

ESTUDIO DE ALTERNATIVAS TECNOLOGICAS DE REFORMACION DE BIO-ETANOL COMO FUENTE DE ENERGIA RENOVABLE

Ing. Y. Casas, Ledón¹, Drs. M. Morales, Pérez¹, Ing. L. E. Arteaga, Pérez²

¹ *Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química Farmacia. Universidad Central de Las Villas; yannay@uclv.edu.cu. 281164; carretera a Camajuaní km 5 y ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.*

² *Centro de Análisis de Procesos. Facultad de Química Farmacia. Universidad Central de Las Villas.*

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio comparativo entre las diferentes variantes de obtención de hidrógeno a partir de bio-etanol, desde el punto de vista de los mayores rendimientos de hidrógeno obtenidos en el equilibrio, para ello se hizo necesario realizar un estudio de la bibliografía relacionada en dicho tema.

Se determinó las composiciones de equilibrio en cada una de las sustancias obtenida en el proceso de reformado y se analizó la influencia de la temperatura y las relaciones de alimentación en los rendimientos de hidrógeno, obteniendo así las mejores condiciones de operación para las variantes tecnológicas seleccionada.

Palabras clave: Reformación, Hidrógeno, Equilibrio.

Introducción:

Los problemas de contaminación ambiental asociados a la combustión de combustibles fósiles, unido al progresivo agotamiento de estas reservas en todo el mundo han provocado la atención de los investigadores hacia la búsqueda de nuevas fuentes de energía para la industria automotriz y la generación de energía eléctrica. El hidrógeno es uno de estos recursos por sus grandes ventajas ambientales; además de ser un excelente portador energético, es un combustible limpio cuando se quema con aire, produciendo emisiones no contaminantes y puede ser obtenido a partir de materias primas renovables como no renovables. Uno de los métodos más empleados en la actualidad para la producción de hidrógeno es el proceso químico denominado reformado, entre los cuales los más difundidos son: la reformación a vapor, la oxidación parcial y la reformación auto-térmica. Debido a que nuestro país aun no tiene una base sólida de conocimientos relacionados con las tecnologías de obtención de hidrógeno a partir de bio-etanol como fuente de energía, es que el presente trabajo tiene como objetivo; Realizar un estudio de las diferentes variantes de obtención de hidrógeno a partir de la reformación de bio-etanol.

Métodos empleados

Partiendo de los esquemas de reacción propuestos por la literatura para cada una de las variantes reformativas (**según se muestra en Apéndice A**), se procedió a determinar el número de reacciones independientes que representarían el sistema en el equilibrio, considerando que solamente el Monóxido de carbono (CO), Dióxido de carbono (CO₂), Metano (CH₄), Agua (H₂O), Etanol (C₂H₅OH) y el Hidrógeno (H₂) intervienen en el sistemas, tras la combinación de las ecuaciones originales se eliminaron los elementos que no se consideraron estar presentes en el sistema, según (**J.M Smith, H.C. Van Ness, 1979**) ^[1] este es un procedimiento sistemático que consiste en seleccionar una ecuación y combinarlo con cada uno de los otros del juego ecuaciones originales y con el juego de reacciones que surgen a raíz de estas mismas combinaciones, para eliminar un elemento particular. Este procedimiento se repite hasta eliminar todos los elementos no considerados en el sistema.

La selección específica de estos esquemas de reacción seleccionados para su estudio se debe; a que los catalizadores empleados tienen en su composición sustancias tales como Al₂O₃, Ni, Cu y silicatos,

los cuales son materias prima cubana; lo que posibilita un abaratamiento en una futura asimilación de estas tecnologías en nuestro país, es por ello que para la reformación a vapor, la oxidación parcial y la reformación autotérmica se tomaron aquellos mecanismos para los cuales se emplearon Cu/Ni/Al₂O₃, Ni/La₂O₃/Al₂O₃ y Rh/cerio como catalizadores respectivamente.

Dado que el estado de equilibrio depende de un número grande de reacciones simultáneas (más de tres reacciones independientes), (H, C. Van Ness y M, M. Abbott. 1975) ^[2] propone utilizar el método de la minimización de la energía libre para determinar las composiciones en equilibrio de cada uno de los compuestos presentes en el sistema, mediante el empleo de los indicadores indeterminados de Lagrange.

Resultados y discusión

▪ Efecto de la Temperatura

Las figuras 1, 2, 3 muestran el efecto de la temperatura sobre la conversión de reactantes y sobre la distribución de productos en el equilibrio, para la Reformación de vapor (SR), Oxidación Parcial (POX) y la Reformación Autotérmica (AR) respectivamente; manteniendo constante la relación molar de alimentación y la presión.

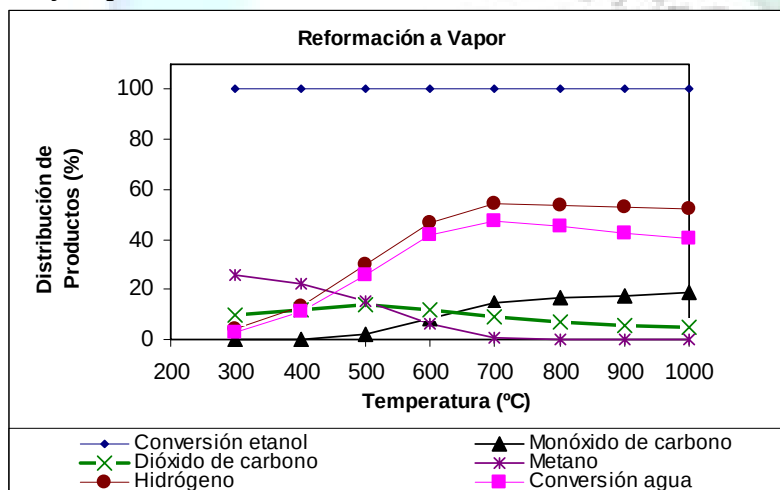


Figura 1: Efecto de la temperatura sobre la conversión de reactantes y sobre la distribución de productos en el equilibrio, para la reformación de vapor a presión atmosférica y relación Agua / Etanol de 3.5.

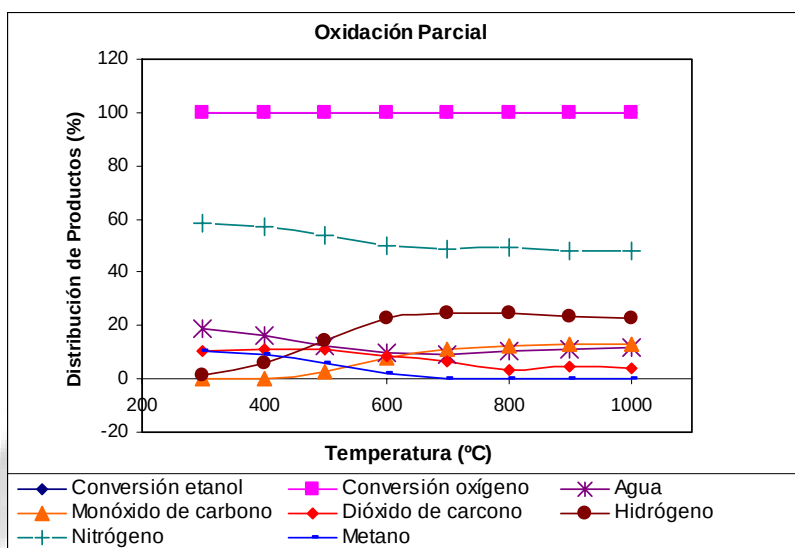


Figura 2: Efecto de la temperatura sobre la conversión de reactantes y sobre la distribución de productos en el equilibrio, para la Oxidación Parcial a presión atmosférica y relación O_2 / Etanol de 1.4.

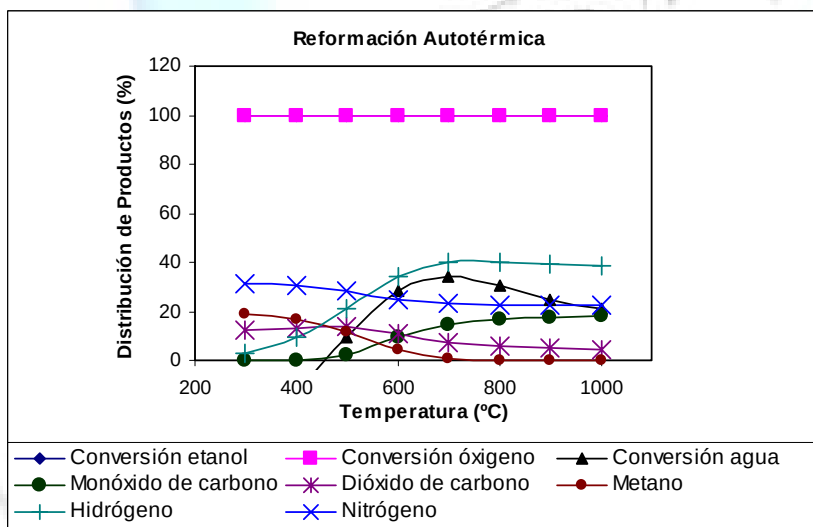


Figura 3: Efecto de la temperatura sobre la conversión de reactantes y sobre la distribución de productos en el equilibrio, para la Reformación Autotérmica a presión atmosférica y relación O_2 / Etanol de 0.5, H_2O / Etanol de 1.6

Para el rango de temperatura estudiado, tanto en la reformación a vapor, la Oxidación Parcial como la Reformación Autotérmica se observa que el etanol se convierte totalmente.

En la SR el agua tiene un comportamiento ascendente hasta alcanzar su máxima conversión a temperaturas muy próximas a 700°C y posteriormente desciende. En cuanto a las concentraciones obtenidas de CO, estas se incrementan con la temperatura hasta mantenerse casi constante a 700°C, sin embargo el H_2 y CO_2 comienzan a ascender hasta alcanzar un máximo valor de concentración (55% de H_2 y 15% de CO_2) y posteriormente reportan una ligera disminución; esto indica que el aumento del H_2 y CO_2 se debe a la reacción de intercambio WGSR,

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ y su siguiente disminución; a que la misma es reversible, lo que trae consigo que a temperaturas mayores de 700°C se favorezca la reacción inversa; es decir la formación de CO y H_2O , este comportamiento justifica la disminución en la conversión del agua, y la concentración

del H_2 obtenidos en el equilibrio. La progresiva disminución del CH_4 esta dado por su propia reformación dando como resultado CO y H_2 : $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$, corroborando además el incremento de las concentraciones del CO en todo el rango de temperaturas.

En la POX el comportamiento de las concentraciones del CO , CO_2 , CH_4 , y el H_2 son muy similares a la SR. El progresivo aumento de CO se debe a que se está verificando las reacciones $C_2H_5OH = CO + CH_4 + H_2$ y la reformación del metano

$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$, esta última hace que las concentraciones del CH_4 disminuyan hasta alcanzar valores muy cercanos a cero, concluyendo que este constituye un producto intermedio en la POX. La reacción de reformación del metano justifica además que las concentraciones de H_2O desciendan con la temperatura.

En cuanto la AR se reportan una total conversión del etanol y del oxígeno alimentado. Las concentraciones de H_2 y CO se incrementan con la temperatura debida a la combinación de las reacciones de combustión y la reformación del etanol, sin embargo el CH_4 y CO_2 van disminuyendo hasta alcanzar valores muy próximos a cero, siendo estos a altas temperaturas productos intermedios.

Es importante señalar que se obtienen las mayores concentraciones de hidrógeno para todo el intervalo de temperatura en la Reformación a Vapor, siendo estas cercanas al 55%, seguido la Reformación Autotérmica con valores aproximadamente a 60%, y se obtiene las menores concentraciones de H_2 en la Oxidación Parcial.

▪ *Efecto de la Relación Molar de Alimentación*

La figura 4, 5, 6 muestra el efecto de la relación molar de alimentación sobre la conversión de reactantes y la distribución de productos en el equilibrio, a temperatura constante ($500^\circ C$) y presión atmosférica, para la Reformación de vapor, Oxidación parcial y la Reformación auto térmica respectivamente.

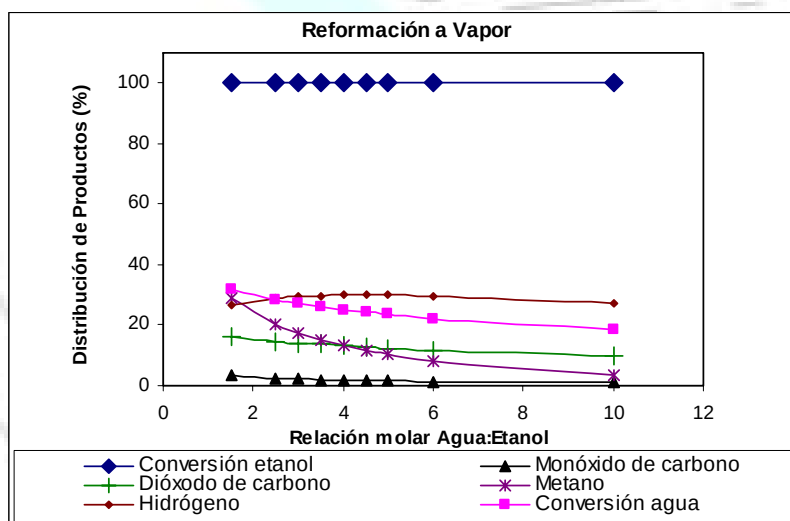


Figura 4: Efecto de la Relación molar Agua/Etanol sobre la conversión de reactantes y sobre la distribución de productos en el equilibrio, para la Reformación a Vapor a presión atmosférica y Temperatura de $500^\circ C$.

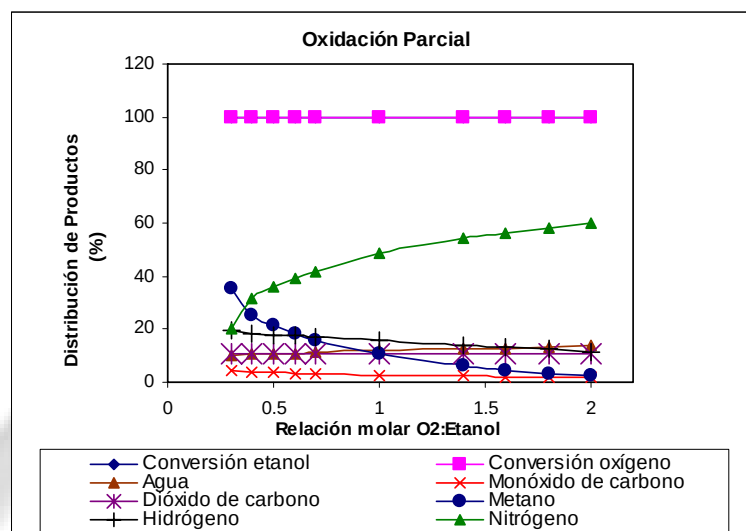


Figura 5: Efecto de la Relación molar O₂/Etanol sobre la conversión de reactantes y sobre la distribución de productos en el equilibrio, para la Oxidación Parcial a presión atmosférica y Temperatura de 500°C.

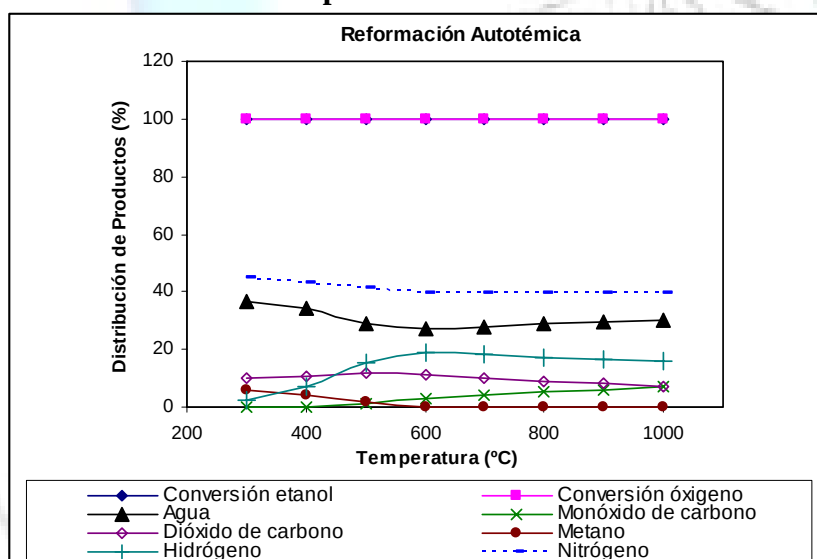


Figura 6: Efecto de la Temperatura sobre la conversión de reactantes y sobre la distribución de productos en el equilibrio, para la Reformación Autotérmica a presión atmosférica y relación O₂ / Etanol de 1.4, H₂O/Etanol de 3.5

En las mismas se reportan que el etanol se convierte totalmente en todo el intervalo de temperatura, sin embargo no se observa una marcada variación en la concentraciones del H₂, CO y CO₂ en la medida que se aumenta la relación agua /etanol y la relación O₂/etanol para la SR y POX respectivamente, solamente el CH₄ tiene un comportamiento mas significativo, el mismo va descendiendo hasta valores muy cercanos a cero. Para dichos casos resulta muy importante no tomar relaciones de alimentación muy elevadas debido a, que si bien el exceso de agua evita la formación de carbón, un aumento excesivo trae consigo la utilización de un reformador más grande y pérdidas energéticas por concepto de vaporización. Un aumento de oxígeno trae a la vez un aumento sustancial de nitrógeno, este último si bien permite disminuir los efectos térmicos producto a que las reacciones son altamente exotérmicas, trae consigo la obtención de un gas de síntesis muy diluido,

además la utilización de un equipo de mayor capacidad que se vería limitado su utilización a la industria automotriz.

En la Reformación Autotérmica (Figura 6) cuando tenemos una relación molar O_2 / Etanol de 1.4 y H_2O /Etanol de 3.5, las concentraciones de H_2 aumentan con la temperatura, el CH_4 disminuye hasta cero a temperaturas aproximadamente $580^\circ C$, el CO presenta un ligero aumento y el resto se mantiene prácticamente constante. Comparando estos resultados con los ya obtenidos para una relación molar O_2 / Etanol de 0.5 y H_2O /Etanol de 1.6 se puede concluir que para esta última se obtienen mayores concentraciones de H_2 y de CO en todo el rango de temperatura estudiado, el CH_4 alcanza su valor cero a temperaturas mayores, próximas a $700^\circ C$.

Como se ilustran en las figuras analizadas anteriormente se alcanzan las mayores concentraciones de hidrógeno alrededor del 30% en la Reformación de Vapor, seguido la Autotérmica aproximadamente el 20%, y por último la Oxidación Parcial con concentraciones de H_2 próximas a 17%, dichos resultados corroboran lo planteado por **P. Hübner, 2002** ^[3].

Conclusiones

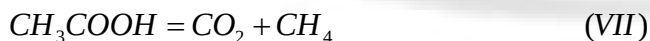
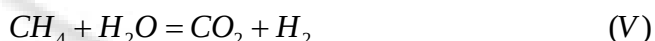
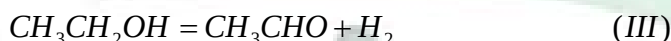
A partir de los resultados obtenidos se concluye que:

En la Reformación de Vapor las máximas concentraciones de hidrógenos se obtienen para relaciones molares de alimentación agua/etanol entre 3 - 4 y temperaturas muy próximas a $700^\circ C$. Sin embargo para la Oxidación Parcial las máximas concentraciones están dadas a $600^\circ C$ de temperaturas y relación O_2 /etanol de 0.5. Mientras tanto en la Reformación Autotérmica se encuentran a temperaturas de $700^\circ C$ y relación O_2 /Etanol de 0.5 con una relación Agua/Etanol de 1.6.

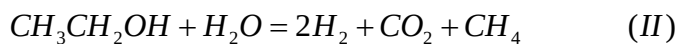
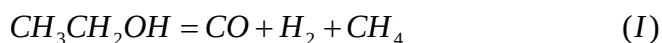
En el intervalo de temperatura desde $200^\circ C$ hasta $1000^\circ C$, la Reformación de Vapor es la variante más factible desde el punto de vista de los rendimientos de Hidrógeno (H_2).

Apéndice A:

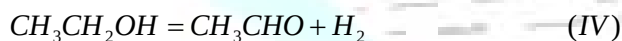
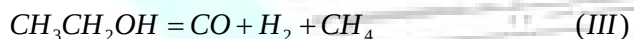
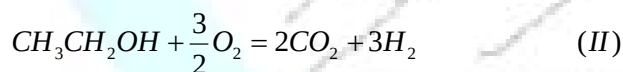
Esquema de reacción propuesto por L. E. Arteaga Pérez. 2004 ^[4] para la Reformación a vapor, operando a presión atmosférica y empleando $Cu/Ni/Al_2O_3$ como catalizador.



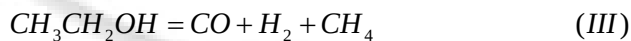
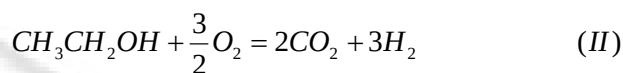
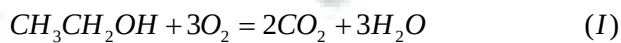
Partiendo de este esquema de reacción, se estimaron el conjunto de reacciones independientes que representa el sistema en reacción en el equilibrio, según la metodología propuesta por **J.M Smith, H.C.Van Ness, 1979** ^[1] quedando las siguientes reacciones:



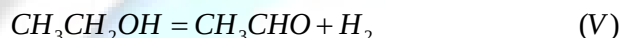
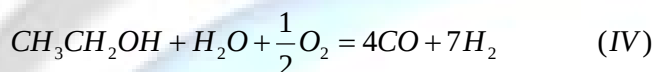
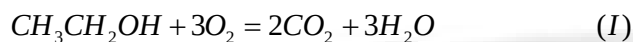
Esquema de reacción propuesto por A. N. Fatsikostas, 2005 ^[5] para Oxidación Parcial, operando a presión atmosférica y empleando Ni/La₂O₃/Al₂O₃ como catalizador.



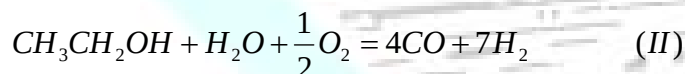
El número de reacciones independientes son:



Esquema de reacción propuesto por G. A. Deluga, 2004 ^[6] para la Reformación Autotérmica, operando a presión atmosférica y empleando Rh/cerio como catalizador.



El número de reacciones independientes son:



Bibliografía:

1. J.M Smith, H. C. Van Ness. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". Pág 398-419. 1979.
2. M. M. Aboott, H. C. Van Ness. "Termodinámica Teoría y 205 Problemas Resueltos". 1975.
3. P. Hubner, "Research on the reforming of ethanol". Fraunhofer Institut Solare Energiesysteme Dec. 3 - 5, 2002.
4. L.E. Arteaga. Pérez. "Estudio Termodinámico y Cinético de la Reformación Húmeda de Etanol. Diseño y Aplicaciones de la Operación". 2004.
5. A. N. Fatsikostas, et al "Hydrogen from Biomass for combined Heat and Power Production". Hypothesis VI. Vol 2. 2005.
6. G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X. E. Verykios. "Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming". Science Vol 303 13, 2004.

Copyright of Revista Cubana de Química is the property of Direccion de Informacion Cientifico-Tecnica Universidad de Oriente and its content may not be copied or emailed to multiple sites or posted to a listserv without the copyright holder's express written permission. However, users may print, download, or email articles for individual use.