

Treball de Fi de Màster

Màster Universitari en Enginyeria Industrial (MUEI)

**DISEÑO DE UN REACTOR SOLAR
FOTOCATALÍTICO PARA LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO**

MEMÒRIA

Autor: Laura Doz Murillo
Director: Jordi Llorca Piqué
Convocatòria: Septiembre 2016



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



RESUMEN

Actualmente se está trabajando con microreactores que aprovechan la radiación solar ultravioleta para la producción de hidrógeno y para ello disponen de un catalizador semiconductor. Experimentalmente se ha demostrado que la presencia de este catalizador hace que el rendimiento de estos fotoreactores sea mayor al esperado, por lo que se piensa que dicho catalizador podría hacer que otras longitudes de ondas del espectro solar, además de la ultravioleta, sean óptimas para la producción de hidrógeno. Este proyecto plantea diseñar un fotoreactor que se adapte a una placa de leds multiespectral, de modo que permita reproducir de manera más exacta en el laboratorio el comportamiento de este tipo de reactores ante la radiación solar.

Previo a este diseño se ha llevado a cabo un estudio experimental con un fotoreactor no diseñado específicamente para dicha fuente, con el fin de detectar posibles mejoras que se podrían aplicar en el diseño del nuevo fotoreactor. Tras dichos análisis quedó demostrado como la temperatura influía positivamente en la producción de hidrógeno, por lo que se estableció que el nuevo reactor además de adaptarse al tamaño de la fuente con el fin de aprovechar al máximo la energía proporcionada por la misma, también debía ser adecuado para poder realizar un análisis en un rango mayor de temperaturas y con un control más preciso de la misma para poder analizar en profundidad la influencia de la temperatura en la actividad.

Por otro lado con el objetivo de que este nuevo microreactor operara bajo las condiciones de flujo laminar, dirigido y altamente simétrico, con una distribución fluidodinámica homogénea a lo largo de los diferentes canales, se ha realizado un modelado CFD del microreactor.

Finalmente teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el laboratorio y en el modelado CFD se ha diseñado un microreactor con capacidad para controlar la temperatura y que presenta un comportamiento homogéneo en la entrada de cada canal.

ABSTRACT

Nowadays' microreactors take advantage of solar ultraviolet radiation for hydrogen production, provided they have a semiconductor catalyst. Different experiments have shown that the presence of this catalyst makes the performance of these photoreactors to be greater than expected, which leads to believe that this catalyst could make other wavelengths of the solar spectrum, apart from the ultraviolet one, to be beneficial for hydrogen production. The objective of this project is to design a photoreactor that suits multispectral LEDs plate, so as to accurately reproduce in the lab the behavior of this type of reactors to solar radiation

Prior to this design, another experimental study with a photoreactor, which was not specifically designed for this light source was conducted, aiming to detect possible improvements that could afterwards be applied in the design of the new photoreactor. The results from this experiment showed that temperature positively affected the production of hydrogen. It was then established that the new reactor, in addition to be flexible in size, to be adapted to the source's size and so to maximize the energy provided, also had to be able to work in a wider temperature range, making it possible to have a more precise control of this magnitud too.

On the other hand, to make that new microreactor operate under laminar flow conditions, directed and highly symmetrical, with a homogeneous fluid dynamics distribution along the different channels, a CFD microreactor modelling has been done.

Finally, considering the results obtained in the laboratory and in the CFD modeling, a microreactor capable of controlling the temperature and presenting a homogenous performance in the entrance of each channel has been designed.

CONTENIDOS

RESUMEN	3
ABSTRACT	4
CONTENIDOS	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	9
LISTA DE ABREVIACIONES	10
SÍMBOLOS	11
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. El escenario energético	13
1.1.1. Hacia la descarbonización	16
1.2. El hidrógeno	17
1.3. Producción de hidrógeno	18
1.3.1. El hidrógeno no renovable	18
1.3.2. El hidrógeno renovable	20
1.4. Objetivos y abasto del trabajo	22
2. MARCO TEÓRICO	23
2.1. Producción fotocatalítica de H₂	23
2.1.1. Principios de la descomposición fotocatalítica del agua	24
2.1.2. Producción fotocatalítica de H ₂ a partir de una mezcla de etanol y agua utilizando como catalizador Au/TiO ₂	28
2.2. La tecnología de microreacción	29
2.2.1. Principios de los microreactores	31
2.2.2. Microreactores fotocatalíticos	34
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL	36
3.1. Fotoreactor y catalizador	37

3.2. Montaje experimental	38
3.2.1. Interfase líquido-gas-sólido	39
3.2.2. Interfase gas-sólido	41
3.3. Dispositivo de LEDs	42
3.4. Parámetros de evaluación	43
3.5. Resultados y análisis	44
3.5.1. Interfase líquido-gas-sólido	44
3.5.2. Interfase gas-sólido	47
4. MODELADO CFD DEL MICROREACTOR	50
4.1. Dinámica de Fluidos Computacional.....	50
4.1.1. Modelado matemático	51
4.1.2. Discretización	53
4.1.3. Resolución numérica	55
4.1.4. Postproceso	55
4.2. Definición de un problema en ANSYS CFX para un microreactor.....	55
4.2.1. Mallado	62
4.2.2. Propiedades físicas y condiciones de contorno.....	64
4.2.3. Condiciones de inicialización.....	65
4.2.4. Método de resolución	65
4.3. Resultados y discusión	66
5. DISEÑO EN CATIA DEL MICROREACTOR COMPLETO	70
5.1. Componentes del microreactor	70
5.1.1. Intercambiador de calor	70
5.1.2. Carcasa superior e inferior	72
5.1.3. Placa de cuarzo.....	74
5.2. Funcionamiento en conjunto	74
6. PRESUPUESTO	77
7. CONCLUSIONES	81
Anexo I: Planos.....	83
BIBLIOGRAFÍA	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Suministro de energía mundial según el combustible desde 1971 hasta 2013 [2]	13
Figura 2 Consumo de energía primaria mundial por fuentes en 2009 y en 2035 según las predicciones de IAE [7]	15
Figura 3 Relación atómica hidrógeno/carbono para diferentes combustibles [13].....	17
Figura 4 Principales vías para la producción de hidrógeno no renovable [7].....	19
Figura 5 Principales vías para la producción de hidrógeno renovable [7].....	20
Figura 6 Representación esquemática de la disociación fotocatalítica del agua en una partícula de un semiconductor (TiO ₂) bajo la radiación solar [17]	25
Figura 7 Energía de la banda prohibida para la descomposición del agua y posiciones de relativas de BC y BV de diferentes semiconductores [14]	26
Figura 8 Esquema del diagrama de bandas de Au/TiO ₂ [10].....	28
Figura 9 De izquierda a derecha, una gasa metálica, espuma de celdas abiertas y un monolito	31
Figura 10 Evaluación comparativa de los coeficientes de transferencia de calor y masa en los reactores y microreactores[25].....	32
Figura 11 Esquema y foto de la placa de microcanales de cuarzo [10].....	37
Figura 12 Esquema del sistema de placas de cuarzo y la capa de PDMS [10].....	38
Figura 13 Bomba de jeringa.....	40
Figura 14: Esquema de la pieza en forma de T [10]	40
Figura 15 Esquema montaje interfase líquido-gas-sólido [10].....	40
Figura 16 Saturador.....	41
Figura 17 Esquema montaje interfase gas-sólido [Basado en 10]	41
Figura 18 Matriz de LEDs	42
Figura 19 Influencia del caudal (q) y del rango visible	45
Figura 20 Influencia de la radiación (I _%) y del rango visible	46
Figura 21 Ensayo estabilidad	48
Figura 22 Influencia de la temperatura	49
Figura 23 Mallado de los microcanales	54
Figura 24 Microreactor con colectores cuadrados	56

Figura 25 Microreactor con colectores y entradas laterales.....	57
Figura 26 Microreactor con colectores triangulares	57
Figura 27 Resultado de la simulación del MR cuadrado	58
Figura 28 Resultado de la simulación del MR lateral.....	59
Figura 29 Otros diseños laterales. De izquierda a derecha: MR lateral estrecho y MR lateral estrecho con barra	59
Figura 30 Simulación MR triangular	60
Figura 31 De izquierda a derecha: diseño de la esquina inicial y el óptimo.....	61
Figura 32 Simulación del MR con geometría con tangentes	61
Figura 33 Diseño final del microreactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno	62
Figura 34 Mallado de los canales.....	63
Figura 35 Mallado de los colectores	64
Figura 36 Velocidad en los canales a lo largo de una sección en la entrada de los mismos ...	67
Figura 37 Perfil laminar del fluido en el microcanal	68
Figura 38 Simulación del microreactor final	69
Figura 39 Efecto de las barras del microreactor en la distribución del fluido	69
Figura 40 Intercambiador de calor.....	71
Figura 41 Planchas encargadas de sellar el intercambiador de calor.....	72
Figura 42 Carcasa superior	73
Figura 43 Carcasa inferior	73
Figura 44 Vista isométrica de los elementos del microreactor explosionado.....	75

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Grupo de LEDs y sus longitudes de ondas	42
Tabla 2 Velocidades máx y mín de todos los canales y % error de MR triangular inicial para dos caudales diferentes.	66
Tabla 3 Velocidades máx y mín de todos los canales y % error de MR óptimo inicial para varios caudales.....	67
Tabla 4 Coste de los elementos según catálogo.....	77
Tabla 5 Coste de los materiales	78
Tabla 6 Coste total del proyecto	80

LISTA DE ABREVIACIONES

BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
CFD	Dinámica de Fluidos Computacional
EU	Unión Europea
FEM	Métodos de elementos finitos
FVM	Método de volúmenes finitos
GHG	Gases de efecto invernadero
IAE	Agencia Internacional de Energía
IPCC	Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático
IR	Radiación Infrarroja
MR	Microreactor
Mtoe	Millones de toneladas de petróleo equivalente
LED	Diodo emisor de luz
NHE	Electrodo estándar de hidrógeno
NPs	Nanopartículas
PDMS	Polidimetilsiloxano
RMS	Reactores microestructurados
RT	Residual Target
RTD	Distribución del tiempo de residencia
SRM	Reformado con vapor de gas natural
UN	Naciones Unidas
UV	Radiación Ultravioleta

SÍMBOLOS

A	Fotoactividad	$\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
C_{EtOH}	Concentración relativa de etanol	%
e^-	Electrón	
E_f	Nivel de Fermi	eV
E_g	Energía de la banda de gap o prohibida	eV
h	Altura de los microcanales	μm
h^+	Hueco	
I_0	Radiación incidente en %	%
l	Longitud de los microcanales	cm
m	Carga de catalizador	g
q	Caudal de líquido	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Q	Caudal de gas	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
r_{H_2}	Producción de hidrógeno	$\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
S_T	Superficie total disponible	cm^2
$v_{\text{máx}}$	Velocidad máxima a la entrada canales	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
v_{min}	Velocidad mínima a la entrada canales	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
w	Anchura de los microcanales	μm
ΔG°	Cambio en la energía libre de Gibbs	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
λ	Longitud de onda	nm
$\%_{\text{H}_2}$	Concentración relativa de hidrógeno	%
$\%_{\text{error}}$	Porcentaje de error máximo en entrada canales	%

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El escenario energético

En las últimas décadas, la preocupación sobre el riesgo que implica mantener el modelo energético actual basado en energías no renovables ha crecido notablemente. Prueba de ello es que varios de los ocho problemas más urgentes de la población mundial, identificados por las Naciones Unidas (UN) a principios de este milenio, están relacionados con el cambio del modelo energético [1].

El actual sistema energético está basado principalmente en la quema de combustibles fósiles – petróleo, gas natural y carbón – mientras que sólo el 3.6% del total de energía suministrada en todo el mundo proviene de energías renovables. Por otro lado, según la información proporcionada por la Agencia Internacional de Energía (IAE), el suministro de energía mundial se ha incrementado más de un 100% en los últimos 40 años, creciendo desde el equivalente a 6100 millones de toneladas de petróleo (Mtoe) en 1973 hasta 13541 Mtoe en 2013 [2]. En la siguiente figura se muestra la distribución de la oferta de la energía mundial durante dicho periodo:

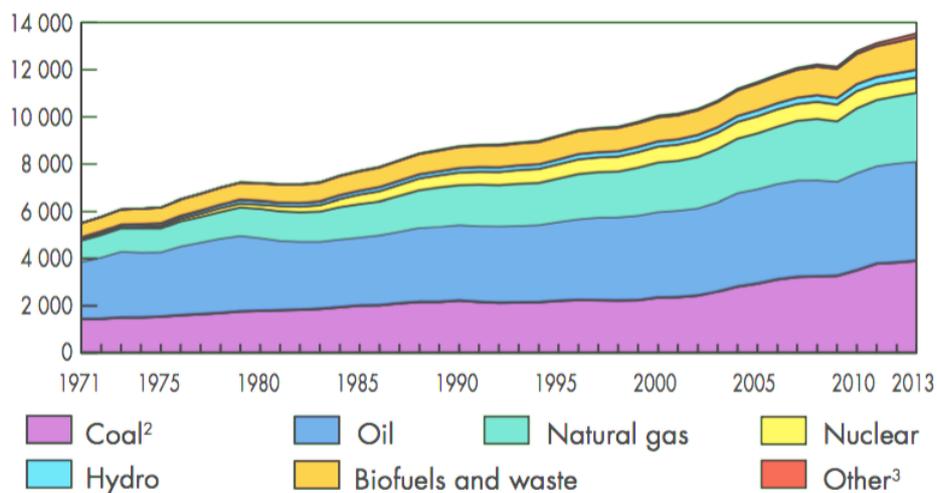


Figura 1 Suministro de energía mundial según el combustible desde 1971 hasta 2013 [2]

Este aumento en el consumo de combustibles fósiles a nivel mundial durante las últimas décadas es el principal causante del incremento de las emisiones de CO_2 y por lo tanto del crecimiento de la concentración atmosférica del mismo [3], que ha pasado de ser de 316 ppm en 1959 a 403 ppm en Julio del 2016 [4].

Pero además del aumento de las concentraciones atmosféricas de CO_2 y otros gases de efecto invernadero (GHG), la emisiones procedentes de la quema de combustibles también son las principales causantes de que la temperatura media del planeta haya aumentado desde 1850, produciéndose la mayor parte del calentamiento desde 1970 [5].

La mayor parte de la comunidad científica, incluido El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), coincide en que un aumento de $2^\circ C$ por encima de la temperatura global preindustrial podría ser peligroso y tener consecuencias irreversibles como la pérdida de especies o de la capa de hielo. Por otro lado, algunos de los científicos más influyentes en el campo del cambio climático han advertido que si los niveles atmosféricos de GHG sobrepasan las 450 ppm se podría alcanzar un punto crítico del calentamiento global en el que se excedieran estos dos $2^\circ C$ identificados como límite para mantener el clima al que los seres humanos, la fauna y el resto de la biosfera están acostumbrados [6].

Con el objetivo de evitar llegar a estos límites con consecuencias irreversibles, la IAE presentó el escenario 450 PS (450 PS) en el que se recogen una serie de medidas orientadas a la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero [7]. Entre todas estas medidas, la más urgente e importante es el control del consumo total de energía, que para cumplir los objetivos definidos en el 450 PS no debería ser mayor a 14920 Mtoe en 2035 según sus predicciones.

Además de este control en el consumo energético global es necesario que la contribución de las energías cambie [7]. En la siguiente figura se puede observar el consumo de energía primaria mundial según las diferentes fuentes de energía en 2009 y cómo debería ser el mismo en 2035 según las predicciones del 450 PS:

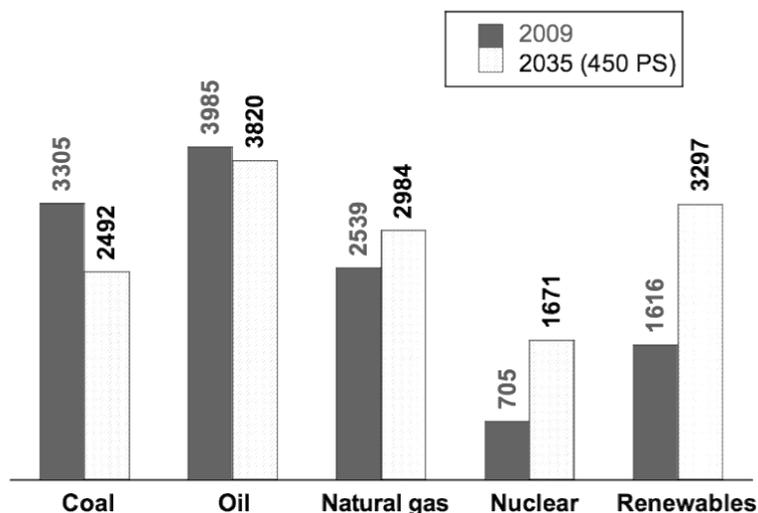


Figura 2 Consumo de energía primaria mundial por fuentes en 2009 y en 2035 según las predicciones de IAE [7]

Según dichas predicciones, para conseguir la estabilización de los GHG la contribución de las energías renovables y la energía nuclear debería duplicarse en 2035 en relación con la aportación de las mismas en 2009. Siendo más exactos, su participación debería aumentar del 13.2% al 26.8% en el caso de las renovables y del 5.8% al 11.2% en el caso de la energía nuclear. El aumento de estas fuentes de energía implica a su vez la reducción de la participación de los combustibles fósiles, que disminuirían del 81% en 2009 al 62% en 2035. Cabe destacar que entre los combustibles fósiles el uso del gas natural aumentaría un 17% mientras el carbón disminuiría un 25% y el del petróleo no variaría de forma destacable [7].

Por su parte la Unión Europea (EU) con el fin de conseguir una significativa reducción de los GHG en 2050, ha presentado una serie de iniciativas que se recogen en el proyecto *Roadmap 2050: a practical guide to a prosperous low-carbon Europe*. Una de las conclusiones más importantes a las que llega este estudio es que la reducción de los emisiones de GHG no alcanzará los objetivos marcados si la transición a un nuevo modelo energético y la reducción del consumo no comienzan antes del 2015 [8].

Así, esta revisión del modelo energético actual muestra que existen hechos suficientes para demostrar la necesidad de definir un nuevo sistema de energía que sea capaz de garantizar la disponibilidad de energía respetando a la vez el medio ambiente.

1.1.1. Hacia la descarbonización

Hoy en día, en el pico de la era del petróleo parece inviable la transición a un nuevo modelo energético basado en hidrógeno, sin embargo tal y como se va a presentar a continuación, revisando la historia de la energía desde el punto de vista de los átomos parece más factible.

Hasta mediados del siglo XIX la madera era el combustible más utilizado, no obstante en Gran Bretaña debido al aumento de la población y por lo tanto de la demanda energética, se empezó a utilizar el carbón. Éste tiene una mayor densidad de energía que la madera y es menos pesado y por lo tanto más fácil de transportar. Así, el carbón fue la principal fuente de energía hasta el principio del siglo XX ya que alrededor de 1900 el sistema del transporte comenzó a cambiar los trenes por los automóviles, por lo que los combustibles líquidos empezaron a ser más atractivos que los sólidos. Gracias a su gran densidad de energía y la posibilidad de transportarlo mediante tuberías, el petróleo fue ganando importancia hasta convertirse en la principal fuente de energía mundial [9].

En la actualidad, el consumo de gas natural está creciendo rápidamente, siendo ya la tercera fuente de energía más utilizada a nivel mundial, debido a que la combustión del mismo es mucho más eficiente y además a que el gas natural es más ligero y menos contaminante que el resto de combustibles fósiles [9].

Con esta perspectiva que brinda la historia se puede apreciar fácilmente que ha existido una transición, en el tipo de combustible utilizado, de sólido a líquido y finalmente a gas, con densidades de energía cada vez mayores y con una distribución y transporte más sencillos. Este cambio está asociado a otra transición menos evidente, la disminución del contenido de carbono en los combustibles [9]. En la Figura 3 se muestra la relación entre los átomos de carbono y de hidrógeno de los anteriores combustibles. Ésta permite apreciar cómo en cada cambio de combustible la proporción de hidrógeno ha aumentado siguiendo una tendencia hacia la descarbonización, por lo que siguiendo este curso el siguiente combustible de esta progresión debería ser el hidrógeno, en el que la ausencia de átomos de carbono hace que su uso sea totalmente limpio.

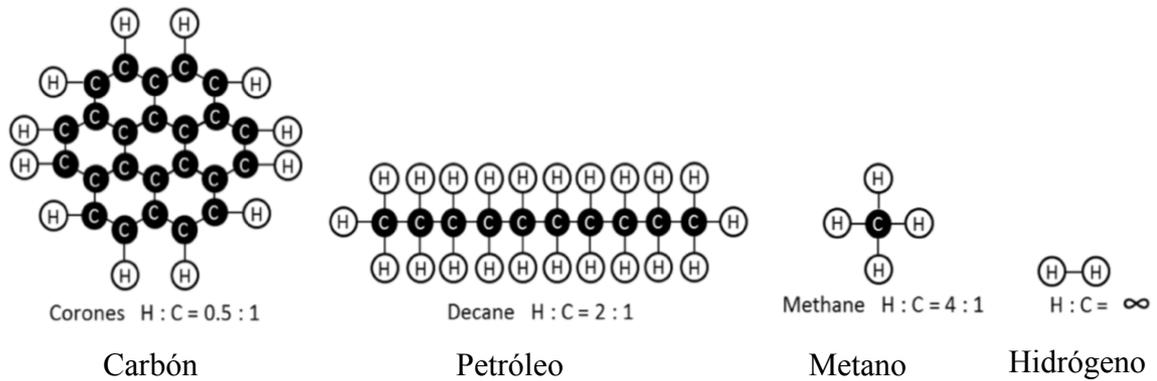


Figura 3 Relación atómica hidrógeno/carbono para diferentes combustibles [13]

1.2. El hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo constituyendo el 93% de éste y es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Sin embargo, en condiciones normales en la Tierra debido a su alta reactividad el hidrógeno se encuentra formando parte de una gran variedad de componentes, principalmente de moléculas orgánicas y el agua [10].

Así, el hidrógeno no es una fuente de energía primaria sino un vector energético como la electricidad o la gasolina y por lo tanto es capaz de almacenar y transportar la energía química contenida en sus enlaces H-H, que puede ser liberada o procesada como se requiera. Además cabe destacar que la energía que contiene el H_2 es muy grande: 141.6 MJ/kg (39.3 kWh/kg) comparada con los 44.4 MJ/kg (3.12 kWh/kg) de la gasolina [9].

Tradicionalmente el hidrógeno ha tenido importantes aplicaciones en la industria química, entre las que destacan la síntesis del amoníaco y el metanol, la refinación del petróleo y otros procesos petroquímicos. No obstante, desde principios del siglo XX se pueden encontrar casos que muestran otros usos del hidrógeno muy diferentes a los que se le daban hasta el momento. En aquel entonces por ejemplo, las primeras unidades comerciales de gran tamaño para la electrólisis del agua fueron construidas y puestas en marcha en Canadá, aprovechando los grandes recursos hidráulicos que disponen. El oxígeno y el hidrógeno que se obtenían eran

utilizados principalmente para cortar acero. Por otro lado, entre 1920 y 1930 los zepelines alemanes utilizaban el hidrógeno como combustible y como elemento de sustentación. Más tarde, durante la Segunda Guerra Mundial, numerosos coches, furgonetas de reparto y camiones ingleses y alemanes fueron adaptados para funcionar con hidrógeno. Finalmente, entre 1950 y 1960, el programa espacial de EE.UU. llevó a cabo el desarrollo de las pilas de combustible, en las que el hidrógeno se combina electroquímicamente con el oxígeno del aire para producir directamente electricidad [7].

En 1972, fue la primera vez que fue publicado el término Economía del Hidrogeno de la mano del electroquímico John Brockis, que presentaba la idea de un nuevo modelo energético donde los combustibles fósiles eran sustituidos por el hidrógeno [11]. Entre las numerosas ventajas que supondría un sistema energético basado en el hidrógeno cabe destacar que, cómo se verá en el siguiente apartado, éste puede producirse a partir de una gran variedad de fuentes de energía. Esto implica que cada región podría explotar las fuentes de energía renovables con mayor potencial, ofreciendo la posibilidad de una producción descentralizada de energía desde el punto de vista de la energía primaria utilizada y de la localización geográfica. Así la Economía del Hidrógeno permitiría que áreas remotas tuvieran acceso a la energía, y además se debe remarcar que el hidrógeno sería capaz de almacenar el exceso de energía de las fuentes renovables intermitentes como el viento o el sol, solucionando así el problema actual del almacenaje de la electricidad [12].

1.3. Producción de hidrógeno

La principal ventaja del hidrógeno como vector energético es que se puede obtener a partir de cualquier tipo de fuente primaria (fósil, nuclear o renovable). Por lo que en general, se suelen agrupar los diferentes métodos para la producción de éste en dos grandes grupos según si el hidrógeno obtenido se puede considerar renovable o no.

1.3.1. El hidrógeno no renovable

El hidrógeno no renovable hace referencia a aquel que se obtiene a partir de fuentes de energía no renovables, incluyendo la energía nuclear, pues las reservas de combustible nuclear al igual

que las de los combustibles fósiles son limitadas. Actualmente, la producción de hidrógeno no renovable tiene una gran importancia pues es la encargada de producir el 96% del hidrógeno total y puede llevarse a cabo según diferentes procesos y a partir de diferentes energías primarias y secundarias. Los principales métodos para obtenerlo están esquematizados en la siguiente imagen:

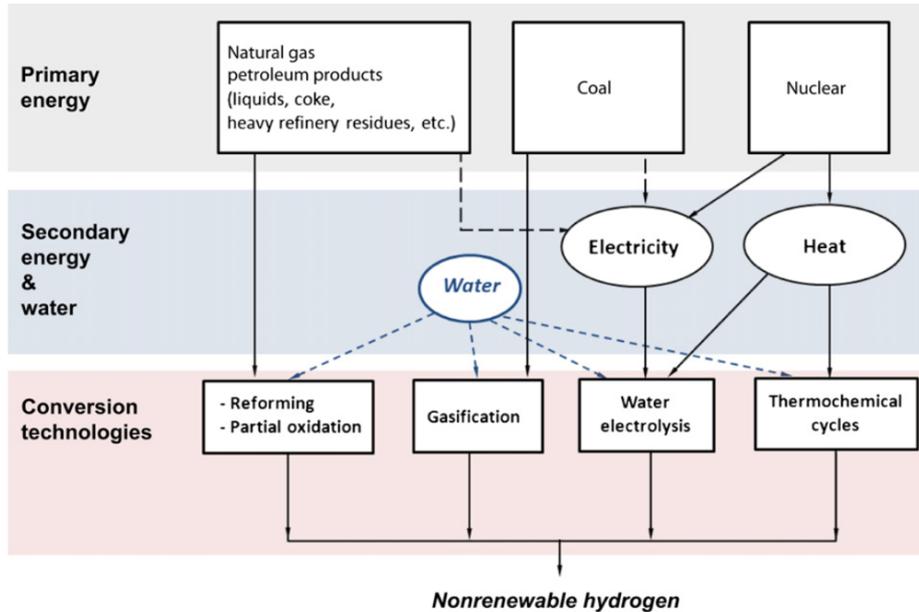


Figura 4 Principales vías para la producción de hidrógeno no renovable [7]

Aproximadamente el 48% del hidrógeno no renovables se obtiene a partir del gas natural (metano) y en general mediante el reformado por vapor; el 30% del mismo proviene de fracciones del petróleo en las refinerías (mediante reformado por vapor y oxidación parcial), el 18% procede de la gasificación del carbón y sólo el 4% es producido a partir de la electrólisis del agua independientemente de la energía primaria no renovable utilizada para obtener esta electricidad. Otros métodos indicados en la Figura 3, como el uso del calor a altas temperaturas de las centrales nucleares para llevar a cabo ciclos termoquímicos o el uso de éste calor junto a la electricidad para llevar a cabo la electrólisis del agua no están comercialmente disponibles en la actualidad.

La producción de H_2 a partir de combustibles fósiles se lleva a cabo a través de una serie de procesos termoquímicos incluyendo varias etapas catalíticas. Estos procesos están comercialmente disponibles en la actualidad, y en particular en el caso de la producción mediante el reformado con vapor de gas natural (SRM, del inglés *steam reforming of methane*) se trata de un procedimiento que ya ha alcanzado una gran madurez. Por lo tanto, se piensa

que las grandes cantidades de H_2 necesarias para la introducción del mismo en el sector del transporte a corto y medio plazo sólo se podrían obtener con el SRM [7]. Sin embargo, el uso de combustibles fósiles para la producción de hidrógeno implica la emisión al mismo tiempo de CO_2 , y por consiguiente estos procesos tampoco podrían formar parte del nuevo modelo energético necesario para garantizar la disponibilidad de energía respetando a la vez el medio ambiente.

1.3.2. El hidrógeno renovable

Hoy en día, sólo un pequeña proporción del hidrógeno total (4%) es producida mediante energías renovables, y al igual que ocurría anteriormente podemos diferenciar diferentes procesos de producción según la energía primaria y secundaria utilizadas y la tecnología de conversión. Así, las principales vías para la producción de hidrógeno renovable se pueden observar en el siguiente esquema:

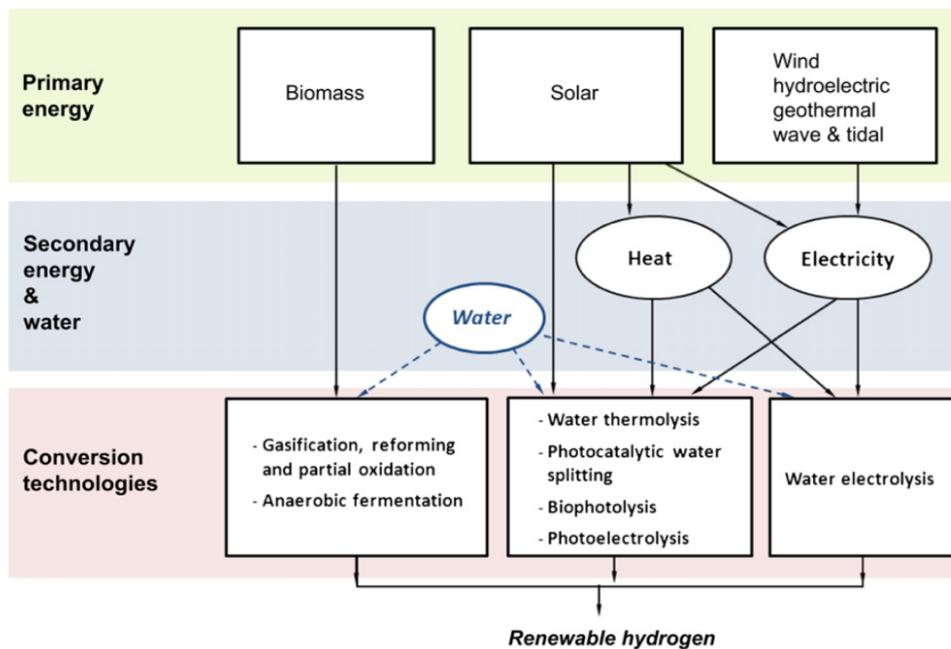


Figura 5 Principales vías para la producción de hidrógeno renovable [7]

La biomasa puede ser utilizada para la producción de hidrógeno mediante diferentes procesos termoquímicos. Ésta puede ser gasificada como el carbón obteniendo una mezcla rica en H_2 , o fermentada para elaborar biocombustibles a partir de los cuales el H_2 se obtiene mediante reacciones de reformado. Sin embargo, a pesar de estar basados en una fuente renovable estos

procedimientos presentan ciertos inconvenientes relacionados con la explotación de las tierras, su transporte y la gran cantidad de energía necesaria para llevar a cabo todo el proceso. Además, cabe destacar que durante la gasificación y las reacciones de reformado también se produce CO_2 . Otro método que también se puede utilizar para la producción de H_2 es la fermentación anaeróbica, la cual permite la valorización de residuos orgánicos, aunque por otro lado presenta una baja tasa de producción [13].

En la Figura 5, las energías hidráulica, eólica, geotérmica y la energía marina (energía undimotriz y mareomotriz) han sido agrupadas pues en general todas ellas utilizan como tecnología de conversión la electrólisis del agua. A pesar de que la tecnología necesaria para llevar cabo la electrólisis del agua está disponible comercialmente y se trata de una tecnología muy madura, los costes operacionales son muy altos.

Finalmente, de entre todas las fuentes renovables esquematizadas en la Figura 5 la energía solar es aparentemente la más versátil en relación a la producción de hidrógeno. Además de la electrólisis del agua utilizando la electricidad obtenida mediante paneles fotovoltaicos o colectores de alta temperatura, existen muchas otras opciones entre las que destacan las termólisis del agua y la descomposición fotocatalítica del agua.

La termólisis consiste en la descomposición directa del agua mediante sistemas de energía térmica solar concentrada, sin embargo las altas temperaturas (2200 °C) necesarias para llevar a cabo este proceso, la baja disociación que se consigue (como máximo un 25% del agua), la necesidad de separar el hidrogeno del oxígeno coproducido y las pérdidas de radiación, hacen que esta proceso sea técnica y económicamente inviable.

Finalmente, la descomposición fotocatalítica del agua consiste en la producción de hidrógeno a partir del agua bajo la radiación solar y en presencia de un catalizador encargado de reducir la alta energía de activación necesaria para la reacción de descomposición. La principal ventaja de este proceso es que la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, pero sin embargo éste prometedor procedimiento todavía necesita mejorar algunos aspectos como la capacidad de absorber un rango más amplio de la radiación solar, la baja tasa de producción o la estabilidad del catalizador. Si estos retos se superan con éxito en el futuro, la fotocatalisis podría tener un papel muy importante en la producción de hidrógeno y en el nuevo modelo energético.

1.4. Objetivos y abasto del trabajo

El principal objetivo de este trabajo es el diseño de un microreactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno a partir de mezclas de agua y etanol. Para alcanzar este objetivo general se han definido los siguientes objetivos:

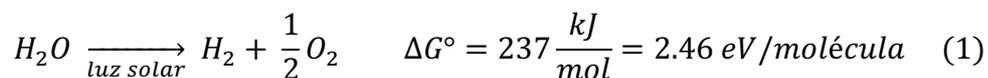
- Diseño e implementación del montaje experimental para el microreactor inicial.
- Estudio de la reacción fotocatalítica en función del hidrógeno producido según el rango de la radiación de la fuente de LEDs utilizado.
- Estudio de la reacción fotocatalítica en función del hidrógeno producido según la temperatura del microreactor y por tanto de los reactivos.
- Modelado en CFD de un microreactor para conseguir una distribución del fluido homogénea a la entrada de todos los canales y asegurar el mismo comportamiento en cada uno de ellos, ocupando el menor espacio posible.
- Diseño de un nuevo microreactor según la fuente de LEDs con la que se quiere experimentar.
- Diseño de un nuevo microreactor con un control más preciso de la temperatura.

2. MARCO TEÓRICO

En este apartado se van a presentar los conceptos teóricos en los que se ha basado este trabajo. En primer lugar se van a describir los principios de la producción fotocatalítica de hidrógeno junto con una revisión del estado del arte de la misma. En segundo lugar, se presentará el estado del arte de la tecnología de microreacción, así como los principios de los microreactores y más concretamente los microreactores fotocatalíticos.

2.1. Producción fotocatalítica de H₂

El hidrógeno es un vector energético que permite almacenar y gestionar la energía de manera muy eficiente, sobre todo cuando se hace uso de las pilas de combustible para transformarlo de manera limpia a electricidad y calor. Como tal, el hidrógeno no es una fuente primaria de energía y hay que idear maneras para producirlo, preferiblemente con fuentes renovables. La energía solar puede ser utilizada para producir hidrógeno tanto en forma de calor (ciclos termoquímicos), de luz (procesos fotocatalíticos) o de electricidad (mediante la electrólisis del agua). De entre todos ellos, el método más interesante para la producción de H₂ es a través de la descomposición fotocatalítica del agua usando como fuente de energía directamente la luz solar, pues se evitan ineficiencias asociadas a la conversión de la energía solar a electricidad o a transformaciones térmicas [14]. La descomposición fotocatalítica del agua sigue la siguiente ecuación:



Esta reacción presenta un cambio muy positivo en la energía libre de Gibbs, equivalente a 237 kJ/mol o lo que es lo mismo 2.46 eV/molécula. Los fotones con una energía equivalente a esta, son aquellos con longitudes de ondas entre 1010 y 500 nm. Sin embargo el agua no es capaz de absorber la radiación solar por lo que es necesario el uso de un foto semiconductor, que actúe de catalizador y sea capaz de absorber esta radiación y después con esta energía descomponer la molécula de agua de forma eficaz [14].

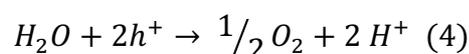
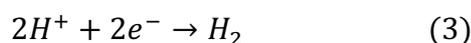
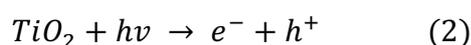
Este hecho fue descubierto por Honda y Fujishima en el año 1972. Estos consiguieron producir hidrógeno mediante una célula fotoelectroquímica, usando un fotocatalizador basado en un semiconductor de tipo n (TiO_2) capaz de absorber energía de la luz [15].

Su trabajo estimuló la investigación de la descomposición del agua usando partículas fotocatalíticas, consiguiendo que en estos últimos 40 años se hayan descubierto más de 130 materiales fotocatalíticos. Sin embargo, la mayoría de estos materiales sólo se activan bajo la radiación UV, siendo su actividad bajo la radiación visible muy limitada o incluso nula. La radiación UV representa sólo el 4% de la radiación solar, de ahí el gran interés en investigar nuevos materiales activos en el visible y en nuevas estrategias que permitan un mayor aprovechamiento de la radiación solar.

2.1.1. Principios de la descomposición fotocatalítica del agua

Las reacciones fotocatalíticas en un semiconductor suelen ser iniciadas mediante la absorción de un fotón con una energía igual o superior que la banda prohibida o *bandgap* (E_g). Esta banda representa la diferencia de energía existente entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) de un semiconductor. Sin excitación la BV permanece vacía, sin embargo después de la absorción de fotones por parte del semiconductor, los electrones (e^-) presentes en la BV son promovidos a la BC, creándose vacantes electrónicas o huecos (h^+) en la BV [16].

Estas cargas generadas (e^- - h^+) pueden o recombinarse, con la consecuente pérdida de energía como calor o emisión de fotones, o pueden iniciar reacciones de transferencia de electrones en la superficie del semiconductor. Estas reacciones consisten en la reducción de una especie aceptadora de electrones, en el caso del agua el ion H^+ , y la oxidación de una especie donadora de electrones, en este caso la molécula de H_2O o el anión hidroxilo OH^- , siguiendo las siguientes reacciones [17]:



En la siguiente figura se representa el proceso completo de la descomposición fotocatalítica del agua en un semiconductor iluminado, en el que la energía de los fotones se convierte energía química, es decir en hidrógeno:

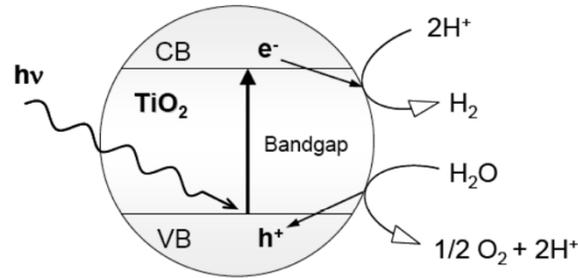


Figura 6 Representación esquemática de la disociación fotocatalítica del agua en una partícula de un semiconductor (TiO_2) bajo la radiación solar [17]

El potencial redox de las reacciones (3) y (4) con un pH 7, 25°C y 1 atm son -0.41 V y $+0.82 \text{ V}$ respectivamente, lo cual implica que la descomposición del agua requiere 1.23 V . Sin embargo, en la práctica debido a diferentes pérdidas de energía (transporte y/o recombinación del par $e^- - h^+$, pérdidas cinéticas) el valor teórico de 1.23 V aumenta a $2.0 - 2.2 \text{ eV}$, con lo cual el tamaño del *bandgap* semiconductor debe ser cercano a estos valores [14], [17].

Para lograr un proceso eficiente, además de tener el *bandgap* adecuado, los niveles energéticos BC y BV deben coincidir con los potenciales de la reacciones (3) y (4), lo cual implica que la BC debe ser más negativa que el potencial necesario para reducir los protones del agua a hidrógeno (0 V vs. electrodo estándar de hidrógeno (NHE)) y a su vez la BV deber ser más positiva que el potencial de la reacción (4) (1.23 V vs. NHE) en una escala electroquímica [17]. La siguiente figura representa las posiciones relativas de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores y los potenciales redox de la descomposición del agua:

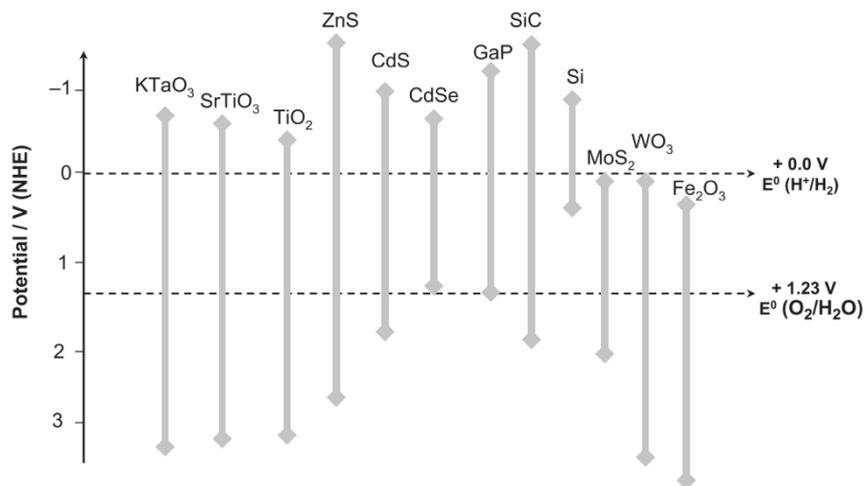


Figura 7 Energía de la banda prohibida para la descomposición del agua y posiciones de BC y BV de diferentes semiconductores [14]

La estructura electrónica es el parámetro más importante de un fotocatalizador, sin embargo también deben cumplir otros requerimientos funcionales como:

1. Estabilidad química contra la corrosión y la fotocorrosión en soluciones acuosas.
2. Capacidad para mantener separados los huecos y los electrones fotoexcitados.
3. Capacidad para transportar adecuadamente los electrones desde la superficie del fotocatalizador a la molécula absorbida.
4. Fácil de sintetizar y bajo coste de producción.

El transporte de las cargas fotoexcitadas depende fuertemente de las propiedades microestructurales y superficiales del catalizador, así un alto grado de cristalinidad del material tiene efectos positivos sobre la fotoactividad. Esto es debido a que los defectos causados por los límites de grano actúan como centro de recombinación de pares electrón-hueco, disminuyendo este efecto cuando la cristalinidad de una partícula se incrementa. Otras propiedades como el área específica y la porosidad son parámetros también importantes para mejorar la actividad del fotocatalizador [17].

Bastantes semiconductores satisfacen la condición de la estructura electrónica, como el $KTaO_3$, $SrTiO_3$, TiO_2 , ZnS , CdS , GaP y SiC , tal y como se puede observar en la figura anterior. Sin embargo, alguno de ellos, como el CdS y el GaP no son estables en medios acuosos. De entre todos ellos, el TiO_2 es considerado como el mejor catalizador para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas ya que es un semiconductor barato, abundante, estable frente a la

corrosión fotoquímica y química e inocuo para el medio ambiente. Sin embargo, este material debido a su gran *bandgap* solo se activa con fotones con longitudes de onda por debajo de los 400 nm pertenecientes a la región UV [14].

El TiO_2 por sí solo no es eficiente para la fotoproducción de hidrógeno a partir de la descomposición del agua. Para mejorar las propiedades del dióxido de titanio se pueden emplear diferentes estrategias, entre las que destaca la deposición de nanopartículas de metales nobles como el Pt, Au, Pd, Rh, Cu y Ag en la superficie del fotocatalizador para evitar la rápida recombinación de los electrones y los huecos y el uso de agentes de sacrificio (como el etanol o el metanol), que consumen los huecos generados de la banda de valencia. Otra alternativa también muy estudiada actualmente, es la de intentar ampliar el rango del espectro que el fotocatalizador absorbe del UV al visible.

La introducción de nanopartículas (NPs) de metales nobles mejora la eficiencia del fotocatalizador debido a la capacidad para capturar los electrones de la BC, reduciendo así la posible recombinación entre los pares $e^- - h^+$ [14].

En el caso de las nanopartículas de oro (NPs Au), esta argumentación se fundamenta a través del Nivel de Fermi. Debido a que el Au tiene un Nivel de Fermi¹ (E_f) ligeramente inferior al del TiO_2 , cuando estos entran en contacto electrónico los niveles de Fermi se alinean, con la consecuencia de que las capas se aproximan al equilibrio térmico. Así la energía en el borde de la banda de conducción en el interfaz entre semiconductor y el metal es mayor que en la mayor parte del semiconductor. Esto es lo que se conoce como barrera de Schottky y actúa como una trampa para los electrones facilitando la separación de las cargas y evitando la recombinación [18].

En la siguiente figura se muestra un diagrama en el que se muestra la interacción entre una Au NP y la partícula de TiO_2 funcionando como catalizador:

¹ El nivel de Fermi es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema a temperatura 0°C, dividiendo los estados electrónicos ocupados de los que permanecen libres.

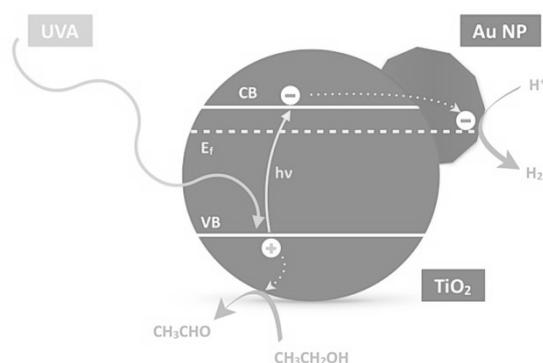


Figura 8 Esquema del diagrama de bandas de Au/TiO₂ [10]

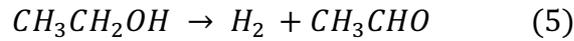
De entre todos los metales nobles este trabajo se centra en el uso del oro, pues además de mejorar la eficiencia del catalizador mediante las propiedades explicadas anteriormente, se cree que las NPs Au podrían incrementar el espectro de absorción del TiO_2 del rango UV al visible, debido a que la banda de absorción de las nanopartículas de oro, conocida como la banda del plasmón de superficie, se encuentra entre los 520 – 570 nm . Así varios estudios proponen que la excitación de los electrones en la banda de la superficie del plasmón del Au podrían permitir la transferencia de electrones a la BC bajo la luz visible [18].

2.1.2. Producción fotocatalítica de H_2 a partir de una mezcla de etanol y agua utilizando como catalizador Au/TiO₂

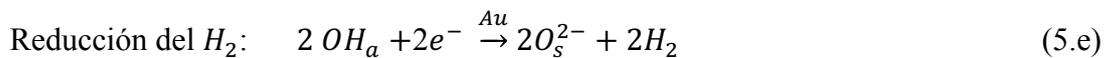
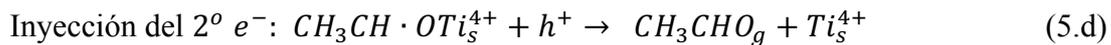
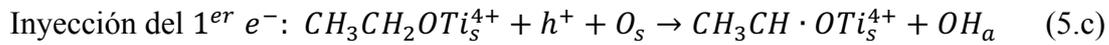
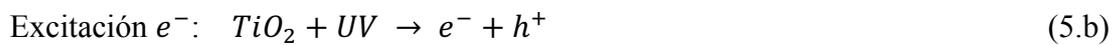
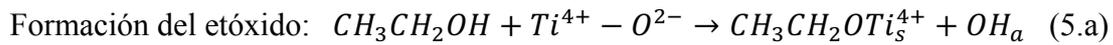
A pesar de la adición de NPs de Au, la producción de hidrógeno a partir de la descomposición del agua es difícil de conseguir debido a que la recombinación de los pares no se puede eliminar completamente y a que además la reacción inversa del H_2 y del O_2 para formar H_2O es favorable termodinámicamente [16]. Una de las soluciones existentes para evitar estos problemas es el uso de agentes sacrificantes o donadores de electrones, en este caso se ha escogido el etanol por ser una sustancia no tóxica, de fácil transporte y manipulación, bajo precio y de origen renovable.

Los donadores de electrones reaccionan de forma irreversible con los huecos fotogenerados presentes en la BV favoreciendo la separación de cargas.

A continuación se presenta la ecuación (5) que muestra la reacción general de la descomposición del etanol en hidrógeno y acetaldehído que fue la llevada a cabo en el laboratorio:



Sin embargo, la producción de H_2 a partir de una mezcla de etanol y agua sobre NPs Au/TiO_2 , se da en varias reacciones sucesivas [19]:



Siendo: (a) absorbido, (g) gas y (s) superficie.

La ecuación (5.a) es independiente de la fotoexcitación y en ella el etanol se absorbe de manera disociativa en la superficie para formar etóxido y un grupo hidroxilo. En el paso (5.b) se produce la formación del par $e^- - h^+$ gracias a la excitación UV. A continuación tienen lugar las reacciones (5.c) y (5.d) casi de manera simultánea, generando un radical y el segundo grupo hidroxilo en la inyección del primer electrón, y acetaldehído CH_3CHO en la inyección del segundo electrón. Finalmente, en la reacción (5.e) los dos electrones presentes en la superficie de las NPs Au reducen los dos grupos hidroxilo formando la molécula de hidrógeno [19].

2.2. La tecnología de microreacción

En la actualidad los reactores catalíticos de lecho fijo son los más utilizados para llevar a cabo reacciones químicas, sin embargo tienen ciertas limitaciones. Por un lado, se debe llegar a un

compromiso entre la caída de presión y la difusión en los poros, pues ambos fenómenos dependen del tamaño de la partícula de catalizador, y por otro lado se tiene el problema asociado a la mala distribución del fluido que el lecho fijo produce. Además para el caso de la producción descentralizada de hidrógeno se añade una limitación más, la necesidad de sistemas compactos y ligeros para aplicaciones a pequeña escala y que permitan su fácil transporte.

El interés en reactores catalíticos estructurados está aumentando constantemente debido a las ya probadas, así como las potenciales, ventajas de estos sistemas. Los reactores catalíticos estructurados contienen poros anchos y canales permitiendo un gran flujo con una caída de presión mínima. En cuanto a la fase catalíticamente activa, ésta se puede encontrar dispersa en la estructura cerámica o bien en una capa superficial depositada en las paredes de los canales.

En relación a su forma, se pueden distinguir tres grupos diferenciados de reactores catalíticos estructurados:

1. Gasas metálicas, son unos catalizadores metálicos con tiempos de residencia extremadamente cortos que los hace idóneos para reacciones muy rápidas. Presentan un papel importante en algunos procesos industriales como en la oxidación del amoníaco.
2. Espuma de celdas abiertas, son unos materiales tridimensionales constituidos por la interconexión de células similares a un poliedro con caras pentagonales o hexagonales, formando una red. Estos catalizadores presentan unas propiedades intermedias entre los catalizadores de lecho fijo y los monolitos de canales paralelos: la caída de presión es mayor que en los monolitos pero mucho menos que en los lechos fijos, sin embargo el fluido no es laminar como en los monolitos.
3. Monolitos, son estructuras unitarias en general metálicas o cerámicas, que contienen muchos canales estrechos en paralelos. Estos se caracterizan según dos parámetros: la densidad de celdas, es decir el número de celdas por centímetro cuadrado, y el grosor de las paredes. Así como se ha mencionado antes, presentan un flujo laminar y una caída de presión pequeña.

En la siguiente imagen se pueden observar los tres tipos de reactores catalíticos estructurados:



Figura 9 De izquierda a derecha, una gasa metálica, espuma de celdas abiertas y un monolito

De manera reciente, el interés académico e industrial se ha movido a una dimensión aún menor, pasando así del rango milimétrico de los catalizadores estructurados al rango del micrómetro asociado a los microreactores [20].

2.2.1. Principios de los microreactores

Aunque existen algunas diferencias entre autores a la hora de definir qué es un microreactor, el término reactor de microcanales en general es usado para representar a los dispositivos usados para reacciones químicas cuyos canales tiene al menos una dimensión menor a un 1mm (rango submilimétrico) [20].

La principal característica de los reactores microestructurados (RMS) es su alta relación superficie-volumen comparada con reactores más tradicionales [21]. Las superficies específicas de los microcanales se encuentran entre los $10000\text{ m}^2/\text{m}^3$ y los $50000\text{ m}^2/\text{m}^3$, mientras que las superficies típicas de los reactores utilizados en los laboratorios y en la producción, no superan los $1000\text{ m}^2/\text{m}^3$ y los $100\text{ m}^2/\text{m}^3$ respectivamente. Además de los beneficios en la transferencia de calor que se van a explicar a continuación, este aumento de la superficie específica puede ser utilizado, por ejemplo, en reactores catalíticos de fase gas con recubrimiento de las paredes internas con el material activo [22].

La mejora de las limitaciones relacionadas con la transferencia de calor y de masa es uno de los principales objetivos del desarrollo de los reactores microestructurados comparado con los dispositivos convencionales. Dado que el coeficiente de transferencia de calor es inversamente proporcional al diámetro del canal, en los microreactores éste puede alcanzar valores del orden de los $10 \text{ kW m}^{-2}\text{K}^{-1}$. Estos valores siendo casi un orden de magnitud mayores que los presentes en los intercambiadores de calor tradicionales, permiten eliminar los posibles puntos calientes dentro de los microreactores, evitando así reacciones secundarias o fragmentaciones indeseadas y consiguiendo unas condiciones isotérmicas. Por lo tanto, estos reactores microestructurados pueden ser utilizados eficazmente para reacciones muy rápidas o fuertemente exotérmicas o endotérmicas [23].

Además del transporte del calor, el transporte de masa se mejora considerablemente en estos reactores. Los tiempos de mezcla en los micromezcladores son en general menores que el de los sistemas convencionales y además dadas las pequeñas dimensiones de éstos los tiempos de difusión son muy cortos, haciendo que la influencia del transporte de la masa en la velocidad de la reacción pueda ser considerablemente reducida [23].

En la siguiente figura se presentan los coeficientes de transferencia de calor y de masa de los reactores microestructurados y los de los reactores más convencionales, y ésta permite apreciar como los microreactores presentan los mejores coeficientes:

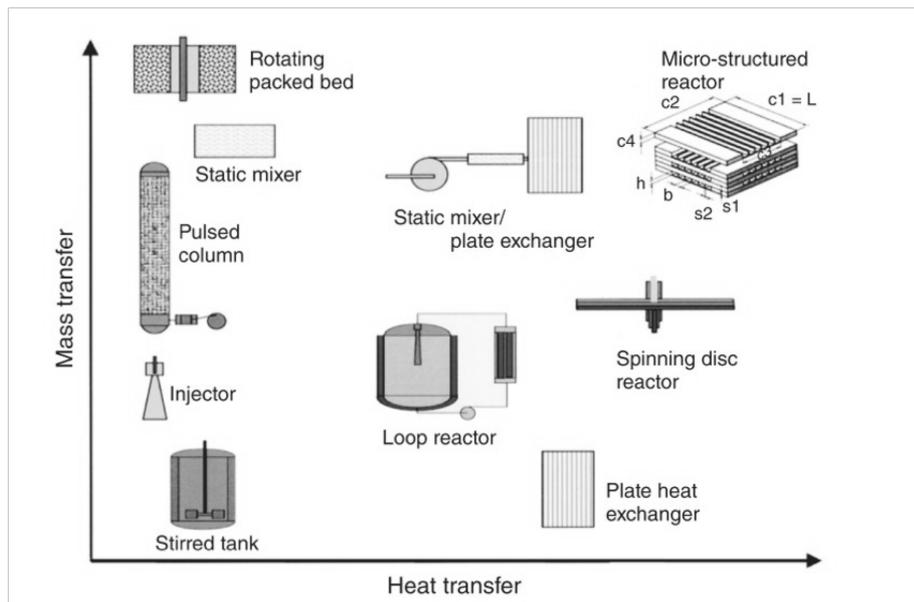


Figura 10 Evaluación comparativa de los coeficientes de transferencia de calor y masa en los reactores y microreactores[25]

Los altos coeficientes de transferencia de calor y masa en los reactores microestructurados (RMS) permiten llevar a cabo reacciones bajo condiciones más agresivas alcanzando rendimientos más altos que los que alcanzan los reactores convencionales [24].

Los pequeños diámetros de los canales además de permitir unos tiempos de difusión radial muy cortos como se ha visto antes, dan lugar a una estrecha distribución del tiempo de residencia (RTD).

Otro aspecto a destacar de los RMS es el flujo hidrodinámico en los microcanales, siendo éste una característica fundamental de la microfluídica. Cabe destacar que la mayoría de los RMS operan bajo las condiciones de flujo laminar, dirigido y altamente simétrico.

Los parámetros de proceso como la presión, la temperatura, el tiempo de residencia, y el caudal pueden ser fácilmente controlados en las reacciones que tienen lugar en pequeños volúmenes. Así el peligroso potencial de las reacciones fuertemente exotérmicas o las reacciones explosivas puede ser drásticamente reducido, es más, incluso es posible llevar a cabo reacciones con sustancias tóxicas o con altas presiones con una gran seguridad. Los RMS son más seguros que los reactores convencionales debido a la pequeña cantidad de reactivos y productos que contienen a lo largo del proceso, de hecho incluso en caso de fallo la pequeña cantidad de químicos tóxicos puede ser fácilmente neutralizada [25]. Por otro lado, las pequeñas dimensiones de estos reactores permiten el uso de unidades de producción distribuidas en el lugar de consumo, evitando así el transporte y el almacenaje de materiales tóxicos [21].

Finalmente, los RMS permiten realizar cambios fundamentales en el escalado del laboratorio a la escala industrial. Convencionalmente, el tamaño del reactor del laboratorio se va aumentando con el fin de alcanzar el objetivo de productividad deseado, proceso que incluye diferentes etapas entre las que destaca los estudios a escala piloto. Este proceso supone un gran coste y gasto de tiempo que se podría evitar gracias a los RMS, pues en lugar de ir aumentando su tamaño es posible ir añadiendo unidades en paralelo, conservando así las ventajas de los RMS y alcanzando la demanda de producción deseada. Este procedimiento es mucho más simple y rápido que el convencional, permitiendo así reducir considerablemente el tiempo entre el descubrimiento y la producción en masa, y por lo tanto acorta el tiempo hasta su comercialización. Además esta estrategia permite adaptar la producción a la demanda real, aumentando o disminuyendo el número de unidades operativas [25].

2.2.2. Microreactores fotocatalíticos

Hasta ahora, se han presentado las principales características los microreactores sin tener en cuenta que tipo de reacción se iba a llevar a cabo en ellos. Sin embargo, el objetivo de este trabajo es estudiar la producción fotocatalítica de H_2 , y por lo tanto el microreactor debe cumplir requerimientos adicionales.

En primer lugar hay que tener en cuenta que el catalizador, en este caso Au/TiO_2 , debe recibir la radiación solar para poder llevar a cabo la reacción fotocatalítica y por lo tanto se debe utilizar un material transparente tanto al espectro UV como al visible. En la mayoría de los microreactores fotocatalíticos el material dispuesto entre los microcanales en los cuales se desarrolla la reacción y la fuente de radiación suele ser el cuarzo.

Por otro lado, para determinar el diseño del reactor se deben tener en cuenta las siguientes características:

1. La fuente de radiación
2. La localización del catalizador, es decir, con catalizador suspendido o inmovilizado.

La principal ventaja del uso del catalizador inmovilizado es que se evitan los procesos de separación después de la reacción química, procesos que pueden ser caros y que además implican un gasto de tiempo considerando el pequeño tamaño de las partículas del catalizador. Sin embargo, los microreactores fotocatalíticos con el catalizador en suspensión presentan mejores transferencias de calor y de masa, y además consiguen que una gran cantidad de catalizador este en contacto con los reactivos. La principal limitación de estos últimos microreactores es que para soluciones opacas, es decir, con mucho catalizador, la radiación presenta menores penetraciones [26].

En cuanto a la fuente de radiación ésta puede ser o bien natural (radiación solar) o bien artificial. La geometría del reactor está fuertemente relacionada con la fuente de radiación de modo que éste debe ser diseñado de tal forma que recoja la mayor cantidad de luz emitida. Las principales configuraciones utilizadas para radiar el microreactor son:

1. Reflejar o concentrar la radiación emitida en el reactor.
2. Envolver la fuente de luz con el reactor, como en los sistemas de lámpara coaxial.

3. Uso de fibras ópticas revestidas o tubos huecos irradiando los diferentes canales del reactor desde dentro como en el caso de los monolitos.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este apartado se va a presentar el trabajo experimental desarrollado en el laboratorio. Este ha consistido en la producción de hidrógeno mediante reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo en los microcanales de un fotoreactor de cuarzo. Los reactivos utilizados han sido una mezcla líquida de agua y etanol en una proporción de etanol de un 10% molar. Además, se ha utilizado una fuente de LEDs con longitudes de onda desde 356 *nm* a los 725 *nm* y con el fin de determinar la concentración de hidrógeno obtenido se ha realizado un análisis por cromatografía de gases.

Uno de los objetivos de este trabajo era analizar la diferencia en la producción de hidrógeno utilizando longitudes de onda pertenecientes al rango UV o utilizando longitudes de onda pertenecientes al ultravioleta y al visible. Para ello se ha utilizado una fuente de LEDs que permite trabajar con longitudes de onda que van desde el ultravioleta (UV) al infrarrojo (IR) pasando por el visible (Vis).

Además gracias a la presencia de LEDs con longitudes de onda correspondientes al rango IR, también ha sido posible el estudio de la producción de hidrógeno en función de la temperatura de trabajo del microreactor.

Por otro lado, cabe destacar que se ha trabajado con dos configuraciones diferentes:

1. Interfase líquido-gas-sólido: en este caso los reactivos se encuentran en estado líquido y pasan a formar un régimen líquido-gas tras mezclarse con el gas portador.
2. Interfase gas-sólido: el fluido de trabajo en este caso es una mezcla gaseosa compuesta por el gas portador y los reactivos en estado gaseoso.

En ambos casos el microreactor utilizado ha sido el mismo, caracterizado por la presencia de un fotocatalizador en estado sólido (Au/TiO₂) depositado en las paredes de los microcanales del mismo.

En las siguientes páginas se recoge una breve descripción del fotoreactor y catalizador utilizados, del montaje experimental y finalmente se presentan los resultados obtenidos.

3.1. Fotoreactor y catalizador

El reactor utilizado en este trabajo experimental ha sido un pequeño fotoreactor, formado por una placa de microcanales de cuarzo y varios elementos que permiten fijar la placa de cuarzo y poder trabajar fácilmente con ella en fase líquido y gas.

La placa de cuarzo consta de 28 microcanales, y cada uno de ellos presenta una longitud de $l = 10.502 \text{ cm}$, una anchura de $w = 500 \mu\text{m}$ y una altura de $h = w = 500 \mu\text{m}$, de modo que la superficie total disponible sobre la que se podrá depositar el catalizador es $S_T = (lw + 2lh) \times 28 = 4410.8 \text{ mm}^2 = 44.108 \text{ cm}^2$.

A continuación se puede observar un esquema y una foto de la placa de microcanales de cuarzo utilizado:

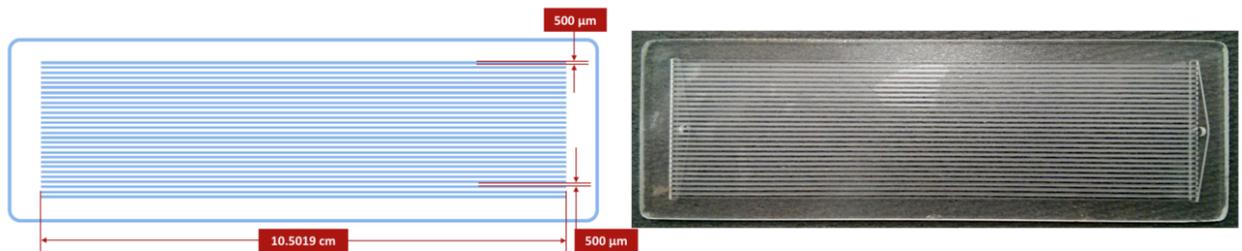


Figura 11 Esquema y foto de la placa de microcanales de cuarzo [10]

La placa de microcanales está sellada mediante una capa de polidimetilsiloxano (PDMS) con el fin de evitar fugas de gas o líquidos del interior de los canales al exterior o viceversa, de proteger el catalizador y de garantizar la naturaleza hermética del sistema.

Además el microreactor presenta una placa de cuarzo a continuación de la capa de PDMS, con el objetivo de proporcionar presión mecánica al dispositivo para asegurar que cada canal trabaja de forma independiente a pesar de la poca distancia ($500 \mu\text{m}$) existente entre ellos, es decir, para asegurar un buen sellado. En la siguiente figura se puede observar un esquema del sistema así como la disposición del mismo respecto a la fuente de iluminación.

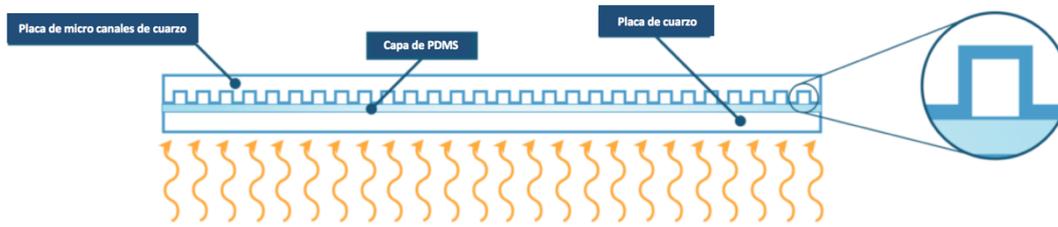


Figura 12 Esquema del sistema de placas de cuarzo y la capa de PDMS [10]

El catalizador localizado en las paredes de los microcanales es, tal y como se ha comentado antes, dióxido de titanio mejorado con nanopartículas de oro (Au/TiO_2) en estado sólido. El contenido de Au respecto al de TiO_2 presente en los microcanales es de 1.5 % en peso, siguiendo así la pauta marcada por anteriores estudios especializados en el efecto de la carga de oro que aseguran que la máxima producción de H_2 se obtiene con concentraciones de Au en peso de 1% a 2% respecto al TiO_2 , y que está disminuye para concentraciones mayores o menores a este rango [27].

Por otro lado, la carga de Au/TiO_2 en los microcanales es de $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$, por lo tanto teniendo en cuenta la superficie total disponible de los microcanales se puede conocer la cantidad total de catalizador existente en el microreactor:

$$M_{\text{Au}/\text{TiO}_2} = 0.5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \times S_T = 0.5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \times 44.108 \text{ cm}^2 = 22.054 \text{ mg de Au}/\text{TiO}_2$$

3.2. Montaje experimental

Anteriormente se ha descrito el elemento más importante del montaje, el fotoreactor. En él se lleva a cabo la fotoreacción encargada de la producción de hidrógeno, sin embargo para que ésta se produzca son necesarios otros elementos.

Como se ha mencionado al principio de este apartado se ha trabajado con dos configuraciones diferentes que han requerido dos montajes parcialmente diferentes. Sin embargo, ambos comparten la parte del montaje encargada de transportar los fluidos que salen del microreactor

hasta el cromatógrafo encargado de cuantificar el H₂ producido y que a su vez está conectado a un ordenador en el cual se recogen y archivan los datos.

Para que el cromatógrafo pueda trabajar necesita una mínima cantidad de gas, y dado que la cantidad de hidrogeno producida nunca alcanzaría por sí misma este requisito se requiere en ambos casos de un gas portador. El gas utilizado ha sido el argón, por ser inerte y el control del flujo del mismo se ha realizado mediante un controlador de flujo másico de gas.

Tras la salida del microreactor y antes del cromatógrafo, se ha dispuesto un condensador, necesario para la configuración líquido-gas-sólido. Este condensador dispone de dos orificios, uno de ellos recibe el conducto que sale del microreactor y por lo tanto transporta una combinación de líquidos (H₂O + EtOH) y gas (Ar + H₂ + CH₃CHO). Por otro lado, el segundo orificio es usado para aspirar mediante una aguja el gas de la parte superior del condensador y conducirlo al cromatógrafo. Como se puede deducir el condensador no es necesario para la configuración gas-sólido, ya que el gas puede ser transportado directamente del microreactor al cromatógrafo.

3.2.1. Interfase líquido-gas-sólido

En primer lugar, es necesario transportar la mezcla de agua y etanol a la entrada del microreactor, para lo cual se ha utilizado una bomba de jeringa. Ésta se configura fácilmente, introduciendo simplemente dos parámetros: el diámetro de la jeringa utilizada y el caudal de flujo que se desea. El máximo volumen utilizado fue en todos los ensayos de 50 ml, debido a que ésta es la capacidad máxima del condensador que se encuentra a la salida del reactor encargado de recoger la mezcla de líquidos provenientes del mismo para evitar que estos lleguen al cromatógrafo y puedan dañarlo. Se utilizaron dos flujos de líquido de trabajo diferentes: $q = 2 \text{ ml/min}$ y $q = 1 \text{ ml/min}$.



Figura 13 Bomba de jeringa

Tras la salida de la bomba de jeringa y antes de llegar al microreactor, los reactivos ($\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$) se deben mezclar con el gas portador para obtener el régimen gas-líquido-sólido deseado. Para realizar esta mezcla se usa una pieza en forma de T, que por una lado recibe el gas portador (Ar) proveniente del controlador del flujo másico, y por el otro lado los reactivos de la bomba. Así a la salida de esta pieza se tiene un régimen discreto líquido-gas tal y como se puede ver en la Figura:



Figura 14: Esquema de la pieza en forma de T [10]

Finalmente en la siguiente figura se puede observar un esquema del montaje experimental usado para la interfase líquido-gas-sólido:

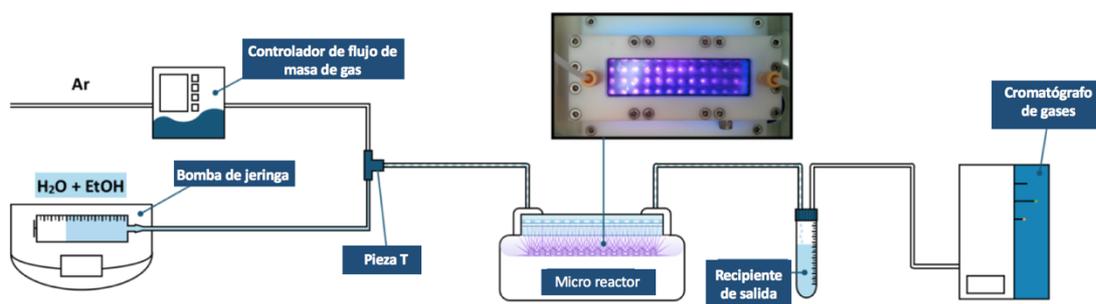


Figura 15 Esquema montaje interfase líquido-gas-sólido [10]

El objetivo de un régimen líquido-gas es facilitar la transferencia de hidrógeno dentro de los microcanales, es decir, una vez se ha producido H_2 a partir de los reactivos, las burbujas de Ar

arrastran el H_2 de manera eficiente y evitan que éste quede absorbido en la superficie del catalizador. Otro régimen posible de trabajo, como se ha comentado, es el régimen gaseoso, cuya principal ventaja es que alcanza más rápidamente el estado estacionario.

3.2.2. Interfase gas-sólido

En este caso el argón fue burbujeadado en un saturador que contenía la mezcla de agua y etanol, consiguiendo que éste se sature y obteniendo así una mezcla gaseosa formada por los reactivos y el gas portador ($Ar + H_2O + EtOH$) la cual es transportada directamente al microreactor.

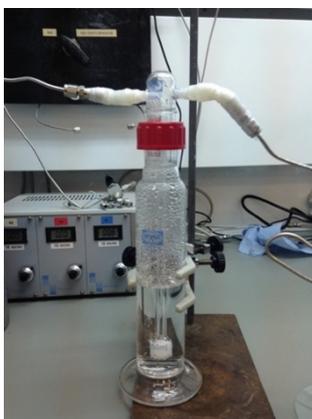


Figura 16 Saturador

A continuación se presenta un esquema representativo del montaje experimental usado en este caso:

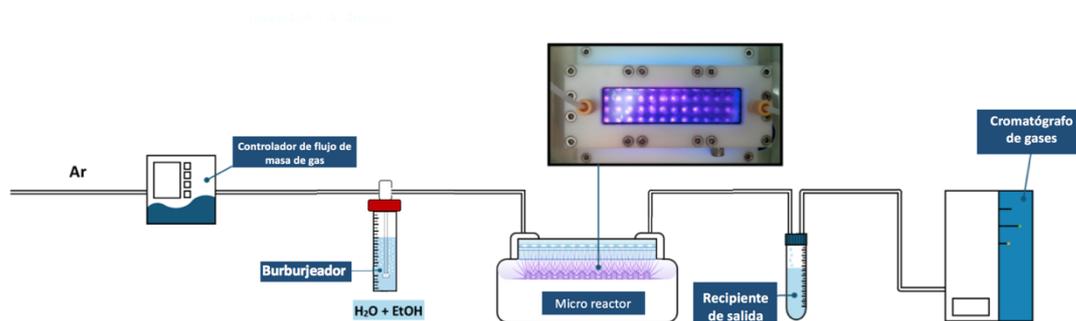


Figura 17 Esquema montaje interfase gas-sólido [Basado en 10]

3.3. Dispositivo de LEDs

La fuente de iluminación encargada de aportar la energía necesaria para la producción de H₂ fue una matriz de LEDs formada por 16 grupos cada uno de los cuales emite en un rango de longitud de onda determinado. Cada uno de estos grupos, además, está formado por 6 LEDs. A continuación se muestra un esquema representativo de esta fuente de iluminación y una tabla con las longitudes de ondas asociadas a cada grupo.

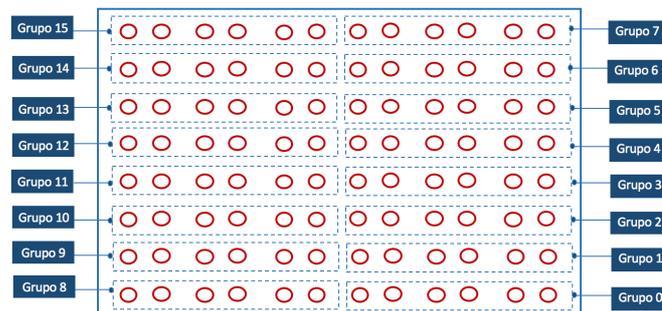


Figura 18 Matriz de LEDs

Grupo	λ , longitud de onda [nm]	Grupo	λ , longitud de onda [nm]
15	356 – 370	7	545 – 572
14	380 – 385	6	572 – 590
13	390 – 395	5	590 – 624
12	400 – 405	4	624 – 650
11	420 – 425	3	650 – 670
10	457 – 465	2	690 – 710
9	467.5 - 475	1	714 - 7245
8	480 - 500	0	725 – 755

Tabla 1 Grupo de LEDs y sus longitudes de ondas

Como se puede observar los grupos comprendidos entre el grupo 15 y 11 presentan longitudes de onda correspondientes al rango del UV, mientras que los grupos del 10 al 4 y del 2 al 0, presentan longitudes correspondientes al rango del Vis y del IR respectivamente. Esta fuente se controla mediante un software que permite controlar la potencia de la iluminación de cada

grupo de LEDs en porcentaje, desde 0 a 100 %, es decir desde el LED apagado a encendido a plena potencia.

Uno de los parámetros más importantes en relación a este trabajo, es el área ocupada por los LEDs, que es de $110 \times 71.5 \text{ mm}$, dado que uno de los objetivos del mismo es diseñar un microreactor óptimo para trabajar con esta fuente.

3.4. Parámetros de evaluación

Tras una descripción detallada del montaje y de los equipos utilizados, se van a presentar los resultados experimentales obtenidos así como un breve análisis de los mismos. Sin embargo, para ser capaces de abordar dicho análisis, antes es necesario explicar los parámetros que se utilizarán para caracterizar el comportamiento del sistema.

Como se ha mencionado anteriormente, al final del montaje experimental se encuentra el cromatógrafo. Éste es capaz de analizar la mezcla gaseosa proveniente del microreactor y obtener la concentración relativa ($\%_x$) en porcentaje de cada componente presente en la mezcla. Gracias a dicha concentración relativa se puede calcular la producción de cada componente, y dado que en este caso el objetivo es determinar la producción de hidrógeno, ésta se va a calcular según la siguiente ecuación:

$$r_{H_2} = \frac{\%_{H_2}}{100} \times Q \times f \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{min}} \right]$$

en la que $\%_{H_2}$ es la concentración relativa de hidrógeno, Q es el flujo de gas expresado en ml/min y f es un factor de conversión que permite pasar de ml/min a $\mu\text{mol}/\text{min}$ cuyo valor es: $f = \frac{10^3}{22.4}$

Este parámetro se va a utilizar para calcular la fotoactividad (A), que se encarga de medir la producción de hidrógeno en relación a la carga catalítica, y que se calcula según la ecuación:

$$A = \frac{r_{H_2}}{m} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{g}} \right]$$

en la que r_{H_2} es la producción de hidrogeno comentada antes y m es la cantidad de catalizador existente en el sistema expresada en g . De este modo, la producción de hidrógeno se normaliza respecto a la masa de catalizador.

La fotoactividad es el parámetro que se va utilizar en el siguiente apartado para analizar y comparar el comportamiento de los sistemas bajo diferentes condiciones.

3.5. Resultados y análisis

Una vez presentadas la metodología y el montaje experimental utilizados así como los parámetros de evaluación, ya es posible describir los pruebas fotocatalíticas llevadas a cabo en el laboratorio.

Como se ha comentado anteriormente se ha trabajado con dos configuraciones diferentes, la interfase líquido-gas-sólido y la interfase gas-sólidos. Así en las siguientes páginas, se van a exponer los experimentos y los resultados obtenidos de las pruebas realizadas con cada una de ellas.

3.5.1. Interfase líquido-gas-sólido

El principal objetivo de esta configuración era comprobar si al utilizar además de los LEDs UV, los correspondientes al rango visible y siendo más exactos aquellos con longitudes de ondas comprendidas entre $520nm$ y $570nm$, aumentaba la actividad fotocatalítica.

Tal y como se ha explicado en el marco teórico, diversos estudios afirman que el uso de nanopartículas metálicas, en este caso el Au, además de disminuir la recombinación de electrones y huecos gracias a su capacidad de atrapar electrones, también podrían promover la actividad del fotocatalizador por la resonancia del plasmón de superficie [28]. Se ha observado que la posición de la banda del plasmón de superficie varía desde los entre $520nm$ a $570nm$ dependiendo del tamaño de la partícula de TiO_2 [29] y dado que estas longitudes se encuentran en el rango visible, se quiere comprobar si efectivamente la actividad fotocatalítica aumenta al añadir a los LEDs UV, necesarios para que se produzca la reacción, los LEDs correspondientes al rango visible.

En el primer ensayo, además de variar los LEDs se varió el caudal de inyección con el objetivo de identificar el caudal óptimo de trabajo para la siguiente prueba con esta configuración.

El análisis se llevó a cabo estableciendo los siguientes parámetros:

- Flujo de Argón: $Q = 16 \text{ ml/min}$
- Flujo de mezcla líquida: $q = 2 \text{ ml/min}$ y 1 ml/min
- Concentración de EtOH en la mezcla: $C_{\text{EtOH}} = 10\%$ (molar)
- Carga catalítica: $m = 22.2 \text{ mg}$
- Radiación incidente: $I_{\%} = 100\%$
- LEDs: UV y UV+Vis

Para cada uno de los caudales tras estabilizar el sistema, se llevó a cabo la siguiente metodología: se encendieron los LEDs UV hasta que la producción de hidrógeno se estabilizó, después de lo cual se encendieron los LEDs correspondientes al rango visible.

En la siguiente figura se pueden observar los resultados obtenidos en dicha prueba:

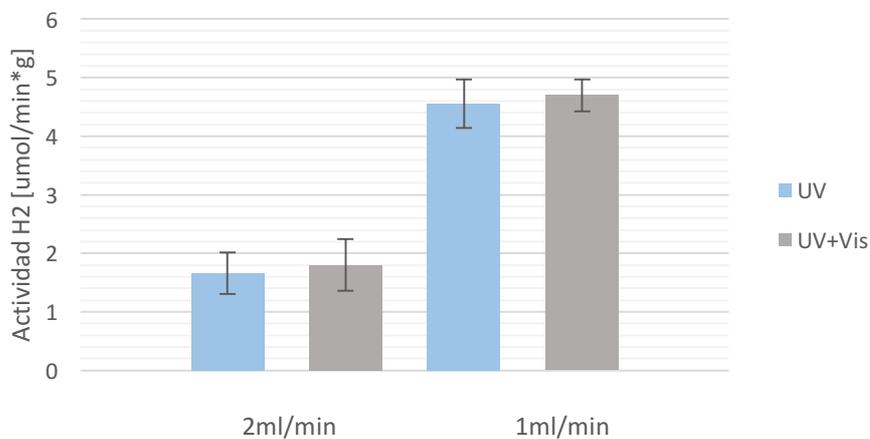


Figura 19 Influencia del caudal (q) y del rango visible

En primer lugar se puede observar que la actividad fotocatalítica (A) es mayor en el caso de $q = 1 \text{ ml/min}$, debido a un mayor tiempo de contacto, por lo que en el siguiente análisis se trabajó con este caudal.

Por otro lado se puede observar que la actividad no varió al encender los LEDs correspondientes al visible, por lo que según este análisis las nanopartículas de Au no promoverían la producción de hidrógeno por la resonancia del plasmón de superficie.

Después de este análisis se llevó a cabo la última prueba con esta configuración, en la que en lugar de variar el caudal q , se varió la intensidad de la radiación incidente $I_{\%}$. El objetivo de variar $I_{\%}$ era analizar si para intensidades menores el efecto del plasmón era apreciable o no.

El análisis se llevó a cabo estableciendo los siguientes parámetros:

- Flujo de Argón: $Q = 16 \text{ ml/min}$
- Flujo de mezcla líquida: $q = 1 \text{ ml/min}$
- Concentración de EtOH en la mezcla: $C_{EtOH} = 10\%$ (molar)
- Carga catalítica: $m = 22.2 \text{ mg}$
- Radiación incidente: $I_{\%} = 100\%$ y 10%
- LEDs: UV y UV+Vis

La metodología que seguida en este caso fue la misma que en el ensayo anterior, es decir, primero se encendieron los LEDs UV hasta que la A se estabilizó tras lo cual se encendieron los LEDs Vis.

En la siguiente figura se pueden observar los resultados obtenidos en dicha prueba:

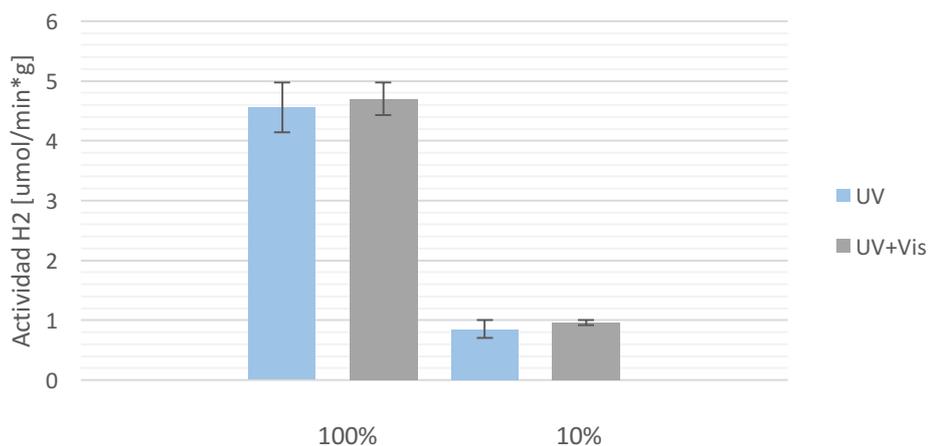


Figura 20 Influencia de la radiación ($I_{\%}$) y del rango visible

En este caso tampoco se aprecia un aumento significativo de A para ninguno de los casos, $I_{\%} = 100\%$ y $I_{\%} = 10\%$, pues los valores obtenidos se encuentran dentro de la desviación estándar.

Por otro lado y como es lógico, el valor de A es mayor en el primer caso pues la energía incidente en el sistema también lo es.

Como conclusión se puede afirmar que no se han encontrado evidencias que verifiquen que las nanopartículas de Au promuevan la actividad fotocatalítica y por tanto la producción de hidrógeno por resonancia del plasmón de superficie.

3.5.2. Interfase gas-sólido

El principal objetivo en este caso era realizar una prueba de estabilidad y analizar la influencia de la temperatura del microreactor en la producción de hidrógeno.

El comportamiento óptimo del catalizador es mantener su valor de actividad fotocatalítica inicial, sin embargo el comportamiento típico no siempre es este debido a la desactivación del catalizador que hace que dicha actividad disminuya. La desactivación puede ocurrir por diferentes mecanismos que comúnmente se dividen en cuatro clases que son, la intoxicación, coque o ensuciamiento, sinterización y transformación de la fase activa [30].

El ensayo de la estabilidad del catalizador Au/TiO₂ duró aproximadamente 14 horas y se llevó a cabo estableciendo los siguientes parámetros:

- Flujo de Ar y reactivos: $Q = 16 \text{ ml/min}$
- Concentración de EtOH en la mezcla: $C_{EtOH} = 10\%$ (molar)
- Carga catalítica: $m = 22.2 \text{ mg}$
- Radiación incidente: $I_{\%} = 100\%$
- LEDs: UV

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente imagen:

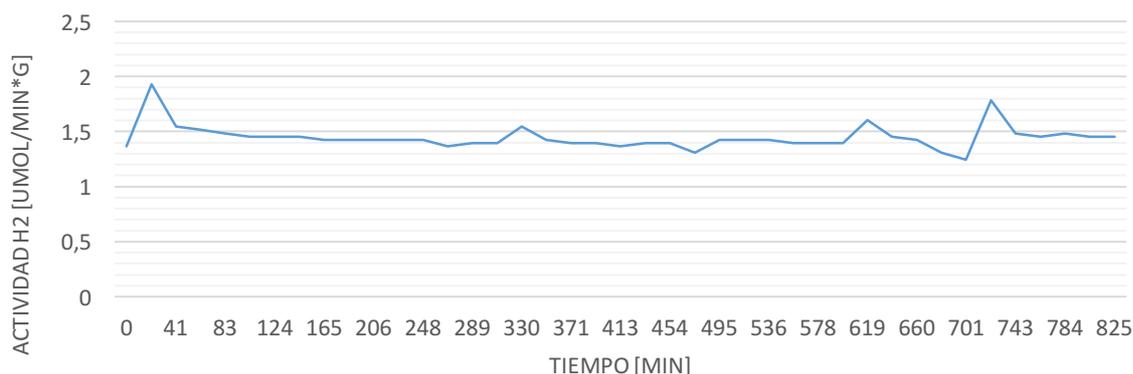


Figura 21 Ensayo estabilidad

Se puede observar como la actividad fotocatalítica y por tanto la producción de hidrógeno presentan pequeñas fluctuaciones, sin embargo no se aprecia una tendencia de desactivación, permaneciendo más o menos estable a lo largo de las 14 horas de trabajo. Por lo tanto se puede concluir con que el catalizador no ha sufrido desactivación sino que es muy estable.

Finalmente, como se ha comentado al principio de este apartado, se quería analizar la influencia de la temperatura del microreactor en la producción de hidrógeno. Para lo cual se llevó a cabo un ensayo con los siguientes parámetros:

- Flujo de Ar y reactivos: $Q = 16 \text{ ml/min}$
- Concentración de EtOH en la mezcla: $C_{\text{EtOH}} = 10\%$ (molar)
- Carga catalítica: $m = 22.2 \text{ mg}$
- Radiación incidente: $I_{\%} = 100\%$
- LEDs: UV, UV+Vis y UV+Vis+IR

Para comprobar si la actividad aumentaba con un aumento de la temperatura del microreactor, se fueron encendiendo de forma gradual los LEDs correspondientes al rango visible y el infrarrojo que hicieron que la temperatura aumentará. La temperatura se midió con un termopar tipo K directamente en contacto con el microreactor.

En la siguiente figura se pueden observar los resultados del ensayo:

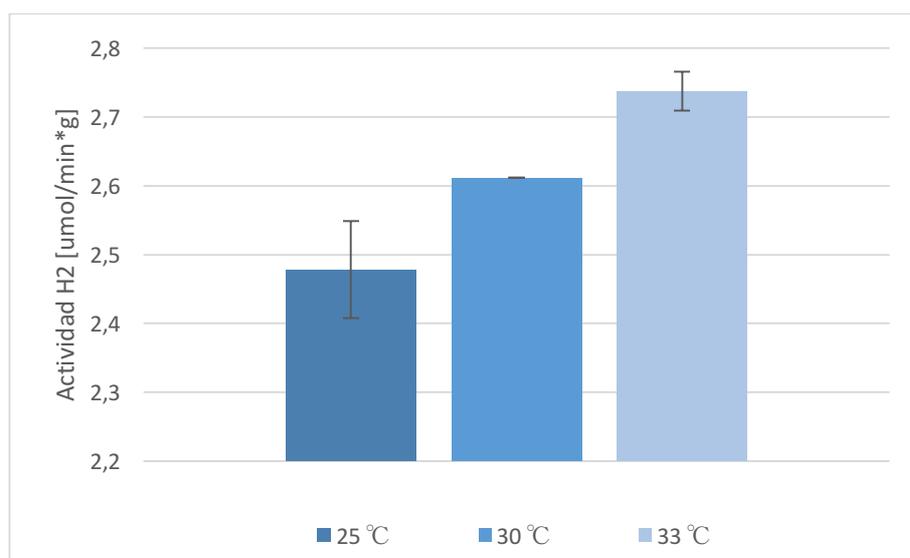


Figura 22 Influencia de la temperatura

Se puede apreciar con claridad como la actividad fotocatalítica es mayor a mayores temperaturas, lo cual demuestra que la temperatura influye positivamente en la producción de hidrógeno, posiblemente porque facilita la desorción de los productos de la reacción del fotocatalizador. Sin embargo dado que el material del microreactor no es un buen conductor no se pudieron alcanzar temperaturas mayores, por lo tanto es deseable realizar un análisis para otras temperaturas y con un control más preciso de la misma para poder analizar en profundidad la influencia de la temperatura en la actividad.

El diseño del nuevo reactor tiene como objetivo ser adecuado para poder realizar dicho análisis. Para ello será fabricado con un material conductor, dispondrá de un intercambiador de calor y además también contará con varios termopares para controlar la temperatura del mismo con precisión.

4. MODELADO CFD DEL MICROREACTOR

En el siguiente apartado se van a presentar brevemente los principios de la dinámica de fluidos computacional (CFD), necesarios para poder definir el problema de modelar en ANSYS CFX el microreactor (MR) que se desea diseñar y finalmente se muestran los resultados obtenidos para el diseño del microreactor definitivo.

4.1. Dinámica de Fluidos Computacional

La Dinámica de Fluidos Computacional se puede definir como una herramienta de simulación que permite analizar y resolver problemas relativos a la circulación de fluidos. Esta herramienta permite la predicción de campos de velocidades, perfiles de temperatura además de perfiles de concentración en sistemas multicomponentes que pueden incluir reacciones químicas [31].

Actualmente, esta disciplina está muy desarrollada tanto a nivel práctico como a nivel académico, y es considerada una herramienta de diseño de carácter general en cualquier ámbito de la ingeniería para las más diversas aplicaciones. Respecto a los procesos químicos, cada vez es más habitual el uso de CFD para el análisis y diseño de equipos como reactores químicos, redes de tuberías, cámaras de combustión, etc. Además la utilización de CFD es especialmente útil en la etapa de escalado ya que permite simular el comportamiento del sistema en condiciones que resultan prácticamente imposibles reproducir a escala piloto [32].

La simulación con CFD se puede resumir por medio de las siguientes etapas las cuales se explicarán en los siguientes apartados:

1. Formulación del problema
2. Modelo matemático
3. Discretización
4. Resolución numérica de las ecuaciones discretizadas.
5. Interpretación de los resultados

Estas etapas están generalmente agrupadas en preproceso (formulación del problema, modelo matemático y discretización), solución (resolución numérica de las ecuaciones discretizadas) y postproceso (interpretación de los resultados).

En el CFD al igual que en otras herramientas de simulación, parte del éxito y el esfuerzo de cálculo dependen de una cuidadosa y adecuada formulación del problema. Para ello es necesario comenzar estableciendo la precisión con la que se necesita conocer la solución y las simplificaciones y suposiciones que son posibles asumir, así como determinar las condiciones iniciales y de contorno [33].

En este caso los cálculos se han realizado con un ordenador estándar, así el tiempo necesario para determinar la solución dependía tanto del caudal de entrada elegido como del número de elementos de malla, necesitando en algunos casos en los que los caudales eran muy pequeños hasta 17 horas para llevar a cabo la simulación.

4.1.1. Modelado matemático

Las ecuaciones básicas de los modelos utilizados en CFD son los balances de materia total y cantidad de movimiento que determinan los campos de velocidad, presión y densidad. Dependiendo del problema estos balances se complementan con los de energía (total o térmica) y los de especies individuales.

Las propiedades extensivas² (materia, energía, cantidad de movimiento) están sujetas a las leyes de conservación, por lo que es posible someterlas a balances para conocer los cambios sufridos por un sistema físico. A partir de las derivadas de los balances se pueden obtener las ecuaciones de transporte, que son ecuaciones diferenciales que describen la distribución temporal y espacial de magnitudes intensivas³ referidas a la masa (fracciones másicas o molares, energía específica) o al volumen (densidad y concentración molar). De este modo, se representará una

² Las propiedades extensivas (o extrínsecas) son aquellas que dependen de la cantidad de sustancia o del tamaño de un cuerpo, son magnitudes cuyo valor es proporcional al tamaño del sistema que describe.

³ Las propiedades intensivas (o intrínsecas) son aquellas que no dependen de la cantidad de sustancia o del tamaño de un cuerpo, por lo que el valor permanece inalterable al subdividir el sistema inicial en varios subsistemas.

concentración de una propiedad o magnitud de transporte mediante ϕ , siendo la siguiente ecuación la **ecuación general del transporte**:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\text{div}(\vec{v} \cdot \phi) - \text{div} \vec{J}_{\phi} + S_{\phi} \quad (1)$$

Donde \vec{v} es la velocidad, \vec{J}_{ϕ} el flujo de propiedad por difusión molecular, $-\text{div}(\vec{v} \cdot \phi)$ representa la entrada neta de propiedad por transporte advectivo (transporte debido al fluido) y $\text{div} \vec{J}_{\phi}$ la entrada neta de propiedad asociada al transporte por difusión molecular. Finalmente, S_{ϕ} es utilizado para representar la generación neta de propiedad, es decir, en el transporte de energía representa el intercambio entre unas formas y otras de energía, y para el transporte de materia el consumo o formación de la especie de interés.

Las ecuaciones de transporte de una propiedad se pueden deducir a partir de principios fundamentales, de este modo del principio de conservación de la material se deduce la **ecuación de continuidad** en la que la propiedad de transporte es la densidad (ρ) y que sigue la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\vec{v} \cdot \rho) \quad (2)$$

Por otro lado, a partir del principio de conservación de la cantidad de movimiento se deduce la **ecuación del movimiento**, en la que la propiedad de transporte es la cantidad de movimiento referida al volumen ($\rho \vec{v}$) y viene dada por la ecuación:

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = -\text{div}(\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) - \text{div} \tau - \text{grad} p + \rho \vec{g} \quad (3)$$

Siendo τ el tensor esfuerzo cortante y $\text{grad} p$ el gradiente de presión, que puede considerarse un término fuente, como sucede en este caso, o bien como un esfuerzo en cuyo caso se suele incluir en τ . En esta ecuación, el grupo $-\text{div} \tau - \text{grad} p$ representa el incremento neto de cantidad de movimiento por unidad de volumen asociado al transporte molecular y la acción de las fuerza de la gravedad representa un término fuente. Esta ecuación es de vital importancia en CFD pues el objetivo final es describir la dinámica de los fluidos.

En el caso particular de los fluidos newtonianos, como sucede en este trabajo, con densidad y viscosidad (μ) constantes en el tiempo, las ecuaciones (2) y (3) adoptan las siguientes expresiones:

$$\text{div}(\vec{v}) = 0 \quad (4)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\rho \vec{v} \cdot \text{grad } \vec{v} + \mu \cdot \nabla^2 \vec{v} - \text{grad } p + \rho \vec{g} \quad (5)$$

Estas ecuaciones constituyen las denominadas ecuaciones de **Navier-Stokes**, y constituyen una primera aproximación razonable en muchos casos [33].

Las ecuaciones de transporte son ecuaciones diferenciales en derivadas parciales por lo que es necesario establecer las condiciones iniciales y de contorno para poder resolverlas. En el caso del análisis de microreactores por CFD las más habituales son:

- Entrada (*inlet*). Se asumen conocidas las condiciones de la corriente de fluido en la entrada del microreactor y por lo tanto se dan los valores de todas las propiedades de transporte.
- Salida (*outlet*). En general se toma el caudal másico de salida igual al caudal de entrada para asegurar la conservación de la materia o bien se puede establecer el valor de la presión a la salida.
- Pared (*wall*). La mayoría de los sistemas físicos están limitados, al menos en parte, por paredes sólidas que pueden ser estáticas o móviles. Son fronteras que permiten el flujo de calor pero no el de materia.

En relación a la velocidad, lo habitual es que el flujo presente condiciones no deslizantes y por lo tanto la velocidad del fluido en contacto con la pared es nula si dicha pared es estática.

4.1.2. Discretización

Dada la complejidad y el carácter acoplado de las ecuaciones diferenciales parciales que constituyen el modelo matemático, éstas se deben resolver numéricamente mediante métodos iterativos para los casos de interés práctico. Para ello, es necesario reemplazar las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, definidas de forma continua en el espacio y el tiempo, por un sistema de ecuaciones algebraicas capaces de proporcionar soluciones sólo en unos determinados puntos discretos.

Los dos métodos más utilizados en la discretización en CFD son el método de volúmenes finitos (FVM, del inglés *finite volume method*) y el método de los elementos finitos (FEM, del inglés *finite element method*). Ambos requieren la subdivisión del espacio computacional en una serie de celdas que no deben solaparse y cuyo conjunto constituye una malla como la que puede ser ver en la siguiente imagen:

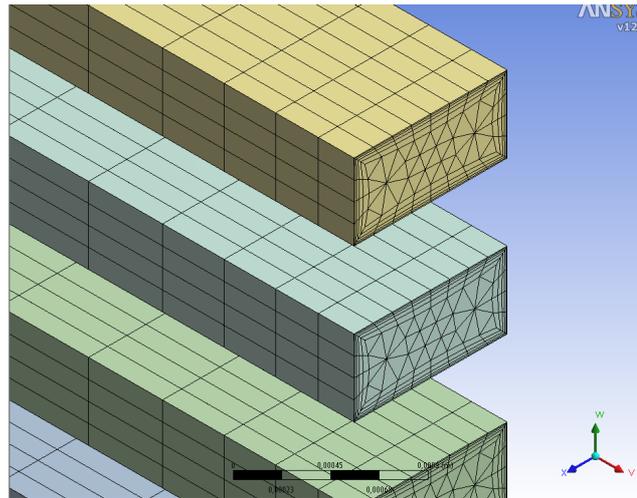


Figura 23 Mallado de los microcanales

Las mallas se deben ajustar a los siguientes requisitos:

1. Geométricos: los bordes de las mallas se deben ajustar lo mejor posible a los extremos del dominio físico para introducir las condiciones de contorno en los puntos correctos.
2. Físicos: la densidad de celdas debe ser mayor en lugares donde se producen cambios bruscos, y sin embargo se permiten celdas de mayor tamaño en aquellas zonas en las que las variaciones de las propiedades sean más suaves.
3. Numéricos: es necesario evitar cambios bruscos en el tamaño de las celdas así como impedir que su relación volumen/superficie sea muy pequeña.

El mallado del sistema es una de las etapas más importante en cualquier estudio de simulación por CFD. Con un mayor número de celdas se obtiene una mayor resolución en la descripción del sistema pero también se requiere una mayor capacidad de cálculo por lo que es necesario alcanzar un compromiso para no llegar a situaciones extremas [33].

Existen dos tipos de mallas, las estructuradas y las no estructuradas. Las primeras son más fáciles de generar y se adaptan bien a geometrías simples sin curvaturas, sin embargo las mallas no estructuradas son más flexibles y permiten adaptarse a geometrías complejas, con curvaturas y ángulos complejos. El algoritmo de mallado implementado por defecto en ANSYS CFX es de tipo no estructurado.

4.1.3. Resolución numérica

El método más utilizado en los códigos CFD es el método de los volúmenes finitos (VFM) que se basa en considerar una serie de celdas en las que se asumen constantes todas las propiedades. Así los balances se integran para cada elemento transformando las integrales de volumen en integrales de superficie a través del teorema de la divergencia⁴.

4.1.4. Postproceso

El volumen de resultados que proporcionan las simulaciones por CFD es enorme al igual que las posibilidades que el programa ofrece para representarlos gráficamente. Esos gráficos son capaces de representar a color los campos de las propiedades de transporte en líneas, superficies o volúmenes así como mostrar las líneas de corriente. Es necesario llevar a cabo una interpretación cuidadosa de los resultados para poder determinar su coherencia y su grado de confianza, y así realizar modificaciones en la malla, en el modelo o en alguno de sus parámetros si es necesario.

4.2. Definición de un problema en ANSYS CFX para un microreactor

A continuación se van a particularizar los aspectos que anteriormente se han presentado de forma general para el caso del diseño del microreactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno que nos ocupa.

⁴ En cálculo vectorial, el teorema de la divergencia relaciona el flujo de un campo vectorial a través de una superficie cerrada con la integral de su divergencia en el volumen delimitado por dicha superficie.

El objetivo principal del modelado en CFD era encontrar un colector que consiguiera la misma distribución en las diferentes entradas de los microcanales, para asegurar que todos ellos se comportaban de la misma forma, siendo éste del menor tamaño posible con el fin de ahorrar tanto espacio como material.

Como se verá más adelante en el apartado relativo al diseño, la superficie de los microcanales vino dada por el área de la fuente de LEDs, por lo tanto teniendo en cuenta esto y los métodos de fabricación que se disponen, no existían diferentes posibilidades de diseño de los microcanales a la planteada, a diferencia del caso de los colectores. Una vez definidos estos microcanales se procedió a diseñar diferentes colectores hasta que se alcanzó el modelo óptimo.

Antes de presentar los diferentes modelados que se simularon hasta llegar al diseño óptimo, cabe destacar que la entrada siempre ha sido perpendicular debido principalmente a dos razones. En primer lugar, dado que el objetivo inicial era diseñar un microreactor con un intercambiador de calor cuando se diseñó el conjunto del reactor se observó que era la forma más sencilla de comunicar ambos sistemas tal y como se verá en el apartado dedicado al diseño del mismo. Además, por otro lado, en las primeras simulaciones ya se pudo observar las ventajas de este tipo de entradas pues facilita la distribución homogénea del fluido. Respecto a la salida se probaron diferentes combinaciones hasta que finalmente se optó por una salida también perpendicular.

En primer lugar se modelaron varios colectores siguiendo diferentes geometrías básicas y habituales entre los microreactores, tal y como se puede ver a continuación:

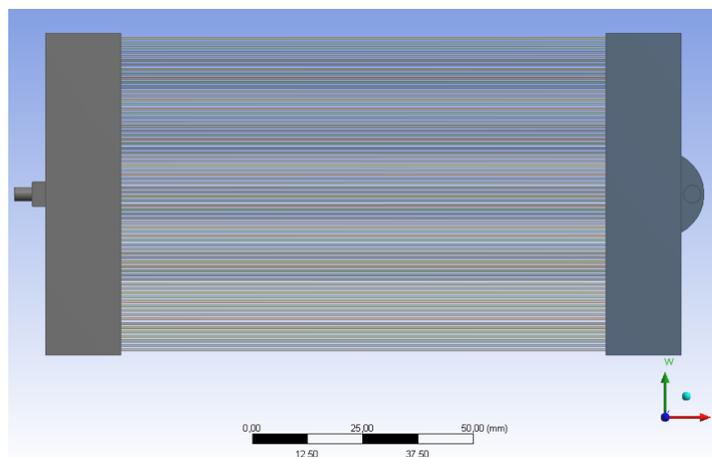


Figura 24 Microreactor con colectores cuadrados

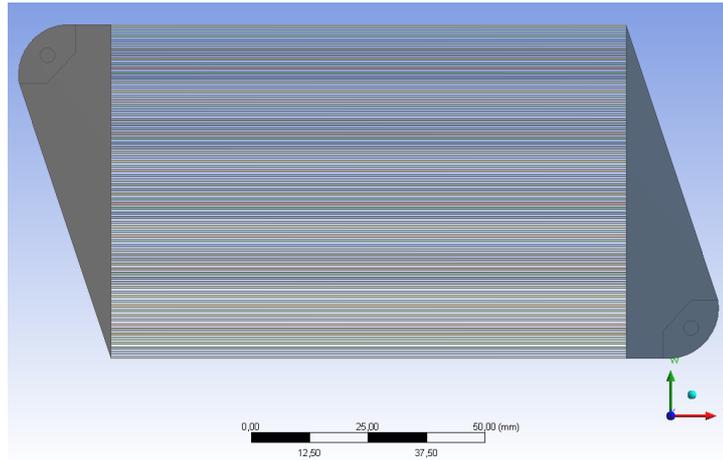


Figura 25 Microreactor con colectores y entradas laterales

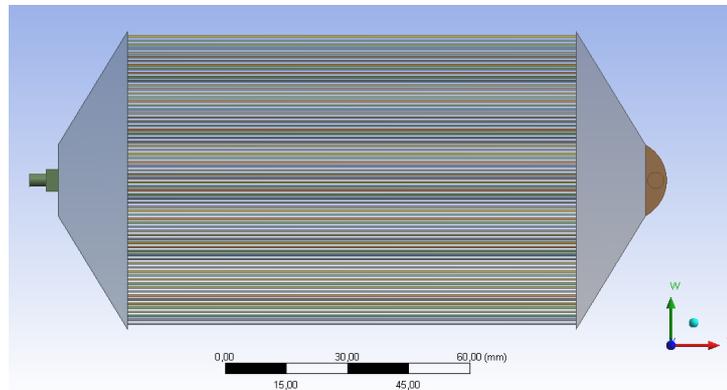


Figura 26 Microreactor con colectores triangulares

Para valorar la distribución en la entrada de los canales, se obtuvieron a través de la simulación las velocidades en varios canales haciendo especial hincapié en los canales laterales. Esto es debido a que la gran anchura del microreactor hace que el fluido llegue con mayores dificultades a los extremos y por lo tanto haya que prestarles un mayor interés. Una vez conseguidas estas velocidades y con el fin de poder evaluar los diferentes diseños se procedió a calcular el porcentaje de error entre ellas mediante la siguiente expresión:

$$\%error = \frac{v_{m\acute{a}x} - v_{m\acute{i}n}}{v_{m\acute{a}x}} \cdot 100 \quad (6)$$

Siendo $v_{m\acute{a}x}$ y $v_{m\acute{i}n}$ las velocidades máxima y mínimas obtenidas en los canales.

Así, tras realizar varias simulaciones con distintos caudales se observó, que el microreactor con la entrada cuadrada presentaba menores $\%error$ pero sin embargo como se puede en la siguiente imagen existían zonas a las que prácticamente no llegaba el fluido:

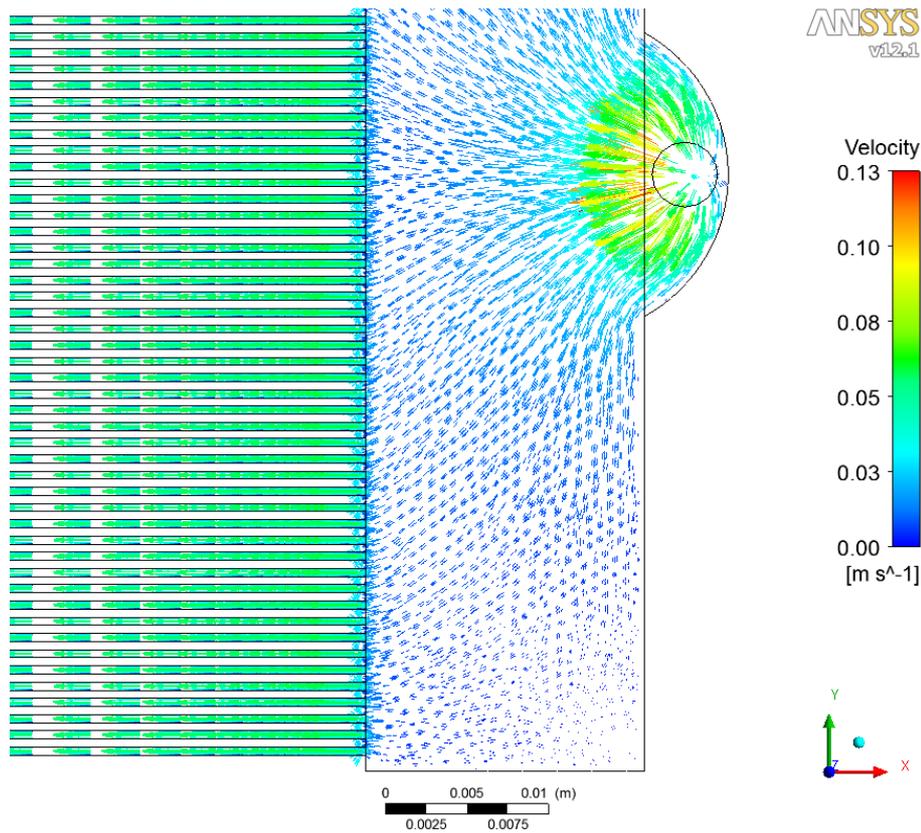


Figura 27 Resultado de la simulación del MR cuadrado

En la imagen también se puede apreciar como el fluido es dirigido simplemente por la entrada y no por los paredes del colector, lo cual implicaría que para un colector más estrecho el fluido prácticamente no llegaría a los extremos pues no es guiado hacia ellos. Es decir, la distribución era buena pero solamente debido al gran tamaño del colector el cual le otorgaba al fluido el tiempo necesario para desarrollarse homogéneamente, pero no debido al buen diseño del mismo. Por lo tanto dado que el objetivo era ocupar el menor espacio posible se descartó el colector basado en una geometría cuadrada.

Por otro lado, el que peores valores de %error proporcionó fue el microreactor con la entrada lateral. Sin embargo en este diseño el fluido sí que era dirigido adecuadamente tal y como se puede ver en la siguiente imagen:

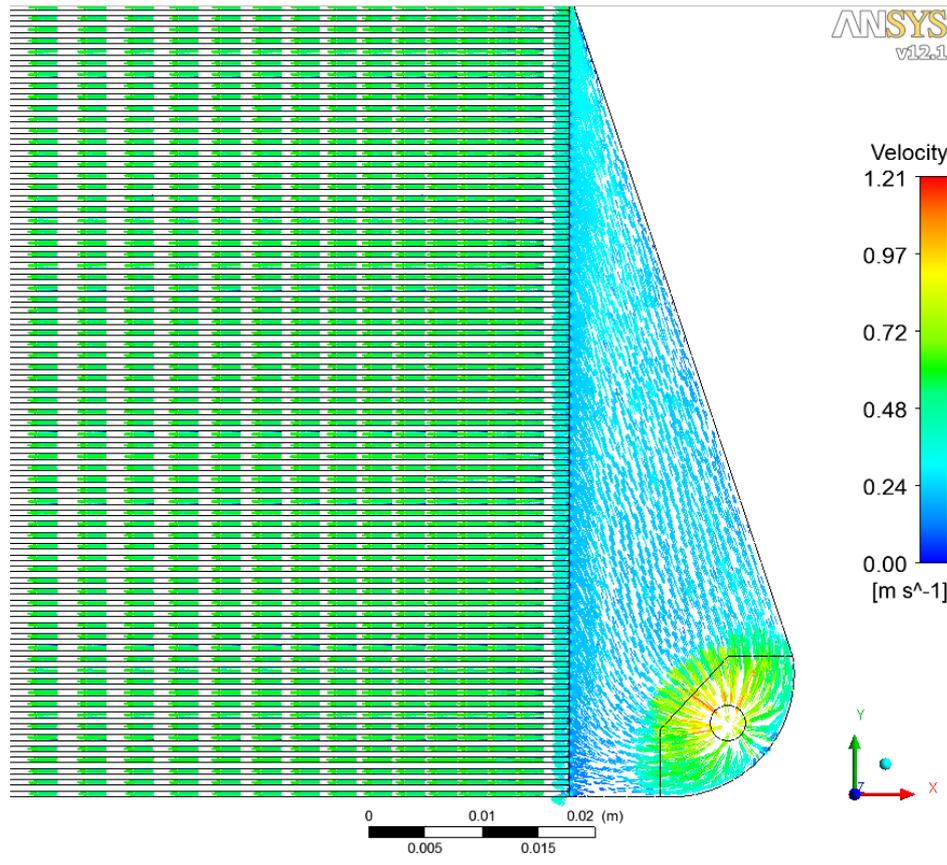


Figura 28 Resultado de la simulación del MR lateral

Se diseñaron diferentes modelos para intentar disminuir el %error y al mismo tiempo reducir el tamaño del colector, sin embargo debido a la no simetría del microreactor las soluciones cada

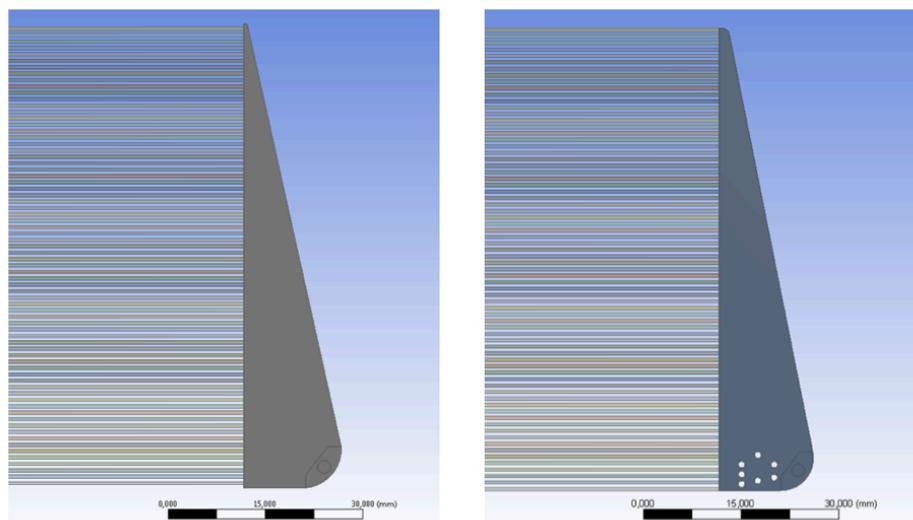


Figura 29 Otros diseños laterales. De izquierda a derecha: MR lateral estrecho y MR lateral estrecho con barra

vez complicaban más el diseño y se terminó descartando. En las siguientes imágenes se puede observar algunos de los diseños que se probaron:

Respecto al MR con el colector triangular presentó unos %error un poco mayores a los del colector cuadrado pero a diferencia de este último ahora el colector sí que guiaba el fluido adecuadamente como se puede ver a continuación:

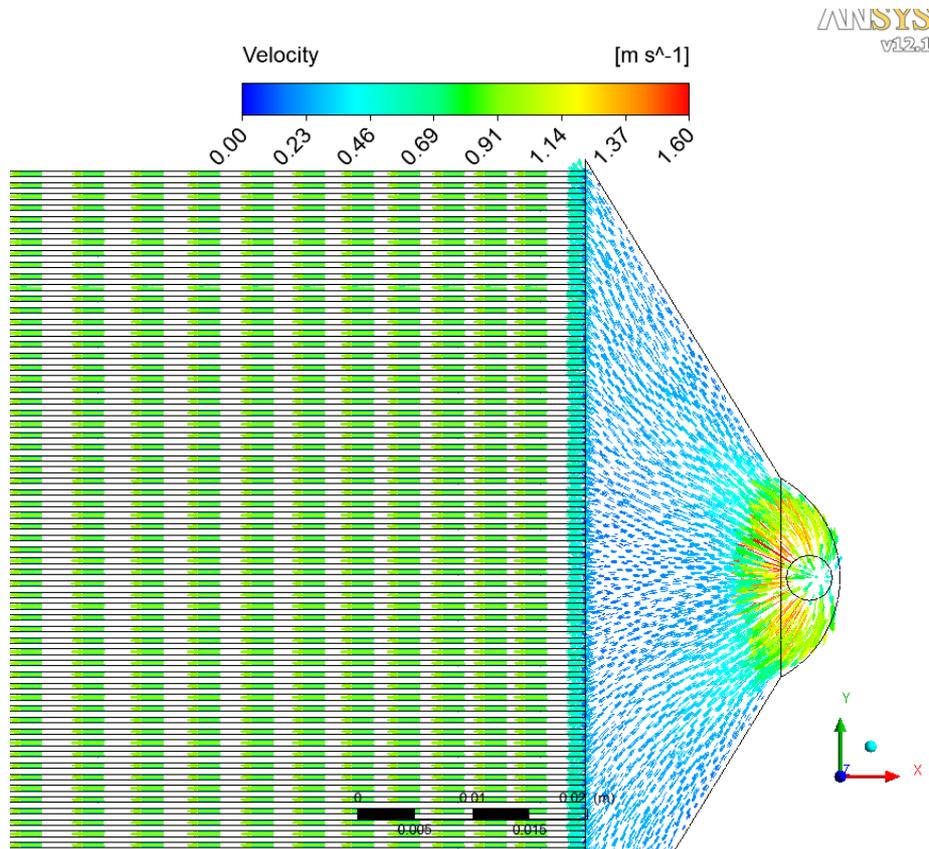


Figura 30 Simulación MR triangular

Así, se optó por partir de esta geometría para encontrar la óptima. Para ello en primer lugar se fue variando el tamaño del colector de modo que existiera un compromiso entre la envergadura del mismo y el %error o lo que es lo mismo, la distribución del fluido. Tras varios diseños con sus respectivas simulaciones se concluyó que la anchura del colector debía estar comprendida entre los 13mm y los 14mm aproximadamente.

Tras definir el tamaño óptimo, las pruebas se centraron en mejorar diferentes aspectos del mismo, como por ejemplo las esquinas situadas en los extremos del MR. Estas esquinas tienen la misión de guiar el fluido hasta los extremos y conseguir que la velocidad en los extremos sea similar a la del resto de microcanales disminuyendo así el %error. Se simularon varios modelados y se observó, que para aquellas esquinas con aristas pronunciadas y estrechas como

en la Figura 30 el efecto pared de las mismas perjudicaba la entrada del fluido al canal, y sin embargo aquellas esquinas más redondeadas y anchas ralentizaban el fluido y no lo terminaban de guiar adecuadamente. Finalmente se consiguió a un compromiso entre ambos requisitos con la siguiente geometría:

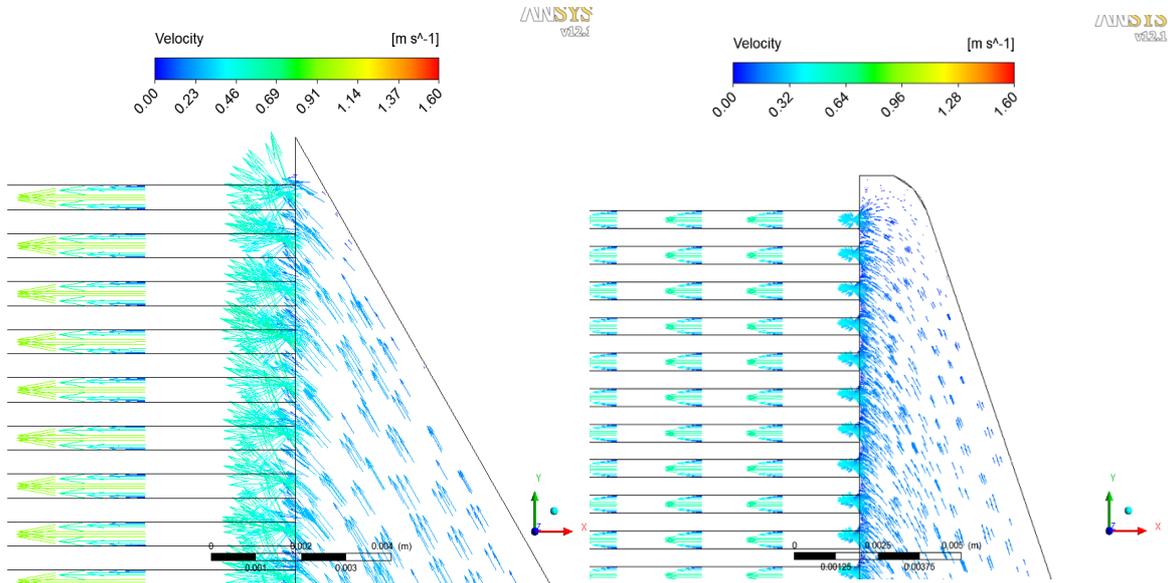


Figura 31 De izquierda a derecha: diseño de la esquina inicial y el óptimo

Otro parámetro de diseño muy importante es el relacionado con la entrada, pues es el encargado de guiar inicialmente el fluido. Se probaron diferentes configuraciones y se vio que aquella que conseguía un mejor guiado a lo largo de todo el colector era la siguiente:

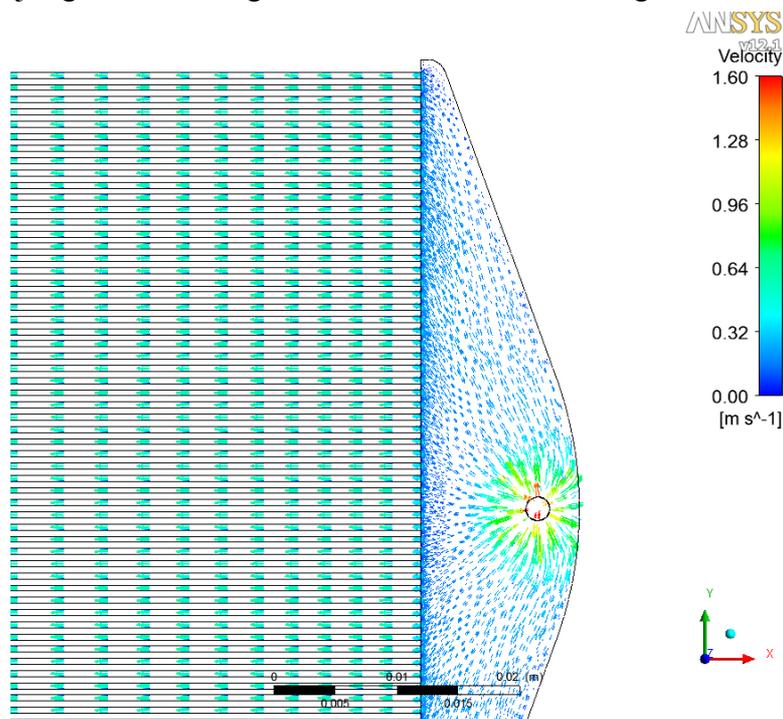


Figura 32 Simulación del MR con geometría con tangentes

Una vez definida la geometría principal se realizaron diferentes diseños en los que se variaba la situación de la entrada y el tamaño de la misma. Además para mejorar todavía más el %error se dispusieron varias columnas, resultando el modelo final con el siguiente diseño:

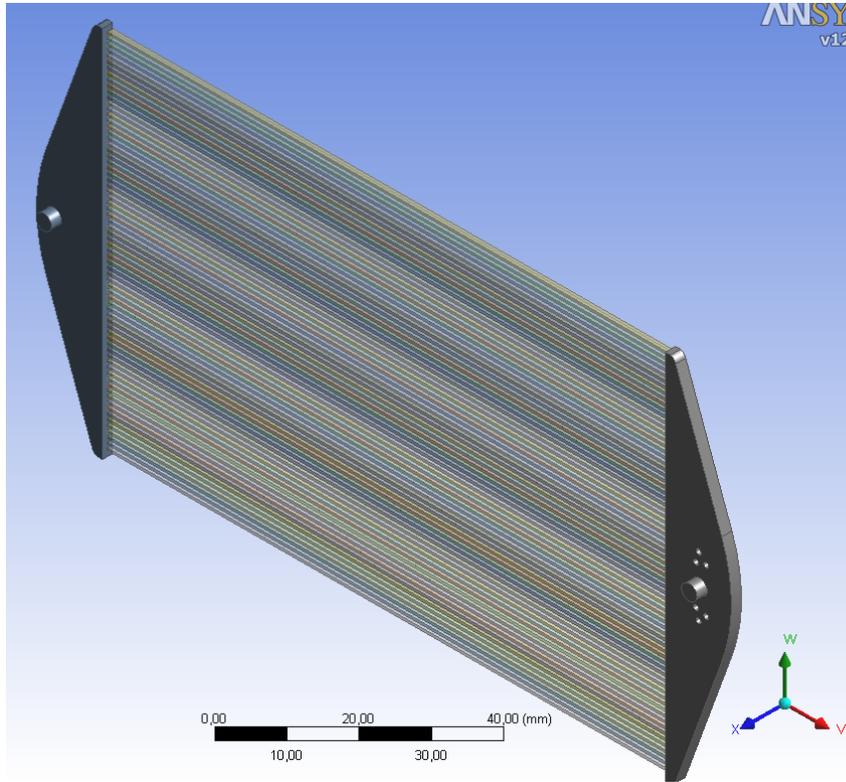


Figura 33 Diseño final del microreactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno

Un vez descrita la metodología seguida hasta llegar al diseño final, se van a explicar cómo se trataron los aspectos que anteriormente se han presentado de forma general para el modelado óptimo, como el mallado del mismo, las propiedades físicas y las condiciones de contorno, las condiciones de inicialización y el método de resolución.

4.2.1. Mallado

Previamente a las simulaciones, se realizaron numeras pruebas para determinar qué tipo de malla era la adecuada para obtener resultados precisos sin excesivos esfuerzos computacionales, es decir la malla óptima para este diseño que hace que la solución sea independiente de la misma. Para la realización del mallado se ha utilizado el programa ANSYS CFX-Mesh que tiene incorporado el ANSYS Workbench (interfaz de usuario para accesos y

conexión de los diferentes programas de ANSYS) para mallado en problemas de fluidos. Este programa tiene varias herramientas muy interesantes, como por ejemplo definir las diferentes regiones de la geometría con diferentes tamaños de elementos (*Face Spacing*) o definir una región en la que se tiene en cuenta la influencia de la capa límite (*Inflated Boundary*). Esta opción se ha aplicado en la región del fluido próxima a la pared de los microcanales pues es ahí donde se esperan los cambios más pronunciados en las propiedades del transporte.

Con el objetivo de simplificar el mallado, los colectores y los canales se mallaron por separado. De éste modo, en el mallado de los canales se pudo construir una malla 2D y extruirla a lo largo de los mismos, formando una malla no estructurada compuesta por 291000 elementos. La malla de los colectores también era no estructurada, compuesta en este caso por 411111 elementos, pues como se ha visto anteriormente las mallas estructuradas sólo se adaptan bien a geometrías simples sin curvaturas y sin embargo las no estructuradas se adaptan a geometrías más complejas como es el caso y además para problemas de fluidos son más precisas y rápidas que las primeras.

Así, el número total de elementos de malla necesarios en este caso, para conseguir resultados relativamente rápidos y precisos fue de 702111. En las siguientes figuras se pueden observar dichas mallas:

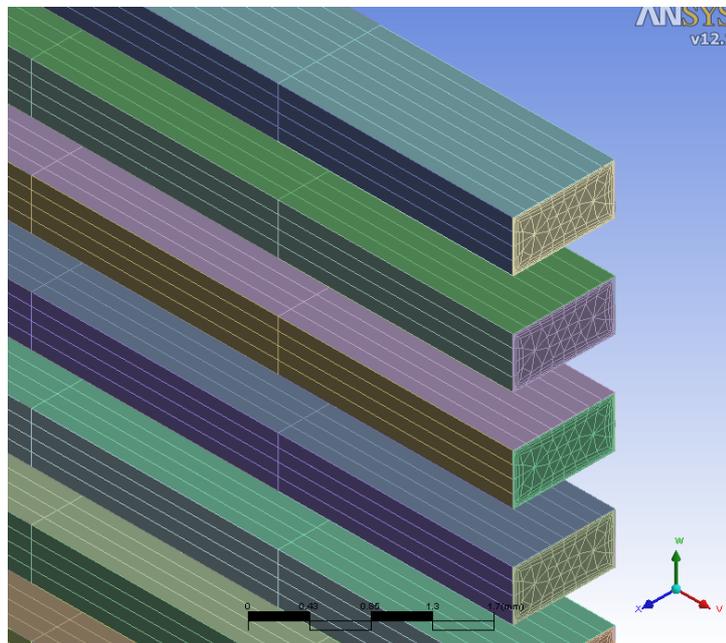


Figura 34 Mallado de los canales

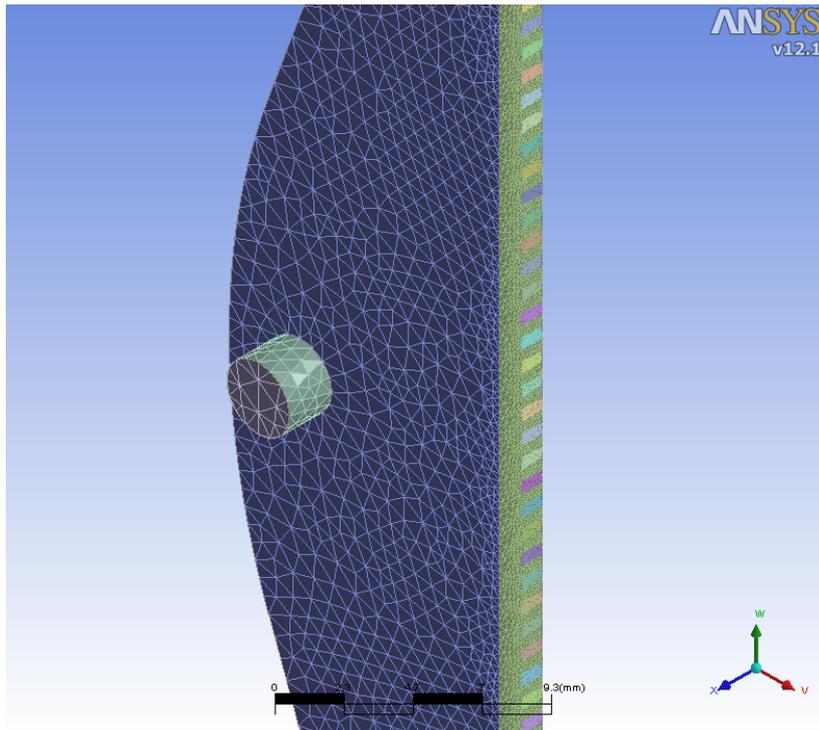


Figura 35 Mallado de los colectores

4.2.2. Propiedades físicas y condiciones de contorno

Para llevar a cabo a la simulación es necesario definir con qué materiales trabajará el microreactor, para ello el fluido se ha definido como una mezcla multicomponente de composición constante a pesar de que cuando este avance por los canales la composición variará como consecuencia de las reacciones fotoquímicas que tienen lugar. Esto es debido a que este trabajo se ha centrado en el estudio de la fluidodinámica en el microreactor, de modo que se consiguiera que todos los microcanales tuvieran el mismo comportamiento; ya que para poder considerar la generación de hidrógeno en la simulación era necesario experimentar con dicho microreactor para encontrar una ecuación que ajustase estos datos e implementarla en el CFD, lo cual queda fuera del alcance del proyecto pues no se ha podido construir antes de que éste terminara.

Para definir la composición del fluido, ANSYS CFX incorpora una base de datos de materiales donde se encuentran muchos materiales y compuestos químicos con sus propiedades (densidad, calor específico, etc.) ya incluidas.

Por otro lado hay que definir el dominio fluido, que es la región geométrica por la que circula el fluido que en este caso es toda la región geométrica, pues para simplificar el modelado del problema, las barras del microreactor se han dibujado como si fueran agujeros evitando así que el fluido pase por ellas y sin la necesidad de incluir un dominio sólido.

En relación a las condiciones de contorno del fluido, éstas son su entrada y su salida. Además se han definido el caudal másico, las fracciones másicas de cada componente y la temperatura del fluido a la entrada igual a 25 °C. Respecto a las condiciones de contorno de salida, sólo se ha establecido que la presión total sea 1 atm.

4.2.3. Condiciones de inicialización

Como en todo proceso iterativo de cálculo, se precisa la inicialización de todas las variables, es decir debe asignarse a todo el campo de variable un valor inicial. En el ANSYS CFX, estos valores pueden ser introducidos manualmente o bien se pueden fijar automáticamente cuando no se conoce el valor aproximado como es el caso.

4.2.4. Método de resolución

Para resolver las ecuaciones se pueden emplear diferentes técnicas de discretización ya que ANSYS CFX incorpora tres métodos diferentes: “*Upwind*”, “*High Resolution*” y “*Specified Blend Factor*”. En este caso el método utilizado fue el “*Upwind*” por ser el más robusto.

Para problemas de estado estacionario, ANSYS CFX-Solver emplea un intervalo o paso de tiempo para iterar hasta alcanzar una solución. Si la escala de tiempo es demasiado grande el resultado puede presentar oscilaciones, sin embargo si está es demasiado pequeña la convergencia será muy lenta. La escala de tiempo que utiliza ANSYS CFX-Solver puede ser especificada por el usuario o utilizar la opción automática que tiene el programa. La opción automática calcula la escala de tiempo mediante un cálculo interno basado en las condiciones de contorno, estimaciones lineales y la geometría del fluido. Para reducir o aumentar este valor se puede multiplicar por un factor denominado *timescale factor*. En este caso, se empezó a simular con un *timescale factor* igual a 0.5, sin embargo se vio que los resultados eran

independientes del mismo ya que para un *timescale factor* de 1 se lograban los mismos resultados con menor esfuerzo computacional.

El programa itera y los residuales disminuyen a medida que se avanza hacia una solución que satisface las condiciones del problema. Así, el proceso de iteración concluye cuando los valores residuales alcanzados son menores que los especificados por el usuario a través del factor *Residual Target* (RT). En este trabajo se optó por un *Residual Target* con un valor de $1 \cdot 10^{-6}$, valor más exigente que los habituales pero que sin embargo es muy adecuado para problemas geoméricamente sensibles como este.

4.3. Resultados y discusión

Finalmente en este apartado se van a presentar los resultados obtenidos mediante la simulación del diseño final del microreactor. Como se ha comentado anteriormente el principal objetivo era obtener una distribución del fluido homogénea a la entrada de todos los canales para asegurar el mismo comportamiento en cada uno de ellos. Para ello se ha calculado el %*error* en cada diseño para diferentes caudales a partir de las velocidades obtenidas mediante la simulación. Así en las siguientes tablas se pueden observar los resultados que tuvo el diseño inicial, es decir, el microreactor con base triangular:

	360 [ml/min]	36 [ml/min]
v máx.	0,3369	0,03483
v mín.	0,3311	0,03408
error máx.	0,0058	0,0007
% error	1,72	2,14

Tabla 2 Velocidades máx. y mín. de todos los canales y % error de MR triangular inicial para dos caudales diferentes.

Para el microreactor óptimo, se realizaron simulaciones para caudales intermedios para asegurar el buen comportamiento del mismo a lo largo de todo el rango de trabajo:

	360 [ml/min]	279 [ml/min]	198 [ml/min]	117 [ml/min]	36 [ml/min]
v máx.	0,3289	0,2581	0,1859	0,0109	0,0348
v mín.	0,3262	0,2559	0,1843	0,0108	0,0345
error máx.	0,0027	0,0022	0,0017	0,0001	0,00037
% error	0,83	0,87	0,90	0,97	0,94

Tabla 3 Velocidades máx. y mín. de todos los canales y % error de MR óptimo inicial para varios caudales

Como se puede apreciar los errores en el diseño inicial eran bastante pequeños principalmente debido a la gran anchura del colector, pues como se ha comentado antes el fluido tiene tiempo de desarrollarse y distribuirse homogéneamente a lo largo del mismo. En el diseño final además de reducir dicha anchura se han reducido estos errores gracias a la mejoras del diseño, consiguiendo así una mejor distribución en menor espacio.

Por otro lado, en la siguiente gráfica se han representado las velocidades a la entrada de cada canal y a la mitad de los mismos, para un caudal $q = 360 \text{ ml/min}$, con el objetivo de evaluar las diferencias entre canales de una forma más visual, que tal y como se demostraba antes, es prácticamente nula.

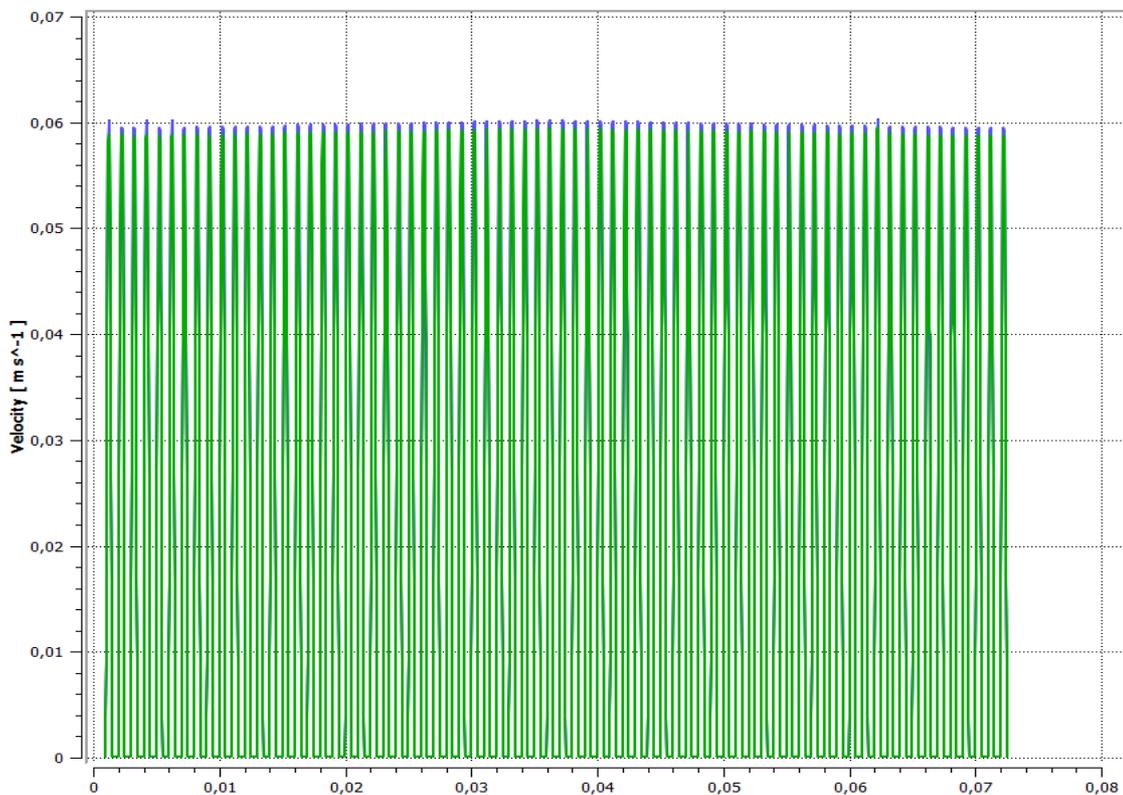


Figura 36 Velocidad en los canales a lo largo de una sección en la entrada de los mismos

El eje Y [m] representa un corte perpendicular a la dirección del fluido, de modo que cada pico representa cómo se desarrolla la velocidad en cada uno de los 72 canales. Es decir, la velocidad empieza siendo nula por el contacto con la pared y va aumentando hasta alcanzar la máxima velocidad en el centro del canal, a partir de lo cual empieza a disminuir de nuevo hasta volver a ser nula en contacto con la otra pared. Entre pico y pico en la gráfica se puede observar un tramo en el que la velocidad es nula ya que corresponde al espacio existente entre canales.

Este perfil es el característico de un fluido laminar, y para poder apreciarlo con mayor detalle a continuación se muestran los vectores de velocidad a lo largo de un canal:

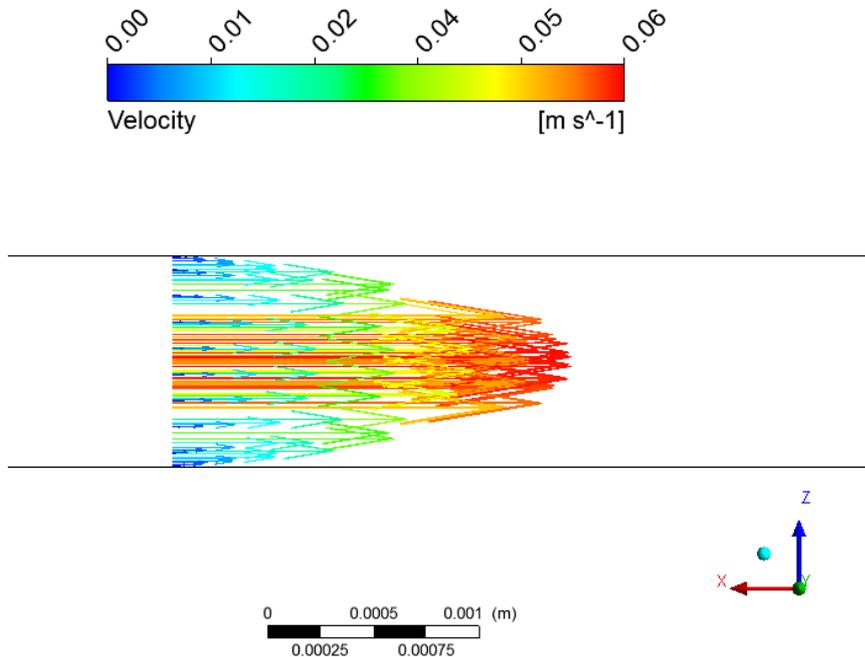


Figura 37 Perfil laminar del fluido en el microcanal

Por lo tanto, se ha conseguido diseñar un MR que opera bajo las condiciones de flujo laminar, dirigido y alta simétrico, con una distribución fluidodinámica homogénea a lo largo de los diferentes canales.

Para finalizar se van a presentar algunas imágenes obtenidas con la simulación en las que se puede observar como el diseño ayuda a dirigir adecuadamente el fluido.

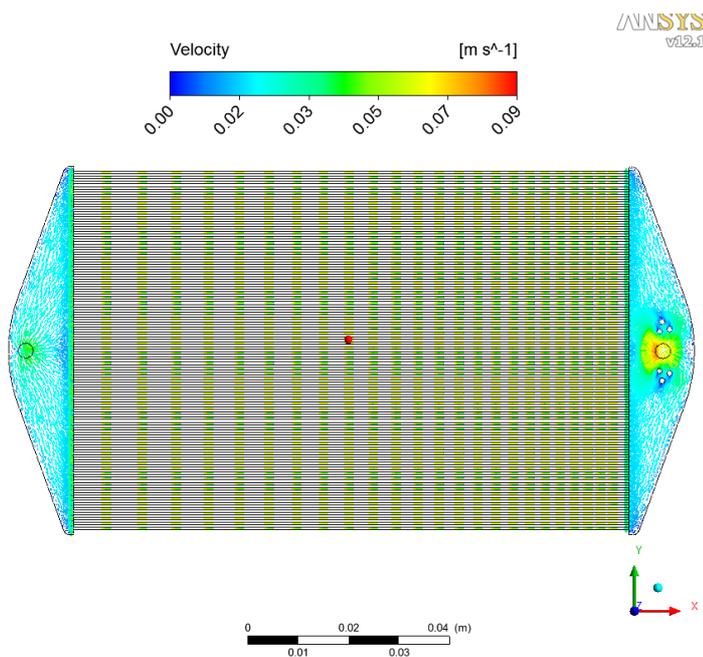


Figura 38 Simulación del microreactor final

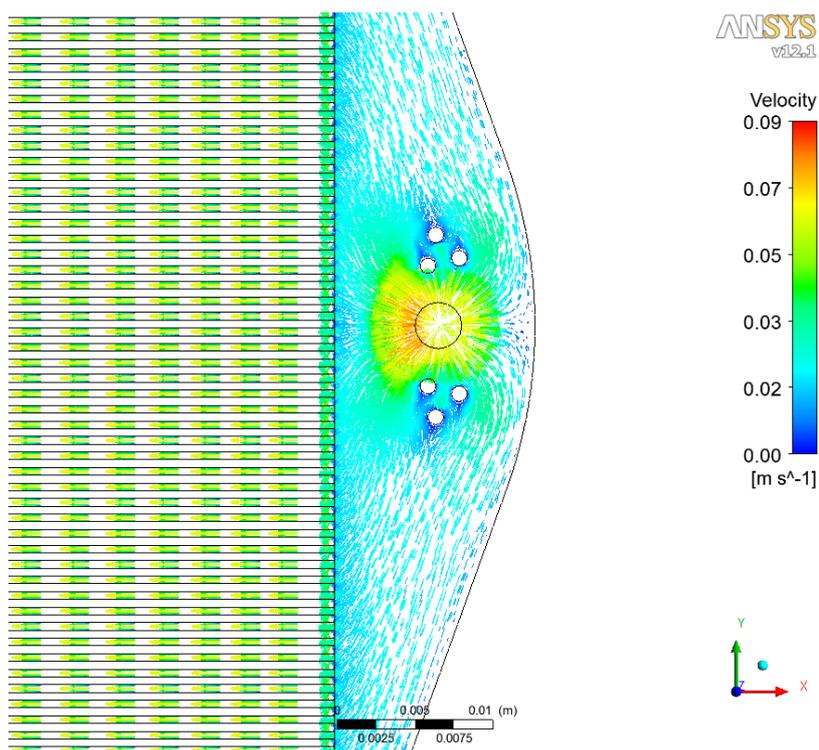


Figura 39 Efecto de las barras del microreactor en la distribución del fluido

5. DISEÑO EN CATIA DEL MICROREACTOR COMPLETO

Hasta este momento solo se ha diseñado la parte del microreactor en la que se lleva a cabo la producción de hidrógeno, caracterizada por los microcanales y los colectores. A pesar de ser el componente principal del microreactor, para su correcto funcionamiento son necesarios numerosos elementos más, los cuales se explicarán y definirán en el siguiente apartado. Por otro lado también se especificarán los materiales elegidos para su fabricación y finalmente se explicará el funcionamiento del microreactor en conjunto.

5.1. Componentes del microreactor

A continuación se van a presentar los diferentes componentes que constituyen el microreactor y las principales características y funciones de los mismos. Además, el Anexo I recoge los planos de cada uno de ellos.

Exceptuando la placa de cuarzo, el resto de los elementos serán fabricados en acero inoxidable debido a su gran resistencia mecánica y química. Además se trata de un material conductor y por lo tanto presenta una alta conductividad térmica, la cual es necesaria para poder llevar a cabo ensayos con el microreactor en un rango más amplio de temperaturas. Finalmente, en relación a su proceso de fabricación es un material con el que se puede trabajar fácilmente y puede ser laminado en planchas muy delgadas.

5.1.1. Intercambiador de calor

En el apartado experimental se ha podido apreciar cómo la temperatura influye en la producción de hidrógeno y por tanto el diseño del nuevo reactor tiene como objetivo tener un control más preciso de la misma para poder analizar en profundidad la influencia de la ésta en la actividad.

Para ello además de la elección del material que permite trabajar a mayores temperaturas, se ha incorporado un intercambiador de calor. La función de éste es que se pueda controlar la temperatura de los reactivos, ya que hasta el momento no se tenía ningún control sobre ella, es decir, el microreactor se calentaba debido a la fuente de iluminación pero no se podía decidir la temperatura con la que se desea operar.

Este intercambiador está formado por tres planchas metálicas, entre las cuales la más importante es la intermedia pues es en la que se produce el intercambio de calor en sí mismo. Esta lámina presenta en sus dos caras principales dos colectores conectados mediante microcanales, de modo que en una de las caras circula el fluido sobre el cuál se tiene el control de la temperatura y que se encargará de transmitir calor, y en la otra discurre en sentido contrario el fluido constituido por los reactivos. En las siguientes imágenes se pueden observar estas dos caras encargadas del intercambio térmico entre fluidos:

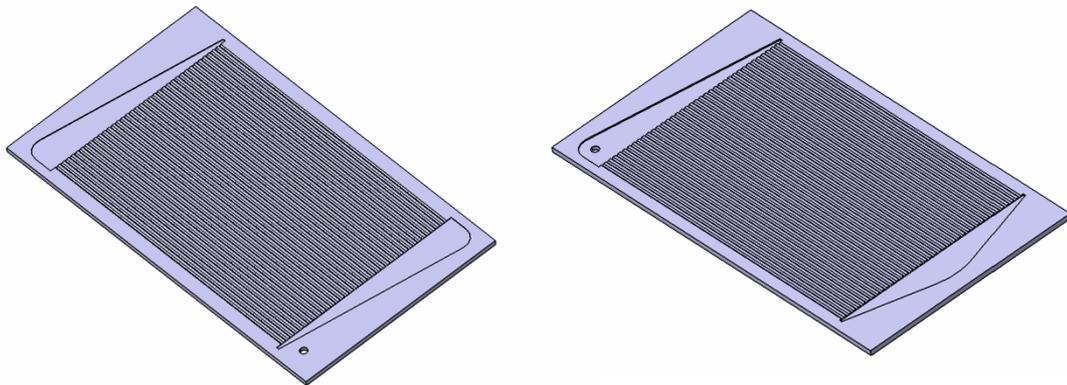


Figura 40 Intercambiador de calor

Las otras dos planchas son del mismo tamaño que la anterior y tienen como objetivo sellarla, de modo que se soldarán una a cada de lado de la misma. Además una de ellas tiene un alojamiento a lo largo de todo el perímetro en el que se ubicará una junta tórica para evitar posibles fugas. Se ha seleccionado una junta tórica de sección igual a 1mm , por lo que el alojamiento se ha diseñado según el catálogo de *Lidering Safe Industry* [34] para tóricas con este diámetro y el cuál se puede apreciar con mayor detalle en el plano de la plancha 2 adjunto en el Anexo I.

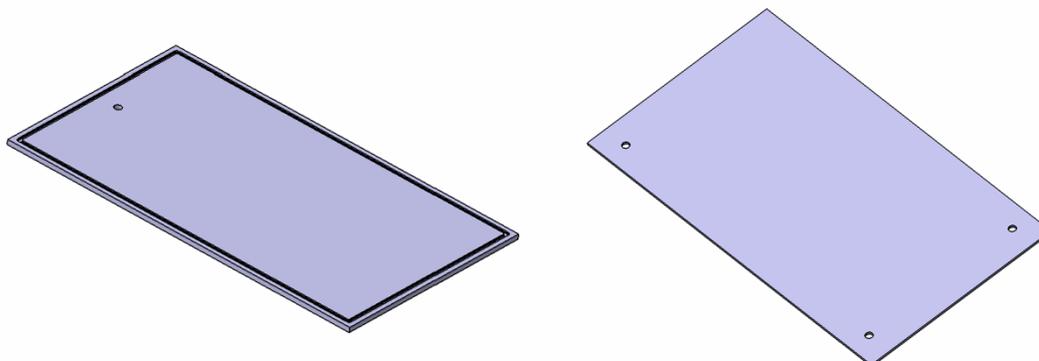


Figura 41 Planchas encargadas de sellar el intercambiador de calor

Como se puede observar, las tres planchas disponen de diferentes orificios pasantes. Estos están encargados de guiar los diferentes fluidos a lo largo de todo el microreactor y por tanto comunicar las diferentes partes de éste. Sin embargo, para una mayor claridad estas conexiones se explican en el apartado en el que se presenta el funcionamiento del conjunto del microreactor.

5.1.2. Carcasa superior e inferior

La carcasa superior junto a la inferior son las encargadas de alojar el intercambiador de calor, el microreactor en sí mismo, es decir, la plancha en la que se encuentran los microcanales con el catalizador y en la que se lleva a cabo la fotoreacción catalítica para producir hidrógeno, y finalmente la placa de cuarzo. Así, las dos carcasas están unidas entre ellas mediante tornillos DIN 7984 y tuercas DIN 439, y en su interior se encuentran el resto de elementos. Para facilitar el montaje y desmontaje del microreactor, las tuercas se soldarán a la carcasa superior en los alojamientos correspondientes. Por otro lado, el intercambiador se soldará a la carcasa superior, mientras que el microreactor y la placa de cuarzo se podrán extraer del alojamiento de las carcasas, para permitir, entre otras cosas, la deposición del catalizador. Esta deposición está fuera del alcance de este proyecto.

La carcasa superior cuenta con tres tubos soldados, dos de ellos son los encargados de transportar el fluido utilizado para intercambio térmico y el de los reactivos al interior del intercambiador de calor, y el tercero corresponde a la salida del primer fluido tras su paso por el intercambiador, tal y como se puede observar en la siguiente figura:

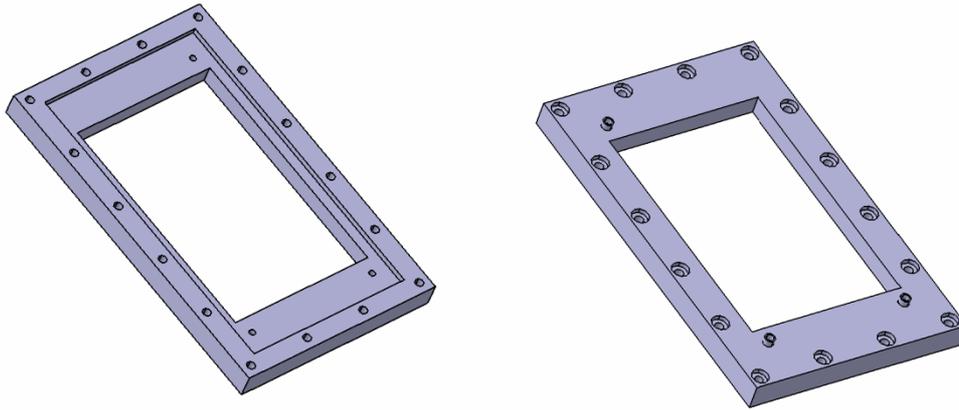


Figura 42 Carcasa superior

La salida del fluido con los productos se encuentra en la carcasa inferior, comunicando el microreactor con el exterior. Para evitar fugas entre el microreactor y la carcasa se ha dispuesto un alojamiento para una junta tórica, diseñado según las dimensiones indicadas por el catálogo *Trelleborg Sealing Solutions* [35] para una junta de sección igual a 1.02 mm.

Esta carcasa inferior tiene un hueco del mismo tamaño que el área ocupada por los LEDs en la fuente luminosa, que también coincide con la superficie ocupada por los microcanales con catalizador, con el objetivo de aprovechar toda la radiación posible.

Por otro lado esta pieza presenta tres agujeros pasantes, que coinciden con otros tres agujeros que existen en la plancha en la que tiene lugar la fotoreacción. Estas cavidades se han dispuesto de tal forma que los termopares tipos K utilizados para medir la temperatura estén lo más cerca posible del fluido con los reactivos antes y después de la reacción fotocatalítica y por lo tanto se pueda conocer con mayor precisión la temperatura a la que se da dicha reacción.

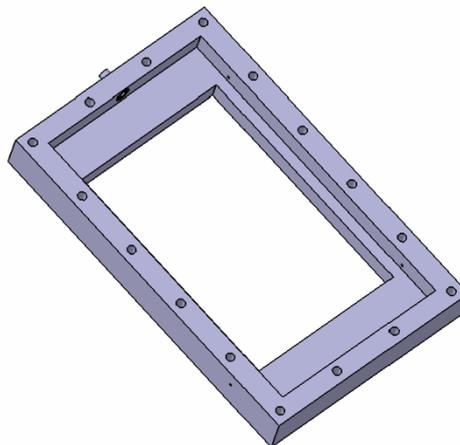


Figura 43 Carcasa inferior

5.1.3. Placa de cuarzo

Como se ha explicado en el marco teórico de este trabajo, para que se lleve a cabo la fotoreacción encargada de producir hidrógeno es necesario que el catalizador, en este caso Au/TiO_2 , reciba la radiación de la fuente luminosa. Como consecuencia el material encargado de sellar la plancha en la que se encuentran los microcanales y sus colectores, diseñados anteriormente mediante el análisis de su fluidodinámica, debe ser transparente desde el espectro UV al visible.

Con el fin de cumplir este requisito se ha optado por un plancha de cuarzo del mismo tamaño que la plancha en la que se produce la reacción. Así esta plancha es el único elemento situado entre el catalizador y la fuente de LEDs.

5.2. Funcionamiento en conjunto

A continuación se explica el funcionamiento del conjunto del microreactor, para lo cual se ha utilizado la siguiente vista isométrica explosionada con todos los elementos que constituyen el microreactor:

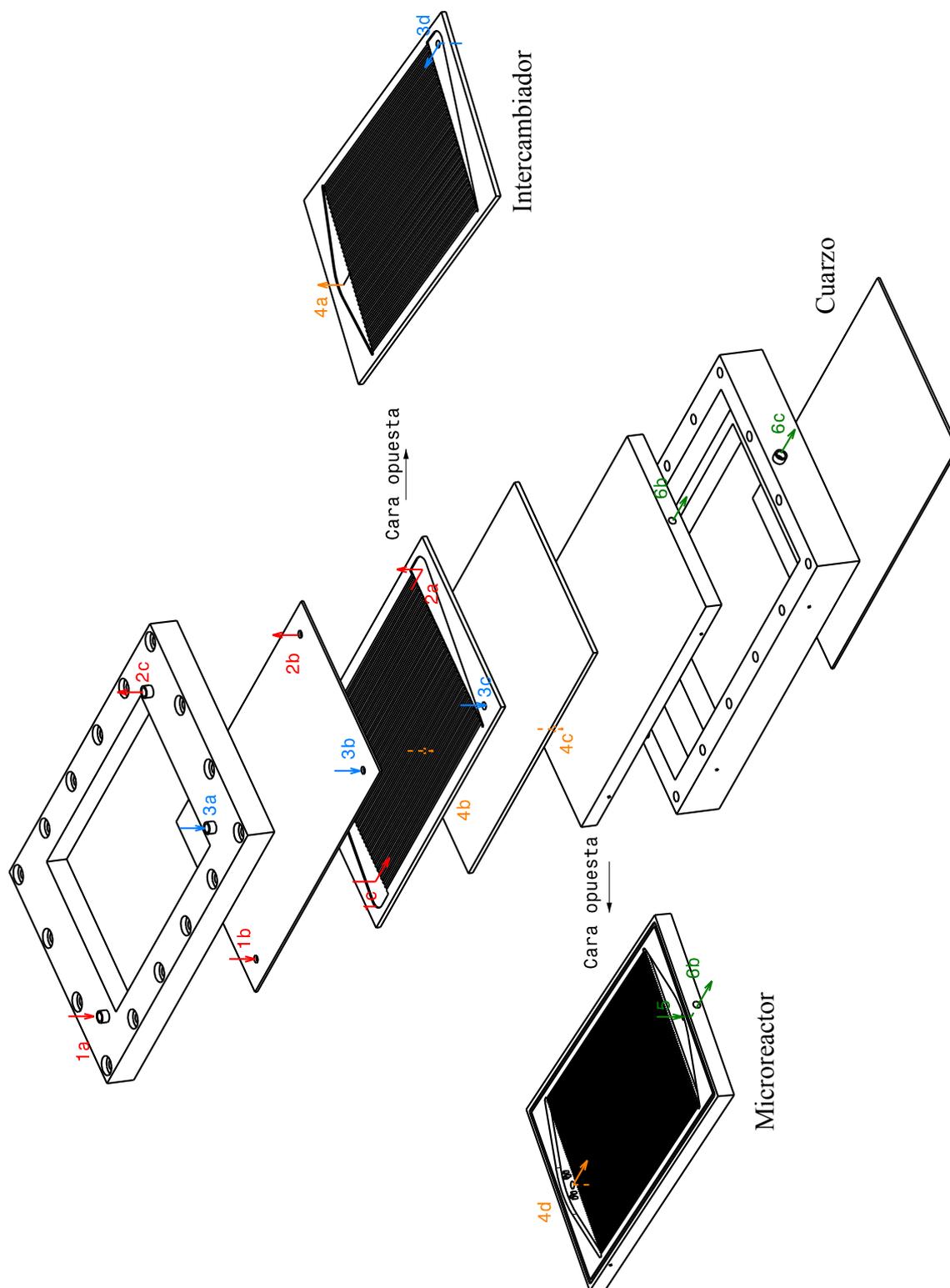


Figura 44 Vista isométrica de los elementos del microreactor explosionado

En primer lugar se va a presentar el recorrido seguido por el fluido encargado del intercambio térmico. Éste entra al dispositivo a través de uno de los tres tubos sellados a la carcasa superior, en este caso el 1a, continua por el orificio 1b situado en la chapa 1 que se encontrará sellada al intercambiador de calor y finalmente llega al colector 1c. Una vez ahí, se distribuye por los diferentes microcanales en los que se produce el intercambio térmico hasta llegar al colector 2a en el que fluido es dirigido de nuevo al exterior a través del orificio 2b y el tubo 2c.

Por otro lado se tiene el fluido que contiene los reactivos. Éste entra al dispositivo a través del tubo 3a, continua por el orificio 3b y el 3c hasta llegar a la cara opuesta del intercambiador. Al atravesar el orificio 3c el fluido choca contra la chapa 2 y se distribuye por el colector 3d que lo reparte entre todos los microcanales. Una vez ha atravesado los microcanales en los que se produce el intercambio térmico, el fluido llega al colector 4a donde gracias al orificio de la chapa 2 es dirigido a la plancha que contiene el microreactor en sí. Así el fluido entra por el orificio 4c, y llega al colector 4d donde se distribuye por los microcanales en los cuales se encuentra el catalizador y donde recibe la radiación de la fuente de luz y por tanto se lleva a cabo la reacción fotocatalítica. Finalmente los productos de la reacción llegan al colector 5 donde son dirigidos a la salida mediante los conductos 6b y 6c.

Por último, cabe destacar que cómo se puede apreciar en la anterior figura, la plancha que contiene el microreactor en sí mismo, presenta además un alojamiento para evitar fugas entre el microreactor y la placa de cuarzo; el cual se ha diseñado según las dimensiones indicadas por el catálogo *Trelleborg Sealing Solutions* [35] para una junta tórica de sección igual a 1.02 mm

6. PRESUPUESTO

En el siguiente aparatado se recogen los diferentes costes que se han tenido en cuenta para calcular el coste total que supondría la fabricación del microreactor diseñado. El siguiente presupuesto tiene en cuenta la fabricación de un sólo microreactor y no se incluirán porcentajes de beneficios pues el uso del mismo está orientado a la investigación.

Coste de los elementos seleccionados de catálogo

En primer lugar, se va a calcular el coste derivado de los siguientes elementos según varios catálogos⁵ [36]–[38]:

Elemento	Cantidad	Precio
Tornillos M4 DIN 7984 y long. 45 mm	16	2.29 €
Tuercas M4 DIN 439	16	1.25 €
Junta tórica vitón estándar Ø1.02 mm	2	2.82 €
Junta tórica vitón especial Ø1 mm	2	5.64 €
Termopar RS pro tipo K Ø0.3 mm	3	30.15 €
TOTAL		42.15 €

Tabla 4 Coste de los elementos según catálogo

Coste de los materiales

Por otro lado, se debe calcular el precio de los materiales necesarios para la fabricación del microreactor que en este caso han sido el acero inoxidable y el cuarzo. Respecto al acero inoxidable, se ha encontrado un proveedor (*Rovalma S.A.* [39]) que suministra láminas de acero inoxidable según las medidas deseadas, por lo que se han seleccionado planchas con diferentes

⁵ Suministros industriales SIJA, Inox-Neo S.L. y RS Components

espesores y medidas en función de las distintas piezas del microreactor tal y como se puede ver en la siguiente tabla:

Material	Cantidad	Precio
Lámina acero inoxidable AISI ⁶ 420 200x200x19 mm	1	35.34 €
Lámina acero inoxidable AISI 420 200x200x12 mm	1	22.32 €
Lámina acero inoxidable AISI 420 180x100x4 mm	1	3.35 €
Lámina acero inoxidable AISI 420 180x100x1 mm	1	0.84 €
Lámina acero inoxidable AISI 420 180x100x2 mm	1	1.68 €
Lámina acero inoxidable AISI 420 180x100x10 mm	1	8.37 €
Placa cuarzo ⁷ 150x150x1mm	1	77.93 €
TOTAL		149.83 €

Tabla 5 Coste de los materiales

Coste de las piezas que fabricamos

Una vez conocido el precio de los materiales, se debe calcular el precio relacionado con la fabricación de las piezas del microreactor a partir de dichos materiales. Dado que la fabricación del dispositivo queda fuera del alcance del proyecto se va a realizar un cálculo aproximado, asumiendo que el tiempo necesario para la fabricación de todas las piezas es de 100 horas, en las que se incluyen todas las tareas de mecanizado y soldadura necesarias. Por otro lado, el precio por hora que se va a considerar es el mismo que en otras ocasiones ha cobrado el taller (taller mecánico de la ETSEIB) al que se le va a solicitar llevar a cabo el trabajo y que incluye todos los costes por salarios y operaciones. Así, el coste derivado de la fabricación es:

$$\text{coste fabricación} = 100 \text{ horas} \cdot \frac{35 \text{ euros}}{\text{hora}} = 3500 \text{ euros}$$

Costes derivados del diseño

Finalmente se debe tener cuenta los recursos invertidos en el diseño, es decir las horas trabajadas por el equipo de diseño y los recursos que estos han necesitado.

⁶ Densidad Acero AISI 304 = 7,75 g/cm³. Precio/kg = 6€/kg

⁷ Proveedor: Lianyungang Hongan Technology Ltd. [40]

En este caso, ha habido una persona trabajando en el diseño de este microreactor y otra encargada de la supervisión de éste. Ahora bien, dado que encontrar las horas concretas trabajadas puede resultar un poco complicado se va a realizar un calculado aproximado. Para dicho cálculo por un lado se asumirá que durante los tres meses que han sido necesarios para el diseño, el ingeniero ha trabajado 3 horas cada día y por otro lado las horas de supervisión del director del proyecto se asumirán que son el 10% de las horas del ingeniero. Según lo supuesto, el total de horas de ingeniería y de supervisión son:

$$\text{horas ingeniería} = 3 \text{ meses} \cdot \frac{4 \text{ semanas}}{\text{mes}} \cdot \frac{5 \text{ días}}{\text{semana}} \cdot \frac{3 \text{ horas}}{\text{día}} = 180 \text{ horas}$$

$$\text{horas supervisión} = 180 \text{ horas} \cdot 10\% = 18 \text{ horas}$$

Por lo tanto, multiplicado este número de horas por el salario del ingeniero y del director del proyecto, se obtiene el coste que ha supuesto el trabajo de ambos. El precio aproximado de un ingeniero incluyendo nóminas, seguros sociales, pagas extras y vacaciones es aproximadamente de 30 *euros/h*, mientras que el precio del director del proyecto ascendería a 55 *euros/h*. Por lo tanto el coste total de ambos ha sido:

$$\text{coste} = 180 \text{ h} \cdot \frac{30 \text{ euros}}{\text{h}} + 18 \text{ h} \cdot \frac{55 \text{ euros}}{\text{h}} = 6390 \text{ €}$$

Además a este coste, se debe añadir el coste de las licencias de los softwares utilizados para el diseño. En este caso se han utilizado los programas CATIA V5 y ANSYS 12, y teniendo en cuenta la licencia anual de cada uno de ellos así como el periodo de tiempo durante el cual se han utilizado cada uno de ellos (aproximadamente un mes y medio) es posible calcular el precio total invertido en licencias de software:

$$\text{coste Ansys 12} = \frac{26\,400 \text{ euros}}{\text{año}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{12 \text{ meses}} \cdot 1.5 \text{ meses} = 3300 \text{ euros}$$

$$\text{coste Catia V5} = \frac{25\,000 \text{ euros}}{\text{año}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{12 \text{ meses}} \cdot 1.5 \text{ meses} = 3125 \text{ euros}$$

Por lo tanto el coste total del diseño del microreactor equivale a la suma del coste de ambas licencias y el de los ingenieros, ascendiendo así a un total de 12815 *euros*.

Coste total del proyecto

Una vez calculados todos los costes, es posible calcular el coste total de la fabricación del microreactor. Este coste total por lo tanto, será la suma de cada uno de los anteriores costes tal y como se puede observar en la siguiente tabla:

Costes	Precio
De elementos seleccionados de catálogo	42.15 €
De materiales	149.83 €
De fabricación	3500 €
De diseño	12815 €
Total	16506.98 €

Tabla 6 Coste total del proyecto

Por lo tanto el coste total de este proyecto asciende a 16506.98€. Sin embargo, es recomendable aumentar este coste en un 10% o un 15% ya que éstos son normalmente los porcentajes del coste que se podrían considerar como imprevistos. En este proyecto se va a aplicar un porcentaje de imprevistos del 10% ya que se trata de una fabricación relativamente sencilla y además se ha tenido en cuenta el diseño completo del microreactor por lo que no se espera que existan demasiados imprevistos. Así, aplicando este 10% y el porcentaje del I.V.A. que es de un 21%, el precio final asciende a:

$$\text{Coste final} = 16506.97 \cdot 1.10 \cdot 1.21 = 21970.79 \text{ €}$$

Cabe destacar que la mayor parte del diseño corresponde al coste relacionado con el diseño del microreactor, por lo tanto si se fabricarán más de un microreactor el precio de cada uno sería mucho menor ya que el precio del diseño se repartiría entre todos. Además si se realiza una producción mayor es posible que se tuvieran descuentos en materiales y elementos por comprar grandes cantidades.

7. CONCLUSIONES

El principal objetivo de este trabajo era diseñar un microreactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno a partir de mezclas de agua y etanol, que se adaptara de la mejor forma posible a la fuente de LEDs y que fuera capaz de conseguir una distribución del fluido homogénea a la entrada de todos los canales, asegurando así, el mismo comportamiento en cada uno de ellos. Además éste debía ocupar el menor espacio posible y debía tener un control más preciso de la temperatura que el que se tenía en el microreactor con el que se ensayó.

Considerando los resultados presentes en la Capítulo 4 se puede afirmar que se ha conseguido diseñar con herramientas CFD un microreactor que opere bajo las condiciones de flujo laminar, dirigido y altamente simétrico, con una distribución fluidodinámica homogénea a lo largo de los diferentes canales cumpliendo así con uno de los objetivos. Además, se ha conseguido disminuir el tamaño del microreactor mejorando al mismo tiempo la distribución del fluido gracias a las mejoras realizadas en el diseño a partir del modelo básico inicial, común de muchos microreactores. Este diseño inicial tenía una buena distribución debido a la gran anchura del colector, pues de este modo el fluido tiene tiempo de desarrollarse y distribuirse homogéneamente a lo largo del mismo, de ahí la dificultad de encontrar un colector más pequeño que consiguiera una distribución como mínimo tan buena como la que se conseguía con el diseño inicial.

Por otro lado, tanto en el Capítulo 4 como en el 5 se ha tenido en cuenta la fuente de LEDs multiespectral que se va a utilizar para experimentar una vez fabricado el MR, adaptando así todo el diseño a la misma desde el principio.

En relación al control de la temperatura, en la sección experimental se comprobó cómo ésta influía positivamente en la producción de hidrógeno, y por lo tanto se quería que en el nuevo microreactor se pudiera llevar a cabo un mayor control de la misma. Para cumplir con este objetivo, el nuevo microreactor consta de un intercambiador de calor que permitirá modificar la temperatura del fluido de trabajo y también presenta 3 cavidades situadas lo más cerca posible

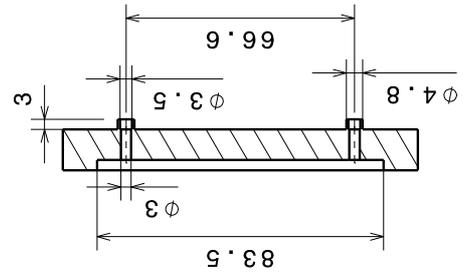
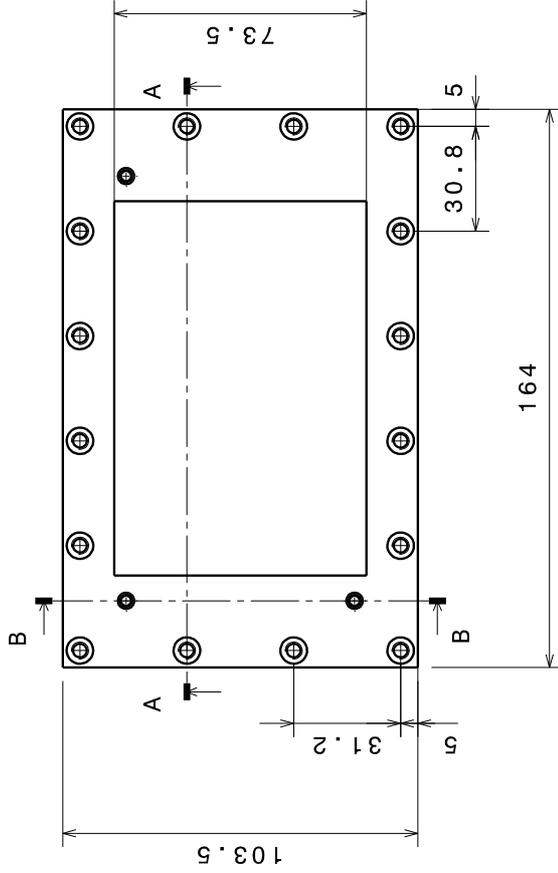
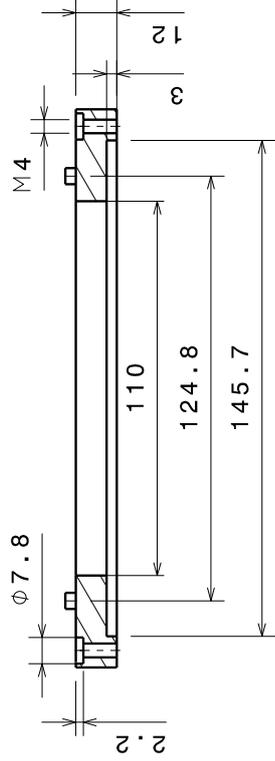
de los microcanales en los que tiene lugar la reacción fotocatalítica, que permitirán mediante el uso de 3 termopares conocer la temperatura a la que tiene lugar la reacción. Además, exceptuando la placa de cuarzo, el resto de elementos serán fabricados en acero inoxidable, que gracias a su alta conductividad térmica permitirá llevar a cabo ensayos con el microreactor en un rango más amplio de temperaturas.

Finalmente, del estudio de la reacción fotocatalítica en función del hidrógeno producido según el rango de la radiación de la fuente de LEDs utilizado, se pudo observar con claridad que la actividad no varió al encender los LEDs correspondientes al visible, por lo que se puede afirmar que no se han encontrado evidencias que verifiquen que las nanopartículas de Au promuevan la actividad fotocatalítica y por tanto la producción de hidrógeno por resonancia del plasmón de superficie.

Anexo I: Planos

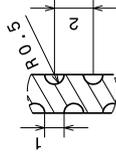
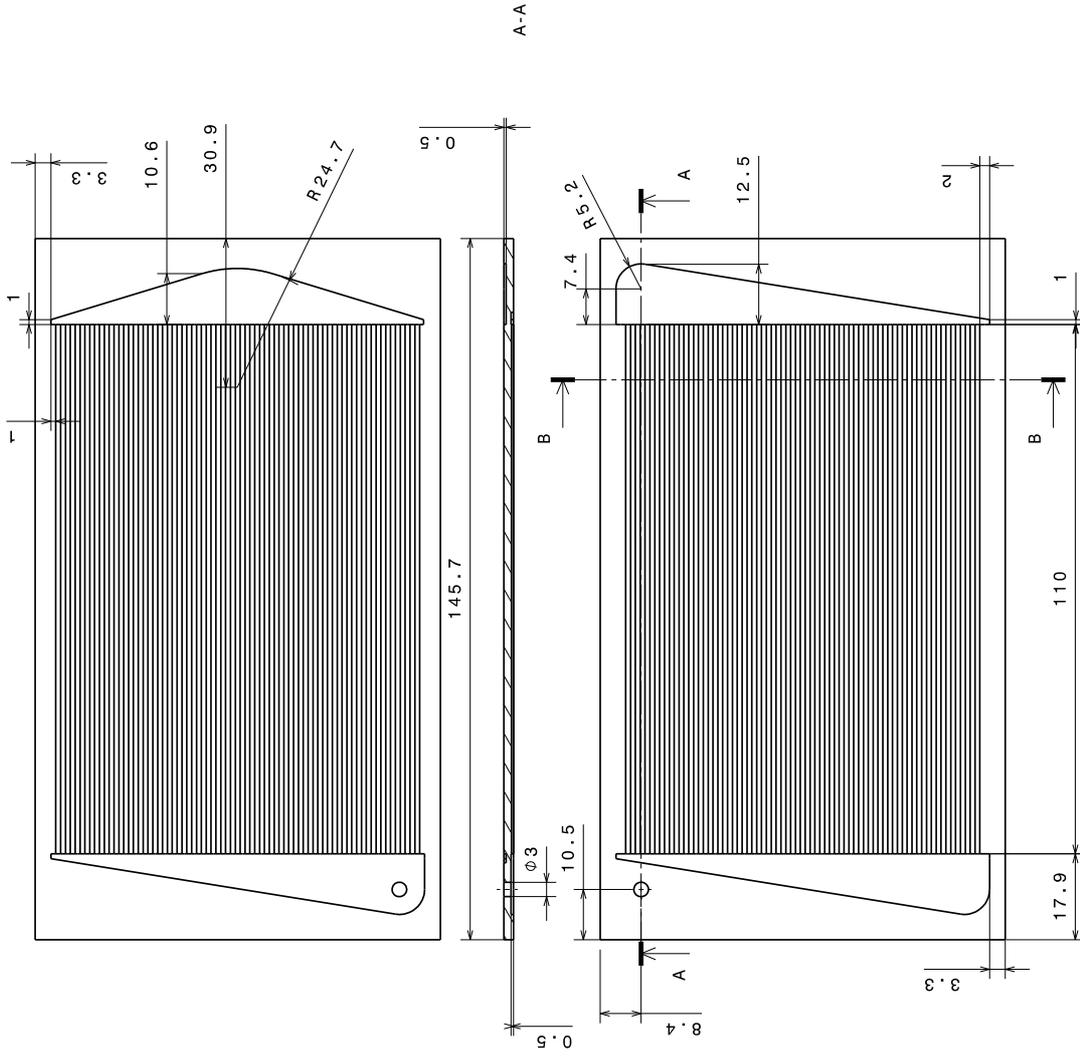
En las siguientes páginas se presentan los planos de todos los componentes del microreactor necesarios para la fabricación de los mismos.

A-A

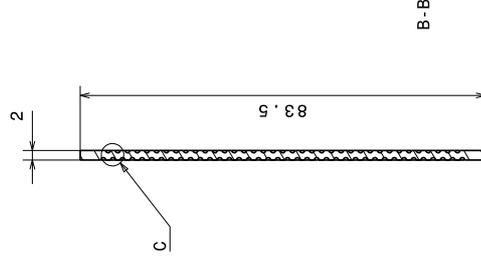


B-B

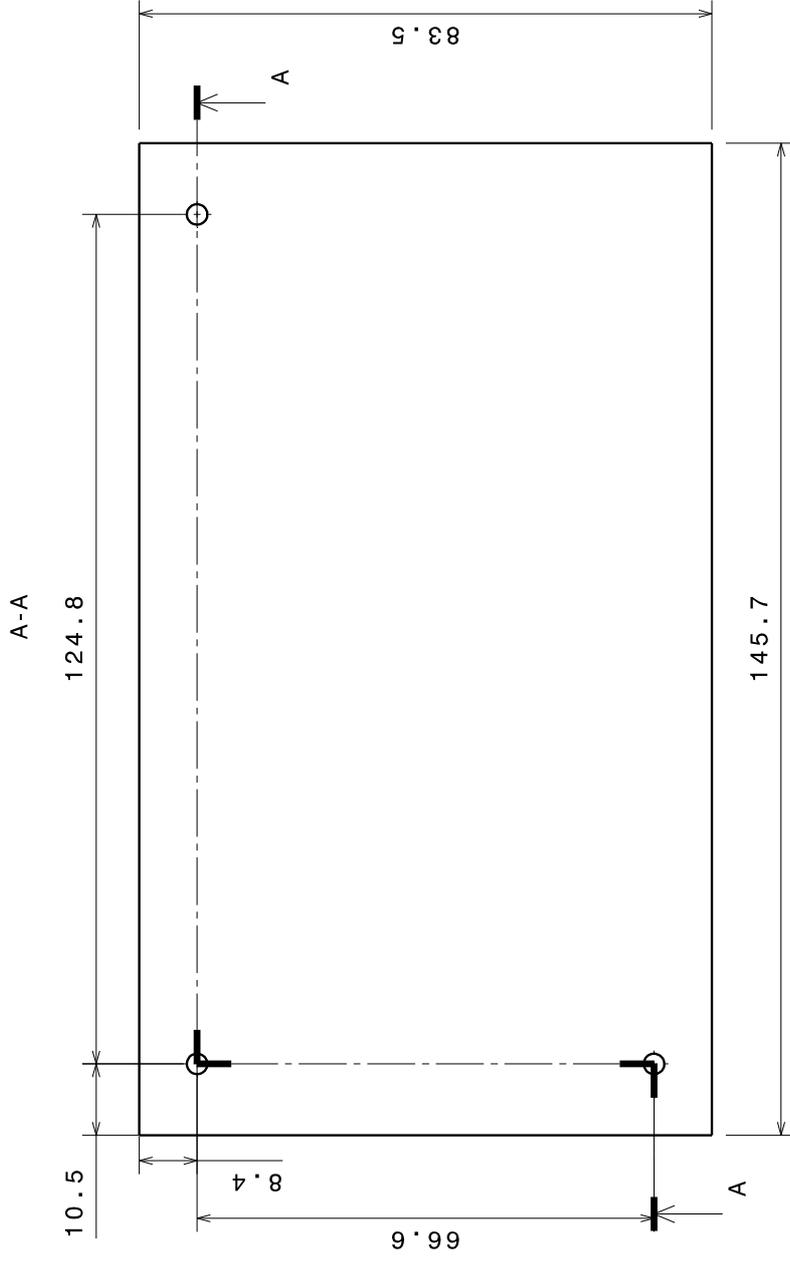
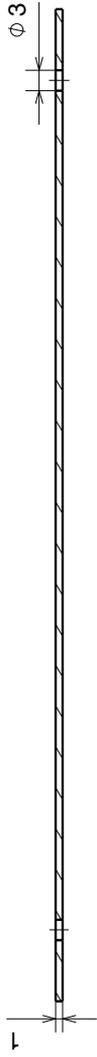
		Autor Laura Doz Murillo Fecha 04 de Junio 2016	
Instituto de técnicas energéticas		Denominación Carcarsa superior	
Escala 1:2 		Material Acero inox. Nº plano 1	



Detalle C
Escala: 4:1



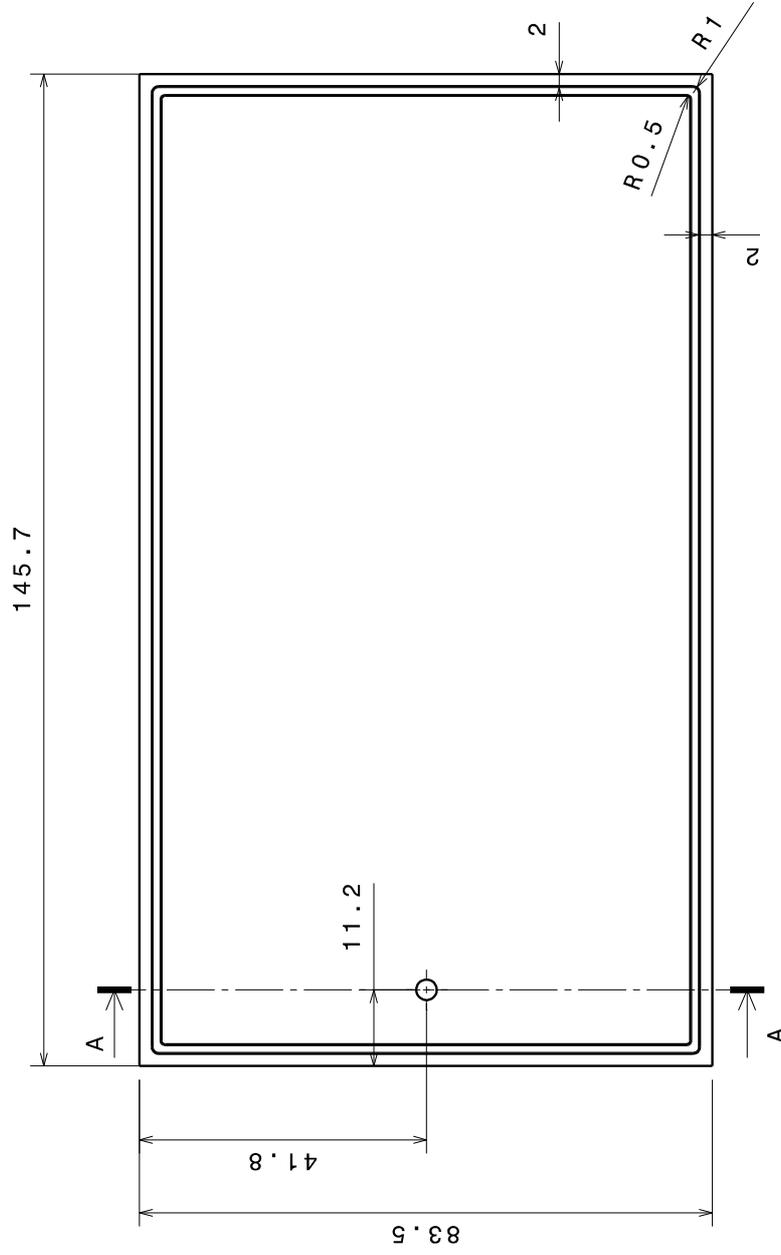
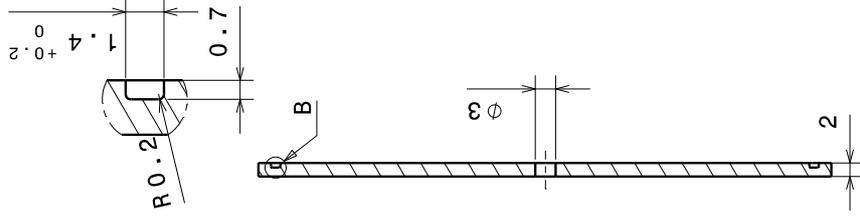
		Autor Laura Doz Murillo Fecha 04 de Junio 2016	
Instituto de técnicas energéticas		Denominación Intercambiador de calor	
Escala 1:1 		Material Acero inox. Nº plano 3	



<p>Autor Laura Doz Murillo</p> <p>Fecha 04 de Junio 2016</p>		<p>Instituto de técnicas energéticas</p>	
<p>Escala 1:1</p> 		<p>Denominación Plancha 1</p>	
		<p>Materia: Acero inox.</p>	
		<p>Nº plano 4</p>	

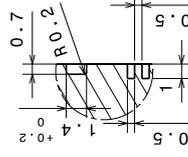
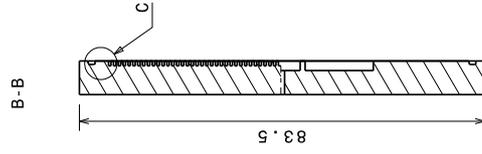
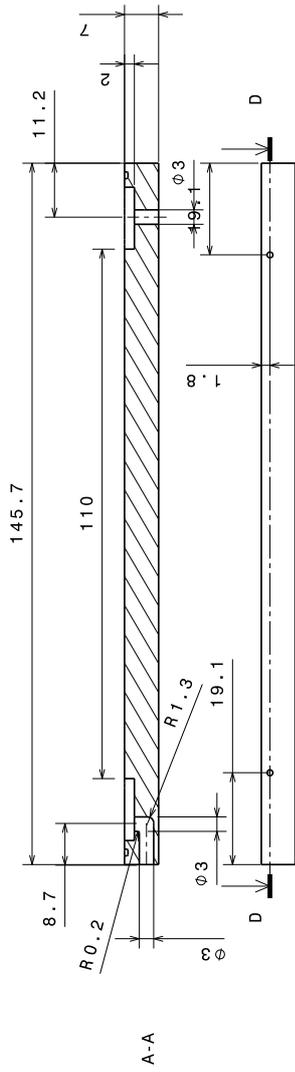


Detalle B
Escala: 4:1

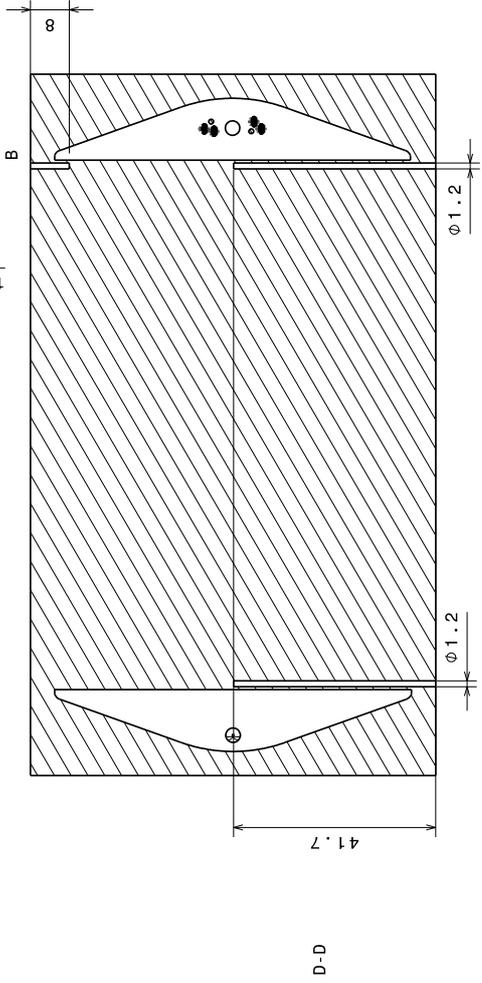
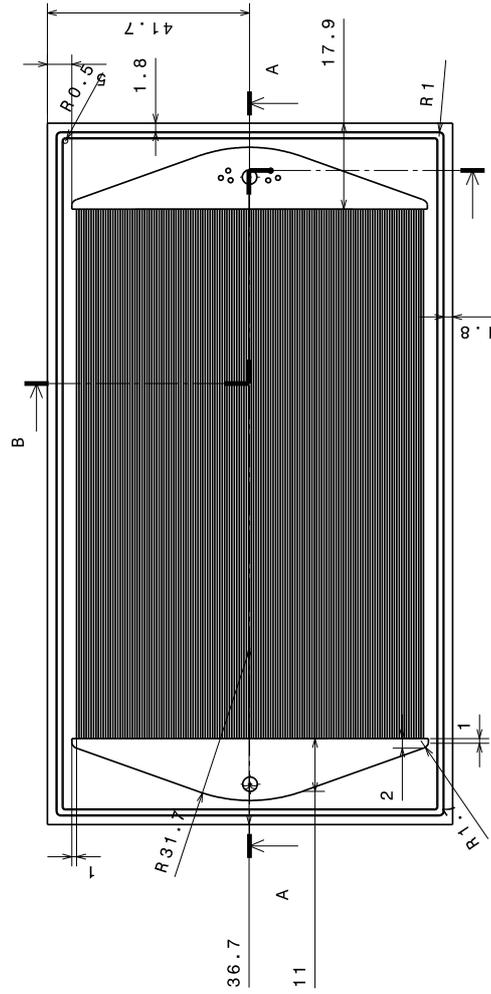


A-A

<p>Autor Laura Doz Murillo Fecha 04 de Junio 2016</p>	<p>Instituto de técnicas energéticas ETSEIB</p>	<p>Denominación Plancha 2</p>	<p>Material Acero inox.</p>
<p>Escala 1:1</p> 			<p>Nº plano 5</p>



Detalle C
Escala: 3:1



Instituto de
técnicas
energéticas

Autor
Laura Doz Murillo
Fecha
04 de Junio 2016

Denominación

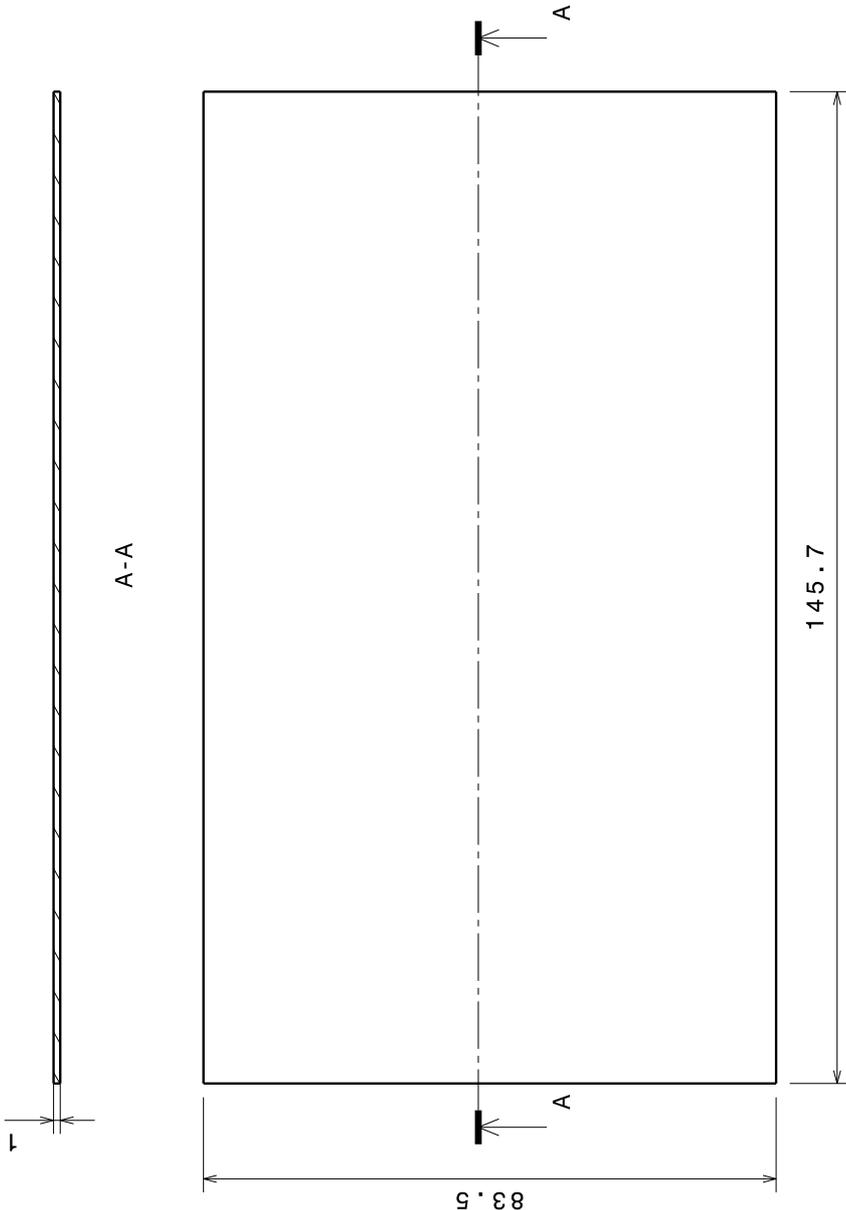
Escala
1:1



Material
Acero inox.

Nº plano
6

Microreactor



Autor
 Laura Doz Murillo
 Fecha
 04 de Junio 2016

**Instituto de
 técnicas
 energéticas**



Escala
 1:1

Denominación
Placa de cuarzo

Material
 Cuarzo
 Nº plano
 7



BIBLIOGRAFÍA

- [1] United Nations, «The Millennium Development Goals Report», *United Nations*, 2015. Disponible en: <http://www.un.org/millenniumgoals/>. [Accedido: 13-jun-2016].
- [2] I. E. Agency, «Key World Energy Statistics 2015», *Statistics (Ber)*, p. 82, 2015.
- [3] C. Song, «Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century», *Catal. Today*, vol. 77, n.º 1-2, pp. 17-49, 2002.
- [4] E. Dlugokencky and P. Tans, «www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends». Disponible en: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends. [Accedido: 04-jun-2016].
- [5] S. K. Ritter, «Global Warming and Climate Change», *Chem. Eng. News*, vol. 87, n.º 51, pp. 11-21, 2009.
- [6] J. Hansen, M. Sato, P. Kharecha, D. Beerling, V. Masson-delmotte, M. Pagani, M. Raymo, D. L. Royer, y J. C. Zachos, «Target Atmospheric CO₂: Where Should Humanity Aim? Pleistocene Epoch.», *Open Atmos. Sci. J.*, vol. 2, pp. 217-231, 2008.
- [7] L. M. Gandía, G. Arzamendi, y P. M. Diéguez, «Renewable Hydrogen Energy: An Overview», *Renew. Hydrog. Technol. Prod. Purification, Storage, Appl. Saf.*, pp. 1-17, 2013.
- [8] European Climate Foundation, «Roadmap 2050 : A Practical Guide to a Prosperous, Low-carbon Europe», n.º April, p. 99, 2010.
- [9] S. Dunn, *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*, vol. 27. 2002.
- [10] V. C. Calbet, «Hydrogen photochemical production in a microreactor with Au / TiO₂ nanoparticles», Universidad Politécnica de Cataluña, 2015.
- [11] J. O. M. Bockris, «The hydrogen economy: Its history», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, n.º 6, pp. 2579-2588, 2013.
- [12] M. Ball y M. Wietschel, «The future of hydrogen - opportunities and challenges», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 2, pp. 615-627, 2009.
- [13] N. J. Divins, «Catalytic hydrogen production over RhPd / CeO₂ catalysts and CO purification over Au / TiO₂ catalysts», Universidad Politécnica de Cataluña, 2015.
- [14] R. M. Navarro Yerga, M. C. Alvarez-Galván, F. Vaquero, J. Arenales, y J. L. G. Fierro,

- «Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts», *Renew. Hydrog. Technol. Prod. Purification, Storage, Appl. Saf.*, pp. 43-61, 2013.
- [15] A. Fujishima y K. Honda, «Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor», *Nature*, vol. 238, p. 37, 1972.
- [16] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, y K. Sumathy, «A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, n.º 3, pp. 401-425, 2007.
- [17] G. Luca Chiarello y E. Selli, «Photocatalytic Hydrogen Production», *Recent Patents Eng.*, vol. 4, pp. 155-169, 2010.
- [18] K. Connelly, a. K. Wahab, y H. Idriss, «Photoreaction of Au/TiO₂ for hydrogen production from renewables: a review on the synergistic effect between anatase and rutile phases of TiO₂», *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 1, n.º 1, p. 3, 2012.
- [19] M. Murdoch, G. I. N. Waterhouse, M. a Nadeem, J. B. Metson, M. a Keane, R. F. Howe, J. Llorca, y H. Idriss, «The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles.», *Nat. Chem.*, vol. 3, n.º 6, pp. 489-492, 2011.
- [20] O. Sanz, F. J. Echave, F. Romero-Sarria, J. A. Odriozola, y M. Montes, «Advances in Structured and Microstructured Catalytic Reactors for Hydrogen Production», *Renew. Hydrog. Technol. Prod. Purification, Storage, Appl. Saf.*, pp. 201-224, 2013.
- [21] L. Kiwi-Minsker y A. Renken, «Microstructured reactors for catalytic reactions», *Catal. Today*, vol. 110, n.º 1-2, pp. 2-14, 2005.
- [22] W. Ehrfeld, W. Ehrfeld, V. Hessel, V. Hessel, H. Löwe, y H. Löwe, «State of the Art of Microreaction Technology», *Microreactors New Technol. Mod. Chem.*, pp. 1-14, 2000.
- [23] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, y M. Baerns, *Chemistry in Microstructured Reactors*, vol. 43, n.º 4. 2004.
- [24] K. Jensen, «Microreaction engineering—is small better?», *Chem. Eng. Sci.* 2001, vol. 56, pp. 293-303, 2001.
- [25] M. N. Kashid, A. Renken, y L. Kiwi-Minsker, «Overview of Micro Reaction Engineering», *Microstructured Devices Chem. Process.*, vol. First Edit, 2015.
- [26] M. Bouchy y O. Zahraa, «Photocatalytic reactors», *Int. J. Photoenergy*, vol. 5, pp. 191-197, 2003.
- [27] E. Taboada, I. Angurell, y J. Llorca, «Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂», *J. Catal.*, vol. 309, pp. 460-467, 2014.

- [28] C.-H. Liao, C.-W. Huang, y J. C. S. Wu, «Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting», *Catalysts*, vol. 2, n.º 4, pp. 490-516, 2012.
- [29] E. Kowalska, R. Abe, B. Ohtani, R. Abe, y B. Ohtani, «Visible light-induced photocatalytic reaction of gold-modified titanium(IV) oxide particles: action spectrum analysis.», *Chem. Commun. (Camb)*., n.º 2, pp. 241-243, 2009.
- [30] P. Forzatti, «Catalyst deactivation», *Catal. Today*, vol. 52, n.º 2-3, pp. 165-181, 1999.
- [31] A. Bakker, A. H. Haidari, y L. M. Oshinowo, «Realize greater benefits from CFD», *Chem. Eng. Prog.*, vol. 97, n.º 3, pp. 45-53, 2001.
- [32] A. Bakker, A. H. Haidari, y E. M. Marshall, «Design reactors via CFD», *Chem. Eng. Prog.*, vol. 97, n.º 12, pp. 30-39, 2001.
- [33] I. Uriz, G. Arzamendi, P. M. Diéguez, y L. M. Gandía, *Chapter 17 - Computational Fluid Dynamics as a Tool for Designing Hydrogen Energy Technologies*. 2013.
- [34] «Juntas Tóricas y Quadring Joints Toriques et Joints Quadring Índice / Index». Disponible en: http://www.lidering.com/wp-content/uploads/2015/04/Cat_SRT_CAST-FR_Juntas-Tor_Lid_0315-Red.pdf. [Accedido: 07-jun-2016].
- [35] T. S. Solutions, «Juntas Tóricas». Disponible en: http://tss-static.com/remotemedia/media/globalformastercontent/downloadsautomaticallycreatedbyscript/catalogs/o_ring_es.pdf. [Accedido: 07-jun-2016].
- [36] «Inox-Neo S.L.». Disponible en: <http://www.inoxneo.urbecom.com>. [Accedido: 20-jun-2016].
- [37] «Suministros industriales SIJA». Disponible en: <http://tienda.sija.es/etienda/cas>. [Accedido: 20-jun-2016].
- [38] «RS Components». Disponible en: <http://es.rs-online.com/web/c/automatizacion-y-control-de-procesos/sensores-y-transductores/termopares/?sra=p#esid=4294872167&applied-dimensions=4294857836>. [Accedido: 20-jun-2016].
- [39] «Rovalma S.A.» Disponible en: <http://www.rovalma.com>. [Accedido: 22-jun-2016].
- [40] «Lianyungang Hongan Technology Ltd.». Disponible en: <http://es.aliexpress.com/popular/quartz-glass-plate.html>. [Accedido: 22-jun-2016].