

Anexo 1

Descripción del proceso de producción de H₂

El proceso en donde se integrarán los sólidos sintetizados es un procedimiento cíclico para la captura del CO₂ contenido en corrientes gaseosas procedentes de procesos de reformado, gasificación o combustión. En particular, este proceso está basado en el ya mencionado *Reformado Asistido de Gas Natural* (en inglés, *sorption enhanced reforming* de siglas *SER*) y consiste básicamente, en hacer reaccionar dicha corriente gaseosa con un sólido que contiene al menos CaO (sorbente a alta temperatura) y un metal, cuya característica principal es la exotermicidad de su reacción de reducción. El calor desprendido en esta reacción aporta la energía necesaria para la descomposición del CaCO₃ generado durante el reformado, disminuyendo así drásticamente la penalización energética inherente a la captura de CO₂ por medio de ciclos de carbonatación y calcinación.

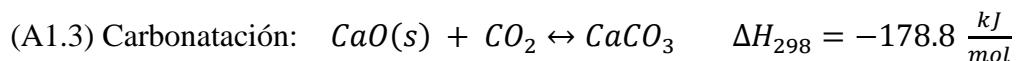
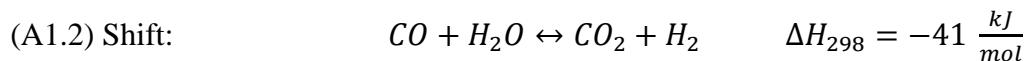
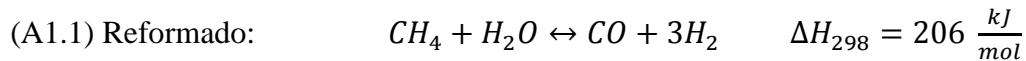
En este caso, el metal escogido es el **Cobre** puesto que la capacidad de transporte de oxígeno, por unidad de masa de óxido, es mucho mayor y además las cinéticas de las reacciones de oxidación y reducción son más rápidas (para el caso CuO-Cu) y totalmente reversibles. A parte de desempeñar la función de transportador de oxígeno, es posible que el Cu pueda actuar de catalizador en el reformado de metano con vapor, si bien es conocida su actividad catalítica en las reacciones de reformado de metanol, de CH₄ con CO₂ y de desplazamiento del agua (reacción *Shift*) a bajas temperaturas [16, 17, 18] en cuyo caso, el sistema no necesitaría de ningún otro catalizador.

Otra particularidad del proceso es que está diseñado para que todos los reactores gas-sólido implicados sean reactores de lecho fijo. Gracias a esta configuración, el contacto entre el sólido catalizador y el fluido reaccionante es más eficaz, se eliminan problemas mecánicos derivados del transporte de sólidos y es posible modificar las condiciones de operación del lecho fijo (presión y temperatura) en función de los requerimientos de cada etapa. De esta forma, los sólidos no se desplazan entre reactores, más bien es el frente de reacción el que avanza a través del lecho dejando tras su paso sólido totalmente convertido.

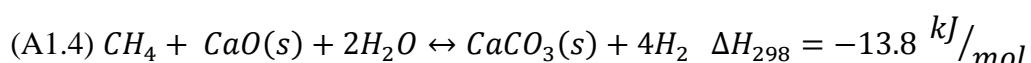
A1.1 ETAPAS DEL PROCESO

El proceso consta de tres etapas bien diferenciadas, que se explican a continuación:

Reformado de metano con vapor + carbonatación: conforme transcurre la generación de H₂ mediante el reformado de metano, el CO₂ producido queda absorbido en forma de CaCO₃ gracias a la reacción de carbonatación del CaO.

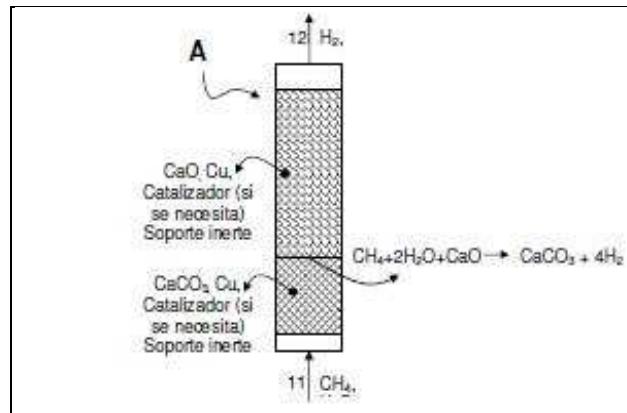


Las tres reacciones transcurren simultáneamente en el reactor de lecho fijo compuesto por CaO, Cu en forma reducida (y su respectivo soporte) y un catalizador para el reformado, en el caso de que la actividad catalítica del Cu sea insuficiente. La reacción de carbonatación, al ser exotérmica, aporta energía al sistema haciendo que la entalpía de reacción global sea prácticamente nula (A1.4). Además, al retirar CO₂ del medio, la reacción *Shift* se ve favorecida aumentando la conversión de CO a CO₂. De esta forma, la reacción global que transcurre en esta etapa es la siguiente



A continuación, en la figura A1.1 se ejemplifica el avance del frente de reacción en el lecho. El reactante sólido alojado en las primeras capas del reactor se va agotando, de forma que el frente de reacción continúa a lo largo del mismo, generando una corriente compuesta principalmente por H_2 y H_2O .

Figura A1.1 Avance frente reacción etapa inicial



Oxidación del metal: tras la etapa de reformado, el lecho se compone de $CaCO_3$ y Cu (Figura A1.2) aunque el único sólido que interviene en esta etapa es el metal. Al introducir una corriente de aire al reactor, se produce la reacción de oxidación de Cu a CuO , obteniéndose la mayor liberación de energía del proceso global.

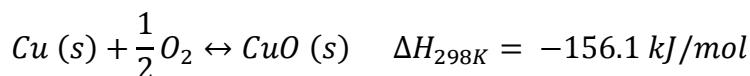
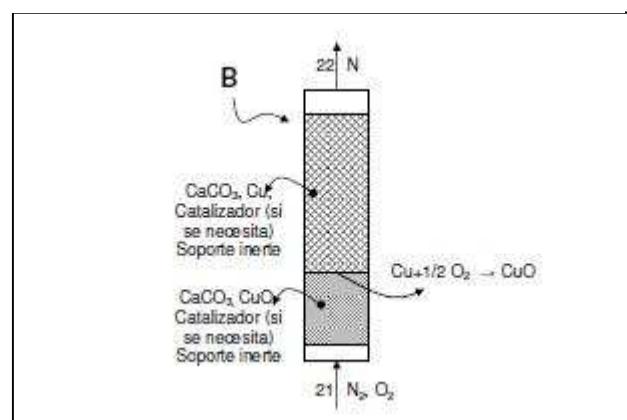


Figura A1.2 Avance frente reacción 2^a etapa

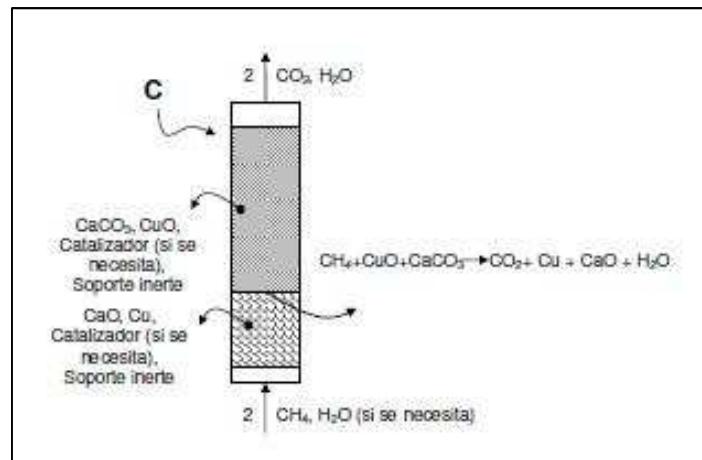


La presencia de $CaCO_3$ en el lecho limita las condiciones de operación de la etapa, puesto que a altas temperaturas (entorno a 800°C) se produce la descomposición del carbonato y, con ello, salida de CO_2 a la atmósfera y pérdida de energía. Por ello, las

condiciones de reacción han de diseñarse de forma que la descomposición de CaCO_3 sea lo menor posible manteniéndose al máximo la contribución energética dada por la oxidación. Para minimizar las pérdidas de CO_2 , esta etapa está diseñada para operar a alta presión (20-30 atmósferas), ya que en estas condiciones la presión de equilibrio de CO_2 es menor y la reacción de descomposición está desfavorecida.

Calcinación del CaCO_3 + reducción del metal: Gracias a la reducción exotérmica del metal, se produce la regeneración del sorbente (Figura A1.3). Al transcurrir simultáneamente ambas reacciones (reducción-calcinación), se genera una corriente muy concentrada en CO_2 y vapor de agua, (fácilmente separables), lo que otorga la ventaja principal del proceso con respecto a otros procedimientos de captura de CO_2 . Además, al ocurrir en el mismo reactor, la transferencia de calor es más eficiente, permitiendo trabajar en condiciones moderadas de temperatura y evitando el uso de complejas etapas con intercambiadores de calor. En conclusión, gracias a la reducción de CuO , esta etapa de regeneración de CaO es la que permite que este procedimiento de captura de CO_2 pueda ser cíclico, ya que el lecho fijo queda compuesto por los mismos sólidos que al inicio del reformado.

Figura A1.3 Avance de reacción 3^a etapa



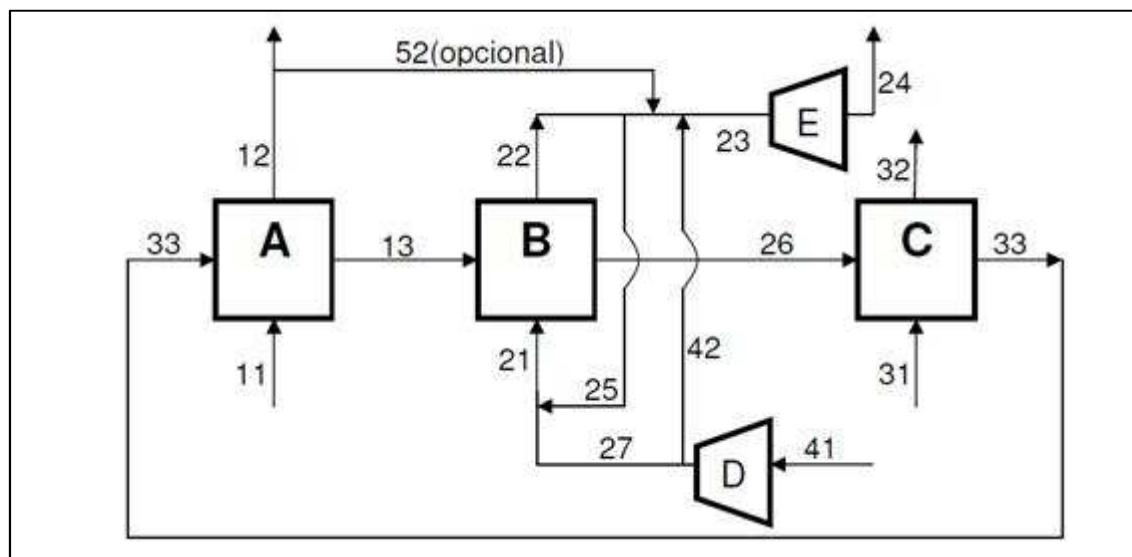
En función del gas elegido, las reacciones que transcurren son distintas y, lógicamente, la energía que aporta cada una de ellas también. El gas reductor usado puede ser gas natural, gas de síntesis o gas de gasificación con alto contenido en CO y bajo o preferiblemente nulo contenido en N_2 . Para que la energía neta de la reacción

global sea nula es necesario que el gas reaccionante, gracias a la reducción del CuO, sea capaz de aportar la suficiente energía para calcinar todo el CaCO₃ del lecho.

A1.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las etapas descritas podrían estar integradas en un procedimiento similar al de la figura Figura A1.4 siendo los cuadros A, B y C los reactores de reformado, oxidación y reducción-carbonatación respectivamente. El dispositivo D representa un compresor, que adecuaría la presión del reactor en la etapa de oxidación, y el E una turbina de gas, que extraería la energía de los gases calientes resultantes en el proceso.

Figura A1.4 Posible esquema de integración de las etapas



Para que el proceso pueda ser cíclico, es necesario estudiar en profundidad las condiciones de operación de cada etapa. Es importante diseñar parámetros tales como la temperatura y presión de los reactores además de otros como la cantidad de lecho y la proporción del sólido que lo compone en cada etapa de reacción.

A1.2.1 Flujos, temperatura y presión

En cuanto al **reactor de reformado** (reactor A), la corriente de alimentación (11) está compuesta por CH₄ y vapor de agua, en un ratio de 1:4, relación tomada de las condiciones propias del reformado tradicional de metano con vapor (SMR) [4].

Además, añadiendo vapor de agua en exceso, se evita que se deposite coque en la superficie del catalizador, evitándose así la desactivación del mismo. Este gas se encuentra con el lecho de CaO y Cu, produciéndose la reacción global de reformado con vapor de agua de CH₄ con absorción de CO₂ con CaO y obteniéndose una corriente de salida (12) compuesta esencialmente por H₂ y H₂O.

Uno de los parámetros más importantes en esta etapa inicial del proceso es la temperatura de reacción. Puesto que se está llevando a cabo el reformado de metano simultáneamente a la absorción de CO₂ generado (SER), la temperatura de operación debe situarse en torno a los 650°C. En este mismo proceso, trabajando a una presión de 15 atm y a esta misma temperatura, Balasubramanian et al. (1999) alcanzaron una conversión del 90% de CH₄, obteniendo además una corriente con 95% de H₂ (base seca). En estas condiciones, se asume que todo el CO y CO₂ generado queda retenido en forma de carbonato y la única impureza de la corriente 12 es CH₄. Si se aumenta la temperatura, se consiguen conversiones mayores de metano, pero disminuye la eficiencia de captura de CO₂ puesto que el CaCO₃ se descompone. De hecho, a 850°C la separación de CO₂ no sería efectiva y la composición de la corriente de salida sería la misma que se obtendría con el reformado de metano convencional (SMR) [5]

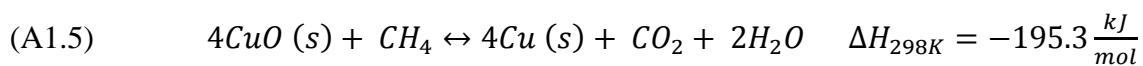
Una vez agotado el CaO del reactor A, comienza la segunda etapa del ciclo: la **oxidación del Cu** de la corriente 13 en el reactor B (**reactor de oxidación**). Como ya se ha señalado, en esta etapa las condiciones de operación deben elegirse convenientemente para que, por un lado, se lleve a cabo la oxidación completa de Cu a CuO y, por otro, se minimice la descomposición del carbonato, que conllevaría la liberación de parte del CO₂ retenido anteriormente. Por ello, el reactor de oxidación trabaja a una presión en torno a 20-30 bares, proporcionada por el compresor (dispositivo D de la figura A1.4)

Para evitar la indeseada descomposición del CaCO₃, es necesario operar a temperaturas moderadas, en torno a 700°C. Sin embargo, es posible elevar la temperatura de trabajo hasta 850°C siempre y cuando el reactor opere a alta presión, para de esta forma reducir la presión parcial del CO₂ y mantener baja la fracción de CO₂ en la corriente de salida de la turbina (24). Así, se consigue acelerar a velocidad de la reacción de oxidación y aumentar la temperatura de los gases de entrada a la turbina, mejorando el rendimiento a electricidad de dicha turbina.

El control de la temperatura se consigue variando la concentración de O₂ a la entrada del reactor de oxidación (21), bien sea modificando las condiciones de la alimentación fresca (27) o bien introduciendo una corriente de reciclo (25) que reduzca ese contenido de O₂. La corriente 22 sale del reactor compuesta básicamente por N₂, un pequeño porcentaje de O₂ no reaccionado y posibles trazas de CO₂ debido a una mínima e inevitable descomposición del carbonato. En el diseño planteado, este gas resultante a alta presión, es dividido en dos corrientes, la de mayor cantidad destinada a empobrecer la alimentación de aire del reactor (corriente de reciclo 25), y la restante, usada para ser mezclada con las corrientes 12 y 42, ambas a alta presión. La corriente 42 proporciona O₂ mientras que la corriente 12 proveniente del reformado, aporta H₂ y, gracias al alto poder calorífico de este último, la mezcla resultante puede alcanzar temperaturas en torno a 1500°C lo que permite su expansión en la turbina de gas.

Para finalizar, el lecho sólido (corriente 26) se somete a la última etapa del proceso que consiste en la regeneración del sorbente y la reducción del metal en el **reactor de regeneración** (reactor C). La reacción de calcinación puede ser muy rápida y prácticamente completa dentro del intervalo de temperaturas 750°C- 900°C a presión atmosférica, dependiendo de la presión parcial de CO₂. Esta temperatura no debe superar los 900°C a fin de evitar problemas de desactivación del CaO, así como reacciones indeseadas con el Cu. Además, en este caso, es preferible trabajar a presión atmosférica o incluso inferior para desplazar el equilibrio de dicha descomposición hacia la generación de CO₂.

Como ya se ha comentado, la corriente 31 que alimenta el reactor C puede estar compuesta por distintos gases reductores. Dependiendo de cuál sea el gas elegido, las reacciones que intervienen varían y con ello, sus respectivas entalpías (A1.5, 6 y 7). Los gases reductores que se barajan son el gas natural, H₂ y CO, siendo la reacción de este último la que mayor energía suministra al proceso debido a que se necesita el mínimo ratio Cu/CaO para que se alcancen condiciones de neutralidad entre las reacciones (energía de la reacción global nula).



Es posible usar otro gas como agente reductor, el único requerimiento es que el gas no contenga cantidades significativas de N₂ para así mantener alta la concentración de CO₂ y de H₂O a la salida del reactor. La corriente 31 puede ir acompañada por vapor para ayudar a reducir la presión parcial de CO₂ y contribuir a desplazar el equilibrio de calcinación hacia la formación de CO₂.

A1.2.2 Ratio Cu/CaO

Para llevar a cabo el proceso descrito, es necesario introducir al sistema los sólidos que componen el lecho en la proporción adecuada para las diferentes etapas del proceso.

Todas las etapas integrantes contienen reacciones sólido-gas. Aunque la relación Cu-CaO es independiente durante el reformado asistido (SER, 1^a etapa) y la oxidación (2^a etapa), este ratio toma importancia durante la 3^a etapa. Para conseguir que el proceso sea energéticamente autosuficiente, se necesita una determinada cantidad de CuO que aporte con su reacción reducción, como mínimo la misma energía que precisa la calcinación del CaCO₃. Así pues, asumiendo neutralidad térmica, que no hay descomposición de CaCO₃ durante la etapa de oxidación y que ambas reacciones (reducción y calcinación) transcurren a 850°C, se tiene que por cada mol de Cu se requieren 3.1, 1.3 ó entorno a 1.5 moles de CaO activo en el sorbente, dependiendo si el gas reductor elegido es CH₄, CO o H₂/CO respectivamente.

La presencia de un soporte que acompañe al sorbente o al Cu, o incluso la necesidad de un catalizador adicional para el reformado, conducirán a una variación en los valores teóricos expuestos. Para que el aporte de energía adicional sea lo mínimo posible, la presencia de esos sólidos deberá reducirse al máximo, únicamente lo estrictamente necesario.

Para que este proceso pueda llevarse a cabo de forma circular, es necesario que las reacciones con los sólidos (Cu/CuO y CaO/CaCO₃) sean reversibles. En cuanto al Cu/CuO, se ha reportado en varios artículos [9, 19, 16] la estabilidad tras varios ciclos de este tipo de sólidos, sin pérdida aparente de actividad. En cuanto al sorbente, el comportamiento es diferente. Idealmente, este sorbente debe presentar gran capacidad de absorción, cinéticas rápidas para bajas presiones parciales de CO₂ y para bajas temperaturas de regeneración, además de alta estabilidad térmica y mecánica.

Normalmente, se usan sorbentes naturales como la caliza (CaCO_3) y la dolomita ($\text{Ca,Mg(CO}_3)_2$). Sin embargo, la reacción de carbonatación de CaO es sólo rápida hasta un nivel de conversión, que decrece con el número de ciclos, es decir, que la caliza natural pierde actividad como sorbente a medida que se repiten los ciclos hasta un valor experimental en torno al 7% [20, 21]. Es por eso que se está avanzando en cuanto a la elaboración de sorbentes sintéticos cuyos valores de absorción permanecen constantes tras sucesivos ciclos carbonatación/calcinación. En particular, J. Mastin et all [22] han conseguido sintetizar un sorbente capaz de obtener conversiones estables en torno a un 20% del sólido, que bien podría ser integrado en este procedimiento.

Anexo 2

Síntesis de Catalizadores. Caracterización

Este anexo contiene la descripción íntegra del proceso de síntesis de los sólidos catalizadores esquematizado en la memoria principal de este proyecto y el análisis de los resultados de la pruebas de caracterización a las que fueron sometidos.

A2.1 METODO DE IMPREGNACIÓN

El método de preparación consiste en la impregnación de un sólido que actúa de soporte (en este caso, alúmina) usando una disolución casi saturada de Cu. A continuación se explica el mecanismo de preparación de los sólidos, en base a la figura 2.1 de la memoria principal de este proyecto.

- *Preparación de la disolución de partida*

Para llevar a cabo la impregnación del Cu sobre la alúmina, se necesita preparar una disolución del metal, que en este caso es una disolución casi saturada de Cu (próxima a 5 M). En el laboratorio se dispone de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por lo que se calcula la cantidad necesaria para preparar un litro de disolución, se introduce en un matraz aforado y se añade el agua destilada necesaria para disolver los cristales y enrasar a 1L. La disolución resultante y, por tanto, la disolución de trabajo, es 4.52 M en Cu. Se quiere preparar algunos sólidos con Ni además de con Cu, pero en menor proporción de Ni. Por ello, será necesario añadir al volumen a emplear de disolución patrón, la cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (reactivo disponible en el laboratorio) calculada para lograr un determinado % de Ni sobre el sólido.

Con respecto al soporte, se necesita un tratamiento previo al proceso, ya que partimos de γ -alúmina y nos interesa usar como soporte del catalizador α -alúmina. Para llevar a cabo este cambio de fase, se somete la γ -alúmina de partida a calcinación a 1150°C durante 2h. La variedad de alúmina tipo γ es muy usada como soporte en la síntesis de catalizadores; su alta porosidad aporta mayor área superficial favoreciendo el depósito del metal con actividad catalítica. No obstante, presenta un inconveniente bastante importante: a altas temperaturas forma aluminatos de sólidos, de ahí que en este caso se use como soporte α -alúmina en lugar de la otra variedad.

- *Mezcla disolución y sólido de partida*

Una vez que se dispone del soporte y disolución de partida necesarios, puede comenzarse el proceso en sí de impregnación que, en este caso se trata de una **impregnación en exceso**. Esta técnica se caracteriza por añadir un volumen de disolución X veces mayor (en este caso, 3 veces) al volumen hueco de la alúmina, por tanto es necesario calcular el volumen de poro del soporte (conocido tras unos análisis previos de Porosimetría de Hg y Picnometría de He). Al trabajar con exceso y con una disolución saturada en Cu, es necesario tener presente: que el Cu se distribuya bien por el volumen hueco y por la superficie de la partícula de alúmina, y que se impregne la mayor cantidad posible. Por contra, no es posible cuantificar la cantidad de Cu que quedará soportado. Debido a que el proceso donde se emplearán estos sólidos requiere la mayor cantidad de Cu posible, prima más el conseguir mayores concentraciones de metal en una sola impregnación que saber a cuánto asciende dicha cantidad.

- *Proceso de impregnación*

En un vaso de precipitados, se deposita la cantidad de alúmina (o sólido para impregnar de nuevo) y se vierte el volumen de disolución de metal correspondiente a dicha cantidad y según las condiciones de trabajo. Con ayuda de una placa y unos imanes, se deja en agitación durante 24 horas para que la impregnación sea efectiva, es decir, para que los cationes Cu^{2+} se alojen correctamente sobre el volumen hueco y la superficie de la alúmina.

- *Filtración*

Tras ese período de tiempo, se separan los sólidos de la fase líquida mediante filtración con vacío. En el laboratorio se dispone del material necesario – un Kitasatos, un embudo de cerámica de boca ancha, papel de filtro del tamaño apropiado- además de una bomba de vacío. Gracias a la bomba, se consigue crear una mayor vacuidad (fuerza impulsora) de la que pudiera lograrse con un flujo continuo de agua, lo que deriva en una mayor velocidad de filtración y la eliminación del innecesario gasto de agua del método tradicional. La cantidad de sólido a filtrar es grande, lo que hace que la torta de sólidos formada también lo sea, por lo que se decide dividir la solución en fracciones y filtrar por etapas, ganando rapidez y calidad de separación de las fases. El sólido recuperado se lleva a la mufla para la siguiente etapa del proceso, mientras que se prescinde de la fase líquida restante.

- *Secado y calcinación*

En una vasija cerámica se depositan los sólidos recuperados y se llevan a la mufla donde se calientan a 100°C durante 1 hora para eliminar el agua, los nitratos y las impurezas que pudieran quedar adheridos. Después, si se trata de la primera de varias impregnaciones del sólido, se sube la temperatura hasta 550°C para favorecer la formación de óxidos (paso de Cu a CuO) y convertir las sustancias solubles en insolubles. En el caso de ser la última impregnación del sólido, la temperatura se ha de elevar para así estabilizar el catalizador. La temperatura de calcinación optimizada para el sólido a emplear experimentalmente fue 875°C, aunque en otros casos se elevó hasta 950°C.

- *Obtención de sólidos*

Tras la etapa de la mufla y dependiendo de la temperatura final de calcinación, el sólido resultante ya estaría listo para usarse como catalizador (b) o para someterse a una nueva impregnación (a). Si se trata de un catalizador final, se toma una muestra para enviarla al servicio de análisis y el resto se recoge y almacena, debidamente nombrado y etiquetado, en un recipiente a la espera de su posterior uso en la planta de experimentación.

En cuanto a la nomenclatura elegida, se hace referencia a las características principales de elaboración del sólido. Se deja constancia de los metales que contiene junto a su porcentaje en peso estimado, el número de impregnaciones llevadas a cabo y la temperatura final de calcinación. Así, el sólido nombrado como *Cu19.5_3_550* es aquél que impregnado tres veces consecutivas, con un contenido de 19.5% en peso de Cu y calcinado a 550°C.

A2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Los sólidos sintetizados han sido analizados mediante distintas técnicas; la tabla A2.1 recoge los análisis realizados para cada sólido.

Tabla A2.1. Resumen análisis realizados en función del sólido

Nombre	Técnicas de análisis empleadas
<i>Cu6.5_1_550</i>	TPR, BET, XRD, ICP, SEM
<i>Cu13_2_950</i>	TPR, BET, XRD, ICP, SEM
<i>Cu13Ni3_2_950</i>	TPR, BET, XRD, ICP, SEM
<i>Cu13Ni6_2_950</i>	TPR, BET, XRD, ICP, SEM
<i>Cu19.5_3_550</i>	XRD, ICP
<i>Cu26_4_550</i>	TPR ¹ , BET, XRD ¹
<i>Cu26_4_950</i>	TPR, BET, XRD, ICP
<i>Cu32.5_5_550</i>	TPR ¹ , BET, XRD ¹ , ICP,
<i>Cu39.5_6_875</i>	TPR, BET ² , XRD ² , ICP, SEM, Porosimetría de Hg, Picnometría de He

¹: Análisis para distinta temperatura, entre 850° y 950°C.

²: Ensayos antes y después de la experimentación en planta.

- **ICP (Análisis de las cenizas)**

Esta técnica nos permite saber exactamente la **cantidad en masa de un elemento** (tanto en forma elemental como en compuesto) que contiene una muestra. Así pues, al someter nuestros catalizadores a este análisis sabemos cuánto metal se ha conseguido impregnar en el sólido, sin distinguir entre metal en forma de óxido o en forma de aluminato. Con los resultados se pudo constatar que, con la disolución saturada de Cu y volumen en exceso, se consigue impregnar entre un 6 y 6.5% (en peso) de metal en cada etapa. En cuanto al Ni, únicamente dos de los sólidos contienen este

metal en muy pequeña proporción; para cantidades tan pequeñas, la técnica está fuera de rango y en presencia de aluminatos no proporciona buenos resultados, por lo que el análisis no fue relevante.

- **BET**

Con el objetivo de obtener la superficie específica del sólido, tanto el soporte como los catalizadores fueron sometidos a un ensayo de absorción y desorción (Isoterma BET). Para los catalizadores esto corresponde con su **superficie activa** y a la distribución volumétrica de sus poros, por lo que interesan superficies específicas altas que favorezcan la dispersión del metal activo. De esta forma, se evidenció una disminución de área con cada impregnación. El cambio más brusco se observó en los sólidos de 2^a impregnación y esto se debe más a la temperatura de calcinación de los sólidos (950°C) que al propio método de preparación. Esto sugiere de la influencia de la temperatura de calcinación en la actividad de los catalizadores.

- **TPR (Reducción a temperatura programada)**

Para comprobar las sospechas con respecto a la temperatura, se estudió el comportamiento de los sólidos al ser sometidos a reducción a distintas temperaturas. La figura A2.1 compara el resultado de la técnica para tres catalizadores distintos sometidos a 1 y 2 impregnaciones. El pico en torno a 200°C corresponde a la reducción del CuO a Cu, mientras que el pico en torno a los 400°C pertenece a la reducción del aluminato de Cu, lo que significa que la mayor parte del Cu presente en los catalizadores calcinados a 950°C está en forma de aluminato, presencia a evitar en el catalizador designado a emplearse experimentalmente. Las curvas correspondientes a los sólidos con Ni presentan distorsión de los picos a alta temperatura debido a que este metal también se encuentra en forma de aluminato. Para definir la temperatura de calcinación a la cual el Cu no interactuase con el soporte formando aluminatos, se diseñaron dos ensayos con dos sólidos distintos, en concreto (*Cu26_4_550* y *Cu32.5_5_550*), de alto contenido en Cu. Dichos sólidos se dividieron en partes iguales, cada una de las cuales se calcinó a distinta temperatura entre un rango de 850° y 950°C. A raíz de este ensayo, mostrado en las figuras A2.2 y A2.3, se limitó la temperatura de estabilización de los catalizadores a 875°C. La presencia de aluminatos comenzó a observarse a 925°C (figura A.2.2), no obstante, se fijó dicho parámetro en un valor menor con el fin de asegurar la ausencia de dichos compuestos indeseables. Pese a ello,

al comparar estos análisis con el obtenido para la muestra de mayor contenido en Cu y calcinada a 875°C, se observa distorsión en los picos del diagrama por lo que fue necesario contrastar este resultado con el del XRD para descartar la presencia de aluminatos.

Figura A2.1. Análisis TPR muestras con contenido en Ni, a 950°C

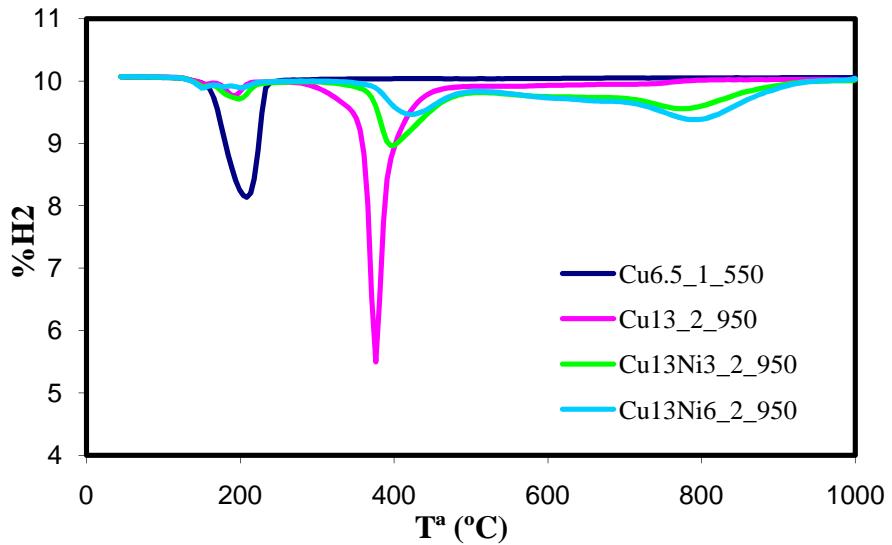


Figura A2.2. Análisis TPR muestra Cu26_4 a distinta T calcinación

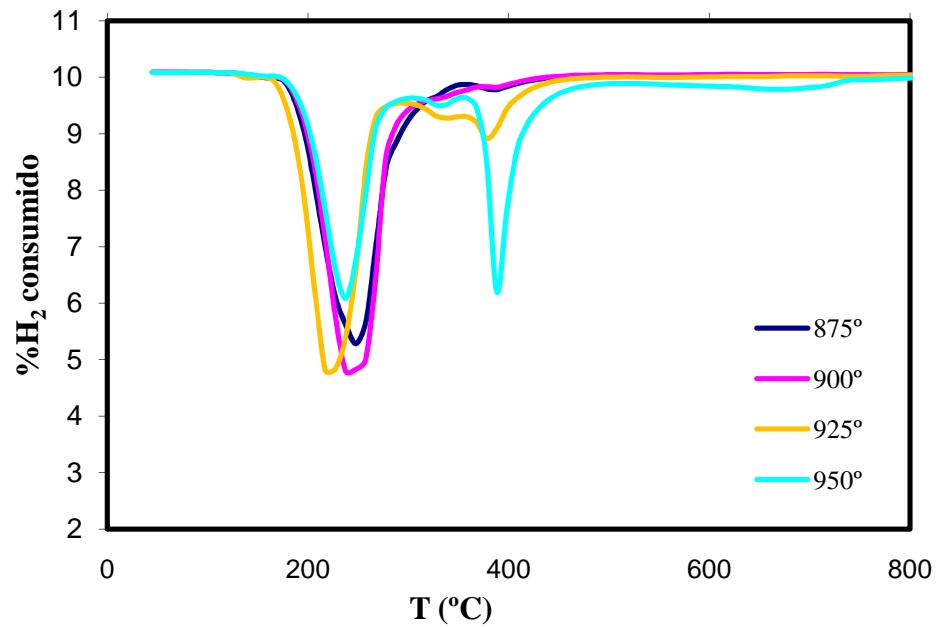
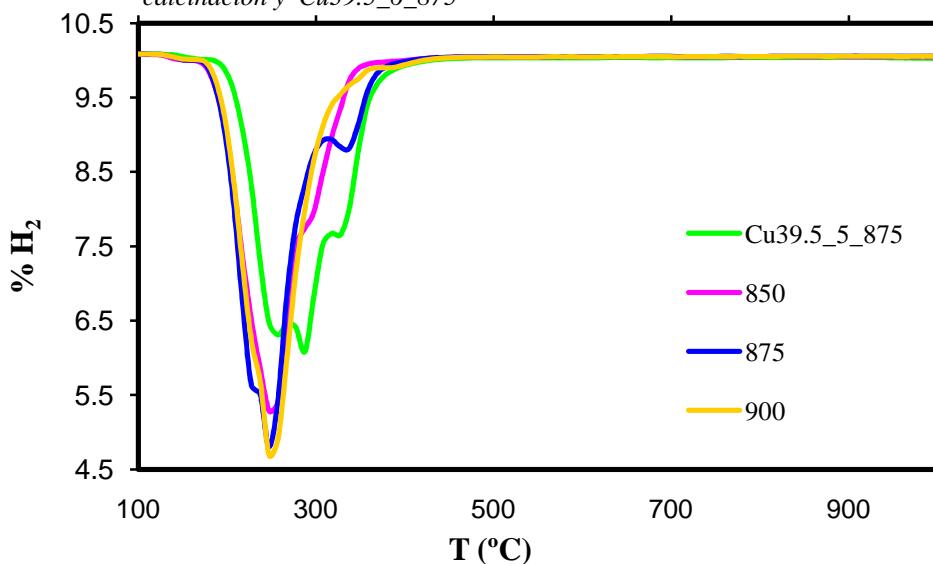


Figura A2.3. Análisis TPR de las muestras Cu32.5_5 a distinta T calcinación y Cu39.5_6_875



- **XRD (difracción de rayos X)**

Para corroborar lo adelantado con los resultados del TPR, los catalizadores se analizaron mediante difracción de rayos X. Como cada estado cristalino tiene un diagrama de rayos X característico, esta técnica es útil para **identificar los componentes** de una muestra. Al someter los sólidos generados por impregnación a este análisis, se ratifica lo comentado para los resultados del TPR: casi la totalidad del Cu y Ni impregnado en el sólido, tras la etapa de calcinación a 950°C, está en forma de aluminatos (bien de Cu o de Ni-Cu). No obstante, aquellos compuestos calcinados a temperatura menor de 925°C no presentaban formación de aluminatos, independientemente del número de impregnaciones. Este resultado viene a constatar una vez más que la temperatura de calcinación en el proceso de síntesis es el parámetro más influyente de todo el proceso, ya que si se elige una alta temperatura, todas las propiedades físicas del catalizador se ven debilitadas.

Se quiso obtener una imagen de los sólidos creados que presentaban aluminatos y para ello se realizó una microscopía electrónica de barrido, conocida como SEM. La prueba se realizó tanto superficial como internamente.

- **SEM (Microscopía electrónica de barrido)**

Éste es un tipo de microscopio electrónico que permite obtener una imagen de la superficie de la muestra, al hacer incidir un delgado haz de electrones acelerados y muy

energéticos sobre ella. Cuando los electrones interactúan con los átomos de la muestra, generan una señal que contiene información sobre la **topografía de la superficie** de la muestra, la **composición** y la conductividad eléctrica. Las imágenes aumentadas que se muestran son el resultado de tales pruebas.

En cuanto a la imagen superficial de los sólidos, en todos ellos se muestra una distribución homogénea del Cu y la presencia de sinterización en aquellos sólidos calcinados a mayor temperatura (Figuras A2.4 y 5). Los puntos blancos de menor tamaño de las imágenes representan la dispersión del metal en la superficie del sólido y aquellos de tamaño mayor evidencian sinterización superficial del metal.

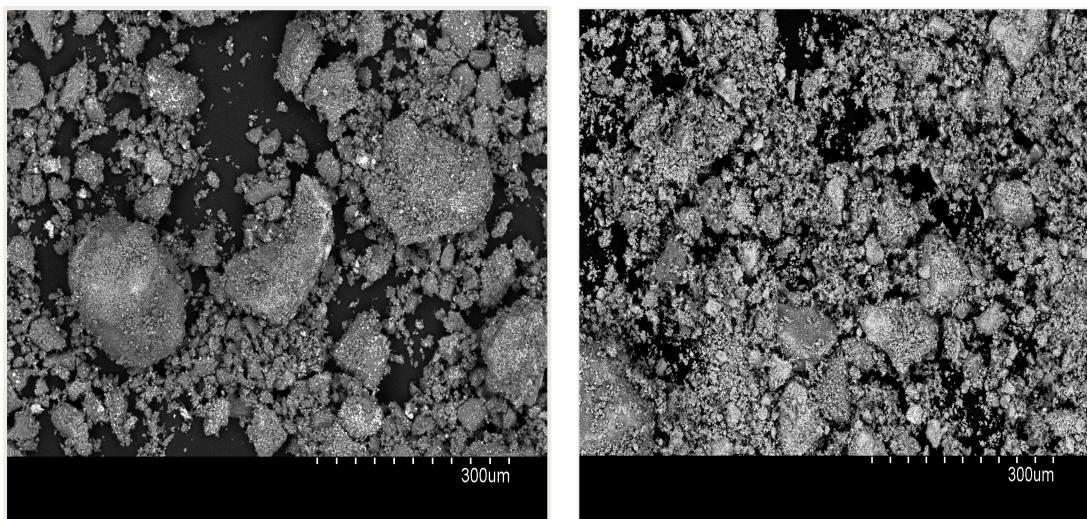


Figura A2.4. Imágenes SEM superficial de las muestras (de izqda. a drcha) 1) Cu6.5_1_550, 2) Cu13_2_950,

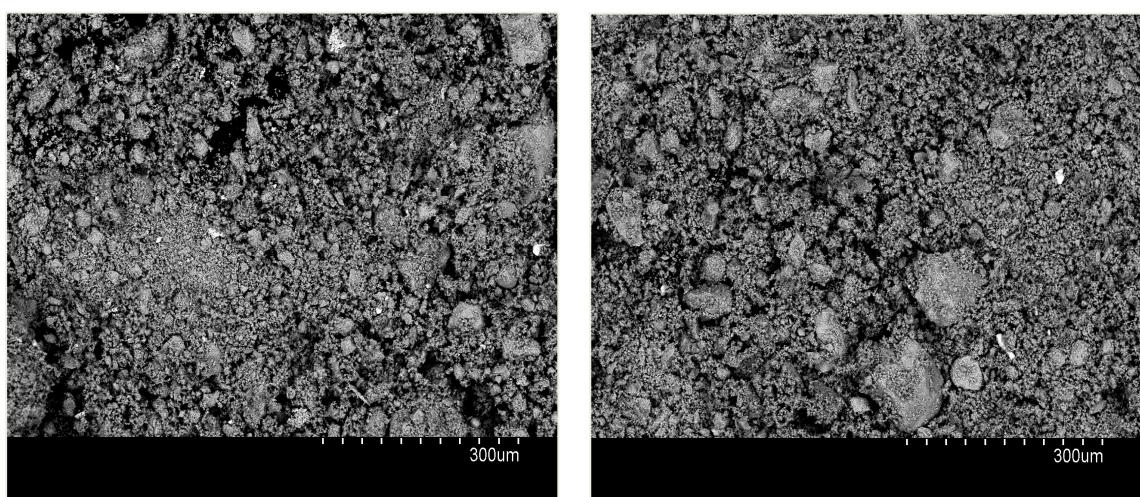


Figura A2.5. Imágenes SEM superficial de las muestras (de izqda. a drcha) 1) Cu13Ni3_2_950 y 2) Cu13_6_950

En cuanto al análisis interno, se observa una impregnación en capas con una notable sinterización que incluso lleva al solapamiento de pequeñas partículas en torno a una grande. Puede decirse que la impregnación del sólido transcurrió fundamentalmente en la superficie de éste, poca cantidad de metal quedó alojado en el interior de la alúmina debido a que hay poca cantidad de poros abiertos a la superficie.

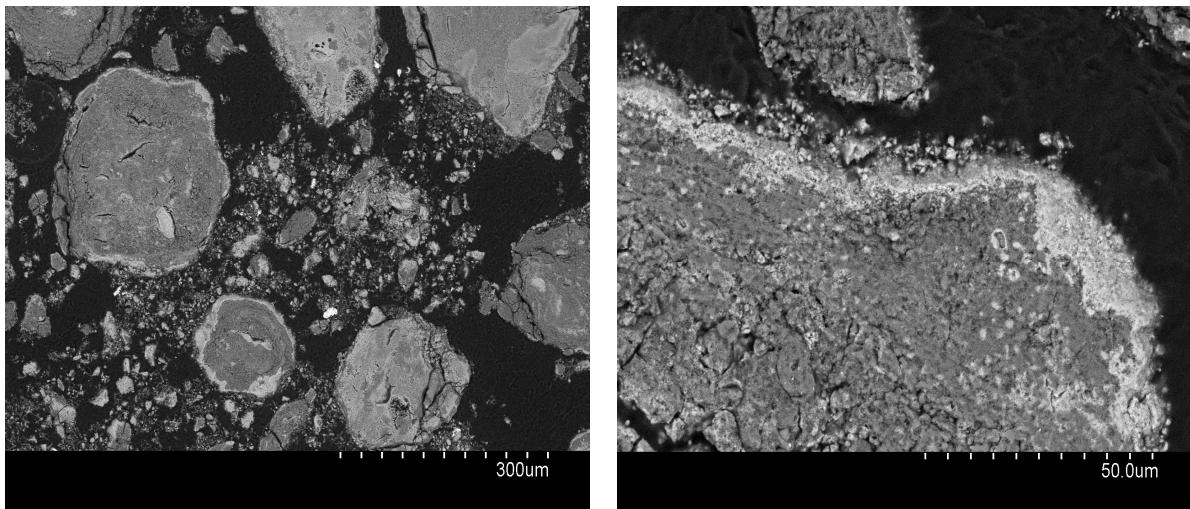


Figura A2.6. Imágenes SEM al corte de la muestra Cu13_6_950

- **Porosimetría de mercurio y Picnometría de He**

Por último, se quiso determinar tanto la porosidad como la densidad del sólido a emplear en la experimentación, por lo que éste se sometió a una porosimetría de Hg y una picnometría de Helio.

La Porosimetría de Hg se vale de las características propias de este metal. El mercurio es un líquido que no humedece a la mayoría de los materiales salvo unos pocos metales, de modo que debe ser forzado dentro de los poros de los materiales. Inundando una muestra de la alúmina o un sólido en particular bajo una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando hidráulicamente la presión, se obtiene la medición del tamaño y del volumen de los poros. En cuanto a la Picnometría de He, mediante esta técnica se consigue medir la densidad específica de la alúmina y del sólido gracias la cantidad de He desplazado por la muestra. El valor resultante de ambas técnicas en el caso del sólido aparece en la tabla al final de este anexo.

Tabla A2.2*Resumen de la caracterización de los sólidos sintetizados*

	TPR (distorsión Picos)	BET (área, m ² /g)	XRD (aluminatos)	ICP (% Cu)	Picnom. He (densidad, g/cm ³)	Porosim. Hg (%poro)	SEM (imagen)
<i>Cu6.5_1_550</i>	No	20.9607	No	5.52	-	-	Sí
<i>Cu13_2_950</i>	Sí	4.6753	Sí	12.83	-	-	Sí
<i>Cu13Ni3_2_950</i>	Sí	6.931	Sí	10.79	-	-	Sí
<i>Cu13Ni6_2_950</i>	Sí	7.1353	Sí	10.6	-	-	Sí
<i>Cu19.5_3_550</i>	-	-	No	19.92	-	-	No
<i>Cu26_4_550</i>	No	6.2169	No	24.9	-	-	No
<i>_875</i>	No	-	No				
<i>_900</i>	No	-	No				
<i>_925</i>	Leve	-	Sí (bajo %)				
<i>_950</i>	Leve	-	Sí (alto %)				
<i>Cu26_4_950</i>	Sí	3.644	Sí	24.271	-	-	No
<i>Cu32.5_5_550</i>	No	-	No	30.70	-	-	No
<i>_850</i>	No	4.5943	No				
<i>_875</i>	No	4.4225	No				
<i>_900</i>	No	4.0071	No				
<i>Cu39.5_6_875</i>	No	3.3162	Sí (bajo %)	38.5	5.2033	61.6276	NO

Anexo 3

Análisis Termogravimétrico

Este anexo se introduce con el objetivo de ampliar la información expuesta en el apartado de Análisis Termogravimétrico de la memoria principal de este trabajo. En él se incluye una explicación algo más amplia del modelo cinético al que se han ajustado los datos experimentales, las tablas y regresiones resultantes de dicho ajuste y los ensayos adicionales realizados para el sólido en polvo y la mezcla en polvo de Cu y Ni (1% en peso de Ni).

A3.1 MODELO CINÉTICO

Tras representar y analizar los datos recogidos del análisis termogravimétrico, se ha evidenciado primero, que se trata de una reacción de orden 1 para la concentración de O₂ y H₂, para la oxidación y la reducción respectivamente, y segundo, que para ambas reacciones el comportamiento de los sólidos se ajusta a un **modelo de núcleo decreciente (MND o SCM)** (modelo desarrollado por Yangi y Kunii). Según este modelo, la reacción se produce primero en la superficie exterior de la partícula y después se desplaza hacia el interior de la misma, dejando tras de sí el sólido totalmente convertido (inerte) (Figura A3.1). La reacción se produce en un frente estrecho dirigido hacia el interior de la partícula, convirtiendo el reactivo a medida que dicho frente de reacción avanza.

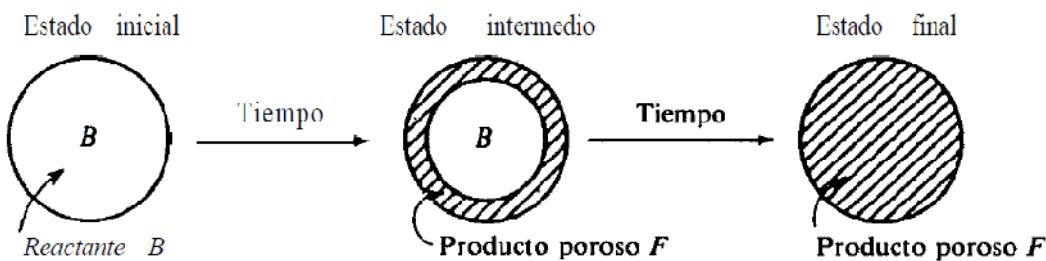


Figura A3.1. Transcurso de la reacción en el interior de la partícula para un modelo de núcleo decreciente que se encoge sin reaccionar. [18]

Según este modelo, la reacción transcurre en **cinco etapas**, *difusión a través del gas, penetración y difusión a través de la ceniza, reacción química, difusión de productos a través de la ceniza y por último, difusión de los productos a través del gas*. Una de las tres primeras etapas es la que controla la reacción y, por tanto, la que define la ecuación cinética. Para eliminar la influencia de la difusión a través del gas en la cinética de reacción, se ha trabajado en condiciones de caudal que minimizasen esa dependencia. Tras representar las curvas de reacción para varios caudales, se comprobó que se solapaban, lo que atestiguó la no influencia de esa difusión externa en la cinética. Para el sólido en cuestión, los valores experimentales se ajustan mejor para el modelo cuya etapa controlante es la reacción química.

A3.1.1 Regresiones de ajuste para las Ecuaciones Cinéticas

En base a lo expuesto anteriormente, en esta sección se muestran las curvas obtenidas tras el ajuste de los valores experimentales al modelo cinético en cuestión, tanto para la oxidación como para la reducción. En el caso del **pellet de Cu**, al representar $1-(1-XO_2)^{(1/2)}$ frente al tiempo (en segundos) para los valores experimentales de la **oxidación** a 800°C, la pendiente de la recta de ajuste se ha visto que es el tiempo de residencia, τ , distinto para cada concentración de O₂. Las Figuras desde A3.2 a la A3.8 son las resultantes en ese caso.

Figura A3.2 2.5% O_2

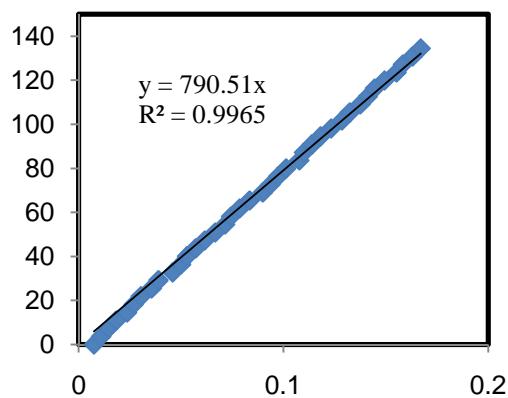


Figura A3.3 3.3% O_2

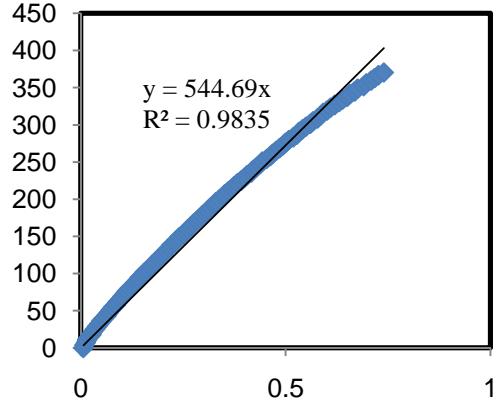


Figura A3.4 5% O_2

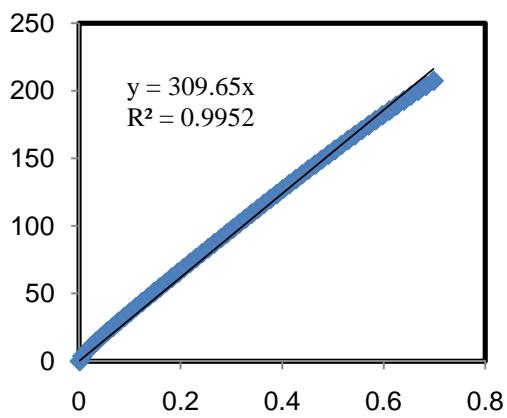


Figura A3.5 10% O_2

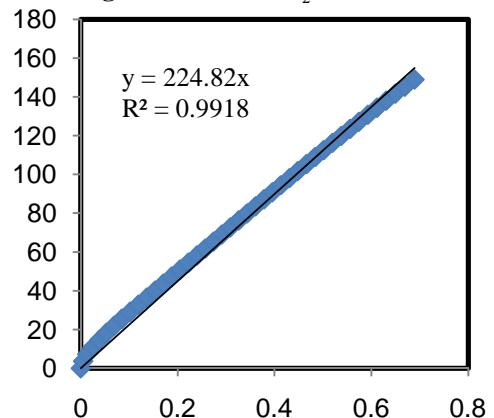


Figura A3.6 15% O_2

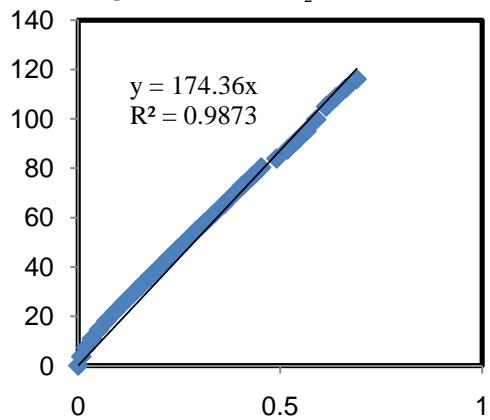


Figura A3.7 20% O_2

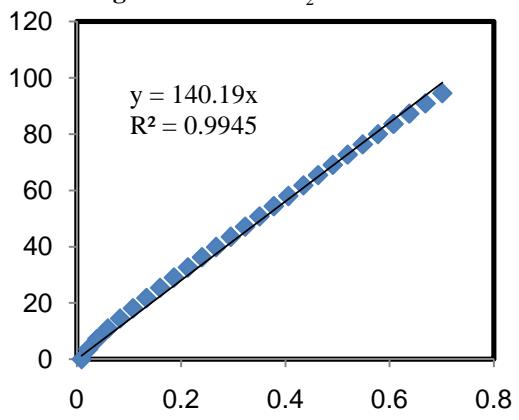
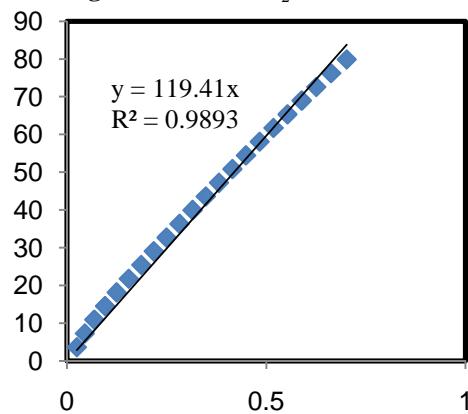


Figura A3.8 25% O_2



Del mismo modo se analizó los datos experimentales de los ensayos de **reducción del pellet**, concretamente para los ensayos realizados a 850°C variando la concentración de H_2 reaccionante. La representación de las curvas $1-(1-XO_2)^{(1/2)}$ frente tiempo para y las rectas de ajuste para hallar tiempo de residencia, τ , se exponen en las figuras de A3.9 a A3.13.

Figura A4.8 2.2% H_2

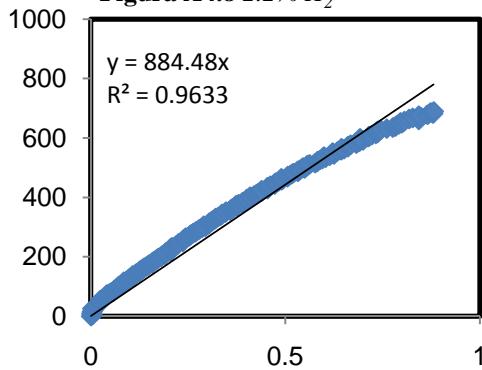


Figura A3.10 5% H_2

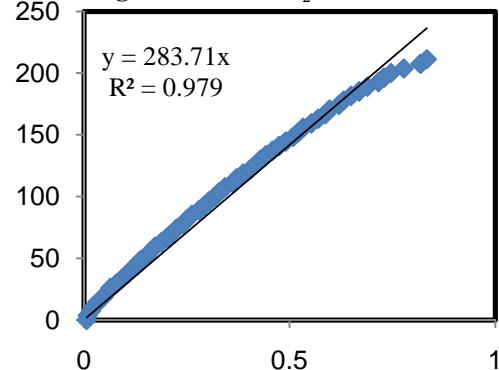


Figura A3.11 10% H_2

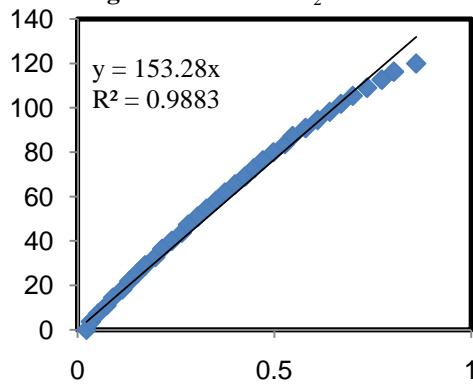


Figura A3.12 15% H_2

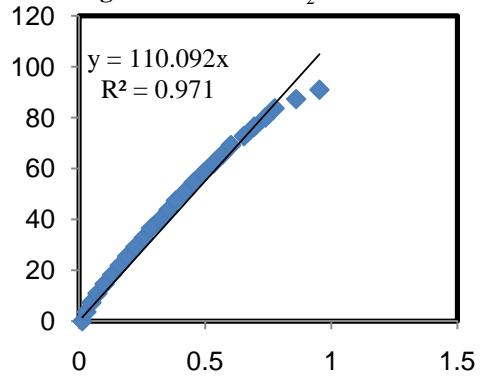
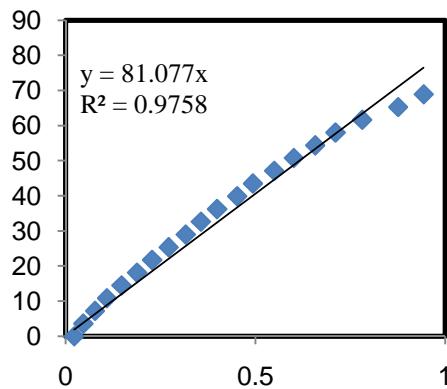


Figura A3.13 20% H_2



A partir de la expresión del tiempo de residencia (τ) que aporta el modelo cinético teórico (Ec. 11, sección 4), se obtiene el valor experimental de la constante cinética para ambas reacciones, cuya representación y análisis ya se incluye en la memoria principal.

A3.1.2 Dependencia de la constante cinética con la temperatura.

Como se ha expresado en la memoria de este trabajo, tras las oxidaciones y reducciones a distinta temperatura se obtuvo la dependencia de la constante de la temperatura a partir de la ecuación de Arhenius. A continuación, se muestran las gráficas usadas en el análisis, tanto de la oxidación como de la reducción, y sus ajustes (Figuras A3.14 y 15).

Figura A3.14 Representación de la ecuación de Arhenius linealizada para la oxidación con 2.3% O_2 a distinta temperatura

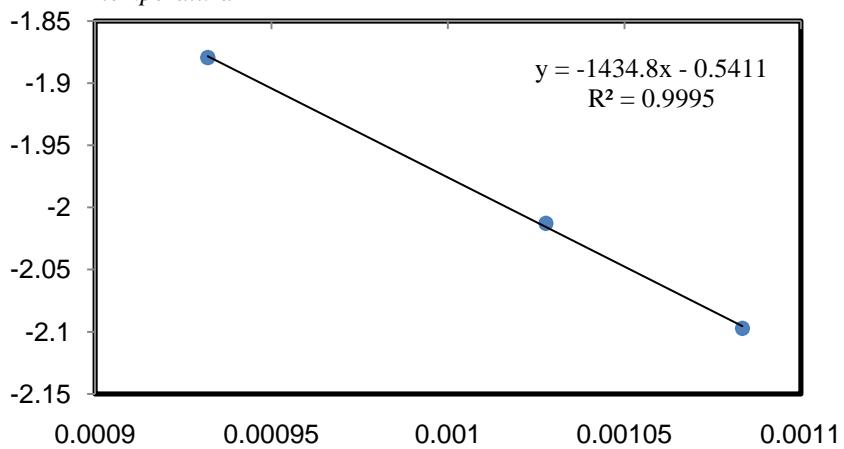
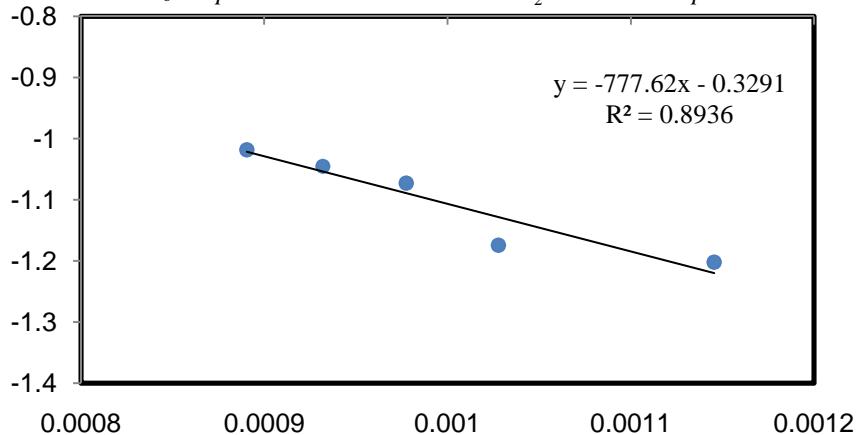


Figura A3.15 Representación de la ecuación de Arhenius linealizada para la reducción con 10% H_2 a distinta temperatura



A3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL SÓLIDO EN POLVO

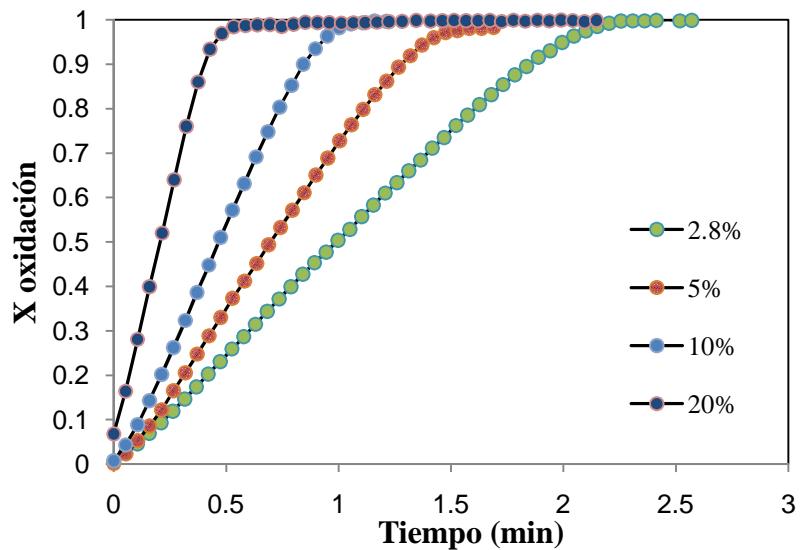
A3.2.1 Polvo de Cu39.5_6_875

Se ha realizado un análisis termogravimétrico a la muestra en polvo del catalizador de Cu empleado experimentalmente a fin de cotejar la influencia de la forma del sólido en la reacción de oxidación. En este caso, se ha ensayado la reacción de oxidación a 800°C variando la concentración de O_2 reactante y adicionalmente, se ha testado la reacción a 700°C con un determinado porcentaje de O_2 para advertir la influencia de la T en la cinética de reacción. La figura A3.16 muestra la tendencia que sigue la conversión del sólido al aumentarse la concentración de O_2 . Lógicamente, al aumentar la cantidad de reactante, la reacción de oxidación es más rápida y, hasta una conversión casi del 90% el transcurso de la reacción sigue una tendencia lineal, lo que hace pensar que, para el sólido en polvo, la reacción de oxidación se ajuste a un modelo sencillo y homogéneo del tipo de la expresión A3.1 y cuya constante aparente de velocidad sea proporcional a la concentración de reactante, en este caso O_2 (A3.2)

$$\frac{dX}{dt} = k_{aparente} \times (1 - X)^n, \text{ con } n=1 \quad (\text{A3.1})$$

$$k = k_{aparente}/C_{O_2} \quad (\text{A3.2})$$

Figura A3.16 Efecto $\%O_2$ en la oxidación a 800°C del sólido en polvo de alto contenido en Cu



Del ajuste lineal de los valores experimentales para cada concentración, se obtiene la ecuación de una recta cuya pendiente es, según lo planteado, la constante aparente de reacción en cada caso. A su vez, al representar esos valores experimentales de constante aparente en función de la concentración, se obtiene una serie de puntos de tendencia lineal (Figura A3.17). En base a la expresión A3.2, la pendiente de la recta que aproxima esos puntos es la constante intrínseca de la reacción de oxidación a 800°C. Al disminuir la temperatura de oxidación a 700°C, el comportamiento resultante es el esperado: para una concentración de O_2 dada, la reacción transcurre de manera más lenta aunque manteniendo esa progresión lineal observada anteriormente (figura A3.18).

Figura A3.17 Representación de la tendencia de las constantes aparentes experimentales en función de la concentración de reactante.

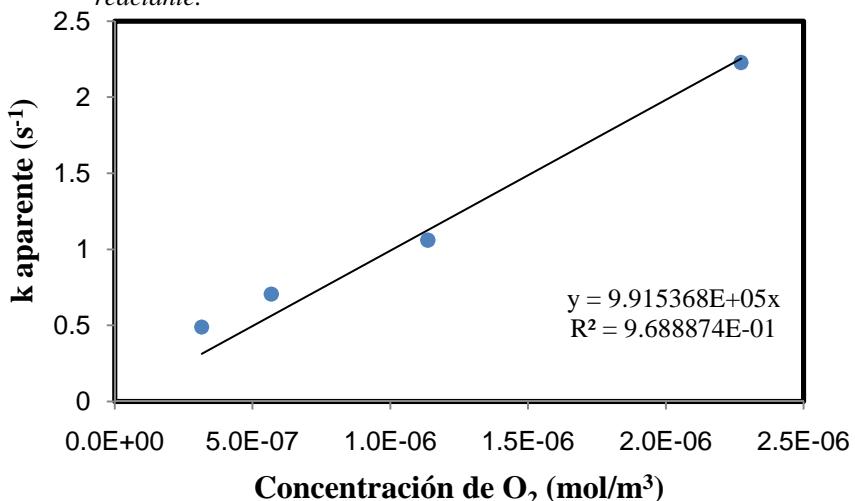
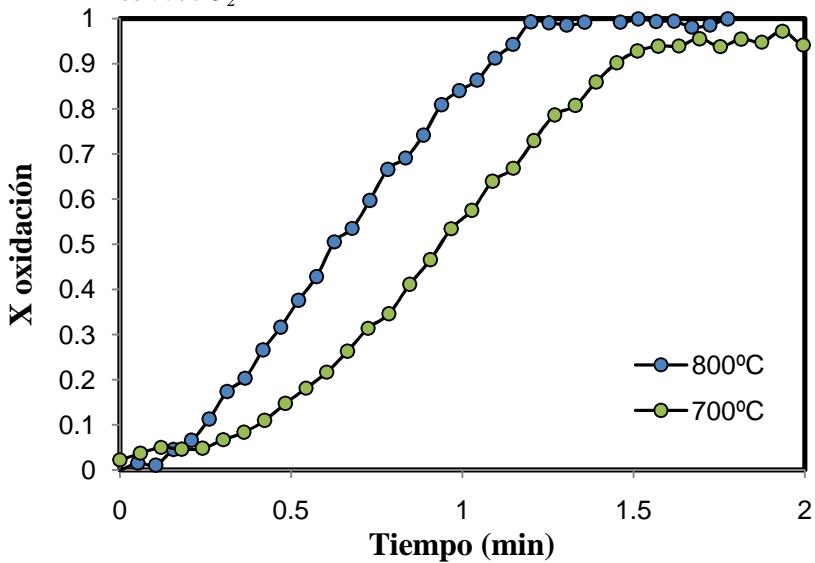
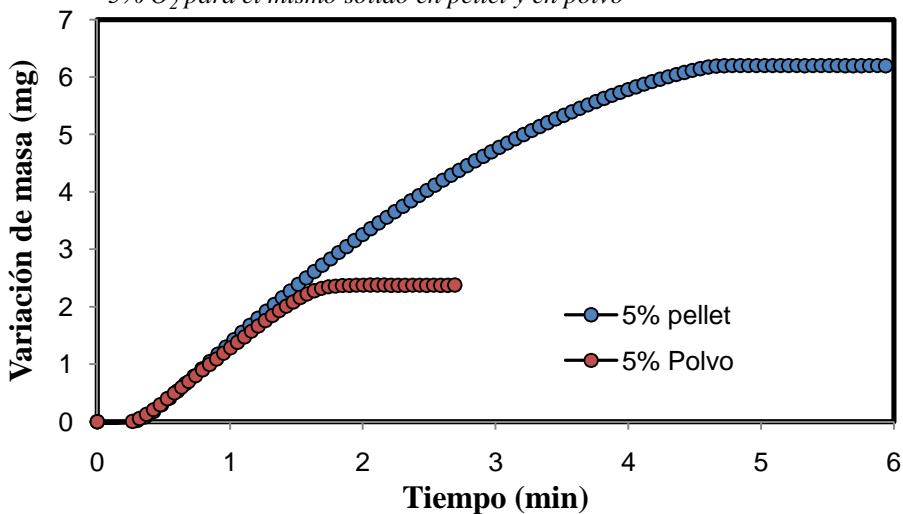


Figura A3.18 Oxidación del sólido en polvo a distinta temperatura, con 5% O_2



Al representar conjuntamente la ganancia de peso durante el proceso de oxidación a 800°C y con 5% O_2 , obtenidas tanto para el pellet como para el sólido, se observa que las pendientes ambas curvas son idénticas (Figura A3.19), lo que indica que la velocidad de reacción en ambos casos es la misma y que, por tanto, la forma del sólido no influye en la cinética del mismo.

Figura A3.19 Ganancia de peso durante la oxidación a 800°C y con 5% O_2 para el mismo sólido en pellet y en polvo



A3.2.2 Polvo de mezcla Cu-Ni (30% Cu y 1% Ni, en peso)

La mezcla de Cu-Ni (1% en peso de Ni), en este caso en polvo, empleada experimentalmente se analizó también mediante Termogravimetría para sus reacciones de oxidación y reducción a base de unas corrientes diluidas de O_2 y de H_2 , respectivamente. En este caso, el análisis fue llevado a cabo por el Servicio de Análisis del Instituto Caboquímica y los resultados se muestran a continuación.

Lo primero a comentar es, como en el resto de los análisis mediante TGA, la reproducibilidad de los ciclos de oxidación y reducción, tanto para el sólido con alto contenido en Cu (en pellet y en polvo) como para esta mezcla de Cu y Ni. Es muy importante que esta propiedad se encuentre en los sólidos puesto que su aptitud como transportadores de oxígeno deriva de este comportamiento. Tras esto, decir que el comportamiento de los sólidos es semejante a lo comentado para el sólido anterior: a mayor temperatura y porcentaje de gas reaccionante, mayores velocidades de reacción (Figura A3.20 a 23). De este ensayo el dato más relevante extraído es la escasa o nula influencia del Ni en la velocidad de reacción. Al solapar las curvas de variación de peso frente al tiempo de una determinada oxidación (misma temperatura y mismo porcentaje de O_2) para el polvo de Cu y la mezcla de Cu y Ni (Figura A3.24), se comprueba que las pendientes de ambas son idénticas. Aunque la presencia de Ni en el sólido añade una nueva especie a oxidar, este porcentaje de metal no modifica la cinética de oxidación del Cu que sigue siendo la reacción controlante.

Figura A3.20 Oxidación de la mezcla Cu-Ni (1% wt. Ni) polvo a 800°C

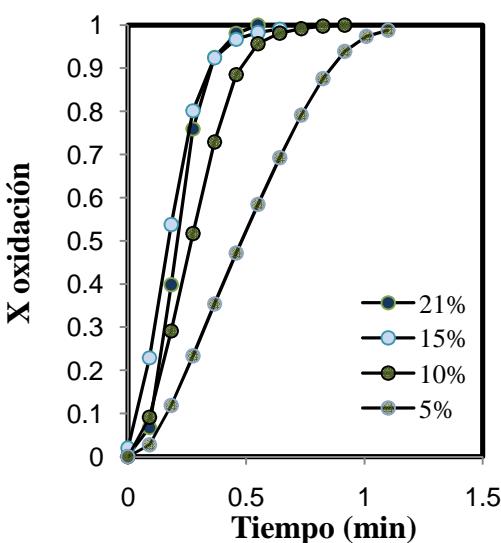


Figura A3.21 Oxidación de la mezcla Cu-Ni (1% wt. Ni) en polvo con 5% O_2

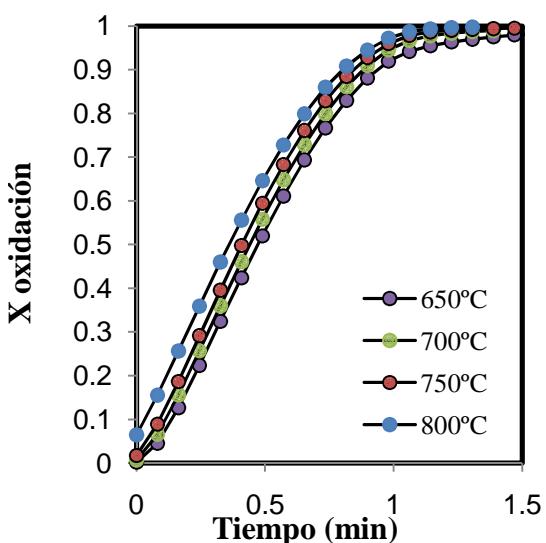


Figura A3.22 Reducciones de la mezcla Cu-Ni (1% wt. Ni) en polvo

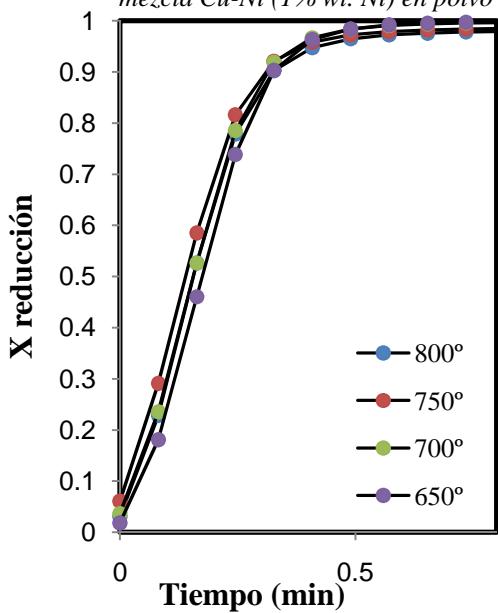


Figura A3.23 Reducciones de la mezcla Cu-Ni (1% wt. Ni) en polvo

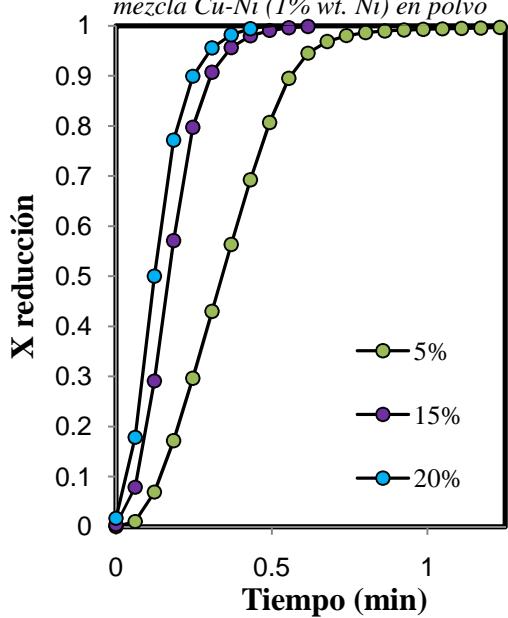
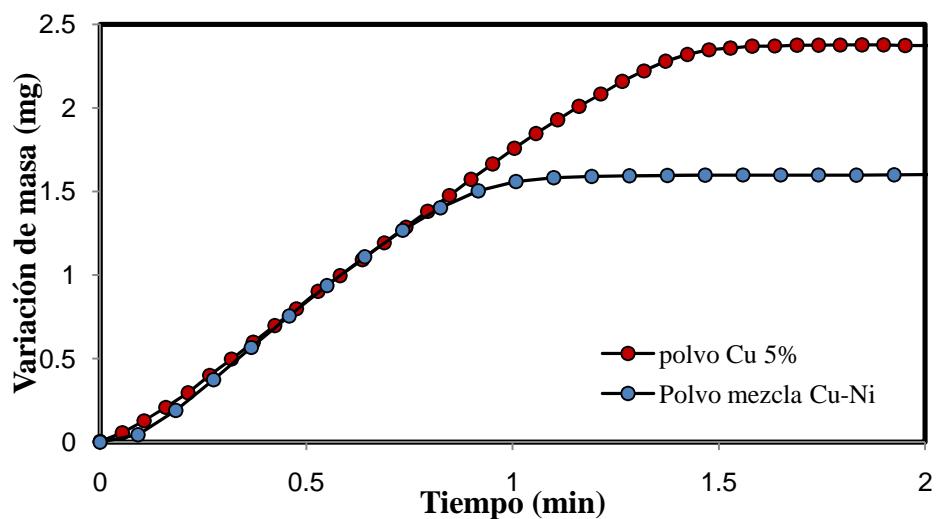


Figura A3.24 ganancia de peso durante la oxidación a 800°C y con 5% O₂ para ambos sólidos en polvo



Anexo 4

Experimentación en planta

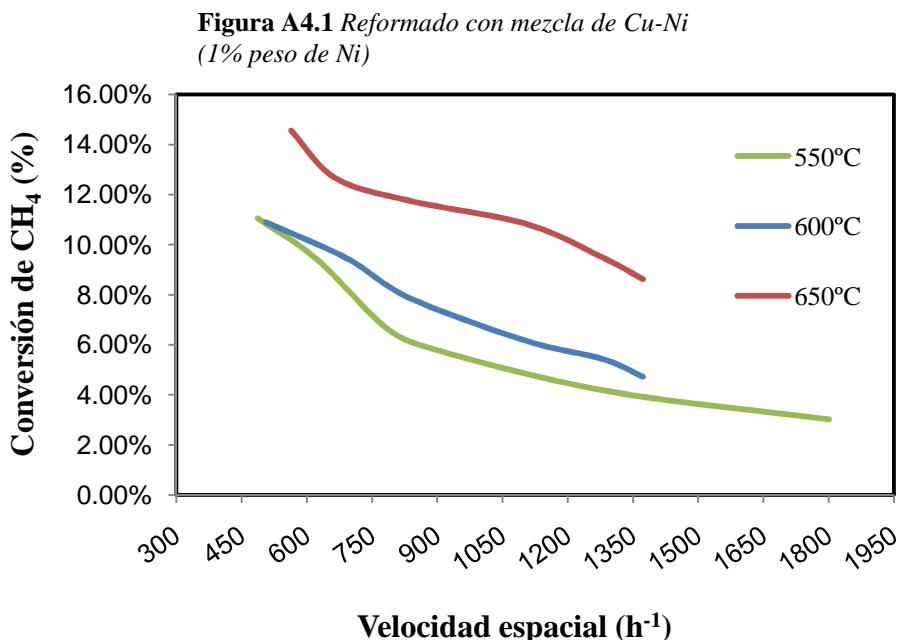
Con este anexo se muestran otros de los ensayos realizados en lecho fijo que no han podido formar parte de la memoria principal pero que por su relevancia debían aparecer en este Proyecto Fin de Carrera

A4.1 JUSTIFICACIÓN BAJA VELOCIDAD ESPACIAL EN EL REFORMADO

Las condiciones de operación elegidas para los ensayos de reformado de CH₄ están supeditadas a la baja acción catalítica de los sólidos sintetizados. Al analizar la influencia de la velocidad espacial en la conversión de CH₄, se evidenció la caída brusca de actividad conforme aumentaba dicha velocidad espacial y disminuía la temperatura de la reacción. Con el fin de determinar el alcance de la actividad catalítica de los sólidos sintetizados y, pese a que en procesos de referencia como SMR se trabaje con velocidades espaciales en torno a 1500 h⁻¹ [4], se optó por fijar la velocidad espacial de operación en 650 h⁻¹. Como se muestra en la figura A4.1, para ese valor de velocidad espacial la conversión de CH₄ alcanzada, en la proximidad de las condiciones de diseño, es de las mayores observadas.

No obstante, pese a elegir las mejores condiciones de operación para los catalizadores, su actividad es mucho menor de la documentada para catalizadores basados en Ni, en parte debido al bajo porcentaje de metal en el sólido. Al aumentar la presencia de Ni, se lograrían mayores conversiones de CH₄ durante el reformado, pero como ya se ha comentado, supondría una disminución importante en la eficiencia

térmica del proceso puesto que la regeneración del catalizador (reducción del NiO) es una reacción endotérmica. Por tanto, para futuras síntesis de catalizadores es necesario llegar a un compromiso entre la actividad de catalizador (aumento del % de Ni) y consumo energético (bajo porcentaje del metal).



A4.2 ENSAYO REFORMADO + CARBONATACIÓN (SER)

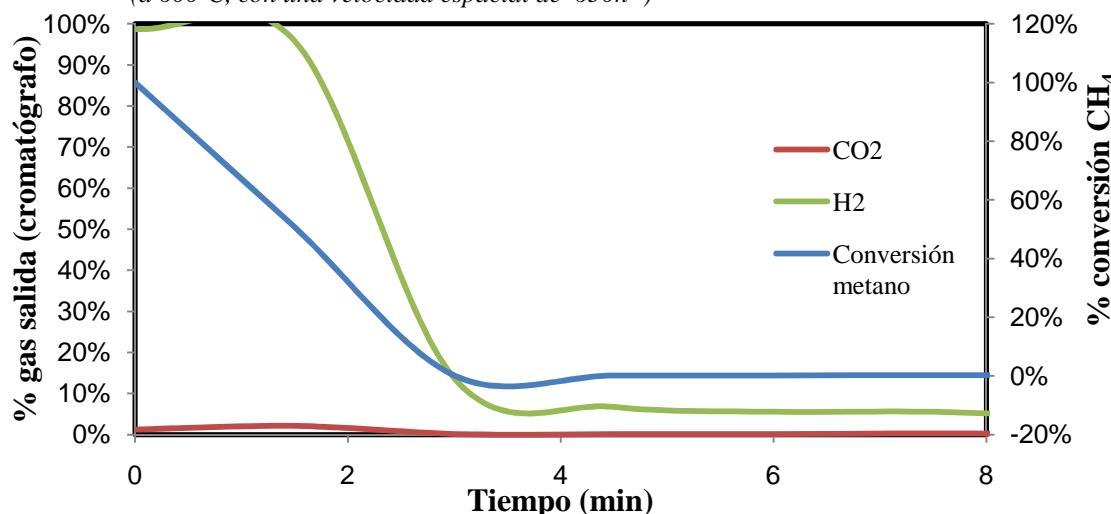
A4.2.1 Pellets de Cu + CaO

En el proceso global, la reacción de reformado transcurre simultáneamente a la reacción de carbonatación de la caliza (sorbente de CO_2) y, gracias a ella el equilibrio del reformado se desplaza hacia la formación de productos, aumentándose la conversión del CH_4 a H_2 . Tras descubrir la baja actividad catalítica de los sólidos de Cu sintetizados en la reacción de reformado, quiso comprobarse si ésta aumentaba cuando transcurría la reacción de carbonatación de CaO simultáneamente. Para ello, se introdujo al reactor una mezcla de pellet Cu y caliza (esta última, de 0.6-0.4mm) en cantidades coherentes con lo explicado en el *Anexo 1*. Tras una etapa previa de calcinación del sorbente, se realizó el ensayo de reformado de CH_4 con vapor a 650°C y en las mismas condiciones de operación de otras pruebas similares. La figura A4.2 es la representación del resultado de dicho ensayo y con ella, se vuelve a reflejar la baja actividad catalítica del

Cu obtenida en anteriores experimentos. Incluso en estas condiciones más favorables (gracias a la captura del CO₂ por parte del sorbente), la conversión de equilibrio que se alcanza es insignificante; inicialmente transcurre la reacción con altos porcentajes de conversión pero a medida que avanza el tiempo, ésta disminuye hasta hacerse casi nula.

Es necesario resaltar que se trata de la primera prueba experimental hecha a esta etapa del proceso con sólidos propios. Con estos resultados solo se evidencia la baja funcionalidad de los catalizadores sintetizados sin valorar la viabilidad de la etapa en cuestión, puesto que el proceso SER ha sido validado experimentalmente como puede observarse de la bibliografía [5].

Figura A4.2 Transcurso de la reacción de reformado en presencia de CaO (SER) (a 600°C, con una velocidad espacial de 650h⁻¹)



A4.2.2 Mezcla de pellets Cu y Ni (1% en peso de Ni) + Sorbente Sintético

Al igual que en el ensayo anterior, quiso simularse en lecho fijo la etapa de producción de H₂ del proceso global a presión atmosférica, empleando en este caso la mezcla de sólidos que había mostrado mayor actividad catalítica para el reformado (mezcla de Cu y Ni al 1% en peso de Ni) y el sorbente sintético preparado. Puesto que el tamaño de las partículas de sorbente era considerablemente grande y la pelletización del mismo era inviable debido a la demora temporal que supone compactar el sólido necesario, estos sólidos se probaron en dos reactores distintos: uno para lecho en polvo y otro para pellets (usado para el resto de la experimentación). En el primero de los casos, desde un primer momento la pérdida de carga obtenida hizo imposible la puesta

en marcha del experimento. En el segundo de los casos, también se observó perdida de carga pero pudo controlarse en los inicios de la reacción pero no lo suficiente como para obtener un resultado claro del ensayo.

Anexo 5

Modelo del reactor de oxidación y reducción

En base a las ecuaciones planteadas en la memoria principal para el reactor experimental, se desarrolló un programa para resolver numéricamente dicho modelo de reactor para la etapa de oxidación y la de reducción codificado en lenguaje Visual Basic. En este caso, se muestra el código fuente casi íntegro del programa de oxidación. Puesto que para la reducción solamente cambian unos parámetros del código fuente desarrollado para la oxidación, tras éste se muestra la parte del código para la reducción que varía.

A5.1 CÓDIGO FUENTE PARA LA OXIDACIÓN

```
'Lectura del fichero de configuración
    Dim nombrear As String
    Dim dt As String, NRNR As String, itmaxitmax As String,
    pasopaso As String, nsimponsimp As String
    Dim dt As Double
    Dim NR As Long, itmax As Long, paso As Long, nsimp As Long
    'dt: incremento de tiempo, s
    'NR: número de secciones en las que se divide el reactor
    'itmax: número máximo de iteraciones a realizar
    nombrear = My.Application.Info.DirectoryPath & "\conf.cfg"
    FileOpen(1, nombrear, OpenMode.Input, OpenAccess.Default,
    OpenShare.Shared)

    Input(1, dt)
    Input(1, NRNR)
    Input(1, itmaxitmax)
    Input(1, pasopaso)
    Input(1, nsimponsimp)
    FileClose(1)
    dt = Val(dt)
    NR = Val(NRNR)
    itmax = Val(itmaxitmax)
```

```

paso = Val(pasopaso)
nsimp = Val(nsimpnsimp)
'Datos de configuración leídos y listos

'Definición de variables del programa principal
'Variables leídas del fichero de datos
'Variables de operación y características del reactor
Dim lrlr As String, drdr As String, epsleepsle As String,
TosTos As String, TogTog As String, QQ As String, PoPo As String
'Variables de propiedades del sólido
Dim rosros As String, epsoepso As String, dpdp As String,
esfesf As String
Dim xCuxCu As String, xCuOxCuO As String, xCaCO3xCaCO3 As
String, xCaOxCaO As String, xAl2O3xA12O3 As String
Dim asollasoll As String, bsollbsoll As String, csollcsoll As
String, dsolldsoll As String, esollesoll As String
Dim asol2asol2 As String, bsol2bsol2 As String, csol2csol2 As
String, dsol2dsol2 As String, esol2esol2 As String
Dim asol3asol3 As String, bsol3bsol3 As String, csol3csol3 As
String, dsol3dsol3 As String, esol3esol3 As String
Dim asol4asol4 As String, bsol4bsol4 As String, csol4csol4 As
String, dsol4dsol4 As String, esol4esol4 As String
Dim asol5asol5 As String, bsol5bsol5 As String, csol5csol5 As
String, dsol5dsol5 As String, esol5esol5 As String
'Variables de propiedades del gas
Dim XoO2XoO2 As String, XoN2XoN2 As String, XoCO2XoCO2 As
String, XoCOXoCO As String, XoCH4XoCH4 As String
Dim XoH2XoH2 As Double, XoH2OXoH2O As String
Dim aglag1 As String, bg1bg1 As String, cg1cg1 As String,
dg1dg1 As String, eg1eg1 As String
Dim ag2ag2 As String, bg2bg2 As String, cg2cg2 As String,
dg2dg2 As String, eg2eg2 As String
Dim ag3ag3 As String, bg3bg3 As String, cg3cg3 As String,
dg3dg3 As String, eg3eg3 As String
Dim ag4ag4 As String, bg4bg4 As String, cg4cg4 As String,
dg4dg4 As String, eg4eg4 As String
Dim ag5ag5 As String, bg5bg5 As String, cg5cg5 As String,
dg5dg5 As String, eg5eg5 As String
Dim ag6ag6 As String, bg6bg6 As String, cg6cg6 As String,
dg6dg6 As String, eg6eg6 As String
Dim ag7ag7 As String, bg7bg7 As String, cg7cg7 As String,
dg7dg7 As String, eg7eg7 As String
Dim Avg1Avg1 As String, Bvg1Bvg1 As String, Cvg1Cvg1 As
String, Avg2Avg2 As String, Bvg2Bvg2 As String, Cvg2Cvg2 As String
Dim Avg3Avg3 As String, Bvg3Bvg3 As String, Cvg3Cvg3 As
String, Avg4Avg4 As String, Bvg4Bvg4 As String, Cvg4Cvg4 As String
Dim Avg5Avg5 As String, Bvg5Bvg5 As String, Cvg5Cvg5 As
String, Avg6Avg6 As String, Bvg6Bvg6 As String, Cvg6Cvg6 As String
Dim Avg7Avg7 As String, Bvg7Bvg7 As String, Cvg7Cvg7 As String
Dim Akg1Akg1 As String, Bkg1Bkg1 As String, Ckg1Ckg1 As
String, Akg2Akg2 As String, Bkg2Bkg2 As String, Ckg2Ckg2 As String
Dim Akg3Akg3 As String, Bkg3Bkg3 As String, Ckg3Ckg3 As
String, Akg4Akg4 As String, Bkg4Bkg4 As String, Ckg4Ckg4 As String
Dim Akg5Akg5 As String, Bkg5Bkg5 As String, Ckg5Ckg5 As
String, Akg6Akg6 As String, Bkg6Bkg6 As String, Ckg6Ckg6 As String
Dim Akg7Akg7 As String, Bkg7Bkg7 As String, Ckg7Ckg7 As String
'Variables de las reacciones químicas
Dim koko As String, EaEa As String, ordenorden As String,
entent As String

```

```

        Dim kocalkocal As String, EacalEacal As String,
ordencalordencal As String, entcalental As String, KE1KE1 As String,
KE2KE2 As String
        'Variables numéricas de operación y características del
reactor
        Dim lr As Double, dr As Double, epsle As Double, Tos As
Double, Tog As Double, Q As Double, Po As Double
        'Variables numéricas de propiedades del sólido
        Dim ros As Double, epso As Double, dp As Double, esf As Double
        Dim xCu As Double, xCuO As Double, xCaCO3 As Double, xCaO As
Double, xAl2O3 As Double
        Dim asol1 As Double, bsol1 As Double, csol1 As Double, dsol1
As Double, esol1 As Double
        Dim asol2 As Double, bsol2 As Double, csol2 As Double, dsol2
As Double, esol2 As Double
        Dim asol3 As Double, bsol3 As Double, csol3 As Double, dsol3
As Double, esol3 As Double
        Dim asol4 As Double, bsol4 As Double, csol4 As Double, dsol4
As Double, esol4 As Double
        Dim asol5 As Double, bsol5 As Double, csol5 As Double, dsol5
As Double, esol5 As Double
        'Variables numéricas de propiedades del gas
        Dim XoO2 As Double, XoN2 As Double, XoCO2 As Double, XoCO As
Double, XoCH4 As Double, XoH2 As Double, XoH2O As Double
        Dim ag1 As Double, bg1 As Double, cg1 As Double, dg1 As
Double, eg1 As Double
        Dim ag2 As Double, bg2 As Double, cg2 As Double, dg2 As
Double, eg2 As Double
        Dim ag3 As Double, bg3 As Double, cg3 As Double, dg3 As
Double, eg3 As Double
        Dim ag4 As Double, bg4 As Double, cg4 As Double, dg4 As
Double, eg4 As Double
        Dim ag5 As Double, bg5 As Double, cg5 As Double, dg5 As
Double, eg5 As Double
        Dim ag6 As Double, bg6 As Double, cg6 As Double, dg6 As
Double, eg6 As Double
        Dim ag7 As Double, bg7 As Double, cg7 As Double, dg7 As
Double, eg7 As Double
        Dim Avg1 As Double, Bvg1 As Double, Cvg1 As Double, Avg2 As
Double, Bvg2 As Double, Cvg2 As Double
        Dim Avg3 As Double, Bvg3 As Double, Cvg3 As Double, Avg4 As
Double, Bvg4 As Double, Cvg4 As Double
        Dim Avg5 As Double, Bvg5 As Double, Cvg5 As Double, Avg6 As
Double, Bvg6 As Double, Cvg6 As Double
        Dim Avg7 As Double, Bvg7 As Double, Cvg7 As Double
        Dim Akg1 As Double, Bkg1 As Double, Ckg1 As Double, Akg2 As
Double, Bkg2 As Double, Ckg2 As Double
        Dim Akg3 As Double, Bkg3 As Double, Ckg3 As Double, Akg4 As
Double, Bkg4 As Double, Ckg4 As Double
        Dim Akg5 As Double, Bkg5 As Double, Ckg5 As Double, Akg6 As
Double, Bkg6 As Double, Ckg6 As Double
        Dim Akg7 As Double, Bkg7 As Double, Ckg7 As Double
        'Variables numéricas de las reacciones químicas
        Dim koox As Double, Eaox As Double, ordenox As Double, kocal
As Double, Eacal As Double, ordencal As Double
        Dim KE1 As Double, KE2 As Double, entox As Double, entcal As
Double
        'lr: longitud del reactor, m
        'dr: diámetro del reactor, m
        'epsle: porosidad del lecho
        'Tos: temperatura inicial del lecho, °C o K

```

```

'Tog: temperatura de entrada del gas, °C o K
'Q: caudal del gas de entrada, Nm3/h
'Po: presión del gas a la entrada, bar
'ros: densidad del sólido, kg/m3
'epso: porosidad del sólido
'dp: diámetro de partícula, m
'esf: esfericidad
'xCu: porcentaje en peso de Cu en el sólido reaccionante
'xCu: porcentaje en peso de CuO en el sólido reaccionante
'xCaCO3: porcentaje en peso de CaCO3 en el sólido reaccionante
'kox: factor pre-exponencial reacción de oxidación, s-1
'Eaox: energía de activación reacción de oxidación, J/mol
'ordenox: orden de reacción reacción de oxidación
'entox: entalpía de oxidación, kJ/mol
'kocal: factor pre-exponencial reacción de calcinación, s-1
'Eacal: energía de activación reacción de calcinación, J/mol
'ordencal: orden de reacción reacción de calcinación
'KE1: constante equilibrio CO2, Pa
'KE2: constante equilibrio CO2
'entcal: entalpía de calcinación, kJ/mol

'otras variables
Dim densO2 As Double, densN2 As Double, densCO2 As Double,
densCO As Double, densCH4 As Double, densH2 As Double, densH2O As
Double
    Dim mO2 As Double, mN2 As Double, mCO2 As Double, mCO As
Double, mCH4 As Double, mH2 As Double, mH2O As Double, mgtot As Double
    Dim rosap As Double, Vlecho As Double, mlecho As Double, msec
As Double, Ts(10, 10) As Double, Tg(10, 10) As Double
    Dim CpO2 As Double, CpN2 As Double, CpCO2 As Double, CpCO As
Double, CpCH4 As Double, CpH2 As Double, CpH2O As Double
    Dim Cpg As Double, CpAl2O3 As Double, CpCu As Double, CpCuO As
Double, CpCaO As Double, CpCaCO3 As Double, Cps As Double
    Dim viscO2 As Double, viscN2 As Double, viscCO2 As Double,
viscCO As Double, viscCH4 As Double, viscH2 As Double, viscH2O As
Double, viscrg As Double
    Dim kgasO2 As Double, kgasN2 As Double, kgasCO2 As Double,
kgasCO As Double, kgasCH4 As Double, kgasH2 As Double, kgash2O As
Double, kgasg As Double
    Dim Tant As Double, Tsant As Double, Tmed As Double, u(10, 10)
As Double, uant As Double, Pant As Double, kox As Double
    Dim dz As Double, nO2(10, 10) As Double, nN2 As Double,
nCO2(10, 10) As Double, nCO(10, 10) As Double, nCH4(10, 10) As Double,
nH2(10, 10) As Double
    Dim nH2O(10, 10) As Double, ngtot(10, 10) As Double, densmed
As Double, P(10, 10) As Double, h As Double, C_O2(10, 10) As Double,
C_CO2(10, 10) As Double
    Dim molCusec(10, 10) As Double, convCusec(10, 10) As Double,
tau As Double, rprb As Double, X(10, 10) As Double, NBo As Double
    'densO2: densidad del O2 en CN, kg/m3
    'densN2: densidad del N2 en CN, kg/m3
    'densCO2: densidad del CO2 en CN, kg/m3
    'densCO: densidad del CO en CN, kg/m3
    'densCH4: densidad del CH4 en CN, kg/m3
    'densH2: densidad del H2 en CN, kg/m3
    'densH2O: densidad del H2O en CN, kg/m3
    'mO2: caudal másico de O2, kg/s
    'mN2: caudal másico de N2 kg/s
    'mCO2: caudal másico de CO2, kg/s
    'mCO: caudal másico de CO, kg/s
    'mCH4: caudal másico de CH4, kg/s

```

'mH2: caudal másico de H₂, kg/s
 'mH2O: caudal másico de H₂O, kg/s
 'mgtot: caudal másico total, kg/s
 'rosap: densidad aparente del lecho, kg/m³
 'Vlecho: volumen del lecho, m³
 'mlecho: masa de lecho, kg
 'msec: masa de una sección de lecho, kg
 'Ts(,): temperatura del sólido en cualquier tiempo
 y posición, K
 'Tg(,): temperatura del gas en cualquier tiempo y posición, K
 'CpO2: Cp del O₂, kJ/(kg*K)
 'CpN2: Cp del N₂, kJ/(kg*K)
 'CpCO2: Cp del CO₂, kJ/(kg*K)
 'CpCO: Cp del CO, kJ/(kg*K)
 'CpCH4: Cp del CH₄, kJ/(kg*K)
 'CpH2: Cp del H₂, kJ/(kg*K)
 'CpH2O: Cp del H₂O, kJ/(kg*K)
 'Cpg: Cp de la mezcla de gases, kJ/(kg*K)
 'CpAl203: Cp del Al₂O₃, kJ/(kg*K)
 'CpCu: Cp del Cu, kJ/(kg*K)
 'CpCuO: Cp del CuO, kJ/(kg*K)
 'CpCaO: Cp del CaO, kJ/(kg*K)
 'CpCaCO3: Cp del CaCO₃, kJ/(kg*K)
 'Cps: Cp del sólido, kJ/(kg*K)
 'viscO2: viscosidad del O₂, Pa*s
 'viscN2: viscosidad del N₂, Pa*s
 'viscCO2: viscosidad del CO₂, Pa*s
 'viscCO: viscosidad del CO, Pa*s
 'viscCH4: viscosidad del CH₄, Pa*s
 'viscH2: viscosidad del H₂, Pa*s
 'viscH2O: viscosidad del H₂O, Pa*s
 'viscg: viscosidad del gas, Pa*s
 'kgasO2: conductividad térmica del O₂, W/m/K
 'kgasN2: conductividad térmica del N₂, W/m/K
 'kgasCO2: conductividad térmica del CO₂, W/m/K
 'kgasCO: conductividad térmica del CO, W/m/K
 'kgasCH4: conductividad térmica del CH₄, W/m/K
 'kgasH2: conductividad térmica del H₂, W/m/K
 'kgasH2O: conductividad térmica del H₂O, W/m/K
 'kgasg: conductividad térmica del gas, W/m/K
 'Tant: temperatura en la iteración anterior, K
 'Tsant: temperatura del sólido en la iteración anterior, K
 'Tant: temperatura media sólido-gas, K
 'u(): velocidad lineal del gas en cada sección y para cada
 tiempo, m/s
 'uant: velocidad lineal del gas en la iteración anterior, m/s
 'Pant: presión del gas en la iteración anterior, Pa
 'kox: constante cinética de oxidación del Cu, s-1
 'dz: incremento de z, m
 'nO2(): caudal molar de O₂, mol/s
 'nN2: caudal molar de N₂, mol/s
 'nCO2(): caudal molar de CO₂, mol/s
 'nCO(): caudal molar de CO, mol/s
 'nCH4(): caudal molar de CH₄, mol/s
 'nH2(): caudal molar de H₂, mol/s
 'nH2O(): caudal molar de H₂O, mol/s
 'ngtot(): caudal molar de gas total, mol/s
 'densmed: densidad media del gas en condiciones de reacción,
 kg/m³
 'P(): presión a lo largo del reactor, Pa
 'h: coeficiente de transferencia de calor, W/m²/K

```

'C(): matriz de concentraciones a lo largo del reactor, mol/m3
'molCusec(): moles de Cu en una sección en función del espacio
y del tiempo, mol
'convCusec(): conversión de Cu a CuO en cada sección
'tau: parámetro del MND, s
'rprb: velocidad de reacción para el valance de materia en el
reactor
'X(): conversión de Cu en cada rodaja y tiempo
'NBo: moles de Cu en una partícula

'Contadores
Dim i As Long, j As Long, contador As Integer, jj As Long

'Declaración de variables lógicas
Dim salida As Boolean

'Lectura de propiedades físicas de sólidos
'Al2O3=sólido 1
'Cu=sólido 2
'CuO=sólido 3
'CaO=sólido 4
'CaCO3=sólido 5
'Al2O3
'Los parámetros de operación experimentales se registran en un
'fichero que es llamado y asociado desde el programa

'Redimensionamiento de arrays
    ReDim Ts(0 To NR, 0 To itmax), Tg(0 To NR, 0 To itmax),
u(0 To NR, 0 To itmax)
    ReDim P(0 To NR, 0 To itmax), C_O2(0 To NR, 0 To itmax),
C_CO2(0 To NR, 0 To itmax)
    ReDim nO2(0 To NR, 0 To itmax), nCO2(0 To NR, 0 To itmax),
nCO(0 To NR, 0 To itmax), nCH4(0 To NR, 0 To itmax), nH2(0 To NR, 0 To
itmax)
    ReDim nH2O(0 To NR, 0 To itmax), ngtot(0 To NR, 0 To
itmax), molCusec(0 To NR, 0 To itmax), convCusec(0 To NR, 0 To itmax)
    ReDim X(0 To NR, 0 To itmax)

'Conversión de temperaturas de °C a K
Tos = Tos + 273.15 'K
Tog = Tog + 273.15 'K

'Conversión de las entalpias de reacción de kJ/mol a J/mol
entox = entox * 1000 'para la oxidación del Cu
entcal = entcal * 1000 'para la calcinación del CaCO3

'Conversión de la presión a Pa
Po = Po * 100000 'Pa

'Cálculo de las densidades de O2 y N2 en condiciones
normales
densO2 = 101325 * 0.032 / (8.314 * 273) 'kg/m3
densN2 = 101325 * 0.028 / (8.314 * 273) 'kg/m3
densCO2 = 101325 * 0.044 / (8.314 * 273) 'kg/m3
densCO = 101325 * 0.028 / (8.314 * 273) 'kg/m3
densCH4 = 101325 * 0.016 / (8.314 * 273) 'kg/m3
densH2 = 101325 * 0.002 / (8.314 * 273) 'kg/m3
densH2O = 101325 * 0.018 / (8.314 * 273) 'kg/m3

'Cálculo de los caudales másicos de gas en kg/s a la
entrada del reactor

```

```

mO2 = Q * XoO2 / 100 * densO2 / 3600 'kg/s
mN2 = Q * XoN2 / 100 * densN2 / 3600 'kg/s
mCO2 = Q * XoCO2 / 100 * densCO2 / 3600 'kg/s
mCO = Q * XoCO / 100 * densCO / 3600 'kg/s
mCH4 = Q * XoCH4 / 100 * densCH4 / 3600 'kg/s
mH2 = Q * XoH2 / 100 * densH2 / 3600 'kg/s
mH2O = Q * XoH2O / 100 * densH2O / 3600 'kg/s
mgtot = mO2 + mN2 + mCO2 + mCO + mCH4 + mH2 + mH2O 'caudal
másico total en kg/s

'Cálculo e inicialización del caudal molar a la entrada
del reactor
nN2 = mN2 / 0.028 'en mol/s
For j = 0 To itmax
    nO2(0, j) = mO2 / 0.032 'en mol/s
    nCO2(0, j) = mCO2 / 0.044 'en mol/s
    nCO(0, j) = mCO / 0.028 'en mol/s
    nCH4(0, j) = mCH4 / 0.016 'en mol/s
    nH2(0, j) = mH2 / 0.002 'en mol/s
    nH2O(0, j) = mH2O / 0.018 'en mol/s
Next j
ngtot(0, 0) = nO2(0, 0) + nN2 + nCO2(0, 0) + nCO(0, 0) +
nCH4(0, 0) + nH2(0, 0) + nH2O(0, 0) 'en mol/s

'I inicialización de la concentración de O2 y
CO2 en el lecho
For i = 1 To NR
    nO2(i, 0) = 0 'en mol/s
    nCO2(i, 0) = 0 'en mol/s
    nCO(i, 0) = 0 'en mol/s
    nCH4(i, 0) = 0 'en mol/s
    nH2(i, 0) = 0 'en mol/s
    nH2O(i, 0) = 0 'en mol/s
    'Hemos considerado como caudales molares a tiempo 0 en
    el interior del lecho como 0
    'ya que el gas todavía no ha entrado en el reactor
Next i

'Cálculo de parámetros del reactor
rosap = ros * (1 - epsle) 'densidad aparente del lecho
Vlecho = 3.141592654 * 0.25 * dr ^ 2 * lr
'Volumen de lecho
mlecho = rosap * Vlecho 'masa de lecho
msec = mlecho / NR 'masa de una sección de lecho

'Cálculo del caudal en las condiciones de entrada al lecho
Q = ngtot(0, 0) * 8.314 * Tog / Po 'm3/s

'I inicialización de la concentración de O2 y de CO2 a la
entrada del lecho
For j = 0 To itmax
    C_O2(0, j) = nO2(0, j) / Q
    'concentración inicial de O2 en CR
    C_CO2(0, j) = nCO2(0, j) / Q
    'concentración inicial de CO2 en CR
Next j

'I inicialización de la concentración de O2 y CO2 en el
lecho
For i = 1 To NR

```

```

C_O2(i, 0) = nO2(0, 0) / Q
C_O2(i, 0) = 0
C_CO2(i, 0) = 0
'Hemos considerado como concentración de O2 y CO2 a
tiempo 0 en el interior del lecho como 0
ya que el gas todavía no ha entrado en el reactor
Next i

'Inicialización de la temperatura y velocidad lineal del
gas
For j = 0 To itmax
    Tg(0, j) = Tog 'K
    P(0, j) = Po 'Pa
    u(0, j) = Q / (0.25 * 3.1416 * dr ^ 2) 'm/s
Next j

For i = 1 To NR
    For j = 1 To itmax
        Tg(i, j) = Tog
    Next
Next

'Inicialización de la temperatura del lecho
For i = 1 To NR
    Ts(i, 0) = Tos
    'Hemos considerado como temperatura del gas a la
    salida de la primera rodaja
    'la temperatura inicial del gas porque nos pareció
    'razonable y porque ese
    'término no tiene mucho peso
    Tg(i, 0) = Tog
    u(i, 0) = 0
Next i

'Cálculo de los moles de Cu iniciales en cada sección
For i = 1 To NR
    molCusec(i, 0) = msec * (xCu / 100) / 0.0635 'moles de
    Cu iniciales en cada sección de reactor
Next i

'cálculo del dz
dz = lr / NR

'Cálculo de la constante cinética a Tog
kox = koox * Math.Exp(-Eaox / (8.314 * Tog))

seccion.Text = ""
pasos.Text = ""

barra.Show()
estado.Text = "Realizando cálculos"
estado.Show()
estado.Refresh()
barra.Maximum = NR

For i = 1 To NR
    X(i, 0) = 0
Next
NBo = ros * (4 / 3) * 3.1416 * (dp / 2) ^ 2
    * (xCu / 100) / 0.0635

```

```

Dim aaa As Double
For i = 1 To NR
    seccion.Text = " "
    seccion.Text = i
    seccion.Refresh()
    barra.Value = i
    For j = 1 To itmax
        pasos.Text = " "
        pasos.Text = j
        pasos.Refresh()
        'Cálculo de tau
        'se considera un coeficiente estequiométrico de 2
        'para la oxidación
        tau = ros * (xCu / 100) * (dp / 2) /
            (2 * kox * C_O2(i - 1, j) * 0.0635)
        X(i, j) = X(i, j - 1) + (1 - (1 - dt / tau) ^ 2)
        aaa = (msec / (2 * 0.0635 * Q) * (xCu / 100) * (1
            - X(i, j - 1)) * (2 / tau) *
            (1 - dt / tau))
        C_O2(i, j) = C_O2(i - 1, j) - aaa

        If X(i, j) > 1 Then
            X(i, j) = 1
            aaa = (msec / (2 * 0.0635 * Q) * (xCu / 100)
                * (1 - X(i, j - 1)) * (2 / tau) *
                (1 - dt / tau))
            C_O2(i, j) = C_O2(i - 1, j) - aaa
            For jj = j + 1 To itmax
                X(i, jj) = 1
                C_O2(i, jj) = C_O2(i - 1, jj)
            Next
            j = itmax
        End If
    Next
    Next

    barra.Hide()
    estado.Hide()

    Beep()
    Beep()

    guardar.FileName = " "
    guardar.ShowDialog()
    barra.Refresh()
    If guardar.FileName <> " " Then
        barra.Show()
        estado.Text = "Guardando fichero"
        estado.Show()
        estado.Refresh()
        barra.Maximum = itmax
        FileOpen(1, guardar.FileName, OpenMode.Output,
        OpenAccess.Default, OpenShare.Shared)

        For j = 0 To itmax
            WriteLine(1, dt * j, (C_O2(NR, j) * Q /
                (C_O2(NR, j) * Q + nN2) * 100))
        Next
        barra.Hide()
        estado.Hide()
    End If
End Sub

```

```

        FileClose(1)

        Else
            MsgBox( "hay que seleccionar un fichero de resultados" )
        End If

        FileOpen(1, "rodaja.txt", OpenMode.Output,
OpenAccess.Default, OpenShare.Shared)
        WriteLine(1, "paso", "nO2")
        For j = 0 To itmax Step paso / paso
            WriteLine(1, j * dt, nO2(NR, j))
        Next j
        FileClose(1)

        Else
            MsgBox( "Tienes que seleccionar un fichero de datos" )
        End If
    End Sub

    Public Function Cp(ByVal T As Double, ByVal a As Double, ByVal b
As Double, ByVal c As Double, ByVal d As Double, ByVal e As Double) As
Double
        Cp = a + b * T + c * T ^ 2 + d * T ^ 3 + e * T ^ 4
    End Function
    Public Function visc(ByVal T As Double, ByVal A As Double, ByVal B
As Double, ByVal C As Double) As Double
        visc = A + B * T + C * T ^ 2
    End Function
    Public Function kgas(ByVal T As Double, ByVal A As Double, ByVal B
As Double, ByVal C As Double) As Double
        kgas = A + B * T + C * T ^ 2
    End Function

    Public Function densgas(ByVal P As Double, ByVal T As Double,
ByVal mO2 As Double, ByVal mN2 As Double, ByVal mCO2 As Double, ByVal
mCO As Double, ByVal mCH4 As Double, ByVal mH2 As Double, ByVal mH2O
As Double) As Double
        Dim densO2 As Double, densN2 As Double, densCO2 As Double,
densCO As Double, densCH4 As Double, densH2 As Double, densH2O As
Double
        densO2 = P * 0.032 / (8.314 * T) 'kg/m3
        densN2 = P * 0.028 / (8.314 * T) 'kg/m3
        densCO2 = P * 0.044 / (8.314 * T) 'kg/m3
        densCO = P * 0.028 / (8.314 * T) 'kg/m3
        densCH4 = P * 0.016 / (8.314 * T) 'kg/m3
        densH2 = P * 0.002 / (8.314 * T) 'kg/m3
        densH2O = P * 0.018 / (8.314 * T) 'kg/m3
        densgas = (mN2 * densN2 + mO2 * densO2 + densCO2 * mCO2 +
densCO * mCO + densCH4 * mCH4 + densH2 * mH2 + densH2O * mH2O) / (mN2
+ mO2 + mCO2 + mCO + mCH4 + mH2 + mH2O)
    End Function

    Public Function f(ByVal gen As Double, ByVal mgtot As Double,
ByVal msec As Double, ByVal Cps As Double, ByVal integral As Double)
As Double
        f = gen / (msec * Cps) - (mgtot / msec) * (integral / Cps)
        f = gen / (msec * Cps) - mgtot * integral
    End Function

```

A5.2 FRAGMENTO CÓDIGO FUENTE PARA LA REDUCCIÓN

```
'Inicialización de la temperatura del lecho

For i = 1 To NR
    Ts(i, 0) = Tos
    'Hemos considerado como temperatura del gas a la
    'salida de la primera rodaja
    'la temperatura inicial del gas porque nos pareció
    'razonable y porque ese
    'término no tiene mucho peso
    Tg(i, 0) = Tog
    u(i, 0) = 0
Next i

'Cálculo de los moles de Cu iniciales en cada sección
For i = 1 To NR
    molCuOsec(i, 0) = msec * (xCuO / 100) / 0.0795 'moles
    'de CuO iniciales en cada sección de reactor
Next i

'cálculo del dz
dz = lr / NR

'Cálculo de la constante cinética a Tog
kred = kored* Math.Exp(-Eared / (8.314 * Tog))

seccion.Text = ""
pasos.Text = ""

barra.Show()
estado.Text = "Realizando cálculos"
estado.Show()
estado.Refresh()
barra.Maximum = NR

For i = 1 To NR
    X(i, 0) = 0
Next
NBo = ros * (4 / 3) * 3.1416 * (dp / 2) ^ 2 *
    (xCuO / 100) / 0.0795

Dim aaa As Double
For i = 1 To NR
    seccion.Text = ""
    seccion.Text = i
    seccion.Refresh()
    barra.Value = i
    For j = 1 To itmax
        pasos.Text = ""
        pasos.Text = j
        pasos.Refresh()
        'Cálculo de tau
        tau = ros * (xCuO / 100) * dp / (2 * kred * C_H2
            (i- 1, j) * 0.0795)
        X(i, j) = X(i, j - 1) + (1 - (1 - dt / tau) ^ 2)

        aaa = (msec / (0.0795 * Q) * (xCuO / 100) * (1
            - X(i, j - 1)) * (2 / tau) *
            (1 - dt/tau))
```

```

C_H2(i, j) = C_H2(i - 1, j) - aaa

If X(i, j) > 1 Then
  X(i, j) = 1
  aaa = (msec / (0.0795 * Q) * (xCuO / 100) * (1
    - X(i, j - 1)) * (2 / tau) *
    (1 - dt / tau))
  C_H2(i, j) = C_H2(i - 1, j) - aaa
  For jj = j + 1 To itmax
    X(i, jj) = 1
    C_H2(i, jj) = C_H2(i - 1, jj)
  Next
  j = itmax

```