trabajo, puesto que solamente habrá que aumentar el número de canales.

El gran impulso de los monolitos como soporte estructural de catalizadores se encuentra en su implantación en los catalizadores de tres vías utilizados en automoción [Trovarelli, 1996]. Estos catalizadores tienen como función disminuir el grado de emisiones nocivas y contaminantes en los motores de combustión. A partir de aquí se han ido implantando diferentes usos, inicialmente siempre encaminados a usos medioambientales, disminuyendo el volumen de emisiones de gases tóxicos o nocivos, como la eliminación de ozono o compuestos orgánicos volátiles, la reducción selectiva de NO_x, la oxidación catalítica de CO, entre otras [Heck et al., 2001].

Debido a las buenas prestaciones de los monolitos como soportes estructurados de catalizadores, se están realizando estudios para poder usarlos en múltiples procesos catalíticos que van desde la síntesis Fischer-Tropsch ([Hilmen et al., 2001], [Kapteijn et al., 2005]) hasta procesos multifase ([Nijhuis et al., 2001a], [Kreutzer

et al., 2006], [Machado et al., 2005]). También, y en un aspecto diferente de la catálisis, las estructuras monolíticas se están empleando y desarrollando como filtros [Williams, 2001].

Inicialmente los métodos de fabricación de monolitos, tanto metálicos como cerámicos fueron los de corrugación, que consiste en arrugar una superficie lisa con un patrón periódico y enrollarla. En el caso de monolitos cerámicos esto se conseguía adhiriendo el material cerámico a una superficie lisa y flexible, para corrugarla. Este es el método que se emplea actualmente en la fabricación de los monolitos metálicos, pero en el caso de los monolitos cerámicos, la extrusión es, hoy en día, el método más utilizado. Este método ofrece un fácil escalado en la producción y una gran versatilidad en el diseño de diferentes formas y medidas que permite adaptarse a las necesidades de los diferentes procesos catalíticos. Pueden obtenerse monolitos cerámicos con canales de diferentes formas, normalmente cuadrados, triangulares o redondos, así como un rango de densidad de celdas que llega hasta las 1600 celdas por pulgada cuadrada. (A partir de ahora “cpsi” del inglés “cells per square inch”) [Avila et al., 2005]. El factor clave de la versatilidad del método de extrusión es la posibilidad de realizar pastas que contengan el material cerámico con buenos índices de plasticidad. En el proceso de extrusión se aplica una presión a estas pastas y se obliga a hacerlas pasar a través de moldes que le dan la forma final. Posteriormente hay que someter la estructura formada a procesos de secado y calcinación para obtener una estructura rígida. Los monolitos metálicos, debido a su naturaleza, presentan mejor comportamiento en cuanto a la transferencia de calor, hasta tal punto que se han propuesto y tienen aplicaciones como intercambiadores de calor. Las ventajas respecto los monolitos cerámicos derivan de las propiedades del material. Son más moldeables y pueden ser agujereados y cortados fácilmente. Estas características permiten una gran adaptación a diferentes formas, tanto regulares como irregulares. Además tienen una mayor resistencia mecánica, que permite fabricar monolitos con paredes más finas, y por lo tanto con una menor resistencia de entrada para los reactivos, lo que significa una menor caída de presión. También es más fácil introducir elementos en su interior para, por ejemplo, crear turbulencias y evitar el régimen laminar en el interior de los canales. Por el contrario, la principal desventaja tiene que ver con la dificultad en su funcionalidad y obtención de capas finas de catalizador con una adherencia y estabilidad óptima. En este aspecto las características físicas de los monolitos cerámicos (presencia de poro a las paredes, composición química, menor coeficiente de expansión térmica) facilitan la adherencia de los catalizadores respecto a los metálicos y favorece la estabilidad térmica y mecánica [Heck et al., 2001].

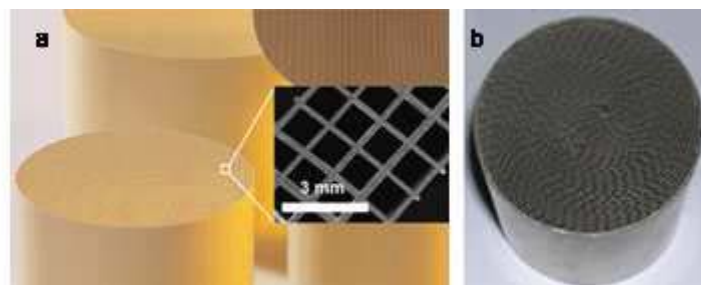


Figura 1.4 - a) monolito cerámico 400 cpsi. b) monolito metálico

Se pueden distinguir tres tipos de monolitos cerámicos en cuanto a su aplicación en catálisis: Monolitos como soportes estructurales, de baja área superficial; monolitos que actúan como soportes catalíticos, a menudo con un área superficial elevada; y los monolitos catalíticos, hechos a partir de material catalítico directamente. En el primer tipo hay que incorporar posteriormente el catalizador, en el segundo hay que incorporar sólo la fase activa del catalizador, mientras que en la última posibilidad el catalizador ya queda incorporado al fabricar el monolito (figura 1.5). El tipo de proceso y catalizador, así como su coste son factores fundamentales para escoger un tipo de monolito u otro. En aquellos procesos donde pueden encontrarse pérdidas de catalizador, los dos últimos tipos de monolito serán más indicados, mientras que en los casos donde esto no sea así, debido a que se podría dar una pérdida en la transferencia de masa o que puede elevarse el precio del catalizador, los monolitos de baja superficie que actúan sólo como soportes estructurales serán mejores ([Avila, 2005], [Nijhuis et al., 2001b]).

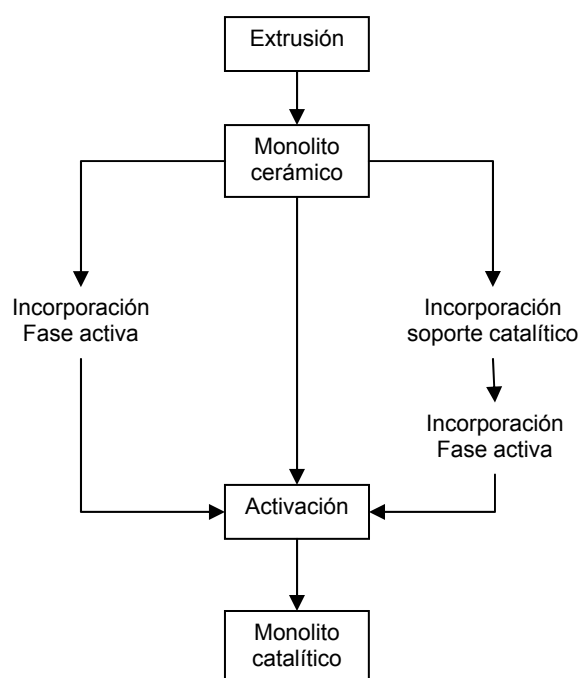


Figura 1.5 - Opciones para obtener monolitos catalíticos

En esta tesis doctoral se han empleado monolitos cerámicos funcionalizados con catalizadores dentro de un reactor tubular.

1.8.1 Funcionalización de los monolitos cerámicos

La incorporación de material catalítico a los monolitos cerámicos, tanto si actúan como apoyos estructurales o catalíticos, da como resultado un monolito catalíticamente activo. Esto es lo que se entiende por funcionalización. Hay muchas técnicas para funcionalizar superficies, como la deposición mediante suspensión, precipitación, o con la ayuda de un gel, técnicas electroquímicas o en fase vapor, etc. [Meille, 2006]. La

geometría de los monolitos y las características aislantes del material hacen que las posibilidades de aplicar algunos de estos métodos se vean fuertemente disminuidas.

Básicamente, la técnica de funcionalización de monolitos cerámicos consiste en llenar los canales del monolito con una suspensión, solución o gel que contenga el material catalítico o sus precursores. Seguidamente se extrae el exceso para que tan sólo quede una película adsorbida. Posteriormente el monolito se seca y calcina para asegurar una buena adherencia del catalizador a las paredes del monolito (figura 1.6).

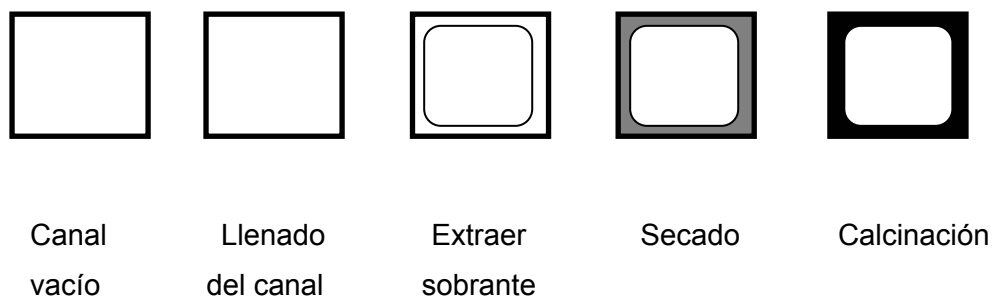


Figura 1.6 - Funcionalización de monolitos. Procedimiento general en 4 pasos

Se extrae el exceso con la ayuda de aire comprimido o centrifugando el monolito con los canales llenos. La inmersión del monolito en el líquido acostumbra a ser el procedimiento más usual. Es importante secar el monolito con los canales en posición horizontal y en rotación constante a lo largo del eje paralelo a los canales. De esta forma se consigue una mejor distribución y homogeneidad en todas las paredes de los canales, minimizando el efecto de la gravedad. En función del material que se haya incorporado, los procesos térmicos de secado y calcinación pueden variar para facilitar la síntesis y crecimiento de capas de apoyo o catalizador [Nijhuis et al., 2001a].

En este procedimiento general, independientemente del tipo de material a incorporar al monolito, catalizador, apoyo catalítico, fase activa o un apoyo estructural que mejore las propiedades físicas y morfológicas, podemos hablar de dos situaciones generales. En primer lugar, cuando el material a incorporar al monolito tiene un tamaño de partícula superior a la de los poros. En este caso, la morfología final de las paredes catalíticas del monolito depende únicamente del material incorporado. En segundo lugar, cuando se utilizan geles para llevar a cabo esta técnica o suspensiones con partículas con un tamaño inferior a la de los poros, la morfología final de las paredes catalíticas depende en gran medida de la morfología inicial del monolito. En la figura 1.7, se muestra esquemáticamente la diferencia entre estas dos situaciones.

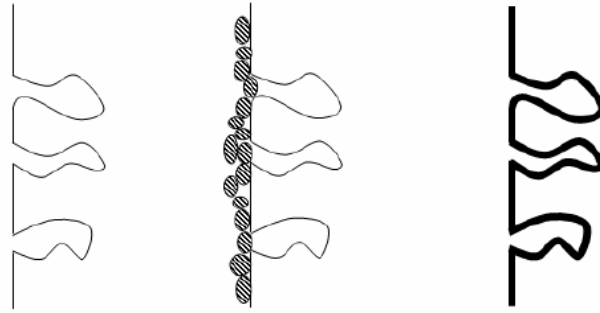


Figura 1.7 - Diferentes morfologías de las paredes catalíticas de un monolito según si el procedimiento se basa en incorporar partículas mayores que los poros o al llenarlos

A menudo la cantidad incorporada es menor a la deseada, con el que se acostumbra a repetir el proceso el número a veces necesario hasta incorporar la cantidad deseada. Las posibilidades a la hora de obtener un monolito cerámico catalíticamente activo son diversas y se presentan a continuación:

i) Material incorporado preparado al exterior del monolito

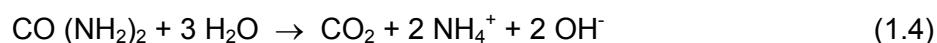
La técnica de suspensión se emplea para funcionalizar un monolito con material catalítico preparado al exterior de los canales. Generalmente esta suspensión se hace con agua. En general en este caso el tamaño de las partículas de la suspensión es superior a la de los poros y la morfología final de las paredes de los canales del monolito depende básicamente del material incorporado. Este método también se conoce con el nombre de “washcoating”. A menudo se añade a la suspensión alguna sustancia que actúe de aglomerante (por ejemplo SiO_2), y de esta manera podemos obtener una mayor adherencia del material catalítico [Boix et al., 2003].

ii) Material incorporado preparado in situ

Para incorporar un soporte catalítico o un catalizador, se llenan los canales del monolito con una solución o un gel que contenga los precursores del material a incorporar. Se continúa con el procedimiento habitual de extraer el exceso y a continuación se aplican tratamientos térmicos para derretir el gel o provocar la precipitación en el interior del canal y conseguir así adherir el material. La posibilidad de obtener geles con múltiples y diferentes componentes así como la posibilidad de generar un agente precipitante en el interior de los canales, por ejemplo mediante la descomposición de urea, multiplica la posibilidad de funcionalización de estos monolitos. La polimerización en el interior de los canales y la posterior descomposición es otra posibilidad, que se utiliza habitualmente para depositar carbono de elevada área superficial (a partir de la polimerización del alcohol fulfurílico), ya sea porque actúe como apoyo catalítico o como adsorbente.

iii) Incorporación de la fase activa

La incorporación de fase activa, cuando hace falta, se lleva a cabo según los métodos convencionales de preparación de catalizadores en polvo. En la impregnación de monolitos es más usual la impregnación libre, puesto que, debido a la geometría de los canales de los monolitos, es complicado llenar únicamente y completa los poros del apoyo como requiere la impregnación seca. En el intercambio iónico se obtiene el mismo grado de homogeneidad, tan sólo hay que tener presente recircular la solución si ésta tiene un volumen superior al del monolito. Si se escoge el método de la precipitación de la fase activa, lo mejor es disolver en la solución que contiene los precursores metálicos un precursor del agente precipitando. Un ejemplo es la descomposición de la urea (1.4), que tiene lugar a unos 330 K y provoca la precipitación en forma de hidróxido de los iones presentes.



1.9 Monolitos catalíticos y la producción de H₂

Se ha comenzado a trabajar en futuras aplicaciones de monolitos cerámicos con la posibilidad de utilizarlos en la producción de hidrógeno. Especialmente en cuanto a la producción de hidrógeno a partir del reformado catalítico de hidrocarburos [Giroux et al., 2005]. En cuanto al etanol, se encuentran pocos trabajos donde se han utilizado monolitos y espumas cerámicas. En ellos se ha estudiado el comportamiento de catalizadores basados en níquel, Ni/La₂O₃ (44), y rutenio, Ru/Al₂O₃ [Liguras et al., 2004], para la reacción de reformación oxidativa de etanol para producir hidrógeno. Estos soportes estructurales han sido funcionalizados empleando técnicas de impregnación. En las condiciones utilizadas los resultados catalíticos no muestran una buena selectividad, obteniendo mezclas de CO₂, CO, CH₄ y C₂H₄ entre los productos que contienen carbono. En estos trabajos se presentan los perfiles de temperatura a lo largo de los monolitos. Estos perfiles muestran que la temperatura no es homogénea a lo largo del reactor, y esto puede estar relacionado con el hecho de que al introducir oxígeno en la mezcla de reactivos se consigue la aparición de dos zonas diferenciadas. Al inicio del reactor hay un exceso de oxígeno y tienen lugar reacciones de oxidación exotérmicas y la temperatura es más elevada, mientras que cuando el oxígeno se ha consumido la temperatura disminuye progresivamente y tienen lugar las reacciones de reformado. Por lo tanto, estos sistemas son en realidad sistemas de oxidación y reformación consecutivos y no de reformación oxidativa [Semelsberger et al., 2004].

1.10 Requerimientos de la pila de combustible

El reformador de combustible es el nexo entre el combustible y la pila de combustible y sus características vienen definidas no solo por el combustible sino también por los requerimientos funcionales del stack de pila de combustible.

Gas	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H ₂	Combustible	Combustible	Combustible	Combustible	Combustible
CO	Envenenamiento (>10ppm)	Envenenamiento (>50ppm)	Envenenamiento (>0.5-1%)	Combustible indirecto	Combustible indirecto
Hidrocarburos	Diluyente	Diluyente	Diluyente	Combustible indirecto	Combustible indirecto
CO ₂	Diluyente	Diluyente (>50ppm)	Diluyente	Diluyente	Diluyente
S (como H ₂ S)	Envenenamiento (nivel de ppm)	Desconocido	Envenenamiento (>50ppm)	Envenenamiento (>0.5ppm)	Envenenamiento (>1ppm)

Tabla 1.1: Requisitos de la corriente gaseosa al ánodo de pilas de combustible

En la Tabla 1.1 se presenta el efecto de las impurezas, potencialmente presentes en la corriente gaseosa de aporte al ánodo sobre las prestaciones de cinco tipos de pilas de combustible. En dicha tabla se muestra como sólo las pilas de combustible de alta temperatura pueden utilizar hidrocarburos reformados internamente dentro de la propia pila.

Las pilas PEMFC son capaces de convertir hidrógeno proveniente de una mezcla gaseosa rica en este compuesto (gas de reformado que puede ser generado a partir de varios combustibles primarios) en electricidad con un alto rendimiento. Sin embargo, trabajan mejor con H₂ puro como combustible. Las PEMFC contienen platino como electrocatalizador; a bajas temperaturas el platino es fácilmente envenenado por monóxido de carbono (reversiblemente) y sulfuro (irreversiblemente), así como otras especies químicas tales como amoníaco. Si el gas alimentado a la celda proviene del reformado de combustibles, éste tiene que estar libre de contaminantes que puedan envenenar la celda. El envenenamiento del ánodo por CO y S es un parámetro clave que debe ser resuelto a fin de poder integrar de un modo efectivo reformador y pila de combustible.

1.11 Procesador de combustible.

En esta tesis se ha elegido una alimentación compuesta de etanol y vapor de agua para generar una corriente rica en hidrógeno en un reformador compuesto por monolitos catalíticos. En la figura 1.8 se puede observar un esquema general del proceso de reformado de etanol y posibles usos y aplicaciones.

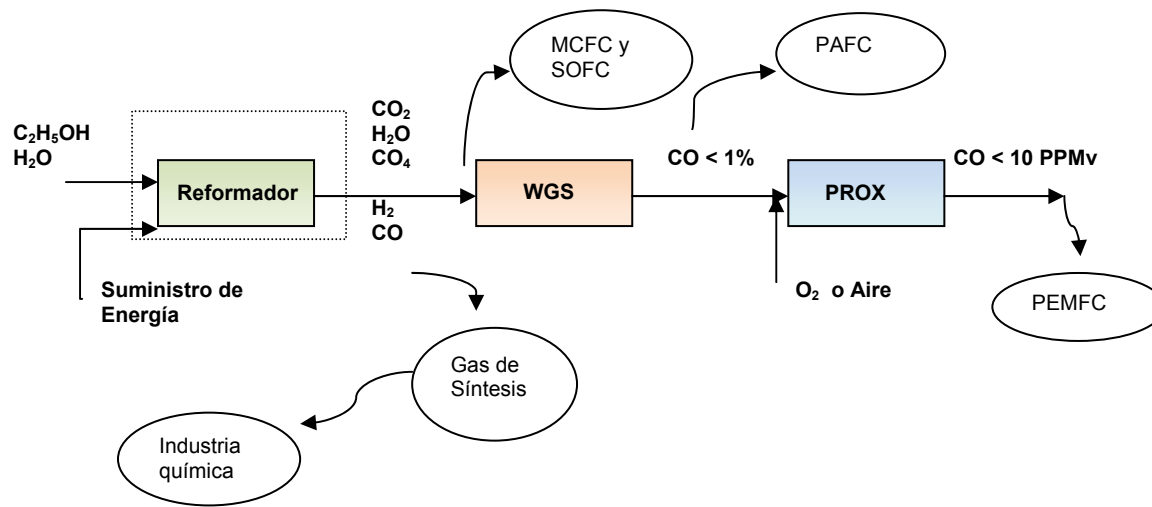


Figura 1.8 - Esquema del procesador de etanol. Usos y Aplicaciones.

Dependiendo del destino final de los gases de reformado son necesarias una o más etapas de purificación. El diseño del sistema de purificación está condicionado por las exigencias de la pila de combustible. Entre los mayores problemas de las PEMFC se encuentra la baja tolerancia hacia el monóxido de carbono debido a la baja temperatura de operación, la cual requiere concentraciones de monóxido de carbono menores a 100 ppmv para el estado actual de los electrodos platino-rutenio y menores a 10 ppmv para el electrodo normal de platino ([Rohland y Plzak, 1999], [Hulteberg et al. y col., 2005]).

El hidrógeno del gas de reformado contiene normalmente altos porcentajes de monóxido de carbono. La purificación del hidrógeno puede conseguirse, según las condiciones, por lavado de gases con soluciones adecuadas (absorción), por paso a través de membranas semi-permeables o tamices moleculares (adsorción), por destilación criogénica, mediante membranas metálicas o por reacción catalítica con otros compuestos (H_2O u O_2) para transformarlo en un inerte (CO_2).

El acondicionamiento por vías catalíticas de los gases provenientes del reformado es parcialmente realizado por la reacción de desplazamiento de gas de agua, donde el CO se transforma a CO_2 mediante reacción catalítica con H_2O . Esta última reacción se designa comúnmente con la denominación inglesa “water-gas-shift reaction” (WGS) o “shift conversion”. Mediante esta sola etapa no es posible alcanzar concentraciones cercanas a las 10 ppmv de CO ya que está limitada por el equilibrio termodinámico. Para alcanzar estos niveles a partir de la constitución normal del gas de reformado después de su paso por la etapa Water Gas Shift, es necesaria una disminución posterior que puede realizarse mediante otras rutas catalíticas selectivas.

La reacción de metanación de CO es una alternativa a tener en cuenta para la eliminación de CO en corrientes donde se encuentra en concentraciones bajas. Sin embargo presenta algunas desventajas: es fuertemente exotérmica, consume 3 moles de H_2 por mol de CO consumido y opera a temperaturas del orden de

los 300 °C. La oxidación preferencial de CO (CO-PrOx) es el método elegido para la purificación de hidrógeno para aplicaciones de sistemas de reformado de pequeña escala debido a su relativa simple implementación, bajos costos de operación, y mínima pérdida de hidrógeno.

Las membranas generalmente se diseñan para procesos de separación y purificación, y pueden ser usadas para separar H₂ de una mezcla de gases. La membrana de paladio ha sido muy estudiada para separar H₂, mucho más que otros tipos de membranas. Si se usara una membrana de paladio para separar selectivamente al H₂ en un reactor de membrana, sería posible la producción de H₂ por reformado de etanol con vapor a temperaturas más bajas que el proceso convencional que emplea un reactor de lecho fijo. Sin embargo, el precio de la membrana de paladio y algunos aspectos tecnológicos aún no resueltos hacen que esta alternativa aún no sea viable [Song, 2002].

1.12 Control del reformador

Para conseguir un buen desempeño del procesador de combustible además de estudiar la posibilidad de introducir nuevos catalizadores para nuevas estructuras y configuraciones también es necesario tener sistemas de control robustos que aseguren, en función del hidrógeno requerido, condiciones de operación adecuadas y una respuesta dinámica correcta.

Los fabricantes de automóviles han decidido que, dado el estado de la tecnología, las PEMFC tienen el mejor potencial para reemplazar los motores de combustión interna para sistemas de propulsión. Su decisión se basa sobre muchas consideraciones, incluyendo la facultad de fijar (peso y tamaño) la generación de potencia, la posibilidad de arrancar rápidamente, la posibilidad de cumplir con cambios en la demanda de potencia (respuesta dinámica) típico en un ciclo de conducción, y costes. Con la excepción del coste, las PEMFC pueden cumplir estos requerimientos hoy en día si operan a partir de hidrógeno puro. Sin embargo, la falta de una infraestructura de distribución de hidrógeno, combinada con la baja densidad de energía (implicando una autonomía menor) de las tecnologías actuales de almacenamiento de hidrógeno, hacen el vehículo a hidrógeno menos atractivo al consumidor. La alternativa es cargar combustibles líquidos que tengan una alta densidad de energía y convertirlos en un gas rico en H₂ (reformado) mediante un procesador de combustible a bordo, sobre la base de la necesidad de carga.

Sin embargo, los automóviles tienen un espacio limitado, y agregar peso incrementa el consumo de combustible. Para ello, el procesador de combustible, el cual es ahora una parte del sistema de la celda de combustible, debe también cumplir con requerimientos de tamaño y peso, para ser capaz de arrancar rápidamente, y poder responder dinámicamente al cambio en la demanda de la potencia, lo cual impone una variación en la velocidad de procesar el combustible.

Las condiciones de funcionamiento, tanto para propulsores de vehículos como en plantas de pequeña escala de producción, requieren equipamiento liviano, que ocupe volúmenes reducidos y opere en forma eficiente a diversas condiciones. En principio cabe mencionar que los reactores de reformado, WGS y el reactor de oxidación preferencial de monóxido de carbono constituyen el núcleo del procesador y representan una fracción importante del volumen y peso del sistema. El modelado y optimización de los reactores permite obtener diseños que reduzcan el volumen de los mismos. Además, permite analizar los límites que presentan los reactores convencionales frente a estas nuevas exigencias tecnológicas.

Diversos autores mencionan los requerimientos del procesador de combustible (Ahmed y Krumpelt, 2001; Pettersson y Westerholm, 2001; Krumpelt et al., 2002). Si bien la industria química y petroquímica utiliza hidrógeno en diferentes procesos y ha producido hidrógeno por décadas, el procesador de combustible se diferencia de la generación estacionaria de hidrógeno a gran escala en varios aspectos o requerimientos:

- Los niveles de producción de H_2 tienen varios órdenes de magnitud más pequeños que aquellos de las plantas químicas.
- Tiene severas restricciones en tamaño y peso, el procesador de combustible para uso en automóviles o pequeñas estaciones generadoras debe ser compacto y liviano.
- El procesador debe tener la habilidad de alternar entre frecuentes arranques y paradas.
- Tiene que cumplir estrictos objetivos de costes.
- El procesador debe ser fiable en su rendimiento, aunque para sistemas móviles el tiempo de vida útil es un orden de magnitud menor comparado con los sistemas estacionarios.

En un sistema integrado formado por un reformador y una pila de combustible, el problema de control puede abordarse separadamente, lo que significa más simplicidad en el diseño de los controladores. Ésta es la aproximación de este trabajo. Existen numerosos trabajos que estudian el problema de control de las pilas de combustible, sin embargo el control de la propia pila de combustible queda fuera del alcance de esta tesis doctoral.

Efectivamente, en una pila de combustible, responder a las demandas variables de potencia con alta eficiencia y fiabilidad requiere resolver de manera satisfactoria el control de temperaturas, presiones, caudales, humidificación de los reactivos y variables eléctricas. Algunos trabajos analizan el sistema de control MIMO con herramientas de control lineal [Serra et al., 2005], [Serra et al., 2006]. Otros analizan el uso de nuevas variables manipulables [Feroldi et al., 2007]. En otros se trata la localización y el número de sensores de la pila para la detección de fallos [Doss et al.]. En la última década se han reportado diversas estrategias de control basadas en modelo que atacan problemas clásicos como son el control de temperatura, minimización del consumo de hidrógeno o control de estequiometría de oxígeno en pilas PEM [Talj, 2010][Kunusch, 2009][Na, 2008][Pukrushpan, 2006][Arce, 2010]. No obstante, los problemas de control no terminan aquí, sino que existe una importante diversidad de variables a regular e índices a optimizar que son sujeto de investigaciones

actuales. Uno de los objetivos claves de los nuevos controladores de las pilas de combustible es el de alargar su vida útil

Finalmente, otro problema bajo estudio es el de encontrar preliminarmente una estructura de control adecuada con el objetivo de controlar el proceso de producción de hidrógeno a partir de bioetanol integrada con la pila de combustible PEM [Biset et al., 2009].

En general los trabajos de la bibliografía que tratan el control de la pila de combustible no consideran la problemática de la obtención del hidrógeno a partir de combustibles, sino que suponen que el hidrógeno necesario está disponible de manera inmediata.

En los últimos dos años se han realizado importantes esfuerzos para realizar avances en la industria del bioetanol con el objetivo de hacer dicho proceso económicamente rentable. Los resultados obtenidos en esta área aun continúan siendo poco satisfactorios por lo tanto hay que focalizar la atención en el estudio de la optimización y control de este proceso. Algunos autores [Ochoa et al., 2010], [Engell, 2007], [Costa et al., 2001] han estudiado la optimización del proceso. Además [Ochoa et al., 2010] ha realizado un control predictivo basado en modelo para un proceso de bioetanol. Los sistemas bajo estudio en estos trabajos focalizan la atención en el proceso químico y en la optimización del mismo. En ningún caso toman en cuenta los requerimientos para la integración con la pila de combustible. En cambio, [Pukrushpan et al., 2003] han desarrollado un diseño de control multivariable basado en un sistema de procesamiento de combustible (FPS) para regular la temperatura de un reactor de oxidación preferencial (PROX) y la fracción molar en el ánodo de hidrógeno en el ánodo. En otro artículo [Görgün et al., 2005] presenta un diseño de observadores no lineales aplicado en un sistema de reactores de oxidación parcial catalítica (CPO), water gas shift (WGS) y (PROX) diseñados para alimentar una pila de combustible. En las últimas dos referencias la materia prima utilizada en el procesador de combustible era el metano y se ha utilizado un modelo dinámico para definir la estructura de control propuesta. En ninguno de los casos estudiados hasta el momento se tiene en cuenta la elección de la estructura de control más conveniente para el control del proceso multivariable.

1.13 Estrategias de Control propuestas para reformadores de producción de hidrógeno

En el esquema de control feedback tradicional, el controlador corrige por desviaciones en el punto de operación solamente a partir del momento en que la perturbación o el cambio de consigna ha afectado la operación del proceso. Una idea que se ha explotado para mejorar el desempeño de esquemas de control, el control feedforward, consiste en la posibilidad de medir las perturbaciones que ingresan al proceso, de manera tal que el controlador actúe sobre la planta aún antes de que tales perturbaciones alejen al proceso del set-point deseado. [Baldea, 2007] ha implementado una estrategia de control feedback, pero en este caso aplicada a un reactor autotérmico que utiliza como combustible metano. En su trabajo se ha implementado inicialmente un regulador proporcional simple, usando la velocidad de entrada del combustible como entrada manipulada. La

variable controlada es T_{peak} (temperatura más alta). La implementación de este control feedback simple mejora el comportamiento transitorio. Sin embargo, los resultados obtenidos empleando dicho control están motivando actualmente el desarrollo de estrategias de control no lineal.

[Biset et al., 2009] Ha evaluado el modelo del reformador integrado con la pila de combustible en estado estacionario considerando el rendimiento de todo el sistema para dos estructuras de control diferentes. Esta evaluación ha sido sometida a las perturbaciones más típicas que pueden presentarse en este tipo de sistemas.

1.14 Motivación de la tesis

La motivación más relevante de esta tesis se basa en el uso de nuevos combustibles de origen renovable. Por lo tanto hemos utilizado el etanol como combustible pensando en la producción del hidrógeno in situ por medio del reformado de este combustible con vapor. Esto puede ser una aportación muy importante de cara a su implementación en el futuro con el objetivo de reemplazar a los combustibles fósiles. En los últimos años se habla cada vez más del hidrógeno y de las pilas de combustible porque son de importancia ya que pueden tener en el futuro la clave para cambiar el modelo actual basado en el consumo de combustibles fósiles. El hidrógeno y las pilas de combustibles pueden contribuir de manera muy importante para conseguir un uso más eficiente de la energía en todas sus expresiones. Las pilas de combustible cubren todo el abanico de aplicaciones posibles de la electricidad, desde las que derivan directamente de su red eléctrica hasta sistemas autónomos de generación de electricidad, pequeños dispositivos electrónicos portátiles y motores eléctricos para la automoción.

Además como en la literatura existen pocas aportaciones en el modelado dinámico y control de este tipo de reformadores, en este trabajo se proponen estructuras de control basadas en controladores lineales que pueden tener una implementación práctica en el futuro.

1.15 Objetivo de la tesis

El objetivo general de la tesis es proponer modelos, diseños y controladores para un sistema de producción de hidrógeno a partir del reformado catalítico del etanol con monolitos catalíticos que alimente a una pila de combustible de tipo PEMFC. Se estudiará de manera especial el reformado de etanol con vapor en tres etapas y bajas temperaturas descrito con más detalle en el capítulo 2, del que se tienen datos experimentales.

Objetivos específicos:

a) Modelado y diseño del reactor

- Propuesta de un modelo dinámico basado en el balance de masa y el balance de energía de un reactor para el reformado de etanol con vapor en tres etapas a bajas temperaturas a partir de datos cinéticos experimentales obtenidos en el laboratorio.
- Implementación del modelo dinámico en entorno MATLAB y desarrollo de una metodología que permita obtener las variables geométricas del reformador.
- Análisis estático del proceso de reformado de etanol y selección del punto de operación nominal adecuado a la conexión del reformador con una pila de combustible PEM, incluyendo:
 - Determinación de las temperaturas adecuadas en cada una de las etapas del reactor
 - Determinación de las condiciones de operación para altos rendimientos: maximizar la producción del hidrógeno y minimizar la producción de CO con el mínimo consumo energético
- Estudio estático de sensibilidad para determinar la influencia de las principales variables operativas sobre las salidas a controlar conforme a los requerimientos de la pila de combustible (PEMFC)
- Simplificación y linealización del modelo basado en balance de masa y energía para la obtención de herramientas útiles para el diseño de controladores.

b) Diseño del control del reformador

- Análisis de controlabilidad con el objetivo de analizar las estructuras de control más convenientes en las que se pueda implementar un control descentralizado, teniendo en consideración:
 - Variables a controlar y variables de control
 - Medidas accesibles (localización de sensores)
 - Lazos de control
- Diseño del controlador
- Validación del controlador a través de simulación

1.16 Estructura general de la tesis

En el capítulo 1 realizamos una descripción general del estado del arte relacionado con esta tesis, donde se describe la importancia de obtener hidrógeno a partir de una fuente renovable como el etanol así como las ventajas y las desventajas de utilizar el H₂ como combustible. También se realiza una descripción del procesador de etanol como fuente generadora de hidrógeno con el objetivo de alimentar una pila de combustible tipo PEMFC.

En el capítulo 2 se describe la unidad de reformado de etanol con vapor, en tres etapas a bajas temperaturas estudiado en el laboratorio de manera experimental. Además vamos a justificar porque hemos elegido trabajar con bioetanol y como se ha obtenido experimentalmente el proceso de reformado de etanol con vapor.

En el capítulo 3 se describe el modelo matemático usado para el desarrollo de la tesis como herramienta de simulación y como base para la obtención de modelos simplificados usados en el diseño de controladores.

El capítulo 4 estudia el comportamiento del sistema sobre el modelo matemático obtenido en el capítulo 3. En el capítulo 4 se presenta el estudio estático de sensibilidad del sistema, importante para evaluar los límites en que se pueden realizar cambios sobre las variables manipuladas con el objetivo de no afectar a otras partes del proceso.

En el capítulo 5 se realiza un estudio de controlabilidad con el objetivo de seleccionar las estructuras de control más convenientes puedan garantizar que los controladores alcancen los requerimientos impuestos por la pila de combustible.

En el capítulo 6 se han implementado controladores lineales para las estructuras de control elegidas en el capítulo 5. Los controladores elegidos se han comparado y se ha estudiado su comportamiento introduciendo cambios en las referencias así como cambios en las variables de entrada no manipuladas dentro de un rango estimado para saber si el controlador es robusto frente a estas perturbaciones.

Capítulo 2

2. Reformado de bioetanol a baja temperatura

2.1 Introducción

En este capítulo vamos a describir la unidad de reformado de etanol con vapor en tres etapas a baja temperatura que ha sido el objeto de estudio de esta tesis. Asimismo se describe el trabajo experimental desarrollado para la determinación de las constantes cinéticas de las reacciones del proceso.

El bioetanol es una mezcla principalmente de etanol y agua que se obtiene con facilidad a partir de la biomasa. Esta mezcla puede reformarse aplicando en el dispositivo diferentes temperaturas en presencia de un catalizador para producir una corriente gaseosa rica en H₂.

Por este motivo el reformado catalítico de etanol con vapor para la producción de hidrógeno destinado a alimentar pilas de combustible está adquiriendo un interés significativo [Vaidya and Rodrigues, 2006], y en esta dirección apuntan los objetivos de esta tesis.

2.2 Reformado de etanol con vapor a baja temperatura en tres etapas

En esta sección vamos a describir el proceso de reformado para la obtención de H₂ estudiado, que tiene como objetivo principal alimentar una pila de combustible tipo PEM.

Podemos obtener hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor (ecuación 2.1) produciendo hasta seis moléculas de H₂ por cada molécula de etanol reaccionado dado que la mitad del H₂ proviene también de la transformación del agua. El reformado de etanol implica la rotura de un enlace C-C y esto requiere de un catalizador idóneo, generalmente un metal soportado sobre un óxido inorgánico. El soporte puede ejercer una influencia importante actuando como elemento dispersante y estabilizante de las partículas metálicas del catalizador. Dicha reacción se ha estudiado de manera extensa con catalizadores de Ni, Ni/Cu, Co y metales nobles (Pd, Pt, Rh y Ru) ([Vaidya and Rodrigues, 2006], [Haryanto, 2005]). Se trata de una reacción fuertemente endotérmica ($\Delta H_{298}^0=347,4$ kJ/mol), por lo que en general se trabaja a temperaturas altas, >873 K. Bajo estas condiciones el etanol se reforma a una mezcla de H₂ y CO (2.2), por lo que resulta necesaria una etapa adicional de eliminación de CO, bien sea mediante WGS (2.3) o mediante PROX (2.4), a fin de evitar el envenenamiento de los electrodos en las pilas de combustible de baja temperatura.





En el caso de los catalizadores de Co, sin embargo, el reformado de etanol tiene lugar de manera efectiva a temperaturas mucho más bajas donde se consigue una buena selectividad, 623-673 K, y en las que ya tiene lugar la reacción WGS. Por este motivo, los catalizadores de Co son muy interesantes para la producción de hidrógeno mediante el reformado de etanol a baja temperatura [Llorca, 2002].

En la actualidad los objetivos se centran en la búsqueda de mejores catalizadores de manera que se obtengan mejores conversiones, buena selectividad y que puedan trabajar a temperaturas más bajas ([Cavallaro y Freni, 1996]; [Aupretre, 2002]; [Llorca, 2002]; [Cavallaro, 2000]; [Liguras, 2003]; [Comas, 2004]; [Benito, 2005]; [Duan y Senkan, 2005]).

Los catalizadores basados en Co son considerados como sistemas apropiados para reformar el etanol [Llorca, 2002] y producen hidrógeno libre de CO durante el reformado de etanol usando una mezcla con relación molar 13:1 Agua/Etanol en el rango de 300-500 °C sobre catalizadores a base de Co en diversos soportes. El catalizador Co/ZnO exhibe el mejor comportamiento de todos los catalizadores utilizados [Llorca, 2003]. El reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de cobalto procede vía la formación de acetaldehído a temperaturas cercanas a los 400 °C. La producción de acetaldehído aumenta sostenidamente a bajas temperaturas y alcanza un máximo cercano a los 330 °C. Por encima de esta temperatura, el acetaldehído se convierte en CO₂ e H₂.

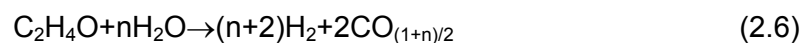
[Haga, 1998] estudió las características catalíticas del Co entre otros metales y se encontró que la selectividad a H₂ seguía el siguiente orden Co > Ni > Rh > Pt > Ru > Cu. En otro estudio [Haga, 1997], encontró que los soportes influyen en las características del Co. La formación de H₂ decrece en el siguiente orden: Co/Al₂O₃ > Co/ZrO₂ > Co/MgO > Co/SiO₂. El catalizador Co/Al₂O₃ exhibe la más alta selectividad a H₂ (67% a 400 °C) suprimiendo la metanización del CO y la descomposición del etanol. [Cavallaro, 2000] Afirma que el Co/MgO es más resistente a la formación del coque que el Co/Al₂O₃ a 650°C.

[Kaddouri, 2004] estudió la actividad catalítica del Co/SiO₂ y del Co/Al₂O₃ para reformar el etanol y concluyó que la distribución de producto es dependiente de la naturaleza del soporte y del método de preparación del catalizador, sugiriendo la interacción metal-soporte como un parámetro clave.

[Benito, 2005] analizan diferentes fases activas (Ni, Cu y Co) soportadas en zirconia. El catalizador basado en Co/ZrO₂ muestra la mayor selectividad y una buena resistencia a la deposición de carbón. Según reportan es posible alcanzar una conversión total de etanol a temperaturas superiores a los 600 °C obteniendo una alta

selectividad a H₂ (70%), siendo CO₂, CO y CH₄ los únicos subproductos obtenidos. La reacción rinde 4,25 moles de hidrógeno por mol de etanol alimentado.

Los mejores resultados hasta el momento en términos de selectividad a hidrógeno y estabilidad se han conseguido con un catalizador bimetálico de Co-Fe soportado sobre ZnO y dopado con Na⁺ [Llorca, 2003]. Por un lado, el Fe decora la superficie de las partículas de Co y dificulta la formación de metano en el proceso, que es el principal subproducto de la reacción en ausencia de Fe. Por otro lado, el Na⁺ bloquea los centros ácidos del soporte y se minimizan los depósitos carbonosos [Casanovas, 2008], con lo que aumenta la estabilidad del catalizador. Dicho catalizador ofrece un rendimiento a hidrógeno de 4,3 molH₂/molC₂H₅OH con tiempos de contacto superiores a 200 g·min·mol⁻¹ y con una relación molar S/C=4, siendo la conversión de etanol total. No obstante, un aspecto crítico en la utilización de los catalizadores de Co en el reformado con vapor de etanol para producir hidrógeno es su activación. La reacción de reformado solo tiene lugar en presencia de Co en estado metálico, mientras que la mezcla de reacción, C₂H₅OH/H₂O, favorece un ambiente oxidante. A partir de estudios mecanísticos y la caracterización detallada de catalizadores de Co bajo condiciones de reacción *in situ* mediante espectroscopia infrarroja y magnetismo ([Llorca, 2003], [Torres, 2007]) se ha podido demostrar que la reacción ocurre en dos etapas consecutivas. En primer lugar, el etanol se deshidrogena a acetaldehído e hidrógeno sobre CoO_x (2.5). A continuación, el hidrógeno generado reduce la superficie de las especies CoO_x a Co metálico. Finalmente, el acetaldehído se reforma con vapor sobre el Co metálico y se genera más hidrógeno y CO/CO₂ (2.6).



En el proceso de reformado considerado en esta tesis, para garantizar que el catalizador de Co se encuentre siempre en una atmósfera reductora en la que el rendimiento sea máximo, las dos etapas de la reacción se separan en lechos catalíticos distintos (Figura 2.1). En la etapa 1 el etanol se deshidrogena sobre SnO₂ y en la etapa 2 tiene lugar el reformado del acetaldehído sobre el catalizador Co(Fe)-Na⁺/ZnO en presencia del hidrógeno generado en la etapa 1. Por último, se ha añadido una tercera y última etapa con un catalizador comercial Fe₂O₃-Cr₂O₃ para completar la reacción de WGS. Además de garantizar un ambiente reductor en la etapa de reformado, esta configuración también permite optimizar las condiciones de cada una de las etapas de la reacción.

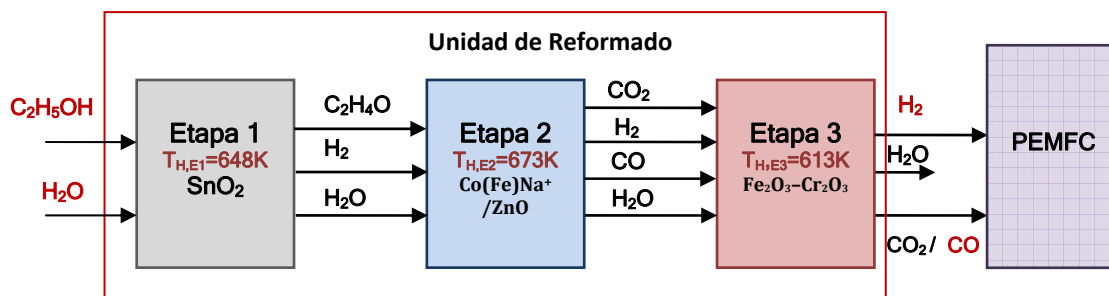


Figura 2.1- Unidad de reformado de etanol con vapor en tres etapas

2.3 Parte experimental: Equipo y condiciones experimentales

A pesar de la gran cantidad de estudios abordando el desarrollo de catalizadores activos para el reformado de etanol con vapor de agua, no existen demasiados antecedentes que determinen una expresión cinética. Solo recientemente han aparecido algunas publicaciones que ofrecen algún punto de partida para interpretar los aspectos de la cinética química y abordar el diseño y análisis del reactor [Uriz, 2011]. Esto es debido a la complejidad del reformado y las múltiples reacciones que pueden ocurrir simultáneamente.

En esta sección se presentan los experimentos cinéticos llevados a cabo en el Institut de Tècniques Energètiques (INTE) de la Universidad Politècnica de Catalunya (UPC); los resultados fueron presentados en [García, 2009]. Utilizando los resultados experimentales, se calcularon los parámetros cinéticos para el reformado de etanol.

Se han realizado diversas series de experimentos cinéticos en un reactor tubular dispuesto dentro de un horno a temperatura controlada. Las etapas 1 y 2 se estudiaron separadamente. Se utilizaron relaciones molares 1:6 para las mezclas de alimentación etanol:agua y acetaldehído: agua para las etapas 1 y 2, respectivamente. En todos los casos se utilizó un diluyente inerte. Los productos se analizaron mediante cromatografía de gases. La tabla 2.1 resume las condiciones experimentales ensayadas.

C ₂ H ₅ OH: H ₂ O	1:6 (molar)
C ₂ H ₄ O: H ₂ O	1:6 (molar)
Temperatura (T)	573-673 K
Masa catalizador	0.030-0.100 g
Caudal (Q) C ₂ H ₅ OH, C ₂ H ₄ O	0.8-6.4 ml/min

Tabla 2.1 Condiciones operativas de los ensayos catalíticos para SnO₂ y Co(Fe)-Na⁺/ZnO

2.3.1 Preparación de los catalizadores

Para la primera etapa se utilizó un catalizador de SnO_2 que fue preparado por precipitación con la adición de amoníaco a una solución SnCl_4 . El catalizador se dejó reposar durante 2 h para luego secarlo a 303 K y calcinarlo a 573K durante 6 h. En la segunda etapa se utilizó un catalizador de $\text{Co(Fe)Na}^+/\text{ZnO}$ compuesto por un 10% en peso de cobalto, sodio (0,9% en peso) y Fe (1% en peso). Dicho catalizador fue preparado por coprecipitación a 313K a partir de una disolución de Na_2CO_3 , $\text{Zn(NO}_3)_2$, $\text{Co(NO}_3)_2$ y $\text{Fe(NO}_3)_2$. Después de un proceso de envejecimiento a 313K durante 1,5 h, la solución se filtró y el sólido resultante se lavó con agua destilada, se secó a 363K y se calcinó en aire a 673K (2Kmin^{-1}) durante 6 horas para luego reducirlo con hidrógeno a 673K (2Kmin^{-1}) durante otras 6 h.

2.3.2 Caracterización de los catalizadores

La composición química de los catalizadores se obtuvo por espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Perkin-Elmer Optima). El área superficial (BET) se determinó utilizando un equipo Micromeritics (ASAP 9000). Los perfiles de difracción de rayos X (XRD) se registraron a intervalos de 0.02° cada 10 s con un dispositivo Siemens (D-500) equipado con una fuente de Cu y un monocromador de grafito. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó con un microscopio electrónico (JEOL JEM 2010F) equipado con una fuente de electrones a 200kV y un espectrómetro de pérdida de energía electrónica (EELS). Los espectros fotoelectrónicos (XPS) fueron adquiridos con un instrumento Perkin-Elmer PHI-5500 con un analizador de electrones semiesférico.

2.3.3 Tests catalíticos

Todos los experimentos cinéticos se realizaron a una atmósfera de presión en un reactor tubular a temperatura controlada dentro de un horno eléctrico. Los experimentos se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 573-673K. La mezcla de vapor de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:6$, base molar) y la mezcla de vapor de acetaldehído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:6$, base molar) se mezclaron con un gas portador inerte. Los productos fueron analizados en continuo por cromatografía de gases y espectrometría de masas. El catalizador SnO_2 fue utilizado sin ningún tratamiento, mientras que el catalizador de $\text{Co(Fe)Na}^+/\text{ZnO}$ fue tratado en el reactor con H_2 (30mLmin^{-1}) a 673K durante 1 h antes de los experimentos cinéticos. El peso de las muestras de catalizadores se varió en el rango de 0.03-0.1g, y los caudales de etanol y acetaldehído en el rango $0.8\text{-}6.4\text{ mLmin}^{-1}$, mientras que la tasa de flujo volumétrico total en el reactor de entrada, Q, se varió en el rango de $50\text{-}400\text{ mLmin}^{-1}$. Dichas condiciones de dilución aseguró una variación de volumen insignificante debido a la reacción y unas condiciones de reacción diferenciales.

2.4 Parte experimental: Resultados

2.4.1 Deshidrogenación del etanol sobre SnO₂, Etapa 1

El área superficial (BET) de SnO₂ fue de 120 m²g⁻¹, las imágenes XRD y HRTEM muestran que el catalizador está constituido exclusivamente por partículas de SnO₂ de 5 nm aproximadamente. La figura 2.2 los resultados de difracción de rayos X en los que se aprecian picos anchos que indican, a través de la ecuación de Scherrer, que las partículas de SnO₂ son de 4,5 nm. La figura 2.3 muestra una imagen representativa HRTEM del catalizador, con partículas en un rango de 4-6 nm.

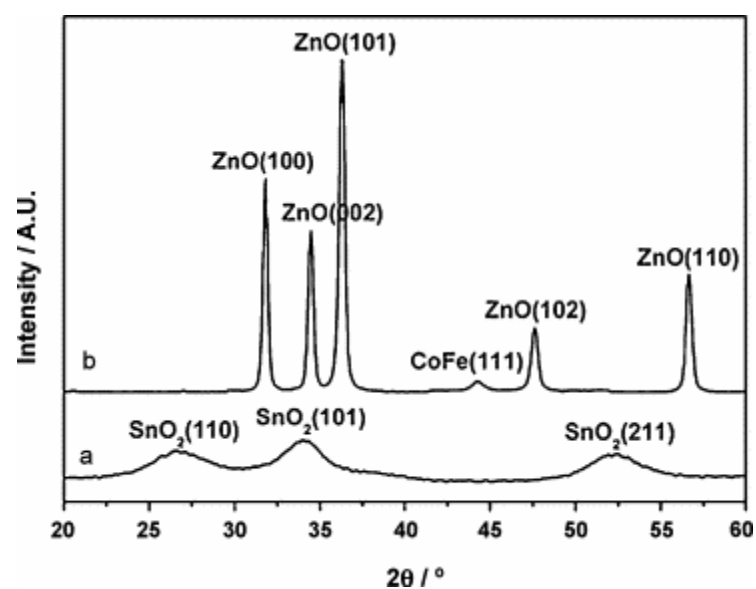


Figura 2.2- Perfiles de difracción de rayos X del catalizador SnO₂(a) y Co(Fe)/ZnO(b)

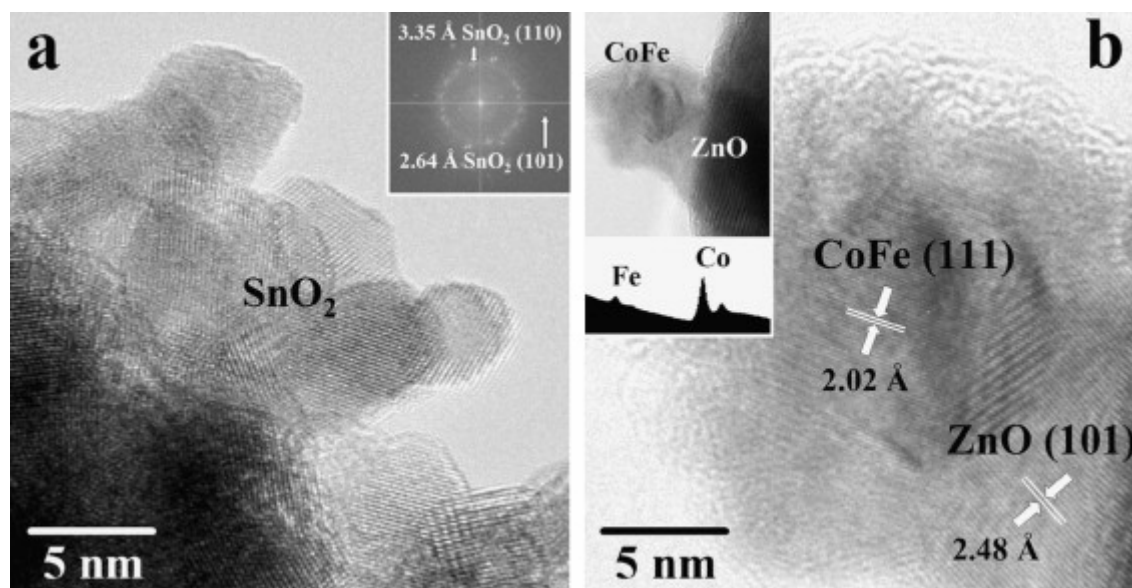


Figura 2.3- Imágenes de los catalizadores SnO₂ (a) and Co(Fe)/ZnO (b) obtenida por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Con el objetivo de verificar las expresiones matemáticas que modelan las expresiones cinéticas y que se pueden encontrar en la literatura se han realizado gráficas a partir de los datos experimentales, que se representan en las figuras 2.4-2.6. En la figura 2.4 se muestran los valores de conversión de etanol ($X_{C_2H_5OH}$) para diferentes relaciones masa de catalizador / caudal volumétrico (W/Q), con la temperatura como parámetro. En las condiciones operativas descritas en la Tabla 2.1 el etanol reacciona sobre SnO_2 para dar exclusivamente acetaldehído e hidrógeno en iguales proporciones (2.5). El orden de la reacción fue establecido variando el flujo de etanol para diferentes temperaturas en un rango de 573-673 K. Luego verificamos si la expresión utilizada para modelar una reacción cinética de primer orden (2.7) se ajustaba a los datos experimentales obtenidos.

$$x = 1 - e^{-k W/Q} \quad (2.7)$$

Donde x es la cantidad de reactante convertido en número de moles

$$x = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (2.8)$$

La ecuación (2.7) puede reescribirse como:

$$\ln(1-x) = -k \frac{W}{Q} \quad (2.9)$$

En la figura 2.4 se muestra la gráfica semilogarítmica en función de W/Q para diferentes temperaturas. Se ha podido comprobar que para un valor de W/Q dado aumenta la conversión de etanol cuando aumentamos la temperatura. Por otro lado, los datos cinéticos obtenidos muestran una relación lineal. Entonces hemos podido verificar que para los datos obtenidos en el laboratorio la reacción de deshidrogenación de etanol se puede plantear como una reacción de primer orden. La expresión de la ecuación 2.7 es la que utilizamos en este caso. El factor de la constante pre-exponencial es de $7.5 \cdot 10^{-9} \text{ mL g}_{cat}^{-1}$, el valor de esta constante se obtiene a partir de la tabla 2.2, para una temperatura dada se evaluó utilizar este valor en una expresión de tipo Arrhenius obteniendo el valor de k correspondiente a la ecuación (2.9) (Figura 2.5).

Temperatura (K)	k (mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	Intervalo de confianza de 95%
573	5.7 × 10 ³	±0.2 × 10 ³
623	1.5 × 10 ⁴	±0.1 × 10 ⁴
648	2.9 × 10 ⁴	±0.3 × 10 ⁴
673	4.6 × 10 ⁴	±0.4 × 10 ⁴

Tabla 2.2- Valores de la constante de velocidad de reacción para diferentes temperaturas en la reacción de deshidrogenación de etanol sobre SnO₂.

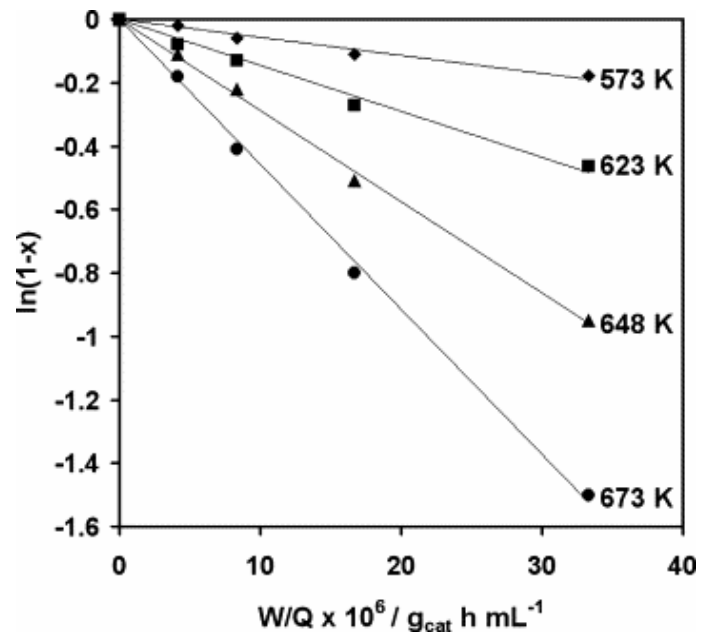


Figura 2.4- Diagrama semilogarítmico de la conversión de etanol en función de W/Q y T con SnO₂.

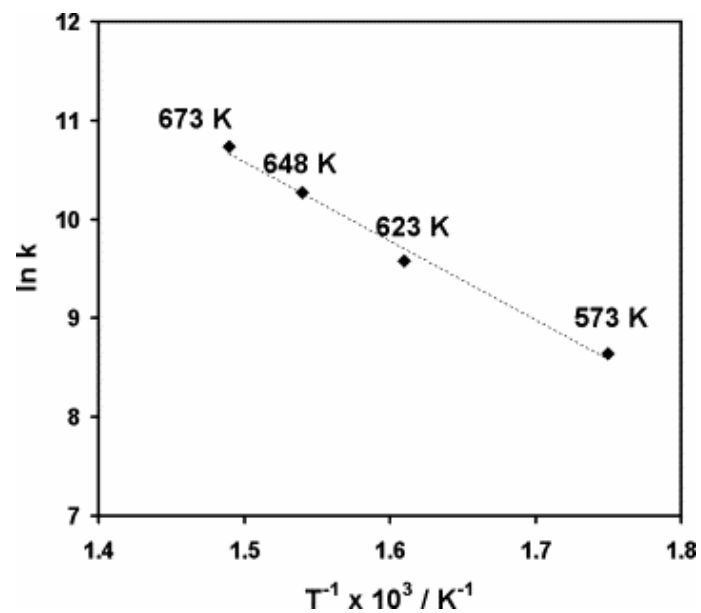


Figura 2.5- Diagrama de Arrhenius de la conversión de etanol con SnO₂

2.4.2 Reformado con vapor de acetaldehído sobre Co/ZnO, Etapa 2

El catalizador Co(Fe)/ZnO está compuesto por nanopartículas bimetalicas de Co-Fe sobre cristales de ZnO de aproximadamente 40 nm. El área superficial BET fue de $45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La naturaleza bimetalica de las partículas fue comprobada mediante técnicas XRD y HRTEM. La figura 2.2b muestra el perfil XRD del catalizador donde se pueden ver las señales estrechas de ZnO y líneas (44.8°) que corresponden a Co-Fe. En la figura 2.3b podemos ver una imagen representativa de una partícula del catalizador de Co-Fe. El espectro EELS sobre las partículas muestra la presencia de ambos metales, Co y Fe, conforme a la naturaleza bimetalica de las partículas. La superficie está compuesta de $\text{Fe}_{\text{at}}/\text{Co}_{\text{at}}=0.2$ y $\text{Na}_{\text{at}}/\text{Co}_{\text{at}}=1.0$ como se ha podido ver en la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

En la figura 2.6 podemos ver la gráfica semilogaritmica considerando cada una de las temperaturas bajo estudio; a partir de esta gráfica podemos determinar que la velocidad de reacción es constante y se puede utilizar una expresión de tipo Arrhenius. Además hemos podido comprobar la relación lineal de los resultados. Se ha obtenido un valor igual a $66 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ para la energía de activación (E_a) (figura 2.7). Se han realizado ensayos de estabilidad a 673K y $W/Q=33.3 \times 10^{-6} \text{ mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ durante 80 h y no se ha observado desactivación.

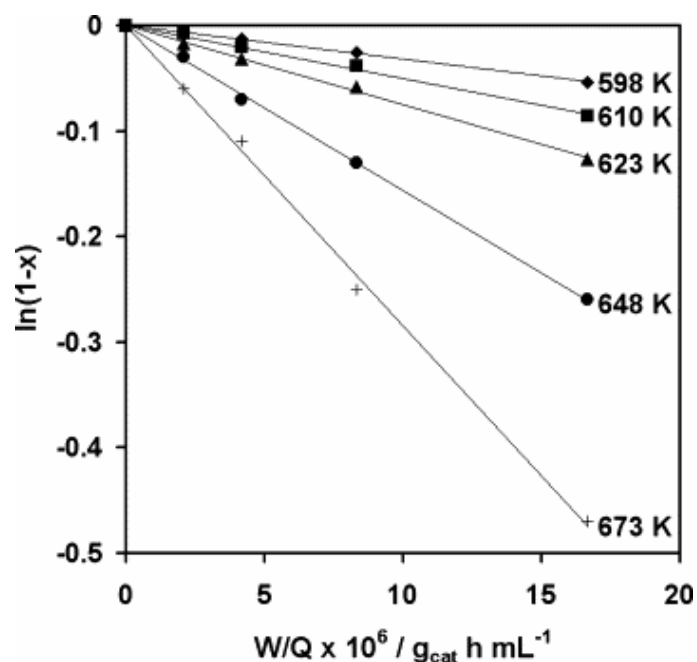


Figura 2.6- Diagrama semilogaritmico de la conversión de acetaldehído en función de W/Q y T con Co(Fe)Na⁺/ZnO

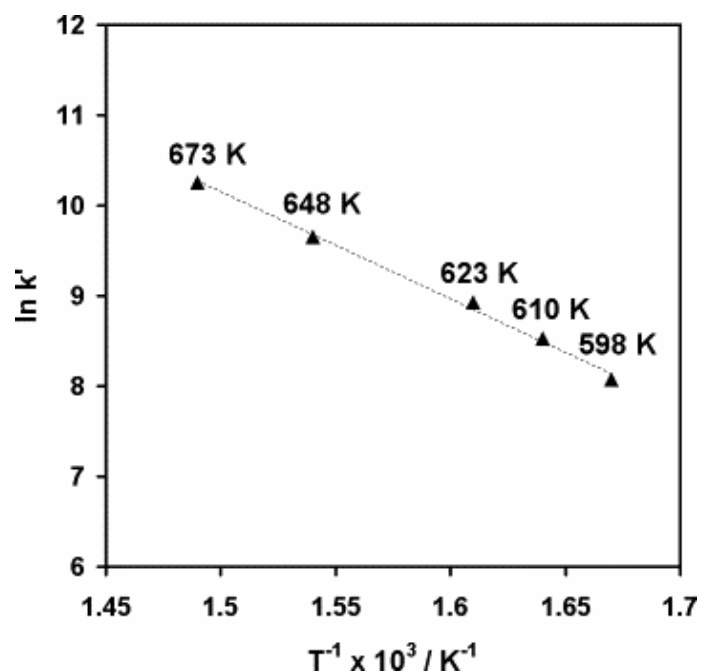


Figura 2.7- Diagrama de Arrhenius para el reformado de acetaldehído sobre Co(Fe)Na⁺/ZnO

Temperatura [K]	k' [mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹]	95% intervalo de confianza
598	3.2×10^3	$\pm 0.1 \times 10^3$
610	5.0×10^3	$\pm 0.2 \times 10^3$
623	7.5×10^3	$\pm 0.3 \times 10^3$
648	1.6×10^4	$\pm 0.2 \times 10^4$
673	2.9×10^4	$\pm 0.4 \times 10^4$

Tabla 2.3 Valores de la velocidad de reacción k' para diferentes temperaturas en la reacción de reformado de acetaldehído sobre Co(Fe)Na⁺/ZnO

El acetaldehído producido sobre el catalizador de Co(Fe)Na⁺/ZnO se transforma en H₂, CO y CO₂ bajo las condiciones experimentales utilizadas en el desarrollo del reformador en esta tesis. La selectividad hacia el metano se mantuvo siempre por debajo del 0.3%. La distribución de los productos depende de la temperatura y la relación W/Q. Básicamente, si la relación W/Q es altas, el rendimiento a H₂ y CO₂ serán altos porque hay tiempo a que la reacción WGS (ecuación 2.3) tenga lugar. La figura 2.8 muestra los resultados obtenidos a 673K. En la salida del reactor hemos verificado que se cumple la siguiente relación dentro de la tolerancia permitida:

$$C_{H_2} = C_{CO_2} + \frac{3}{2} (C_{CO} + C_{CO_2}) \quad (2.11)$$

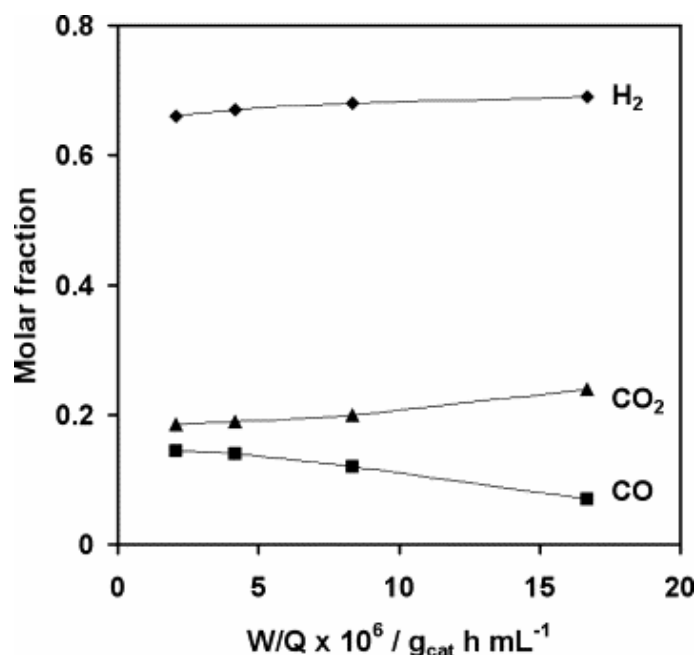


Figura 2.8- Distribución de los productos en fracciones molares obtenidos en el reformado de acetaldehído en función de W/Q sobre Co(Fe)Na⁺/ZnO

En todos los experimentos realizados sobre Co(Fe)Na⁺/ZnO la relación entre el vapor y la cantidad de acetaldehído es de S/C=3 y es mucho más alto que lo que requiere la ecuación estequiométrica (2.10). El exceso de agua empleado sirve para prevenir la deposición de carbón en la superficie del catalizador [Llorca et al., 2003]. Las pendientes de las relaciones lineales que se muestran en la figura 2.5 dan una relación aproximadamente constante para la velocidad de reacción para cada temperatura y k' y la constante k' . La tabla 2.3 resume los valores de k' para el rango de temperaturas bajo estudio dentro de un intervalo de confianza del 95%. El factor de la constante pre-exponencial es de $1.3 \cdot 10^{12} mL g_{cat}^{-1} h^{-1}$. [Sahoo et al, 2007] ha publicado que la energía de activación del reformado de etanol con vapor sobre un catalizador de Co/Al₂O₃ es de 83 KJ mol⁻¹ operando a una temperatura alta 673-973 K.

En la figura 2.9, se puede observar nuevamente la relación molar entre CO₂ y CO para distintas temperaturas y relaciones W/Q. El rendimiento máximo de H₂ y la relación CO₂/CO se han establecido a 673K y $16.7 \times 10^{-6} g_{cat} h mL^{-1}$.

De las figuras 2.8 y 2.9 se deduce que la conversión del CO a CO₂ sobre el catalizador de Co(Fe)Na⁺/ZnO no es total para las condiciones usadas en esta tesis. Para reducir la cantidad de CO a la salida del reformador con el objetivo de aumentar la producción de hidrógeno, se introducirá una tercera etapa (WGS, (2.3)). Para favorecer la formación de CO₂, en esta etapa se opera a una temperatura inferior a las etapas anteriores (deshidrogenación de etanol en acetaldehído y el reformado de acetaldehído).

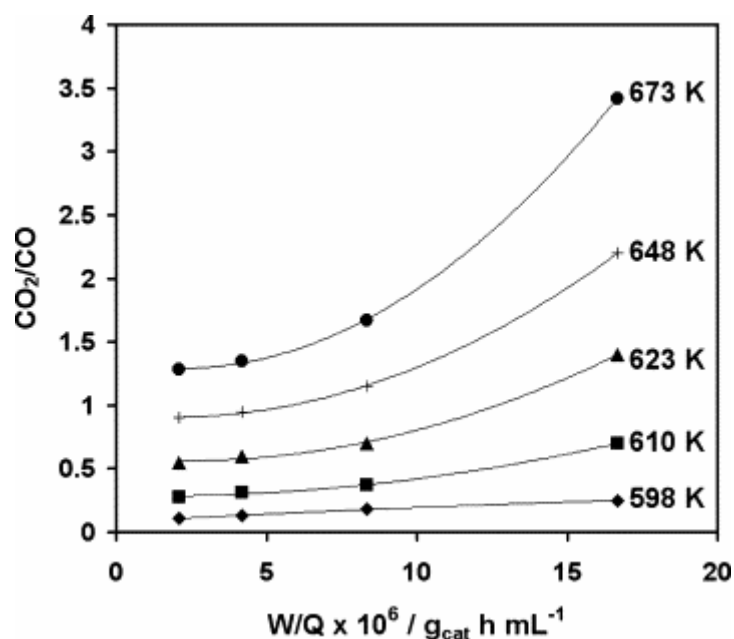


Figura 2.9- Relación molar entre el CO y CO₂ para diferentes relaciones W/Q en el rango de temperaturas ensayadas sobre Co(Fe)Na⁺/ZnO

2.4.3 Reacción Water Gas Shift sobre Fe₂O₃-Cr₂O₃, Etapa 3

Industrialmente, el principal objetivo de la WGS es incrementar y ajustar la relación molar H₂/CO en el gas de síntesis y eliminar el CO de los gases efluentes.

La reacción es moderadamente exotérmica ($\Delta H_{298}^0 = -41.1$ kJ/mol) y su constante de equilibrio decrece con la temperatura. La posición de equilibrio no se ve virtualmente afectada por la presión. Bajo condiciones adiabáticas la conversión en un simple lecho de catalizador es limitada termodinámicamente, la reacción procede y el calor de reacción incrementa la temperatura de operación restringiendo la posible conversión. La limitación termodinámica sobre la reacción puede ser reducida utilizando dos o más lechos catalíticos con enfriamiento intermedio.

En los últimos años, se ha producido un renovado interés en el estudio de esta reacción para su aplicación a los sistemas de generación de potencia mediante celdas de combustible. El reactor de WGS es el componente más grande y más pesado, ya que la reacción es relativamente más lenta que las otras reacciones [Zalc, 2002].

Los esfuerzos dirigidos a mejorar el desempeño del reactor de WGS se encuentran distribuidos en un amplio rango de temas que incluyen el desarrollo de catalizadores más activos que los tradicionales ([Löffler, 2003]; [Ruettinger, 2003]), estudios experimentales y teóricos para obtener expresiones cinéticas para distintos catalizadores ([Singh, 1977]; [Choi, 2003]; [Ayastuy, 2005]), y estudios teóricos analizando la transferencia de calor y masa [Levent, 2001]. Otras áreas de investigación se centran en evaluar reactores no convencionales como son microreactores [Kim, 2005], reactores monolíticos ([Pasel, 2005]; [Quiney, 2006]) o reactores de membrana [Basile, 2001].

[Giunta, 2006] aplica el modelo heterogéneo 1D para la simulación del reactor de WGS usando un catalizador comercial Cu/Zn/Ba/Al₂O₃. A partir de sus resultados se recomienda una operación adiabática del reactor. Estiman un volumen de reactor de 4 litros para un procesador de etanol generando una potencia de 10 kW. Basaron sus cálculos en considerar la operación adiabática del reactor alcanzando una concentración final de 0.36% molar de CO, con una temperatura de entrada T₀=200 °C y una presión de 5 atm. Bajo las mismas condiciones pero para una concentración final de 0.72% CO el volumen del reactor se reduce a 1 litro.

Con el objetivo de la modelización del reformador hemos elegido el trabajo de [Podolki, 1974], donde la cinética de la reacción esta basada sobre un catalizador de óxido de hierro. El catalizador contiene un 93% de óxido de hierro y un 7% de óxido de cromo y fue preparado por coprecipitación de los compuestos de hierro y cromo de acuerdo con los procedimientos estándar. También se han analizado una serie de modelos representativos, y se encontró que sólo la expresión de Langmuir-Hinshelwood podría describir la reacción adecuadamente. La expresión utilizada para analizar la velocidad de reacción es la siguiente:

$$r_{CO} = k_K k_{KCO} k_{KH_2O} \left(\frac{p_{CO} p_{H_2O} (p_{CO_2} p_{H_2}) / k_{Ke}}{1 + k_{KCO} p_{CO} + k_{KH_2O} p_{H_2O} + k_{KH_2O} p_{H_2O}} \right) \quad (2.12)$$

El intervalo de temperatura ensayada fue de 633-677 K.

2.5 Reformador y unidad de purificación

Las tres etapas desarrolladas (etapa 1 deshidrogenación de etanol, etapa 2 reformado de acetaldehído y etapa 3 WGS) son las que se han utilizado en los otros capítulos de esta tesis para realizar el modelo y proponer controladores del reformador. No obstante, dado que la cantidad de CO a la salida del reactor WGS excede a la cantidad tolerada por una pila de combustible PEM, resulta necesario disminuir la cantidad de CO a la salida del reactor WGS mediante una unidad de purificación con el objetivo de reducir la concentración nominal de CO a menos de 10 ppm (partes por millón), de manera tal que la concentración sea la adecuada para ingresar a la pila de combustible. Esta etapa puede estar compuesta por un condensador y un reactor de oxidación preferente de CO (COPrOx).

Así, el procesador de combustible final constaría de cuatro etapas de reacción y un condensador (figura 2.9), denominadas:

- Deshidrogenación de etanol a acetaldehído e hidrógeno (DE)
- Reformado de acetaldehído con vapor (RVA)
- conversión de CO (WGS)
- condensador (CON)
- Oxidación Preferente de CO (COPrOx)

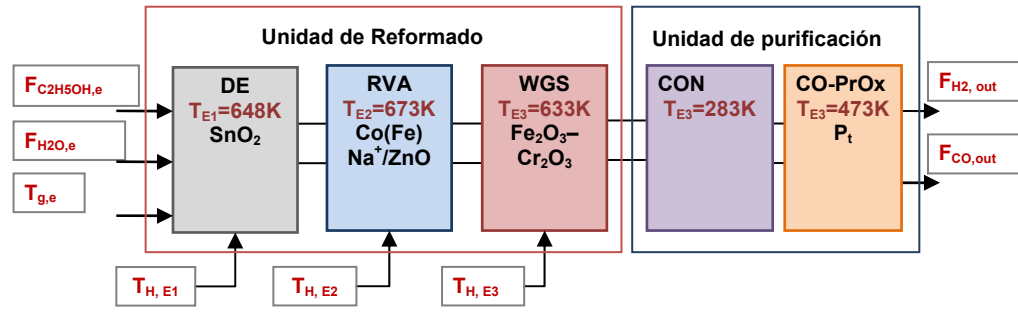


Figura 2.9- Esquema del proceso de reformado-purificación a partir de una mezcla etanol-agua.

Capítulo 3

Capítulo 3: Modelo matemático del reactor monolítico

3.1 Introducción

En el desarrollo actual de reactores monolíticos, el modelo matemático constituye una poderosa e importante herramienta. Los modelos matemáticos proveen información muy útil en las diferentes etapas del diseño de un reactor. En la etapa de laboratorio, permiten determinar mecanismos y parámetros cinéticos de la reacción de interés. Por su parte, en la etapa piloto, constituyen una herramienta importante para la definición de ensayos relevantes y en el análisis de los resultados. Por último, en la etapa a escala completa, el modelado facilita el diseño de sistemas de control y la simulación de situaciones cuya realización experimental resultaría demasiado costosa y/o peligrosa.

En general, en la búsqueda de un modelo matemático para representar un proceso se debe considerar el modelo lo menos sofisticado posible que sirva para representar los fenómenos observados experimentalmente. Resulta conveniente que el modelo tenga la menor cantidad de parámetros a ajustar, y aún así posea la capacidad de realizar una simulación realista del proceso y provea habilidad predictiva. Entre los factores que afectan el proceso de selección del modelo cabe mencionar: la posibilidad de conocer con precisión de los parámetros del modelo, la exactitud deseada en la solución, la potencia de la computadora o método utilizado para su resolución y la relevancia de los distintos fenómenos que tienen lugar.

En la bibliografía se han reportado diferentes modelos matemáticos aplicados a reactores monolíticos. En la mayoría de los casos se trata de modelos heterogéneos, que no toman en cuenta las resistencias internas a la transferencia de masa, unidimensionales (1D) y en estado estacionario. Entre los autores que han utilizado este tipo de modelos cabe mencionar: [Hegedus, 1975], [Heck et al., 1976], [Irandoust y Andersson, 1988], [Cybulski y Moulijn, 1994] y [Groppi et al., 1995]. Con un grado mayor de sofisticación, también se han utilizado modelos bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) para representar reactores monolíticos [Young y Finlayson, 1976]; [Groppi et al., 1995]; [Hayes y Kolaczkowski, 1997]. Varios investigadores han presentado modelos dinámicos, particularmente aplicados a temas relacionados con reactores monolíticos de flujo reversible, operación dinámica forzada y estudios del estado transitorio de arranque del reactor [Eigenberger y Nieken, 1988]; [Matros, 1989; Chaouki et al., 1994]; [Nieken et al., 1995]; [Van de Beld y Westerterp, 1996].

3.2 Descripción general del reactor y asunciones

3.2.1 El reactor tubular monolítico

El reactor que se quiere modelar es un reactor tubular monolítico para el reformado catalítico de etanol.

La Figura 3.1 presenta un esquema del reactor y sus canales y también muestran algunas de las variables utilizadas en el modelado del reactor. Los efectos de entrada en los monolitos son usualmente muy pequeños. Para las dimensiones normales de los canales, el perfil radial de velocidades se desarrolla en una longitud despreciable frente a la propia de los canales [Irandoust y Andersson, 1988]. También los perfiles radiales y de concentración se desarrollan en distancias muy pequeñas, por lo que se consideran únicamente los cambios en la dirección axial.

El flujo en los canales de los reactores monolíticos es, generalmente, laminar. Sin embargo, a pesar del conocido perfil de velocidades en régimen laminar en las direcciones perpendiculares al flujo, una hipótesis usualmente aceptada es el empleo del flujo pistón para representar el transporte convectivo de la mezcla gaseosa por los canales, despreciando además el fenómeno de dispersión axial [Hayes y Kolaczkowski, 1997]. Éste último es en general despreciable cuando se trabaja con gases.

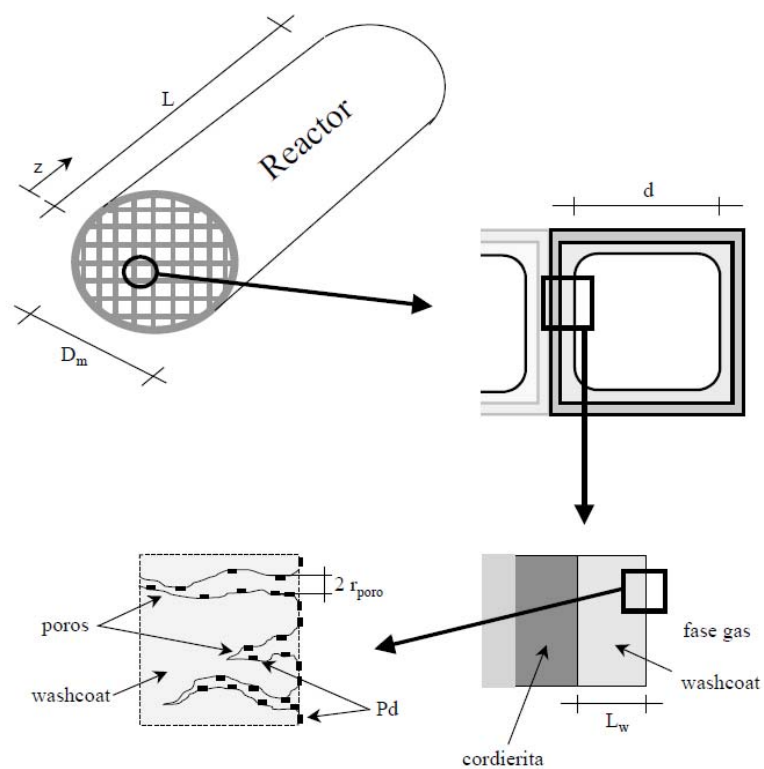


Figura 3.1- Esquema del reactor y de unos de sus canales. Se presentan, además, algunas de las variables utilizadas en el modelado del reactor.

En condiciones de buena distribución del flujo a la entrada del reactor monolítico y debido a la excelente coincidencia del tamaño de los canales, puede suponerse que todos los canales funcionan de manera similar, de modo que simular el comportamiento de un único canal puede considerarse como representativo de los demás [Groppi et al., 1995; Groppi et al., 1999; James et al., 2001].

La caída de presión en reactores monolíticos es de dos a tres órdenes de magnitud menor que la correspondiente al de lecho fijo con diámetros de partícula semejantes a las dimensiones de los canales [Irandoust y Andersson, 1988; Groppi et al., 1995]. Por esta razón, se asume en el presente modelo que la presión es constante.

Finalmente, se puede asumir que la temperatura del sólido y del gas es la misma [Cornelio, 2006]. Como explicaremos más adelante, esto permite tener un modelo pseudo-homogéneo en lugar de un modelo heterogéneo.

3.2.2 Asunciones

Por lo que se ha explicado anteriormente, para obtener el modelo matemático, fueron consideradas como válidas las siguientes hipótesis:

- Temperatura de la fase sólida igual a la de la fase gas.
- Presión constante a lo largo del reactor
- Conducción axial de calor en la fase sólida despreciable
- Dispersión axial de calor y masa (fase gas) despreciable
- Todos los canales operan de manera similar

Como consecuencia de las asunciones consideradas, el modelo del reformador monolítico será un modelo unidimensional pseudo-homogéneo.

3.2.3 El proceso químico de reformado

El proceso químico bajo estudio que tiene lugar dentro del reactor es el reformado de etanol con vapor a bajas temperaturas. Como se ha descrito en el capítulo 2, el proceso de reformado estudiado se divide en tres etapas: deshidrogenación del etanol, reformado de acetaldehído con vapor y reacción de water gas shift.

3.3 Modelo Basado en el balance de masa

Las dimensiones del reactor descrito en el capítulo 2 son tales que podemos emplear un modelo unidimensional. La ecuación que utilizamos para obtener el modelo matemático basado en el balance de masa es una ecuación en derivadas parciales. Para resolver dicha ecuación nos basamos en el desarrollo que se detalla en los siguientes apartados.

El conjunto de ecuaciones utilizadas para representar el reformado catalítico de etanol (C_2H_5OH) en el reactor monolítico tubular es el siguiente:

Balance de masa (para el componente j):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial(v C_j)}{\partial z} = \nu_{j,i} r_i \quad (3.1)$$

Donde:

C	concentración
r	velocidad de reacción
t	tiempo
v	velocidad lineal
z	coordenada axial (m)
$\nu_{j,i}$	coeficiente estequiométrico de la componente j en la reacción i

3.3.1 Velocidad de los gases

Partiendo de la ecuación 3.2 y utilizando la expresión de la velocidad variable para gases ideales a presión constante [Fogler, 2006], la velocidad de los gases se puede expresar por medio de la siguiente expresión:

$$v = v_o (1 + \epsilon x) \frac{T}{T_o} \quad (3.2)$$

La v es la velocidad variable a lo largo del reactor y v_o es la velocidad inicial del flujo en la entrada del reactor, ϵ es la fracción molar de elementos producidos en la reacción. T y T_o representan la temperatura en el reactor y la temperatura inicial en el reactor, respectivamente.

Si realizamos la derivada con respecto a la coordenada axial en la expresión de la ecuación 3.3, obtenemos:

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial x}{\partial z} T \left(\frac{v_o \epsilon}{T_o} \right) \quad (3.3)$$

En las condiciones de trabajo especificadas en nuestro modelo matemático podemos encontrar la siguiente expresión para la concentración:

$$C_j = C_{j0} \frac{(1-x)}{(1+\epsilon x)} \left(\frac{T}{T_o} \right) \quad (3.4)$$

Despejando la variable x de (3.4), obtenemos la siguiente expresión que será sustituida en la ecuación 3.2 con el objetivo expresar la velocidad en términos de concentraciones y temperaturas obteniendo:

$$x = \frac{C_{j0}T_0 - C_jT}{C_j\varepsilon T - C_{j0}T_0} \quad (3.5)$$

Cabe destacar que la ecuación de velocidad de los gases se utiliza en los dos modelos (balance de masa y balance de masa y energía).

3.4 Modelo basado en el balance de masa y energía

La ecuación que tiene en cuenta el balance de energía es la siguiente:

$$\left[\rho_g c_{p_{gs}} + \rho_s c_{p_s} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_{p_g} v \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{4U}{d_t} (T_F - T) + (-\Delta H_i) r_i \quad (3.6)$$

Se han tomado en cuenta las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

Condiciones iniciales:

$$C_j(0, x) = C_{j0}(x) \quad \text{con } x \in [1, L], j = 1, 2, \dots, 6 \quad (3.7)$$

$$T(0, x) = T_0(x) \quad \text{con } x \in [1, L]$$

Condiciones de contorno:

$$C_j(t, 0) = C_{je}(t) \quad \text{con } t > 0 \quad (3.8)$$

$$T(t, 0) = T_e(t) \quad \text{con } t > 0$$

3.4.1 Capacidad calorífica

Aquí veremos cómo se puede calcular la capacidad calorífica (C_p), conociendo la fracción molar de la reacción y el peso molecular de cada componente, de una manera simple.

Consideramos que la C_p de una mezcla de gases es igual a la suma ponderada de las C_p de cada gas, es decir:

$$C_p = \frac{\sum Ni C_{pi}}{\sum Ni} \quad (3.9)$$

Donde N_i representa el número de moles intervinientes en la reacción y C_{p_i} representa la capacidad calorífica de cada gas. Se tienen en cuenta todos los gases, es decir, la parte inerte compuesta por los gases que no intervienen en la reacción además de los gases reactivos y los productos.

El cálculo del número de gases de cada uno de las componentes se realiza a partir de la siguiente expresión:

$$N_i = PM_i \times y_i \quad (3.10)$$

Donde PM_i es el peso molecular y y_i es la fracción molar de cada componente siendo una unidad que se utiliza para expresar la concentración del gas. Nos expresa la proporción en que se encuentran los moles de cada componente con respecto a los moles totales de la corriente gaseosa. En la tabla 3.3 podemos observar los valores utilizados en el nuestro modelo. La ecuación que nos permite obtener la fracción molar de una mezcla homogénea, es la siguiente:

$$y_i = \frac{N_i}{N_t} < 1 \quad (3.11)$$

3.4.2 Obtención de la expresión del balance térmico

A partir de las ecuaciones (3.20) que se proponen en el artículo publicado por [Cornelio, 2006] obtenemos la ecuación que utilizamos en nuestro modelo. En este artículo se propone un modelo matemático dinámico heterogéneo para un reactor industrial. Nosotros hemos realizado el siguiente desarrollo para obtener la ecuación pseudo-homogénea mencionada anteriormente (3.2).

Cornelio propone las siguientes expresiones en su modelo heterogéneo:

Fase gas:

$$0 = \varepsilon \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \varepsilon u_g \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} - \text{Num}_3 (T_s - T_g) (1 - \varepsilon) + \text{Num}_4 (T_s - T_F) \quad (3.12)$$

Fase sólida:

$$0 = c_{pB} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \frac{\text{Num}_3}{\rho_B} (T_s - T_g) + \text{Num}_4 (T_s - T_F) - \sum_{j=1}^{rxn} \Delta H_j r_j \quad (3.13)$$

Donde:

$$\text{Num}_3 = \frac{4U_{gc}}{d_t} \quad (3.14)$$

$$\text{Num}_4 = \frac{4U_{sg}}{D_t} \quad (3.15)$$

Si despejamos de las ecuaciones 3.12 y 3.13 el término $\text{Num}_3 (T_s - T_g)$ e igualamos las expresiones se obtenemos la siguiente expresión:

$$0 = \frac{\varepsilon \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \varepsilon u_g \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} - \text{Num}_4 (T_s - T_F)}{(1 - \varepsilon)} = \sum_{j=1}^{rxn} \Delta H_{fj} r_j - c_{pg} \frac{\partial T_s}{\partial t} \cdot \rho_B \quad (3.16)$$

Denominamos al modelo un modelo pseudo-homogéneo porque consideramos que $T_g = T_s$. Reordenando la ecuación 3.15 obtenemos:

$$\varepsilon \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \varepsilon u_g \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} - \frac{4U_{sg}}{D_t} (T_g - T_F) = \sum_{j=1}^{rxn} \Delta H_{fj} r_j - c_{pg} \frac{\partial T_s}{\partial t} [\rho_B (1 - \varepsilon)] \quad (3.17)$$

Si despejamos de la ecuación 3.16 la derivada de la temperatura del gas con respecto al tiempo, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\sum_{j=1}^{rxn} \Delta H_{fj} r_j - \frac{\partial T_s}{\partial t} c_{pg} [\rho_B (1 - \varepsilon)] - \frac{4U_{sg}}{D_t} (T_g - T_F) - \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t}}{\rho_g c_{pg} + c_{pB} \rho_B \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}} \quad (3.18)$$

3.5 Cinéticas de las reacciones

La cinética de la reacción está referida a cuán rápido ocurren dichas reacciones, el equilibrio dentro del reactor, y la velocidad de la reacción química; estos factores están condicionados por la transferencia (balance) de materia y energía. La cinética de las reacciones catalizadas es compleja porque en ella influyen muchos factores. Las leyes que se pueden encontrar en las publicaciones son básicamente empíricas, y a pesar de que a menudo tienen expresiones matemáticas similares, ningún grupo de estudios propone las mismas. En los siguientes apartados describimos como fueron obtenidas las expresiones cinéticas en cada una de las etapas a partir de los resultados expuestos en el capítulo 2.

3.5.1 Etapa 1: Deshidrogenación del etanol

La reacción considerada es la siguiente:



Se trabajará a 638K porque a esta temperatura se obtiene una buena actividad y selectividad.

La velocidad de reacción (r_x) se define como la velocidad de formación o de desaparición de moles del material X, transformados por cada unidad de tiempo y por cada una unidad de volumen.

Para este caso, la reacción sigue la ecuación de primer orden, por tanto:

$$-r_x = K_\infty C_i \quad (3.20)$$

Ecuación de Arrhenius:

$$r_i = k_\infty e^{\frac{E_a}{R T_{g,E1}}} C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (3.21)$$

Con: r_i [mol/m³/s], $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ [mol_{C₂H₅OH}/m³], $T_{g,E1}$ [K]

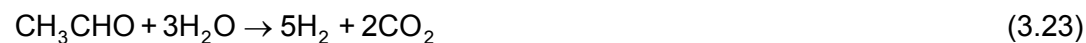
Los parámetros utilizados para la constante pre-exponencial y la energía de activación:

r_x	k_∞	E_a [J/mol]
	7.48×10^9 [mL/gcat/h]	6.73×10^9

Tabla 3.1- Energía de activación y constante de equilibrio para la reacción correspondiente a la deshidrogenación de etanol

3.5.2 Etapa 2: Reformado de acetaldehído con vapor

En esta etapa se han considerado las siguientes reacciones:



Las siguientes expresiones modelan las velocidades de reacción en cada una de las reacciones consideradas en las ecuaciones (3.21-23)

$$r_1 = k_\infty e^{\frac{E_{a1}}{R T}} C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} \quad (3.25)$$

$$r_2 = k_{\infty,2} e^{-\frac{E_{a2}}{R \cdot T}} C_{C_2H_4O} \quad (3.26)$$

$$r_3 = k_{\infty,3} e^{-\frac{E_{a3}}{R \cdot T}} p_{CO} p_{H_2O} \left(1 - \frac{1}{K_{eq3}} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \right) \quad (3.27)$$

$$K_{eq3} = e^{-\frac{4577.8}{T} - 4.33} \quad (3.28)$$

En la tabla 3.2 se recogen los valores ajustados para las constantes pre-exponenciales y energías de activación:

Rx	k_{∞}	Ea [J/mol]
1	6.0×10^{11} [mL/gcat/h]	9.84×10^4
2	6.6×10^{11} [mL/gcat/h]	9.84×10^4
3	2.0×10^{12} [mol/m ³ /s/atm ²]	1.20×10^4

Tabla 3.2- Energía de activación y constante de equilibrio para la reacción correspondiente a al reformado de acetaldehído con vapor

3.5.3 Etapa 3: Reacción Water Gas Shift sobre Fe₂O₃-Cr₂O₃

Como ya hemos explicado en el capítulo 2, la reacción considerada en esta etapa es:



La temperatura en este caso se ha ajustado a $T_{H,E3}=613$ K. En el capítulo 2 hemos explicado la expresión utilizada para la velocidad de reacción del monóxido de carbono:

$$r_{CO} = A_K \cdot A_{KCO} \cdot A_{KH_2O} \cdot \left(\frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O} - (p_{CO_2} \cdot p_{H_2}) / A_{Ke}}{1 + A_{KCO} \cdot p_{CO} + A_{KH_2O} \cdot p_{H_2O} + A_{KH_2O} \cdot p_{H_2O}} \right) \quad (3.30)$$

Donde:

$$\begin{aligned} A_{Ke} &= e^{\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right)} \\ A_{KO} &= e^{\left(\frac{40.32}{1927}\right)} \\ A_{Ke} &= A_{KO} e^{\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right)} \\ A_{KCO} &= e^{\left(\frac{3064}{1.987T} - \frac{6.74}{1.987}\right)} \\ A_{KCO_2} &= e^{\left(\frac{12542}{1.987T} - \frac{1845}{1.987}\right)} \end{aligned} \quad (3.31)$$

3.5.4 Los parámetros cinéticos estimados

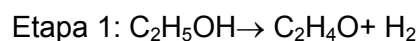
En la tabla 3.3 se muestran los parámetros típicos del reactor que se utilizaron en nuestro modelo. Los datos que se han utilizado en la expresión descrita en la ecuación (3.2) se han obtenido de los laboratorios Sandia National Laboratories, [Sandia Lab].

	C₂H₅OH	H₂O	C₂H₄O	H₂	CO	CO₂
C_p: Capacidad Calorífica [J.mol⁻¹ K⁻¹]	115.78	36.67	97.39	29.17	30.69	43.26
M_m: Masa molecular [kg.mol⁻¹]	46.07x10 ⁻³	18.01x10 ⁻³	44.05x10 ⁻³	2 10 ⁻³	28.01x10 ⁻³	44.01x10 ⁻³
*ΔH_f: Entalpías Estándar de formación [J.mol⁻¹]	-251411	-245216	-202476	0	-110500	-394000
PM: peso molecular	46.07x10 ⁻³	18.01x10 ⁻³	44.05x10 ⁻³	2x10 ⁻³	28.01x10 ⁻³	44.01x10 ⁻³

Tabla 3.3- Constantes Físicas para la obtención de la ley que modela el balance de masa y energía.

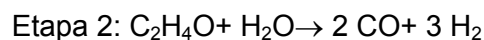
Las entalpías de formación se dan por definición a una temperatura de 298 K (25°C) y presión de 1 atm (condiciones estándar). Los valores de las entalpías estándar de formación están referidos a una temperatura de 650 K.

Las expresiones utilizadas para calcular las entalpías estándar de formación en cada una de las reacciones son:



$$\Delta H = \Delta H_f^\circ(C_2H_4O) + \Delta H_f^\circ(H_2) - \Delta H_f^\circ(C_2H_5OH)$$

$$64.6 \text{ kJmol}^{-1} = (-166.4 \text{ kJmol}^{-1}) - (-231 \text{ kJmol}^{-1})$$



$$\Delta H = 2.\Delta H_f^\circ(CO) + 3.\Delta H_f^\circ(H_2) - \Delta H_f^\circ(C_2H_4O) - \Delta H_f^\circ(H_2O)$$

$$186.9 \text{ kJmol}^{-1} = 2.(-110.5 \text{ kJmol}^{-1}) - 3.(0 \text{ kJmol}^{-1}) - (-166.4 \text{ kJmol}^{-1}) - (-241.5 \text{ kJmol}^{-1})$$

En esta etapa se ha utilizado el valor de la entalpia del reformado de acetaldheído porque es la más importante en el conjunto de reacciones utilizadas.

Etapa 3: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{H}_2$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$-42 \text{kJmol}^{-1} = (-394 \text{kJmol}^{-1}) - (0 \text{kJmol}^{-1}) - (-110.5 \text{kJmol}^{-1}) - (-241.5 \text{kJmol}^{-1})$$

En la tabla 3.4 podemos ver estos valores además de otros parámetros necesarios para obtener la expresión de la ecuación de balance de masa y energía.

	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3
* ΔH_f° : Entalpía Estándar de formación [J.mol ⁻¹]	-64600	-186900	-42000
ϵ : Fracción vacía en el lecho del reactor [(1-m _s ³) m _R ³]	0.66	0.66	0.66
ρ_s : Densidad del sólido [kg.m ⁻³]	500	500	500
ρ_g : Densidad del gas [kg.m ⁻³]	$\delta_{gz1} = \frac{P M_{m1}}{RT_{gz1}}$	$\delta_{gz2} = \frac{P M_{m2}}{RT_{gz2}}$	$\delta_{gz3} = \frac{P M_{m3}}{RT_{gz3}}$

Tabla 3.4- Parámetros propios de cada reactor necesarios para obtener la ley que modela el sistema de balance de masa y energía.

Los datos cinéticos que se han utilizado en nuestro trabajo se muestran a continuación:

Parámetros generales de los catalizadores	Parámetros de diseño reformador [m]	Parámetros estimados de transferencia de calor [J s ⁻¹ m ⁻² K ⁻¹]
ϵ 0.66	L _{E1} 0.45	U ₁ 4000
ρ_s 500	L _{E2} 0.5	U ₂ 2000
c _{ps} 407.2	L _{E3} 0.4	
	d _t 0.06	

Tabla 3.5- Datos de diseño del reactor

3.6 Resolución numérica del modelo matemático

En la búsqueda de una descripción cualitativa de un determinado fenómeno físico el ingeniero suele plantear un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias parciales, válidas para determinada región (o dominio), e impone sobre dicho sistema condiciones de contorno e iniciales apropiadas. En esta etapa, el modelo matemático está completo, y es aquí donde aparece la mayor dificultad, dado que solamente la forma más

simple de ecuaciones, con fronteras geoméricamente triviales es capaz de ser resuelta en forma exacta con los métodos matemáticos disponibles.

Las ecuaciones diferenciales ordinarias con coeficientes constantes son uno de los pocos ejemplos para los cuales se dispone de procedimientos matemáticos clásicos de solución.

Con el fin de evitar tales dificultades y lograr resolver el problema con la ayuda de computadoras, es necesario presentar el problema de una manera puramente algebraica.

Mediante el proceso de discretización, el conjunto infinito de números que representan la función o funciones incógnitas en el continuo es reemplazado por un número finito de parámetros incógnita, y este proceso requiere alguna forma de aproximación.

Entre las diferentes formas de discretización posibles (elementos finitos, volúmenes finitos, etc.), una de las más simples es mediante el Método de Diferencias Finitas.

El modelo matemático planteado constituye un sistema de ecuaciones algebraicas en derivadas parciales (DAE). Por simplicidad, se propone que sea resuelto por medio de una discretización del volumen, como se representa en la figura 3.2, y se aproxime la derivada por medio del método antes mencionado ‘diferencias finitas regresivas’, lo cual genera un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ecuación 3.31):

$$\frac{dC_{ni}}{dt} = r_{ni} + \frac{C_{ni-1} - C_{ni}}{\Delta\tau} \quad (3.32)$$

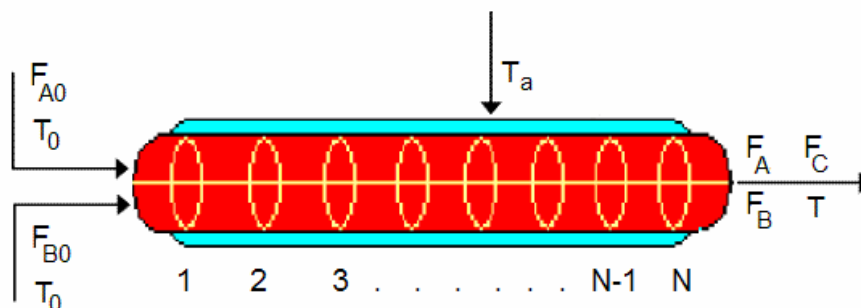


Figura 3.2- Representación general del esquema de discretización

Con el objetivo de poder hacer el modelo más simple para implementaciones de control se ha realizado una discretización en 15 puntos para cada una de las etapas diseñadas en la unidad de reformado (ver capítulo 2.3). El modelo resultante es del orden de 285 y se ha resuelto por medio de un algoritmo implementado en MATLAB™ (ODE45 Normand-Prince).

3.7 Análisis estacionario de los resultados

En la figura 3.3 se representa el esquema del reformador con los valores en estado estacionario obtenidos en las simulaciones. Estos valores fueron obtenidos del modelo basado en el balance de masa y energía.

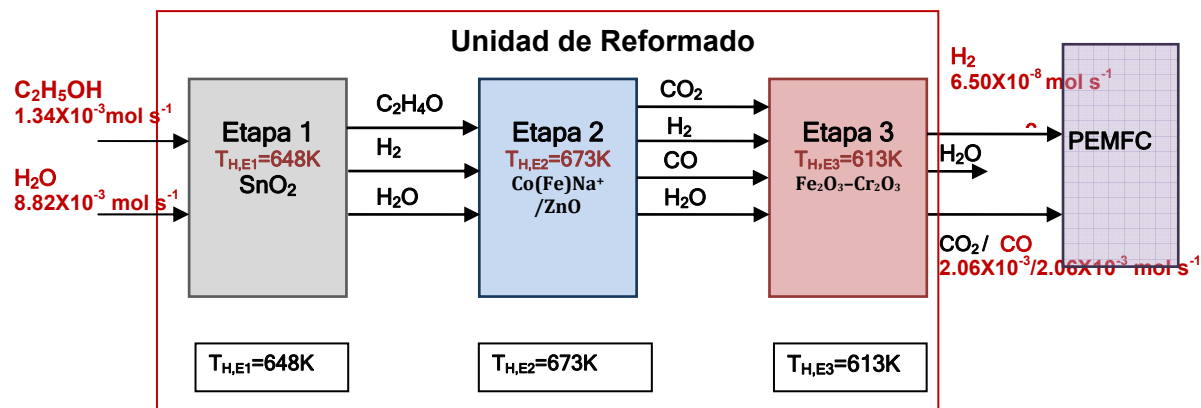


Figura 3.3 Esquema del reformado de etanol en tres etapas a bajas temperaturas

En las figura 3.4 se puede observar el flujo molar de los productos obtenidos a la salida de la etapa 1 en la dirección axial, este estudio se ha realizado con el objetivo de estudiar la influencia de las diversas variables que intervienen en la cinética de las reacciones.

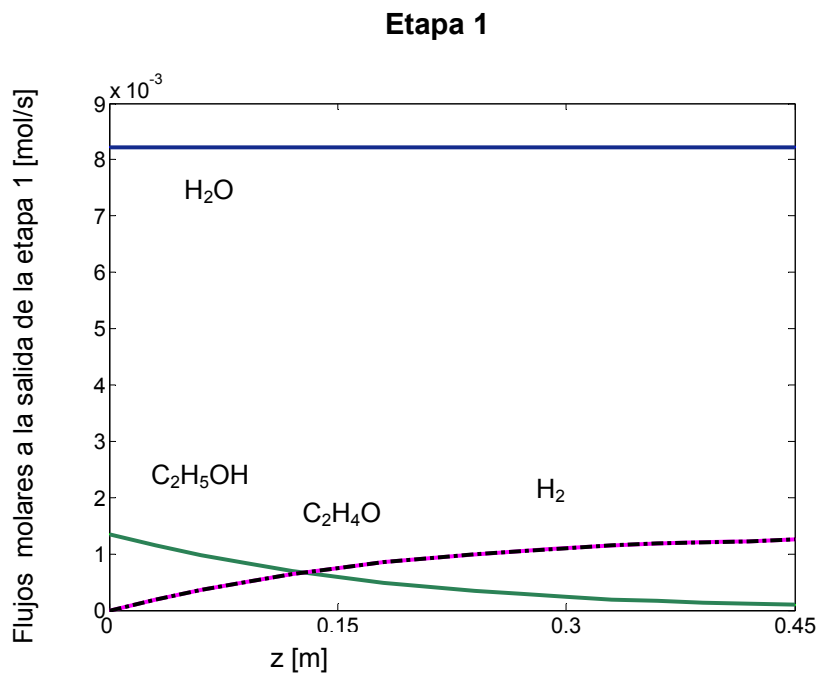


Figura 3.4: Flujos molares a la salida de la etapa 1 en función de la longitud del reactor para el modelo basado en el balance de masa

Decimos que el reactor funciona correctamente según la estequiometría de la reacción de deshidrogenación del etanol (ec.3.6) porque el H_2O no ha reaccionado mientras que el C_2H_4O e H_2 se producen en igual proporción porque el C_2H_5OH se consume. También podemos justificar la longitud del reactor elegida para conseguir una conversión de etanol del 95%.

La figura 3.5 enseña los resultados que hemos obtenido utilizando el modelo con balance de masa y energía para la etapa 3, en este caso no hemos representado los flujos molares a la salida de la etapa 1 porque los cambios no eran significativos.

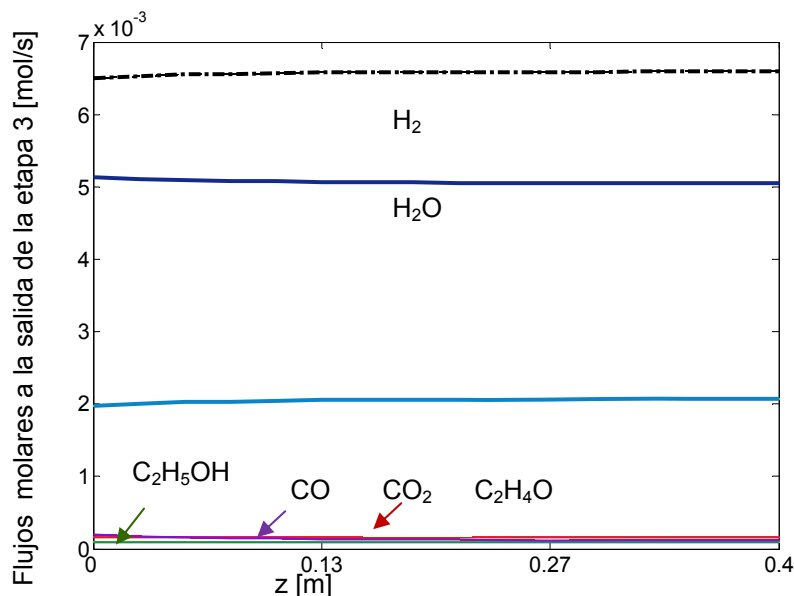


Figura 3.5: Flujos molares a la salida de la etapa 3 en función de la longitud del reactor para el modelo basado en el balance de masa

3.8 Estudio de simulaciones dinámicas del reformador

Para verificar el comportamiento del modelo matemático propuesto hemos realizado distintas simulaciones con el objetivo de poder evaluar el comportamiento dinámico del reactor en las entradas y salidas de cada etapa así como en el reformador completo.

Este estudio es muy importante en procesos de reformado porque el reformador necesita regular la cantidad de H_2 que entra en el ánodo de la pila de combustible para evitar que ésta se alimente de la cantidad necesaria de H_2 [Megede, 2002]. En las figuras 3.5-6 podemos ver la evolución temporal del flujo de H_2 y CO en las salidas de las etapas 1, 2 y 3. Hemos excitado el sistema aplicando las perturbaciones tal y como se indican en la figura 3.4 en diferentes intervalos de tiempo, en las que las variables de todas las entradas de sistema fueron aumentadas en un 10% a partir del punto de operación nominal.

Cuando aumentamos el $F_{C_2H_5OH}$ un 10% de su valor nominal se puede observar un aumento en el F_{H_2} y en el F_{CO} a la salida de la zona 3. Estos aumentos son del 8% y 23% respectivamente. Por lo tanto si queremos obtener más cantidad de H_2 no será conveniente aumentar el $F_{C_2H_5OH}$ porque estaríamos produciendo una cantidad de CO elevada.

Al aumentar el F_{H_2O} un 10% de su valor nominal producimos una disminución del 20% en el F_{CO} y de un 3% en el F_{H_2} aproximadamente. Si nuestro objetivo es disminuir el F_{CO} será bueno aumentar el F_{H_2O} en la entrada del reactor.

Al aumentar la temperatura del gas en la entrada del reactor el F_{H_2} y el F_{CO} tienen un aumento del 3% y del 10% respectivamente.

Cuando perturbamos el F_{H_2O} y la temperatura $T_{g,e}$ se pueden observar picos de magnitud significativa, estos picos se producen porque al aumentar el caudal volumétrico en la entrada del reactor se produce un aumento inmediato en los flujos de los componentes. Este cambio permanece hasta que la reacción comienza a producirse y transcurre el tiempo necesario para que los productos reaccionen. Transcurrido este tiempo la reacción se estabiliza y se establecen los valores de estado estacionario.

Al aumentar la temperatura de la camisa térmica en la zona 1 se observa un aumento en el F_{H_2} y el F_{CO} este aumento es del 6% y del 17% respectivamente.

En este caso al aumentar la temperatura de la camisa térmica en la zona 2 vemos que se produce un aumento en el F_{H_2} y el F_{CO} correspondiente al 11% y al 27% respectivamente.

Si aumentamos la temperatura de la camisa térmica en la zona 3 observamos un aumento en el F_{CO} y una disminución del F_{H_2} correspondiente al 37% y al 1,5% respectivamente. Aquí se manifiesta el carácter reversible de la reacción, desplazada en este caso hacia la producción de CO. Esta variable de entrada será muy importante como objetivo de control porque es muy sensible a producir CO en exceso a la vez que el F_{H_2} disminuye.

También podemos ver que al aumentar las variables $F_{C_2H_5OH}$, F_{H_2O} y T_{gas} el tiempo que transcurre en obtener los valores de estado estacionario finales es menor que el tiempo que tardan las perturbaciones realizadas en las T_{FZ1} , T_{FZ2} y T_{FZ3} . Esta conclusión es muy importante para determinar qué tipo de control será más conveniente efectuar.

Al observar la figura 3.7 se puede ver la necesidad de incorporar la etapa adicional (WGS) ya que los cambios que se producen al variar la temperatura en la camisa de la zona 2 son muy significativos a la salida de la zona 2 pero la tercera etapa atenúa estos cambios bruscos en el F_{CO} . También podemos ver que otra variable crítica a

tener en cuenta es el F_{H_2O} , los cambios que realizados en esta variable producen un aumento alto en los F_{H_2} y F_{CO} que durarán poco tiempo pero que pueden tener consecuencias significativas.

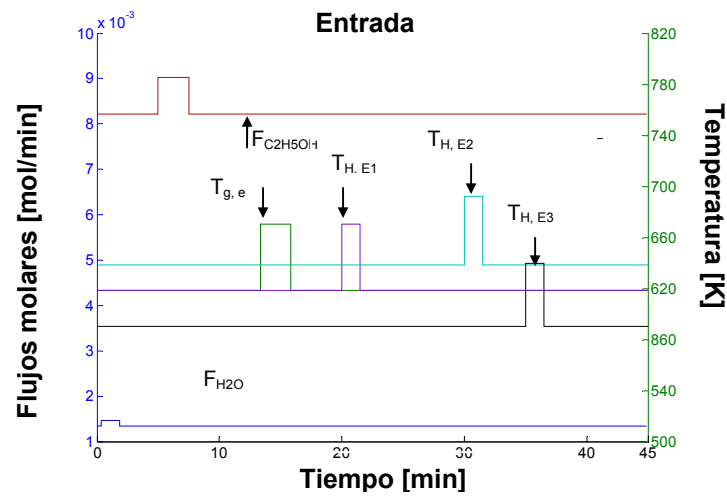


Figura 3.6- Perturbaciones del sistema basadas en las condiciones de operación nominales

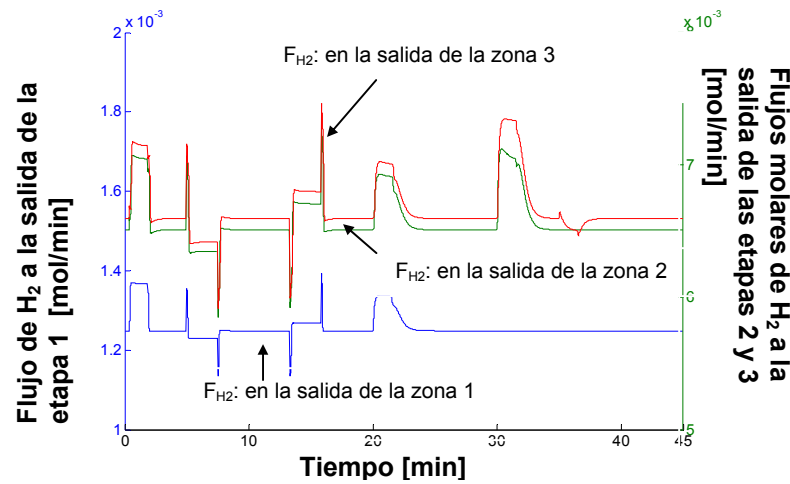


Figura 3.7- Flujo molar de H_2 siguiendo las perturbaciones indicadas en la figura 3.4

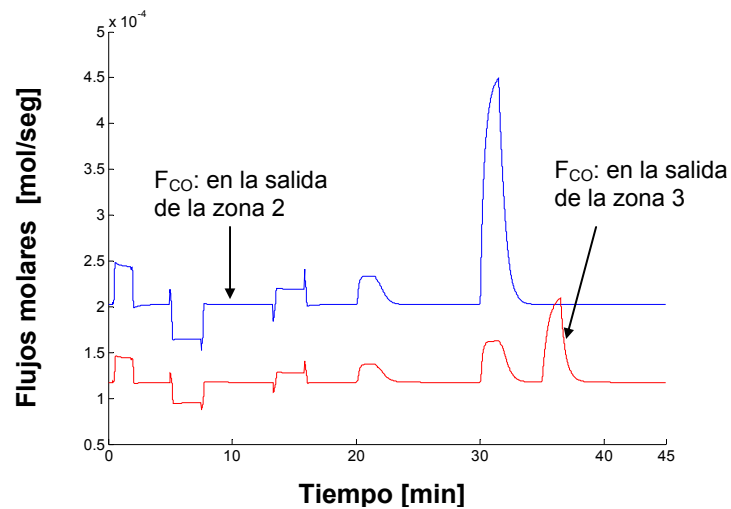


Figura 3.8- Flujo molar de CO siguiendo las perturbaciones indicadas en la figura 3.4

3.9 Conclusiones

La Figura 3.7 muestra los flujos de hidrógeno al final de cada una de las etapas del proceso de reformado cuando realizamos las perturbaciones al sistema como se indica en la Figura 3.4. Los picos altos se producen debido a un aumento del caudal a la entrada del reactor, que tiene como resultado un aumento inmediato del flujo a la salida del reactor. Para perturbaciones realizadas en las entradas de $F_{C_2H_5OH}$ y en la $T_{g,e}$, este pico tiene un efecto inverso.

Después de estos picos, con una dinámica más lenta, se alcanza un nuevo valor de estado estacionario para el flujo de H_2 . Como era de esperar, el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario siguiendo las variaciones en $F_{C_2H_5OH}$, T_g y F_{H_2O} es menor que el necesario para alteraciones en $T_{H,E1}$, $T_{H,E2}$ y $T_{H,E3}$. También es importante señalar que para $T_{H,E1}$ y $T_{H,E2}$, la constante de tiempo para los cambios positivos es menor que la constante de tiempo para cambios negativos. Todas estas observaciones serán importantes en el diseño de los controladores. En la Figura 3.8 se muestra la variación de F_{CO} , que es similar a la reportada para F_{H_2} . Destaca la influencia de la $T_{H,E2}$ a la salida de la etapa 2.

Capítulo 4

Capítulo 4: Estudio estático de sensibilidad del sistema

4.1 Introducción

Para estudiar el comportamiento del sistema con el modelo estudiado se han analizado los valores de estado estacionario de los caudales de interés en las salidas del reactor (F_{H_2} y F_{CO}) ante cambios en todas las entradas del reactor ($F_{C_2H_5OH}$, F_{H_2O} y temperaturas). Los cambios se han realizado con respecto a un punto nominal de funcionamiento, ver Op_n en la Tabla 4.1.

El estudio estático de sensibilidad del sistema también es importante para evaluar los límites en los que se pueden realizar cambios sobre las variables manipuladas con el objetivo de no afectar a otras partes del proceso.

Las ecuaciones se han resuelto siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3. Las ecuaciones 4.1 y 4.2 describen el modelo matemático, dichas ecuaciones son reescritas aquí para mayor comodidad.

Balance de masa:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial(v C_j)}{\partial z} = v_{j,i} r_i \quad (4.1)$$

Balance de energía:

$$\left[\rho_{\text{gas}} c_{p_{\text{gas}}} + \rho_s c_{p_s} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_{p_{\text{gas}}} v \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{4 U}{d_t} (T_F - T) + (-\Delta H_i) r_i \quad (4.2)$$

4.2 Estudios de sensibilidad

Para evaluar la sensibilidad paramétrica del reactor frente a cambios en las variables de entrada al sistema, se han realizado perturbaciones en las siguientes entradas del sistema:

- Flujo de entrada de etanol, $\Delta F_{C_2H_5OH}$
- Flujo de entrada de agua, ΔF_{H_2O}
- Flujos de entrada de etanol y agua, $\Delta F_{C_2H_5OH} - \Delta F_{H_2O}$
- Temperatura del gas en la entrada del reactor, $\Delta T_{g,e}$

- Temperatura de la camisa térmica en la etapa 1, $\Delta T_{H,E1}$
- Temperatura de la camisa térmica en la etapa 2, $\Delta T_{H,E2}$
- Temperatura de la camisa térmica en la etapa 3, $\Delta T_{H,E3}$

Para cada variable se han impuesto desviaciones del $\pm 10\%$, $\pm 20\%$ y $\pm 30\%$ respecto de los valores del punto de operación nominal (OP_n) reportado en las tablas 4.1 y 4.2 para los siguientes modelos, a partir de ahora llamaremos con la siguiente nomenclatura a los modelos utilizados para realizar las simulaciones.

- Modelo isotérmico (M1), tiene en cuenta el balance de masa
- Modelo no-isotérmico (M2), se considera los balances de masa y energía

	$F_{C_2H_5OH,e}$ 10^{-3} [mol/s]	$F_{H_2O,e}$ 10^{-3} [mol/s]	$T_{g,e}$ [K]	$T_{H,E1}$ [K]	$T_{H,E2}$ [K]	$T_{H,E3}$ [K]
$OP_{n,M1}$	1.34	8.21	648	648	678	613
$OP_{n,M2}$	1.34	8.21	648	648	678	613

Tabla 4.1: Valores nominales en la entrada del reactor

	$F_{H_2,s}$ 10^{-3} [mol/s]	$F_{CO,s}$ 10^{-3} [mol/s]	η^{H_2} [%]	$x_{C_2H_5OH}$ [%]	$x_{C_2H_4O}$ [%]	y_{CO} [%]
$OP_{n,M1}$	7.11	1.81	88.63	95.35	94.3	1.26
$OP_{n,M2}$	6.39	1.34	79.65	93.41	84.51	0.83

Tabla 4.2: Valores nominales en la salida del reactor

En la tabla 4.3 podemos evaluar los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas a partir del OP_n para los incrementos realizados en $\Delta F_{C_2H_5OH}$, ΔF_{H_2O} y $\Delta F_{C_2H_5OH} - \Delta F_{H_2O}$. En la tabla 4.4 se muestran los resultados para las variaciones de $\Delta T_{g,e}$, $\Delta T_{H,E1}$, $\Delta T_{H,E2}$ y $\Delta T_{H,E3}$. Todos los incrementos se realizan manteniendo el resto de las entradas constantes con respecto a los valores nominales especificados en la tabla 4.1.

Además de los flujos de hidrógeno y CO en la salida ($F_{H_2,s}$ y $F_{CO,s}$), se han analizado también los siguientes parámetros:

- Rendimiento a H_2 (η^{H_2}), que se utiliza para medir la eficiencia en el proceso de reformado. Se calcula a través de la relación entre el flujo molar de H_2 a la salida del reactor y el flujo molar de etanol en la entrada del reactor, que es la materia prima principal, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, según la siguiente fórmula:

$$\eta^{H_2} = \frac{F_{H_2,s}}{6 F_{C_2H_5OH,e}} \quad (4.3)$$

- Conversión de etanol y acetaldehído, para la etapa 1 ($x_{C_2H_5OH}$) y etapa 2 ($x_{C_2H_4O}$) respectivamente. Dichas conversiones se calculan por medio de las siguientes definiciones:

$$x_{C_2H_5OH} = 1 - \frac{F_{C_2H_5OH_s}}{F_{C_2H_5OH_e}} \quad (4.4)$$

$$x_{C_2H_4O} = 1 - \frac{F_{C_2H_4O_s}}{F_{C_2H_4O_e}} \quad (4.5)$$

- El rendimiento relativo o rendimiento porcentual, sirve para medir la efectividad de un procedimiento de síntesis, se calculado dividiendo la cantidad de producto obtenido (flujo de CO a la salida del reactor) en moles por el rendimiento teórico (sumatoria de todos los flujos a la salida del reactor) en moles:

$$y_{CO} = \frac{F_{CO,s}}{F_{Total}} \quad (4.6)$$

Δ Incremento [%]		$F_{H_2,s}$ 10^{-3} [mol/s]		$F_{CO,s}$ 10^{-4} [mol/s]		η^{H_2} [%]		$x_{C_2H_5OH}$ [%]		$x_{C_2H_4O}$ [%]	
		M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
+30	$F_{C_2H_5OH}$	9.02	7.70	3.47	3.85	86.31	73.84	94.82	92.07	94.87	88.36
	F_{H_2O}	6.68	5.90	1.05	1.45	83.27	73.55	91.81	89.22	90.59	80.39
	$F_{C_2H_5OH^-}$	8.52	7.10	1.90	2.47	81.70	68.01	98.49	97.86	97.91	90.03
	F_{H_2O}										
+20	$F_{C_2H_5OH}$	8.40	7.25	2.83	3.28	87.28	75.85	95.00	92.52	94.68	87.05
	F_{H_2O}	6.83	6.10	1.24	1.67	85.14	74.79	93.05	90.64	91.85	81.68
	$F_{C_2H_5OH^-}$	8.09	6.90	1.89	2.42	84.10	71.70	97.61	96.61	96.85	90.20
	F_{H_2O}										
+10	$F_{C_2H_5OH}$	7.76	6.79	2.29	2.76	88.38	77.05	95.18	93.11	94.52	85.78
	F_{H_2O}	6.98	6.20	1.24	1.94	87.01	76.87	94.64	92.05	93.10	83.06
	$F_{C_2H_5OH^-}$	7.62	6.60	1.86	2.36	86.33	74.78	96.58	95.14	95.63	87.33
	F_{H_2O}										
OP_n		7.11	6.30	1.81	2.26	88.60	78.53	95.36	93.41	94.30	84.52
-10	$F_{C_2H_5OH}$	6.94	5.80	1.41	1.80	95.59	80.35	95.57	93.88	94.11	83.28
	F_{H_2O}	7.21	6.40	2.26	2.68	89.88	79.53	96.40	94.72	95.45	86.07
	$F_{C_2H_5OH^-}$	6.54	5.90	1.74	2.14	90.61	81.74	94.05	91.58	92.89	81.83
	F_{H_2O}										
-20	$F_{C_2H_5OH}$	5.76	5.26	1.07	1.39	90.34	82.55	95.44	93.89	93.91	82.10
	F_{H_2O}	7.30	6.50	2.88	3.23	91.00	82.27	97.33	95.94	96.52	87.77
	$F_{C_2H_5OH^-}$	5.94	5.50	1.64	1.97	92.52	85.67	92.65	89.66	91.44	79.30
	F_{H_2O}										
-30	$F_{C_2H_5OH}$	5.08	4.70	0.79	1.02	90.82	83.70	95.88	94.67	99.37	80.94
	F_{H_2O}	7.33	6.70	3.82	4.01	91.37	83.52	98.15	97.06	97.48	89.60
	$F_{C_2H_5OH^-}$	5.29	5.00	1.51	1.77	94.20	89.04	91.20	87.68	89.96	76.94
	F_{H_2O}										

Tabla 4.3- Resultados obtenidos ante incrementos en los flujos de entrada del reactor

Δ Incremento [%]		$F_{H_2,s} \cdot 10^{-3}$ [mol/s]	$F_{H_2,s}$ desde OPn	$F_{CO,s}$ 10^{-4} [mol/s]	$F_{CO,s}$ desde OPn	η^{H_2} [%]	η^{H_2} [%] desde OPn	$X_{C_2H_5OH}$ [%]	$X_{C_2H_5OH}$ [%] desde OPn	$X_{C_2H_4O}$ [%]	$X_{C_2H_4O}$ [%] desde OPn
$\Delta T_{H,E1}$ [K]	598	3.82	-1.97	0.52	-1.74	48.92	-31.85	51.36	-42.05	92.65	+8.33
	610	4.93	-0.86	1.07	-1.19	63.22	-6.51	68.74	-24.67	98.64	+14.12
	623	5.79	-0.51	1.73	-0.53	74.26	-10.82	83.58	-9.83	86.76	+2.24
	648	6.30	0	2.26	0	80.77	0	93.41	0	84.52	0
	673	6.49	-0.19	2.55	+0.29	83.32	+2.55	98.11	+2.7	82.97	-1.55
$\Delta T_{H,E2}$ [K]	598	3.35	-2.95	2.28	+0.02	42.99	-37.78	95.36	0	34.07	-50.47
	610	3.85	-2.45	3.40	-1.14	49.32	-31.45	95.36	0	42.19	-42.35
	623	4.41	-1.89	5.78	+3.52	56.53	-24.24	95.36	0	51.53	-33.01
	648	5.46	-0.84	1.28	-0.98	69.95	-10.82	95.36	0	69.42	-15.12
	673	6.30	0	2.26	0	80.77	0	95.36	0	84.54	0
$\Delta T_{H,E3}$ [K]	633	6.30	0	2.26	0	80.77	0	93.41	0	84.52	0
	654	6.27	-0.03	2.16	-0.1	80.32	-0.45	93.41	0	84.52	0
	677	6.22	-0.08	3.03	+0.77	79.79	-0.98	93.41	0	84.52	0
$\Delta T_{G,e}$ [%]	+30	6.85	0.8	2.35	+0.14	85.37	+10	96.73	+5.11	89.54	+7.22
	+20	6.70	0.65	2.33	+0.12	83.46	+8.09	95.88	+4.26	88.08	+5.76
	+10	6.51	0.46	2.30	+0.09	81.20	+5.83	94.80	+3.18	86.41	+4.09
	OP _n	6.05	0	2.21	0	75.37	0	91.62	0	82.32	0
	-10	5.74	-0.31	2.14	-0.07	71.60	-3.77	89.30	-2.32	79.79	-2.53
	-20	5.38	-0.67	2.04	-0.17	67.08	-8.29	86.28	-5.34	76.83	-5.49
	-30	5.38	-0.67	2.04	-0.17	67.08	-8.29	86.28	-5.34	76.83	-5.49

Tabla 4.4- Resultados obtenidos ante incrementos en las temperaturas de entrada del reactor

Δ Incremento [%]		$F_{H_2,s}$ 10^{-3} [mol/s]			$F_{CO,s}$ 10^{-4} [mol/s]			η^{H_2} [%]		
		U_1	U_2	$\Delta_{(U1-U2)}$	U_1	U_2	$\Delta_{(U1-U2)}$	U_1	U_2	$\Delta_{(U1-U2)}$
+30	$F_{C_2H_5OH}$	7.69	6.44	1.25	3.84	4.55	-0.71	73.73	61.75	11.98
	F_{H_2O}	5.84	5.02	0.82	1.45	2.26	-0.81	72.8	62.58	10.22
	$F_{C_2H_5OH}+F_{H_2O}$	7.14	5.95	1.19	2.48	3.36	-0.88	68.47	57.06	11.41
+20	$F_{C_2H_5OH}$	7.25	6.12	1.13	3.28	4.09	-0.81	75.29	63.56	11.73
	F_{H_2O}	5.99	5.15	0.84	1.67	2.51	-0.84	74.67	64.20	10.47
	$F_{C_2H_5OH}-F_{H_2O}$	6.89	5.81	1.08	2.43	3.31	-0.88	71.59	60.37	11.22
+10	$F_{C_2H_5OH}$	6.79	5.79	1.00	2.76	3.61	-0.85	76.93	65.60	11.33
	F_{H_2O}	6.15	5.29	0.86	1.94	2.80	-0.86	76.66	65.94	10.72
	$F_{C_2H_5OH}+F_{H_2O}$	6.62	5.63	0.99	2.36	3.24	-0.88	75.01	63.79	11.22
OP _n		6.30	5.43	0.87	2.26	3.13	-0.88	78.53	67.68	10.84
-10	$F_{C_2H_5OH}$	5.79	5.05	0.74	1.80	2.64	-0.84	80.19	69.94	10.25
	F_{H_2O}	6.45	5.58	0.87	2.68	3.52	-0.84	80.40	69.56	10.84
	$F_{C_2H_5OH}+F_{H_2O}$	5.93	5.18	0.75	2.13	2.98	-0.85	81.48	71.17	10.31
-20	$F_{C_2H_5OH}$	5.26	4.64	0.62	1.39	2.15	-0.76	82.01	72.41	9.60
	F_{H_2O}	6.59	5.73	0.86	3.23	4.00	-0.77	82.15	71.43	10.72
	$F_{C_2H_5OH}+F_{H_2O}$	5.50	4.89	0.61	1.97	2.77	-0.8	91.03	80.93	10.10
-30	$F_{C_2H_5OH}$	4.70	4.21	0.49	1.02	1.678	-0.66	83.70	74.97	8.73
	F_{H_2O}	6.71	5.87	0.84	4.01	4.63	-0.62	83.64	73.17	10.47
	$F_{C_2H_5OH}+F_{H_2O}$	4.99	4.53	0.46	1.77	2.50	-0.73	88.86	80.67	8.19

Tabla 4.5- Resultados obtenidos en las simulaciones ante diferentes parámetros de transferencia de calor

Otro parámetro importante a evaluar es el parámetro de transferencia de calor (U), que es un valor estimado. Se estudiara si al variar este parámetro en un valor alrededor del nominal todavía el reactor puede funcionar de manera correcta. La tabla 4.5 muestra los resultados de estas simulaciones con valores de $U_1=4000$ y $U_2=2000$ ($J s^{-1} m^{-2} K^{-1}$).

4.2.1 Variable incremental, $\Delta F_{C_2H_5OH}$.

En la figura 4.1 podemos ver que para $\pm \Delta F_{C_2H_5OH,e}$ ($\pm 10,20$ and 30%) el F_{H_2} aumenta a medida que el flujo de etanol en la entrada se incrementa, mientras que el η^{H_2} disminuye. Esto se explica teniendo en cuenta que cuanto más etanol se introduce al reactor más hidrógeno se genera, pero en cambio el etanol no se consume de manera proporcional y por esto el rendimiento empeora. Si comparamos ambos modelos, podemos observar que el modelo M1 tiene valores de F_{H_2} y η^{H_2} más elevados con respecto al M2. Este resultado está de acuerdo con la termodinámica del proceso. Al ser las reacciones de deshidrogenación y reformado endotérmicas, el calor absoluto en el modelo M2 empeora la cinética de la reacción y tanto a la producción de H_2 como el rendimiento son peores en comparación con el modelo más simple M1.

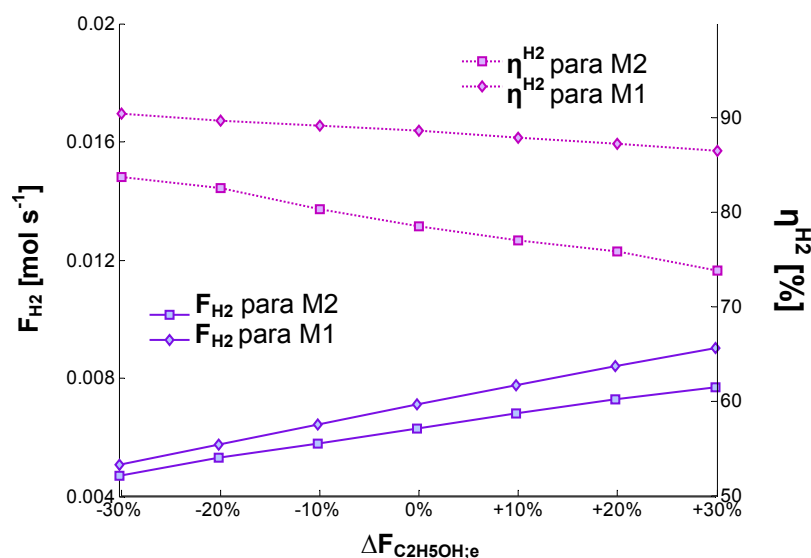


Figura 4.1- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Por otro lado podemos observar que al aumentar $\pm \Delta F_{C_2H_5OH}$ ($\pm 10,20$ and 30%) el F_{CO} aumenta, manteniéndose la diferencia en ambos modelos similar. Este hecho responde a que a medida que el flujo de etanol aumenta hay una presión parcial de agua, con lo que el equilibrio de la reacción WGS (etapa 3) se desplaza hacia la formación de CO.

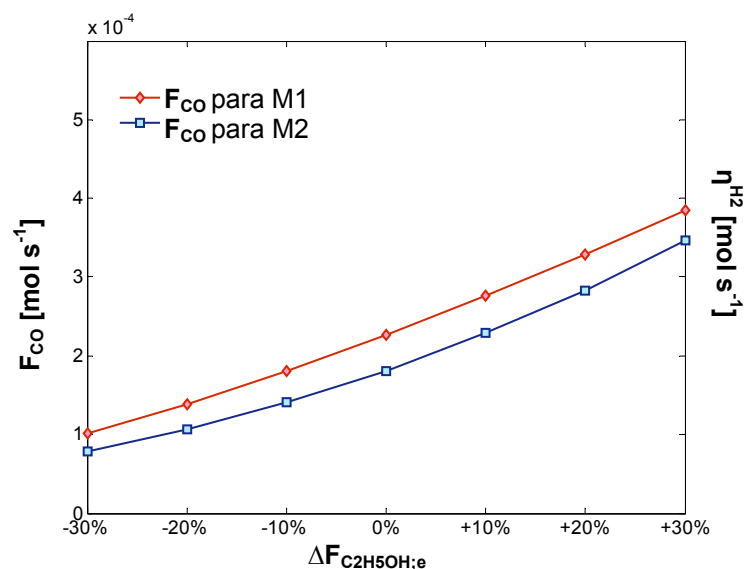


Figura 4.2- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH;e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

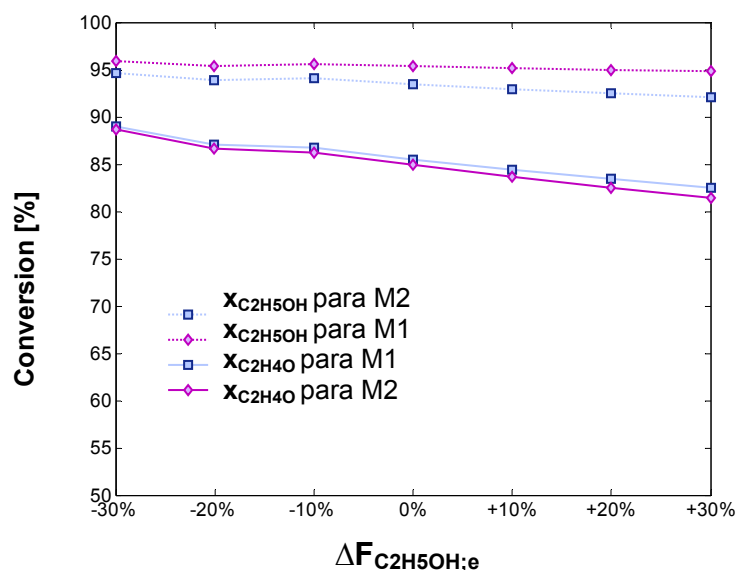


Figura 4.3- Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) líneas de punto y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) líneas sólidas en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH;e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Con respecto a los valores de conversión de etanol y acetaldehído (figura 4.3) podemos ver que la $x_{C_2H_5OH}$ es mayor que la del $x_{C_2H_4O}$ puesto que la energía de activación de la reacción de reformado (E_{a2}) es mayor que la energía de activación de la reacción de deshidrogenación (E_{a1}), para más detalles ver capítulo 3.4. Además la conversión de ambos empeora al aumentar el flujo de etanol en la entrada del reactor y al considerar la termodinámica (modelo M2), tal y como ya se ha discutido.

4.2.2 Variable incremental, ΔF_{H_2O} .

Cuando realizamos incrementos en el caudal de agua, $F_{H_2O;e}$, podemos ver a medida que $F_{H_2O;e}$ aumenta el F_{H_2} y el η^{H_2} disminuyen (figura 4.4), puesto que el agua actúa como diluyente. Asimismo los resultados

alcanzados con el modelo M2 son peores porque, como ya se ha comentado, al tratarse de un sistema globalmente endotérmico, al considerar el balance térmico la cinética empeora.

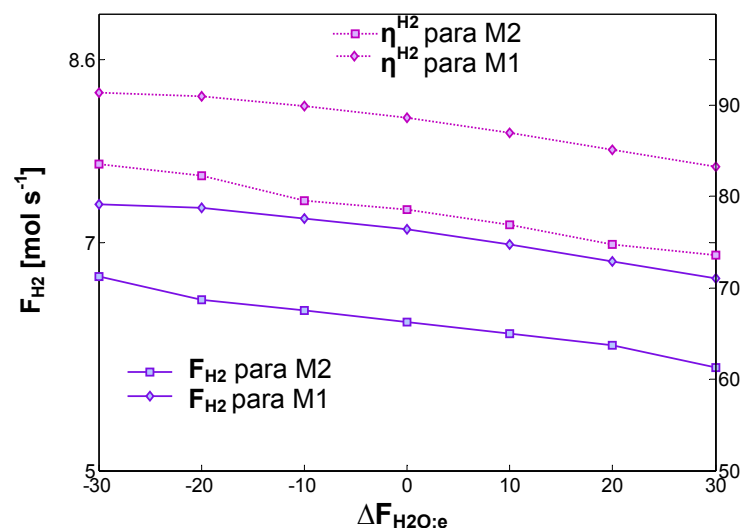


Figura 4.4- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H₂ (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla.

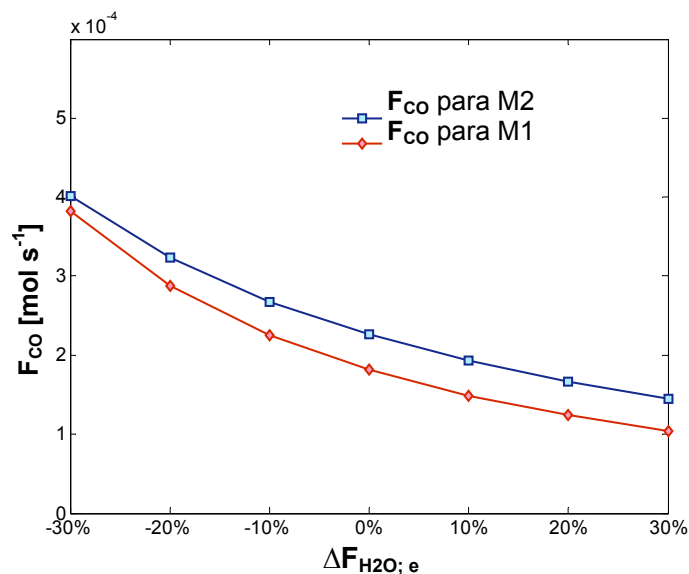


Figura 4.5- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O,e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

En cambio, al aumentar el flujo de agua en la entrada del reactor la cantidad de CO que se obtiene a la salida es menor (figura 4.5). Esto se debe a que la etapa 3 del proceso, el reactor WGS, favorece la transformación del CO a CO₂ cuanto mayor es la presión parcial de agua.

Por su parte, las conversiones de etanol y acetaldehído (figura 4.6) empeoran a medida que aumenta la cantidad de agua a la entrada del reactor, ya que el caudal total aumenta y el tiempo de contacto disminuye, lo que conlleva una disminución lógica de los valores en la conversión de acetaldehído con el modelo M2, debido a que, como ya se ha comentado, la reacción de reformado es mucho más endotérmica que el resto.

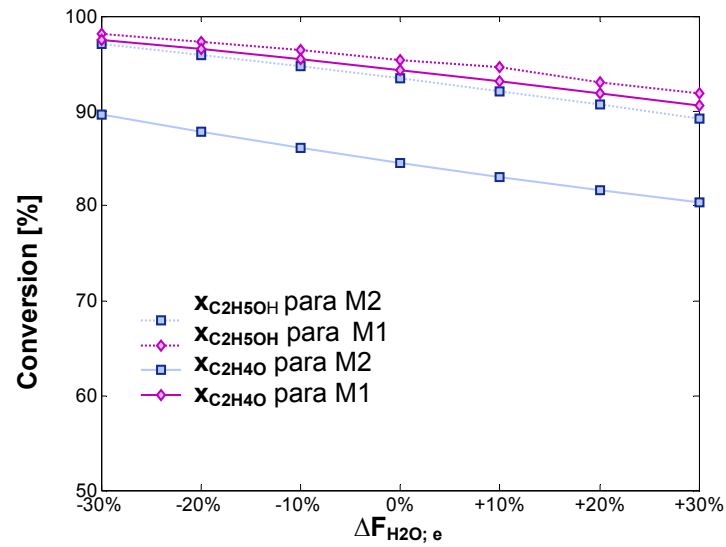


Figura 4.6– Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) en líneas de puntos y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) líneas sólidas en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O; e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

4.2.3 Variable incremental, $\Delta F_{C_2H_5OH; e}$ y $\Delta F_{H_2O; e}$.

El aumento simultáneo de los caudales de etanol y agua (figura 4.7) tiene el mismo efecto que el de aumentar por separado cada reactivo (figuras 4.1 y 4.4) y, en consecuencia, el valor absoluto de los cambios es más acentuado.

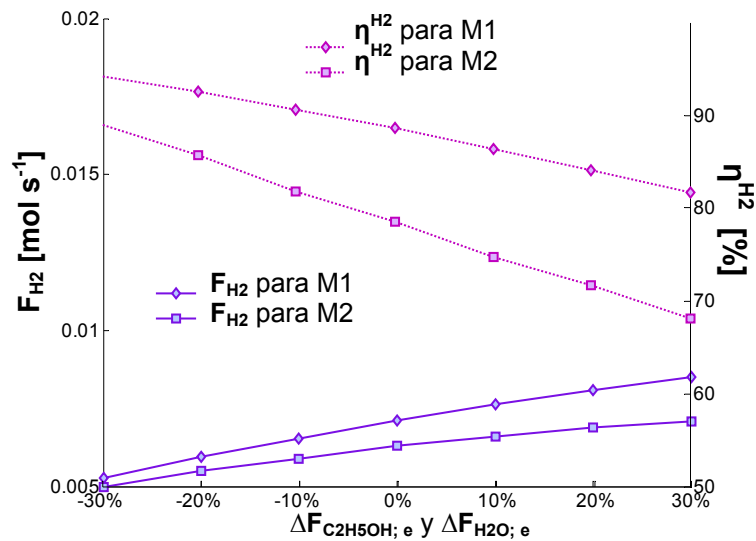


Figura 4.7– Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH; e}$ y $\Delta F_{H_2O; e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

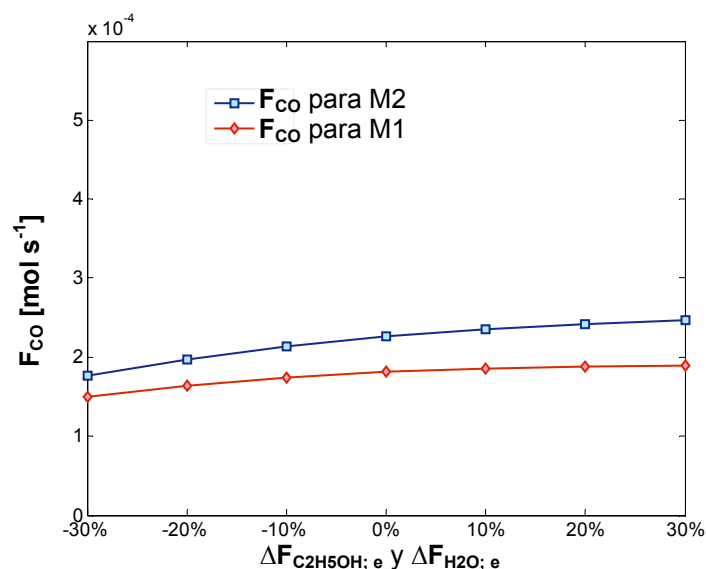


Figura 4.8– Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH; e}$ y $\Delta F_{H_2O; e}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

En cambio, el efecto del aumento simultáneo de agua y etanol en el caudal de CO a la salida del reactor (figura 4.8) resulta en un flujo aproximadamente constante de CO, puesto que los efectos opuestos expuestos en las figuras 4.2 y 4.5 se compensan. Este es un resultado interesante puesto que en la práctica nos está diciendo que es mejor inyectar la mezcla de agua y etanol simultáneamente, es decir, con una única bomba, lo que simplifica el diseño y control del sistema.

Por último, las tendencias en la conversión de etanol y acetaldehído (figuras 4.9) son las mismas, aunque más acusadas, que las discutidas en las figuras 4.3 y 4.6.

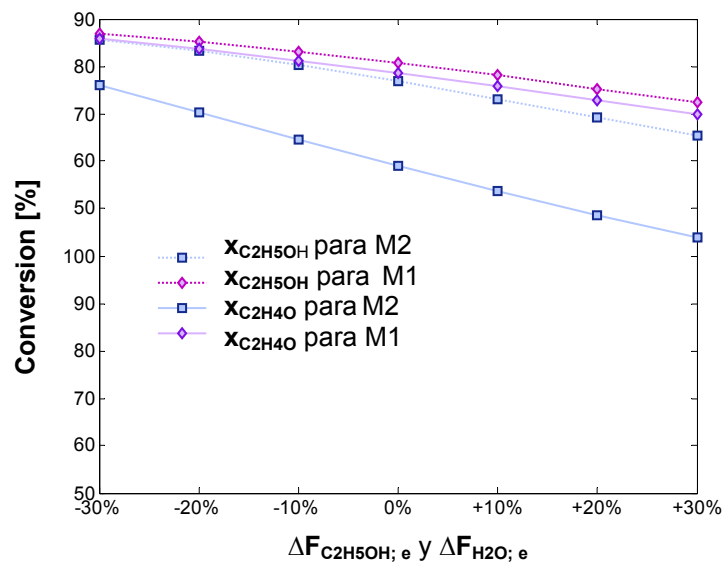


Figura 4.9– Conversión de etanol ($x_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($x_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH; e}$ y $\Delta F_{H_2O; e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

4.2.4 Variable incremental, $\Delta T_{g,e}$.

En este apartado y los que siguen sólo se ha utilizado el modelo basado en el balance de masa y energía (modelo M2). No hemos representado el modelo basado en el balance de masa porque no tiene relevancia en este caso ya que estamos evaluando la influencia de la temperatura.

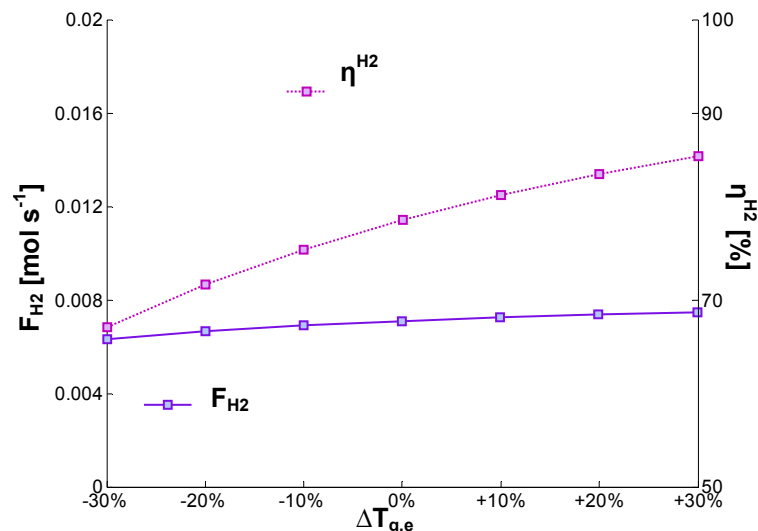


Figura 4.10– Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H₂ (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{g,e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

En la figura 4.10 podemos observar que al incrementar la temperatura del g en la entrada (mezcla C₂H₅OH/H₂O) tanto el F_{H_2} como el η^{H_2} aumentan. Esto se justifica con el carácter endotérmico del sistema. Destaca el aumento del rendimiento a H₂ con la temperatura del gas de entrada, aunque el caudal de H₂ se mantenga prácticamente invariable. Lo mismo ocurre con el caudal de CO (figura 4.11), puesto que la temperatura de los gases a la entrada afecta levemente la reacción WGS de la etapa 3.

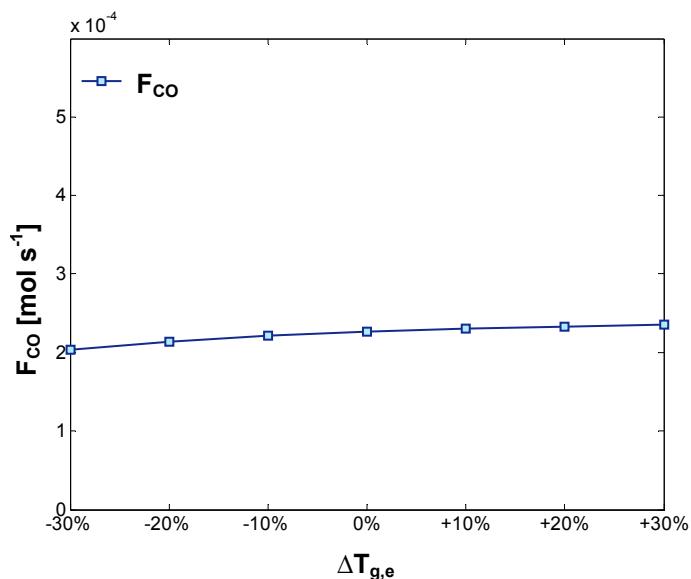


Figura 4.11– Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{g,e}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

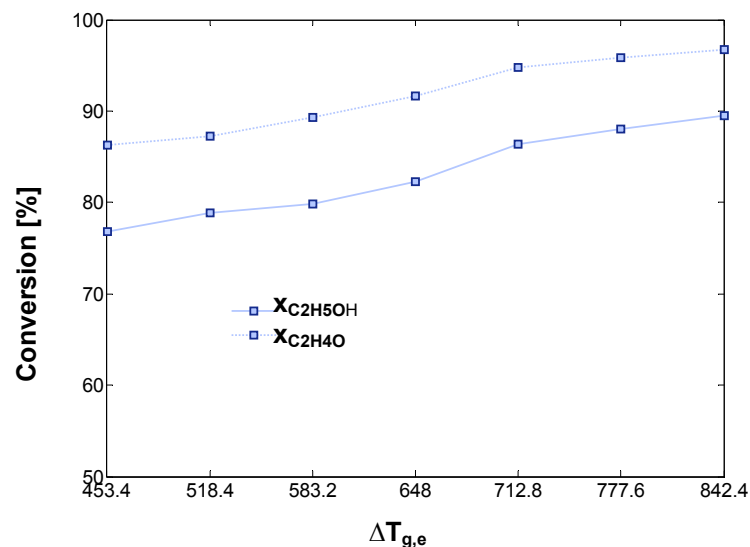


Figura 4.12 – Conversión de etanol ($X_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($X_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta T_{g,e}$. Las condiciones de operación son las indicadas en la tabla 4.1.

Al incrementar la temperatura del gas en la entrada para valores mayores a la temperatura elegida para OP_n aumentamos las $X_{C_2H_5OH}$ and $X_{C_2H_4O}$ siendo este aumento bastante proporcional. Es decir, no se notan cambios en los resultados para temperaturas menores o mayores a la nominal. De acuerdo con lo expuesto, un aumento en la temperatura de los gases de entrada se traduce en una mayor conversión de etanol y acetaldehído (figura 4.12).

4.2.5 Variable incremental, $\Delta T_{H,E1}$.

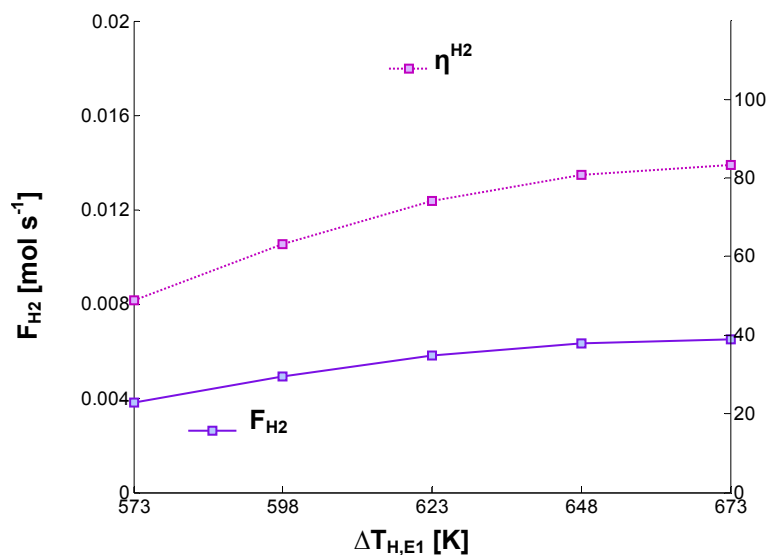


Figura 4.13- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$ bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Como es de esperar, un aumento en la temperatura de la zona 1 del reactor tiene un efecto similar al de un aumento de temperatura de los gases a la entrada. Así, los flujos de H_2 , CO y el rendimiento a H_2 se incrementa al aumentar $\Delta T_{H,E1}$.

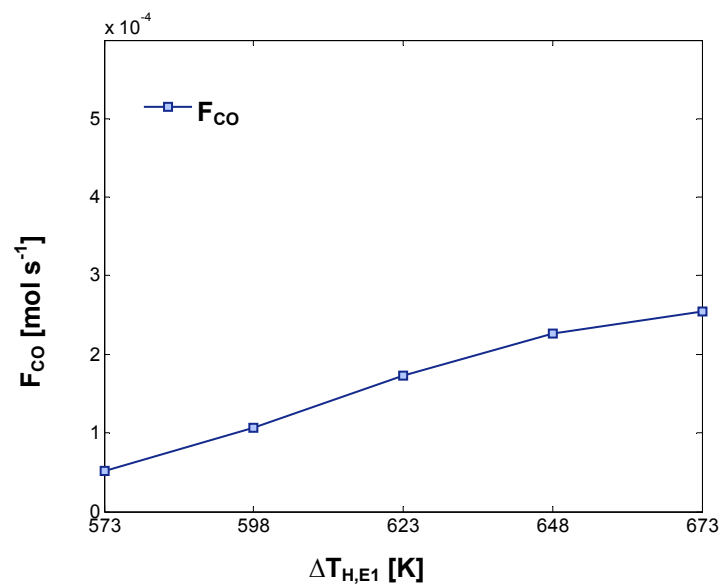


Figura 4.14 – Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$ para el modelo M1 bajo las condiciones de operación descritas en la tablas 4.1.

En cambio una variación en la temperatura de la zona 1 del reactor tiene una influencia muy importante en la conversión de etanol y acetaldehído (figura 4.15). Así, la conversión de etanol aumenta bruscamente con la temperatura, ya que su deshidrogenación a acetaldehído es una reacción endotérmica y, en cambio, la conversión de acetaldehído disminuye suavemente debido a que cada vez hay más cantidad de esta especie en el reactor (la conversión es función de la concentración).

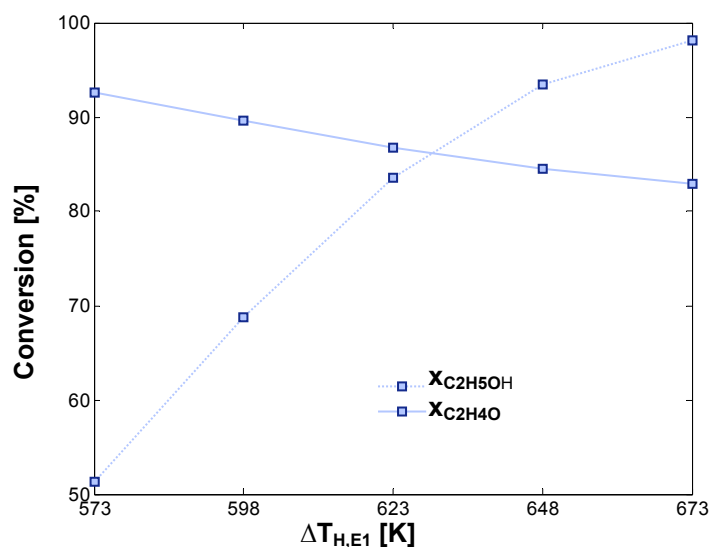


Figura 4.15- Conversión de etanol ($X_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($X_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$. Las condiciones de operación son las indicadas en la tabla 4.1.

4.2.6 Variable incremental, $\Delta T_{H,E2}$.

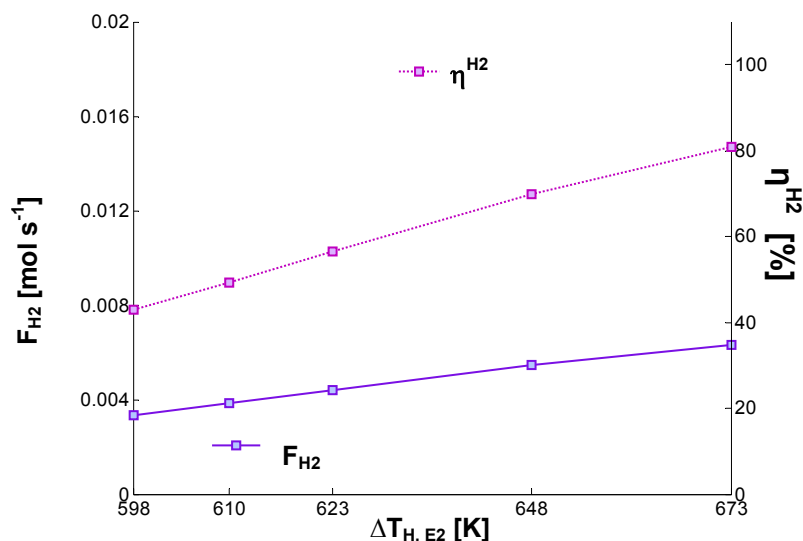


Figura 4.16- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

En la etapa 1 del reactor se forma 1 mol de H_2 por mol de etanol reaccionado mientras que en la etapa 2, donde tiene lugar el reformado de acetaldehído, la cantidad de hidrógeno producido puede llegar a ser 5 veces la del acetaldehído reaccionado. Por este motivo, un aumento en la temperatura de la zona 2 tiene como consecuencia un aumento acusado de los flujos de H_2 y CO así como del rendimiento a H_2 (figura 4.16 y 4.17). El aumento del CO es en este caso más importante porque la reacción WGS es levemente exotérmica.

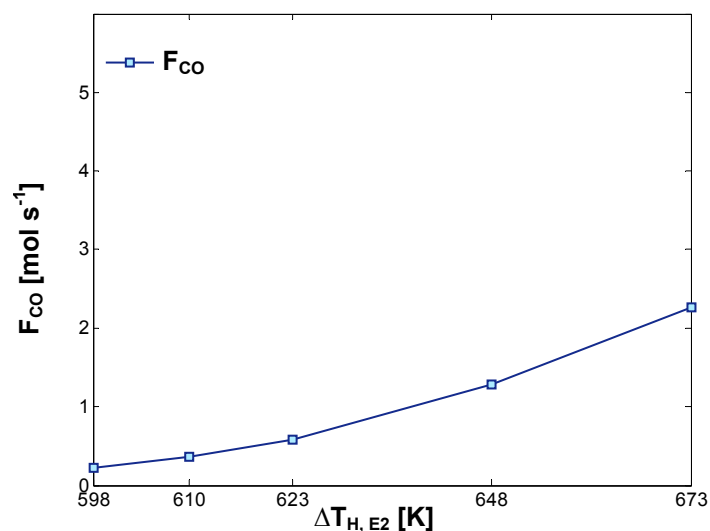


Figura 4.17- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

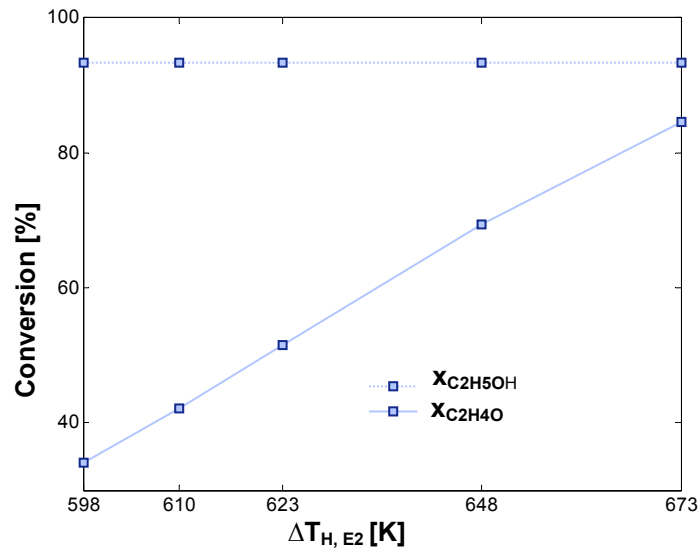


Figura 4.18- Conversión de etanol (X_{C2H5OH}) y acetaldehído (X_{C2H4O}) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

Por otro lado, mientras que la conversión de etanol permanece inalterada al variar la temperatura de la zona 2 (el etanol se convierte únicamente en la zona 1 según el modelo desarrollado), la conversión de acetaldehído aumenta considerablemente al aumento de la temperatura (figura 4.18), de acuerdo con el carácter marcadamente endotérmico de la reacción.

4.2.7 Variable incremental, $\Delta T_{H,E3}$.

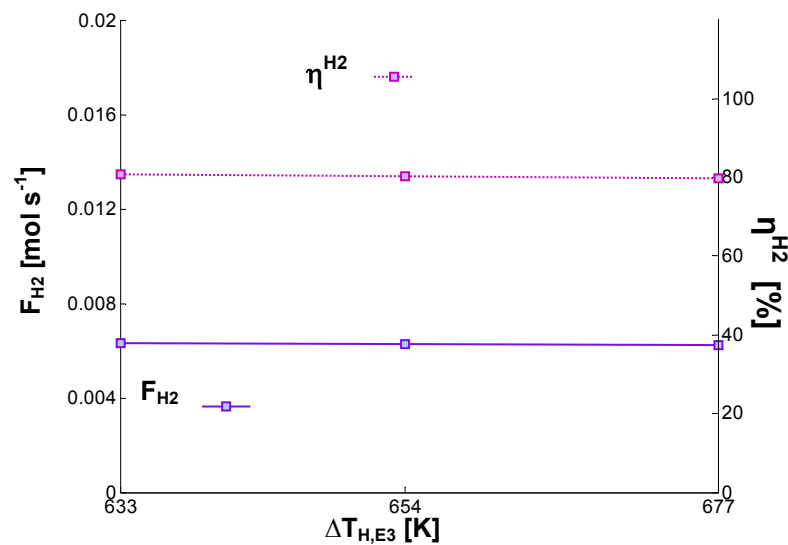


Figura 4.19- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H₂ (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para los modelos M1 y M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tablas 4.1 y 4.2.

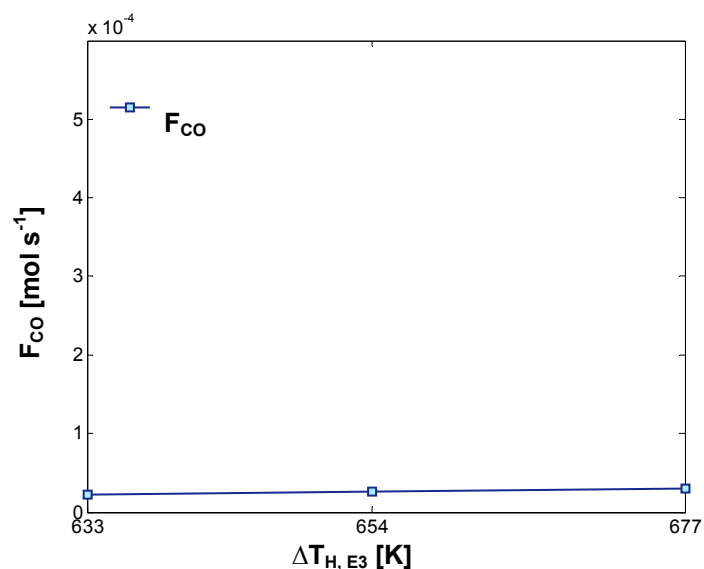


Figura 4.20- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

En el margen de temperatura estudiado, los flujos de H_2 y CO apenas varían al variar la temperatura de la zona 3 (figura 4.19 y 4.20). Esto es esperable ya que la reacción WGS tiene un cambio de entalpia asociado bajo. En esta zona la variación en F_{H_2} y F_{CO} se ven más afectadas por cambios en la presión parcial del agua, tal y como ya hemos visto, al participar ésta directamente en el equilibrio WGS. De la misma manera, las conversiones de etanol y acetaldehído no se ven afectadas por cambios en la temperatura de la zona 3 (figura 4.21).

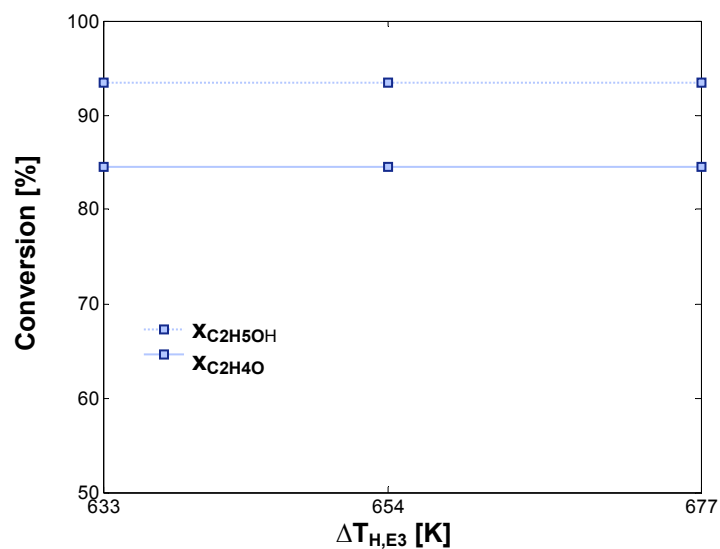


Figura 4.21- Conversión de etanol ($X_{C_2H_5OH}$) y acetaldehído ($X_{C_2H_4O}$) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para el modelo M2 bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 4.1.

4.3 Análisis del modelo con balance de masa y energía ante cambios en los parámetros de transferencia de calor.

En la operación típica de un reactor, algunos parámetros como la transferencia de calor, la conductividad térmica y transferencia de calor entre el lecho y la pared del reactor son desconocidos en el modelado y deben ser estimados. Estos parámetros son muy importantes en el diseño y análisis de procesos. Sabemos que el coeficiente de transferencia de calor es un parámetro difícil de estimar, por este motivo hemos adoptado un valor estándar $U_1 = 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$. En este apartado vamos a comparar los resultados del modelo basado en el balance de masa y energía utilizando un coeficiente de transferencia de calor menor $U_2 = 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$. En las Figuras. 22-34 podemos observar los resultados obtenidos y sus correspondientes conclusiones. Según lo esperado, una peor transferencia de calor en procesos endotérmicos resulta en un peor comportamiento del sistema, lo que se traduce en menos hidrógeno (figura 4.22), más CO (figura 4.23) y peores valores de conversión de etanol y acetaldehído (figura 4.24).

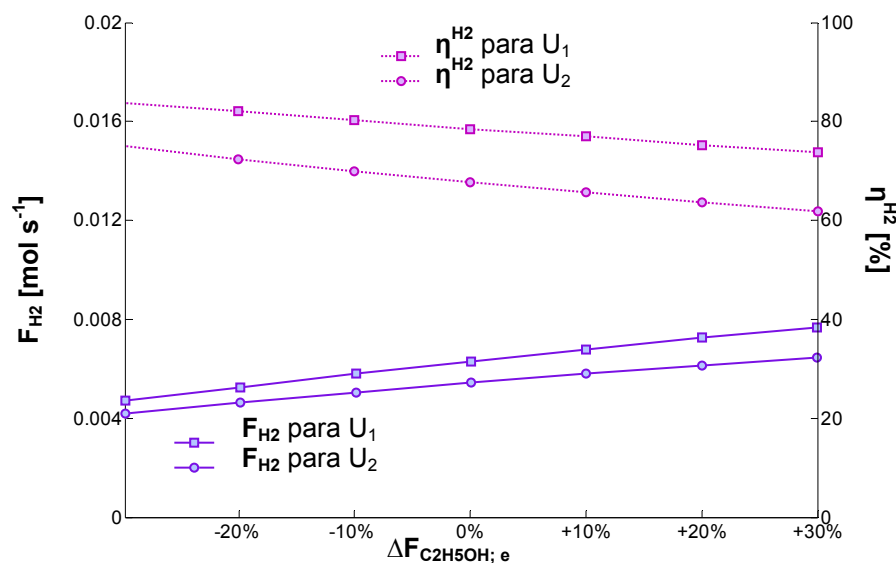


Figura 4.22- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH, e}$ para los parámetros: $U_1 = 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2 = 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

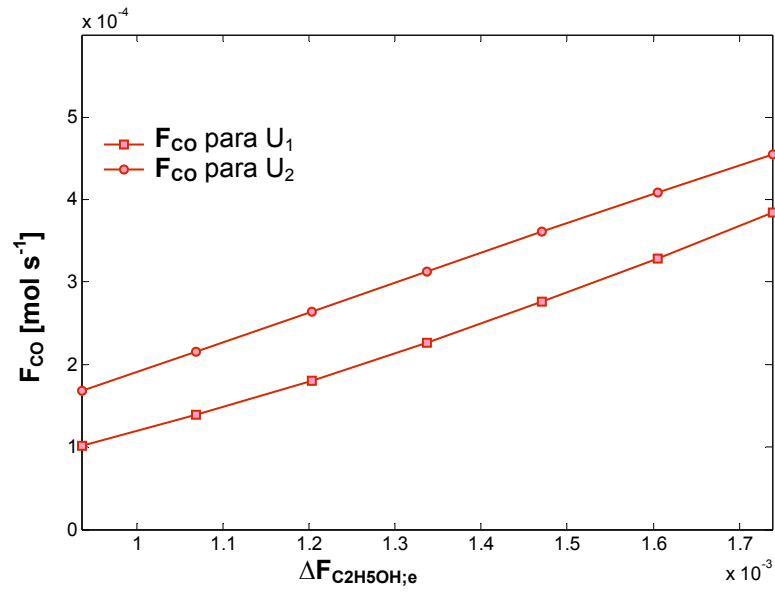


Figura 4.23- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

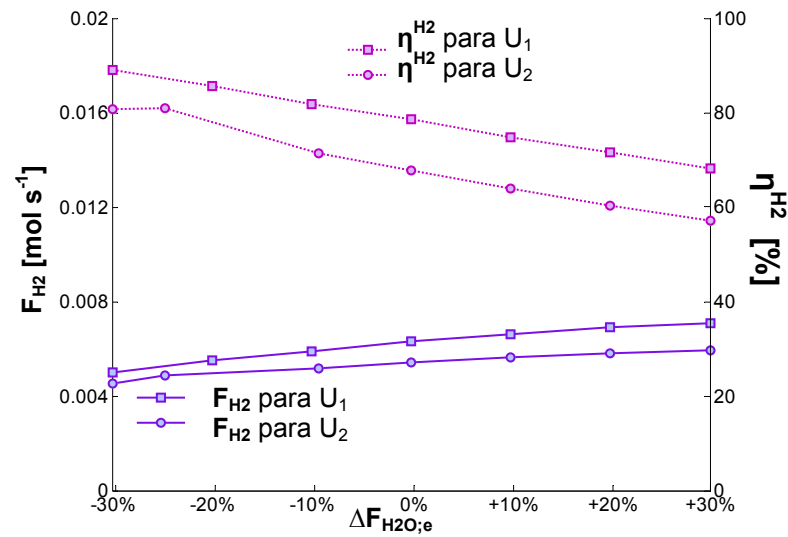


Figura 4.24- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O,e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

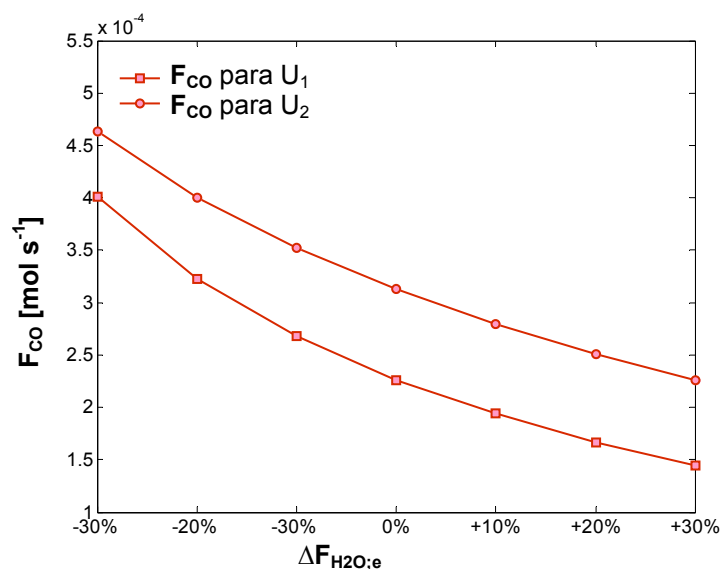


Figura 4.25- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{H_2O,e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

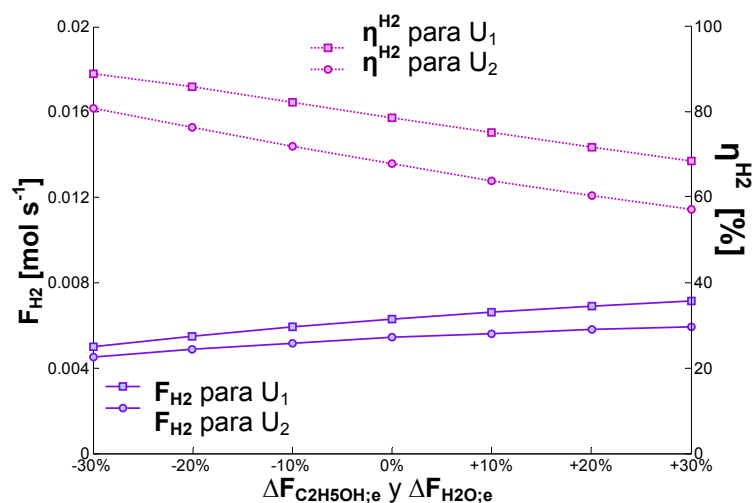


Figura 4.26- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H₂ (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ y $\Delta F_{H_2O,e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

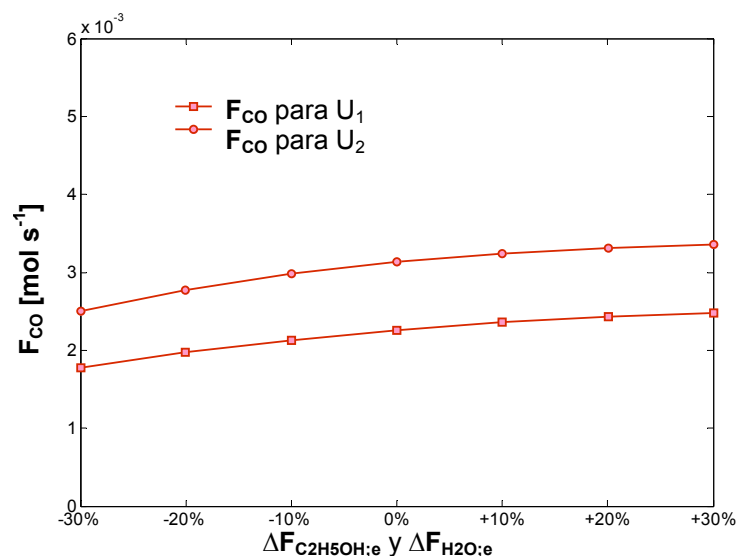


Figura 4.27- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta F_{C_2H_5OH,e}$ y $\Delta F_{H_2O,e}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Así pues, aunque las tendencias se mantienen al variar el valor del coeficiente de transferencia de calor, los valores absolutos de las distintas variables muestran una fuerte dependencia con el valor de U . Por este motivo, en un dispositivo experimental resulta imprescindible su cálculo en el laboratorio.

Con respecto a la influencia del valor de U en el sistema al variar la temperatura (figura 4.28) se observa que éste ejerce un efecto similar (menor H_2 y más CO al disminuir el coeficiente de transferencia de calor), siendo este efecto más acusado en las zonas donde se produce más H_2 (zonas 1 y 2) a valores de temperaturas altas, puesto que las cinéticas de las reacciones siguen la ley de Arrhenius (parámetro exponencial de la temperatura).

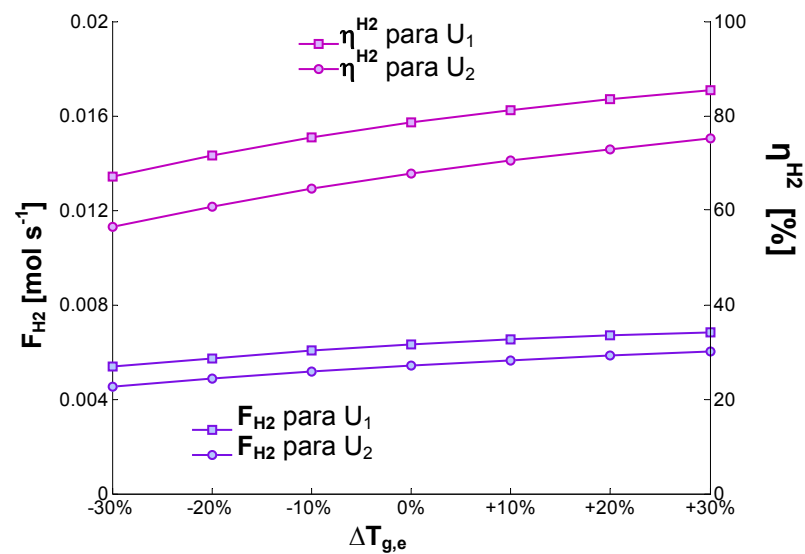


Figura 4.28- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{g,e}$ para los parámetros: $U_1=4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2=2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

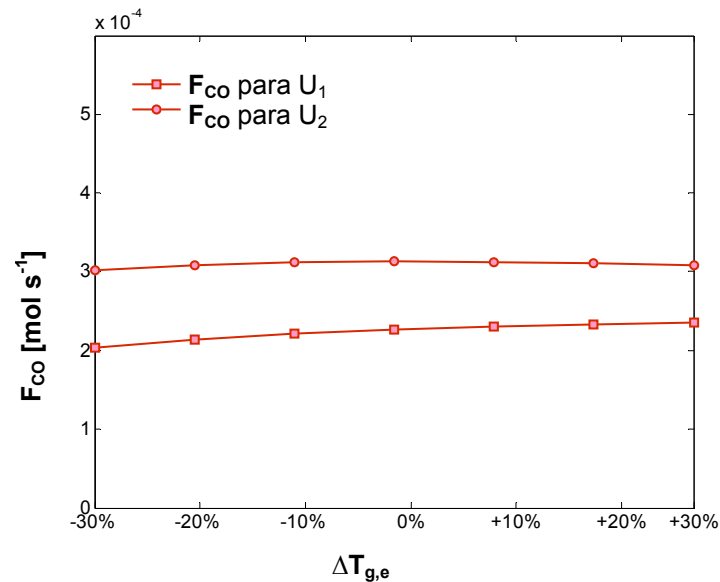


Figura 4.29- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{g,e}$ para los parámetros: $U_1=4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2=2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

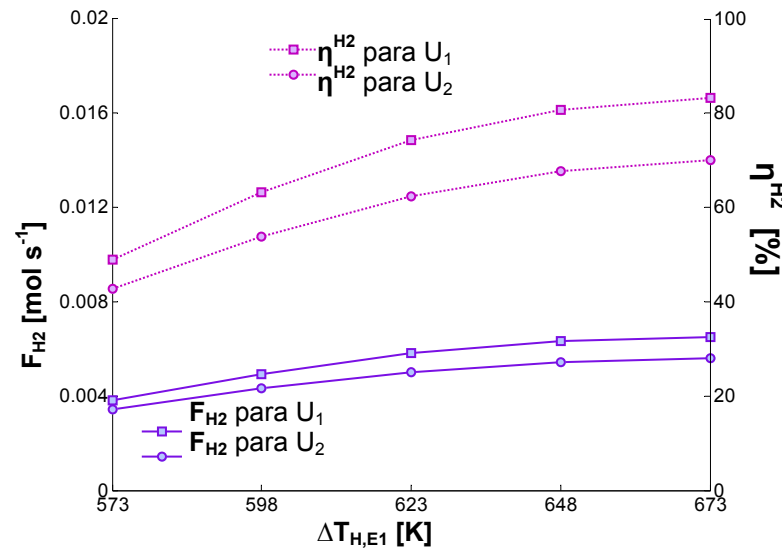


Figura 4.30- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H₂ (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$ para los parámetros: $U_1=4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2=2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

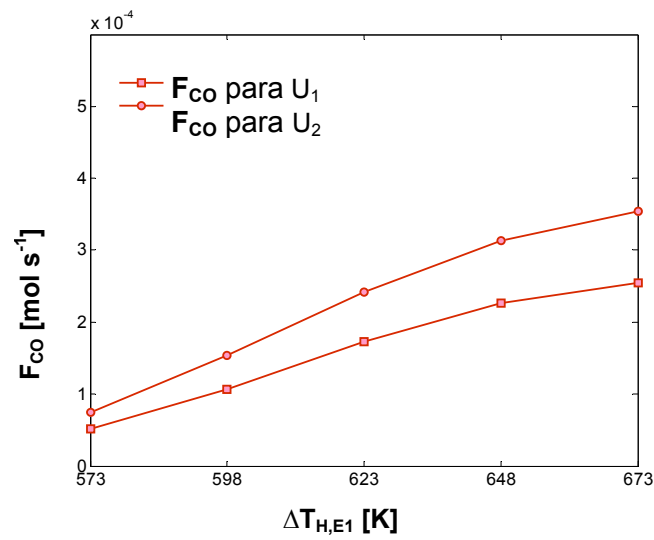


Figura 4.31- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E1}$ para los parámetros: $U_1=4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2=2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

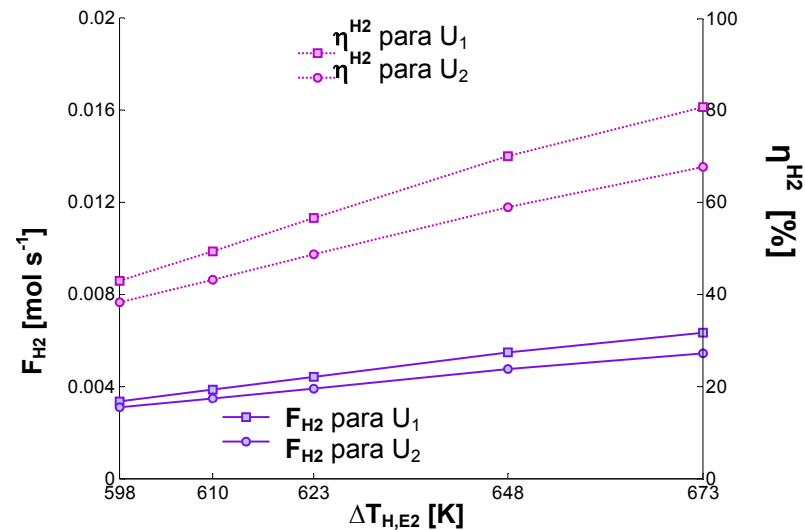


Figura 4.32- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H₂ (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para los parámetros: $U_1=4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2=2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

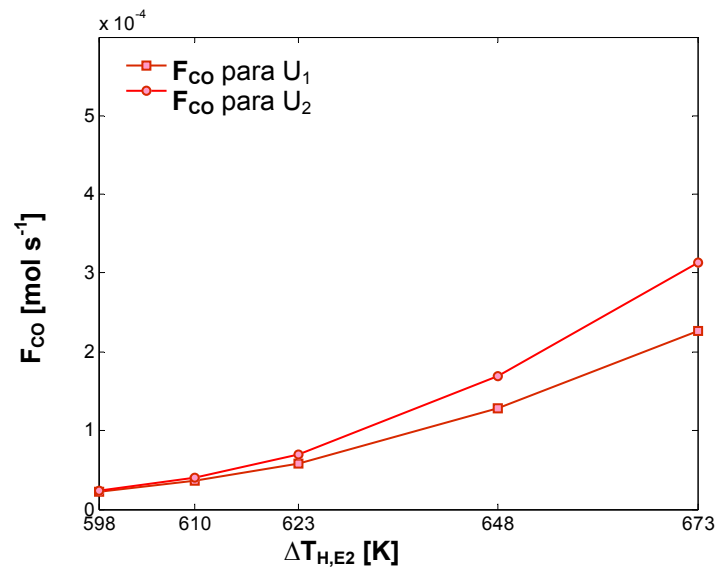


Figura 4.33- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E2}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

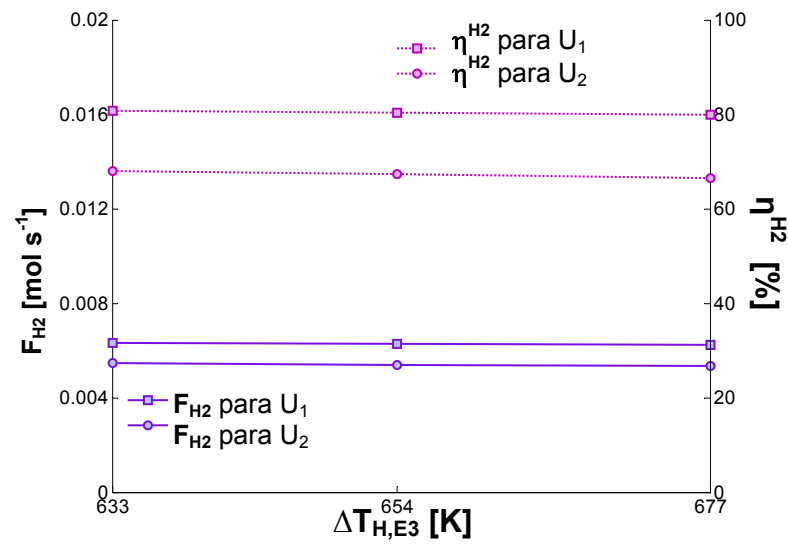


Figura 4.34- Flujo molar (línea sólida) y rendimiento de H_2 (línea de punto) en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

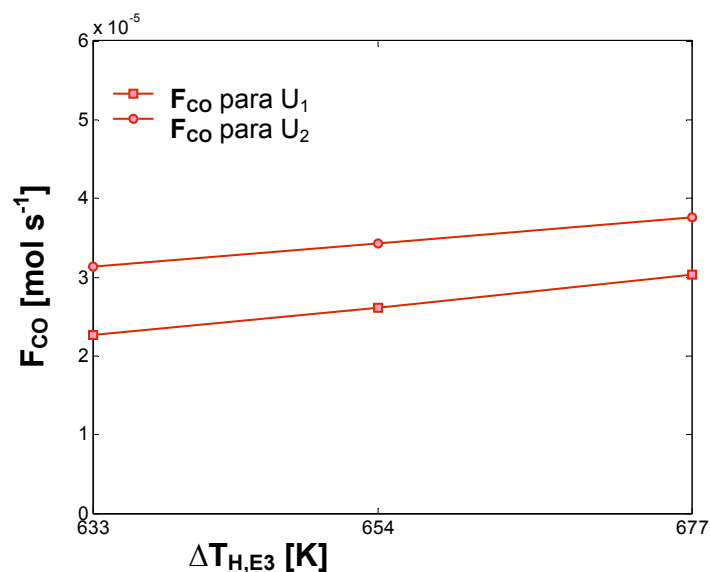


Figura 4.35- Flujo molar de CO en función de la entrada incremental $\Delta T_{H,E3}$ para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

4.4 Estudio de las temperaturas en las etapas del reformador.

En la figura 4.36 se muestra el perfil de la temperatura a lo largo del reactor en donde ocurre la deshidrogenación del etanol. Se aprecia claramente el comportamiento endotérmico de la reacción porque en los primeros centímetros la temperatura disminuye (absorción de calor) para luego establecerse en un valor cercano al nominal. Así mismo, el perfil es más acusado para valores de transferencia de calor peores (U_2).

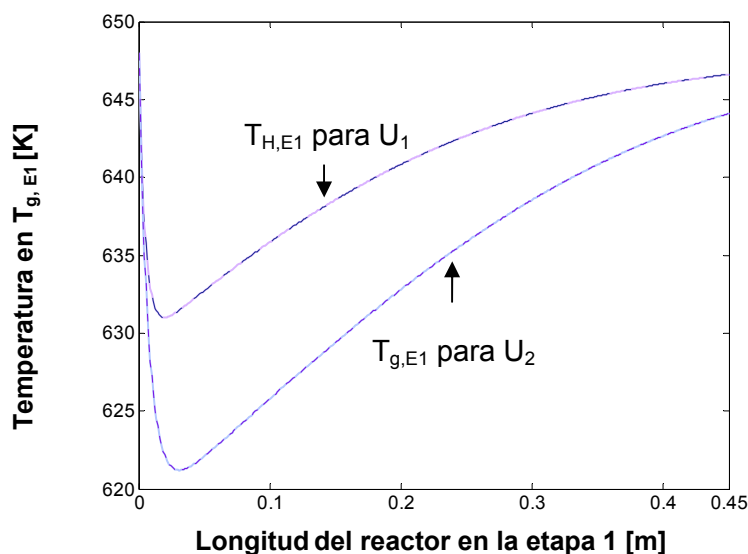


Figura 4.36- Temperatura en la camisa térmica para la etapa 1 en función de la longitud del reformador para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bajo las condiciones de operaron descritas en la tabla 4.1.

La figura 4.37 representa el perfil de la temperatura a lo largo de la etapa 2 del reactor en la que ocurre el reformado con vapor de acetaldehído. También aquí se puede ver el comportamiento endotérmico de la reacción ya en los primeros centímetros la temperatura disminuye. En esta etapa el valor final no se establece en un valor

cercano al impuesto por la camisa térmica debido a que la energía que se necesita en esta etapa es mayor que la anterior, aunque una vez más, el valor absoluto viene determinado en buena medida por el valor del parámetro U.

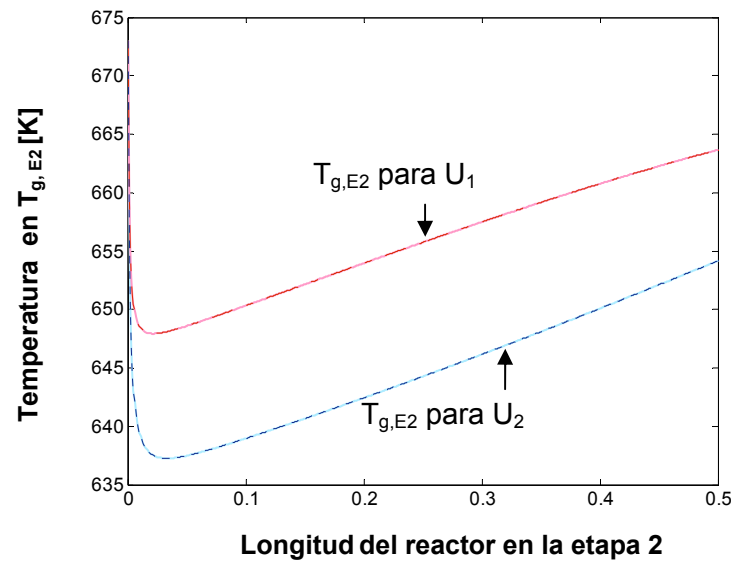


Figura 4.37- Temperatura en la camisa térmica para la etapa 2 en función de la longitud del reformador para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bajo las condiciones de operaron descritas en la tabla 4.1.

La temperatura a lo largo del reactor en la etapa 3 se ha representado en la figura 4.37 (reacción WGS). En esta etapa podemos apreciar el carácter ligeramente exotérmico de la reacción ya que en los primeros centímetros la temperatura aumenta levemente. El valor final se establece en un valor cercano al impuesto por la camisa térmica debido a que la energía que se necesita en esta etapa es mucho menor que las anteriores.

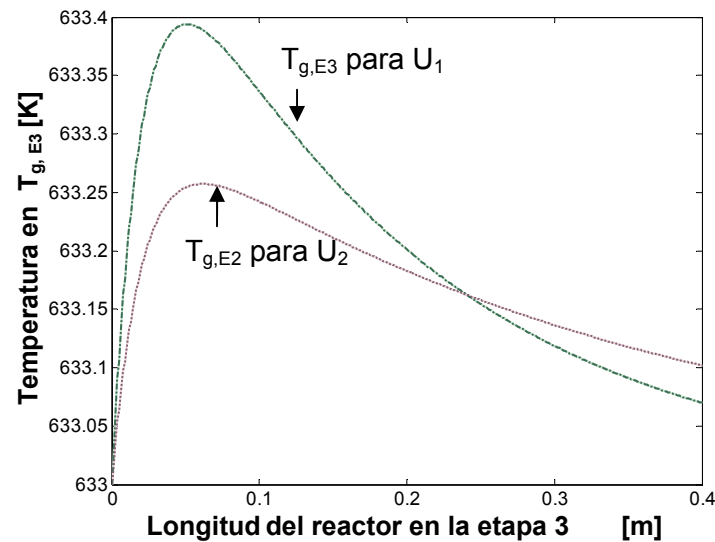


Figura 4.38- Temperatura en la camisa térmica para la etapa 3 en función de la longitud del reformador para los parámetros: $U_1= 4000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $U_2= 2000 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bajo las condiciones de operaron descritas en la tabla 4.1.

Capítulo 5

Capítulo 5: Estudio de controlabilidad del reformador de etanol con vapor para la producción de hidrógeno

5.1 Introducción

En este capítulo hemos utilizado los modelos descritos en el capítulo 3 basados en el balance de masa y balance de energía. Utilizando dichos modelos hemos realizado un estudio de sensibilidad y controlabilidad enfatizando la influencia de la temperatura, en el modelo basado en el balance de masa y energía, sobre las variables de salida de interés. Los resultados del estudio de controlabilidad se utilizan para la selección de las estructuras de control más convenientes con el objetivo de obtener controladores que puedan garantizar los requerimientos impuestos por la pila de combustible.

5.2 Linealización del sistema

El estudio de controlabilidad presentado en este capítulo se basa en herramientas matemáticas para sistemas lineales. La linealización del modelo ha sido, por lo tanto, el primer paso en este estudio.

Del modelo lineal obtenido se han analizado diferentes índices matemáticos que explicaremos con más detalle a continuación. La finalidad es obtener información de la estabilidad, controlabilidad y robustez del proceso bajo estudio. Este análisis no tiene en cuenta el control porque en este momento abordamos la tarea de estudiar el sistema en lazo abierto para poder elegir la estructura de control más conveniente. El objetivo final es evaluar si es posible aplicar un control descentralizado con controladores adecuados para nuestro sistema.

La linealización del sistema se ha realizado en los dos modelos bajo estudio (modelo basado en el balance de masa y modelo basado en el balance de masa y energía). Con el objetivo de no repetir información, sólo se explicará en detalle la linealización del modelo basado en el balance de masa (ver 5.2.1). De la linealización del modelo basado en balance de masa y energía, en el apartado 5.2.2. se detalla cuáles son las entradas y salidas del sistema, y también se muestra una tabla con los valores nominales de las entradas y las salidas.

5.2.1 Linealización del modelo basado en el balance de masa.

Consideramos en este apartado el modelo no lineal basado en el balance de masa. Para más detalle ver el capítulo 3. Este sistema tiene dos entradas y dos salidas de interés. En la figura 5.1 podemos ver las entradas y salidas del sistema para este modelo.

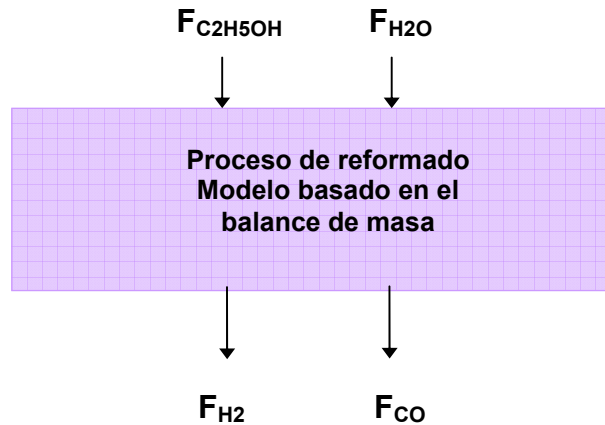


Figura 5.1- Entradas y salidas del sistema a controlar

El sistema fue linealizado para diferentes puntos de operación. Para realizar esta linealización utilizamos una herramienta que proporciona Simulink llamada 'control design, linear analysis'. La linealización del modelo nos ha dado un modelo en el espacio de estados de dimensión muy grande que depende del número de volúmenes de discretización (para más detalles ver capítulo 3). Por ejemplo para el modelo basado en el balance de masa, si el número de volúmenes de discretización en la cada una de las etapas es de $n=100$, tenemos 1800 estados. Sin embargo para realizar mejor el estudio de controlabilidad hemos discretizado cada una de las etapas con un número de volúmenes menor. Específicamente para las dos primeras etapas se utilizó un $n=15$ y para la tercera etapa se utilizó $n=8$. Utilizando este número de puntos se obtienen en 198 estados en todo el reactor.

Pero el número de estados del sistema es todavía elevado para su uso orientado a control. Por esto, hemos reducido el orden del modelo utilizando una de entre las muchas técnicas existentes para reducir el orden de un modelo [Elashhab, 2008], basada en el balance de modelo (MOR). El algoritmo que utiliza esta técnica está desarrollado en MATLAB™. Las principales razones para obtener modelos de orden reducido [Fortuna 92] son la reducción del coste computacional de simulación y menor esfuerzo computacional en controladores numéricamente más eficientes. Especialmente importante es el caso del control de sistemas complejos en ingeniería, dado que la reducción de modelos es primordial para disminuir los requerimientos de *hardware*, facilitar el diseño de controladores en los que aparece la resolución de problemas numéricos particularmente costosos, y en algunos casos, obtener un modelo adecuado para aplicaciones en tiempo real.

Cuando se obtiene un modelo reducido, éste es más simple, pero a la vez más inexacto. El diseñador deberá conocer el impacto que esta reducción produce sobre el comportamiento del sistema, para poder evaluar el tipo y cantidad de reducción posible en cada caso atendiendo a los límites de error permitidos.

Como hemos mencionado antes, para la reducción de orden hemos partido del modelo simplificado de 198 estados, al que se ha aplicado la función 'balred' que está disponible en MATLAB™ desde el conjunto de

herramientas "Control System". Se realiza la reducción de orden a partir del modelo de orden completo dado por las siguientes matrices:

$$G_m = C_m (I_s + A_m)^{-1} B_m + D_m \quad (5.1)$$

Si consideramos un sistema estable, que puede ser definido por la ecuación 5.2 y que cumpla las ecuaciones 5.3 y 5.4, entonces la matriz G es un modelo de orden reducido de la matriz original G_m:

$$G = C (I_s + A)^{-1} B + D \quad (5.2)$$

$$\|G(j\omega) - G_m(j\omega)\|_{\infty} < \text{totbnd} \quad (5.3)$$

$$\text{totbnd} = 2 \sum_{i=k+1}^n \text{svh}(i) \quad (5.4)$$

donde $k < n$, y $\|\cdot\|_{\infty}$ es la norma infinito de la diferencia entre el modelo de orden completo y el modelo reducido. Luego totbnd evalúa el error total, y svh(i) es el valor singular de Hankel y se define como la raíz cuadrada de los valores singulares del sistema con una matriz de gramianos observables y alcanzables. A partir de estos valores singulares podemos tener una medida de la energía de Hankel de cada estado del sistema y la contribución a las características del sistema. Entonces, manteniendo sólo los estados que tienen importancia en el sistema podremos reducir el orden del modelo manteniendo la mayor parte de sus características fundamentales tanto para su respuesta transitoria como del estado estacionario.

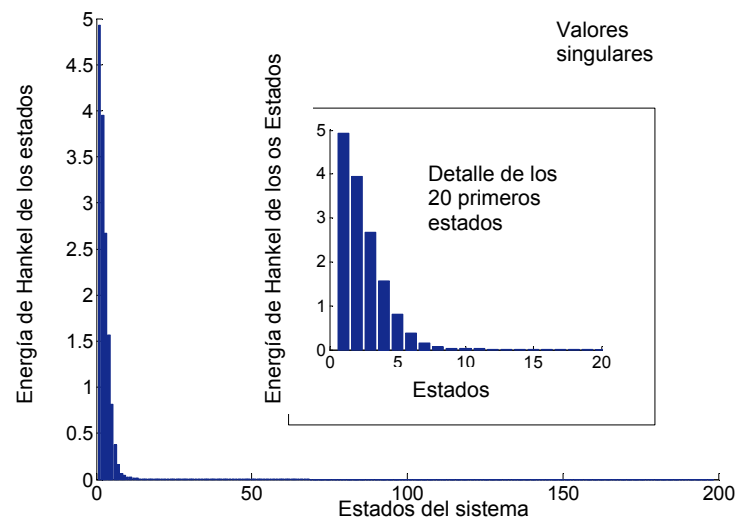


Figura 5.2- Valores singulares de Hankel del modelo de orden 198th y detalle de sus 20 primeros estados.

En la figura 5.2 podemos observar estos valores para el modelo de orden igual a 198 y también se presenta una gráfica más ampliada de los 20 primeros estados. Estos estados representan una contribución importante al sistema porque tienen mayor energía de Hankel. Hemos comprobado que si hacemos que nuestro sistema sea

de orden 10 preservamos las características básicas del mismo. Los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 5.3 donde comparamos el diagrama de Bode del modelo con 198 estados con el de 10 estados. Como puede apreciarse, la desviación del sistema reducido respecto a la respuesta del sistema sin reducir es casi inapreciable.

Un diagrama de Bode es una representación gráfica que sirve para caracterizar la respuesta en frecuencia de un sistema. Normalmente consta de dos gráficas separadas, una que corresponde con la magnitud de dicha función y otra que corresponde con la fase. El diagrama de bode permite visualizar fácilmente el ancho de banda del sistema que, aunque tiene una diversidad de definiciones posibles, puede entenderse como el rango de frecuencias en el que la ganancia del sistema es importante. El análisis de controlabilidad presentado en este capítulo se basa en diferentes índices que son evaluados no solamente a frecuencia cero sino en todo un rango de frecuencias. Concretamente el rango de frecuencias de interés es el ancho de banda. Una manera de determinar el ancho de banda es a través de la frecuencia de corte, definida como la frecuencia en la cual la ganancia de la función de transferencia ha caído 0.707 respecto a la ganancia a frecuencia cero (esto expresado en decibelios, dB, sería como si la ganancia se redujera en 3dB de la máxima, que se considera a frecuencia cero).

Dado que tenemos un sistema 2x2, no tenemos una única frecuencia de corte sino que tenemos cuatro. Las frecuencias de corte de las funciones de transferencias de la diagonal son $G_{11}=0.38$ rad/s, y $G_{22}=0.4$ rad/s, siendo éstas muy similares. También hemos visto que el valor propio de valor absoluto más pequeño de la matriz A (la constante de tiempo más lenta del sistema) en el sistema sin reducir está en 1.19rad/s, y en el sistema reducido se encuentra en 0.3rad/s, lo que significa un cambio importante introducido por la reducción.

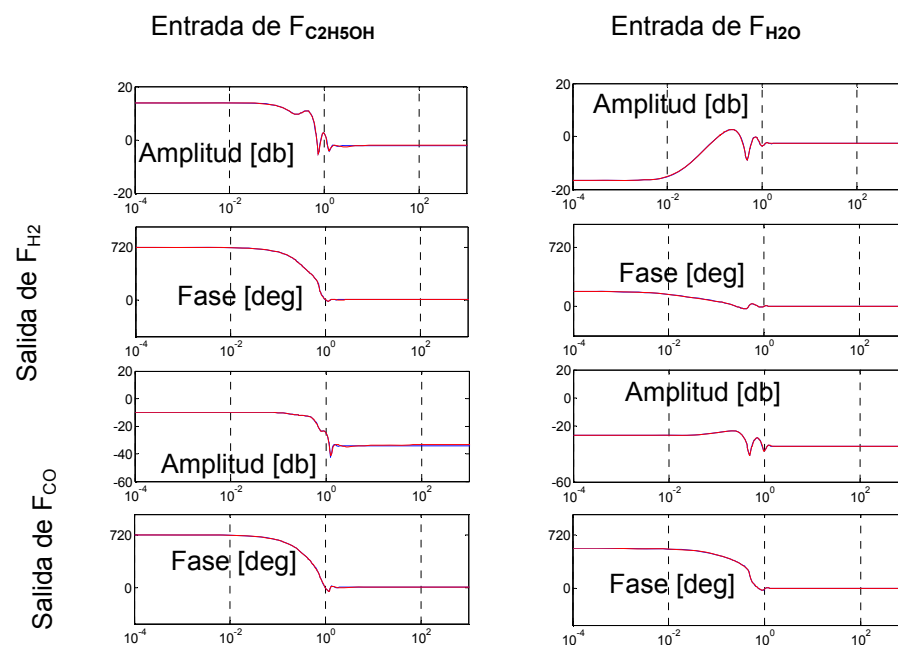


Figura 5.3- Superposición de los diagramas de bode para el modelo reducido (orden 10) y el no reducido (orden 198) del sistema sin escalar

5.2.2 Linealización del modelo basado en el balance de masa y energía.

En este caso utilizamos el modelo basado en el balance de masa y energía al que le hemos aplicado las mismas técnicas de linealización y reducción descritas anteriormente.

En la Figura 5.1 se muestran las múltiples entradas (variables manipulables) y múltiples salidas (variables a controlar) del sistema MIMO que hemos descrito en el capítulo 3.

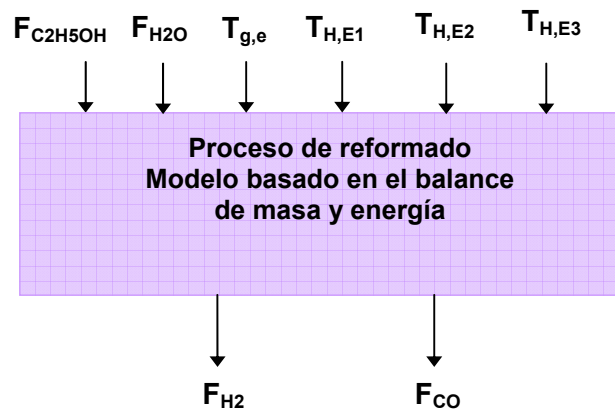


Figura 5.4- Entradas y salidas a controlar del sistema.

En el capítulo 4 se ha realizado un estudio estático de sensibilidad del sistema. La linealización del sistema se ha realizado entorno del punto nominal de funcionamiento, ver Op_n en la Tabla 5.1.

	$F_{C_2H_5OH,e}$ 10^{-3} [mol/s]	$F_{H_2O,e}$ 10^{-3} [mol/s]	$T_{g,e}$ [K]	$T_{H,E1}$ [K]	$T_{H,E2}$ [K]	$T_{H,E3}$ [K]
OPn	1.34	8.21	648	648	673	633

Tabla 5.1- Valores de entrada para el punto de operación nominal

En la tabla 5.2 podemos ver los valores que se obtienen para el F_{H_2} , F_{CO} , η^{H_2} , $x_{C_2H_5OH}$, $x_{C_2H_4O}$ y y_{CO} en la salida del reactor utilizando los valores de entrada nominales que hemos expuesto en la tabla 5.1.

	$F_{H_2,s}$ 10^{-3} [mol/s]	$F_{CO,s}$ 10^{-3} [mol/s]	η^{H_2} [%]	$x_{C_2H_5OH}$ [%]	$x_{C_2H_4O}$ [%]	y_{CO} [%]
OPn	6.39	1.34	79.65	93.41	84.51	0.83

Tabla 5.2- Valores de salida para el punto de operación nominal

5.2.3 Escalado de los modelos linealizados.

El escalado es muy importante para aplicaciones prácticas, ya que hace el análisis del modelo y diseño de los controladores más simple. Además, entre los índices de controlabilidad más importantes que hemos estudiado en esta tesis, podemos mencionar al Índice de Resiliencia de Morari (MRI) y Número de Condición (NC), explicados en el siguiente apartado. Dichos índices de controlabilidad dependen del escalado y también por este motivo hemos realizado el escalado de nuestro sistema.

De esta manera se ponen cotas a la magnitud permitida de cada señal de entrada, y a la desviación permitida de cada salida.

Al escalar el modelo, obtendremos otro de las mismas dimensiones. En cambio las matrices del sistema asumirán otros valores, que se obtienen por medio de las siguientes ecuaciones:

$$A_{esc}=A$$

$$B_{esc}= B*du$$

$$C_{esc}= (dy)^{-1}*C$$

$$D_{esc}= (dy)^{-1}*D*du$$

donde du es un vector que contiene como elementos los valores máximos permitidos a las entradas (dado que el sistema ha sido previamente linealizado, estos valores máximos corresponden a los incrementos máximos en el sistema no lineal) y dy contiene como elementos los valores máximos permitidos a las salidas.

Para realizar el escalado de las variables de entrada y salida dividimos cada variable por su máximo esperado o cambio permitido. Concretamente, para perturbaciones y variables manipuladas, una aproximación al escalado es la siguiente:

$$d_{esc} = d_{sinesc}/d_{max} \quad u_{esc} = u_{sinesc}/u_{max} \quad (5.5)$$

donde d son las perturbaciones, u son las entradas, d_{max} son los máximos cambios esperados en las perturbaciones y u_{max} es el máximo cambio permitido en la entrada. El escalado de las salidas se puede realizar basándonos en el error de control máximo permitido o el máximo cambio permitido en el valor de la referencia. En nuestra tesis hemos empleado la segunda opción.

$$y_{esc} = y_{sinesc}/y_{max} \quad (5.6)$$

donde y son las salidas y y_{max} son los errores máximos permitidos a la salida.

En nuestro sistema asumimos que todas las variables de entrada y salida pueden variar en un 10% de su valor nominal, menos $T_{H, E2}$ que puede variar en un 5% de su valor nominal por ser el sistema más sensible a sus cambios.

En la figura 5.5 hemos representado el diagrama de bode de las salidas y entradas escaladas para el sistema de orden reducido para las relaciones entrada 1 - salida 1 y entrada 2 – salida 2. Para no repetir información solamente estamos enseñando los resultados del modelo basado en el balance de masa. Es importante observar que las ganancias y frecuencia de corte serán diferentes al sistema no escalado (ver figura 5.3). Si buscamos el valor propio de valor absoluto más pequeño de A , vemos que se encuentra en 0.3 rad/s.

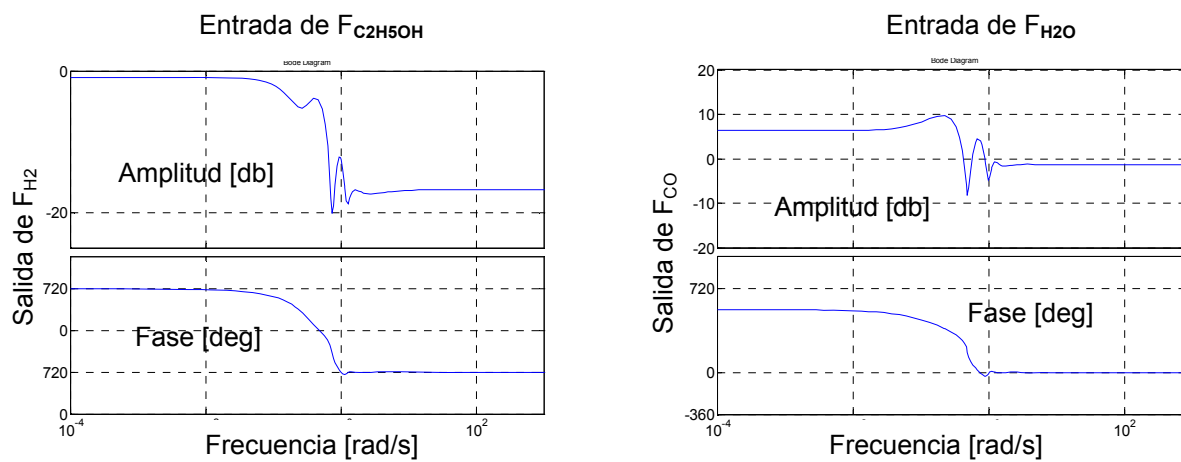


Figura 5.5- Diagramas de bode para el modelo reducido (orden 10) del sistema escalado

5.3 Estudio de controlabilidad del sistema

En esta sección realizaremos un estudio de controlabilidad a través de la Matriz de Ganancias Relativas (RGA), Número de condición (NC) y Índice de Resiliencia de Morari (MRI). De igual modo, se darán las conclusiones que se obtienen del análisis de cada una y su significado a nivel de control.

5.3.1 Matriz de Ganancias Relativas (RGA)

Una de las formas más simples de controlar un sistema multivariable MIMO es usar un controlador diagonal o descentralizado. Utilizar una estructura de control descentralizado sugiere suponer que nuestro sistema MIMO es un conjunto de sistemas SISO, sin interacción entre ellos. Efectivamente, en sistemas MIMO, una variable manipulada puede afectar a más de una variable controlada. Este problema se conoce como ‘interacción’ y hace más difícil el control. Este efecto se produce debido a que, cuando se modifica el valor de una variable manipulada con el objetivo de regular el comportamiento de una variable controlada, dicha manipulación afectará a otras variables de salida distintas a la que uno pretendía modificar. La solución en estos

casos es, o bien elegir unas parejas en las que no haya interacción (o haya la menor posible), o bien desacoplar la interacción entre los bucles de alguna forma. Si la interacción entre lazos de control es pequeña para un determinado conjunto de parejas de variables entrada-salida, los diferentes lazos de control están suficientemente desacoplados y podemos proponer control descentralizado, que es la opción más simple, y por ser la más simple, será la preferida. En el caso que se pueda aplicar un control descentralizado, cada lazo de control puede ser diseñado independientemente.

La matriz de Ganancias Relativas [Bristol, 1966] ha sido ampliamente utilizada como una medida de las interacciones entre las distintas variables de procesos MIMO y como una herramienta para la selección de la mejor estructura de control en sistemas de control descentralizado multilazo. Se entiende aquí estructura de control como la selección de las variables manipuladas que se usarán para los diferentes lazos de control, y el aparejamiento de éstas con las diferentes variables a controlar. La selección de las variables se hace con el objeto de minimizar las interacciones entre los bucles de control. Otras importantes propiedades de los sistemas en bucle cerrado pueden ser inferidas a partir de la matriz de ganancias relativas (RGA). Por ejemplo, dado que las plantas con valores altos en los elementos de la matriz RGA son muy sensibles a posibles errores en el modelo, la RGA puede ser usada también como una medida de la sensibilidad frente a la incertidumbre del modelo [Skogestad, 1996].

5.3.2 Número de condición (NC)

Este índice es el cociente entre el máximo valor singular y el mínimo valor singular de la matriz de ganancias. Cuanto más alto sea este valor, es más difícil controlar el proceso. Un NC muy alto indica que la planta tiene sensibilidad a las incertidumbres y una gran dependencia de la ganancia del sistema a la dirección de entrada del sistema MIMO. Por esta razón debe seleccionarse un conjunto de entradas y salidas que resulten en un sistema con NC pequeño.

5.3.3 Índice de resiliencia de Morari (MRI)

El MRI (las siglas de Morari Resilience Index) es el menor valor singular de la matriz de ganancias e indica si un conjunto de variables controladas y manipuladas proporciona un control más sencillo que otro, dando una medida de la controlabilidad inherente del proceso: Si MRI es menor que uno, el sistema será poco controlable, mientras que cuanto mayor sea el valor del MRI, más controlable será el proceso.

5.4 Selección de estructuras de control de interés

Hemos dividido esta sección en dos subsecciones en que se analiza en primer lugar el modelo basado en el balance de masa únicamente y en segundo lugar al modelo basado en balance de masa y energía.

5.4.1 Pares de entrada y salida en el modelo basado en el balance de masa.

Cuando trabajamos con el modelo basado en el balance de masa, consideramos sólo como variables de entrada y salida los flujos másicos. En este caso, se pretende controlar la planta mediante los siguientes pares: $F_{C_2H_5OH}$ controlando F_{H_2} y F_{H_2O} controlando F_{CO} .

Como hemos visto, la RGA se utiliza para determinar la iteración entre lazos: si hay elementos muy grandes en la matriz RGA se puede afirmar que habrá una interacción entre lazos muy fuerte, en cambio, valores cercanos a uno en la diagonal de la RGA son preferidos. Un análisis completo de la RGA, así como de los otros índices de controlabilidad, implica evaluarlos no solamente a frecuencia cero sino en todo el ancho de banda del sistema. Los resultados del cálculo de la matriz de ganancias relativas (RGA) de G para la estructura de control que estamos analizando pueden verse en la tabla 5.3 y en la figura 5.7. En la tabla 5.3 se pueden observar los resultados obtenidos a frecuencia cero para diferentes puntos de operación. En la figura 5.7 se pueden observar los valores diagonales de RGA en función de la frecuencia y para los diferentes puntos de operación. Podemos decir en base al RGA que esta estructura de control es adecuada puesto que los valores en las diagonales de RGA son cercanos a uno en un amplio rango de frecuencias. La diferencia entre las curvas correspondientes a los diferentes puntos de operación es pequeña, lo que nos indica que la controlabilidad del sistema no varía cuando se producen pequeños cambios del punto de trabajo.

En la figura 5.6 podemos ver una gráfica de la diferencia entre los elementos de la diagonal y sus complementarios de la matriz RGA. Este cálculo se ha realizado linealizando el modelo alrededor de los puntos de operación más interesantes.

	RGA ₁₁ =RGA ₂₂	RGA ₁₂ =RGA ₂₁	CN	MRI
OP ₁	1.27	-0.27	7.30	0.45
OP ₂	1.25	-0.25	8.28	0.48
OP ₃	1.35	-0.35	6.59	0.39
OP ₄	1.33	-0.33	7.27	0.43
OP ₅	1.24	-0.24	9.31	0.50
OP ₆	1.31	-0.31	7.32	0.44
OP ₇	1.27	-0.27	7.30	0.45
OP ₈	1.27	-0.27	7.59	0.45
OP ₉	1.20	-0.20	7.54	0.47
OP ₁₀	1.26	-0.26	7.90	0.45

Tabla 5.3. RGA, CN y MRI a frecuencia cero para los diferentes puntos de operación bajo condiciones de operación isotérmicas para cada uno de los estados. $T_{g,e}=648K$ en condiciones de presión constante.

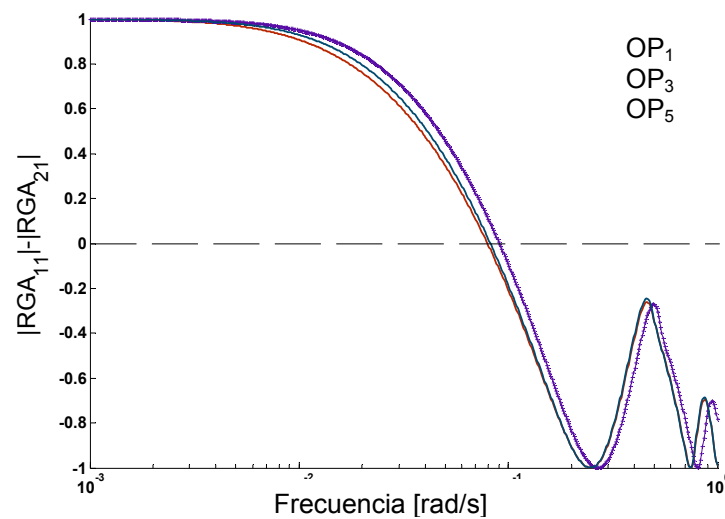


Figura 5.6- Diferencia entre los elementos de la diagonal y su complemento para la matriz de ganancias relativas para diferentes puntos de operación en función de la frecuencia

Analizando la dependencia del RGA con la frecuencia, vemos que a partir del estado estacionario ($w=0$) y hasta una frecuencia cercana a $w=0.1 \text{ rads}^{-1}$, los elementos de la RGA₁₁ están cerca de 1.26 (ver figura 5.7). Sin embargo, a frecuencias mayores disminuyen a valores cercanos a 0.6, y menores. Si observamos la figura 5.6, estos tres puntos de operación muestran un valor positivo de similares características para el rango de frecuencias entre cero y 0.1 rads^{-1} .

En las figuras 5.8 y 5.9 se ha representado el NC y el MRI del sistema escalado. Como hemos mencionado el NC puede ser utilizado como una medida de controlabilidad. Si su valor es pequeño la sensibilidad de las salidas con respecto a las entradas no variará en las diferentes direcciones del sistema multivariable, lo que significa mejor controlabilidad. Por el contrario, para valores altos, tendremos peor controlabilidad. Además, si el NC es

pequeño los efectos del error de modelado no tendrán influencia y en cambio para NC grandes tendremos una mayor sensibilidad en los errores de modelado. En la figura 5.8 podemos ver que el NC para los distintos puntos de operación no presenta diferencias importantes. El mejor comportamiento en términos de controlabilidad se obtiene para el OP₃, sin embargo, otros puntos de operación como OP₄, OP₆ y OP₉ muestran también buenos resultados. Esto sugiere que si aumentamos F_{H2O} podemos mejorar el funcionamiento del controlador. Para el tercer índice de controlabilidad estudiado, un valor de MRI alto indica que el sistema será más controlable y para valores de MRI más bajos tendremos un controlador más complicado de implementar. En la figura 5.9 podemos observar los resultados obtenidos para este índice de controlabilidad. El mejor comportamiento en términos de controlabilidad se obtiene también para el OP₃ aunque los resultados no varían mucho con cambios del punto de trabajo.

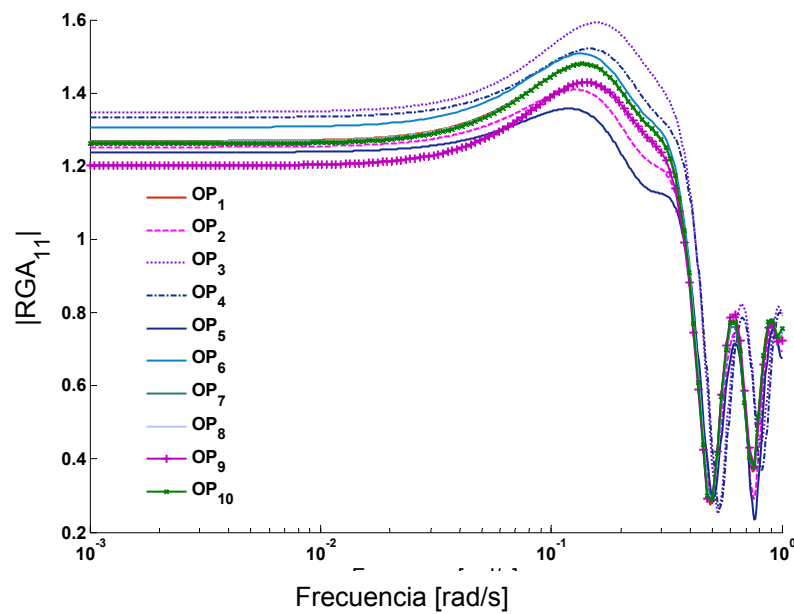


Figura 5.7- Elemento (1,1) de la matriz de ganancias relativas (RGA) para diferentes puntos de operación

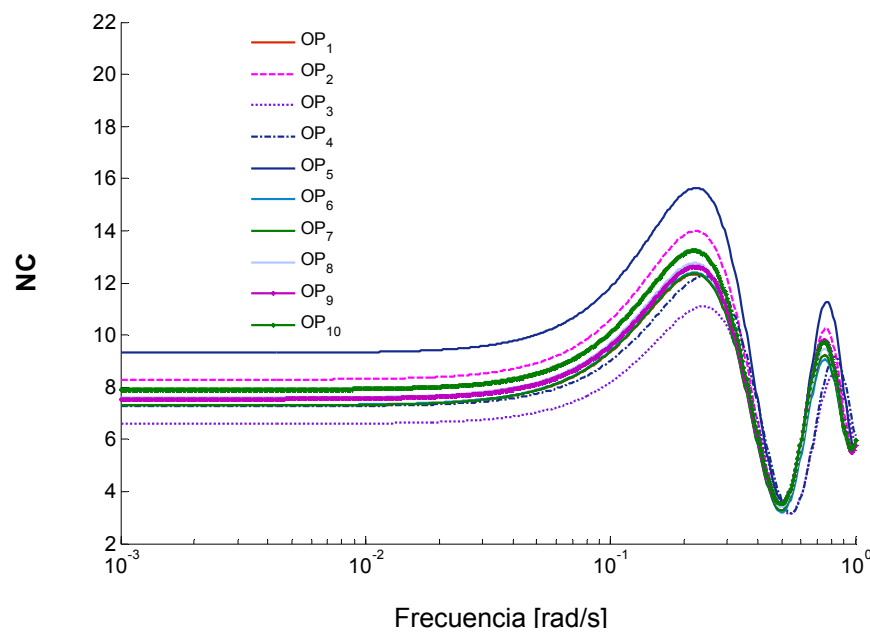


Figura 5.8- Número de condición para diferentes puntos de operación en el rango de frecuencia de 10^{-3} - 10^{-1} [rad s⁻¹]

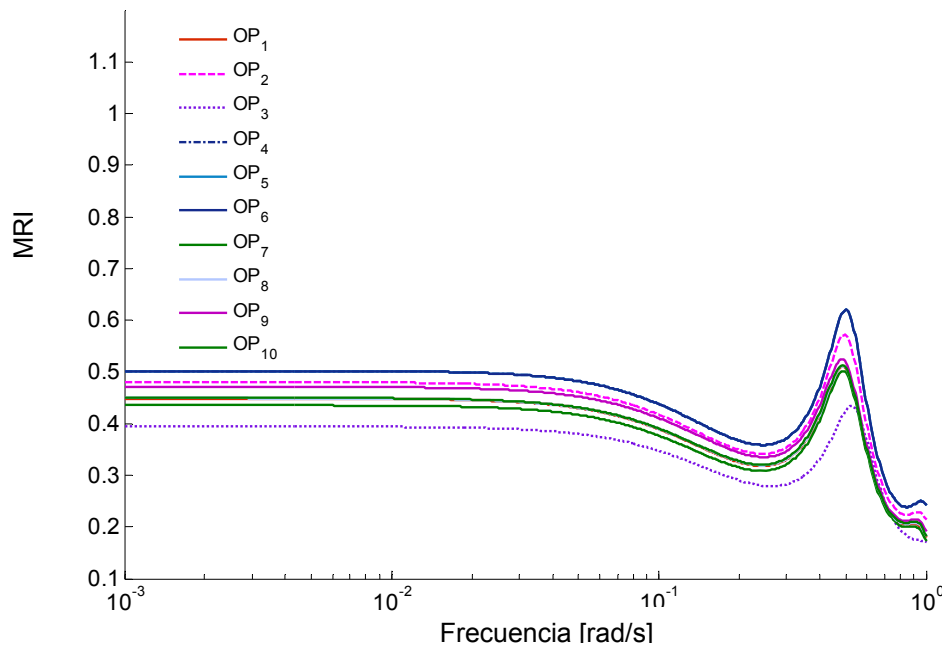


Figura 5.9- Índice de Morari para diferentes puntos de operación en el rango de frecuencia de 10^{-3} - 10^1 [rad s⁻¹]

De manera general podemos decir que los índices de controlabilidad analizados tienen buen comportamiento hasta una frecuencia de 0.1 rad/s, y hasta 0.3 rad/s sus valores son aceptables. A partir de esta frecuencia sus valores empeoran. Para tener un buen control es necesario que la controlabilidad sea buena en todo el rango de frecuencias en que el control es efectivo [Skogestad, 1996]. Podemos considerar que este rango de frecuencias se encuentra entre la frecuencia cero y la frecuencia del polo dominante del sistema. Al analizar la matriz A vemos que la frecuencia dominante se encuentra en $p_d=0.3$ rad/s y por tanto podemos afirmar que los índices de controlabilidad estudiados son efectivos en todo el rango de frecuencia de interés.

5.4.2 Pares de entrada y salida para el sistema basado en el balance de masa y energía.

La figura 5.4 nos indica las entradas y salidas de interés para el modelo basado en el balance de masa y energía. El modelo con balance de masa y energía nos acerca más a la complejidad del sistema real y ofrece un número mayor de variables posibles a utilizar en los lazos de control. Para realizar el análisis de controlabilidad hemos estudiado todas las posibles combinaciones de dos elementos escogidos de un conjunto de seis posibles variables de entrada (ver tabla 5.4). En la tabla damos los resultados obtenidos al buscar los índices de controlabilidad mencionados anteriormente a frecuencia cero y trabajando con el modelo lineal, reducido y escalado. En esta frecuencia se puede observar que los pares 1, 4, 8, 11 y 13 son los mejores para aplicar un control descentralizado debido a que los elementos en la RGA (1,1) son cercanos a 1. Además, los índices MRI son mayores y los CN son menores. Descartamos los pares 6, 7 y 9 porque tienen elementos negativos en la RGA en régimen permanente. También eliminamos los pares 2, 3, 5, 10, 12 y 14 porque al tener elementos en la RGA (1,1) altos entonces serían difíciles de controlar por las incertidumbres en la entrada. En adelante, solo consideraremos los pares más prometedores, que son los que se pueden observar en la tabla 5.4 en letras rojas.

Los índices de controlabilidad se han analizado no sólo a frecuencia cero sino también a diferentes frecuencias. Se han seleccionado aquellas entradas y salidas adecuadas para formar lazos de control o apareamientos. En las Figuras 5.10-5.12 se pueden observar los resultados obtenidos en los cálculos de RGA, MRI y CN a diferentes frecuencias.

También hemos analizado la frecuencia del valor propio con menor valor absoluto de A en el sistema basado en el balance de masa y energía. Para este modelo hemos podido comprobar que la frecuencia correspondiente a la constante de tiempo dominante es $p_d=0.038\text{rad/s}$ para el modelo sin reducir, y en el modelo reducido es $p_d=0.05\text{ rad/s}$. Estas frecuencias indican un rango de análisis entre cero y 0.038 rad/s .

Hemos comprobado que reduciendo nuestro sistema a sistemas truncados de orden distintos las curvas RGA, MRI y CN, cambian pero solamente a frecuencias muy superiores a las mostradas en las gráficas.

PAR	RGA _{1,1} (0)	CN(0)	MRI(0)
Par1: $F_{C_2H_5OH}-F_{H_2O}$	1.40	7.46	$4.20 \cdot 10^{-1}$
Par2: $F_{C_2H_5OH}-T_{g,in}$	604	$4.47 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
Par3: $F_{C_2H_5OH}-T_{H,E1}$	6.89	86.40	$1.11 \cdot 10^{-1}$
Par4: $F_{C_2H_5OH}-T_{H,E2}$	$9.50 \cdot 10^{-1}$	5.36	$7.50 \cdot 10^{-1}$
Par5: $F_{C_2H_5OH}-T_{H,E3}$	11.50	92.11	$2.65 \cdot 10^{-2}$
Par6: $F_{H_2O}-T_{g,e}$	$-4.00 \cdot 10^{-1}$	9.66	0.53
Par7: $F_{H_2O}-T_{H,E1}$	$-5.10 \cdot 10^{-1}$	120.65	$7.80 \cdot 10^{-2}$
Par8: $F_{H_2O}-T_{H,E2}$	$8.40 \cdot 10^{-1}$	15.95	$2.56 \cdot 10^{-1}$
Par9: $F_{H_2O}-T_{H,E3}$	-0.48	15.95	2.56
Par10: $T_{g,e}-T_{H,E1}$	6.95	49.59	$2.12 \cdot 10^{-1}$
Par11: $T_{g,e}-T_{H,E2}$	$9.50 \cdot 10^{-1}$	5.16	1.10
Par12: $T_{g,in}-T_{H,E3}$	11.79	173.91	$2.75 \cdot 10^{-2}$
Par13: $T_{H,E1}-T_{H,E2}$	$9.40 \cdot 10^{-1}$	5.92	1.33
Par14: $T_{H,E1}-T_{H,E3}$	11.79	173.91	$2.75 \cdot 10^{-2}$
Par15: $T_{H,E2}-T_{H,E3}$	$5.66 \cdot 10^{-2}$	10.59	$3.34 \cdot 10^{-1}$

Tabla 5.4- Índices de controlabilidad RGA, CN y MRI en $w=0$

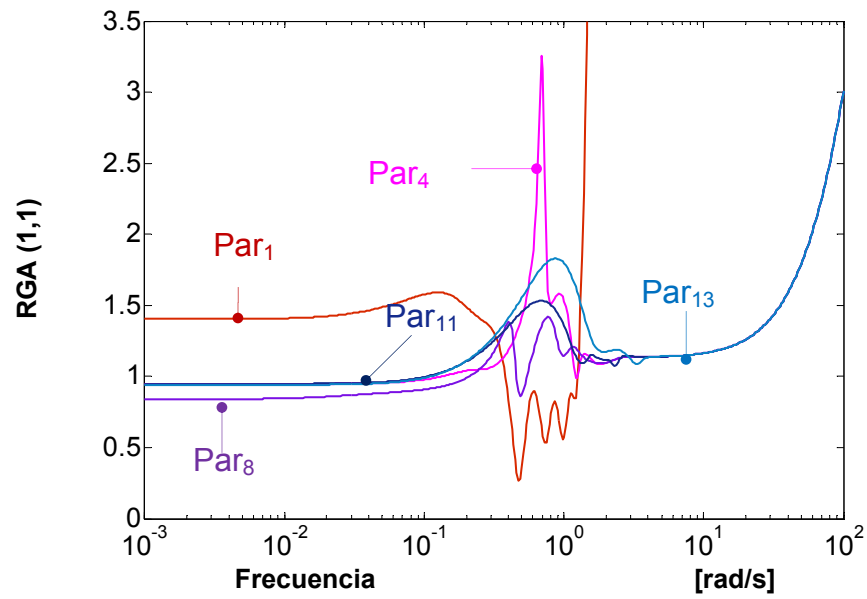


Figura 5.10- Elemento (1,1) de la matriz de ganancias relativas (RGA) para diferentes pares de variables entrada-salidas

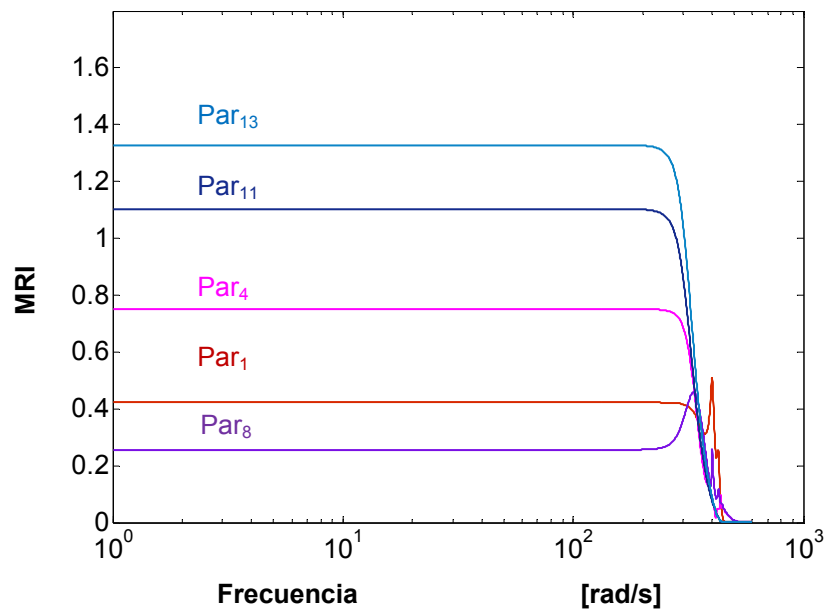


Figura 5.11- Índice de resiliencia de Morari (MRI) para diferentes pares de variables entradas-salidas

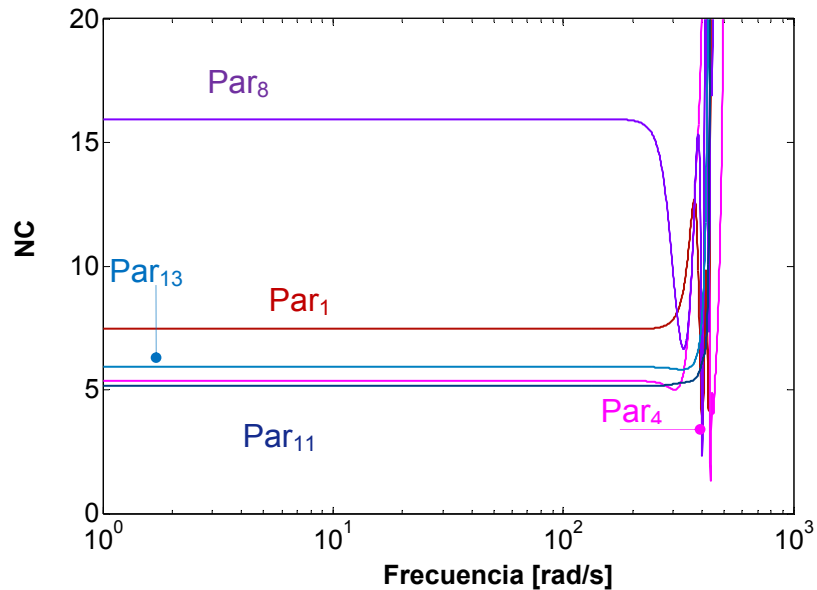


Figura 5.12- Número de condición (NC) para diferentes pares de variables entrada-salida

En la Figura 5.11 observamos que el par 8 tiene el peor MRI de los graficados (la mayor sensibilidad a las incertidumbres) y en cambio el par₁₁ y par₁₃ cuentan con el mejor.

Los pares con menor NC se pueden observar en la figura 5.12. Estos pares son: 4, 11 y 13. Por el contrario, el NC de los pares 1 y 8 indican peor controlabilidad.

A parte de escoger el par de variables manipuladas que se usarán en los lazos de control, es necesario aparear cada una de estas variables con la variable de salida que va a controlar. En el par 1, para controlar el F_{H_2} deberíamos actuar sobre el $F_{C_2H_5OH}$. Para controlar el F_{CO} deberíamos actuar sobre el F_{H_2O} . Por otro lado, para los pares 4, 8, 11, 13, para controlar el F_{H_2} deberíamos actuar sobre el $F_{C_2H_5OH}$, F_{H_2O} , $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$ respectivamente, y cuando queremos controlar el F_{CO} debemos actuar sobre el $T_{H,E2}$.

A partir de ahora llamaremos a los pares elegidos para aplicar el control descentralizado con la siguiente nomenclatura.

Estructura 1 (par1): $F_{C_2H_5OH} \rightarrow F_{H_2}$ y $F_{H_2O} \rightarrow F_{CO}$

Estructura 2 (par4): $F_{C_2H_5OH} \rightarrow F_{H_2}$ y $T_{H,E2} \rightarrow F_{CO}$

Estructura 3 (par8): $F_{H_2O} \rightarrow F_{H_2}$ y $T_{H,E2} \rightarrow F_{CO}$

Estructura 4 (par11): $T_{g,e} \rightarrow F_{H_2}$ y $T_{H,E2} \rightarrow F_{CO}$

Estructura 5 (par13): $T_{H,E1} \rightarrow F_{H_2}$ y $T_{H,E2} \rightarrow F_{CO}$

5.5 Comparación de los resultados obtenidos

Con el objetivo de evaluar los resultados obtenidos para el modelo basado en el balance de masa y para el modelo basado en el balance de masa y energía, hemos comparado las gráficas de RGA. En la figura 5.13 se representan las matrices ganancias relativas para ambos modelos, aplicadas a la Estructura 1 (par1): $F_{C_2H_5OH} \rightarrow F_{H_2}$ y $F_{H_2O} \rightarrow F_{CO}$ y en el punto nominal de funcionamiento (ver tabla 5.1).

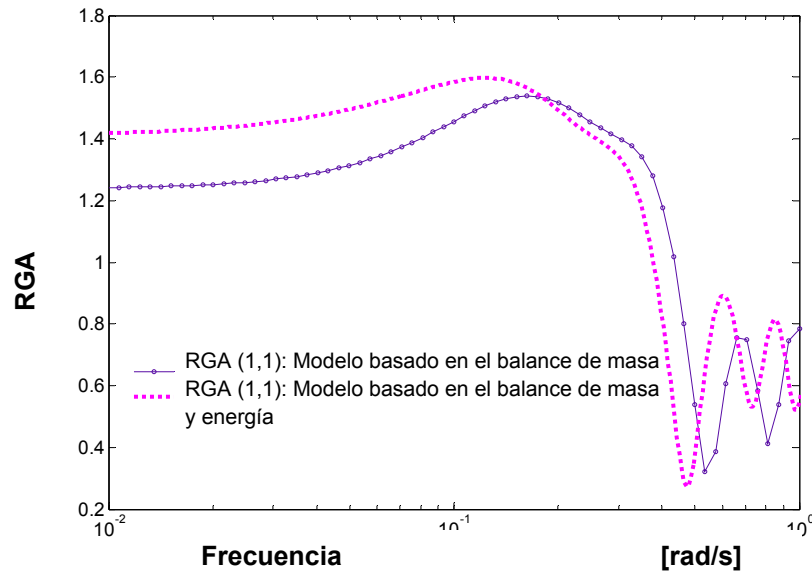


Figura 5.13- Comparación entre de la matriz RGA (1,1) para los modelos basados en el balance de masa y el modelo basado en el balance de masa y energía.

Al observar los resultados obtenidos para este índice de controlabilidad podemos ver que los resultados son aparentemente mejores cuando evaluamos el modelo basado en el balance de masa. Por lo tanto, podemos concluir que con un modelo mejor del sistema que tiene en cuenta la dinámica de las temperaturas (modelo basado en el balance de masa y energía) se observan más dificultades para su control.

5.6 CONCLUSIONES

Para el modelo basado en el balance de masa y energía, que es el modelo más completo, hemos podido seleccionar varias configuraciones de control apropiadas, lo que es una tarea crítica en el diseño de sistemas de control MIMO. Hemos encontrado estructuras de control para las que el sistema MIMO 2x2 que queremos controlar es bastante desacoplado. Estas configuraciones son las que están definidas por los lazos de control con los pares 1, 4, 8, 11, 13. De estos pares, los más prometedores son 4, 11 y 13.

Del análisis realizado en base a la RGA(1,1) podemos ver que para el par 1, el rango de frecuencias para el escalado elegido donde se puede encontrar buen comportamiento es $[10^{-3}-10^0 \text{ rad s}^{-1}]$. En cambio para el resto de los pares, donde una de las variables manipuladas es la $T_{H,E2}$, los valores de RGA(1,1) son aceptables en el rango de frecuencias de $[10^{-3}-10^2 \text{ rad s}^{-1}]$.

Hemos notado que la $T_{H,E2}$ participa en todos los pares, por lo tanto podemos decir que es una variable de entrada crítica en el diseño de los controladores

En el capítulo siguiente se proponen controladores basados en las estructuras más prometedoras.

Capítulo 6

6. Diseño de controladores

6.1 Introducción

En este capítulo se trata de hacer un análisis comparativo entre diferentes controladores. Con este objetivo se han diseñado diferentes controladores y comparado el desempeño de cada uno de ellos mediante simulación.

Los sistemas de control considerados consisten en controladores lineales (Control Proporcional e Integral, PI) en los dos lazos de una estructura de control 2x2 descentralizada. Hemos estudiado las cinco estructuras de control más prometedoras según el análisis de controlabilidad realizado en el capítulo 5. Para la evaluación de los controladores propuestos, hemos analizado la respuesta en el tiempo para diversos cambios en la referencia, para diversas condiciones iniciales, y para diversas perturbaciones.

También se presenta un análisis de los pros y contras de introducir un Predictor de Smith.

6.2 Estructura de control básica

Dado que el sistema debe ser versátil, el controlador debe controlar los flujos de los productos finales F_{H_2} y F_{CO} a su valor de referencia, que puede variar. El seguimiento de estos dos valores es por tanto el principal objetivo del controlador. En la figura 6.1 podemos ver la estructura básica de control utilizada. Las variables de control (U_1 y U_2) dependerán de la estructura de control escogida en cada caso. Por ejemplo, para la estructura 1 (par 1) las variables de control son $F_{C_2H_5OH}$ y F_{H_2O} , según se explicó en el capítulo 5.

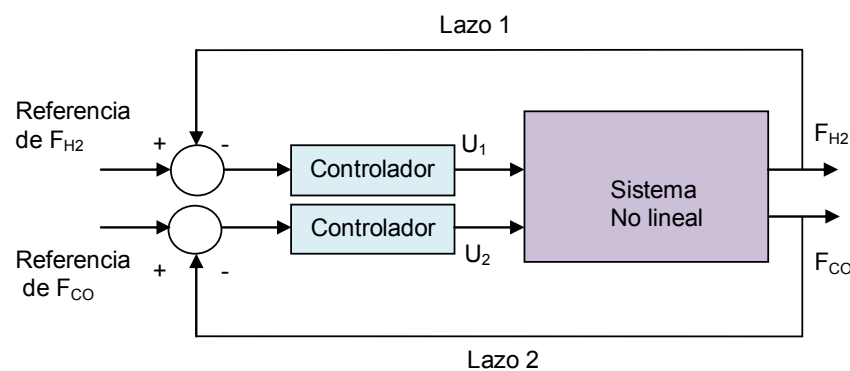


Figura 6.1- Estructura de control básica.

Pero el análisis del sistema controlado se realizará no sólo en base a cambios de referencia sino también en base al rechazo de perturbaciones. Para ello se ha estudiado el comportamiento de los controladores

introduciendo cambios en las variables de entrada no manipuladas para saber si el controlador es robusto frente a estas perturbaciones. También en algunos casos se ha evaluado, además, el sistema de control para los diferentes puntos de operación indicados en el apartado 6.4.

6.3 Control PID clásico

La familia de controladores de estructura fija o controladores PID han mostrado ser robustos y extremadamente beneficiosos en el control de muchas aplicaciones de importancia, controlando la mayor parte de los procesos industriales en lazo cerrado [Arbogast y Cooper, 2007].

6.3.1 Acción de Control Proporcional-Integral- Derivativa (PID)

La figura 6.2 muestra un controlador PID aplicado a un sistema no-lineal de una única entrada y una única salida. Aunque el controlador PID es un controlador lineal, ha mostrado ser muy eficiente en sistemas no lineales de diferente naturaleza. Si se puede obtener un modelo matemático de la planta, es posible aplicar diversas técnicas de diseño con el fin de determinar los parámetros del controlador (K_p , T_i , T_d) que cumplan ciertas especificaciones sobre el comportamiento transitorio y estacionario del sistema en lazo cerrado. Sin embargo, si la planta es compleja y presenta no linealidades importantes, no será fácil obtener un método para la sintonización de los parámetros del controlador. En este caso debemos recurrir a los enfoques experimentales para la sintonización de los controladores PID.

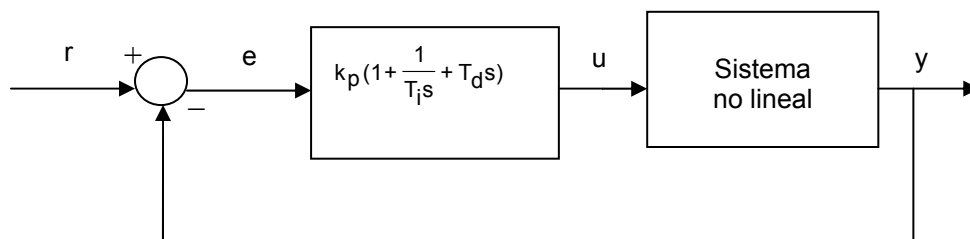


Figura 6.2- Control PID de un sistema no lineal

Dónde:

r = Entrada o referencia

e = Señal de error

u =Salida del controlador

y = Variable controlada

K_p = Ganancia de la acción proporcional

T_i = Constante de tiempo de acción integral

T_d = Constante de tiempo de acción derivativa

$K_i = K_p/T_i$ Ganancia de la acción integral

$K_d = K_p * T_d$ Ganancia de la acción derivativa

Los parámetros K_p , T_i y T_d serán obtenidos mediante las reglas de sintonización que describimos a continuación o bien a través de enfoques experimentales (prueba y error).

6.3.2 Reglas de sintonización de controladores PID

El paso final para la implementación de un lazo de control consiste en ajustar los parámetros del controlador. Si el controlador puede ser ajustado para dar una respuesta satisfactoria, se presume que el lazo de control ha sido bien diseñado. Cuando el controlador no puede ajustarse satisfactoriamente, debe revisarse la selección de las variables de control o la propia estructura básica de control.

Este proceso de seleccionar los parámetros del controlador que cumplen con las especificaciones de desempeño deseadas se conoce como sintonización del controlador. Existen diversas técnicas de sintonización de PID; Ziegler y Nichols sugirieron reglas bastante utilizadas para sintonizar los controladores PID que permiten establecer fácilmente los valores K_p , T_i y T_d . A continuación se presentan dos de estas reglas de Ziegler-Nichols, que fueron aplicadas a nuestra planta. Así mismo se presentan otros métodos de sintonización, llamados criterios integrales.

a) Método de Oscilación de Ziegler Nichols.

Este método propone un procedimiento para determinar los valores de ganancia de la acción proporcional K_p , tiempo integral T_i , y tiempo derivativo T_d , con base en la respuesta transitoria en lazo cerrado de la planta que se desea controlar. La tabla 6.1 resume las fórmulas utilizadas para obtener los parámetros según este método, donde K_c es la ganancia en la que se produce estabilidad marginal cuando sólo se usa sólo la acción de control proporcional y P_c es el período de oscilación correspondiente.

Controlador	K_p	T_i	T_d
P	$0.50 k_c$		
PI	$0.45 k_c$	$P_c/1.2$	
PID	$0.60 k_c$	$P_c/2$	$P_c/8$

Tabla 6.1- Parámetros de controladores PID según el método de oscilación de Ziegler-Nichols

En el caso de tener sistemas MIMO, se sintoniza el controlador de cada uno de los lazos manteniendo los otros lazos abiertos.

b) Método de la curva de reacción de Ziegler-Nichols

En muchas plantas la respuesta al escalón en lazo abierto puede aproximarse a la forma que se muestra en la figura 6.3. La curva puede obtenerse mediante un experimento a lazo abierto. La tabla 6.2 resume las fórmulas utilizadas para obtener los parámetros del controlador con este método, donde:

K_0 = ganancia a lazo abierto

T = Tiempo de retardo

L = Tiempo de respuesta

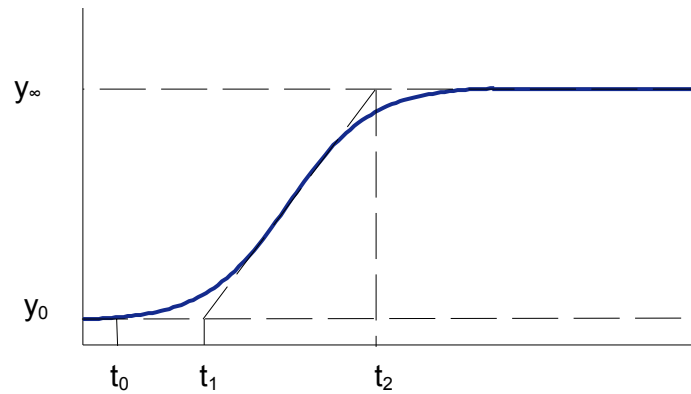


Figura 6.3- Respuesta al escalón (Curva de Reacción) en lazo abierto de la planta

Controlador	K_p	T_i	T_d
P	$L/K_0.T$		
PI	$0.9 L/K_0.T$	$3T$	
PID	$1.2 L/K_0.T$	$2T$	$0.5T$

Tabla 6.2- Valores de los parámetros del PID

$$k_0 = \frac{y_\infty - y_0}{u_\infty - u_0} \quad (6.1)$$

$$T = t_1 - t_0 \quad (6.2)$$

$$L = t_2 - t_1 \quad (6.3)$$

c) Métodos de los criterios integrales

Estos métodos se basan en diferentes "criterios integrales". Son métodos dinámicos de lazo cerrado en los que se utiliza toda la información, desde $t=0^+$ hasta el nuevo estado estacionario. La idea es, simplemente, encontrar los parámetros del controlador elegido tal que el valor de la integral sea mínimo. Los criterios más conocidos son:

- la minimización de la integral del error llamada "Integral del valor Absoluto del Error", IAE. Con base en este error se define el índice de desempeño:

$$IAE = \int |\text{error}(t)|.dt$$

El IAE brinda el área bajo la curva del error, la cual representa la cantidad de material fuera de especificaciones, energía perdida u otra característica indeseada. Si el control fuese perfecto, entonces $y(t) \rightarrow r(t)$ y el $IAE \rightarrow 0$.

- la minimización de la integral del error cuadrático, llamada "Integral del Error al Cuadrado", ISE.

$$ISE = \int (\text{error}(t))^2 .dt$$

Aunque se trata de métodos de sintonización, en este trabajo estos índices se han usado también con el objetivo de comparar el comportamiento de los controladores diseñados.

A continuación se presentará un análisis comparativo de diferentes controladores. La sintonización de parámetros se realizará mediante los métodos explicados anteriormente. En concreto, estos métodos se aplicarán a las estructuras de control que hemos explicado en el capítulo 5.

6.4 Análisis comparativo de las diferentes estructuras utilizando controladores PI en los dos lazos de control.

Generalmente existen varias consideraciones que se toman en cuenta para evaluar la respuesta de un controlador frente a un cambio de referencia o una perturbación. En este trabajo se han considerado principalmente las siguientes:

- La variable controlada deberá alcanzar su valor deseado tan rápidamente como sea posible.
- La variable controlada no debe ser muy oscilatoria ni tener picos altos.

- La variable manipulada no deberá estar sometida a grandes cambios, ya que esto frecuentemente afecta negativamente a otras partes del proceso.

Seguidamente se presentan los resultados de la aplicación de diferentes métodos de sintonización a los PI de cada uno de los lazos de control de diferentes estructuras. Se presentan resultados de simulación y se compara el desempeño de los diferentes controladores según los criterios expuestos.

En los controladores implementados no utilizamos la acción derivativa porque complicaba el proceso de sintonía sin producir una mejora en el funcionamiento del controlador.

Estructura 1: $F_{C_2H_5OH}$ controlará F_{H_2} y F_{H_2O} controlará F_{CO}

Para esta estructura hemos realizado en primer lugar un ajuste de parámetros mediante el Método de Oscilación de Ziegler Nichols y Método de la Curva de reacción de Ziegler-Nichols descritos anteriormente. En las tablas 6.3 y 6.4 se indican los resultados obtenidos.

		K_p	T_i	T_D
P	L1	0.17		
	L2	-11.95		
PI	L1	0.15	6.80×10^{-3}	
	L2	-10.35	-0.54	
PID	L1	0.2	1.47×10^{-2}	0.68
	L2	-14.34	-1.20	-0.30

Tabla 6.3- Parámetros obtenidos por el método de Oscilación de Z-N para la estructura 1.

		K_p	T_i	T_D
P	L1	0.14		
	L2	-18.46		
PI	L1	0.13	4.3×10^{-3}	
	L2	-16.61	-0.55	
PID	L1	0.17	8.60×10^{-3}	8.60×10^{-1}
	L2	-22.15	-1.11	-11.07

Tabla 6.4- Parámetros obtenidos por el método de la curva de reacción de Z-N para la estructura 1.

Cuando hemos implementado el controlador descentralizado con los valores propuestos por Zigler-Nichols y resumidos en las tablas 6.3 y 6.4 sobre el sistema (modelo no lineal basado en el balance de masa y energía), hemos observado un desempeño deficiente. Esto es debido a la fuerte no linealidad y a la interacción entre lazos.

Dado que estos parámetros no se ajustan adecuadamente al sistema no lineal descrito en el capítulo 3, hemos tenido que realizar un ajuste a prueba y error de los parámetros en los controladores. Los valores experimentales obtenidos para los controladores PI de cada lazo son los siguientes:

Lazo 1: $K_p=4 \times 10^{-2}$
 $K_i= 7.30 \times 10^{-3}$

Lazo 2: $K_p= -9 \times 10^{-1}$
 $K_i= -6 \times 10^{-1}$

En las figuras 6.4-6.5 podemos ver la salida del flujo molar de H_2 y CO frente a cambios de referencia: la referencia de F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y la referencia de F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$. Las condiciones de partida son las condiciones de operación nominales. La forma de la respuesta es adecuada y observamos que las respuestas alcanzan los valores de estado estacionario en unos 200 o 300 segundos. El tiempo de respuesta no puede disminuirse significativamente cambiando la sintonización del controlador.

Hemos comparado el comportamiento obtenido con el modelo no lineal basado en el balance de masa y energía y el del modelo linealizado explicado en el capítulo 5. En las gráficas podemos ver que en los dos casos el flujo molar de H_2 y CO es muy similar.

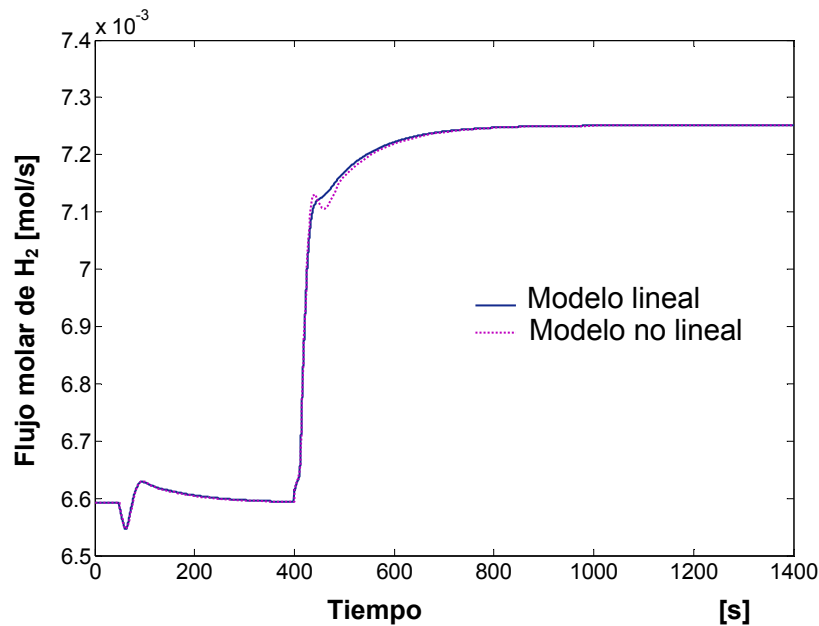


Figura 6.4- Salida a lazo cerrado de flujo molar de H_2 cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$

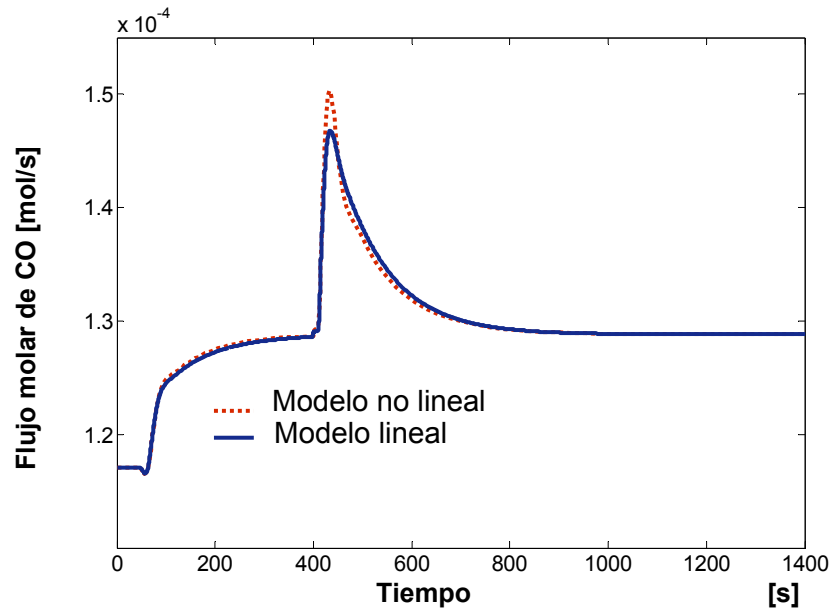


Figura 6.5- Salida a lazo cerrado de flujo molar de CO cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$

En la figura 6.6 podemos ver las dos variables controladas y en la figura 6.7 las dos variables manipuladas (salidas del controlador) para las mismas condiciones de operación: incrementos del 10% en las referencias de CO y H_2 en $t=50s$ y $t=400s$.

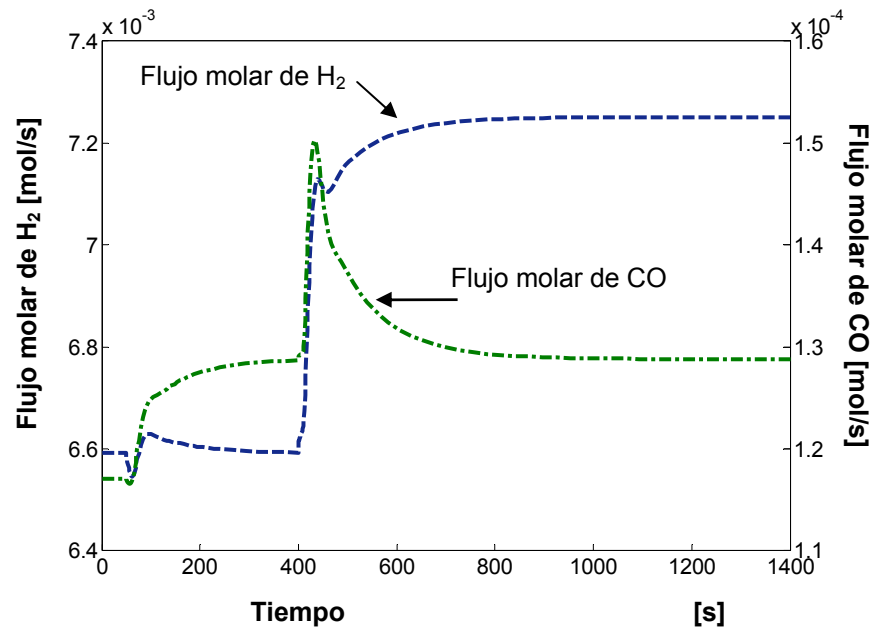


Figura 6.6- Flujo molar de H_2 (lado izquierdo) y flujo molar de CO (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$

De la simulación realizada podemos ver que el controlador deberá producir un incremento del 17% en el flujo de etanol para producir un aumento del 10% en la salida controlada (F_{H_2}). Además el controlador deberá producir una disminución del 6% en el flujo de agua para producir un aumento del 10% en la salida controlada (F_{CO}). Con estos valores podemos considerar que el esfuerzo de control bajo estas condiciones es

adecuada en ambos lazos, aunque a partir de los resultados obtenidos podemos concluir que el primer lazo es el que realizará más esfuerzo para poder controlar su salida correspondiente.

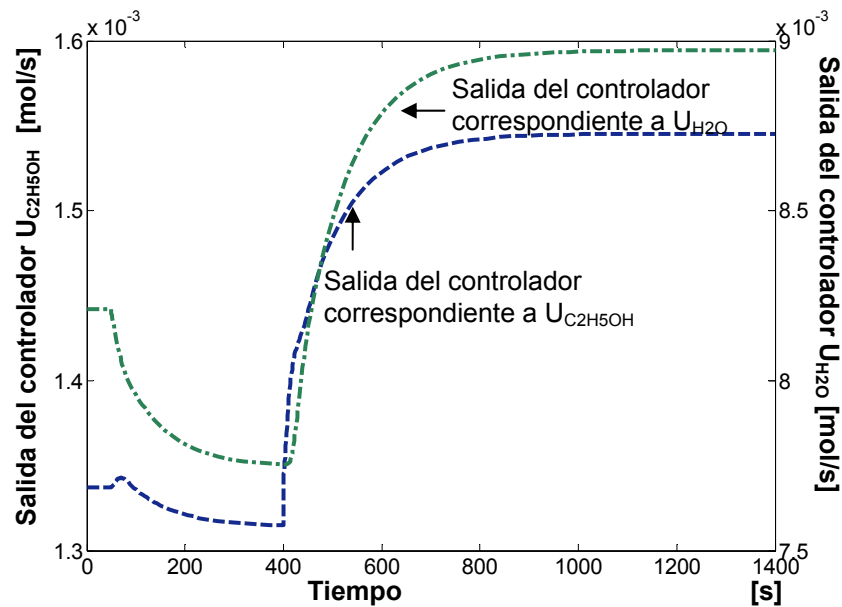


Figura 6.7- Salidas del controlador: $U_{C_2H_5OH}$ (lado izquierdo) y U_{H_2O} (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$

El funcionamiento del controlador también ha sido evaluado alrededor de cuatro puntos de operación diferentes correspondientes a las siguientes variaciones:

- OP_1 ($\Delta F_{C_2H_5OH}$): incremento de 10% en la entrada de etanol mientras las otras 5 entradas se mantienen constantes
- OP_2 (ΔF_{H_2O}): incremento de un 10% en la entrada de agua mientras las otras 5 entradas se mantienen constantes
- OP_3 ($\Delta T_{g,e}$): incremento de un 10% en la temperatura de la mezcla de gas de entrada mientras las otras 5 entradas se mantienen constantes
- OP_4 ($\Delta T_{H,E2}$): incremento de un 5% en la temperatura de la camisa térmica en la etapa 2 mientras las otras 5 entradas se mantienen constantes

A partir de las simulaciones realizadas para evaluar el desempeño del controlador bajo las distintas condiciones de operación propuestas, podemos concluir que el funcionamiento es parecido alrededor de todos los puntos de operación que hemos probado, lo que prueba la robustez del controlador. Sin embargo, algunos puntos de operación son más favorables para el desempeño del controlador, como por ejemplo el OP_2 , que tiene un sobrevalor menor ante cambios en las referencias. Todo esto puede observarse en las figuras 6.8 y 6.9 donde vemos el desempeño del controlador ante cambios en las referencias de F_{H_2} y F_{CO} .

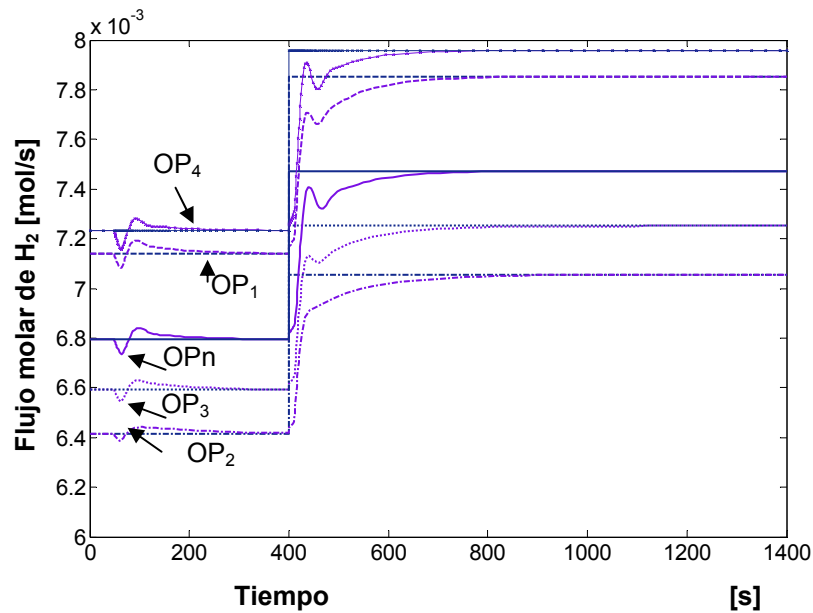


Figura 6.8: Salida de flujo molar de H₂ en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 10% en t=400s

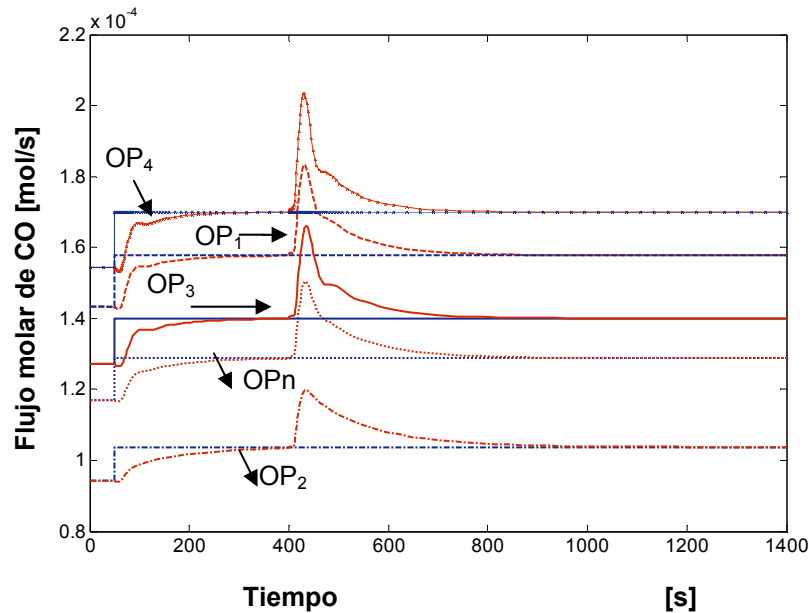


Figura 6.9: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 10% en t=400s

Estructura 2: F_{C₂H₅OH} controlará F_{H₂} y T_{H₂E₂} controlará F_{CO}

En este caso el funcionamiento de los controladores PI ha sido analizado en primer lugar para ajustes de los parámetros según los métodos explicados en 6.3.2. Los parámetros obtenidos están resumidos en la tabla 6.5.

Controlador lineal-PI	Z-N		IAE		ISE	
	L1	L1	L1	L2	L1	L2
K_p	0.13	3.9×10^3	0.13	333	0.13	300
K_i	4.30×10^{-3}	1.03×10^4	4.30×10^{-3}	1.83×10^4	4.30×10^{-3}	15×10^4

Tabla 6.5- Parámetros obtenidos mediante los distintos métodos de ajuste en la estructura 2.

En las gráficas 6.10 y 6.11 se pueden observar los resultados de simulaciones del sistema linealizado en función del tiempo ante cambios del 10% en la referencia de H_2 y ante cambios del 10 % en la referencia de CO . Se han usado los parámetros del método de ajuste mediante la curva de reacción de Z-N. Los resultados obtenidos muestran a priori un buen desempeño del controlador.

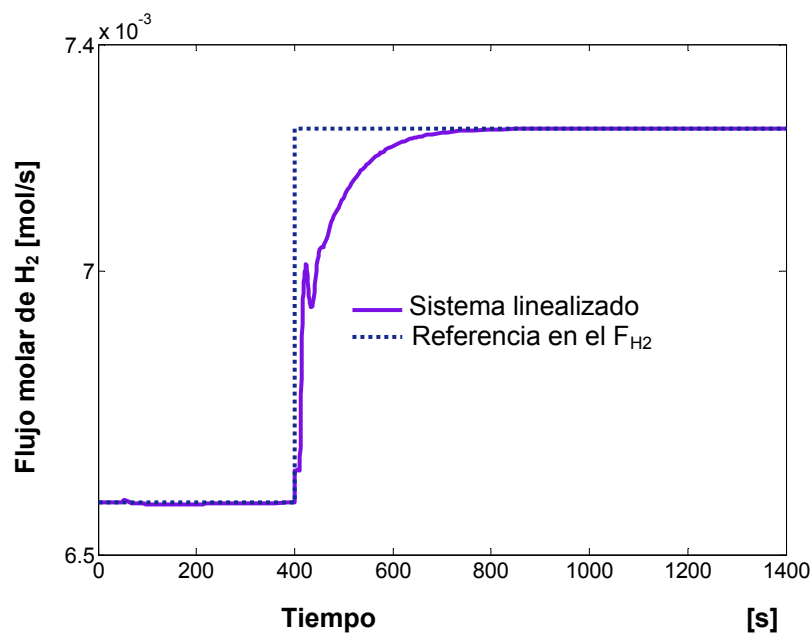


Figura 6.10: Salida de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$

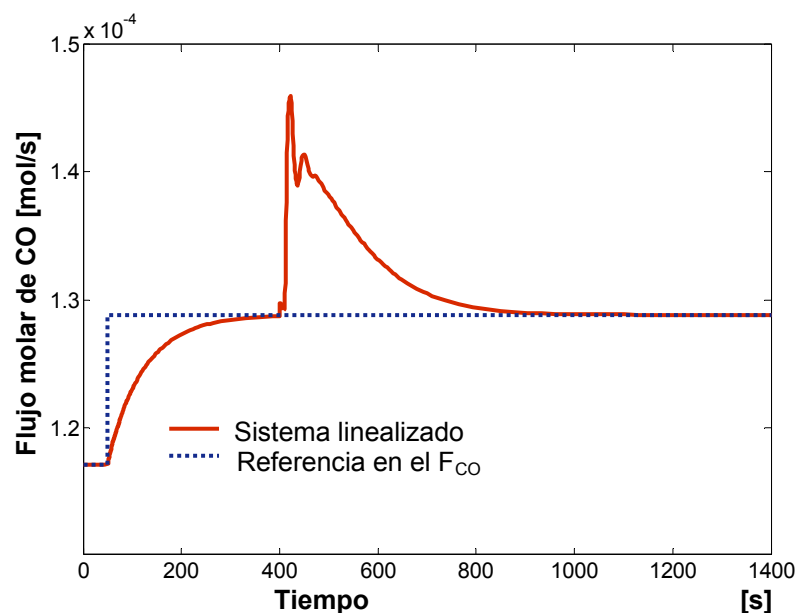


Figura 6.11: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=400s$.

Sin embargo, al aplicar el mismo controlador al sistema no lineal, observamos que el control del sistema se consigue, pero con tiempos de respuesta muy grandes, del orden de 2000 segundos (figura 6.12). Además hemos tenido que reducir el incremento de las consignas a un 2%, dado que el controlador lineal no puede seguir cambios de consigna mayores. Comparando los resultados con parámetros dados por los métodos de los criterios integrales y Z-N, podemos ver que, con la sintonía dada por el criterio ISE, se pueden obtener tiempos de respuesta significativamente menores.

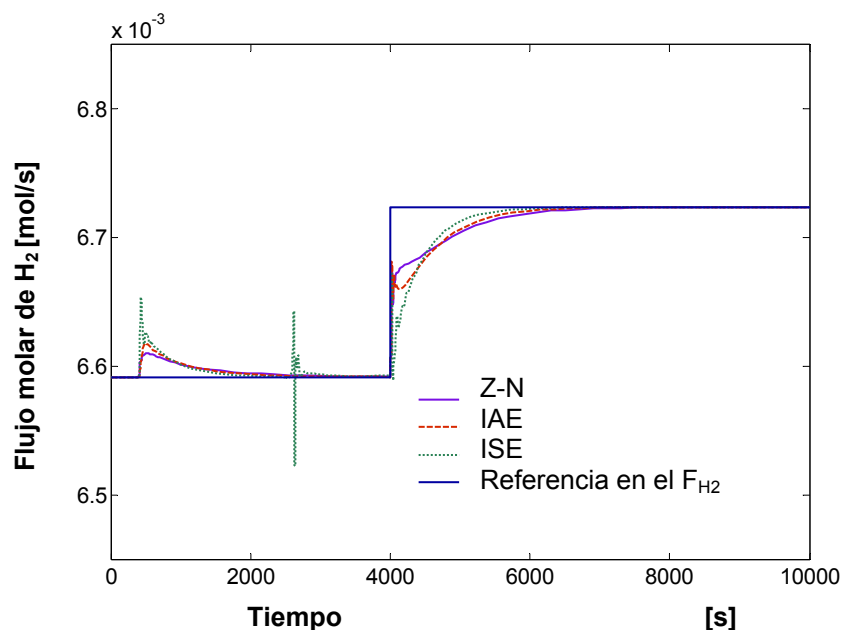


Figura 6.12- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 2% en $t=4000$ minutos.

Como los resultados obtenidos con los parámetros de la tabla 6.5 (métodos de los criterios integrales y Ziegler Nichols) han sido buenos pero no tanto como esperábamos, hemos decidido simular las salidas controladas de H_2 y CO con parámetros ajustados por prueba y error (PE) para ver si era posible mejorar el desempeño del controlador. En las gráficas 6.13 y 6.14 se pueden observar los resultados de las simulaciones para incrementos en las referencias del 1%. En ellas se puede comparar el desempeño de los controladores sintonizados a prueba y error con los sintonizados según Ziegler-Nichols.

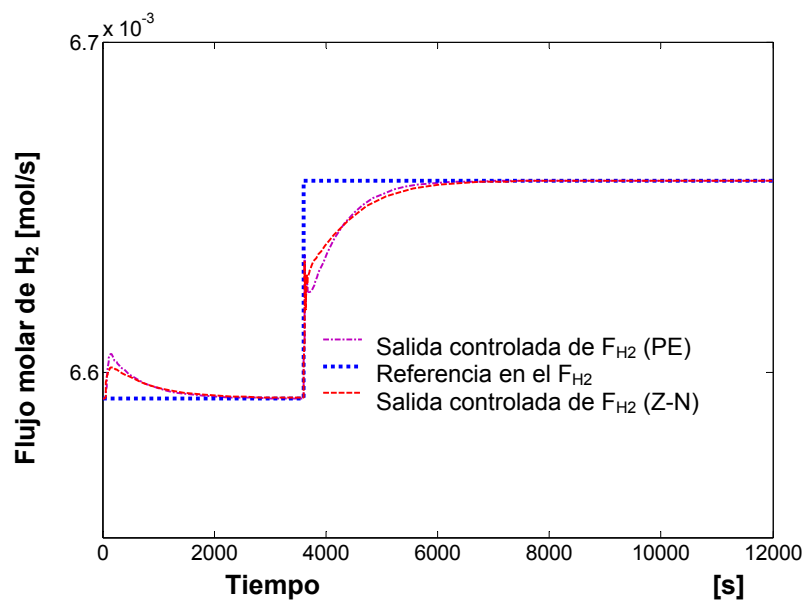


Figura 6.13- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=3600s$.

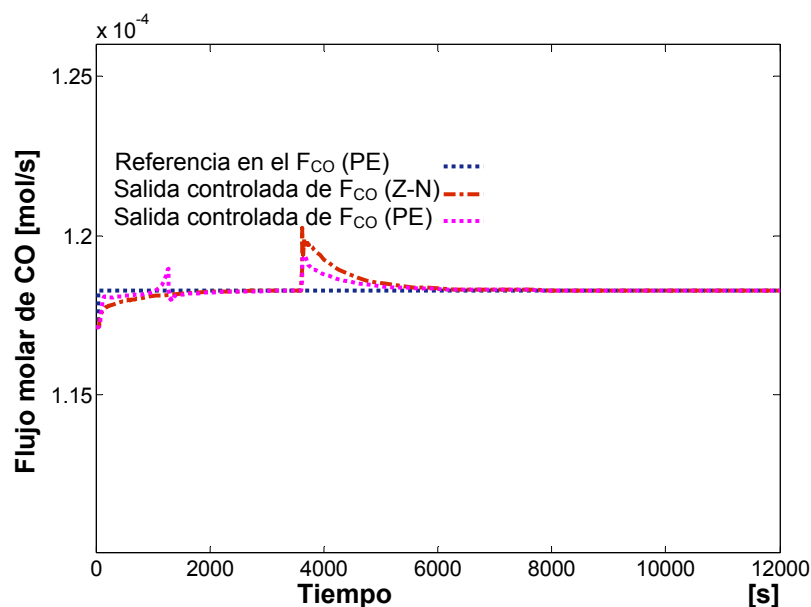


Figura 6.14- Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=3600s$.

Efectivamente, en las figuras 6.13 y 6.14 podemos ver que el controlador con los parámetros ajustados mediante los métodos analíticos (Z-N) han dado resultados aceptables para un 1% de incremento, sin embargo podemos mejorar esta respuesta si realizamos un ajuste experimental, ya que podemos obtener una salida con menos sobrepico y más rápida.

En la figura 6.16 podemos ver las salidas controladas del sistema cuando realizamos perturbaciones en F_{H_2O} , $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$. Las perturbaciones se han implementado realizando escalones del 2% (figura 6.15) en las entradas mencionadas anteriormente. En la gráfica 6.16 podemos ver que la influencia de $T_{H,E3}$ es mucho más grande que la del resto de las entradas. Además podemos ver un buen comportamiento del controlador ante estas perturbaciones.

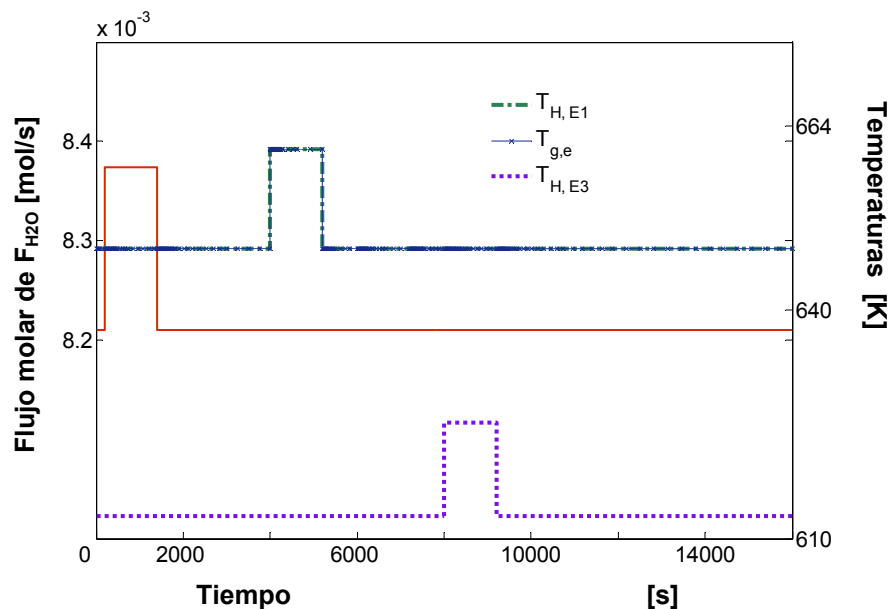


Figura 6.15- Perturbaciones, escalones del 2% del flujo nominal, F_{H_2O} en las entradas de $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

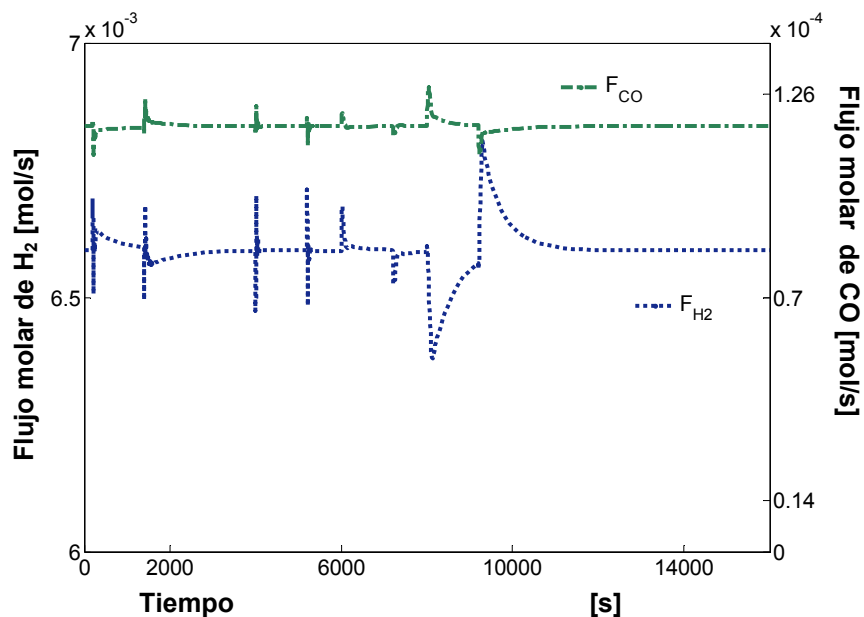


Figura 6.16- Salidas de flujo molar de H_2 y de CO en función del tiempo realizando cambios en las entradas de F_{H_2O} , $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

En la figura 6.16 también se puede ver que cuando se realiza la perturbación en la entrada de H_2O y $T_{g,e}$ las respuestas presentan cambios abruptos de corta duración al inicio de dichas perturbaciones. En cambio, cuando se realizan perturbaciones en las temperaturas los cambios son más suaves y las respuestas son más estables.

En la figura 6.17 podemos ver ambas salidas del controlador ($U_{C_2H_5OH}$ y $U_{T_{H,E2}}$) para las condiciones de operación que se presentan en la figura 6.15.

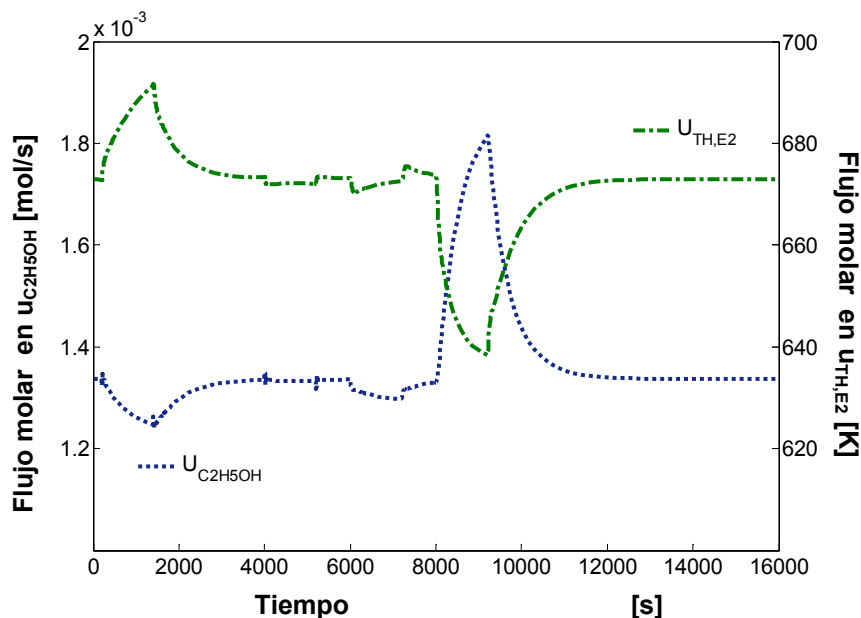


Figura 6.17- Salidas del controlador $U_{C_2H_5OH}$ y $U_{T_{H,E2}}$ en función del tiempo realizando cambios en las entradas de $F_{C_2H_5OH}$, $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

Para poder cuantificar el esfuerzo de control con más claridad en la estructura 2, se han realizado nuevas simulaciones. En las figuras 6.18 y 6.19 se muestran las salidas del sistema (F_{H_2} y F_{CO}) y las salidas del controlador ($U_{C_2H_5OH}$ y $U_{T_{H,E2}}$). De la simulación realizada podemos ver que el controlador deberá producir un incremento del 8% en el flujo de etanol para producir un aumento del 1% en la salida controlada (F_{H_2}). Además el controlador deberá producir un aumento del 1% en el flujo en la temperatura de la camisa térmica correspondiente a la zona 2 para producir un aumento del 1% en la salida controlada (F_{CO}). Con estos valores podemos considerar que el esfuerzo de control bajo estas condiciones es razonable en ambos lazos, aunque a partir de los resultados obtenidos podemos decir que el primer lazo realizará un esfuerzo de un orden de magnitud mayor que el segundo lazo para poder controlar su salida correspondiente.

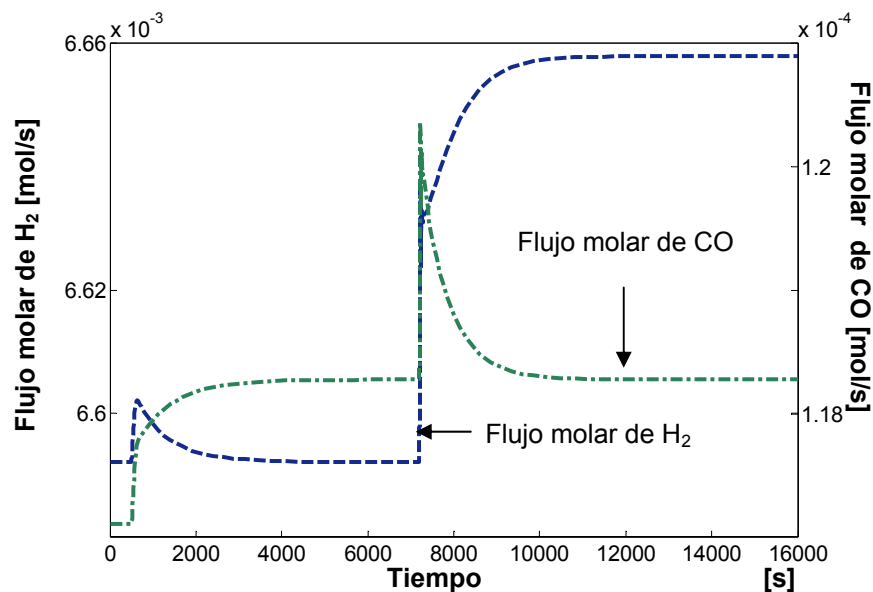


Figura 6.18- Flujo molar de H₂ (lado izquierdo) y flujo molar de CO (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en t=500s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 1% en t=7200s

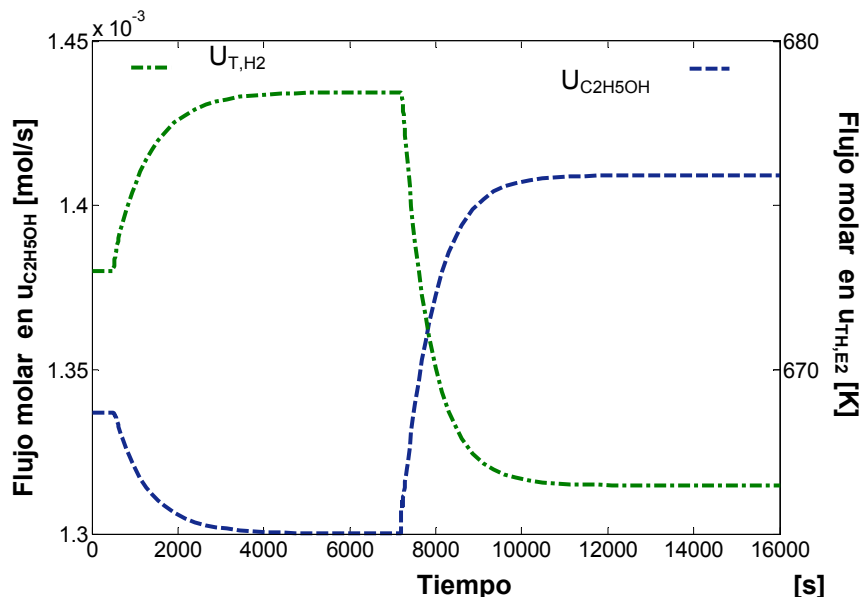


Figura 6.19- Salidas del controlador: U_{C₂H₅OH} (lado izquierdo) y U_{T,H₂} (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en t=500s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 1% en t=7200s

Estructura 3: F_{H2O} controlará F_{H2} / T_{H,E2} controlará F_{CO}

Al implementar el controlador con los parámetros obtenidos utilizando el método de la curva de reacción de Ziegler-Nichols, observamos que las salidas no pueden ser controladas. Por este motivo hemos realizado un ajuste experimental (ver tabla 6.6). Hemos observado los resultados en función del tiempo ante cambios del 5% en la referencia de H₂ y ante cambios del 10% en la referencia de CO. Las salidas muestran un seguimiento de las consignas con un tiempo del orden de los 600 segundos y unos picos considerables, (de una magnitud

similar a la de los incrementos de las consignas) sobre todo cuando realizamos el incremento en la referencia de CO.

		K_p	K_i
PI	Lazo 1	0.64	2.1×10^{-2}
	Lazo 2	2.81×10^6	9.34×10^4

Tabla 6.6: Parámetros obtenidos experimentalmente para la estructura 3.

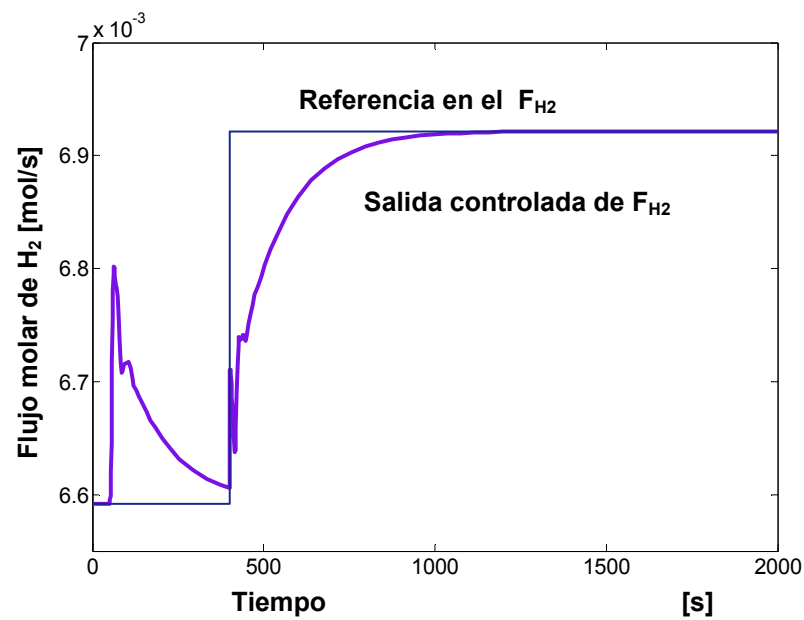


Figura 6.20- Salidas de flujo molar de H₂ en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 5% en t=400min

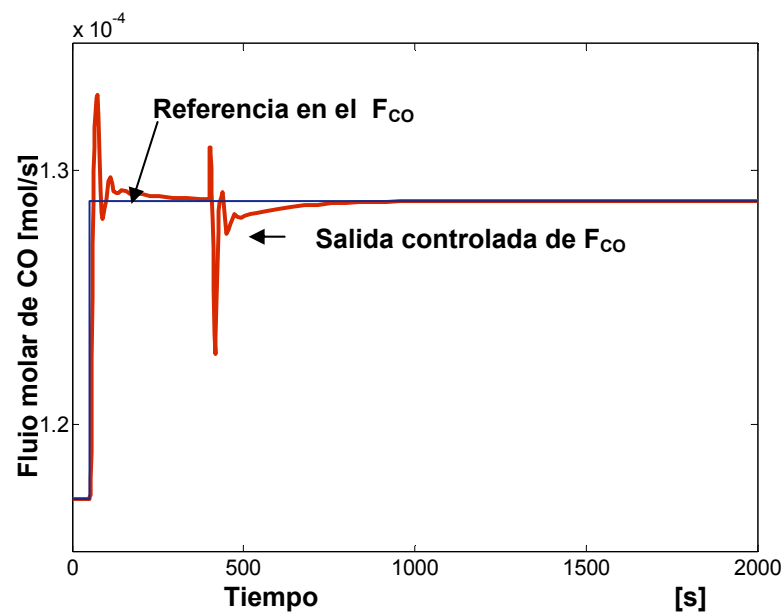


Figura 6.21- Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 5% en t=400min

En la figura 6.23 enseñamos las variables de control correspondientes a las salidas controladas que podemos ver en la figura 6.22. Corresponden a cambios del 10% y 5% en las referencias de F_{CO} y F_{H_2} en $t=50s$ y $t=4000s$ respectivamente. El controlador deberá producir un aumento del 9.8% en el flujo de agua para producir un incremento del 10% en la salida controlada (F_{H_2}); y si producimos un incremento del 2% en la U_{T,H_2} logramos que la salida controlada (correspondiente al flujo de CO) aumente un 5%.

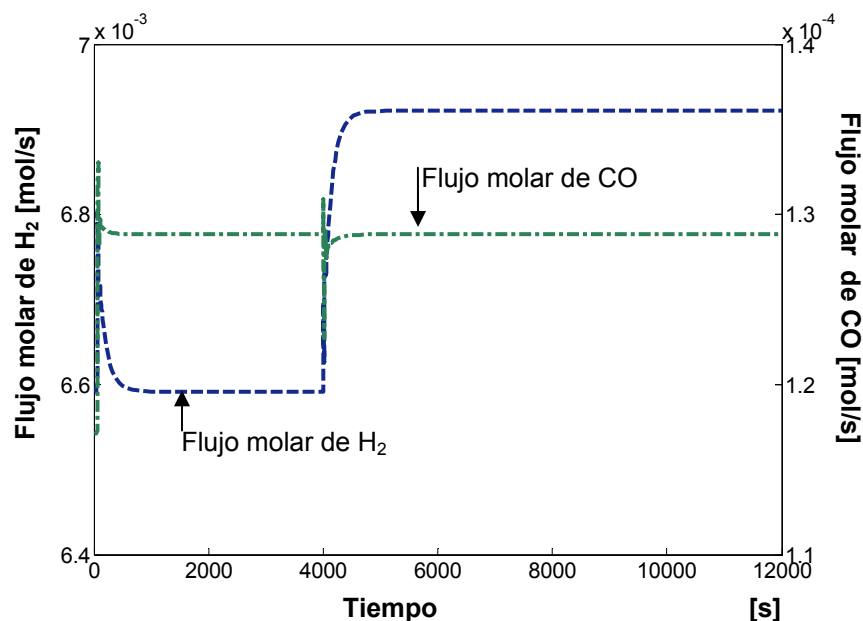


Figura 6.22- Flujo molar de H_2 (lado izquierdo) y flujo molar de CO (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 5% en $t=4000s$

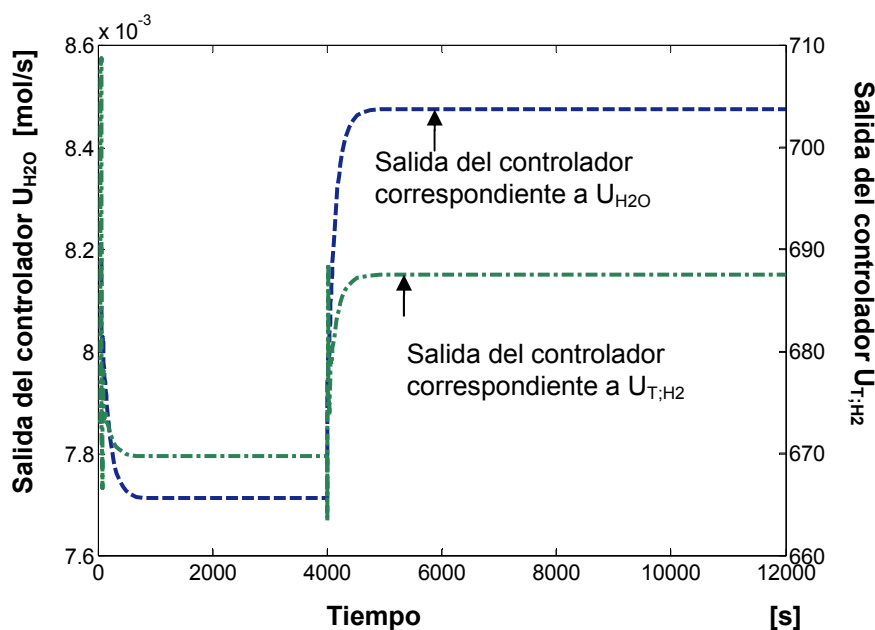


Figura 6.23- Salidas del controlador: U_{H_2O} (lado izquierdo) y U_{T,H_2} (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=50s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 5% en $t=4000s$

En la figura 6.25 hemos graficado las salidas del sistema (flujos molares de H_2 y CO) cuando realizamos perturbaciones en $F_{C_2H_5OH}$, $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$. Las perturbaciones se han implementado realizando escalones del 5% de su valor nominal en las variables $F_{C_2H_5OH}$, $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$ y un escalón del 2% de su valor nominal en $T_{H,E3}$.

Para más detalle, ver figura 6.24. Para esta estructura podemos ver que la influencia de $T_{H,E3}$ también es mucho más grande que la del resto de las entradas. Además se observa también que hay un buen comportamiento del controlador ante estas perturbaciones.

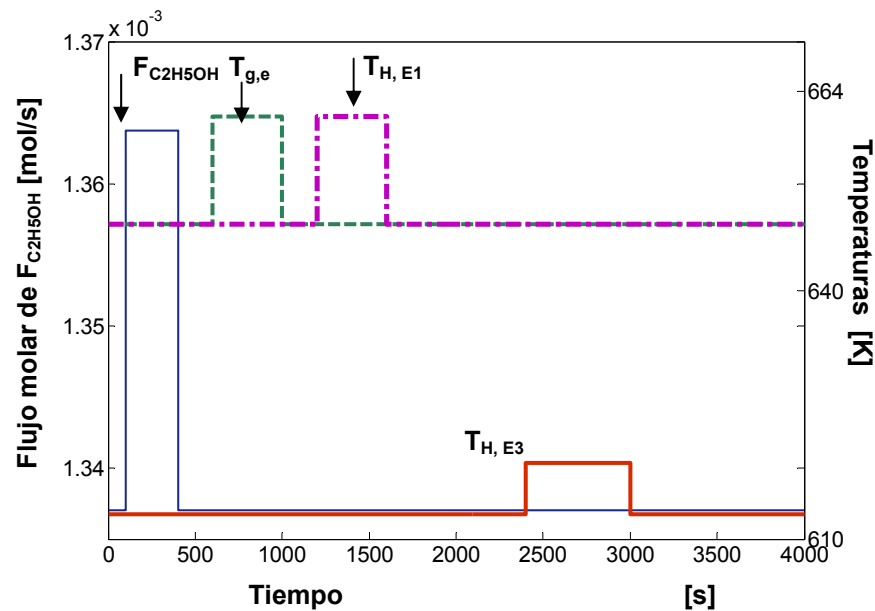


Figura 6.24- Perturbaciones: escalones del 5% del flujo nominal de $F_{C_2H_5OH}$, $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$ y de un 2% en $T_{H,E3}$.

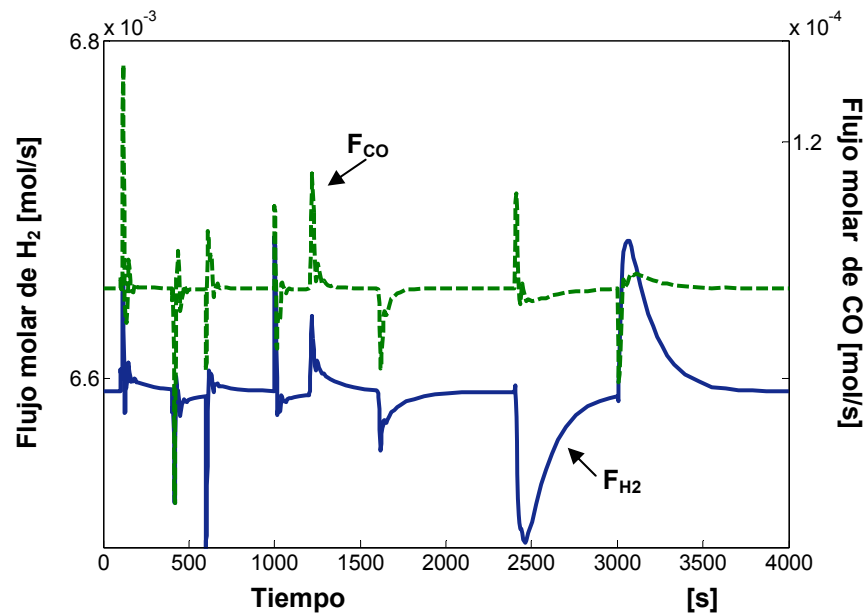


Figura 6.25- Salidas de flujo molar de H_2 y de CO en función del tiempo realizando cambios en las entradas de $F_{C_2H_5OH}$, $T_{g,e}$, $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

Estructura 4: $T_{g,e}$ controlará F_{H_2} / $T_{H,E2}$ controlará F_{CO}

Los parámetros obtenidos por el método de ajuste de Ziegler-Nichols a lazo abierto no han permitido obtener un buen comportamiento. Por lo tanto se ha realizado un ajuste experimental, que se indica en la tabla 6.7. En las figuras 6.26-6.28 se muestran las salidas del flujo de H_2 y CO ante diferentes cambios en las referencias.

		K_P	K_I
PI	Lazo 1	9.9×10^2	2.12×10^3
	Lazo 2	2.75×10^3	5×10^3

Tabla 6.7: Parámetros obtenidos experimentalmente para la estructura 4.

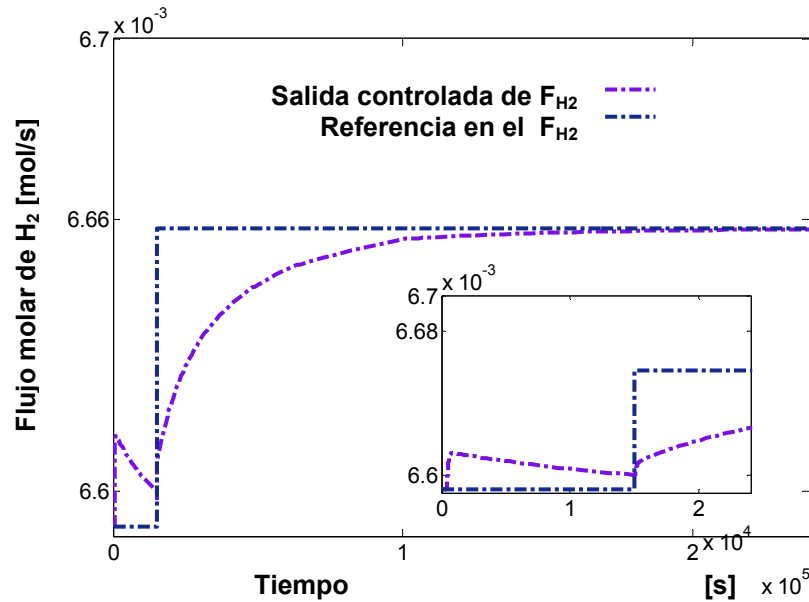


Figura 6.26- Salidas de flujo molar de H₂ en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en t=400s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 1% en t=15000s.

Las simulaciones muestran que podemos conseguir un seguimiento de consignas sólo cuando realizamos incrementos pequeños (1%), pero no para incrementos mayores. En la figura 6.27 podemos observar qué sucede con incrementos del 2% y del 10% en la referencia de hidrógeno.

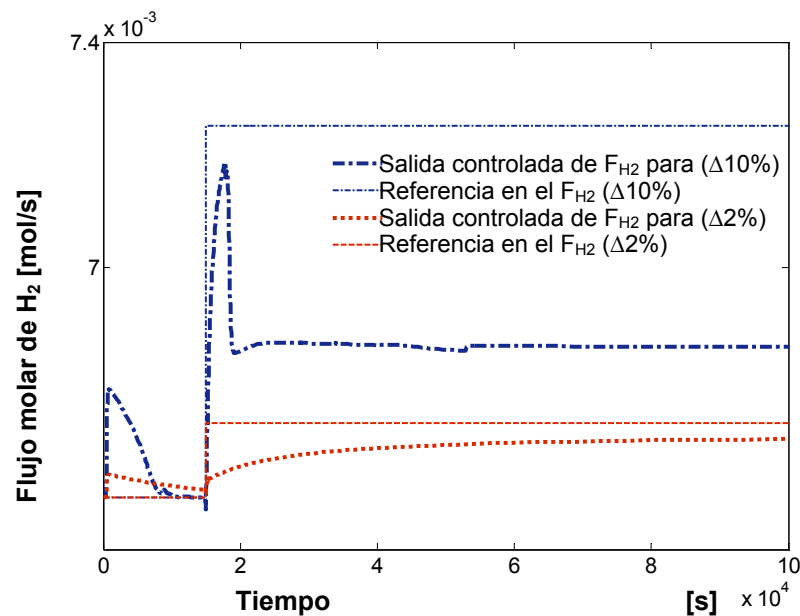


Figura 6.27- Salidas de flujo molar de H₂ en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% y 10% en t=400s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 2% y 10% en t=15000s.

En la figura 6.28 observamos el flujo molar de CO de salida para un incremento de la consigna del 1%.

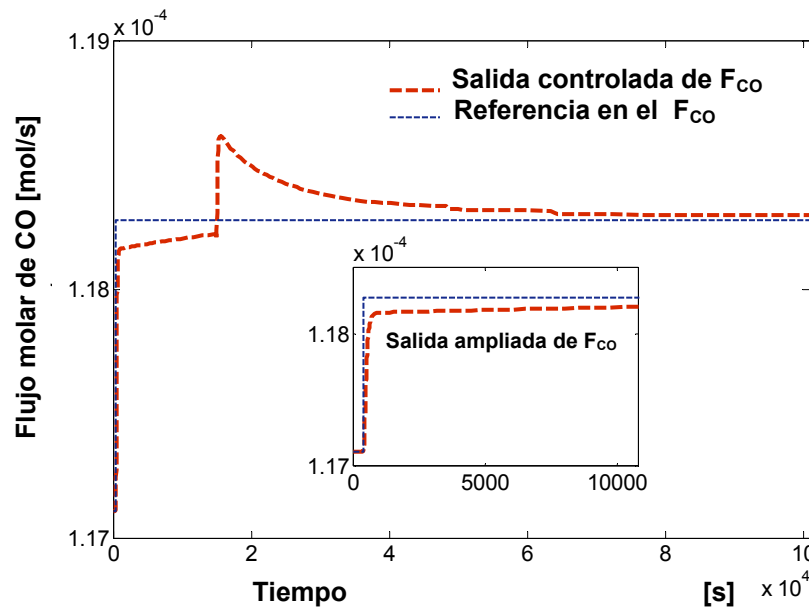


Figura 6.28- Salida de flujo molar de CO y ampliación en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=400$ s y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=15000$ s

En la figura 6.29 podemos ver como son las salidas del controlador ante cambios en las referencias, (cuando la referencia de F_{CO} se incrementa un 1% en $t=400$ s y la referencia de F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=10000$ s). Esta estructura es la peor de las cinco seleccionadas porque el controlador tiene que invertir mucho tiempo en llegar a su valor final, incluso ante cambios en las referencias de sólo el 1%. En la figura 6.29 podemos ver también que se requiere un aumento del 21% en la $U_{Tg,e}$ para que la salida de F_{H_2} aumente aproximadamente un 1%, en cambio, un aumento del 2% en la $U_{T;H_2}$ para que la salida de F_{CO} aumente aproximadamente un 1%.

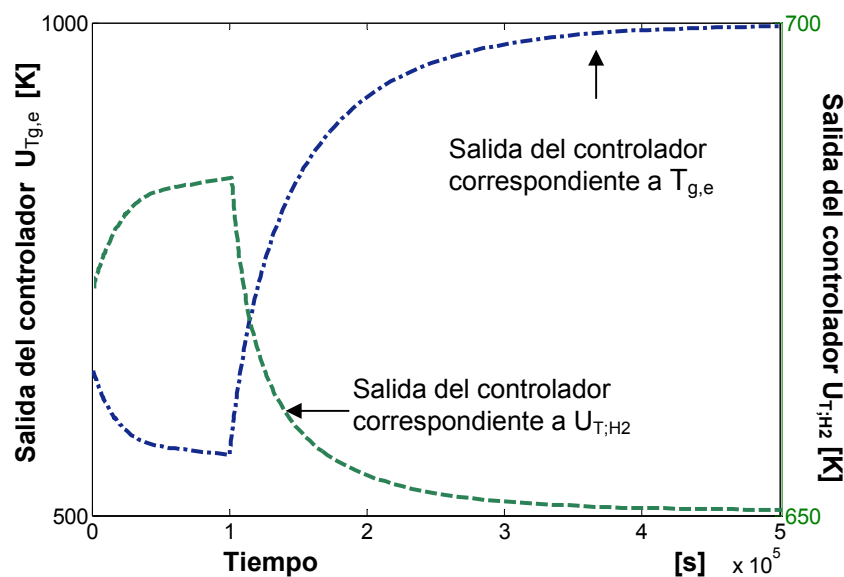


Figura 6.29- Salidas del controlador: $U_{Tg,e}$ (lado izquierdo) y $U_{T;H_2}$ (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en $t=400$ s y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 1% en $t=10000$ s

Finalmente, en la figura 6.32 se puede observar cómo se comportaría el flujo molar de H_2 y CO cuando realizamos perturbaciones en $F_{C_2H_5OH}$, F_{H_2O} , $T_{H,E1}$, $T_{H,E2}$. Las perturbaciones para $F_{C_2H_5OH}$ y F_{H_2O} se han realizando haciendo escalones del 10% de su valor nominal, ver figura 6.30. En cambio, como se observa en la figura 6.31, las perturbaciones en $T_{H,E1}$, $T_{H,E2}$ han sido del 5%.

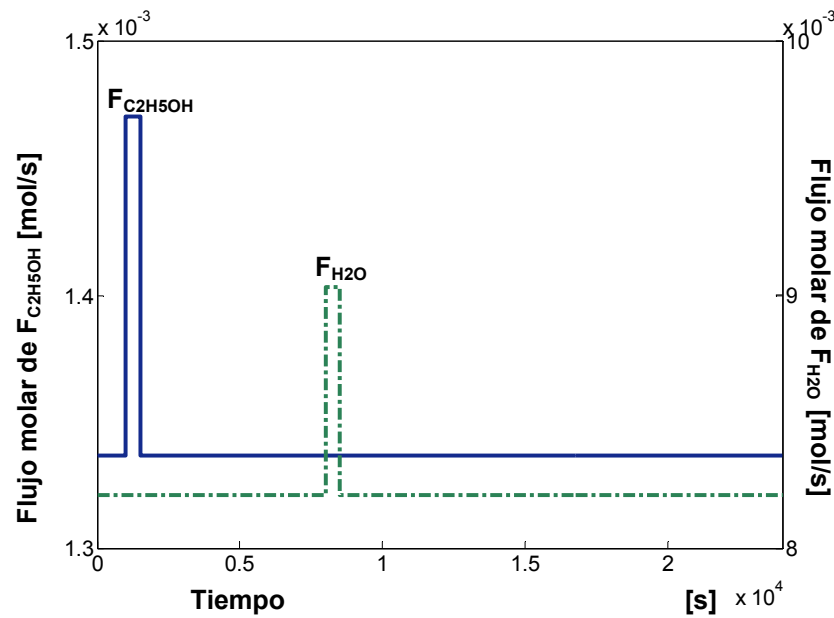


Figura 6.30- Perturbaciones: escalones del 10% del flujo nominal de $F_{C_2H_5OH}$ y F_{H_2O} .

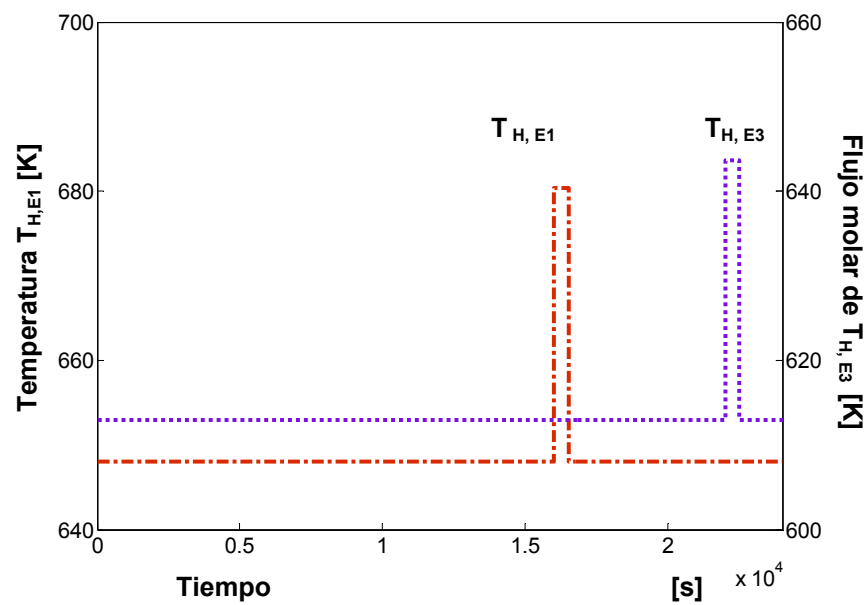


Figura. 6.31- Perturbaciones: escalones del 5% del flujo nominal de $T_{H,E1}$ y $T_{H,E2}$.

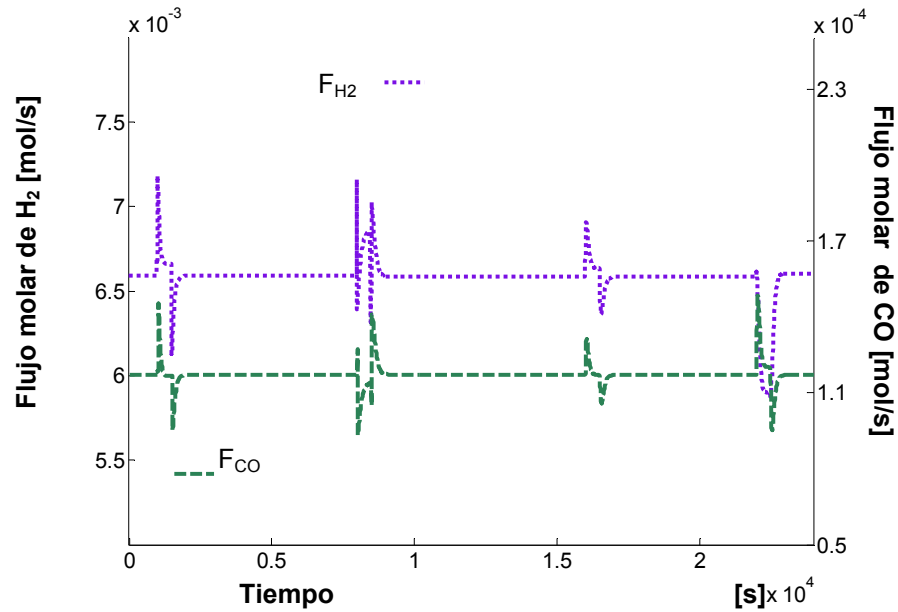


Figura.32 Salidas de flujo molar de H₂ y de CO en función del tiempo realizando cambios en las entradas de F_{C₂H₅OH}, F_{H₂O}, T_{H,E1}, T_{H,E2}.

Estructura 5: T_{H,E1} controlará F_{H₂} / T_{H,E2} controlará F_{CO}

Para esta estructura hemos ajustado los parámetros del controlador PI mediante el método de la curva de reacción de Ziegler-Nichols y los resultados están resumidos en la tabla 6.8. Al implementar el controlador con estos parámetros, observamos que las respuestas son estables. Es decir, para esta estructura no hemos tenido que realizar un ajuste experimental.

		K _P	K _I
PI	Lazo 1	7.23×10^4	6.03×10^2
	Lazo 2	6.45×10^5	5.39×10^5

Tabla 6.8: parámetros obtenidos mediante el método de la curva de reacción de Ziegler-Nichols para la estructura 5.

Las figuras 6.33-6.34 muestran los resultados obtenidos de simulaciones con el modelo lineal. El comportamiento del sistema controlado parece, con este primer análisis, adecuado.

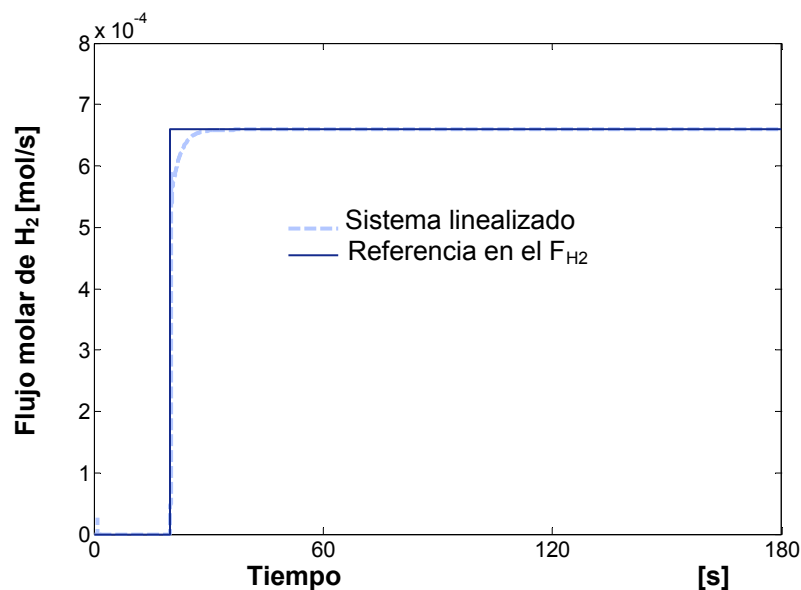


Figura 6.33- Salidas de flujo molar de H₂ en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 10% en t=1200 s.

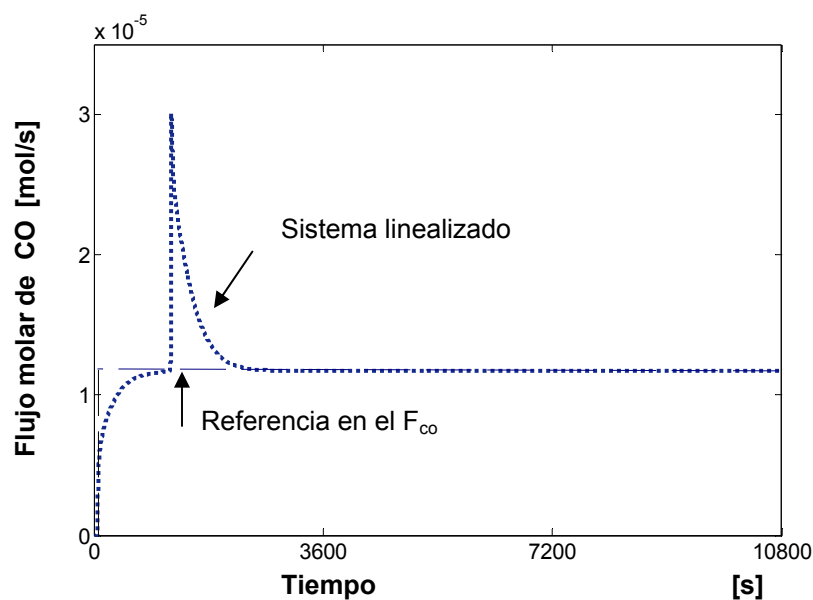


Figura 6.34- Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 10% en t=1200 s.

Los parámetros que mostraron buen desempeño sobre el modelo lineal fueron aplicados al modelo no-lineal (ver figura 6.35) para verificar su funcionamiento y el resultado de las simulaciones muestra unas curvas de forma adecuada pero con tiempos de respuesta extremadamente largos. Además, del mismo modo que ocurre con otras estructuras, el control basado en controladores PI descentralizados no puede admitir cambios del 10% en las referencias. Concretamente, la figura 6.35 muestra el comportamiento del sistema controlado para cambios de referencia del 1%.

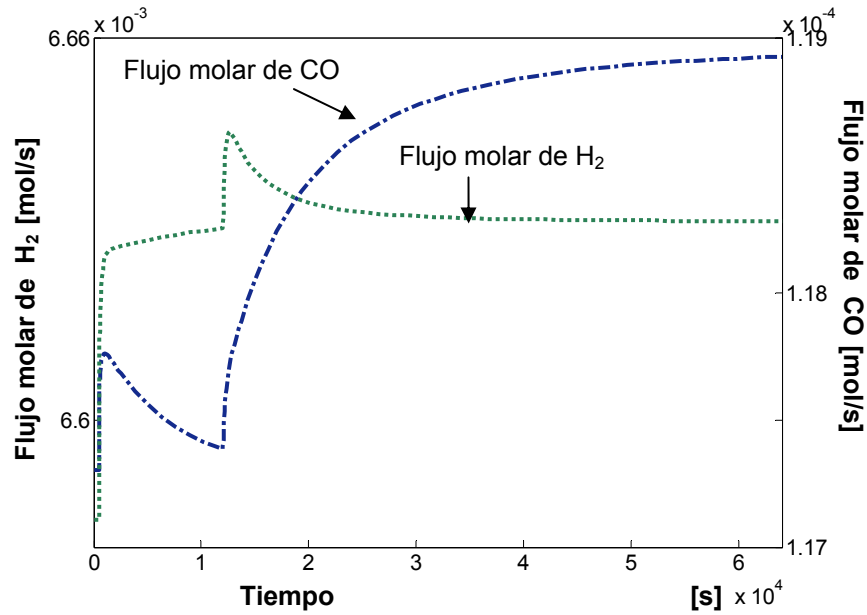


Figura 6.35- Flujo molar de H₂ (lado derecho) y Flujo molar de CO (lado izquierdo) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en t=500s y la referencia del F_{H2} se incrementa un 1% en t=12000s

En la figura 6.36 podemos observar las dos salidas del controlador ($T_{H,E1}$ y $T_{H,E2}$) para las mismas condiciones de operación de la figura 6.35: la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en t=500s y la referencia del F_{H2} se incrementa un 1% en t=12000s. De la simulación realizada podemos ver que el controlador deberá producir un incremento del 5% en la temperatura de la primera camisa térmica para producir un aumento del 1% en la salida controlada (F_{H2}). Además el controlador deberá producir un aumento del 1% en la temperatura de la camisa térmica en la segunda etapa para producir un incremento del 1% en la salida controlada (F_{CO}). Entonces podemos concluir que el esfuerzo de control bajo estas condiciones es adecuado en ambos lazos de control, sin embargo, el segundo lazo es el que realizará más esfuerzo para poder controlar su salida correspondiente.

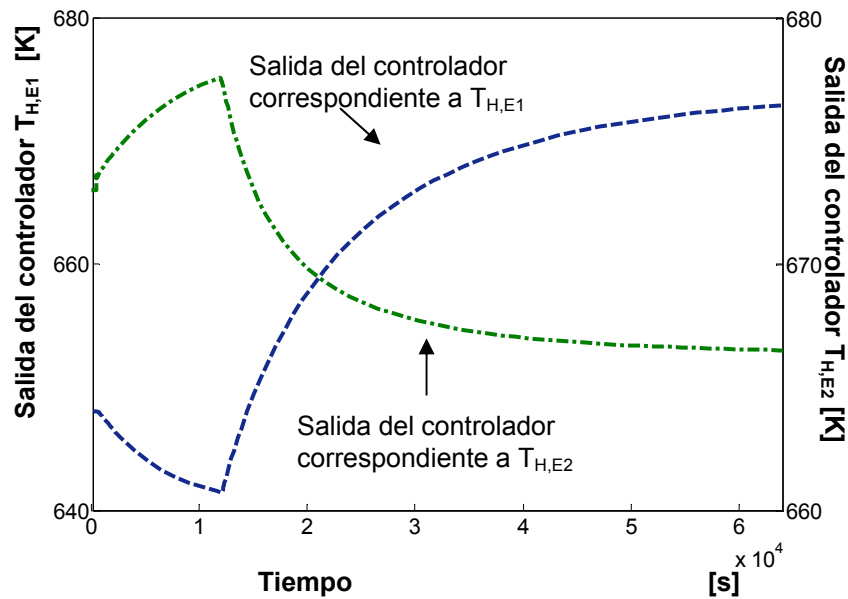


Figura 6.36- Salidas del controlador: $T_{H,E1}$ (lado izquierdo) y $T_{H,E2}$ (lado derecho) en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 1% en t=500s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 1% en t=12000s

En las figuras 6.37-6.39 se muestra el comportamiento del sistema para cambios de consigna mayores que el 1%. Para evaluar el funcionamiento del controlador implementado hemos observado la salida controlada de F_{H_2} en función del tiempo ante incrementos del 1%, 2% y del 10% en las referencias de F_{H_2} y F_{CO} (ver figuras 6.37-6.38), así como la salida controlada F_{CO} en las mismas condiciones (ver figura 6.39).

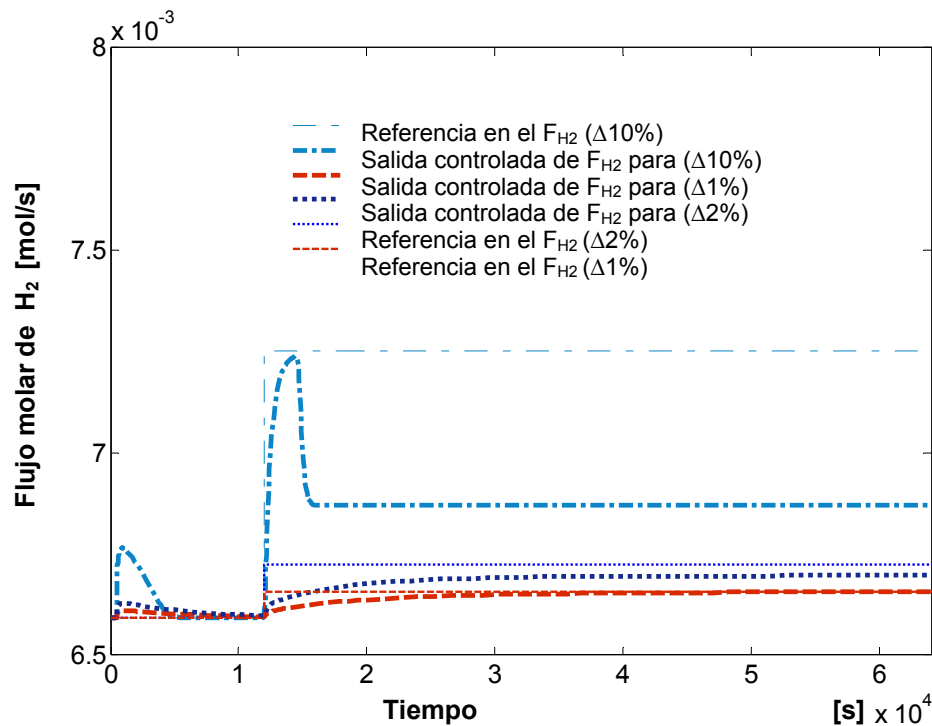


Figura 6.37- Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa de 1%,2% y 10% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa en 1%, 2% y 10% en $t=12000s$

Por razones de escala en la figura 6.38 hemos realizado una ampliación de la figura 6.37 de manera que se pueda observar adecuadamente como se ve afectado el flujo de H_2 ante los incrementos realizados en la referencia del F_{CO} .

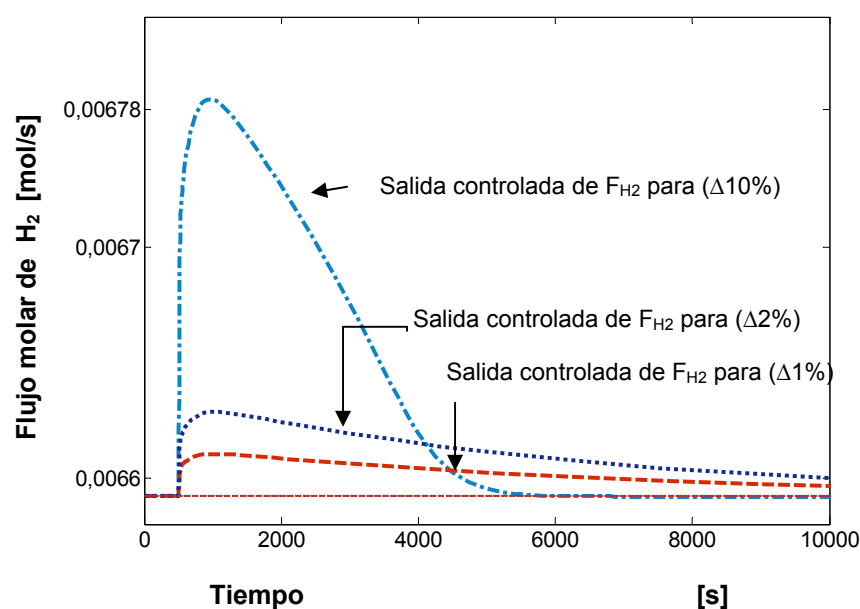


Figura 6.38- Salidas ampliadas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa de 1%,2% y 10% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa en 1%, 2% y 10% en $t=12000s$

De las figuras 6.37 y 6.38 podemos concluir, como era predecible, que al realizar cambios del 1% o 2% en las referencias obtenemos mejores resultados que cuando realizamos incrementos del 10%. El peor resultado se puede ver cuando variamos en $t=12000s$ un 10% la referencia de H_2 ya que nunca el hidrógeno producido puede alcanzar el valor deseado, quedándose sólo a la mitad del escalón.

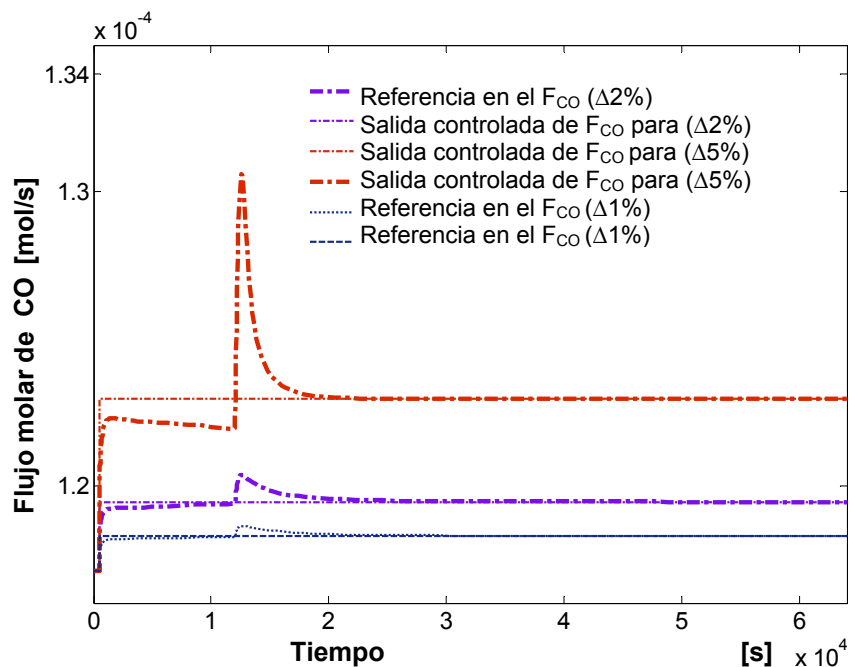


Figura 6.39- Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa de 1%, 2% y 5% en $t=500s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa en 1%, 2% y 5% en $t=12000s$

Podemos decir que al incrementar la referencia de F_{H_2} en más de un 5%, la respuesta presenta saturación. Ahora vamos a analizar cómo se comportaría el flujo molar de H_2 y CO ante perturbaciones en $F_{C_2H_5OH}$, F_{H_2O} , $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$. Las perturbaciones se han realizando haciendo escalones del 5% de su valor nominal en todas las variables. En la figura 6.40 se puede observar el $F_{C_2H_5OH}$ y F_{H_2O} , en cambio, la figura 6.41 presenta las perturbaciones realizadas en $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

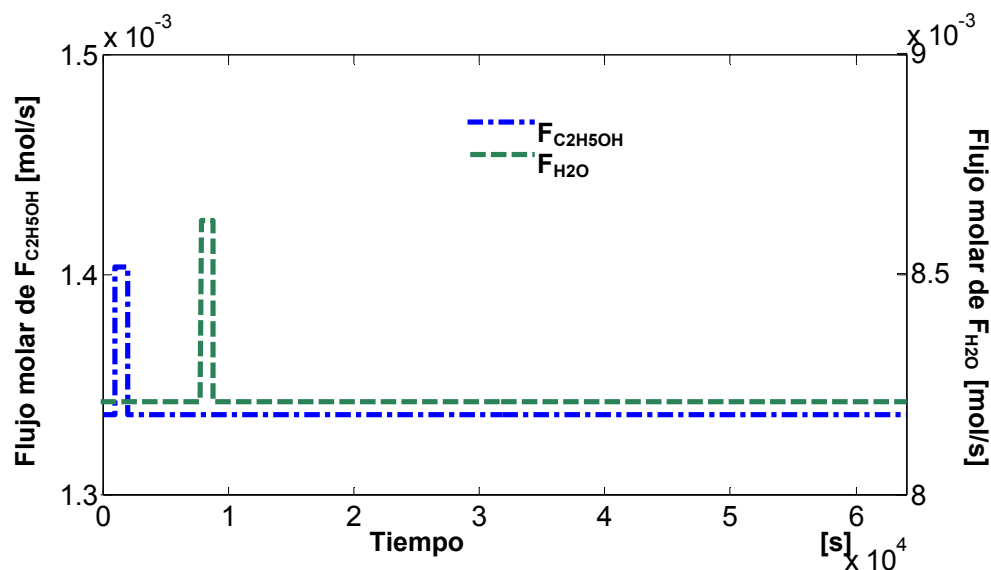


Figura. 6.40- Perturbaciones: escalones del 5% del flujo nominal de $F_{C_2H_5OH}$ y F_{H_2O} .

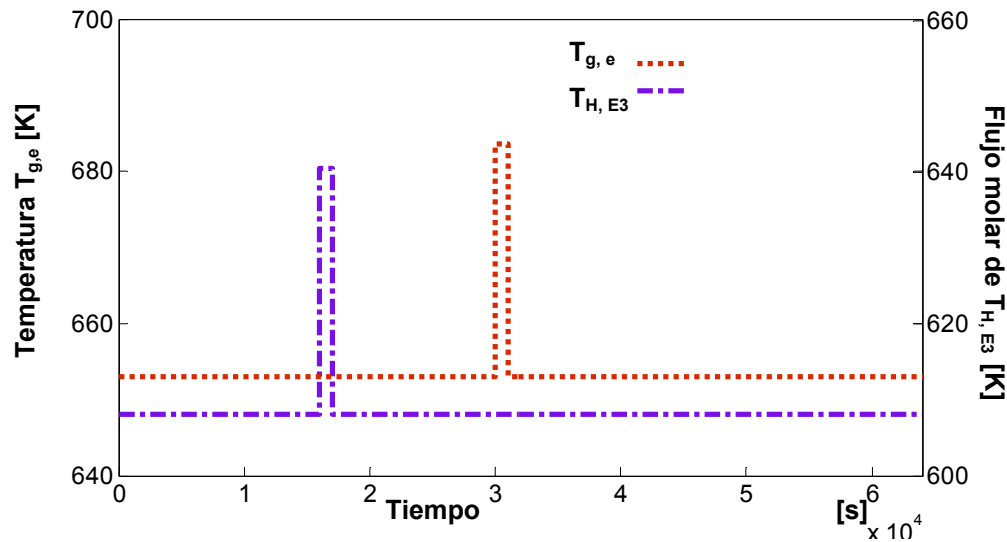


Figura. 6.41- Perturbaciones: escalones del 5% del flujo nominal de $T_{g,e}$ y $T_{H,E3}$.

En la figura 6.42 podemos observar las salidas del flujo molar de H_2 y flujo molar de CO bajo el efecto de las perturbaciones mencionadas. Nuevamente, en esta estructura podemos ver que la influencia de $T_{H,E3}$ también es mucho más grande que la del resto de las entradas. También se puede ver que el controlador consigue el rechazo de las perturbaciones.

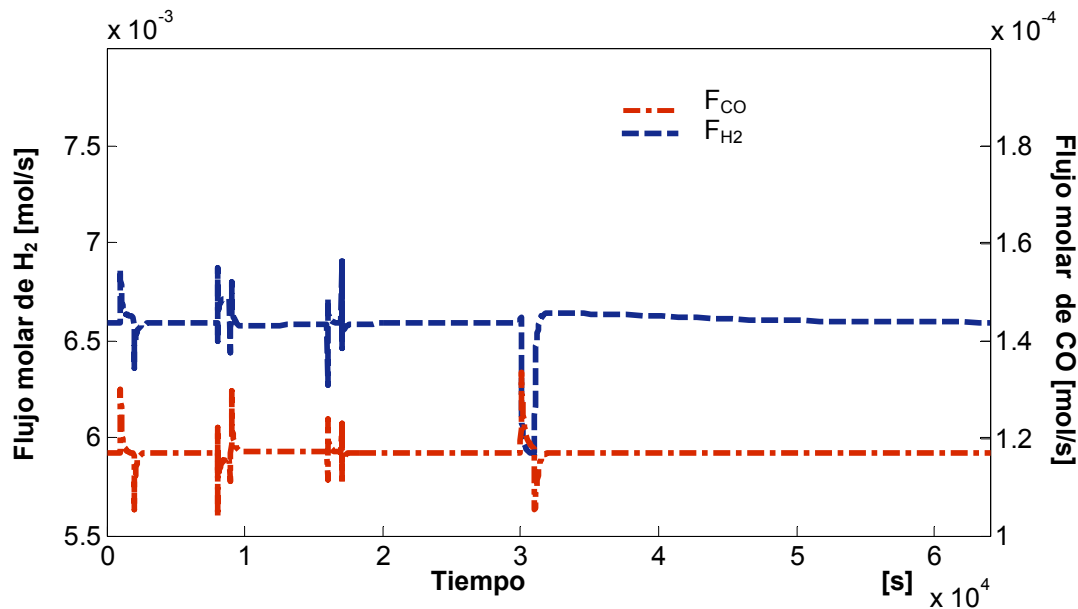


Figura. 6.42- Salidas de flujo molar de H_2 y de CO en función del tiempo realizando cambios en las entradas de $F_{C_2H_5OH}$, F_{H_2O} , $T_{H,E1}$, $T_{H,E3}$.

6.5 Control del sistema con retardo. Predictor de Smith

En los apartados anteriores hemos podido verificar que el reformador posee una conducta dinámica lenta y con respuesta inversa. En el contexto de control de procesos estas características significan que el sistema a controlar presenta cierto tipo de complejidad. Esta respuesta inversa puede tratarse como el retardo que

presenta nuestra planta. Este retardo puede ser compensado mediante técnicas de control conocidas en la literatura como por ejemplo la técnica propuesta por [Smith, 1957]. Estas técnicas son conocidas como *predictor de Smith* (porque predice el efecto del retardo frente a una decisión de control) o *compensador de tiempos muertos* (porque elimina el efecto del tiempo muerto sobre la dinámica del controlador).

Suponiendo que todos los retardos son debidos al proceso y que su magnitud es conocida, la función de transferencia del proceso puede ser escrita como una función de primer orden puro en serie con su retardo (es decir, se presenta como dos bloques en serie, sin que tal separación pueda ser realizada en la práctica para algún proceso):

$$G_p(s) = G(s) \cdot \exp(-\theta_d \cdot s) \quad (6.5)$$

y si se adopta la hipótesis simplificada típica, en que el sensor y el actuador fuesen ideales (Figura 6.43), la respuesta dinámica del lazo abierto a una entrada en la referencia será:

$$y(s) = G_c(s) \cdot [G(s) \cdot \exp(-\theta_d \cdot s)] \cdot y_{REF}(s) \quad (6.6)$$

es decir, la respuesta dinámica de una acción de control se ve retardada en, precisamente, el retardo originalmente considerado.

Para eliminar los efectos del retardo, se requeriría información presente y no la retardada, en una expresión sin retardo, $y^*(s)$, como se puede observar en la ecuación 6.7:

$$y^*(s) = G_c(s) \cdot G(s) \cdot \bar{y}_{REF}(s) \quad (6.7)$$

donde y^* es la respuesta dinámica de un hipotético sistema de primer orden sin retardo, que se podría obtener si a la respuesta $y(s)$ de la ecuación 6.6 (en realidad, a la respuesta medida, $y_M(s)$, pero que la hemos supuesto ideal) se le pudiese agregar (SUMAR) la expresión:

$$\tilde{y}(s) = [1 - \exp(-\theta_d \cdot s)] G_c(s) \cdot G(s) \cdot y_{REF}(s) \quad (6.8)$$

ya que en ese caso se tendría:

$$\tilde{y}(s) + y(s) = y^*(s) \quad (6.9)$$

que es la solución deseada al problema del retardo.

Es, quizás, más simple visualizar el efecto mediante los diagramas de bloques y aplicando álgebra de bloques; en primer lugar, el proceso y su retardo tiene el diagrama de bloques representado en la Figura 6.43.

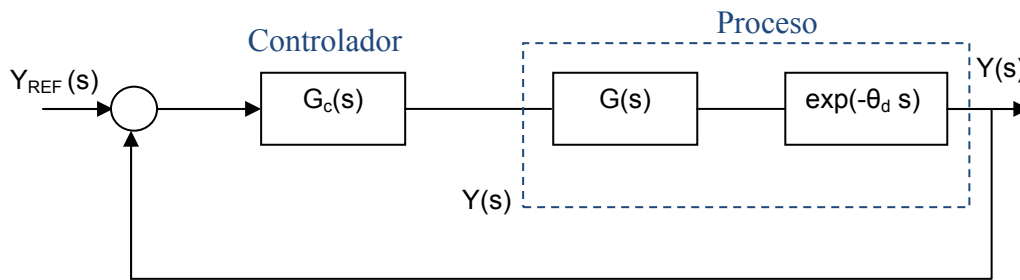


Figura 6.43: Proceso Controlado Feedback

Luego, Smith propone agregar una compensación del tiempo muerto (Figura 6.44), antes que la señal medida (que hemos supuesto ideal) llegue al controlador, conformando un mecanismo controlador más complejo:

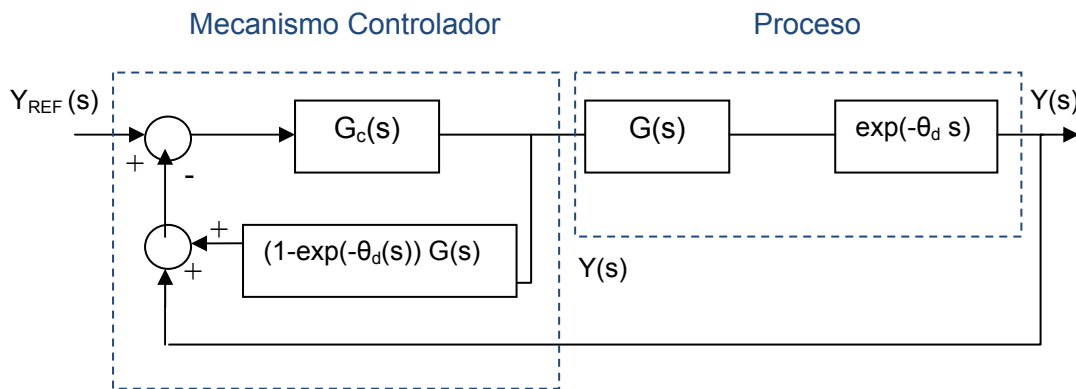


Figura 6.44: Compensación de Smith modifica la señal de control

Este diagrama de bloques, que refleja efectivamente "cómo" se conformará el nuevo tipo de controlador, resulta equivalente (por álgebra de bloques) al sistema de control feedback de la Figura 6.45.

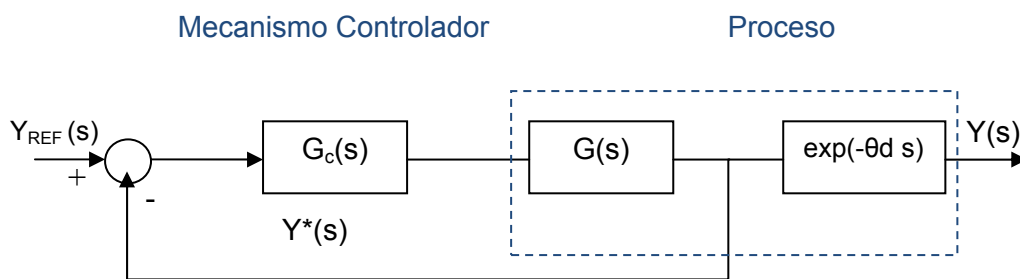


Figura 6.45: Circuito equivalente de un proceso compensado por Smith

que corresponde a un logro importante: se ha conformado un controlador feedback de aquella parte de la función de transferencia del proceso que no presenta retardo, de modo que el retardo tiene un efecto posterior a la acción de control y, por ende, no entorpece la calidad del control. Es decir: la compensación de tiempos muertos, también conocida como predictor de Smith, saca el tiempo muerto afuera del lazo de control.

Una de las dificultades típicas del control de procesos, sobre todo si hay transportes en el proceso, es, sin duda, el tiempo muerto; pero también existe la dificultad asociada a los modelos incompletos o simplificados en exceso o, simplemente, desconocidos (empíricos). Esta dificultad se hace evidente al diseñar un predictor de Smith porque el controlador requiere ahora un conocimiento adecuado del tiempo muerto del proceso (la función del predictor contiene, precisamente, el tiempo muerto del proceso controlado).

Las imperfecciones del modelado, tanto en la función de transferencia $G(s)$ como en el tiempo muerto " t_d " o " θ_d " son inevitables. Si las estimaciones no son suficientemente buenas, entonces el elemento de compensación:

$$\tilde{y}(s) + y(s) = y^*(s) \quad (6.10)$$

no será adecuado porque no conocemos exactamente $G(s)$ (es decir, no tenemos valores perfectos para sus parámetros) ni el tiempo muerto.

Resumiendo, sólo si se conoce el modelo y su retardo de manera precisa, el compensador de Smith será útil y exacto. Si no se conoce el modelo en forma precisa, es perfectamente posible que se produzcan errores, que podrían llegar a desestabilizar procesos que sujetos a control PI o PID hubiesen sido estables.

6.5.1 Simulaciones

Estructura 1 $F_{C_{2H_5OH}}$ controlará F_{H_2} / F_{H_2O} controlará F_{CO}

Utilizando los parámetros que presentan un buen desempeño en el controlador PI clásico implementado en el sistema no lineal. Las figuras 6.46 y 6.47 muestran los resultados obtenidos para evaluar el desempeño del controlador de Smith, con este objetivo hemos comparado las salidas de ambos controladores.

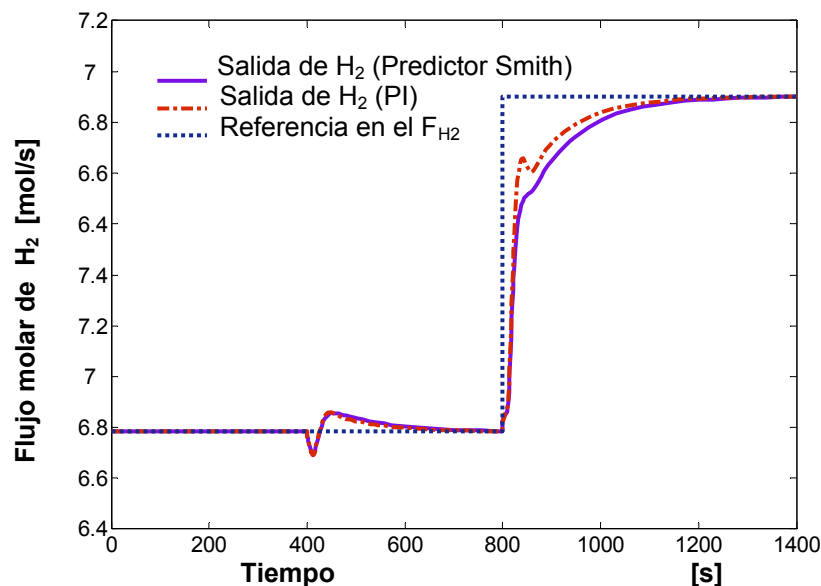


Figura 6.46: Salidas de flujo molar de H_2 en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=800s$

La salida de flujo de H_2 para el caso en que utilizamos el predictor de Smith tiene un comportamiento más suave (evitando un pequeño pico cuando aplicamos el cambio de referencia de H_2) que cuando se implementa el controlador PI clásico. Cuando perturbamos la referencia de CO, no vemos cambios notables en los controladores comparados.

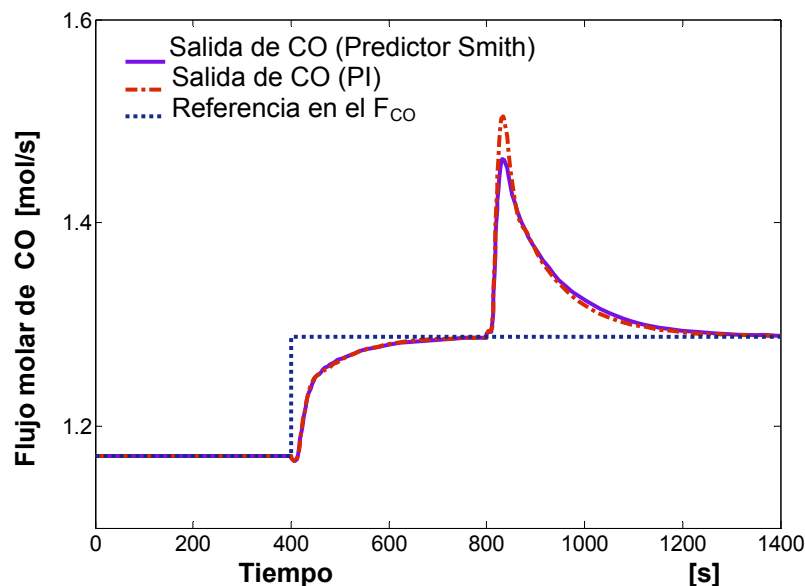


Figura 6.47: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 10% en $t=400s$ y cuando la referencia del F_{H_2} se incrementa un 10% en $t=800s$

El flujo de CO que ha sido controlado mediante el controlador clásico PI presenta un sobrepico mayor comparado con el que se produce cuando utilizamos el predictor de Smith. Este sobrepico se observa en la respuesta frente a la perturbación realizada en $t=800s$.

Estructura 2 $F_{C_2H_5OH}$ controlará F_{H_2} / F_{H_2E} controlará F_{CO}

Los parámetros utilizados se encuentran resumidos en la tabla 6.5. La respuesta del sistema a lazo cerrado con los valores de sintonización anteriores se pueden observar en las figuras 6.48 y 6.49, donde se muestran las salidas controladas en el flujo de H_2 y CO. Estos valores se han implementado en el controlador lineal PI y en el predictor de Smith aplicados en el sistema no lineal.

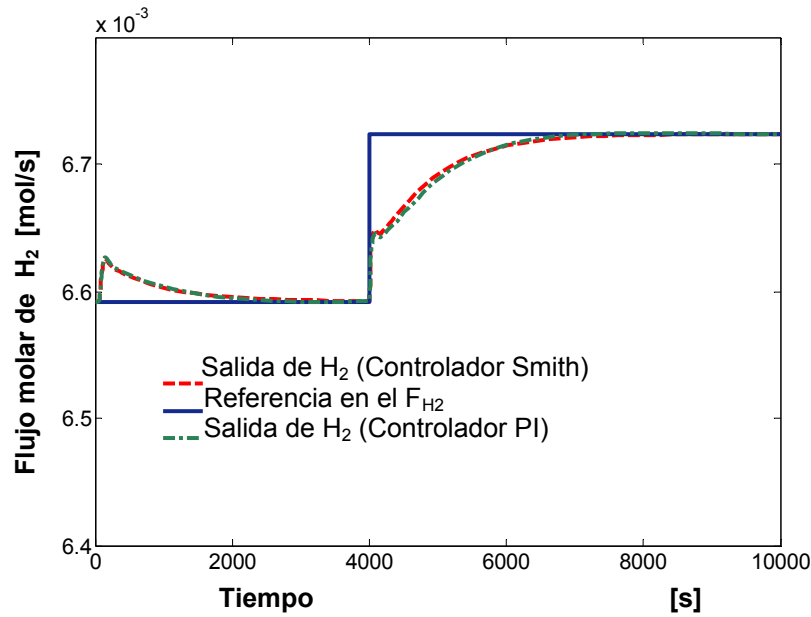


Figura 6.48: Salidas de flujo molar de H₂ en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en t=50s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 2% en t=4000s

La diferencia en las repuestas no es notable para esta estructura. Entonces no es conveniente utilizar un controlador predictivo porque no sería conveniente desde el punto de vista práctico, ya que aumenta la complejidad del controlador y no se manifiesta un cambio importante.

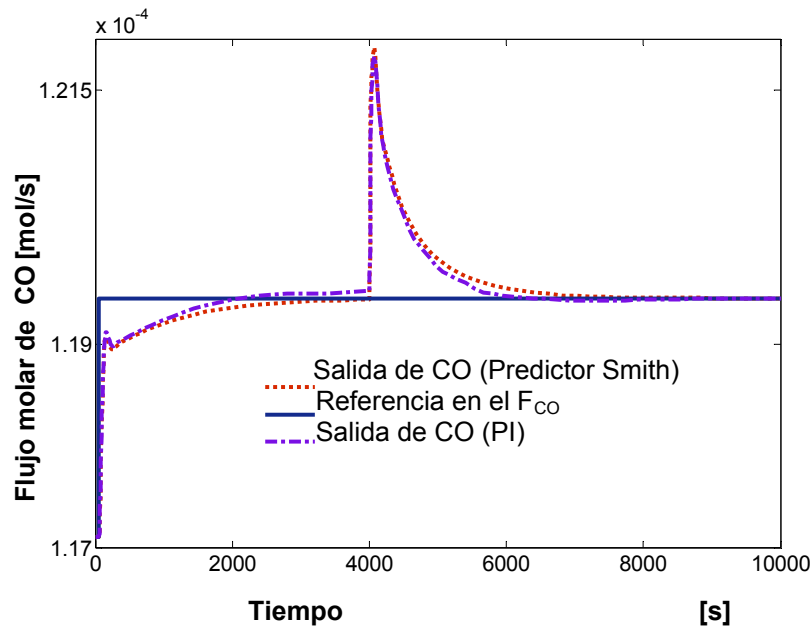


Figura 6.49: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en t=50s y cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en t=4000s

Cuando evaluamos el predictor de Smith, el comportamiento del sistema controlado no es muy diferente al que presenta con el controlador lineal PID.

Estructura 5 $F_{H,E1}$ controlará F_{H2} / $F_{H,E2}$ controlará F_{CO}

Los parámetros teóricos ajustados mediante el método de Ziegler Nichols no han presentado un buen desempeño. Entonces hemos decidido utilizar estos parámetros en el predictor de Smith para verificar si mejora la situación. Pero hemos visto que el comportamiento del controlador de Smith no presenta una mejora importante. En las figuras 6.50 y 6.51 muestran los resultados obtenidos.

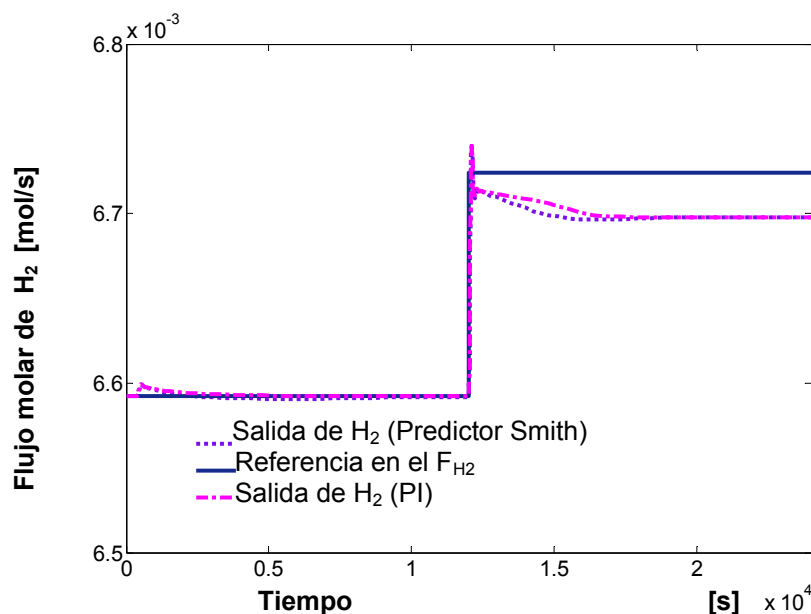


Figura 6.50: Salidas de flujo molar de H₂ en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en t=400s y cuando la referencia del F_{H2} se incrementa un 2% en t=12000s

Como hemos concluido en la estructura 2, el mejor comportamiento se ve cuando evaluamos el comportamiento frente a las perturbación en la referencia de H₂ para t=12000s.

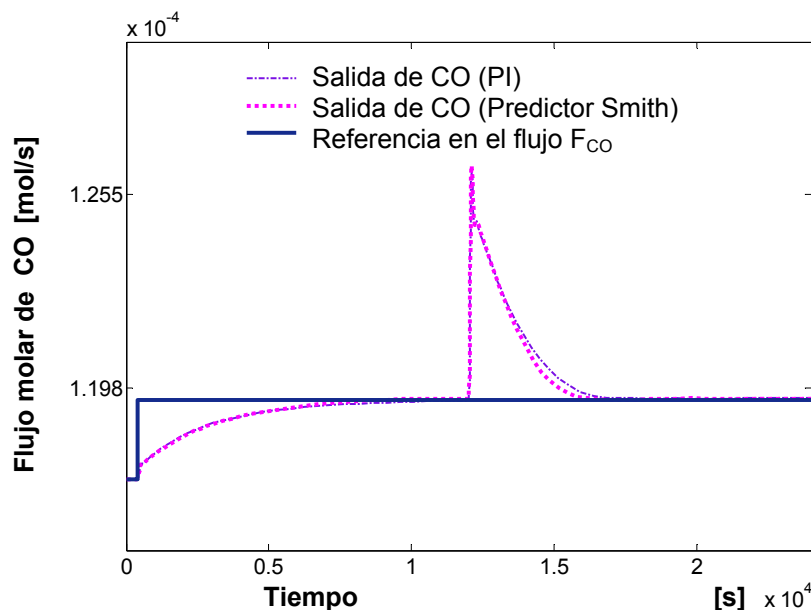


Figura 6.51: Salidas de flujo molar de CO en función del tiempo cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en t=400s y cuando la referencia del F_{CO} se incrementa un 2% en t=12000s

6.6 Análisis en el dominio frecuencias

La interpretación más simple de la función de transferencia $G(s)$ es que esta representa la respuesta de una entrada sinusoidal. Puesto que todas las señales se pueden descomponer como suma de sinusoides de distintas frecuencias, entonces vale la pena conocer la respuesta del sistema ante señales sinusoidales de diferentes frecuencias. Si se realiza un análisis en el dominio de frecuencias, en particular en todo el ancho de banda, es muy útil para estudiar el control feedback.

El ancho de banda (BM) es un indicador de la banda de frecuencias en la que el control es eficaz. El efecto de las perturbaciones es más grande por lo general en todo el ancho de banda: a frecuencias menores son atenuadas por el feedback y a frecuencias mayores suelen ser atenuadas por el proceso mismo. A frecuencias inferiores al ancho de banda ($\omega < BM$), la retroalimentación es efectiva y afectará a la respuesta de frecuencia. A frecuencias más altas que el ancho de banda ($\omega > BM$), la respuesta no se verá afectada.

Como se explicó en el capítulo 5, cuando se hace un análisis frecuencial de los índices de controlabilidad, debe considerarse principalmente la franja de frecuencias marcada por el ancho de banda. Sin embargo, el ancho de banda del sistema en lazo cerrado era desconocido cuando se hizo el estudio de controlabilidad. De hecho el estudio de controlabilidad tenía como principal objetivo la selección de las estructuras de control más favorables. La frecuencia de corte a lazo abierto o bien la frecuencia correspondiente a la constante de tiempo dominante del sistema nos dieron una primera idea del ancho de banda del sistema y del rango de frecuencias de interés para la evaluación de los índices de controlabilidad.

Efectivamente, en el capítulo 5 se estudiaron los índices de controlabilidad en un rango de frecuencias desde cero hasta la frecuencia dominante del sistema de lazo abierto. Sin embargo, el rango de frecuencias de interés no viene dado por el sistema a lazo abierto sino por el sistema a lazo cerrado. A continuación se analiza cómo han cambiado las constantes de tiempo del sistema al cerrar los lazos de control. Se presentan como ejemplo los pares 1 y 4, que consideran respectivamente variables que son flujos y variables que son temperaturas. En los dos casos se observa que la respuesta con los lazos de control cerrados es más lenta que con los lazos de control abiertos, lo que significa que los rangos de frecuencia de interés son más estrechos que lo que se consideró cuando se analizó la frecuencia dominante del sistema en lazo abierto (ver capítulo 5).

Estructura 1 $F_{C_2H_5OH}$ controlará F_{H_2} / F_{H_2O} controlará F_{CO}

En la figura 6.52 podemos observar la salida en el flujo molar de H_2 bajo las condiciones que se detallan a continuación:

- F_{HE} , para el sistema en lazo abierto (LA) realizando un escalón en la entrada del flujo molar de C_2H_5OH del 10% en $t=10s$, mientras el resto de las entradas permanece en su valor estacionario.
- F_{HE} , para el sistema en lazo cerrado (LC) realizando un escalón en la referencia de H_2 del 10% en $t=10s$, mientras el otro lazo de control (F_{H_2O} controlará F_{CO}) permanece abierto.
- F_{HE} , para el sistema en lazo cerrado (LC) realizando un escalón en la referencia de H_2 del 10% en $t=10s$, mientras el otro lazo de control (F_{H_2O} controlará F_{CO}) permanece cerrado.

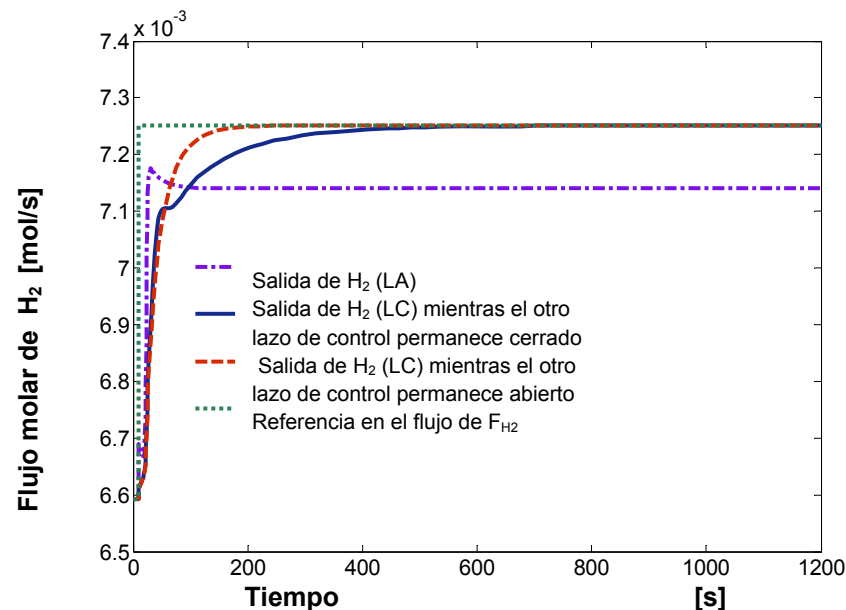


Figura 6.52: Salida de flujo molar de H_2 a lazo cerrado y a lazo abierto cuando la entrada del flujo de $F_{C_2H_5OH}$ se incrementa un 10% en $t=10s$

En este caso, figura 6.53, podemos observar la salida en el flujo molar de CO bajo las condiciones que se detallan a continuación:

- F_{CO} , para el sistema en lazo abierto (LA) realizando un escalón en la entrada del flujo molar de H_2O del 10% en $t=10s$, mientras el resto de las entradas permanece en su valor estacionario.
- F_{CO} , para el sistema en lazo cerrado (LC) realizando un escalón en la referencia de CO del 10% en $t=10s$, mientras el otro lazo de control ($F_{C_2H_5OH}$ controlará F_{H_2}) permanece abierto.
- F_{CO} , para el sistema en lazo cerrado (LC) realizando un escalón en la referencia de CO del 10% en $t=10s$, mientras el otro lazo de control ($F_{C_2H_5OH}$ controlará F_{H_2}) permanece cerrado.

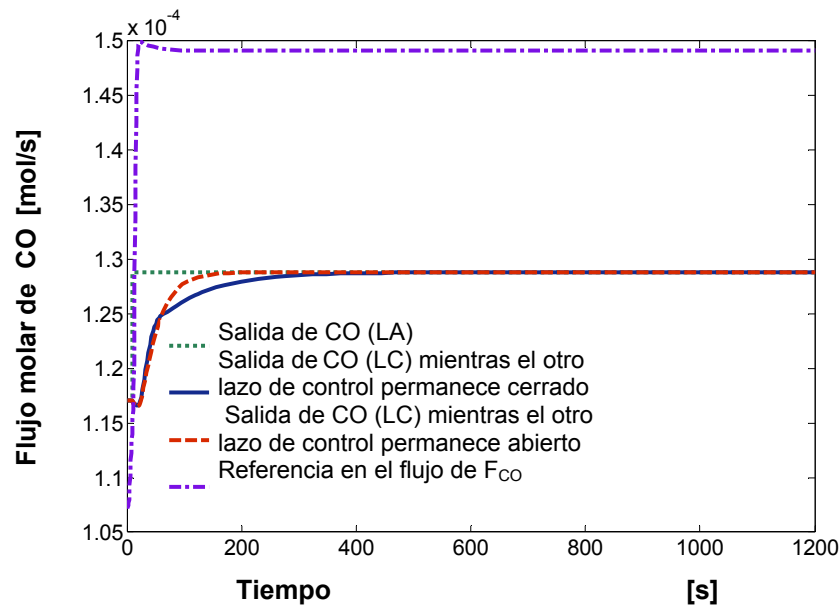


Figura 6.53: Salida de flujo molar de CO a lazo cerrado y a lazo abierto cuando la entrada del flujo de F_{H_2O} se disminuye un 10% en $t=10s$.

Estructura 4 $T_{g,e}$ controlará F_{H_2} / $T_{H,E2}$ controlará F_{CO}

En la figura 6.54 podemos observar la salida en el flujo molar de H_2 bajo las condiciones que se detallan a continuación:

- F_{HE} , para el sistema en lazo abierto (LA) realizando un escalón en la temperatura del gas de entrada $T_{g,e}$ del 10% en $t=10s$, mientras el resto de las entradas permanece en su valor estacionario
- F_{HE} , para el sistema en lazo cerrado (LC) realizando un escalón en la referencia de H_2 del 10% en $t=10s$, mientras el otro lazo de control ($T_{H,E2}$ controlará F_{CO}) permanece abierto
- F_{HE} , para el sistema en lazo cerrado (LC) realizando un escalón en la referencia de H_2 del 10% en $t=10s$, mientras el otro lazo de control ($T_{H,E2}$ controlará F_{CO}) permanece cerrado.

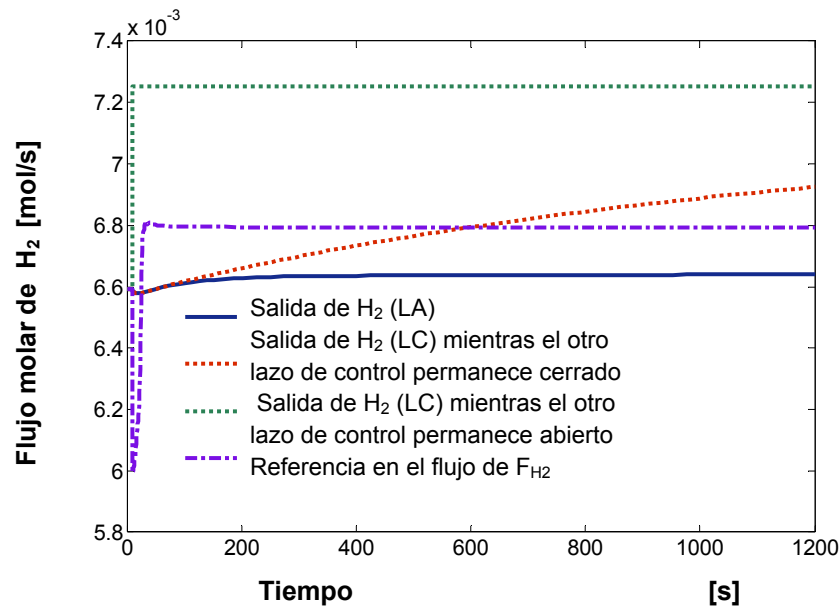


Figura 6.54: Salida de flujo molar de H₂ a lazo cerrado y a lazo abierto cuando la entrada del flujo de T_{g,e} se incrementa un 10% en t=10s

En este caso, figura 6.55, podemos observar la salida en el flujo molar de CO bajo las condiciones que se detallan a continuación:

- F_{CO}, para el sistema en lazo abierto (LA) realizando un escalón en la entrada de la temperatura de la camisa térmica 2, T_{H,E2}, del 10% en t=10S, mientras el resto de las entradas permanece en su valor estacionario.
- F_{CO}, para el sistema en lazo cerrado (LC) realizando un escalón en la referencia de CO del 10% en t=10s, mientras el otro lazo de control (T_{g,e} controlará F_{H2}) permanece abierto.
- F_{CO}, para el sistema en lazo cerrado (LC) realizando un escalón en la referencia de CO del 10% en t=10s, mientras el otro lazo de control (T_{g,e} controlará F_{H2}) permanece cerrado.

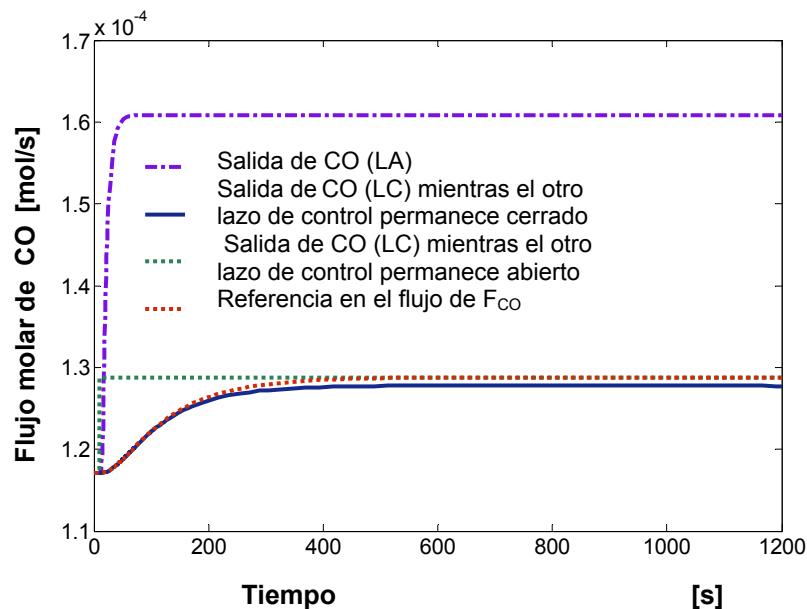


Figura 6.55: Salida de flujo molar de CO a lazo cerrado y a lazo abierto cuando la entrada del flujo de T_{g,e} se incrementa un 10% en t=10s

6.7 Conclusiones

Al analizar el desempeño de los controladores implementados para cada una de las estructuras seleccionadas, se han observado comportamientos muy distintos. Por este motivo no ha sido posible realizar las mismas simulaciones para todas las estructuras. Tampoco ha sido posible utilizar el mismo método de ajuste de parámetros en todos los casos. Así, solamente las estructuras 2 y 5 se han ajustado según el método de Z-N, puesto que en los otros casos los parámetros de Z-N no conseguían una regulación de la variable controlada, o bien un ajuste a prueba y error superaba de manera clara el desempeño del controlador. Unas de las razones por las que se necesita recurrir a este método es la gran no linealidad del sistema así como la interacción entre lazos.

Evaluando el comportamiento de los distintos pares podemos concluir lo siguiente en relación con el tiempo de respuesta: cuando utilizamos la estructura 1 donde las variables implicadas son flujos, es decir, $F_{C_2H_5OH}$ controla F_{H_2} y F_{H_2O} controla F_{CO} , entonces la variable controlada alcanzará rápidamente su valor deseado. En cambio, en las estructuras donde tenemos temperaturas como variables manipuladas, el control será mucho más lento. Por ejemplo, en la estructura 2, donde sabemos que el $F_{C_2H_5OH}$ controla F_{H_2} y $T_{H,E2}$ controla F_{CO} , las salidas (F_{H_2} y F_{CO}) tardarán más de 2000s en llegar a su valor final en cambio la estructura 1, las mismas salidas tardarán aproximadamente 200s en llegar al valor final. Es decir, al considerar $T_{H,E2}$ como variable de entrada del sistema, éste será más lento en responder. De todos modos también pueden distinguirse las constantes de tiempo de los lazos cerrados de las estructuras 2 a 5, todos ellos con alguna temperatura implicada. El peor caso se observa en la estructura 4 donde los tiempos de respuesta son como mínimo de un orden de magnitud superior al de los otros pares. Entre las estructuras de 2, 3 y 5, la tercera es el que tiene unos tiempos de respuesta más similares a la estructura 1. Esta conclusión será muy significativa para implementar el controlador, destacando la superioridad de la estructura 1 según el criterio de tiempo de respuesta.

En todos los pares observamos que las respuestas no presentan oscilaciones duraderas. Por lo tanto, no podemos afirmar que un par será mejor o peor que el otro evaluando esta consideración.

Los cambios en las referencias que admite el sistema controlado varían de una estructura a la otra. Las estructuras 1 y 2 admiten cambios de un 10% sobre el valor nominal, con dinámicas adecuadas, lo que no puede decirse de los otros pares. Por otro lado, al disminuir la magnitud de los cambios a 5%, 2% y 1%, todos los pares llegan a presentar un buen seguimiento, ya que al aplicar cambios más pequeños el controlador tiene que realizar un esfuerzo menor para poder controlar el sistema.

También se han evaluado las variables manipuladas del sistema bajo control. En este análisis se ha puesto especial énfasis en el esfuerzo de control. En todas las estructuras estudiadas menos en la 4, hemos observado esfuerzos de control que implican incrementos porcentuales en las salidas del mismo orden que los incrementos

porcentuales en las entradas. El peor caso lo encontramos en la estructura 4 para el primer lazo de control, donde la $T_{g,e}$ deberá realizar un esfuerzo de control del 41% para incrementar el flujo de H_2 un 1%.

Como un análisis preliminar de robustez del sistema, se ha simulado el comportamiento del sistema controlado ante cambios en las entradas que no se usan como variables de control. Cuando analizamos el efecto de las perturbaciones en las variables de entrada que no son variables de control, de manera general podemos concluir que las diferentes estructuras de control consiguen un buen rechazo de estas perturbaciones. También se observó que en todas las estructuras de control, la variable más influyente es la temperatura de la camisa térmica 3. Específicamente, en la estructura 2 la $T_{H,E3}$ afecta a ambas salidas de igual manera, en la estructura 3 esta temperatura afectará más al flujo de F_{H_2} , y finalmente para las estructuras 4 y 5 se ve que la salida en el flujo de CO será la más afectada.

Según el análisis hecho en el capítulo 5 acerca de los índices de controlabilidad las estructuras 2, 4 y 5 son las preferidas para un control descentralizado, por sobre de la 1 y la 3. Sin embargo, después del análisis basado en el modelo no lineal completo del sistema, las estructuras mejor comportadas no son las que indicaba el estudio de controlabilidad. Podemos decir que el motivo principal por el cual sucede esto es que este sistema presenta un alto grado de no linealidad.

Capítulo 7

7. Conclusiones y Trabajo futuros

7.1 Conclusiones

En esta Tesis se presentan resultados vinculados al análisis, diseño, operación y control de un procesador de etanol para la producción de hidrógeno para alimentar una pila de combustible de tipo PEM. El procesador considerado consta de tres etapas de reacción, que consisten en la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, el reformado de acetaldehído y la reacción de desplazamiento de gas de agua. Tiene una relevancia significativa haber obtenido un modelo dinámico del sistema y la implementación del control a este sistema, ya que no se encuentra en la literatura trabajos similares.

En el capítulo 2 se describe la unidad de reformado de etanol con vapor propuesta, dando detalles de las temperaturas de operación y tipos de catalizadores utilizados en las diferentes etapas de reacción, así como los resultados cinéticos que serán utilizados en el modelo.

En el capítulo 3 se explica en detalle cómo se obtiene el modelo matemático que permite analizar el comportamiento dinámico del reformador y las ecuaciones que serán implementadas mediante simulación computacional. Este modelo dinámico es flexible y es una herramienta básica para el diseño de controladores. Se ha realizado una validación del modelo por simulación del comportamiento dinámico del reformador.

Mediante los estudios de sensibilidad realizados en el capítulo 4 podemos concluir que el sistema descrito es altamente no lineal. Analizando la influencia de las diferentes variables sobre el sistema se ha visto que la temperatura de la camisa térmica del segundo reactor tiene gran influencia sobre las variables relevantes del sistema.

Los estudios de controlabilidad realizados en el capítulo 5 muestran que es posible aplicar un control descentralizado y permiten determinar cuáles de las estructuras de control son las preferidas a la hora de la implementación de los controladores. Por un lado permiten escoger las dos mejores variables de control (de entre las seis posibles) y por el otro determinar el mejor apareamiento entre variables manipuladas y variables controladas. Las variables de control preferidas son $F_{C_2H_5OH}$ y F_{H_2O} .

En el capítulo 6 pudimos realizar el control del reformador mediante controladores lineales. Este es un resultado interesante desde el punto de vista de aplicación práctica ya que este tipo de controladores es muy utilizado. Sin embargo, existen limitaciones importantes. Por un lado, muchas de las estructuras de control no permiten hacer seguimiento de consignas con incrementos del 10%. Por otro lado, el tiempo de respuesta es extremadamente largo para la mayoría de las estructuras estudiadas. Finalmente, la sintonía de los parámetros de los controladores es una tarea difícil, que no llega a buenos resultados cuando se siguen métodos de sintonía

para sistemas lineales. Comparando los controladores obtenidos a partir de las distintas estructuras de control propuestas, puede decirse que la estructura que usa como variables manipuladas los flujos de agua y etanol en la entrada es la que presenta mejores características. También hemos podido concluir que el controlador de Smith no ofrece grandes ventajas.

7.2 Trabajo futuros

Sería interesante considerar otras hipótesis para obtener un modelo más completo de forma que se pueda reproducir mejor el comportamiento de un reformador real. Por ejemplo, se podría considerar el gradiente de presión a lo largo del reactor así como un modelo heterogéneo considerando que la temperatura del gas y del sólido sean diferentes.

También sería de interés extender los modelos de reactores considerando sistemas multitubulares con intercambio de calor, donde la integración térmica con las demás tareas del proceso, como puede ser la vaporización o calentamiento de la mezcla alcohol-agua, representa una tarea habitual desde el punto de vista de integración energética.

Al estudiar la controlabilidad y al diseñar los controladores no se han considerado las incertidumbres del sistema que permitirían realizar un estudio de la robustez del sistema controlado.

Cuando hemos implementado los controladores lineales hemos obtenido buenos resultados en el sentido que se puede controlar la salida a pesar de la complejidad del modelo. Sin embargo, el sistema presenta dificultades para ser controlado ya que tiene una no linealidad muy importante. Por este motivo, una tarea futura interesante sería la implementación de controladores no lineales de forma que se pudieran comparar resultados sobre las ventajas y desventajas de estos controlares.

Con el objeto de comparar los resultados obtenidos frente a nuevas tecnologías sería interesante abordar el modelado de reactores no convencionales tales como microreactores, reactores de placas y reactores de membrana.

Comprobación experimental de los resultados obtenidos por simulación en el laboratorio y realizar un estudio del consumo energético y de la eficiencia global del sistema.

Bibliografía

[Aartun, 2004] I.Aartun, T.Gjervan, H.Venik, O.Görke, P.Pfeifer, M.Fathi, A.Holmen, and K.Schubert, Catalytic conversion of propane to hydrogen in microstructured reactors, *Chemical Engineering Journal*, 2004 (101) 93.

[Aboudheira, 2006] A. Aboudheira, A. Akandea, R. Idema, A. Dalaib, Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst, *International journal of hydrogen energy*, 2006 (31) 752.

[Akande, 2006] A. Akande, A. Aboudheirb, R. Idema, A. Dalaic, Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor, 2006 (31) 1707.

[Arce, 2010] Arce, A., Real, A.J., Bordons, C. and Ramírez, D.R. Real-Time Implementation of a Constrained MPC for Efficient Airflow Control in a PEM Fuel Cell. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, Vol. 57, No. 6: 1892-1905, 2010.

[Avila, 2005] P.Avila, M.Montes, and E.E.Miró, , Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chemical Engineering Journal*, 2005 (109) 11.

[Arcak, 2004] M. Arcak, H. Gorgun, L. Pedersen, S. Varigonda. A nonlinear observer design for fuel cell hydrogen estimation. *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 2004 (12) 101.

[Aupretre, 2002] F. Aupretre, C. Descorme and D. Duprez, Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts, *Catal. Comm.*, 2002 (3) 263.

[Benito, 2005] M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Dazaa, Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production, *Journal of Power Sources*, 2005 (151) 11.

[Biset, 2009] S. Biset, L. Nieto Deglioumini, M. Basualdo, V. Garcia and M. Serra, Analysis of the control structures for an integrated ethanol processor for proton exchange membrane fuel cell systems, *Journal of power sources*, 2009 (192) 107.

[Boix, 2003] A.V.Boix, J.M.Zamaro, E.A.Lombardo, and E.E.Miró, The beneficial effect of silica on the activity and thermal stability of PtCo Ferrierite-washcoated cordierite monoliths for the SCR of NO_x with CH₄, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003 (46) 121.

[Bristol, 1966] E. Bristol, On a new measure of interaction for multivariable process control. IEEE Trans. Auto Control, 1966 (1) 133.

[Brown, 2001] L. Brown. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. International Journal of Hydrogen Energy, 2001 (26) 381.

[Chaouki, 1994] J. Chaouki, C. Guy, C Sapundzhiev, D. Kusohorsky, D. Klvana, Combustion of Methane in a Cyclic Catalytic Reactor, I&EC Research, 1994 (33), 2957.

[Cornelio, 2006] A. Cornelio, Dynamic Modelling of An Industrial Ethylene Oxide Reactor, Indian Chem. Eng. 2006 (48) 164.

[Arbogast y Cooper, 2007] J. Arbogast, D. Cooper, Extension of IMC tuning correlations for non-self regulating (integrating) processes, ISA Transactions, 2007 (46) 303.

[Cavallaro y Freni, 1996] S. Cavallaro y S. Freni, Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a preliminary kinetic investigation, Int. J. of Hydrogen Energy, 1996 (21) 465.

[Cavallaro, 2000] S. Cavallaro. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. EnergyFuels, 2000 (14) 1195.

[Casanovas, 2008] A.Casanovas, M.Saint-Gerons, F.Griffon, and J.Llorca, Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor, International Journal of Hydrogen Energy, 2008 (33) 1827.

[Costa, 2001] A.C. Costa, D.I.P. Atala, F. Maugeri, R. Maciel, Factorial design and simulation for the optimization and determination of control structures for an extractive alcoholic fermentation, Process Biochem. 2001 (37) 125.

[Comas, 2004] Comas, J.; M. Laborde y N. Amadeo, Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol, J. Power Sources, 2004 (138) 61.

[Chen, 2006] Y. Chen, C. Yu, Y. Liu, C. Lee. Start-up strategies of an experimental fuelprocessor, Journal of Power Sources, 2006 (160) 1275.

[Cybulski y Moulijn, 1998] A. Cybulski and J.A. Moulijn, Structured catalysts and reactors, Marcel Dekker, Inc., New York (1998).

[Cybulski y Moulijn, 1994] A. Cybulski y J.Moulijn, Monoliths in Heterogeneous Catalysis, Catal. Rev. Sci. Eng., 194 (36) 179.

[Ceraolo, 2003] M. Ceraolo, C. Miulli, A. Pozio, Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description, *Journal of Power Sources*, 2003 (113) 131.

[Cornelio, 2006] A. Cornelio, Dynamic Modelling of An Industrial Ethylene Oxide Reactor, *Indian Chem. Eng.* 2006 (48) 164.

[Das, 2001] D. Das and T. Nejat Veziroğlu, Hydrogen production by biological processes: a survey of literatura, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001 (26) 13.

[Deluga, 2004] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X. E. Verykios, Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming, *Science*, 2004 (303) 993.

[Duan y Senkan, 2005] S. Duan y S. Senkan, Catalytic Conversion of Ethanol to Hydrogen Using Combinatorial Methods, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005 (44) 6381.

[Eigenberger y Nieken, 1988] G. Eigenberger y U. Nieken, Catalytic Combustion with Periodic Flow Reversal, *Chem. Eng. Sci.*, 1998 (43) 2109.

[Elashhab, 2008] S. Elashhab. PEM fuel cell system identification and model order reduction for Hinfin; loop shaping controller design, *IEEE International Conference*, Iowa, 2008. 60.

[Engell, 2007] S. Engell, Feedback control for optimal process operation, *J. Process Control* 2007 (17) 203.

[Fortuna 1992] L Fortuna, G. Nunnari, A. Gallo (Eds.), *Model order reduction techniques with applications in electrical engineering*, Springer-Verlag, London ;New York (1992).

[Fogler, 2006] H. Fogler. *Elements of chemical reaction engineering*. 4th ed. Pearson Education, Inc., New Jersey (2006).

[Giunta, 2006^a] P. Giunta, C. Mosquera, M. Laborde, Integración energética de un ciclo de producción y purificación de hidrógeno a partir de etanol para una celda de combustible tipo PEM, www.epetroquimica.com.ar/trabajos/integracion_energetica.pdf

[Groppi, 1995] G. Groppi, A. Betolli, E. Tronconi, P. Forzatti, Comparison of Lumped and Distributed Models of Monolith Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 1995 (50) 2705.

[Groppi, 1999] G. Groppi, A. Betolli, E. Tronconi, P. Forzatti, Mathematical Models of Catalytic Combustors, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1999 (41) 227.

[Ehrfeld, 2000] W.Ehrfeld, V.Hessel, H.Löwe, Microreactors: New Technology for Modern Chemistry, Wiley-VCH, Germany (2000).

[Garcia, 2009] V. M. García, E. López, M. Serra, J. Llorca and J. Riera, Dynamic modeling and controllability analysis of an ethanol reformer for fuel cell application, J. Hydrogen Energy, 2010 (35) 9768.

[Garcia, 2009] V. Garcia, E. López, M. Serra and J. Llorca: Dynamic modeling of a three-stage low-temperature ethanol reformer for fuel cell application, Journal of power sources, vol. 192, 208-215, 2009

[Giunta, 2006] P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a PEM fuel cell”, Journal of power sources, 2006 (156), 489.

[Giroux, 2005] T.Giroux, S.Hwang, Y.Liu, W.Reuttinger, and L.Shore, Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation, Applied Catalysis B: Environmental, 2005 (56) 95.

[González, 2006] E. González Suárez, La integración de procesos en la producción de biocombustibles, Ed. Cooperativas, 2006.

[Griffon, 2006] F.Griffon, Diseño de un Microreactor para la Producción de Hidrógeno a partir de Alcoholes, 2006, <http://hdl.handle.net/2009.1/3203>

[Görgün, 2005] H. Görgün, M. Arcaç, S. Varigonda, S. Bortoff, Observer designs for fuel processing reactors in fuel cell power systems. International Journal of Hydrogen Energy, 2005 (30) 47.

[Irandoust y Andersson, 1988] Irandoust, S. y Andersson, B. Monolithic Catalysts for Nonautomobile Applications, Catal. Rev. Sci. Eng., 1988 (30), 343.

[Hayes y Kolaczkowski, 1997] Hayes, R.E. y Kolaczkowski, S.T. Introduction to Catalytic Combustion, Gordon and Breach Sci. Pub., Amsterdam, 1997.

[Haga, 1997] F. Haga, T. Nakajima; H. Miya y S. Mishima, Catal. Lett., Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol, 1997 (48) 223.

[Haga, 1998] Haga, F.; T. Nakajima; K. Yamashita y S. Mishima (1998). React. Kinet. Catal.Lett, Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol, 1998 (63) 253.

[Haraldsson, 2004] K. Haraldsson, K. Wipke, Evaluating PEM fuel cell system models, *Journal of Power Sources*, 2004 (126) 88.

[Haryanto, 2005] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review, *Energy Fuels*, 2005 (19) 2098.

[Hegedus, 1975] L. Hegedus. Temperature Excursions in Catalytic Monoliths, *AIChE J.*, 1975 (21) 849.

[Heck, 1976] Heck, R.H.; Wei, J.; Katzer, J.R. Mathematical Modelling of Monolithic Catalysts, *AIChE J.*, 1976 (22) 477.

[Heck, 2001] R.M.Heck, S.Gulati, and R.J.Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chemical Engineering Journal*, 2001 (82) 149.

[Henkel, 1992] K.-D.Henkel, Reactor Types and Their Industrial Applications. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ed. Wiley-VCH, 1992, 87.

[Hilmen, 2001] A.-M.Hilmen, E.Bergene, O.A.Lindvag, D.Schanke, S.Eri, and A.Holmen, Fischer–Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials, *Catalysis Today*, 2001 (69) 227.

[Hulteberg, 2005] Hulteberg, P.C.; J.G.M. Brandin; F.A. Silversand y M. Lundberg Preferential oxidation of carbon monoxide on mounted and unmounted noble-metal catalysts in hydrogen-rich streams, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005 (30) 1235.

[Feroldi, 2007] D. Feroldi, M. Serra, J. Riera. Performance improvement of a PEMFC system controlling the cathode outlet air flow. *Journal of Power Sources*, 2007 (169) 205.

[James, 2001] James, A.; Brindley, J.; McIntosh, A.C. "Classification of Behavior in a Steady Plug-flow Model of Catalytic Combustion", *Chem. Eng. Sci.*, 2001 (56) 4649.

[Kaddouri, 2004] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, *Catal. Commun.* A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming, 2004 (5) 339.

[Kapteijn, 2005] F.Kapteijn, R.M.de Deugd, and J.A.Moulijn, Hydrodynamic properties of a novel 'open wall' monolith reactor, *Catalysis Today*, 2005 (105) 350.

[Kreutzer, 2006] M.T.Kreutzer, F.Kapteijn, and J.A.Moulijn, Structured reactors in general and gas–liquid monolith reactors in particular, *Catalysis Today*, 2006 (111) 111.

[Kiwi, 2005] L.Kiwi-Minsker and A.Renken, Microstructured reactors for catalytic reactions, *Catalysis Today*, 2005 (110) 2.

[Kolb, 2004] G.Kolb and V.Hessel, Micro-structured reactors for gas phase reactions, *Chemical Engineering Journal*, 2004 (98) 1.

[Kunusch, 2009] Kunusch, C., Puleston, P.F., Mayosky, M.A., and Riera, J. Sliding Mode Strategy for PEM Fuel Cells Stacks Breathing Control Using a Super-Twisting Algorithm. *Control Systems Technology, IEEE Transactions on*, 17(1):167 – 174, 2009.

[Liguras, 2003] Liguras D.K., Kondarides D.I. and Verykios X.E. *Appl. Cat. B*, Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts, 2003 (43) 345.

[Liguras, 2004] D.K.Liguras, K.Goundani, and X.E.Verykios, Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ru catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004 (29) 419.

[Llorca, 2002] J. Llorca, N. Homs, J. Sales and P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.*, Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming, 2002 (209) 306.

[Llorca, 2003] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J.A. Dalmon, J. Sales and N. Homs, *Appl. Catal. B: Environ.* CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts. Effect of the metallic precursor. 2003 (43) 355.

[Llorca, 2008] J. Llorca, A. Casanovas, T. Trifonov, A. Rodríguez and R. Alcubilla, *J. Catal.*, First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: A microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming, 2008 (255) 228.

[Llorca, 2010] J. Llorca Piqué, *El Hidrógeno y nuestro futuro energético*, Barcelona: Ed. UPC, 2010.

[Löffler, 2003] D. Löffler, S. McDermott, C. Renn. Activity and durability of water–gas shift catalysts used for the steam reforming of methanol. *Journal of Power Sources*, 2003 (114) 15.

[Matros, 1989] Matros, Y.S. “Catalytic Processes under Unsteady-state Conditions”, Elsevier, Amsterdam, 1989.

[Megede, 2002] Megede D.zur. Fuel processors for fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources*, 2002 (106) 35.

[Machado, 2005] R.M.Machado, R.R.Broekhuis, A.F.Nordquist, B.P.Roy, and S.R.Carney, Applying monolith reactors for hydrogenations in the production of specialty chemicals—process and economic considerations, *Catalysis Today*, 2005 (105) 305.

[Meille, 2006] V.Meille, Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Applied Catalysis A: General*, 2006 (315) 1.

[Men, 2007] Y.Men, G.Kolb, R.Zapf, V.Hessel, and H.Löwe, *Process Safety and Environmental Protection*, 2007 (85) 413.

[Na, 2008] Na, W. and Gou, B. Feedback-Linearization-Based Nonlinear Control for PEM Fuel Cells. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 23: 179–190, 2008.

[Nieken, 1995] Nieken, U.; Kolios, G.; Eigenberger, G. “Limiting Cases and Approximate Solutions for Fixed-bed Reactors with Periodic Flow Reversal”, *AIChE J.*, 41 (8), 1915-1925, 1995.

[Nijhuis, 2001a] T.A.Nijhuis, A.E.W.Beers, T.Vergunst, I.Hoek, F.Kapteijn, and J.A.Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews*, 2001 (43) 345.

[Nijhuis, 2001b] T.A.Nijhuis, M.T.Kreutzer, A.C.J.Romijn, F.Kapteijn, and J.A.Moulijn, Monolithic catalysts as more efficient three-phase reactors, *Catalysis Today*, 2001 (66) 157.

[Mond, 1888] L. Mond and C. Langer, British Patent 12, 1888, 12, 608.

[Ochoa, 2010] S. Ochoa, J. Repke, G. Wozny, Integrating real-time optimization and control for optimal operation: Application to the bio-ethanol process, *Biochem. Eng. J.*, 2010 (53) 18

[Ogunnaike, 1994] B. Ogunnaike, W. Ray. *Process dynamics modeling and control*. New York: Oxford University Press; 1994.

[Ogata, 2002] K. Ogata, *Modern Control Engineering*, fourth ed., Prentice Hall, New Jersey, 2002.

[Pukrushpan, 2003] J. Pukrushpan, A. Stefanopoulou, S. Varigonda, L. Pedersen, S. Ghosh, H. Peng, Control of natural gas catalytic partial oxidation for hydrogen generation in fuel cell applications. In: *Proceedings of the American control conference*. Denver, Colorado, 2003 (3) 2030.

[Pukrushpan, 2004] J. Pukrushpan, H. Peng, A.G. Stefanopoulou, Control-oriented modeling and analysis for automotive fuel cell systems, *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 2004 (126) 14.

[Pukrushpan, 2006] Pukrushpan, J. T., Stefanopoulou, A.G., Varigonda, S., Eborn, J., Haugstetter, C. Control oriented model of fuel processor for hydrogen generation in fuel cell applications. Control Engineering Practice, 14: 277-293 2006.

[Romm, 2004] J. Romm, Testimony for the Hearing Reviewing the Hydrogen Fuel and FreedomCAR Initiatives, Submitted to the House Science Committee, 2004.

[Rohland, 1999] Rohland, B. and V. Plzak. The PEMFC-integrated CO oxidation – a novel method of simplifying the fuel cell plant. J. Power Sources, 1999 (84) 183.

[Rosen, 1998] M. Rosen and D. Scott. Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. International Journal of Hydrogen Energy, 1998 (23) 653.

[Roy, 2004] S.Roy, T.Bauer, M.Al-Dahhan, P.Lehner, and T.Turek, Monoliths as multiphase reactors, American Institute of Chemical Engineers Journal, 2004 (50) 2918.

[Yao, 2004] K.Z. Yao, K. Karan, K.B. McAuley, P. Oosthuizen, B. Peppley, T. Xie, A review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells, Fuel Cells - From Fundamentals to Systems, 2004 (4) 3-29.

[Sandia Lab] Sandia National Laboratories, <http://www.sandia.gov/>.

[Saint-Gerons Trecu, 2007] M.Saint-Gerons Trecu, Estudio de la Estabilidad Mecánica, Térmica y Actividad de Catalizadores para la Producción de Hidrógeno en un Microreactor, 2007, <http://hdl.handle.net/2009.1/4332>

[Seborg, 2004] D. Seborg, T. Edgar, D. Mellichamp. Process dynamics and control. 2nd ed. New York: Wiley; 2004.

[Semelsberger, 2004] T.A.Semelsberger, L.F.Brown, R.L.Borup, and M.A.Inbody, Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds, International Journal of Hydrogen Energy, 2004 (29) 1047.

[Serra, 2005] M. Serra, J. Aguado, X. Ansedé, J. Riera. "Controllability analysis of decentralised linear controllers for Polymeric Fuel Cells". Journal of Power Sources, 2005 (151) 93.

[Serra, 2006] M. Serra, A. Husar, D. Feroldi, J. Riera. "Título: Performance of diagonal control structures at different operating conditions for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells". Journal of Power Sources, 158 (2006) 1317.

[Skogestad, 1996] S. Skogestad, I. Postlethwaite. Multivariable Feedback Control, Analysis and Design. New York: John Wiley & Song; 1996.

[Skogestad, 2005] S. Skogestad and I. Postlethwaite, Multivariable Feedback Control, second ed., Wiley, 2005

[Ogata, 2002] K. Ogata, Modern Control Engineering, fourth ed., Prentice Hall, New Jersey, 2002.

[Smith, 1957] O.J.M. Smith, Closer control of loops with dead time, Chem. Eng. Prog., 1957 (53) 217.

[Skogestad, 2005] S. Skogestad and I. Postlethwaite, Multivariable Feedback Control, second ed., Wiley, 2005

[Sun, 2005] J. Sun, X.-P. Qiu, F. Wu and W.-T. Zhu. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application, Int. J. Hydrogen Energy, 2005 (30) 437.

[Sahoo, 2007] D.R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel and K.K. Pant. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst, Chem. Eng. J. 2007 (125) 139.

[Talj, 2010] Talj, R., Hissel, D., Ortega, R., Becherif, M., and Hilairet, M. Experimental Validation of A PEM Fuel-Cell Reduced-Order Model and a Moto-Compressor Higher Order Sliding-Mode Control. Industrial Electronics, IEEE Transactions on, 57(6):1906 – 1913, 2010.

[Torres, 2007] J.A. Torres, J. Llorca, A. Casanovas, M. Domínguez, J. Salvadó and D. Montané. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts, J. Power Sources, 2007 (169) 158.

[Trovarelli, 1996] A.Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1996 (38) 439.

[Uriz, 2011] Uriz, I., Arzamendi, G., López, E., Llorca, J., Gandía, L.M. (2010). Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels. Chemical Engineering Journal, 2011(167) 603.

[Vaidya and Rodrigues, 2006] P.Vaidya and A Rodrigues, Kinetics of Steam Reforming of Ethanol over a Ru/Al₂O₃ Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. 2006 (45), 6614.

[Van de Beld y Westerterp, 1996] Van de Beld, B. y Westerterp, K.R. "Air Purification in a Reverse Flow Reactor: Model Simulations vs. Experiments", AIChE J., 42 (4), 1139-1148, 1996.

[Vermon, 2009] D. Vernon, P. Erickson, C. Liao, J. Hsu, H. Tang, Implications of sensor location in steam reformer temperature control, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009 (34) 877.

[Vorob'eva, 2000] M.P.Vorob'eva, A.A.Greish, A.V.Ivanov, and L.M.Kustov, Preparation of catalyst carriers on the basis of alumina supported on metallic gauzes, *Applied Catalysis A:General*, 2000 (199) 257.

[Williams, 2001] J.L.Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today*, 2001 (69) 3.

[Wunsch, 2002] R.Wunsch, M.Fichtner, O.Görke, K.Haas-Santo, and K.Schubert, Process of Applying Al_2O_3 Coatings in Microchannels of Completely Manufactured Microstructured Reactors, *Chemical Engineering & Technology*, 2002 (25) 700.

[Young y Finlayson, 1976] Young, L.C. y Finlayson, B.A. "Mathematical Models of the Monolith Catalytic Converter: Part I: Development of Model and Application of Orthogonal Collocation", *AIChE J.*, 22 (2), 331-343, 1976

[Yeong, 2003] K.K.Yeong, A.Gavriilidis, R.Zapf, and V.Hessel, Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor, *Catalysis Today*, 2003 (81) 641.

[Yu, 2006] X.Yu, S.-T.Tu, Z.Wang, and Y.Qi, *Chemical Engineering Journal*, Development of a microchannel reactor concerning steam reforming of methanol, 2006 (116) 123.

[Zalc, 2002] J.M Zalc y D.G. Löffler. Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design, *J. Power Sources*, 2002 (111) 58.

Anexo: Artículos publicados

- S. Biset, L. Nieto Deglioumini, M. Basualdo, V. Garcia and M. Serra, *Analysis of the control structures for an integrated ethanol processor for proton exchange membrane fuel cell systems*, Journal of power sources, vol 192, 107-113, 2009
- V. Garcia, E. López, M. Serra and J. Llorca: *Dynamic modeling of a three-stage low-temperature ethanol reformer for fuel cell application*, Journal of power sources, vol. 192, 208-215, 2009
- V. Garcia, E. López, M. Serra, J. Llorca and J. Riera, *Dynamic modeling and controllability analysis of an ethanol reformer for fuel cell application*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, 9768-9775, 2009
- V. Garcia, M. Serra and J. Llorca, *Controllability study of an ethanol steam reforming process for hydrogen production*. Journal of power sources, vol 196, 4411-4417, 2011
- V. Garcia, M. Serra, J. Llorca and J. Riera, *Design of Linear Controllers applied to an ethanol steam reformer for PEM fuel cell applications*, submitted.