

---

## **Análisis operativo del reformador de etanol con captura simultánea de CO<sub>2</sub>**

**Martinez Gonzalez, Juan M., Dieuzeide, María L., Amadeo, Norma E., Francesconi, Javier A.**

*Laboratorio de Procesos Catalíticos. ITHES (UBA-CONICET). Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias. Ciudad Universitaria. Ciudad Autónoma de Buenos Aires (1428). Argentina. \*E-mail: [ldieuzeide@fi.uba.ar](mailto:ldieuzeide@fi.uba.ar)*

**Palabras Claves:** reformado, captura de CO<sub>2</sub>, operación adiabática, ciclos, CaO

---

### **Resumen**

Como consecuencia de la actual búsqueda de fuentes de energía renovables, en los últimos años se ha estudiado la obtención de H<sub>2</sub> de modo sostenible. Una de las alternativas es producir H<sub>2</sub> mediante el reformado de etanol con vapor de agua, pero para poder alimentarlo en pilas de combustible de tipo PEM (*Proton exchange membrane*) es necesario reducir la concentración de CO a menos de 10 ppm. A fin de reducir las etapas de purificación, el objetivo general de este trabajo es evaluar, mediante técnicas de simulación numérica, el reformado de etanol con captura simultánea de CO<sub>2</sub> en escala planta piloto y analizar la factibilidad de eliminar el reactor para la reacción de desplazamiento de gas de agua.

En primer lugar, se ajustaron parámetros cinéticos y reprodujeron numéricamente los resultados experimentales de laboratorio durante la etapa de reformado con captura simultánea de CO<sub>2</sub>. A partir de analizar diferentes modelos de reacción, se encontró que la cinética de absorción está fuertemente influenciada por las resistencias difusivas.

En segundo lugar, se simuló un sistema a escala planta piloto estudiando el impacto de un conjunto de parámetros operativos en la eficiencia de los tiempos de operación. Se compararon los resultados analizando regímenes adiabáticos e isotérmicos.

---

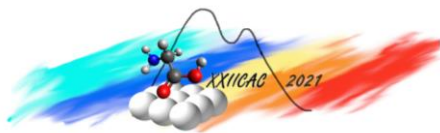
### **Abstract**

In the last years the production of H<sub>2</sub> in a sustainable way has been extensively studied, within the current search for renewable energy sources. The steam reforming of ethanol is an alternative to produce H<sub>2</sub>, even though CO content must be reduced under 10 ppm to be fed in a PEM (proton exchange membrane) fuel cell. To reduce the purification stages, the main objective of the present study is to evaluate using numerical simulation techniques the steam reforming of ethanol with simultaneous capture of CO<sub>2</sub> on a pilot scale and to analyze the feasibility of removing the water gas shift reactor.

In first place, the kinetics parameters were adjusted, and the experimental results obtained in the laboratory for the steam reforming of ethanol with simultaneous capture of CO<sub>2</sub> were numerically reproduced. Based on the analysis of different reaction models, it was concluded that the sorption kinetics is strongly influenced by the diffusive resistance.

Secondly, the system was simulated on pilot scale to analyze the impact of the operative parameters on the efficiency of the reaction time. The results were compared considering adiabatic and isothermal operation.

---



## Introducción

Desde hace más de un siglo el ser humano se ha valido de los combustibles fósiles para abastecer su necesidad de energía, en forma de electricidad o calor. Este método genera grandes emisiones de contaminantes a la atmósfera, entre ellos el  $\text{CO}_2$ , que contribuye al efecto invernadero [1]. Debido a este escenario, existe un creciente interés en reemplazar a los combustibles fósiles por fuentes de energía limpias y renovables. Para las fuentes estacionarias las tecnologías renovables, si bien no dominan el mercado, ya son conocidas y se implementan, pero es en las fuentes móviles donde el hidrógeno se propone como una solución, ya sea por combustión interna o alimentando una celda de combustible [1].

Una de las vías prometedoras de producción de  $\text{H}_2$  consiste en el reformado de combustibles renovables como por ejemplo los bio-alcoholes. Los trabajos vinculados al reformado de etanol con vapor se han difundido ampliamente en los últimos años. Las temperaturas que requieren son del orden de los 823 K, más altas que las del reformado de metanol, pero menores que las usadas en el reformado de gas natural [2,3]. Dependiendo de las condiciones operativas, los principales productos de reacción además del  $\text{H}_2$ , son  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . Los catalizadores ampliamente empleados son a base de metales nobles o metales de transición, entre ellos Ni [4,5].

Este proceso tiene la desventaja de que la mezcla de gases resultante no cumple con las especificaciones requeridas para una celda de combustible tipo PEM debido a que el monóxido dañaría los electrodos. Como consecuencia una de las alternativas para purificar esta corriente es llevar a cabo la reacción de “*water gas shift*” (WGS) seguida por la oxidación preferencial de  $\text{CO}$ , a fin de reducir la concentración de éste a valores aceptables.

El proceso de reacción mejorada con absorción (*sorption enhanced reaction process*, SERP) implica la adición de un material absorbente en el sistema de reacción para captar de manera selectiva los productos y, por lo tanto, modificar el equilibrio de las reacciones según el principio de Le Chatelier [6]. En el caso del reformado de etanol, el  $\text{H}_2$  se produce principalmente por las reacciones de reformado de etanol y metano y la reacción de WGS. Si se elimina uno de los productos ( $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2$ ), por ejemplo, mediante el uso de un absorbente para remover el  $\text{CO}_2$  del medio, se logra de desplazar el equilibrio de las reacciones de WGS y reformado de metano, logrando no sólo aumentar la producción de  $\text{H}_2$  sino que también reducir la pureza de  $\text{CO}$ , uno de los productos indeseados de la reacción y consecuentemente es posible reducir la temperatura de operación, [7,8].

Los absorbentes basados en  $\text{CaO}$  tienen bajos costos y presentan ciertas ventajas como reducir las concentraciones de  $\text{CO}_2$  a valores muy bajos a temperaturas moderadas y presión atmosférica. Por debajo de los 1123K se favorece la carbonatación y por encima de esta temperatura la calcinación, proceso que se usa para regenerar el absorbente [9].

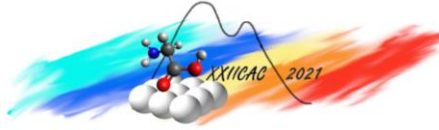
En base a lo expuesto, el objetivo central del presente trabajo es diseñar conceptualmente y analizar el reactor de reformado húmedo de etanol mejorado mediante captura simultánea de  $\text{CO}_2$ , empleando un agente químico secuestrante. Previamente al modelado del sistema híbrido será necesario realizar la validación de los modelos cinéticos de reformado de etanol y absorción de  $\text{CO}_2$ , comparando los resultados de la simulación con resultados escala laboratorio.

## Modelado matemático

### *Reactor catalítico, pastillas de catalizador y material absorbente*

El sistema estudiado consiste en un tubo cilíndrico relleno con pastillas de materiales porosos que funcionan como catalizador o absorbente. El reactor puede dividirse en dos partes. Por un lado, el seno del fluido, el cual comprende el caudal de gas que rodea las pastillas y avanza por la longitud del reactor intercambiando flujos de reactivos, productos y calor. Por el otro, la pastilla, la cual comprende tanto al gas, que se mueve por dentro a través de un mecanismo difusivo, como al sólido cuya temperatura va variando y en el caso del absorbente también su composición.

En este trabajo se utilizó un modelo pseudo-homogéneo 1D en régimen no estacionario considerando flujo pistón con dispersión axial. Para poder utilizar un modelo pseudo-homogéneo se introdujo un



factor de efectividad, que es una medida de la eficiencia con la que se aprovecha el volumen en cada reacción, referida a un caso sin resistencias difusivas para el transporte intra-partícula.

Este factor de efectividad depende de todas las variables presentes y al calcularlo en forma exacta para cada punto del reactor considerando además la variación temporal, se observó un costo computacional excesivamente elevado, por lo que se propuso una correlación que solo considera la dependencia con la temperatura.

$$\ln \eta_j = a_j + \frac{b_j}{T} + \frac{c_j}{T^2} + d_j T^2 \quad (1)$$

Los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  para cada una de las reacciones  $j$ , tanto catalíticas ( $j=1 \dots 4$ ) como de absorción ( $j=5$ ), se obtuvieron mediante regresión lineal a partir de valores simulados en el rango de temperaturas y composiciones que opera el reactor.

Luego los balances de masa y energía en el seno del fluido quedan expresados según:

$$\varepsilon_l \frac{\partial C_{i,gl}}{\partial t} = -\frac{\partial(C_{i,gl}v)}{\partial z} - \varepsilon_l \frac{\partial J_{i,gl}}{\partial z} + \sum_j \eta_j \alpha_{i,j} R_j \rho_j \quad (2)$$

$$[(1 - \varepsilon_l)C_s C_{ps} + \varepsilon_l C_{gl} C_{pg}] \frac{\partial T}{\partial t} = -C_{gl} C_{pg} v \frac{\partial T}{\partial z} + Q_{conv} - \sum_j \eta_j R_j \Delta H_j \rho_j \quad (3)$$

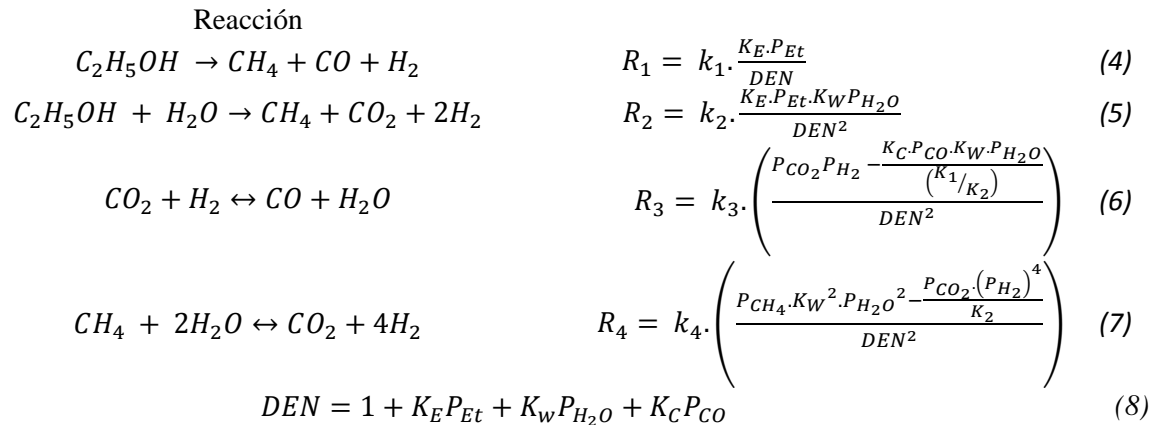
donde  $\varepsilon_l$  es la porosidad del lecho,  $C_{i,gl}$  la concentración molar del componente  $i$ ,  $v$  la velocidad superficial del gas,  $J_{i,gl}$  el flujo de dispersión axial,  $\rho_j$  la densidad del absorbente para la absorción y la del catalizador para el resto de reacciones,  $C_s$  la concentración másica del sólido,  $C_{ps}$  y  $C_{pg}$  las capacidades caloríficas promedio del sólido y la mezcla gaseosa respectivamente,  $T$  la temperatura,  $Q_{conv}$  el flujo de calor por unidad de longitud de reactor que se intercambia con el entorno y  $t$  y  $z$  las variables tiempo y longitud..

#### Resolución numérica

El sistema de ecuaciones en derivadas parciales (PDEs) se transformó en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) aplicando el método de líneas [10]. Se realizó discretización en diferencias finitas para las derivadas axiales y utilizando un algoritmo multi-paso implícito de orden variable basado en diferenciación hacia atrás para la derivada temporal. La implementación se realizó en Python utilizando los algoritmos disponibles en los paquetes de SciPy y NumPy [11].

#### Reacción

En base a trabajos previos realizados por el grupo de trabajo [12,13], se considera el siguiente modelo cinético:



### Absorción

La reacción de absorción de  $\text{CO}_2$  es una reacción gas-sólido no catalítica. Se utilizó el modelo de grano. El modelo completo considera los fenómenos de transferencia de masa a través de la capa límite, la difusión de reactivos en la capa de cenizas y la reacción, pero se puede simplificar. Se consideraron las etapas de reacción y de absorción y el efecto difusivo, modificando el modelo de grano según Li y Cai [14] que divide la concentración por su valor máximo medido experimentalmente. El modelo seleccionado posee una limitación, y es que no considera los cambios estructurales en el sólido como producto de la incorporación de  $\text{CO}_2$ . Los poros por donde circula el gas se comprimen y la difusividad efectiva se ve reducida cobrando mayor relevancia a medida que la conversión aumenta [15]. Esto se tuvo en cuenta, agregándole a la difusividad una dependencia exponencial con la conversión [16].

$$D_{pl} = D_{pl}^0 \cdot e^{-B \cdot X} \quad (9)$$

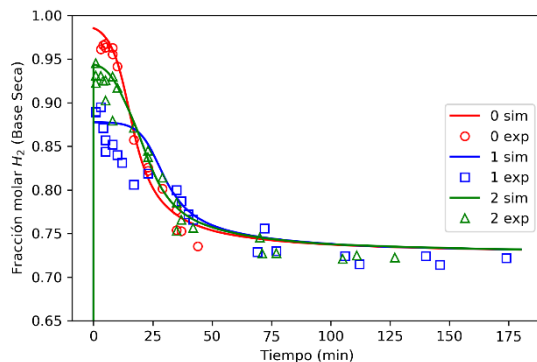
$$R_5 = \frac{1}{m_{CaO}} \frac{dX}{dt} = \frac{1}{m_{CaO}} \frac{k_{abs} \cdot \left(1 - \frac{X}{X_{max}}\right)^{\frac{2}{3}}}{1 + \frac{k_{abs} \cdot r_g \cdot \rho_s}{m_{CaCO_3} \cdot D_{pl}} \cdot \left( \left(1 - \frac{X}{X_{max}}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(1 - \frac{X}{X_{max}}\right)^{\frac{2}{3}} \right)} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (10)$$

Donde  $X$  es la conversión de  $\text{CaO}$ ,  $X_{max}$  la máxima conversión medida experimentalmente,  $C_{CO_2}$  la concentración de  $\text{CO}_2$ ,  $C_{CO_2,eq}$  la concentración de  $\text{CO}_2$  de equilibrio,  $r_g$  el radio medio de poro,  $D_{pl}$  la difusividad en la capa de cenizas,  $m_{CaO}$  la masa de  $\text{CaO}$ ,  $m_{CaCO_3}$  la masa de  $\text{CaCO}_3$  y  $\rho_s$  la densidad del absorbente. Como se comentó en la introducción una vez saturado el absorbente se lo regenera a altas temperaturas, provocando la sinterización de este. Este fenómeno se tuvo en cuenta mediante la introducción en los modelos de absorción de un parámetro ( $X_{max}$ ) que indica la máxima conversión que éste puede alcanzar en función del número de ciclos que experimentó.

### Resultados y discusión

Se considerarán tres configuraciones de lechos: Configuración 0: mezcla homogénea de catalizador y absorbente; configuración 1: dos lechos el primero de catalizador y el segundo de absorbente; configuración 2: cuatro lechos en total alternando el tipo de material (catalizador-absorbente-catalizador-absorbente) [17].

En la **Figura 1**, se comparan los resultados de la simulación con los resultados experimentales. Se puede concluir que el modelo logra reproducir un *breakthrough* semejante al experimental. La única discrepancia que se observa para la configuración 1 (azul) presenta una caída diferente a la simulada. Este efecto puede deberse o bien a una deficiencia en los datos experimentales o bien a alguna de las suposiciones en el modelo cinético de absorción,



**Figura 1.** Fracción molar en base seca de  $\text{H}_2$  en función del tiempo medidos experimentalmente y simulados para las 3 configuraciones de lecho

como la dependencia de la difusividad con la conversión o la suposición de que ningún componente interfiere aparte del  $\text{CO}_2$ .

El proceso en estudio consta de tres etapas que se repiten cíclicamente: reacción con captura simultánea de  $\text{CO}_2$ , regeneración por aumento de temperatura y enfriamiento. Es factible alcanzar un estado pseudo-estacionario mediante la utilización de lechos en paralelo. En este estudio solo se analizará la primera etapa, que consiste en la reacción de reformado de etanol con captura de  $\text{CO}_2$ , donde el reactor es alimentado con etanol y agua obteniendo una mezcla con alta pureza de  $\text{H}_2$  y bajo contenido de  $\text{CO}$  [6]. El criterio que se considera para finalizar esta etapa consiste en que

la pureza de  $\text{H}_2$  no debe ser menor que el 99% mol en base seca.

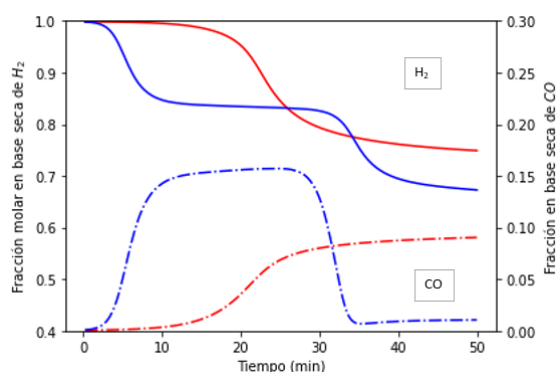
En la **Figura 2**, se presentan las fracciones molares en base seca de  $H_2$  y  $CO$  a la salida del reactor en operaciones isotérmica y adiabática. En el caso isotérmico se pueden identificar las zonas 'pre-break-through', 'break-through' y 'post-break-through', en cambio en el caso adiabático se observa un doble 'break-through' con un estancamiento intermedio.

El comportamiento de los perfiles de composición para el caso adiabático puede explicarse en base a la evolución de la temperatura en el reactor. El aumento de la temperatura desfavorece la absorción, ya que aumenta la concentración de  $CO_2$  en equilibrio con la temperatura y debido al desplazamiento de la reacción de WGS hacia la producción de  $CO$  consumiendo tanto  $CO_2$  como  $H_2$ . Por lo tanto, la fuerza impulsora de la absorción se ve disminuida, junto con el calor liberado por la misma, alcanzando un valor estable de temperatura. De la misma forma, el  $CO$  y el  $H_2$ , regulados por la reacción WGS, alcanzan el mismo estancamiento. Una vez que el  $CaO$  accesible se agota la absorción se detiene y deja de liberar calor, dejando que el carácter endotérmico del reformado domine la evolución de la temperatura. Luego la reacción WGS se desplaza hacia la producción de  $CO_2$  y  $H_2$  nuevamente, aunque sin cumplir las condiciones deseadas.

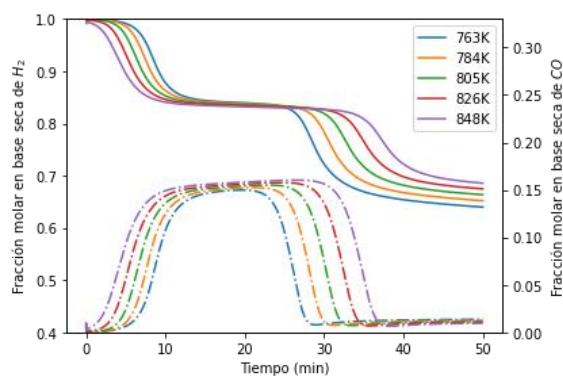
La operación isotérmica alcanza la pureza mínima de  $H_2$  a los 20 min con una productividad de  $H_2$  de  $0.758 \text{ mol/kg}\cdot\text{min}$  y una conversión global de 0.48. Por otra parte, la operación adiabática alcanza la pureza mínima de  $H_2$  a los 4.1 min con una productividad de  $H_2$  de  $0.687 \text{ mol/kg}\cdot\text{min}$  y una conversión global de 0.093. Estos valores de conversión global muestran que en el caso isotérmico se utiliza una mayor parte del sólido reactivo antes de hacerlo pasar por la etapa de regeneración, donde éste pierde capacidad de absorción, es decir, una operación isotérmica hace un uso más eficiente del absorbente.

En el análisis posterior se consideró únicamente el caso adiabático debido a que el caso isotérmico es irrealizable en el esquema pretendido para el reactor, mientras que el adiabático es una buena aproximación si se aísla el reactor.

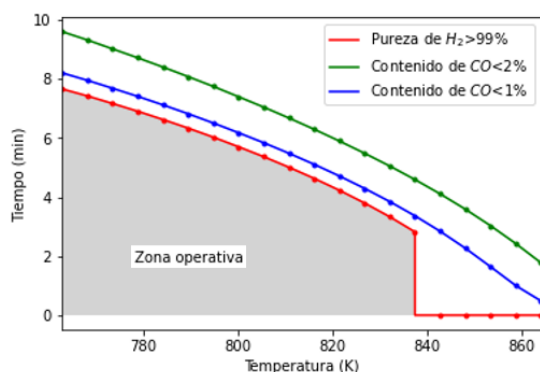
Se estudió el efecto de la variación en la temperatura de entrada en un rango de 763-850K con el fin de identificar una tendencia. Las fracciones molares en base seca de  $H_2$  y de  $CO$  en la salida del reactor para las diferentes temperaturas de alimentación, se muestran en la **Figura 3**. A bajos tiempos la fracción molar de  $H_2$  decrece con la temperatura de entrada, debido a que el sistema está limitado por la cinética de la absorción y luego a mayores tiempos, cuando el absorbente se satura, se invierte el comportamiento, debido a que el sistema pasa a estar limitado por el reformado endotérmico. En el caso de  $CO$  se observa que al inicio una menor temperatura de entrada al reactor supone que la reacción WGS se desplace a la producción de  $CO_2$  y  $H_2$  a la vez que se reduce la concentración de equilibrio para la absorción, al saturarse el absorbente se eleva su fracción molar, pero al bajar la temperatura, como producto del reformado endotérmico, vuelve a disminuir por la reacción WGS.



**Figura 2.** Resultados de la simulación. Fracción molar en base seca de  $H_2$  en función del tiempo (línea sólida). Fracción molar en base húmeda de  $CO$  en función del tiempo (línea punteada). Para casos isotérmico (rojo) y adiabático (azul).



**Figura 3.** Perfiles de fracción molar en base seca de  $H_2$  (línea sólida) y en base húmeda de  $CO$  (línea punteada) a la salida del reactor a lo largo del tiempo para diferentes temperaturas en la alimentación.



**Figura 4.** Tiempos en los que se alcanza el límite de pureza de H<sub>2</sub> y de contenido de CO para diferentes temperaturas en la alimentación

Se observa una clara tendencia al aumento de los tiempos de reacción con la reducción de temperatura de alimentación (**Figura 4**) debido a que tarda más en alcanzar la temperatura a la que se ve desfavorecida la absorción.

### Conclusiones

La presencia del material absorbente logra alcanzar las especificaciones necesarias para evitar el uso de un reactor adicional para la reacción WGS, aunque aumenta la complejidad de la operación en forma significativa al tornarse cíclica. También se encontró que, en las condiciones simuladas para un reactor adiabático, el sistema no consigue aprovechar

el material absorbente, debido a que la alta exotermia provoca un aumento de temperatura que invierte la reacción WGS y genera un producto más impuro de lo deseado.

Se observó que el régimen isotérmico es el más eficiente, por lo que resulta razonable buscar alternativas que permitan menores variaciones en la temperatura, tanto en la etapa de reacción, para producir tiempos de break-through más largos, como en la regeneración, para reducir la pérdida de capacidad de absorción del sólido reactivo y mejorar la eficiencia energética.

### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer el apoyo financiero otorgado por UBA; CONICET y AGENCIA.

### Referencias

- [1] F. V Melo Faus, X. Gómez Barrios, T. Valdés-Solis Iglesias, N. Amadeo, R. Ben Pendones, F. García Peña, J.L. García Fierro, J.C. Santos, A.M. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.M. Cornaglia, F. Mariño. CYTED. 2010
- [2] D.G. Lopes, E.P. da Silva, C.S. Pinto, N.P. Neves, J.C. Camargo, P.F.P. Ferreira, A.L. Furlan, D.G. Lopes. *Renew Energy*, 2012; 45:205–12. doi: 10.1016/j.renene.2012.03.006.
- [3] E. Garcia, M.A. Laborde. *Int. J. Hydrog. Energy*, 1991; 16:307–12. doi:10.1016/0360-3199(95)00030-H.
- [4] A.J. Vizcaíno, P. Arena, G. Baronetti, A. Carrero, J.A. Calles, M.A. Laborde, N. Amadeo. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2008; 33:3489–92.
- [5] R. González-Gil, C. Herrera, M.A. Larrubia, F. Mariño, M. Laborde, L.J. Alemany. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016; 41:16786–96
- [6] P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde. *J. Power Sources*, 2006; 156:489–96.
- [7] J. Comas, M. Laborde, N. Amadeo. *J. Power Sources*, 2004; 138:61–7.
- [8] R. J. Wess, F. J. Nores Pondal, M. A. Laborde, P. D. Giunta. *Chem. Eng. Sci.* 2015. 134, 86-95.
- [9] D. P. Harrison, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 6486–6501
- [10] J.R. Cash, *J. Comput. Appl. Math.* 183 (2005) 259-274.
- [11] T. E. Oliphant, *Comput Sci Eng* 9 (2007) 10-20.
- [12] V. Mas, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde. *Chem. Eng. J.*, 138, 2007, pp.602-607
- [13] V. Mas, M. L. Bergamini, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde. *Top Catal*, 51, 2008, pp.39-48
- [14] Z. S. Li, N. S. Cai. *Energy & Fuels.*, 21, 2007, pp. 2909-2918.
- [15] A. Benedetti. *M. Thesis, Universidad de Padua*, 2013-2014
- [16] S. Stendardo, P.U. Foscolo. *Chem. Eng. Sci.*, 64, 2009, pp. 2343-2352
- [17] R. B. Menendez, C. Graschinsky, and N. E. Amadeo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018 57 (34), 11547-11553.