



Julio 2014

Procesador de bioetanol para una hidrogenera

Autor: Pablo Fontanilla Fontalba Tutor: D. Pedro Ollero de Castro

RESUMEN

En el presente Proyecto Fin de Carrera se lleva a cabo un estudio sobre la producción de hidrógeno a partir de bioetanol. En primer lugar se exponen las tecnologías existentes en la actualidad, sus características y la ruta de producción de hidrógeno en cada una de ellas: reformado con vapor, oxidación parcial, reformado autotérmico y reformado en fase acuosa.

Posteriormente se llevan a cabo simulaciones de los 3 primeros procesos mencionados, cuyo objetivo es encontrar la ruta de producción de hidrógeno más favorable desde el punto de vista de producción específica de H₂ (kg H₂/kg EtOH). Para ello, las condiciones de operación se eligen a partir de un análisis de sensibilidad. Las simulaciones incluyen una integración energética de la planta, cuyo objetivo es minimizar el consumo energético.

A continuación se lleva a cabo un estudio bibliográfico de catalizadores para cada una de las rutas estudiadas en las simulaciones, revisando el estado actual de los mismos y los objetivos de mejora en próximos años.

Por último, se realiza un breve estudio sobre la infraestructura de producción y distribución de hidrógeno para ser utilizado como combustible en vehículos de transporte.

ALCANCE Y OBJETIVOS

En el presente proyecto se lleva a cabo una comparación entre varias tecnologías para producción de hidrógeno a partir de bioetanol, a saber: reformado con vapor, reformado autotérmico y oxidación parcial. El objetivo es establecer un diseño básico de una planta de producción de 200 kg/día de hidrógeno que sirva como punto de repostaje para vehículos de hidrógeno. Para ello, mediante simulaciones en Aspen Plus, se realizan cálculos de balance de materia y energía para 3 de las tecnologías existentes, resultando en una posible implantación para cada una de ellas. Las simulaciones no pretenden ser un diseño definitivo, sino un diseño básico pero lo suficientemente completo para poder sacar conclusiones de ratio etanol/hidrógeno y consumo energético de cada tecnología, y así poder servir de referencia para otros posibles proyectos. Esto supone la asunción de diversas simplificaciones, que se explican en cada caso. Las tecnologías estudiadas mediante simulaciones son:

- Reformado con vapor. Es un proceso catalítico en el que los reactivos son una mezcla de etanol y agua, que se calienta y vaporiza antes de ser introducida en el reactor. Esta ruta es la de mayor producción específica de hidrógeno, pero tiene el inconveniente de ser endotérmica. Esto, unido a la necesidad de evaporar la mezcla reaccionante hace que sea una ruta altamente demandante de energía.
- Oxidación parcial. Puede ser un proceso catalítico o no catalítico. Al reactor se alimenta una corriente de etanol, que sufre una combustión incompleta con oxígeno o aire. Desde el punto de vista energético, es un proceso más favorable, ya que la ruta es exotérmica. Sin embargo, la estequiometría de la reacción indica que la producción de hidrógeno es la mitad que en el reformado con vapor, y el gas producido contiene altas concentraciones de CO.
- Reformado autotérmico. Es un proceso catalítico combinación de los dos anteriores, en la que la alimentación consiste en agua, etanol y oxígeno, de forma que se obtiene un mayor rendimiento de hidrógeno que en la

oxidación parcial, pero con un menor consumo energético que en el reformado con vapor. También se conoce como reformado autotérmico a la combinación de reformado con vapor y oxidación parcial en reactores diferentes, pero integrados energéticamente.

Además, existe una cuarta tecnología, que viene siendo desarrollada desde hace pocos años, que no ha sido incluida en las simulaciones:

Reformado en fase acuosa. Su funcionamiento es similar al reformado con vapor, pero con la diferencia de que se lleva a cabo en fase líquida. Esto conlleva un ahorro energético, puesto que la reacción transcurre a menor temperatura, y además no es necesario vaporizar los reactivos. En principio la alimentación objetivo era compuestos oxigenados con relación C/O = 1, pero el desarrollo se ha extendido hacia otros compuestos oxigenados como etanol.

ÍNDICE

1.	Introduc	cción	6
2.	Tecnolo	gías disponibles [1]	8
2.	1. Ref	formado con vapor (ESR)	8
	2.1.1.	Ruta de reacción	. 10
2.2	2. Oxi	dación parcial (POX)	. 16
	2.2.1.	Ruta de reacción	. 17
2.2	3. Ref	formado autotérmico (ATR)	. 18
2.4	4. Ref	formado en fase acuosa (APR) [73][74][75]	. 20
3.	Estudio	comparativo de alternativas para la producción de hidrógeno a parti	r de
etanol			. 22
3.	1. Des	cripción general	. 22
3.	2. ESH	۶	. 25
	3.2.1.	Descripción de la planta	. 25
	3.2.2.	Justificación de las condiciones de operación	. 31
	3.2.3.	Integración energética	. 35
	3.2.4.	Especificación de equipos	. 36
3.	3. AT	R	. 39
	3.3.1.	Descripción de la planta	. 39
	3.3.2.	Justificación de las condiciones de operación	. 46
	3.3.3.	Integración energética	. 52
	3.3.4.	Especificación de equipos	. 53
3.4	4. PO2	X	. 56
	3.4.1.	Descripción de la planta	. 56
	3.4.2.	Justificación de las condiciones de operación	. 62

3.4.3.	Integración energética 60
3.4.4.	Especificación de equipos 6
3.5. C	onclusiones7
4. Estudi	o bibliográfico sobre catalizadores para reforming de etanol72
4.1. E	SR72
4.1.1.	Introducción [16]72
4.1.2.	Catalizadores basados en Co74
4.1.3.	Catalizadores basados en Ni78
4.1.4.	Catalizadores basados en metales nobles
4.2. A	TR
4.3. PO	OX
4.4. W	Vater-gas shift reaction
5. Hidróg	geno para automoción [66]9
5.1. R	eformadores compactos90
5.1.1.	Reformador compacto
5.1.2.	Reformador tipo plato90
5.1.3.	Reactor de membrana
5.2. Pi	oyectos en funcionamiento [67]98
5.2.1.	Stuttgart
5.2.2.	Madrid99
6. Refere	ncias

1. Introducción

El clima energético actual está dominado por los combustibles fósiles (petróleo y carbón fundamentalmente). Estos combustibles tienen un alto impacto en nuestra atmósfera, al producir emisiones de diversos gases. Probablemente el que más impacto tiene actualmente sobre la sociedad es el CO₂. No en vano, la concentración de este gas en la atmósfera no ha dejado de aumentar desde hace varias décadas, y se le relaciona directamente con el conocido como efecto invernadero. Además, la disponibilidad de estos combustibles es limitada. Por ambas razones, es necesaria una nueva generación de combustibles. Los llamados "biocombustibles" como el bioetanol o el biodiesel también emiten CO₂, pero se obtienen a partir de fuentes renovables, entendiéndose estas como aquellas que consumen CO₂, por lo que el balance global de emisiones es cero.

Por otra parte, durante los últimos años las pilas de combustibles han estado atrayendo cada vez más atención, debido a su alta eficiencia. Una de las razones de esta eficiencia es que convierten directamente energía química en energía eléctrica, sin ningún mecanismo intermedio como ocurre en la actualidad. Por esta razón, se las considera prometedoras sustitutas de los actuales sistemas de producción de electricidad y de propulsión de vehículos.

Este proyecto se enfoca hacia la producción de hidrógeno para repostaje de vehículos, y por ello se realiza un estudio sobre las distintas etapas, aunque centrándose en la producción. Para ello se parte de bioetanol, combustible que se obtiene actualmente por fermentación de azúcares, aunque se investigan otras rutas de producción que no incluyan cultivos aptos para uso alimenticio. Algunas otras materias primas para la producción de hidrógeno podrían ser metano, amoníaco o metanol, sin embargo, ninguna de ellas es renovable. El bioetanol además, es no tóxico y fácil de manejar. En lugar de para producir hidrógeno, podría utilizarse para alimentar directamente a motores de combustión interna, sin embargo, el producto de la producción de bioetanol es una solución de baja concentración, que sería necesario destilar previamente, incrementando los costes. Por el contrario, esta solución puede alimentarse casi directamente a un proceso de reformado con vapor. Otra posible vía de producción de hidrógeno es mediante electrólisis de agua,

pero es un proceso con baja eficiencia, y la energía eléctrica consumida suele ser superior a la obtenida en forma de hidrógeno.

2. Tecnologías disponibles [1]

Existen 4 tecnologías para la transformación de etanol en gas de síntesis, que se diferencian entre sí en la química del proceso, la cantidad máxima de hidrógeno que es posible obtener, y el balance energético dentro del reactor.

2.1. <u>Reformado con vapor (ESR)</u>

En el ESR, el etanol reacciona con agua para producir gas de síntesis. La alimentación al reactor se produce en fase gas. Estequiométricamente hablando, esta es la tecnología con la que se puede obtener un mayor ratio molar H₂/EtOH:

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$$
 $\Delta H^0 = 173,3 \text{ kJ/mol}$ (1.1)

La cantidad máxima teórica de hidrógeno que se puede obtener es 6 mol/mol EtOH. Aunque la conversión de etanol suele estar muy cerca del 100% incluso a bajas temperaturas (Figura 2a), el ratio real H₂/EtOH es algo inferior al teórico debido al complejo sistema de reacción. Cómo de cerca esté el ratio real del teórico depende de la temperatura y presión de operación, y del ratio H₂O/EtOH. Dado que la reacción es endotérmica y con generación de moles, el equilibrio se desplazará a la derecha al aumentar la temperatura y disminuir la presión. Además, aumentar la proporción de agua en la alimentación también desplazará el equilibrio hacia la derecha. Por ello, el ESR se opera normalmente a temperaturas superiores a 700°C y ratios H₂/EtOH de al menos 8. Por otra parte, estudios termodinámicos del equilibrio [1][8] indican formación de metano (ver apartado 2.1.1). Cuanto mayor sea la presión, mayor es la cantidad de metano resultante, disminuyendo así el rendimiento en hidrógeno. El metano formado puede consumirse mediante su reacción de reformado, que sigue las mismas reglas que el reformado de etanol. Altas temperaturas también inhiben la formación de productos no deseados, siendo el más perjudicial el coke. El diseño típico de un reactor de reformado con vapor a gran escala consta de una serie de tubos rellenos de catalizador en el interior de un horno. Los quemadores suelen estar alojados bien en el techo o bien en las paredes del horno, dando lugar a dos tipos principales de *steam reformers* (Figura 1): en los de "quemador en pared", los tubos de reformado se calientan principalmente por la radiación de la llama, lo que permite un mejor control del perfil de temperatura a lo largo del tubo; por otra parte, en los de "quemador en techo", los tubos se calientan por la radiación de la llama y por intercambio convectivo con los gases de combustión. La distinta disposición de los quemadores hace que los tubos tengan distinta disposición dentro del reformador: los reformadores de quemador en pared constan de una única fila de tubos, dispuestos uno al lado del otro, mientras que los reformadores de quemador en el techo constan de varias filas. Por tanto, este segundo tipo normalmente será más corto y más ancho que el otro. En la Figura 1 se muestran estas disposiciones, con sus elementos principales.



Figura 1. Disposiciones de reformadores [3]

A) Quemador en el techo: a) entrada a tubos de reformado, b) lira, c) quemador, d) tubos de reformado, e) colector de gases de combustión, f) línea de gas de salida, g) lira de salida, h) colector de salida

B) Quemador en pared: a) entrada a tubos de reformado, b) conducto de gases de combustión c) quemadores, d) colector de salida, e) pared refractaria, f) quemador

2.1.1. Ruta de reacción

La reacción 1.1 es fruto de un complejo sistema de reacción en el que existen dos rutas principales. Cada una de estas rutas dará lugar a distintas especies, cuya presencia puede tener mayor o menor importancia en la operación.

El primer paso es la descomposición del etanol vía deshidrogenación o vía deshidratación. La deshidrogenación da lugar a acetaldehído e hidrógeno, mientras que la deshidratación da lugar a etileno y agua:

 $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$ (1.2)

 $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O \qquad (1.3)$

El etileno es un precursor de coke, por lo que esta vía de descomposición debe evitarse todo lo posible. Sin embargo, la constante de equilibrio de la reacción 1.3 es mayor que la de la reacción 1.2 en el rango 400-1200 K, lo que significa que la reacción de deshidratación está termodinámicamente favorecida. Por tanto, para limitar la producción de etileno, se debe usar un catalizador adecuado, que debe evitar tener función ácida [4]. Sin embargo, como se verá más adelante, es posible evitar la formación de coke con ratios $H_2O/EtOH$ y temperaturas moderados (3 y 400°C, respectivamente [14]).

En la Figura 2 (b) y (c) se muestra la extensión de equilibrio de las reacciones 1.2 y 1.3 para distintos ratios H₂/EtOH y distintas temperaturas. La extensión de la reacción 1.3 es mayor que la de la reacción 1.2 en todo el rango de temperaturas, lo que está en concordancia con que el equilibrio esté más desplazado a la derecha en la reacción de deshidratación que en la de deshidrogenación. Además, la extensión de la reacción hacia etileno disminuye conforme aumenta el ratio H₂/EtOH, algo lógico si tenemos en cuenta que el agua es un producto de esta reacción. Por otra parte, el hecho de que la extensión de la reacción de la reacción 1.2 aumente con el ratio H₂/EtOH se explica porque el agua actúa como diluyente, de forma que disminuye la presión parcial del etanol, lo que favorece la conversión.

Si nos fijamos en el comportamiento de ambas reacciones con la temperatura vemos que la conversión en la reacción de deshidrogenación aumenta en todo el rango de temperaturas, mientras que en la reacción de deshidratación aumenta a bajas temperaturas, pero disminuye a altas. Esto se debe a que las reacciones son competitivas, y aunque la deshidratación tiene la constante de equilibrio más alta en todo el rango, la constante de equilibrio de la deshidrogenación aumenta más rápidamente con la temperatura.

Aunque la deshidratación y la deshidrogenación son las dos vías principales, el etanol también podría descomponerse en óxidos de carbono y metano:

$$CH_{3}CH_{2}OH \rightarrow \frac{1}{2}CO_{2} + \frac{3}{2}CH_{4}$$
(1.4)
$$CH_{3}CH_{2}OH \rightarrow CO + CH_{4} + H_{2}$$
(1.5)

La reacción 1.4 está fuertemente favorecida a bajas temperaturas (<473k) [7]. Por otro lado, el acetaldehído formado en la reacción 1.2 puede seguir descomponiéndose en monóxido de carbono y metano:

$$CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4$$
 (1.6)

(Nótese que la reacción 1.5 es la suma de las reacciones 1.2 y 1.6)

También puede condensar para dar acetona, seguido de reformado de esta:

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + H_2$$
(1.7)

$$2CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + 2H_2 + CO_2$$
(1.8)

$$CH_3COCH_3 + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + 3CO \qquad [2] \qquad (1.9)$$



Figura 2. (a) Conversión de etanol a distintas temperaturas. (b) Extensión de la reación 1.2 a distintas temperaturas y ratio H_2 /EtOH. (c) Extensión de la reacción 1.3 a distintas temperaturas y ratio H_2 /EtOH [4]

O reaccionar con agua para producir hidrógeno:

$$CH_3CHO + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 5H_2 \qquad (1.10)$$

$$CH_3CHO + H_2O \rightarrow 2CO + 3H_2 \qquad (1.11)$$

(Nótese que la reacción 1.1 es la suma de las reacciones 1.2 y 1.10)

Así mismo, aunque el etileno tiende a polimerizar, también puede reaccionar con agua:

$$CH_2 = CH_2 + 4H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$$
 (1.12)

(Nótese que la reacción 1.1 es también la suma de las reacciones 1.3 y 1.12)

El metano formado en este proceso sufre su reacción de reformado:

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad (1.13)$$
$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (1.14)$$

Hasta ahora todas las reacciones producen hidrógeno, pero también pueden darse reacciones de hidrogenación:

$$CH_{3}CH_{2}OH + 2H_{2} \rightarrow 2CH_{4} + H_{2}O \qquad (1.15)$$

$$CH_{2}=CH_{2} + H_{2} \rightarrow CH_{3}CH_{3} \qquad (1.16)$$

$$CO + 3H_{2} \rightarrow CH_{4} + H_{2}O \qquad (1.17)$$

$$CO_{2} + 4H_{2} \rightarrow CH_{4} + 2H_{2}O \qquad (1.18)$$

Sin embargo, todas las reacciones de hidrogenación son exotérmicas, por lo que están termodinámicamente desfavorecidas a altas temperaturas. Las reacciones de metanación (1.17 y 1.18) además, están favorecidas a altas presiones. Estas condiciones son completamente inversas a las que favorecen el reformado con vapor, por lo que el equilibrio de las reacciones de metanación se desplaza hacia la izquierda, hacia el reformado de metano.

Las reacciones por las que se produce coke son:

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \qquad (1.19)$$

$$CH_2 = CH_2 \rightarrow \text{polímeros} \rightarrow 2C + 2H_2 \qquad (1.20)$$

$$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O \qquad (1.21)$$

$$CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O \qquad (1.22)$$

Nuevamente, todas estas reacciones son exotérmicas, por lo que están desfavorecidas a alta temperatura. La reacción 1.19 es la más importante de las de este grupo y es conocida como reacción de Boudouard. En la Figura 3 se puede ver la extensión de esta reacción con la temperatura y el ratio H₂/EtOH:



Figura 3. Extesión de la reacción de Boudouard a diferentes temperaturas y ratio H₂/EtOH [4].

Se puede ver que la extensión disminuye al aumentar el ratio H₂/EtOH, y que a partir de H₂/EtOH=4 la reacción no tiene lugar incluso a baja temperatura.

Por último, hay que tener en cuenta la reacción de water-gas-shift:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \tag{1.23}$$

Cabe destacar que, según el catalizador, pueden darse todas, parte, u otras reacciones de las que aquí aparecen. También es posible ver en la bibliografía otras reacciones además de las aquí expuestas, pero que en realidad son combinaciones lineales de estas. Por ejemplo, Cavallaro [5] expone otra reacción entre etileno y agua:

$$CH_2 = CH_2 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO \qquad (1.24)$$

Esta reacción más la 1.23 da como resultado la reacción 1.12. Por otra parte, Comas et. al [6] postula una descomposición de etileno al reaccionar con agua, pero que realmente es suma de las reacciones 1.12 y 1.18:

$$CH_2 = CH_2 + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 2H_2 + CO_2$$
 (1.25)

En resumen, la ruta ideal es la deshidrogenación del etanol en acetaldehído e hidrógeno, y la posterior reacción del acetaldehído con agua para producir CO_2 e H_2 (reacciones 1.2 y 1.10). Aunque por la ruta deshidratación se puede obtener la misma reacción global (reacciones 1.3 y 1.12), el etileno formado tiene tendencia a polimerizar y depositarse sobre el catalizador (reacción 1.20), mientras que el acetaldehído, en el peor de los casos, producirá metano o acetona, que a su vez pueden producir hidrógeno, especialmente la acetona.

Hay que evitar las reacciones de hidrogenación (reacciones 1.15 a 1.18), de formación de coke (reacciones 1.19 a 1.22) y de metanación (reacciones 1.4 a 1.6). Para evitar los dos primeros grupos es necesario trabajar a alta temperatura y con el catalizador adecuado (sin función hidrogenante ni ácida), mientras que para evitar la metanación y favorecer la producción de hidrógeno es preferible trabajar a una presión lo más baja posible.

2.2. Oxidación parcial (POX)

En la POX, el etanol sufre una combustión incompleta, que da lugar a un gas de síntesis con altas concentraciones de H₂ y CO₂:

$$CH_3CH_2OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 3H_2 + 2CO_2$$
 $\Delta H^0 = -552 \text{ kJ/mol}$ (2.1)

Aunque si la relación oxígeno/etanol (O/E) en el reactor es muy baja, puede producirse CO mediante la reacción:

$$CH_3CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 3H_2 + 2CO \qquad \Delta H^0 = 14 \text{ kJ/mol} \qquad (3.2)$$

Como vemos, el ratio molar teórico H_2 /EtOH que se puede obtener es la mitad que en el reformado con vapor. Sin embargo, al producirse una reacción exotérmica y no necesitar vaporizar agua, esta tecnología es energéticamente autosuficiente, lo que la convierte en una opción atractiva dado el ahorro de instalaciones que supone. El hecho de que en el interior del reactor se produzca una combustión hace que los depósitos de coke sean menores que en el reformado con vapor, ya que también sufren combustión. Además, la reacción es más rápida que en el reformado con vapor, por lo que el reactor puede ser más pequeño. Sin embargo, el oxígeno necesario supone la instalación de una unidad de separación de aire, ya que de lo contrario el gas de síntesis contendrá N_2 , lo que disminuye aún más la concentración de H_2 (aunque en otras aplicaciones como la fabricación de amoniaco, alimentar aire directamente puede ser una ventaja).

La gran desventaja de esta tecnología es la reacción competitiva de combustión total, e incluso la de combustión del H₂, lo que hace que la selectividad a H₂ suela ser baja:

CH₃CH₂OH + 3O₂ → 3H₂O + 2CO₂
$$\Delta H^0 = -1.283 \text{ kJ/mol}$$
 (2.3)
H₂ + $\frac{1}{2}$ O₂ → H₂O $\Delta H^0 = -241 \text{ kJ/mol}$ (2.4)

Además, hay que tener en cuenta el riesgo de explosión, por lo que hay que tener un control especial sobre la relación O/E para mantener la concentración de oxígeno fuera de los límites de inflamabilidad.

2.2.1. Ruta de reacción

El complejo de reacciones que se dan en la POX es, a priori, mucho más simple que el que se da en el reformado con vapor. Además de las reacciones principales de combustión parcial y combustión completa, se puede producir deshidratación hacia acetaldehído:

$$CH_3CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$
(2.5)

Posteriormente, los productos pueden sufrir oxidación parcial o completa:

$$CH_3CHO + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO_2 \qquad (2.6)$$

$$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO \qquad (2.7)$$

$$CH_3CHO + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2H_2O + 2CO_2$$
 (2.8)

$$\mathrm{CO} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 \to \mathrm{CO}_2 \tag{2.9}$$

Tenemos únicamente 9 reacciones en total, por más de 20 en el reformado con vapor. Sin embargo, en algunas de las reacciones se forma agua, lo que implica que puede darse la reacción de WGS (1.23). Además, dado que en el reactor coexisten etanol y agua, puede darse a la vez todo el sistema de reacción del reformado con vapor, aunque la combustión del etanol debería ser más rápida. Aún así, la presencia de aceltadehído y agua puede dar lugar a las reacciones 1.10 y 1.11.

2.3. <u>Reformado autotérmico (ATR)</u>

En el ATR se combinan las dos tecnologías descritas anteriormente: en el interior del reactor se produce una reacción de reformado con vapor, pero en este caso, la energía necesaria proviene del propio interior del reactor mediante la combustión parcial o completa de parte del etanol alimentado, a diferencia de lo que ocurre en el reformado con vapor, donde la energía necesaria es aportada desde el exterior. Por tanto, la alimentación al reactor consiste en etanol, agua y oxígeno. De esta forma, se aúnan el alto ratio H₂/EtOH del reformado con vapor (aunque algo inferior, ya que no todo el etanol participa en él) y la autosuficiencia energética de la oxidación parcial. La presencia de oxígeno tiene las mismas ventajas e inconvenientes que en la oxidación parcial: por una parte inhibe los depósitos de coke, y por otra es necesaria una unidad de separación de oxígeno. La proporción de cada compuesto (etanol, agua y oxígeno) en la alimentación debe ajustarse cuidadosamente para que el conjunto global de reacciones sea neutro o ligeramente exotérmico, que es donde teóricamente se consiguen los mejores resultados, ya que se alimenta el oxígeno justo para que las reacciones de combustión proporcionen la energía justa y necesaria a las reacciones de steam de reforming, siendo estas las encargadas de producir el gas de síntesis. De esta forma se evita la combustión de productos de reacción. Precisamente ajustar la composición es uno de los puntos negativos de esta tecnología por su dificultad. Otra de las desventajas es optimizar el catalizador, al producirse simultáneamente dos complejas rutas de reacción, una exotérmica y otra endotérmica. Para solventar en parte las dificultades, en lugar de usar un solo reactor, se pueden usar dos reactores separados pero integrados entre sí, uno de reformado con vapor, y otro de oxidación parcial. De esta forma se puede resolver el problema del catalizador, aunque el balance energético global sigue siendo complicado.

El diseño del reactor tiene dos variantes [3]:

En el primer tipo, los reactivos se descargan directamente desde un mezclador al lecho catalítico. En esta disposición, conseguir suficiente mezcla entre los reactivos es problemático, ya que se necesita cierto espacio bajo el mezclador. Para evitar la ignición de la mezcla se necesitan altas velocidades del gas, lo que provoca estrés mecánico en el catalizador, e incluso su desintegración. Esto causa un incremento en el espacio vacío bajo el mezclador, que debe compensarse periódicamente.

En el segundo tipo, el mezclador actúa como un quemador, que descarga a un espacio (usualmente cónico) sobre el catalizador, que solo ocupa la parte inferior del reactor. En esta disposición es fácil conseguir la adecuada mezcla entre los reactivos. El problema está en evitar que la llama toque las paredes o la superficie del catalizador. Este segundo tipo se ha probado como el más versátil, y es el que normalmente se usa.

En la Figura 4 se muestra el diseño típico de un reformador autotérmico moderno.



Figura 4. Reformador autotérmico. a) Quemador, b) Revestimiento refractario, c) Camisa de agua, d) Catalizador, e) Malla [3]

2.4. Reformado en fase acuosa (APR) [73][74][75]

La idea detrás del APR es transformar compuestos oxigenados derivados de biomasa en hidrógeno e hidrocarburos a temperaturas inferiores a las que tiene lugar el reformado con vapor. Inicialmente, el proceso fue diseñado para azúcares o polialcoholes, aunque posteriormente se ha extendido a otros compuestos como etanol [76][77][78][79]. En el estudio inicial [73], los autores comentan que la selectividad hacia hidrógeno aumenta cuanto más reducida esté la molécula de partida, siendo etilenglicol y metanol casi totalmente convertidos en H₂ y CO₂ (Figura 5). Sin embargo, la glucosa es un compuesto más interesante por ser más inmediato (se puede obtener por medio de hidrólisis de celulosa, componente principal de la biomasa lignocelulósica). En este estudio, consideraron como materia prima hidrocarburos oxigenados con un ratio C/O de 1. Para estos compuestos, el esquema de reacción es la descomposición en H₂ y CO, seguido de la reacción WGS:

 $C_{3}H_{8}O_{3} \rightarrow 4H_{2} + 3CO \qquad (4.1)$ $CO + H_{2}O \rightarrow H_{2} + CO_{2} \qquad (4.2)$

Estas reacciones son muy favorables en las condiciones de reacción (en torno a 500K y 30-50 bar), pero también son favorables las reacciones de producción de alcanos (metanación y Fischer-Tropsch), lo que supone un problema de selectividad.

Una materia prima que ha centrado mucha atención para este proceso es la glicerina debido a que es el principal subproducto de la fabricación de biodiesel, sustancia que va cobrando cada vez más importancia como sustituto parcial o total del combustible diésel. La venta o utilización in situ de la glicerina producida supondría una disminución de los costes de fabricación de biodiesel, puesto que se estaría produciendo, además, H₂ [74].

Los mayores compuestos intermedios detectados en el APR de glicerina son, en orden decreciente de concentración: etanol, 1,2-propanodiol, metanol, propanol, ácido acético, etilenglicol, acetol, alcohol isopropílico, ácido propanoico, propanal y ácido láctico [73].

Los catalizadores utilizados incluyen Pt, Ni Pd, Ru, Rh e Ir, así como aleaciones bimetálicas PtRe, PtNi, NiPd, etc. De entre todos, Pt es de lejos el más utilizado y estudiado por su alta conversión y selectividad hacia hidrógeno. Algunos soportes utilizados son Al₂O₃, MgO, TiO₂ y ZrO₂. Un soporte básico tiende a aumentar la selectividad hacia hidrógeno, mientras que soporte ácido o neutro aumenta la selectividad hacia las reacciones Fischer-Tropsch.

Existe una única planta a escala industrial con esta tecnología, situada en Madison, Wiscosin, EEUU. Está construida por Virent Energy Sistems y su propósito es el desarrollo de la producción de biogasolina.



Figura 5. Selectividad hacia hidrógeno (círculos) y alcanos (cuadrados) de varios compuestos en aqueous-phase reforming. Temperaturas: 498K (símbolos en blanco) y 538K (símbolos rellenos) [73]

3. Estudio comparativo de alternativas para la producción de hidrógeno a partir de etanol

3.1. Descripción general

En esta sección se exponen los resultados del estudio de los 3 tipos de tecnologías existentes actualmente para realizar una operación de reformado. El estudio se ha llevado a cabo realizando una simulación de cada proceso en el software Aspen Plus. Las plantas se han diseñado para producir 200 kg/día de hidrógeno. En los 3 casos se ha usado una presión de la alimentación de 4,5 bar., para establecer una comparación en los resultados con los obtenidos por Khila et al. [9]. Las simulaciones tratan de reflejar unas condiciones de operación lo más realistas posible, pero también tratando de que estas condiciones sean similares entre sí. Es por ello que los reactores de reformado con vapor, ATR y POX se han simulado utilizando reactores de equilibrio, a falta de datos más reales para los tres reactores. Sin embargo, esta suposición no está muy alejada de la realidad, ya que trabajando con la temperatura y el catalizador adecuado, la reacción debería estar muy cerca del equilibrio.

La temperatura de entrada de la alimentación y la de operación del reactor de reformado se ha impuesto como aquella que maximiza la producción de hidrógeno en el equilibrio, pero también teniendo en cuenta que sea posible lograrla con la integración energética. En el reformado con vapor, al ser una operación endotérmica, la temperatura de entrada y la del reactor están definidas (la temperatura del reactor no varía siempre que se le aporte suficiente energía), siendo la variable a determinar la energía que es necesario aportar. En el ATR y la POX sin embargo, al producirse una combustión parcial, la temperatura en el interior del reactor es consecuencia del calor desprendido por la combustión, que es consecuencia directa de la cantidad de oxígeno introducida. Las simulaciones se han llevado a cabo con la relación O/E que maximiza la producción de hidrógeno, pero siempre teniendo en cuenta el límite de la metalurgia actual, y estar operando en condiciones fuera de coke. La relación final en ambos casos produce

temperaturas admisibles, por lo que no ha sido necesario limitar la producción de hidrógeno debido a la temperatura.

Tras el reactor de reformado viene la etapa de WGS, idéntica en los tres casos. Esta etapa consta de dos reactores, cuya única diferencia entre sí es la temperatura de entrada de la alimentación, 400°C en el primer reactor, y 250°C en el segundo. Ambos reactores operan con una aproximación al equilibrio de +50°C. Es usual en este tipo de plantas situar dos reactores de WGS a distinta temperatura. Dado que la reacción que tiene lugar en ellos es exotérmica, un aumento de la temperatura de operación desplazará el equilibrio hacia la izquierda. Esto nos podría hacer pensar en un principio que un reactor a baja temperatura sería la opción más eficaz y la más barata, pero a baja temperatura la cinética es demasiado lenta como para llegar al equilibrio. Es por ello que se utiliza primero un reactor a alta temperatura, con una cinética rápida para llegar al equilibrio (aunque este equilibrio esté más desplazado hacia la izquierda), donde se produce la mayor parte del incremento en hidrógeno total, y a continuación otro reactor a una temperatura más baja que termina de eliminar el CO presente en la corriente. El motivo de que estos reactores operen con aproximación al equilibrio, al contrario del reactor de reformado, es porque en este caso sí se podían obtener condiciones de operación más reales. La temperatura de alimentación de los reactores se ha obtenido de [9].

Tras la etapa de WGS, el gas se dirige a la unidad PSA, que se describe en cada planta.

Para la integración energética de las plantas se ha realizado un análisis Pinch. La integración realizada en las simulaciones es resultado de este análisis. En cada planta se muestra la Gran Curva Compuesta (GCC) del proceso, que muestra el calor neto disponible en el proceso frente a la *shifted temperature*. Esta temperatura representa las corrientes calientes $\Delta T_{min}/2$ más frías de lo que están realmente, y las corrientes frías $\Delta T_{min}/2$ más calientes de lo que están realmente, donde ΔT_{min} es la diferencia mínima de temperaturas que se impone que exista en todos los intercambiadores de la red, en este caso, 10°C. En este gráfico se puede ver el calor que es necesario aportar y retirar del proceso. Los resultados (calor mínimo a retirar y aportar, temperatura del Pinch, y GCC, entre otros) se obtienen de una hoja de cálculo que acompaña al libro *Pinch analysis and process integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy*

[69]. Esta hoja necesita como datos las temperaturas inicial y objetivo de cada corriente y la capacidad calorífica de la misma o la cantidad de calor a intercambiar. La integración energética persigue obtener los menores consumos energéticos posibles (esto es, utilidades frías y calientes), siguiendo para ello las reglas del análisis Pinch. Sin embargo, y siendo consciente de ello, esto resulta en implantaciones poco realistas, en las que se llevan a cabo vaporizaciones y condensaciones parciales. Se ha elegido esta opción, en lugar de realizar una integración más realista, con el objetivo de que la comparación entre las plantas se lleva a cabo en las mismas condiciones, lo que en este caso supone establecer la mejor integración posible.

El método termodinámico utilizado para las simulaciones ha sido el de Soave-Redlich-Kwong (SRK), pero en los equipos de mezcla, bombeo y calentamiento de las plantas de reformado con vapor y reformado autotérmico se ha utilizado el método NTRL. El método SRK es un método basado en ecuaciones de estado, válido para mezclas de gases a presiones bajas o moderadas. Por otra parte, el método NTRL es un método basado en coeficientes de actividad, indicado para mezclas con un comportamiento muy no ideal en fase líquida, como EtOH-agua. Estos métodos se usan en simulaciones similares [9][70].

3.2. <u>ESR</u>

3.2.1. Descripción de la planta

En la Figura 7 se muestra el diagrama de flujo de la planta de reformado con vapor, y en la Tabla 1 aparecen las propiedades de las principales corrientes de la planta. En primer lugar se produce la mezcla a temperatura y presión ambiente del etanol y el agua (ratio molar agua/etanol de 5). Esta mezcla se presuriza a 4,5 bar. y se calienta en cuatro etapas hasta 750°C, temperatura de operación del reactor de reformado con vapor. Es importante destacar que la mezcla debe alcanzar esta temperatura lo más cerca posible del reactor, debido a cracking térmico del etanol por encima de 400°C [80]. Las etapas de calentamiento y vaporización son:

- El primer intercambio tiene lugar en el evaporador E-01 con la corriente de salida de la WGS de baja temperatura (LTWGS), vaporizando el 16,2% de la mezcla etanol-agua a una temperatura de 129°C (22,1 kW intercambiados). LTWGS se enfría hasta 78°C y condensa parcialmente.
- El segundo intercambio tiene lugar en el evaporador E-02 con la corriente de salida de la WGS de alta temperatura (HTWGS), vaporizando el 44,9% de la mezcla etanol-agua a una temperatura de 134°C (16,75 kW intercambiados). HTWGS se enfría hasta 250°C.
- El tercer intercambio tiene lugar en el evaporador E-03 con la corriente de salida del reactor de reformado con vapor (SYNGAS), vaporizando el 96,6% de la mezcla etanol-agua a una temperatura de 139°C (29,75 kW intercambiados). SYNGAS se enfría hasta 400°C.
- La vaporización y calentamiento final hasta 750°C se produce intercambiando calor con la corriente de gases de combustión (FLUEGAS) en el evaporador E-04 (47,66 kW intercambiados).

Como se ha comentado en el punto 3.1, la mayor parte del incremento total de hidrógeno que se produce en la etapa de WGS se produce en el primer reactor. En esta planta, el incremento total es del 18% m/m, mientras que tras el primer reactor, el

incremento es del 10%. Estos resultados están en concordancia con el incremento de temperatura que se produce en el interior del reactor, 54°C en el primero, por 42°C en el segundo, indicando que han reaccionado más moles en el primer reactor que en el segundo. Tras ambos reactores, la corriente contiene un 1,8% m/m de CO.

La corriente LTWGS se dirige a la unidad PSA para la separación del hidrógeno, y su obtención como corriente pura. Para ello, primero es necesario eliminar el agua contenida en la corriente, y posteriormente comprimirla hasta la presión de operación de la PSA (usualmente entre 15 y 30 bar). La eliminación del agua se produce por condensación, enfriando la corriente hasta 35°C en dos etapas, primero en el intercambiador E-01, calentando la alimentación de la mezcla a la planta, y después con agua de refrigeración en el condensador E-05. No es posible hacerlo en una sola etapa debido a que la condensación del agua por un lado, y la evaporación de las corrientes por otro, produciría un cruce de temperaturas interno (Figura 6). En esta condensación se elimina el 92,16% p/p del agua presente en la corriente. Después de la etapa de condensación se realiza una compresión en tres etapas con enfriamiento intermedio y purga de agua hasta 21,45 bar (relación de compresión 2,3). El compresor más indicado para esta planta es el de pistón, debido al bajo caudal y alta presión de operación[10][11][12]. La eficiencia global de este compresor es 0,855 (eficiencia isentrópica 0,9 y eficiencia mecánica 0,95). La corriente de entrada a la PSA contiene únicamente un 0,7% p/p de agua. En la PSA se separa el 85% del hidrógeno por un lado, y el resto de la corriente alimentada por otro, que se expande hasta 1,22 bar en la válvula V-01 para ser alimentada al horno.



Figura 6. Cruzamiento de temperaturas en el interior del intercambiador

La energía necesaria para las reacciones de reformado con vapor es suministrada por un horno que quema la corriente de off-gas procedente de la unidad PSA y parte del etanol alimentado a la planta. El horno opera con un exceso de oxígeno del 17% [13].

La planta requiere que parte del enfriamiento de la corriente LTWGS se produzca con agua de refrigeración. Se asume que la temperatura de entrada del agua es de 25°C. En este enfriamiento se retiran 22,46 kW de calor.

El consumo total de etanol de la planta es de 45,471 kg/h, de los cuales 40,403 kg/h corresponden a etanol de proceso y 5,068 kg/h corresponden a etanol alimentado al horno. La producción de hidrógeno se sitúa en 8,34 kg/h, lo que da una relación másica etanol/hidrógeno de 5,45.



Figura 7. Diagrama de flujo de planta de reformado con vapor

	ETOHPROC	WATERPRO	2	SYNGAS	HTWGS	LTWGS	FPSA	HYDROGEN	33	ETOHHORN	AIREHOR	FLUEGAS
Temperatura	25	25	28,6	750	453,8	292	35	35	15,1	25	25	912
				2.006	2.570	0.070	01.440	21.440	1.00			
Presión (bar)	1	I	4,5	3,086	2,579	2,073	21,448	21,448	1,22	I	l	1
Caudal												
másico	40,403	78,997	119,4	119,4	119,4	119,4	83,407	8,341	75,066	5,068	143,416	223,55
(kg/h)												
Fracción												
másica												
ЕТОН	1	-	0,338	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	1	-	-
H ₂ O	-	1	0,662	0,418	0,354	0,306	0,007	-	0,008	-	-	0,098
CO	-	-	-	0,211	0,111	0,037	0,053	-	0,059	-	-	-
CO ₂	-	-	-	0,293	0,45	0,567	0,811	-	0,901	-	-	0,389
CH ₄	-	-	-	0,008	0,008	0,008	0,011	-	0,013	-	-	-
\mathbf{H}_2	-	-	-	0,07	0,077	0,082	0,118	1	0,02	-	-	-
O_2	-	-	-	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	-	0,233	0,022
N_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,767	0,492
Caudal												
molar	0,877	4,385	5,262	8,652	8,652	8,652	6,654	4,138	2,516	0,11	4,971	7,263
(kmol/h)												

Fracción												
molar												
ЕТОН	1	-	0,167	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	1	-	-
H_2O	-	1	0,833	0,321	0,271	0,235	0,005	1	0,006	-	-	0,167
CO	-	-	-	0,104	0,055	0,018	0,024	-	0,026	-	-	-
CO_2	-	-	-	0,092	0,141	0,178	0,231	-	0,661	-	-	0,272
CH_4	-	-	-	0,007	0,007	0,007	0,009	-	0,002	-	-	-
\mathbf{H}_2	-	-	-	0,477	0,526	0,563	0,732	-	0,305	-	-	-
O_2	-	-	-	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	-	0,21	0,021
N_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,79	0,541

Tabla 1. Propiedades de las principales corrientes

3.2.2. Justificación de las condiciones de operación

Para encontrar las condiciones de operación más favorables desde el punto de vista de maximizar la producción total de hidrógeno se ha partido de un análisis termodinámico del proceso [14]. En este análisis, se han buscado las condiciones de operación (temperatura del reformador y ratio H₂O/EtOH) a partir de las cuales se evita la formación de coke en el reformador (Figura 8), y a partir de estas, buscar las más idóneas.



Figura 8. Equilibrio termodinámico en la formación de coke en un reformador de reformado con vapor [14]

Como se puede apreciar en la imagen, es posible evitar coke incluso a muy baja temperatura siempre que el ratio $H_2O/EtOH$ se mantenga por encima de 3.

3.2.2.1. Temperatura de operación del reactor de reformado

Cuanto mayor sea esta temperatura, mayor será la producción de hidrógeno, pero hay que tener en cuenta que mayor temperatura supone más etanol a quemar, por lo que no necesariamente la mayor temperatura será la mejor. Para obtener la temperatura que maximiza la producción total de hidrógeno se partió de 400°C haciendo incrementos de 50°C, manteniendo un ratio H₂O/EtOH (1 kmol/h EtOH al reactor). Los resultados de la Figura 9 corresponden a la producción después de la etapa de WGS. Se compara además con el ratio másico etanol/hidrógeno total de la planta, para ver más claramente la influencia en la producción final que tiene aumentar la temperatura de operación del reformador.



Figura 9. Producción de los distintos compuestos después de WGS ratio total al variar la temperatura de operación del reactor

Se puede observar que a bajas temperaturas el ratio etanol/hidrógeno es muy alto, y que baja rápidamente conforme aumenta la temperatura, algo lógico si nos fijamos en que la producción de hidrógeno crece rápidamente. Sin embargo, a partir de 750°C la producción de hidrógeno sigue aumentando, mientras que el ratio E/H tiene su mínimo en esta temperatura. Esto se debe a que, a pesar de que se produce más hidrógeno, es necesario alimentar cada vez más etanol al horno para poder conseguir esta temperatura, lo que hace que globalmente en la planta, el consumo de etanol sea mayor que el beneficio conseguido. Es interesante analizar la distribución de productos con la temperatura. A baja temperatura existe un gran exceso de agua, lo que indica que las reacciones de reformado con vapor y WGS no se están llevando a cabo. Los productos principales son CH4 y CO₂, siendo mínima la presencia de acetaldehído y etileno (no mostrado), lo que

indica que la reacción 1.4 es predominante. Conforme aumenta la temperatura, la producción de H_2 y CO₂ aumenta, mientras que la cantidad de agua disminuye, lo que indica una participación cada vez mayor de la reacción de la reacción de reformado con vapor y WGS. Sin embargo, se observa que la producción de CO también aumenta, lo que puede deberse por un lado a la reacción de reformado con vapor de CH₄ (1.14), y por otro al bajo caudal de agua, que hace que la reacción WGS no pueda desplazarse más hacia la derecha.

3.2.2.2. Ratio H₂O/EtOH

Nuevamente, cuanto mayor sea este parámetro, mayor será la cantidad de hidrógeno producido, por lo que en principio interesa que el ratio sea alto. Sin embargo, hay que considerar las necesidades energéticas derivadas del calentamiento y evaporación de una mayor cantidad de agua. El óptimo en este caso se ha encontrado utilizando las mejores condiciones del punto anterior (750°C y H₂O/EtOH=3) y aumentando el ratio H₂O/EtOH. En la siguiente figura se muestra cómo varía la producción de los distintos compuestos en el equilibrio en la planta actual después de la etapa de WGS, y cómo afecta al ratio EtOH/H₂ total de la planta:



Figura 10. Producción de los distintos compuestos después de WGS al variar el ratio H2O/EtOH

Como era de esperar, un mayor exceso de agua en la alimentación contribuye a la formación de H_2 mientras que la cantidad de CH_4 y CO disminuye, promovido por una mayor actividad de las reacciones de reformado y WGS. Sin embargo, alimentar más agua significa incrementar la energía necesaria para evaporarla y llevarla a la temperatura deseada, es decir, aumentar el caudal de etanol alimentado al horno. Es por ello que, como ocurría con la temperatura, existe un mínimo en el ratio E/H total de la planta, que en este caso se sitúa para $H_2O/EtOH=5$.

Mencionar además, que una vez encontrado el óptimo en temperatura y ratio $H_2O/EtOH$, se procedió a realizar un nuevo análisis de temperatura manteniendo $H_2O/EtOH=5$, por si se podían obtener condiciones mejores. Finalmente se llegó a la misma conclusión: las mejores condiciones en lo que a producción de hidrógeno se refiere son 750°C y $H_2O/EtOH=5$.

3.2.3. Integración energética

Como se comentó en el punto 3.1, la integración energética es el resultado de un análisis Pinch. Se establece una diferencia mínima de temperatura entre las corrientes de un intercambiador de 10°C. En la siguiente figura se muestra la Gran Curva Compuesta para este proceso, que demuestra que es viable en la situación actual, puesto que no hace falta añadir fuentes de calor adicionales. Se puede comprobar que el calor a retirar marcado por Aspen es el mismo que el predicho por el análisis, por lo que la integración energética es la mejor que se puede conseguir.



Figura 11. Gran curva compuesta del proceso
3.2.4. Especificación de equipos

- Reactores
 - ➢ REFORMER
 - Reactor isotermo de equilibrio
 - Temperatura de operación: 750°C
 - Pérdida de carga: 1 bar [15]
 - ► WGS1
 - Reactor adiabático de equilibrio
 - Aproximación al equilibrio: +50°C
 - Temperatura de alimentación: 400°C
 - Pérdida de carga: 0,3 bar [15]
 - ► WGS2
 - Reactor adiabático de equilibrio
 - Aproximación al equilibrio: +50°C
 - Temperatura de alimentación: 250°C
 - Pérdida de carga: 0,3 bar [15]
 - HORNO
 - Reactor estequiométrico adiabático
 - Presión de operación: 1,22 bar
 - Suministra a REFORMER el calor necesario para las reacciones
- ✤ Intercambiadores de calor
 - ≻ E-01
 - Evaporador
 - Especificación: máximo calor transferible con una diferencia mínima entre corrientes de 10°C.
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en ambos lados [10]
 - ≻ E-02
 - Evaporador
 - Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 250°C.
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]

≻ E-03

- Evaporador
- Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 400°C.
- Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]
- ≻ E-04
 - Evaporador
 - Especificación: temperatura de salida de fluido frío 750°C.
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]
- ≻ E-05
 - Condensador
 - Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 35°C.
 - Pérdida de carga: 1,5 psi [10]
- Otros
 - ▶ P-01
 - Bomba centrífuga
 - Impulsión de mezcla etanol-agua.
 - Especificación: presión de descarga 4,5 bar.
 - Eficiencia de la bomba 0,6; eficiencia del motor 0,9
 - ▶ P-02
 - Bomba centrífuga
 - Impulsión etanol a horno
 - Especificación: presión de descarga 1,22 bar.
 - Eficiencia de la bomba 0,6; eficiencia del motor 0,9
 - ► C-01
 - Compresor en tres etapas (A, B y C) con refrigeración intermedia y purga de agua.
 - Alimentación a unidad PSA.
 - Tipo: desplazamiento positivo de pistón

- Especificación: relación de compresión en cada etapa 2,3 (presión de descarga 21,45 bar). Eficiencia isentrópica 0,9 y eficiencia mecánica 0,95
- Pérdida de carga en refrigeración intermedia 2 psi [10]
- ≻ B-01
 - Blower de lóbulos (straight-lobe blower) [10]
 - Alimentación aire a horno
 - Especificación: presión de descarga 1,22 bar.
 - Eficiencia isentrópica 0,75 y eficiencia mecánica 0,85 [10]
- ≻ V-01
 - Válvula de expansión adiabática.
 - Especificación: presión de salida 1,22 bar.

3.3. <u>ATR</u>

3.3.1. Descripción de la planta

En la Figura 13 se muestra el diagrama de flujo de la planta de reformado autotérmico y en la Tabla 2 aparecen las propiedades de las principales corrientes de la planta. En primer lugar se produce la mezcla a temperatura y presión ambiente del etanol y el agua (ratio molar agua/etanol de 4,5). Esta mezcla se presuriza a 4,5 bar. y se calienta y vaporiza en cuatro etapas hasta 800°C. La temperatura de entrada al reactor de la mezcla etanol/agua y la corriente de oxígeno es un factor muy importante, ya que cuanto mayores sean estas temperaturas, mayor es la energía contenida en la propia corriente, y por tanto, menor la energía que es necesario aportar mediante la combustión para que la reacción tenga lugar. Esto permite reducir el ratio de O/E, evitando la combustión innecesaria de hidrógeno producido, y por tanto, aumentando el ratio hidrógeno/etanol de la planta. Es importante destacar que la mezcla debe alcanzar esta temperatura lo más cerca posible del reactor, debido a cracking térmico del etanol por encima de 400°C [80]. El calentamiento de la mezcla se produce de la siguiente forma:

- El primer intercambio tiene lugar en el evaporador E-01 con la corriente de salida de la WGS de baja temperatura (LTWGS), vaporizando el 18,1% de la mezcla etanol-agua a una temperatura de 128°C (24,6 kW intercambiados). LTWGS se enfría hasta 82°C y condensa parcialmente.
- El primer intercambio tiene lugar en el evaporador E-02 con la corriente de salida de la WGS de alta temperatura (HTWGS), vaporizando el 49,5% de la mezcla etanol-agua a una temperatura de 134°C (19,37 kW intercambiados). HTWGS se enfría hasta 250°C.
- El tercer intercambio tiene lugar en el evaporador E-03 con la corriente de salida del reactor ATR (SYNGAS), vaporizando el 100% de la mezcla etanol-agua a una temperatura de 233°C (37,34 kW intercambiados).
 SYNGAS se enfría hasta 400°C

El calentamiento final hasta 800°C se produce en el intercambiador E-04 con gases de combustión resultantes de quemar la corriente de off-gas de la unidad PSA (FLUEGAS) (47,71 kW intercambiados).

Por otra parte, al reactor se alimenta una corriente de oxígeno puro a 4,12 bar. La alimentación se produce por medio del compresor C-01. Este es un compresor de pistón de dos etapas con refrigeración intermedia. La compresión ocasiona un aumento de temperatura del oxígeno hasta 114°C. La relación molar O/E es 0,5. Se puede comprobar (Figura 13) que este ratio produce unas condiciones ligeramente endotérmicas en el interior del reactor, puesto que la temperatura de salida es menor que la de entrada. Una forma usual de operar estas plantas, sin embargo, es establecer un ratio O/E que proporcione neutralidad térmica, es decir, que el calor liberado por la combustión parcial sea ligeramente superior al demandado por las reacciones de reformado con vapor, de forma que se puede evitar necesitar aportes externos de energía. Sin embargo, en esta planta, introducir más oxígeno supone disminuir la cantidad total de hidrógeno producido, y la neutralidad térmica no aporta nada por sí misma, ya que se dispone de una corriente de gases de combustión suficientemente calientes como para llevar la alimentación hasta la temperatura deseada.

Como se ha comentado en el punto 3.1 de esta sección, la mayor parte del incremento total de hidrógeno que se produce en la etapa de WGS se produce en el primer reactor. En esta planta, el incremento total es del 21,5% m/m, mientras que tras el primer reactor, el incremento es del 13% m/m. Estos resultados están en concordancia con el incremento de temperatura que se produce en el interior del reactor, 59°C en el primero, por 40°C en el segundo, indicando que la producción de hidrógeno en el primer reactor es más alta que en el segundo. Tras ambos reactores, la corriente contiene un 1,5% m/m de CO.

La corriente LTWGS se dirige a la unidad PSA para la separación del hidrógeno, y su obtención como corriente pura. Para ello, primero es necesario eliminar el agua contenida en la corriente, y posteriormente comprimirla hasta la presión de operación de la PSA (usualmente entre 15 y 30 bar). La eliminación del agua se produce por condensación, enfriando la corriente hasta 35°C en dos etapas, primero en el evaporador E-01, calentando la alimentación de la mezcla a la planta, y después con agua de refrigeración

en el condensador E-05. No es posible hacerlo en una sola etapa debido a que la condensación del agua por un lado, y la evaporación de las corrientes por otro, produciría un cruce de temperaturas interno (Figura 12). En esta condensación se elimina el 93,49% p/p del agua presente en la corriente. Después de la etapa de condensación se realiza una compresión en tres etapas con enfriamiento intermedio y purga de agua hasta 23 bar. (relación de compresión 2,4). El compresor más indicado para esta planta es el de pistón, debido al bajo caudal y alta presión de operación [10][11][12]. La eficiencia global de este compresor es 0,855 (eficiencia isentrópica 0,9 y eficiencia mecánica 0,95). La corriente de entrada a la PSA contiene únicamente un 0,6% p/p de agua. En la PSA se separa el 85% del hidrógeno por un lado, y el resto de la corriente alimentada por otro, que se expande hasta 1,22 bar en la válvula V-01 para ser alimentada al horno.



Figura 12. Cruzamiento de temperaturas en el interior del intercambiador

Al quemador se alimenta la corriente de off-gas de la unidad PSA, y los gases de combustión se utilizan para calentar la alimentación. El quemador opera con un exceso de oxígeno del 15% [13].

La planta requiere que parte del enfriamiento de la corriente LTWGS se produzca con agua de refrigeración. Se asume que la temperatura de entrada del agua es de 25°C. En

este enfriamiento se retiran 30,7 kW de calor. Si se contabiliza además el calor perdido en los gases de combustión, contando que podrían aprovecharse unos 200°C más, las pérdidas totales de calor de la planta ascienden a 40,7 kW.

En total se necesitan 46,668 kg/h de etanol para producir 8,342 kg/h de hidrógeno, lo que da una relación másica etanol/hidrógeno de 5,59.



Figura 13. Diagrama de flujo de planta ATR

	ETOHPROC	WATERPRO	OXYGEN	1	SYNGAS	HTWGS	LTWGS	FPSA	HYDROGEN	31	AIREQUEM	FLUEGAS
Temperatura (°C)	25	25	25	28,7	788,6	459,2	262,4	35	35	14,5	25	1161,5
Presión (bar)	1	1	1	4,5	3,09	2,58	2,07	21,45	21,45	1,22	1	1,22
Caudal												
másico	46,668	82,123	16,207	128,791	144,998	144,998	144,998	96,925	8,339	88,587	73,343	161,93
(kg/h)												
Fracción												
másica												
ЕТОН	1	-	-	0,362	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	-
H_2O	-	1	-	0,638	0,443	0,377	0,336	0,006	-	0,007	-	0,088
CO	-	-	-	-	0,194	0,092	0,027	0,041	-	0,044	-	-
CO_2	-	-	-	-	0,306	0,466	0,568	0,85	-	0,93	-	0,551
CH ₄	-	-	-	-	0,002	0,002	0,002	0,002	-	0,003	-	-
\mathbf{H}_2	-	-	-	-	0,056	0,063	0,068	0,101	1	0,017	-	-
O_2	-	-	1	-	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	0,233	0,014
N_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,767	0,347
Caudal												
molar	1,013	4,559	0,506	5,572	9,594	9,594	9,594	6,926	4,137	2,79	2,542	4,897
(kmol/h)												

Fracción												
molar												
ЕТОН	1	-	-	0,182	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	-
H_2O	-	1	-	0,818	0,371	0,317	0,282	0,005	-	0,012	-	0,162
CO	-	-	-	-	0,104	0,05	0,015	0,02	-	0,05	-	-
CO_2	-	-	-	-	0,105	0,16	0,195	0,27	-	0,671	-	0,414
\mathbf{CH}_4	-	-	-	-	0,002	0,002	0,002	0,002	-	0,005	-	-
\mathbf{H}_2	-	-	-	-	0,417	0,472	0,507	0,703	1	0,262	-	-
O_2	-	-	1	-	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	0,21	0,014
N_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,79	0,41

Tabla 2. Propiedades de las principales corrientes

3.3.2. Justificación de las condiciones de operación

Para encontrar las condiciones de operación más favorables desde el punto de vista de maximizar la producción total de hidrógeno se ha partido de un análisis termodinámico del proceso [14]. En este análisis, se han buscado las condiciones de operación (temperatura del reformador, ratio H₂O/EtOH y ratio O/E) a partir de las cuales se evita la formación de coke en el reformador (Figura 14), y a partir de estas, buscar las más idóneas.



Figura 14. Equilibrio termodinámico en la formación de coke en un reactor ATR. O/E = 0; 0,25; 0,5; 0,75 (a-d) [14]

El análisis se comenzó partiendo de 300°C de temperatura de alimentación al reactor, $H_2O/EtOH=4$, O/E=0.25 y 1 kmol EtOH/h.

En este caso, los gráficos no muestran el ratio $EtOH/H_2$ total, ya que en esta planta todo el etanol que entra se utiliza para producir hidrógeno, por tanto ese ratio es la curva de producción de hidrógeno en sí misma.

3.3.2.1. Temperatura de alimentación al reactor

La temperatura de alimentación es el primer parámetro importante en estas plantas, casi tanto como lo era en la planta de reformado con vapor. Como esta, cuanto mayor sea la temperatura de la alimentación mayor es la producción de hidrógeno, pero también será mayor la energía necesaria para obtener dicha temperatura. Sin embargo, como se ha visto en la Figura 13, en esta planta no se quema etanol para obtener energía, por lo que la energía disponible es invariable, y la temperatura final será la máxima que se pueda obtener por la combustión de la corriente de off-gas. Las pruebas se han realizado aumentando la temperatura en incrementos de 100°C, con una relación H₂O/EtOH=4 y O/E=0,25. La producción mostrada es la obtenida después de la etapa de WGS.



Figura 15. Producción de los distintos compuestos después de WGS al variar la temperatura de alimentación

Se puede observar que aumentar la temperatura de alimentación aumenta la producción de hidrógeno, y que además lo hace de forma lineal sin encontrar un techo, al menos en el rango estudiado. Se elige operar a 800°C ya que ir más allá podría dar lugar a problemas con el catalizador y la metalurgia. Como en el caso anterior, aumentar la temperatura por encima de cierto punto, si bien es beneficioso para la producción de hidrógeno, también lo es para la producción de CO, lo que podría ser un problema dependiendo del destino final del gas producido.

3.3.2.2. Ratio H₂O/EtOH

Dado que en el fondo, las reacciones que tienen lugar en un reactor ATR no son muy distintas a las que ocurren en un reactor de reformado con vapor, es lógico pensar que como en aquél, el ratio H₂/EtOH tiene gran influencia en la producción de hidrógeno. Las pruebas se han realizado a una temperatura de 800°C y un ratio O/E de 0,25. Sin embargo, como se comentó en el punto 3.2.1, la cantidad de calor para calentar es invariable, por lo que puede darse el caso (y de echo así es) de que no sea posible obtener 800°C a partir de un determinado ratio H₂/EtOH. Para estos casos se ha utilizado la máxima temperatura de alimentación que es posible obtener. De esta forma es posible ver si puede compensar aumentar el ratio H₂/EtOH a costa de disminuir la temperatura de alimentación. En concreto, para H₂/EtOH de 6,5 se ha utilizado una temperatura de 770°C, para H₂/EtOH de 7 se ha utilizado una temperatura de 730°C, y para H₂/EtOH de 7,5 se ha utilizado una temperatura de 690°C.



Figura 16. Producción de los distintos compuestos después de WGS al variar el ratio H₂O/EtOH. La temperatura de alimentación se mantiene a 800°C excepto para el ratio 6,5 (770°C), 7 (730°C) y 7,5 (690°C)

Se puede comprobar que el incremento en la producción de hidrógeno con la cantidad de agua es lineal. También se puede comprobar que aumentar el ratio H₂O/EtOH por encima de cierto punto (6 en este caso) no interesa si esto supone una disminución de la temperatura de alimentación, echo que se podía intuir al comprobar que la pendiente de temperatura para H₂/EtOH constante es mayor que la de H₂/EtOH para temperatura constante.

3.3.2.3. Ratio O/E

Este es el otro parámetro fundamental de este tipo de plantas, ya que un mayor ratio aumenta la temperatura de operación del reactor, lo cual, según la integración energética, aumentará la temperatura de la alimentación, pero también consumirá parte del hidrógeno producido. En la siguiente figura se puede apreciar más claramente. Para la realización de las pruebas se ha partido de T=800, H₂O/EtOH=6 y O/E=0,25, y se ha aumentado el ratio en incrementos de 0,05. Sin embargo, aumentar el ratio de oxígeno sin cambiar los

demás parámetros produce errores en la simulación, por lo que a medida que se iba aumentando el ratio O/E se ha ido disminuyendo el ratio H_2 /EtOH para que no haya problemas en esta. Se ha elegido disminuir el ratio H_2 O/EtOH en lugar de la temperatura de alimentación debido a la menor influencia de este en la producción de hidrógeno, como se vió en el punto 3.2.2.



Figura 17. Producción de los distintos compuestos después de WGS al variar el ratio O/E

						O/E				
	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7
H ₂ O	4,049	3,557	3,078	3,061	2,621	2,666	2,743	2,831	2,924	3,018
CO	0,061	0,076	0,098	0,107	0,137	0,139	0,135	0,129	0,123	0,117
CO ₂	1,695	1,733	1,762	1,816	1,821	1,848	1,861	1,87	1,876	1,882
CH4	0,244	0,191	0,14	0,077	4,20E-02	1,40E-02	4,00E-03	1,00E-03	< 0,001	< 0,001
H_2	4,462	4,561	4,643	4,785	4,795	4,807	4,75	4,667	4,576	4,482
T. alim (°C)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
H ₂ O/EtOH	6	5,5	5	5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

Para que ayudar a la comprensión del gráfico se introduce la siguiente tabla:

Tabla 3. Producción de los distintos compuestos y condiciones de operacióncorrespondiente a Figura 17

Se comprueba que en este caso aumentar el ratio O/E compensa la disminución del ratio H_2 /EtOH. Sin embargo, a partir de O/E=0,55 la cantidad de hidrógeno producida disminuye, probablemente debido a que el oxígeno consume parte del que se produce.

3.3.3. Integración energética

Como se comentó en el punto 3.1, la integración energética es el resultado de un análisis Pinch. Se establece una diferencia mínima de temperatura entre las corrientes de un intercambiador de 10°C. En la siguiente figura se muestra la Gran Curva Compuesta para este proceso, que demuestra que es viable en la situación actual, puesto que no hace falta añadir fuentes de calor adicionales. Se puede comprobar que el calor a retirar marcado por Aspen es el mismo que el predicho por el análisis, por lo que la integración energética es la mejor que se puede conseguir.



Figura 18. Gran curva compuesta del proceso

3.3.4. Especificación de equipos

- Reactores
 - ➢ REFORMER
 - Reactor adiabático de equilibrio
 - Temperatura de alimentación: 800°C
 - Pérdida de carga: 1 bar
 - ► WGS1
 - Reactor adiabático de equilibrio
 - Aproximación al equilibrio: +50°C
 - Temperatura de alimentación: 400°C
 - Pérdida de carga: 0,3 bar [15]
 - ► WGS2
 - Reactor adiabático de equilibrio
 - Aproximación al equilibrio: +50°C
 - Temperatura de alimentación: 250°C
 - Pérdida de carga: 0,3 bar [15]
 - > QUEMADOR
 - Reactor estequiométrico adiabático
 - Presión de operación: 1.22 bar
 - Los gases de combustión se utilizan para calentar la alimentación
- ✤ Intercambiadores de calor
 - ≻ E-01
 - Evaporador
 - Especificación: máximo calor transferible con una distancia mínima entre corrientes de 10°C
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en ambos lados [10]
 - ≻ E-02
 - Evaporador
 - Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 250°C
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]

≻ E-03

- Evaporador
- Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 400°C.
- Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]
- ≻ E-04
 - Intercambiador de calor de carcasa y tubos. Fluido frío por carcasa, fluido caliente por tubos [10]
 - Especificación: temperatura de salida de fluido frío 800°C
 - Pérdida de carga: 3 psi en ambos lados [10]
- ≻ E-05
 - Condensador
 - Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 35°C
 - Pérdida de carga: 1,5 psi [10]
- Otros

▶ P-01

- Bomba centrífuga
- Impulsión de mezcla etanol-agua
- Especificación: presión de descarga 4,5 bar
- Eficiencia de la bomba 0,6; eficiencia del motor 0,9
- ≻ C-01
 - Compresor en dos etapas (A y B) con refrigeración intermedia
 - Alimentación de oxígeno puro a reactor ATR
 - Tipo: desplazamiento positivo de pistón
 - Especificación: relación de compresión en cada etapa 2,1 (presión de descarga 4,12 bar). Eficiencia isentrópica 0,9 y eficiencia mecánica 0,95
 - Pérdida de carga en refrigeración intermedia 2 psi [10]

- ≻ C-02
 - Compresor en tres etapas (A, B y C) con refrigeración intermedia y purga de agua
 - Alimentación a unidad PSA
 - Tipo: desplazamiento positivo de pistón
 - Especificación: relación de compresión en cada etapa 2,4 (presión de descarga 23 bar). Eficiencia isentrópica 0,9 y eficiencia mecánica 0,95
 - Pérdida de carga en refrigeración intermedia 2 psi [10]
- ► B-01
 - Blower de lóbulos (straight-lobe blower) [10]
 - Alimentación aire al quemador
 - Especificación: presión de descarga 1,22 bar
 - Eficiencia isentrópica 0,75 y eficiencia mecánica 0,85 [10]
- ≻ V-01
 - Válvula de expansión adiabática.
 - Especificación: presión de salida 1,22 bar.

3.4. <u>POX</u>

3.4.1. Descripción de la planta

En la Figura 19 se muestra el diagrama de flujo de la planta de oxidación parcial, y en la Tabla 4 aparecen las propiedades de las principales corrientes de la planta. Al reactor POX entran dos corrientes, etanol y oxígeno. El etanol se presuriza a 4,5 bar y se calienta hasta 200°C en dos etapas:

- El primer intercambio tiene lugar en el evaporador E-01 con parte (36%) de la corriente de salida de la WGS de baja temperatura (LTWGS), vaporizando el 54,6% del etanol a una temperatura de 121°C (10,4 kW intercambiados). LTWGS se enfría hasta 101°C y condensa parcialmente.
- El segundo intercambio tiene lugar en el evaporador E-02 con gases de combustión procedentes del quemador de la corriente off-gas de la unidad PSA (FLUEGAS). Estos gases han pasado previamente por el intercambiador E-06. El etanol se vaporiza completamente y se calienta hasta 200°C (7,13 kW intercambiados).

El oxígeno se alimenta al reactor a 4,3 bar por medio del compresor C-01. Este es un compresor de pistón de dos etapas con refrigeración intermedia. La compresión ocasiona un aumento de temperatura del oxígeno hasta 116°C. La relación molar O/E es 0,8.

Aunque en una instalación de este tipo no hay que alimentar agua al reactor de reformado, sí hay que hacerlo a la entrada de la etapa de WGS, ya que de lo contrario se obtendrá un gas con un alto contenido en CO y un bajo contenido en H₂. A mayor cantidad de agua introducida, mayor será la conversión del CO en H₂ dentro de los reactores, aunque la producción máxima es asintótica. La temperatura de entrada del agua también influye en la conversión del reactor, siendo mejor cuanto menor sea. Un ratio óptimo H₂O/EtOH se sitúa alrededor de 4, aunque en la simulación se ha usado un ratio de 7,4 (ver apartado 3.4.2.2). La temperatura de alimentación se ha fijado a 150°C (ver apartado 3.4.2.2). El agua se presuriza a 3,5 bar y se calienta en 4 etapas:

- El primer intercambio tiene lugar en el intercambiador E-03 con parte (64%) de la corriente de salida del reactor de WGS de baja temperatura (LTWGS), llevando la temperatura hasta 139°C y produciendo la vaporización de un pequeño porcentaje de la corriente (4,2%) (26,9 kW intercambiados). LTWGS se enfría hasta 98°C y condensa parcialmente.
- El segundo intercambio tiene lugar en el evaporador E-04 con la corriente de salida del reactor de WGS de alta temperatura (HTWGS), vaporizando el 25% del agua a 138°C (19,34 kW intercambiados). HTWGS se enfría hasta 250°C.
- El tercer intercambio tiene lugar en el evaporador E-05 con la corriente de salida del reactor POX (SYNGAS), vaporizando el 57,8% del agua a 137°C (30,64 kW intercambiados). La corriente SYNGAS se enfría hasta 400°C.
- La vaporización final y el calentamiento hasta 150°C tiene lugar en el evaporador E-06 con la corriente de gases de combustión procedentes del quemador de la corriente off-gas de la unidad PSA (FLUEGAS) (40,75 kW intercambiados).

Como se comentó en el punto 3.1, la mayor parte del incremento total de hidrógeno que se produce en la etapa de WGS se produce en el primer reactor. En esta planta, el incremento total es del 69% m/m (debido que la corriente SYNGAS saliente del reactor POX contiene únicamente 2,876 mol/h de H₂, mientras que en el reformado con vapor y en el ATR el caudal de hidrógeno es 4,124 mol/h y 4,008 mol/h respectivamente). El incremento en el primer reactor es del 64,7% m/m. Sin embargo, en el primer reactor se produce un descenso de la temperatura de 19°C. Esto es debido probablemente a que en esta planta se alimenta agua a 150°C, una temperatura mucho menor a la existente en las plantas anteriores, lo que hace que todo el calor despendido por la reacción y parte del existente en la corriente SYNGAS se utilice para calentar agua. En el segundo reactor toda la alimentación está a la misma temperatura, por lo que el calor desprendido de la reacción provoca el aumento de temperatura de toda la corriente. Tras ambos reactores, la corriente contiene un 0,3% m/m de CO.

La corriente de LTWGS se divide en dos para precalentar la alimentación de etanol y de agua en los intercambiadores E-01 y E-03, como se comentó anteriormente. Esta corriente vuelve a unirse después de dichos intercambios y se dirige a la unidad PSA para la separación del hidrógeno, y su obtención como corriente pura. Para ello, primero es necesario eliminar el agua contenida en la corriente, y posteriormente comprimirla hasta la presión de operación de la PSA (usualmente entre 15 y 30 bar). La eliminación del agua se produce por condensación, enfriando la corriente hasta 35°C en dos etapas, primero en los evaporadores E-01 y E-03, calentando las corrientes de etanol y agua, respectivamente, y después en el condensador E-07 con agua de refrigeración. No es posible hacerlo en una sola etapa debido a que la condensación del agua por un lado, y la evaporación de las corrientes por otro, produciría un cruce de temperaturas interno. En esta condensación se elimina el 97.61% p/p del agua presente en la corriente. Después de la condensación se realiza una compresión en tres etapas con enfriamiento intermedio y purga de agua hasta 22,75 bar. (relación de compresión 2,3). El compresor más indicado para esta planta es el de pistón, debido al bajo caudal y alta presión de operación [10][11][12]. La eficiencia global de este compresor es 0,855 (eficiencia isentrópica 0,9 y eficiencia mecánica 0,95). La corriente de entrada a la PSA contiene únicamente un 0,5% p/p de agua. En la PSA se separa el 85% del hidrógeno por un lado, y el resto de la corriente alimentada por otro, que se expande hasta 1,43 bar. en la válvula V-01 para ser alimentada al quemador. Éste opera con un exceso de oxígeno del 15% [13].

La planta requiere que parte del enfriamiento de la corriente LTWGS se produzca con agua de refrigeración. Se asume que la temperatura de entrada del agua es de 25°C. En este enfriamiento se retiran 77,33 kW de calor.

En total se necesitan 51,597 kg/h de etanol para producir 8,334 kg/h de hidrógeno, lo que da una relación másica etanol/hidrógeno de 6,191.

Procesador de bioetanol para una hidrogenera PFC Pablo Fontanilla Fontalba



Figura 19. Diagrama de flujo de planta POX

	ETOHPROC	OXYGEN	SYNGAS	AGUAPROC	HTWGS	LTWGS	FPSA	HYDROGEN	37	AIREPRO	FLUEGAS
Temperatura (°C)	25	25	998,6	25	381,4	290,2	35	35	14,4	25	1004,6
Presión (bar)	1	1	3,69	1	2,79	2,28	22,75	22,75	1,43	1	1,43
Caudal											
másico	51,551	28,645	80,197	157,241	237,438	237,438	108,084	8,332	99,751	62,433	162,184
(kg/h)											
Fracción											
másica											
ЕТОН	1	-	Trazas	-	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	-
H_2O	-	-	0,106	1	0,555	0,547	0,005	-	0,006	-	0,086
CO	-	-	0,709	-	0,018	0,005	0,011	-	0,011	-	-
CO ₂	-	-	0,112	-	0,386	0,406	0,893	-	0,967	-	0,607
CH ₄	-	-	0,001	-	341 ppm	341 ppm	749 ppm	-	811 ppm	-	-
\mathbf{H}_2	-	-	0,072	-	0,04	0,041	0,091	1	0,015	-	-
O_2	-	1	Trazas	-	Trazas	Trazas	-	-	-	0,233	0,012
N_2		-	-	-	-	-	-	-	-	0,767	0,295
Caudal											
molar	1,119	0,895	5,585	8,728	14,313	14,313	7,133	4,133	3	2,565	4,779
(kmol/h)											

Fracción											
molar											
ЕТОН	1	-	Trazas	-	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	-
H_2O	-	-	0,085	1	0,512	0,504	0,005	-	0,011	-	0,162
CO	-	-	0,363	-	0,01	0,003	0,006	-	0,014	-	-
CO_2	-	-	0,036	-	0,146	0,153	0,307	-	0,731	-	0,468
CH ₄	-	-	903 ppm	-	352 ppm	352 ppm	707 ppm	-	0,002	-	-
H_2	-	-	0,515	-	0,332	0,34	0,682	1	0,243	-	-
O ₂	-	1	Trazas	-	Trazas	Trazas	-	-	-	0,21	0,012
\mathbf{N}_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,79	0,358

Tabla 4. Propiedades de las principales corrientes

3.4.2. Justificación de las condiciones de operación

3.4.2.1. Ratio O/E

Este es el primer parámetro importante en la operación de la planta. Un ratio demasiado alto favorecerá la reacción de combustión total del etanol así como la del hidrógeno producido. Un ratio demasiado bajo, por contra, no suministrará el suficiente oxígeno como para que la reacción de oxidación parcial tenga lugar. Las pruebas han sido realizas fijando la temperatura de la alimentación a 200°C y con una relación agua a WGS /EtOH alimentado de 5,5. Los resultados corresponden a la corriente LTWGS



Figura 20. Producción de los distintos compuestos después de WGS al variar el ratio O/E

Se observa un máximo en la producción de hidrógeno en O/E=0,8. Este punto además es el que abre el rango de operación termodinámicamente libre de coke, por lo que es el usado.



Figura 21. Equilibrio termodinámico en la formación de coke en un reactor POX [14]

3.4.2.2. Temperatura y caudal de agua (ratio agua/etanol)

Estas dos variables (especialmente el caudal de agua) tienen gran influencia en la producción final de hidrógeno de una instalación de este tipo, ya que el gas que sale del reformador contiene muy poco hidrógeno comparado con las otras tecnologías existentes. Además, al no alimentar agua al reformador, la eficacia de los reactores de WGS depende enteramente del caudal de agua que se alimente. En las siguientes figuras se puede comprobar la variación de la producción de hidrógeno al modificarse estas variables.



Figura 22. Relación entre caudal de agua alimentado a WGS y producción de los distintos compuestos. Temperatura de alimentación del agua: 150°C

La producción de hidrógeno es prácticamente invariable con el caudal de agua en el rango estudiado, aunque aumenta muy ligeramente (a pesar de no apreciarse en el gráfico). No ha sido posible estudiar el comportamiento para ratios menores ya que con la integración energética actual, no hay corrientes frías que demanden la cantidad de calor presente en las corrientes calientes, por lo que la simulación no converge. A pesar de la poca variación, la planta opera con un ratio de 7,4 debido a que hay calor suficiente para evaporar ese caudal de agua, y aunque la diferencia es muy pequeña, ayuda a producir más hidrógeno. El inconveniente de esta medida es que un caudal mayor supone equipos e instalaciones más grandes, pero al no realizarse análisis económico, esto no es cuantificable.

Por otro lado, la temperatura del agua también tiene cierta repercusión, aunque bastante baja.



Figura 23. Relación entre temperatura del agua y producción de hidrógeno. Caudal de agua alimentado: 5,5 kmol/h

3.4.2.3. Temperatura de alimentación al reactor POX

La temperatura de la alimentación se ha fijado para que la corriente SYNGAS esté en torno a 1000°C máximo.

3.4.3. Integración energética

Como se comentó en el punto 1, la integración energética es el resultado de un análisis Pinch. Se establece una diferencia mínima de temperatura entre las corrientes de un intercambiador de 10°C. En la siguiente figura se muestra la Gran Curva Compuesta para este proceso, que demuestra que es viable en la situación actual, puesto que no hace falta añadir fuentes de calor adicionales. Se puede comprobar que el calor a retirar marcado por Aspen es el mismo que el predicho por el análisis, por lo que la integración energética es la mejor que se puede conseguir.



Figura 24. Gran curva compuesta del proceso

3.4.4. Especificación de equipos

- Reactores
 - ➢ REFORMER
 - Reactor adiabático de equilibrio
 - Temperatura de alimentación: 200°C
 - Pérdida de carga: 0,6 bar
 - ► WGS1
 - Reactor adiabático de equilibrio
 - Aproximación al equilibrio: +50°C
 - Temperatura de alimentación: 400°C
 - Pérdida de carga: 0,3 bar [15]
 - ► WGS2
 - Reactor adiabático de equilibrio
 - Aproximación al equilibrio: +50°C
 - Temperatura de alimentación: 250°C
 - Pérdida de carga: 0,3 bar [15]
 - > QUEMADOR
 - Reactor estequiométrico adiabático
 - Presión de operación: 1,43 bar
 - Los gases de combustión se utilizan para calentar la alimentación de etanol y agua
- ✤ Intercambiadores de calor
 - ≻ E-01
 - Evaporador tipo
 - Especificación: máximo calor transferible con una distancia mínima de temperatura entre corrientes de 10°C
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en ambos lados [10]

≻ E-02

- Evaporador tipo
- Especificación: temperatura de salida de fluido frío 200°C.
- Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]
- ► E-03
 - Evaporador
 - Especificación: máximo calor transferible con una distancia mínima de temperatura entre corrientes de 10°C
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en ambos lados [10]
- ≻ E-04
 - Evaporador
 - Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 250°C
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]
- ≻ E-05
 - Evaporador
 - Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 400°C
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]
- ≻ E-06
 - Evaporador
 - Especificación: temperatura de salida de fluido frío 150°C
 - Pérdida de carga: 1,5 psi en lado frío, 3 psi en lado caliente [10]

≻ E-07

- Condensador
- Especificación: temperatura de salida de fluido caliente 35°C
- Pérdida de carga: 1,5 psi [10]

Otros

▶ P-01

- Bomba centrífuga
- Impulsión de etanol
- Especificación: presión de descarga 4,5 bar
- Eficiencia de la bomba 0,6; eficiencia del motor 0,9
- ≻ P-02
 - Bomba centrífuga
 - Impulsión de agua
 - Especificación: presión de descarga 3,5 bar
 - Eficiencia de la bomba 0,6; eficiencia del motor 0,9
- ≻ C-01
 - Compresor en dos etapas (A y B) con refrigeración intermedia
 - Alimentación de oxígeno puro a reactor POX
 - Tipo: desplazamiento positivo de pistón
 - Especificación: relación de compresión de cada etapa 2,13 (presión de descarga 4,3 bar. Eficiencia isentrópica 0,9 y eficiencia mecánica 0,95
 - Pérdida de carga en refrigeración intermedia 2 psi [10]
- ≻ C-02
 - Compresor en tres etapas (A, B y C) con refrigeración intermedia y purga de agua
 - Alimentación a unidad PSA
 - Tipo: desplazamiento positivo de pistón
 - Especificación: relación de compresión en cada etapa 2,3 (presión de descarga 22,75 bar.) Eficiencia isentrópica 0,9 y eficiencia mecánica 0,95
 - Pérdida de carga en refrigeración intermedia 2 psi [10]

► B-01

- Blower de lóbulos (straight-lobe blower) [10]
- Alimentación aire al quemador
- Especificación: presión de descarga 1,43 bar
- Eficiencia isentrópica 0,75 y mecánica 0,85 [10]
- ► SP-01
 - Divisor de Corrientes
 - Especificación: dos corrientes, 36% y 64% de la alimentación respectivamente
- ► M-01
 - Mezclador de corrientes
- ≻ V-01
 - Válvula de expansión adiabática.
 - Especificación: presión de salida 1,43 bar.

3.5. Conclusiones

Tras comparar los tres tipos de plantas industriales que se podría usar para la obtención de hidrógeno a partir de etanol, se puede concluir que la mejor tecnología para este caso, y a falta de análisis económico, es el reformado con vapor, debido a su menor ratio etanol consumido/hidrógeno producido. Además, esta planta es la que mejor integración energética permite, al ser en la que menos calor es preciso retirar. A esto hay que sumar un coste no presente en las simulaciones, como es el de obtener oxígeno puro, necesario para las plantas ATR y POX. El reformado con vapor también tiene la ventaja de ser la tecnología más madura [1].

Recordar de nuevo que el diagrama de flujo expuesto busca el máximo aprovechamiento energético, pero que las vaporizaciones parciales lo hacen poco práctico. En contraste, un diagrama de flujo más realista en una planta similar de reformado con vapor [70] produce un aumento significativo en el consumo de etanol, elevándose el ratio másico etanol/hidrógeno a 6,61.
4. Estudio bibliográfico sobre catalizadores para reformado de etanol

4.1. <u>ESR</u>

4.1.1. Introducción [16]

A un catalizador de reformado con vapor de etanol se le exige romper con facilidad el enlace C-C, evitar la deshidratación de etanol y facilitar la formación H₂. La mayoría de catalizadores para reformado de etanol están basados en níquel, cobalto y metales nobles. Los catalizadores basados en níquel son los más frecuentemente usados por la combinación de su capacidad de romper el enlace C-C y su bajo precio. Comparándolos frente a los catalizadores basados en metales nobles, los catalizadores basados en níquel tienen como ventaja que la reacción transcurre a temperaturas moderadas y que su selectividad hacia hidrógeno aumenta con la temperatura, la relación agua/etanol, y/o la carga de Ni en el catalizador. Sin embargo, los catalizadores de níquel se desactivan por sinterización y por deposición de coke (Figura 25 y Figura 26). Los catalizadores basados en cobalto son menos activos que los basados en metales nobles, pero son más baratos y muy selectivos hacia H₂ y CO₂, ya que pueden operar a temperaturas tan bajas como 623K, donde la reacción de WGS ocurre simultáneamente con la de reformado [1]. Por otra parte, los catalizadores basados en metales nobles sufren menos deposición de coke, por lo que están siendo ampliamente estudiados. De estos, el Rh es el más utilizado, ya que es el más efectivo en la conversión de etanol y la selectividad hacia hidrógeno. Esta efectividad se ha demostrado superior si en lugar de un catalizador mono-metálico de Rh se usa uno bimetálico Rh-Pd o Rh-Pt, debido a la combinación de la capacidad para romper el enlace C-C por parte de Rh y de la capacidad para formar enlace H-H por parte de Pd o Pt [35]. Se han estudiado una amplia variedad de soportes para estos catalizadores (Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, soluciones sólidas Ce-Zr, SiO₂ Y₂O₃, Nb₂O₅, MgO, TiO₂, C), de entre los cuales se prefieren los soportes basados en CeO2. Independientemente de cuál sea el metal activo utilizado, el soporte utilizado tiene influencia en las propiedades que tenga el catalizador.

Un catalizador comercial de reformado con vapor está basado en Ni. Como ejemplo, la empresa Haldor Topsoe [71] dispone en su catálogo de varios catalizadores para reformado, aunque para gas natural o nafta, en lugar de etanol. Todos ellos se suministran en forma de cilindros.



Figura 25. Comparación de sinterización sufrida por varios catalizadores [27]



Figura 26. Comparación de formación de coke sobre varios catalizadores [27]

4.1.2. Catalizadores basados en Co

En estos catalizadores el método de preparación del catalizador influye mucho en los resultados que se obtenga [19][23].

Llorca et al. [17] realizaron un estudio de catalizadores de cobalto sobre varios soportes, en el que se dan datos de conversión a varias temperaturas, actividad del catalizador con el tiempo y selectividad hacia varias reacciones. Los catalizadores estudiados son: Co/MgO, Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, Co/TiO₂, Co/V₂O₅, Co/ZnO, Co/La₂O₃, Co/CeO₂ y Co/Sm₂O₃. De los resultados (Figura 27 y Figura 28) se extrae que el catalizador Co/Al₂O₃ es uno de los más activos, pero también es el menos selectivo hacia H₂, produciendo grandes cantidades de etileno. Co/V₂O₅ es algo más activo que Co/Al₂O₃, bastante más selectivo que este, y que demuestra buena estabilidad con el tiempo. El catalizador de Co/ZnO parece el más equilibrado, ya que ofrece alta selectividad, buena estabilidad y 100% de conversión, aunque sólo por encima de 723 K. Sólo Co/CeO₂ tiene mayor selectividad, pero la conversión empieza a caer a las 50h de operación. Co/ZnO es además el que menos etileno produce, por lo que en principio los niveles de coke deberían ser inferiores. Posteriormente realizan un estudio más a fondo del catalizador Co/ZnO [23] con varias condiciones de operación, métodos de preparación y precursores, en el que se vuelve a demostrar las buenas cualidades de este.



Figura 27. Comparación de distintos catalizadores de Co. (■) Conversión de etanol, (▲) mol H₂/mol EtOH, (●) mol CO₂/mol EtOH. Ratio molar EtOH: H₂O: Ar = 1:13:70. P = 1 atm. [17]



Figura 28. Comparación de distintos catalizadores de Co (continuación). (**a**) Conversión de etanol, (**b**) mol H₂/mol EtOH, (**•**) mol CO₂/mol EtOH. Ratio molar EtOH: H₂O: Ar = 1:13:70. P = 1 atm. [17]

Haga et al. [18] realizan un estudio similar, en el que el catalizador Co/Al₂O₃ obtiene muy buenos resultados. De echo, la formación de hidrógeno en los catalizadores estudiados va de mayor a menor en este orden: Co/Al₂O₃, Co/ZrO₂, Co/MgO, Co/SiO₂, Co/C. Concluyen además que en los catalizadores Co/SiO₂, Co/ZrO₂ y Co/MgO se producen water-gas shift y reacciones de metanación, mientras que en el catalizador Co/Al₂O₃ se produce water-gas shift, pero no metanación. Esta alta discrepancia entre estos y otros artículos [19][20][21] se explica teniendo en cuenta la carga de cobalto existente en cada catalizador. Así, con bajos contenidos en Co (como ocurre en [17]), la acción ácida del soporte de alúmina cobra excesivo protagonismo, produciéndose grandes cantidades de etileno. Conforme se incrementa el contenido en Co del catalizador, la producción de H₂ aumenta, aunque la producción de etileno y coke sigue siendo mayor que en Co/SiO₂ y Co/MgO [22]. En un artículo previo, Cavallaro et al. [24] ya muestran que Co/Al₂O₃ tiene una alta actividad, pero se desactiva rápidamente. Por contra, Co/MgO muestra mucho mejor comportamiento.

En resumen se podría decir que los catalizadores con base Co más estudiados son Co/Al₂O₃, Co/SiO₂ y Co/MgO. Co/Al₂O₃ está ligeramente por encima de Co/SiO₂ en cuanto a conversión y selectividad. Co/MgO parece algo por encima de Co/SiO₂ en producción de H₂, pero la conversión suele ser menor y su comportamiento es más inestable [22]. No existen muchos estudios de Co/ZnO, pero el realizado por Llorca et al. muestra un comportamiento superior a los mencionados, aunque el precio de ZnO es superior al de Al₂O₃. Por último, señalar que son catalizadores prometedores, pero se han realizado pocos estudios en condiciones reales de operación.

4.1.3. Catalizadores basados en Ni

Los catalizadores basados en Ni son los más frecuentemente utilizados en el reformado por su capacidad para romper el enlace C-C. El mayor exponente de esta familia de catalizadores es el Ni/Al₂O₃ debido a sus resistencia a las condiciones de operación. Sin embargo, debido a los sitios ácidos de la alúmina, tiende a sufrir problemas de coke, por lo que hay mucho interés en estudiar otros soportes. Además, las partículas de Ni tienden a sufrir sinterización.

Comas et al. [6] estudian el comportamiento de un catalizador Ni/Al₂O₃ bajo varias condiciones de operación, estudiando la influencia de todas ellas. Concluyen que para temperaturas superiores a 773K y ratios H₂/EtOH de al menos 6 se puede obtener una relación H/E de 5.2, con una selectividad del 91%. En los resultados se observa que a baja temperatura existe alta selectividad hacia CH₄ y CO, muy poca hacia CO₂, y baja conversión de H₂O, lo que sugiere que la reacción 1.5 es predominante. A 773K la selectividad hacia metano cae, mientras que aumenta hacia CO, lo que sugiere que la reacción de reformado de metano (reacción 1.14) juega un papel importante. El reformado de etanol sobre este catalizador transcurre por la formación de acetaldehído y etileno como productos intermedios. No se observa actividad hacia la reacción WGS en todo el rango estudiado.

Dado el buen comportamiento mostrado por el catalizador Co/ZnO, se quiso saber cómo se comporta el mismo soporte en un catalizador con base Ni, aunque los estudios de este catalizador son escasos. Yang et al. [25] realizan el primer análisis de este catalizador, incluyendo una breve comparación con otros catalizadores con base Ni (Ni/La₂O₃, Ni/MgO y Ni/Al₂O₃). A 650°C, los cuatro catalizadores alcanzan el 100% de conversión de etanol, pero ofrecen valores distintos en selectividad a H₂: Ni/ZnO y Ni/La₂O₃ rozan el 90% de selectividad, aunque Ni/La₂O₃ produce algo más de CO, y es el único catalizador en el que se detecta acetaldehído y acetona. Ni/Al₂O₃ es el único con una selectividad inferior al 80%. También estudian el efecto en la actividad del catalizador al aumentar el contenido en Ni desde el 5% hasta el 20% p/p a varias temperaturas. En los resultados se observa que el comportamiento del catalizador mejora a medida que se aumenta el contenido en Ni, aunque la muestra con un 20% muestra un

comportamiento irregular en la selectividad a H_2 . Señalar también que las muestras con un 10% y un 15% son las mejores en cuanto al contenido en CO en el producto.

Debido a los problemas de desactivación que suele padecer Ni/Al₂O₃ se han venido investigando otros soportes. Fatsikostas et al [26] comparan el comportamiento de cuatro catalizadores basados en Ni: Ni/La₂O₃, Ni/Al₂O₃, Ni/MgO y Ni/YSZ. En todos ellos se produce conversión total de etanol a 750°C y un ratio H₂/EtOH de sólo 3, pero la selectividad y su estabilidad a lo largo del tiempo cambia de uno a otro. Ni/La₂O₃ ofrece alta selectividad hacia H₂, sin que se produzca cambios en su comportamiento en 100h de operación. Además, resultados a baja temperatura muestran que Ni/La₂O₃ favorece la ruta deshidrogenación. Ni/Al₂O₃ da resultados similares al comienzo de la operación, aunque con mayor selectividad a CO. Sin embargo su actividad decae inmediatamente. Ni/YSZ tiene un comportamiento similar a Ni/La₂O₃, pero parece más activo hacia la reacción WGS que este, ya que la selectividad hacia CO y CO₂ disminuye y aumenta, respectivamente, con el tiempo. Por último, en Ni/MgO se da la menor selectividad hacia H₂, además de aumentar progresivamente la de CO. A pesar de las buenas cualidades mostradas por Ni/La₂O₃, La₂O₃ es un material higroscópico, y los pellets de este catalizador no poseen la fuerza necesaria en presencia de altas concentraciones de agua, especialmente a baja temperatura. Por ello fabrican una nuevo catalizador donde la fase activa (Ni/La₂O₃) es depositada sobre pellets de alúmina, dando lugar a Ni/(La₂O₃/Al₂O₃). Los resultados de este catalizador son similares a los obtenidos en el catalizador de Ni sobre lantana, pero necesita mayor temperatura para alcanzar la conversión completa y se detecta etileno a baja temperatura.

En una comparación de varios catalizadores con soporte MgO llevada a cabo por Frusteri et al. [27] se puede ver como Ni/MgO es menos activo pero más selectivo a H₂ que Co/MgO, además de sufrir menor desactivación. Ni/MgO también sufre menos deposición de carbón que el encontrado en soportes ácidos [28].

En una comparación directa entre varios catalizadores de Co fabricados en laboratorio y un catalizador comercial de Ni/Al₂O₃ [65] se puede ver que a misma temperatura, el catalizador comercial Ni obtiene mayor conversión, aunque el catalizador Co/Al₂O₃ ofrece una mejor distribución de productos, con algo más de CO₂ y menos CH₄. El rendimiento en H₂ también es ligeramente superior en el catalizador Co/Al₂O₃. Estos resultados no están en concordancia con los obtenidos por Comas et al. [6], posiblemente por el diferente contenido en Ni de los catalizadores en ambos estudios, que como se vió anteriormente [25], afecta al comportamiento del catalizador. Por último el catalizador Ni/Al₂O₃ es con diferencia el que mayor deposición de carbón sufre, aunque es casi el que menos actividad pierde.

Para intentar reducir la deposición de coke, Comas et al. [6] introducen oxígeno en la alimentación al reactor con el objetivo de oxidar el carbón depositado. Los resultados reportan una disminución de la cantidad de coke a medida que se aumenta el ratio O/E en la alimentación, sin embargo, también se observa un aumento de la producción de CO y CO₂ debido a la combustión. Otra contrapartida es la posibilidad de producir puntos calientes en el catalizador, lo que supondría agravar el problema de sinterización.

Otra forma de mejorar la desactivación es añadir otros compuestos como Ca y Mg. Vizcaíno et al. [29] estudiaron el comportamiento de Ni/Al₂O₃ modificado con Mg. En sus ensayos con distinta proporción Mg/Ni se observa que la cantidad de coke después de 14h de operación disminuye drásticamente, mientras que la actividad y selectividad del catalizador no sufre cambios (Figura 29). Realizando un posterior ensayo con una alimentación muy diluida observan que a pesar de contar con menor superficie específica, la conversión en el catalizador modificado con Mg es mayor, y la producción de etileno es casi un orden de magnitud menor.



Figura 29. Coke depositado sobre el catalizador para distintos ratios Mg/Ni [29]

Por el contrario, la adición de Ca sí afecta mucho a las propiedades del catalizador. En el estudio realizado por Choong et al. [31] se observa que la adición de cierta cantidad de Ca mejora la estabilidad del catalizador, pero demasiado Ca hace que el catalizador se comporte peor que Ni/Al₂O₃. Por tanto, existe un porcentaje óptimo de Ca, que puede depender de las condiciones del ensayo. Como era de esperar, el catalizador que muestra menor deposición de carbón es el que contiene la cantidad óptima de Ca.

También se ha estudiado el efecto de añadir otros compuestos a un catalizador de Ni/MgO [30]. En los resultados se comprueba que, aunque la conversión inicial del catalizador Ni/MgO y los dopados con Li, K y Na, respectivamente, es similar, decae rápidamente, siendo el catalizador no dopado el más perjudicado. Sin embargo, no hay diferencias significativas en la composición del producto. Los catalizadores dopados también muestran un mejor comportamiento frente a la sinterización (Figura 30), aunque a costa de sufrir una ligeramente superior deposición de carbón (Figura 31). En este aspecto, destacar que los catalizadores con soporte básico (MgO) sufren mucho menos coke que el catalizador con soporte ácido (SiO₂).



Figura 30. Distribución de tamaño de partículas. (A) 21% p/p Ni/MgO, (K1-A) 1% p/p K – 21% p/p Ni/MgO, (Na1-A) 1% p/p Na – 21% p/p Ni/MgO, (L11-A) 1% p/p Li – 21% p/p Ni/MgO [30]



Figura 31. Coke formado sobre varios catalizadores de Ni. (A) 21% p/p Ni/MgO, (K1-A) 1% p/p K – 21% p/p Ni/MgO, (Na1-A) 1% p/p Na – 21% p/p Ni/MgO, (Li1-A) 1% p/p Li – 21% p/p Ni/MgO [30]

Una forma quizás más eficiente de evitar coke es la que proponen Freni et al [32]. Dado que la formación de carbón viene dada principalmente por la formación de etileno, y que esta es una ruta que se debe evitar en favor de la deshidrogenación a acetaldehído, ellos proponen un reactor con dos lechos catalíticos, el primero con un catalizador con una alta selectividad hacia la deshidrogenación (proponen Cu/SiO₂) a baja temperatura, de forma que el producto del primer lecho sea fundamentalmente acetaldehído e hidrógeno, y el segundo con un catalizador muy activo hacia el reformado (proponen Ni/MgO) a alta temperatura. Los resultados muestran que en el rango 370 – 450°C, la conversión de etanol en el catalizador Cu/SiO₂ es del 100%, mientras que la selectividad decaen. Ni/MgO muestra mal comportamiento cuando se sitúa sólo en el reactor, pero cuando se sitúa a continuación de Cu/SiO₂, el proceso se muestra estable y con aceptable selectividad. Destaca la concentración de CO por debajo del 10%.

4.1.4. Catalizadores basados en metales nobles

Los metales nobles son conocidos por su capacidad para romper el enlace C-C. Si bien son más caros que el Ni, presentan la ventaja de ser más estables. La reacción transcurre por la formación de acetaldehído y/o etileno y la descomposición de estos hacia H₂, CO, CO₂ y CH₄.

Liguras et al. [33] estudian el comportamiento de Rh, Ru, Pd y Pt a alta temperatura (600-850°C), con Al₂O₃ como soporte y con distintas cargas de metal. En las pruebas con contenido en metal del catalizador del 1% p/p (Figura 32), Rh se muestra con diferencia el más activo en todo el rango de temperaturas. Ru, Pd y Pt muestran un comportamiento similar, siendo el Ru el menos activo de todos. En cuanto a la distribución de productos la tendencia es similar: Rh es el más selectivo hacia hidrógeno y el menos selectivo hacia los productos intermedios (acetaldehído y etileno), aunque también tiene la mayor selectividad hacia CO. Los 4 metales muestran un comportamiento similar en la producción de CH₄ hasta los 750°C. A partir de ahí, la producción disminuye en Rh mientras que aumenta en el resto. Incrementar el contenido en metal del catalizador produce un aumento de la actividad y la selectividad del mismo hacia los productos deseados, especialmente en el caso del Ru, que se acerca progresivamente al comportamiento de Rh con igual carga de metal, siendo Ru un metal más barato. Por ello realizan una prueba de estabilidad a este catalizador, con un ratio agua/etanol de 2, por debajo del estequiométrico para la reacción de reformado con vapor, resultando ser un catalizador bastante estable y con baja producción de acetaldehído y etileno.



Figura 32. Conversión y selectividad de distintos catalizadores basados en metales nobles. H₂O/EtOH = 3 [33]

Cuando las temperaturas son menores (300-450°C) [34] el comportamiento de estos catalizadores cambia por completo, pasando a ser Pd y Pt los más activos y Rh el que menor conversión consigue a pesar de tener mayor carga de metal (Figura 33). Sin embargo, Rh es el metal con mayor selectividad a H₂, especialmente a baja temperatura. Pd y Pt tienen alta selectividad a H₂, pero también a metano, cuya concentración prácticamente no cambia con la temperatura, lo que indica que o bien no son muy activos en el reformado, o bien la temperatura y el ratio H₂O/EtOH no son suficientemente altos. Ni en Pt ni en Pd se detecta etileno, pero los autores explican que probablemente se deba a que sigue reaccionando, no a que no se produzca. Ru obtiene los peores resultados tanto en actividad como en selectividad, en contraste con lo publicado por Liguras et al. [33], probablemente debido a la diferencia en la temperatura de ambos análisis. Sin embargo, sí concuerdan en que Rh es activo hacia la reacción WGS, algo que también reportan Frusteri et al [27], pero en lo que anteriormente difería Cavallaro [5]. Por último, Pt/Al₂O₃ es sometido a un ensayo de estabilidad, donde demuestra ser estable.



Figura 33. Conversión de catalizadores basados en metales. H₂O/EtOH = 3 [34]

Frusteri et al [27] llevan a cabo un estudio de los catalizadores para reformado de etanol vistos hasta ahora: metales nobles (Pd y Rh), níquel y cobalto; con un soporte básico de MgO. A 650°C con H₂O/EtOH = 8.4, Rh demuestra ser el catalizador más estable y activo (Figura 34), aunque no el más selectivo a H₂, debido a que es el de mayor producción de CH₄. Los demás catalizadores, si bien muestran un nivel inicial de actividad similar a Rh, decaen rápidamente debido a la desactivación por sinterización, especialmente Pd. Sin embargo, tras la desactivación inicial, se muestran bastante estables con excepción de Pd, que aumenta la producción de CO, acetaldehído y etileno. Rh es muy activo en la descomposición de acetaldehído y WGS, pero no en reformado. Esto no concuerda con el estudio de Liguras [33], a pesar de contar con ratio agua/etanol superior, lo que indica que la acción del soporte influye mucho en el comportamiento del catalizador. Co y Ni por el contrario, son muy activos en reformado con vapor.



Figura 34. Conversión y estabilidad de distintos catalizadores con soporte MgO. T = 650°C, $H_2O/EtOH = 8.4$ [27]

4.2. <u>ATR</u>

El reformado autotérmico es similar al reformado con vapor desde el punto de vista de las reacciones que tienen lugar, por lo que los catalizadores más efectivos son los mismos que los usados en este, es decir, están basados en metales nobles o en Ni, aunque no son exactamente iguales por la existencia de reacciones de combustión en el interior del reactor, lo que se traduce en que los catalizadores deben ser más resistentes a la sinterización. Para el reformado de metano se prefiere un catalizador Ni con soporte de mineral de espinela de magnesio y alúmina (MgAl₂O₄), mientras que en el caso del etanol los metales nobles son más utilizados [56]. Los catalizadores comerciales suministrados por Haldor Topsoe están en forma de anillos o de cilindros.

Entre estos, Ir/La₂O₃ demuestra ser buen catalizador, muy activo, selectivo hacia H₂, por encima de Ru y Pd, y similar a Rh, con la ventaja de ser mucho más barato que este (Figura 35). Además, resulta ser un catalizador muy estable [57]. Con respecto a otros soportes, Ir/La₂O₃ muestra mayor actividad, y sobre todo selectividad, que Ir/Al₂O₃, Ir/CeO₂ y ZrO₂, con la misma carga de Ir de 1% p/p (Figura 36).



Figura 35. Conversión y selectividad de varios catalizadores basados en metales nobles. EtOH : H_2O : $O_2 = 1 : 3 : 0.3$ [57]



Figura 36. Conversión y selectividad de un catalizador basado en Ir, con varios soportes EtOH : H_2O : $O_2 = 1 : 3 : 0.3$ [57]

Gutierrez et al. [72] comparan el rendimiento de catalizadores de Rh y Pt (mono y bimetálicos) sobre zirconia, con un catalizador NiO/Al₂O₃ comercial. Tanto este como Rh/ZrO₂ y RhPt/ZrO₂ muestra conversión total de etanol a 700°C, mientras que Pt/ZrO₂ se queda entorno al 60%. Sin embargo Rh/ZrO₂ muestra la mejor producción de H₂, seguido de RhPt/ZrO₂ y NiO/Al₂O₃, todos cerca de los límites termodinámicos. Es interesante comprobar que el comportamiento de Pt/ZrO₂ no es muy diferente al que muestra ZrO₂ (Figura 37).



Figura 37. Distribución de productos de varios catalizadores mono y bimetálicos basados en metales nobles para ATR. Comparación con la distribución de equilibrio. De abajo a arriba: H₂, CO, CO₂, CH₄, otros. T = 700°C, H₂O/EtOH = 4, O/E = 0,4

4.3. <u>POX</u>

La oxidación parcial de etanol no ha recibido mucha atención hasta hace pocos años, como demuestra el hecho de que la mayoría de artículos al respecto son recientes. Los catalizadores usados son los mismos que los vistos hasta ahora, metales nobles, Ni y Co, aunque estos últimos han recibido mucha menos atención debido a que son fácilmente oxidables en las condiciones de operación [1], y por lo tanto se modifica su comportamiento. Los soportes utilizados son óxidos, principalmente aquellos con propiedades redox, como CeO₂ o La₂O₃ [58]. Dentro de los metales nobles, Pt acapara gran parte de la atención [59][60][61], ya que su actividad no cambia en exceso en varios cientos de horas de operación, aunque como en otros casos, el soporte tiene gran influencia en la distribución de productos. Comparando con un metal con reconocida alta actividad como es Rh, Pt muestra un comportamiento muy similar, aunque con mejor proporción CO₂/CO. Otros metales estudiados son Ir [62], Pd [63] y Ru [64]. Ir muestra alta conversión de etanol, con una concentración de H₂ y CO creciente con la temperatura, como indica la termodinámica, mientras que hidrocarburos C2 son detectados sólo a temperaturas inferiores a 773K (Figura 38). También muestra un comportamiento muy esable en 60h. de operación (Figura 39). Este mismo catalizador se prueba en reformado con vapor y ATR.



Figura 38. Distribución de productos de Ir/CeO_2 . O/E = 0,6 [62]



Figura 39. Prueba de estabilidad de un catalizador Ir/CeO_2 . O/E = 0,6, T = 923K [62]

Con el catalizador de Pd/CeO₂ o Pd/Y₂O₃ [63], por contra se obtiene acetaldehído hasta 1000K, y no se obtiene conversión total de etanol hasta 900K y 850K, respectivamente. Sin embargo, aunque Pd/CeO₂ necesita más temperatura para obtener conversión total, la conversión a baja temperatura y la selectividad hacia hidrógeno es superior. Ru muestra un comportamiento similar a Pd sobre el mismo soporte, aunque la selectividad a hidrógeno de Ru es algo mayor. Como contrapartida, produce mucho más acetaldehído a baja temperatura, aunque por encima de 900K no aparece con ninguno de los dos. Pd es muy estable en 20h. de operación, mientras que no se dice nada con respecto a Ru. Destacar que aunque en [63] Pd/Y₂O₃ produce acetaldehído hasta 1000k, el mismo catalizador en [64] no muestra acetaldehído por encima de 800K.

4.4. Water-gas shift reaction

Actualmente el catalizador usado en WGS depende de la etapa: alta temperatura (HTS), o baja temperatura (LTS). Para HTS el catalizador utilizado está basado en óxidos de hierro y cromo, con trazas de otros compuestos como Na y K. Para LTS el catalizador comercial está compuesto por óxidos de cobre, zinc y aluminio [20][36][37][39]. Estos catalizadores tienen el inconveniente de necesitar largos procedimientos de activación, ser pirofóricos y sufrir desactivación por envenenamiento y sinterización, especialmente el catalizador de LTS [40][41], por lo que no son adecuados para posibles recientes aplicaciones, como parte de un sistema de pila de combustible o para ser montado en un vehículo [38]. Por ello se buscan nuevos catalizadores capaces de resistir mejor cambios en el régimen de funcionamiento, no pirofóricos, y que permitan llevar a cabo la operación en un solo reactor, lo que supone mejorar la actividad, selectividad y estabilidad.

En este sentido, catalizadores basados en metales preciosos (Pt, Pd y Au) sobre óxidos metálicos como CeO₂, TiO₂ y Fe₂O₃ han sido estudiados como posibles catalizadores de próxima generación por ser efectivos para WGS a baja temperatura [41][45][46][47]. Su gran ventaja es ser no pirofóricos y no necesitar tratamiento previo. Sin embargo, su alto coste posiblemente limite su implantación.

Por otra parte, los catalizadores de Cu siguen recibiendo gran atención por su alta actividad hacia WGS a bajas temperaturas y porque su funcionamiento aún no está completamente comprendido, por lo que hay margen de mejora [42]. En concreto, los esfuerzos se centran en mejorar la estabilidad sin perder actividad, siendo los catalizadores Cu/CeO₂ [40][48], Cu/ZrO₂ [49][50], Cu/TiO₂ [42][51] y Cu/Al₂O₃ [52][53] los más estudiados. Jeong et al. [43] y Sagata et al [44] han realizado recientemente estudios sobre varios de estos catalizadores.

Otros metales elementos estudiados son Ni [54], Fe y Co [55].

5. Hidrógeno para automoción [66]

El hidrógeno está llamado a ser el portador de energía del futuro, sustituyendo a los actuales combustibles fósiles (petróleo, carbón y LPG). Actualmente se produce principalmente por reformado con vapor de metano, pero así producido no se puede considerar un combustible renovable, puesto que parte de una fuente no renovable. Desde hace varios años se han venido investigando otras fuentes para la producción de hidrógeno, pero la mayoría son no renovables. A diferencia de estas, el etanol es una fuente prometedora, ya que es de fácil manejo, no tóxica, y puede producirse de forma renovable mediante fermentación de determinados cultivos.

Una aplicación con especial interés es la sustitución del actual sistema de propulsión de vehículos por otro basado en pilas de combustibles alimentadas por hidrógeno. Al margen de los problemas de la tecnología actual de pilas de combustible, la transición está limitada por la no existencia de infraestructura para la distribución y repostaje de hidrógeno. Se plantean dos posibles escenarios:

- Producción centralizada. Producción en grandes centrales y distribución hacia los puntos de repostaje en camiones o mediante gaseoductos.
- Producción distribuida. Producción en pequeñas plantas situadas en los puntos de repostaje. Es la opción estudiada en este proyecto.

Estudios sugieren que la segunda opción es más atractiva a corto plazo, dado que la demanda aún no es lo suficientemente grande como para rentabilizar una gran red de suministro centralizada. Por el contrario, a largo plazo, una alta demanda haría inviable el mantenimiento de muchas pequeñas centrales de producción. Si además se quiere acompañar la producción de hidrógeno con captura y almacenamiento de CO₂, la producción distribuida queda descartada por el elevado coste que supondría la instalación de múltiples almacenamientos.

5.1. <u>Reformadores compactos</u>

La producción actual de hidrógeno se lleva a cabo en grandes plantas de reformado de metano dentro de refinerías, como el mostrado anteriormente en la Figura 1. Estos equipos, diseñados para altas producciones, suelen medir más de 12 metros de alto, por lo que serían más apropiados para el modelo de producción centralizada. El establecimiento de la producción in situ en los puntos de repostaje requiere equipos específicamente diseñados para ese fin. Hay que aclarar que estos equipos han sido inicialmente diseñados para reformado de metano o gas natural, pero la adaptación a etanol no debería ser difícil.

5.1.1. Reformador compacto

Este equipo, desarrollado por Haldor-Topsoe, está diseñado para pequeñas plantas y sigue el esquema básico del reactor de reformado tradicional, en el sentido de que los reactivos circulan por un tubo relleno de catalizador que es calentado externamente por gases de combustión. La diferencia está en la disposición y el recorrido que siguen los reactivos dentro del mismo, que dan como resultado un equipo más compacto (Figura 40).

5.1.2. Reformador tipo plato

Estos equipos son aún más compactos que los tradicionales reactores de reformado. Están compuestos por varios platos dispuestos uno encima de otro. En cada cara de los platos hay un catalizador distinto, uno para reformado y otro para combustión catalítica. De esta forma se mejora la transferencia de calor hacia el catalizador de reformado, lo que a su vez ayuda a mejorar los tiempos de arranque, debido a una menor inercia térmica. También puede resultar en equipos más baratos, ya que el diseño favorece la estandarización. Dada la disposición de los catalizadores, este diseño puede ser especialmente útil si se combina con una pila de combustible, de forma que el gas que sufre la combustión catalítica sea el gas proveniente del ánodo (Figura 41). Una variante de este reactor es el reactor en panal.



Figura 40. Reformador compacto, basado en diseñó de Haldo-Topsoe [66]



Figura 41. Reformador tipo plato [67]

5.1.3. Reactor de membrana

Este reactor permite la producción y purificación de H₂ en un solo equipo. La mezcla reactiva se alimenta bajo presión a un reactor con un lecho catalítico. Una de las paredes del reactor es una membrana de Pd, que es permeable con alta selectividad a H₂. De esta forma el H₂ es retirado por diferencia de presión al mismo tiempo que se produce, lo que aumenta la conversión. El mayor problema de las membranas de Pd para su uso práctico es su estabilidad (envenenamiento, deposición de carbón, estrés mecánico). Por este motivo, los reactores de membrana no usan Pd puro, si no aleaciones de Pd con otros metales. Las membranas de Pd-Ag y Pd-Cu son las más usadas [1].



Figura 42. Reactor de membrana [68]

5.2. Proyectos en funcionamiento [67]

En el año 2005 existían alrededor de 90 estaciones de repostaje de hidrógeno repartidas por el mundo, la mayoría unidas a proyectos de investigación y demostración. La mayoría de las estaciones en Europa y Estados Unidos funcionan con camiones de hidrógeno comprimido y electrólisis, mientras que las estaciones Japonesas están basadas en el reforming de hidrocarburos, incluyendo gas natural, LPG y gasolina.

Las estaciones Europeas forman parte del programa CUTE. Este programa pretende crear una pequeña flota de autobuses públicos alimentados por hidrógeno en varias ciudades. Ambas plantas listadas a continuación comenzaron su actividad en 2003.

5.2.1. Stuttgart

Esta planta puede operar tanto con reforming de hidrocarburos in situ como con hidrógeno comprimido en camiones. El tiempo de llenado del depósito de un autobús es de 20 minutos, a una presión de 15 bar. Los tiempos de arranque son 1 y 18 horas, en caliente y frío respectivamente. El hidrógeno es almacenado en dos tanques, uno a media presión (200-350 bar) y otro a alta presión (400 bar). El incidente más común es el mal funcionamiento de un medidor de caudal.

5.2.2. Madrid

Al igual que la anterior, la planta puede operar con reforming in situ o con hidrógeno comprimido en camiones. La presión de suministro es de 16 bar. Los tiempos de arranque son 4 y 8 horas, en caliente y frío respectivamente. La estación fue cerrada en 2006 como estaba previsto en el contrato.

6. Referencias

- Renewable hydrogen technologies, chapter 7 Hydrogen from bioethanol. Jordi Llorca, Vicente Cortés Corberán, Nuria J. Divins, Raquel Olivera Fraile, Elena Taboada. Ed. Elsevier. 2013
- [2] Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of etanol: a review. Agus Haryanto, Sandun Fernando, Naveen Murali, Sushil Adhikari. Energy & Fuels nº 19. 2005
- [3] Enciclopedia Ullmann's. Gas production, 2: Processes
- [4] Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde. International Journal of Hydrogen Energy. 2006
- [5] Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts. S. Cavallaro. Energy & Fuels. 2000
- [6] Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. José Comas, Fernando Mariño, Miguel Laborde, Norma Amadeo. Chemical Engineering Journal. 2004
- [7] Inshight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. PrakashD. Vaidya, Alirio E. Rodrigues. Chemical Engineerign Journal. 2006
- [8] Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming.Fabien Aupretre, Claude Descorme, Daniel Duprez. Topics in Catalysis. 2004
- [9] A comparative study on energetic and exergetic assessment of hydrogen production from bioethanol via steam reforming, partial oxidation an auto-thermal reforming processes. Zouhour Khila, Noureddine Hajjaji, Marie-Noëlle Pons, Viviane Renaudin, Ammar Houas. Fuel processing Technology 112. 2013
- [10]Product and process design principles. Warren D. Seider, J.D. Seader, Daniel R. Lewin. Ed. Wiley. 2004
- [11] Rules of thumb in engineering practice. Donal R. Woods. Ed. Wiley-VCH. 2007
- [12] Fluid movers: pumps, compressors, fans and blowers. Ed. McGraw-Hill. 1979

- [13] Chemical Process Design and Integration. Robin Smith. Ed. Wiley. 2005
- [14] Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam reforming, partial oxidation and combined auto-thermal reforming: a thermodynamics analysis. Gerd Rabenstein, Viktor Hacker. Journal of power sources 185. 2008
- [15]Diseño, construcción y operación de un procesador de bioetanol de 360kW para la producción de hidrógeno destinado a pilas de combustible poliméricas. Tesis Doctoral Juan Luis Sanz Yagüe. 2013
- [16] Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts. Eduardo López, Nuria J. Divins, Andrés Anzola, Susana Schbib, Daniel Borio, Jordi Llorca. International Journal of Hydrogen Energy. 2013
- [17] Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. Jordi Llorca, Narcís Homs, Joaquin Sales, Pilar Ramírez. Journal of Catalysis. 2002
- [18]Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of etanol. Fumihiro Haga, Tsuyoshi Nakajima, Hidemaru Miya, Shozi Mishima. Catalysis Letters. 1997
- [19] A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming. A. Kaddouri, C. Mazzocchia. Catalysis Communications. 2004
- [20] High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. Marcelo S. Batista, Rudye K.S. Santos, Elisabete M. Assaf, José M. Assaf, Edson A. Ticianelli. Journal of Power Sources. 2004
- [21]Catalytic properties of supported transition metal catalysts for conversión of etanol in the presence of water vapor. Haga, F., Nakajima, T., Yamashita, K., Mishima, S., Suzuki, S. Nippon Kagaku Kaishi. 1997

- [22] Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. Marcelo S. Batista, Rudye K.S. Santos, Elisabete M. Assaf, José M. Assaf, Edson A. Ticianelli. Journal of Power Sources. 2003
- [23]CO-free hydrogen from steam-reforming of bioetanol over ZnO-supported cobalt catalysts. Effect of the metallic precursor. Jordi Llorca, Pilar Ramírez de la Piscina, Jean-Alain Dalmon, Joaquin Sales, Narcís Homs. Applied Catalysis. 2003
- [24] Hydrogen produced from etanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. S. Cavallaro, N. Mondello, S. Freni. Journal of Power Sources. 2001
- [25]Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. Yu Yang, Jianxin Ma, Fei Wu. International Journal of Hydrogen Energy. 2006
- [26] Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. Athanasios N. Fatsikostas, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios. Catalysis Today. 2002
- [27] H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro. Catalysis Communications. 2004
- [28]Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation. V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos. Journal of Power Sources. 2002
- [29] Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition. A.J. Vizcaíno,
 P. Arena, G. Baronetti, A. Carrero, J.A. Calles, M.A. Laborde, N. Amadeo. International Journal of Hydrogen Energy. 2008
- [30] Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel. F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro. Applied Catalysis. 2004
- [31]Effect of calcium addition on catalytic etanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism. Catherine K.S.

Choong, Ziyi Zhong, Lin Huand, Zhan Wang, Thiam Peng Ang, Armando Borgna, Jianyi Lin, Liang Hong, Luwei Chen. Applied Catalysis. 2011

- [32] Hydrogen production by steam reforming of ethanol: a two step process. S. Freni, N. Mondello, S. Cavallaro, G. Cacciola, V.N. Parmon, V.A. Sobyanin. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2000
- [33] Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. Dimistris K. Liguras, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios. Applied Catalysis. 2003
- [34] Low temperature steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. Aristides C. Basagiannis, Paraskevi Panagiotopoulou, Xenophon E. Verykios. Topics Catalysis. 2008
- [35] Hydrogen production from ethanol over Rh-Pd/CeO₂. M. Scott, M. Goeffroy, W. Chiu, M. A. Blackford, H. Idriss. Topics in Catalysis. 2008
- [36]Gas Production, 3. Gas Treating. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.Boll, W., Hochgesand, G., Higman, C., Supp, E., Kalteier, P., Müller, W.-D., Kriebel, M., Schlichting, H. and Tanz, H. 2011.
- [37] Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of etanol: a review. Agus Haryanto, Sandun Fernando, Naveen Murali, Sushil Adhikari. Energy & Fuels. 2005
- [38] DOE Hydrogen Program. 2005
- [39] Low temperature water-gas shift reaction over alkali metal promoted cobalt carbide catalysts. Muthu Kumaran Gnanamani, Gary Jacobs, Wilson d. Shafer, Dennis E. Sparks, Shelley Hopps, Gerald A. Thomas, Burtron H. Davis. Topics in Catalysts. 2014
- [40] Hydrogen production from low temperature WGS reaction on co-precipitated Cu-CeO₂ catalysts: and optimization of Cu loading. Dae-Woon Jeong, Hyun-Suk Na,

Jae-Oh Shim, Won-Jun Jang, Hyun-Seog Roh, Un Ho Jung, Wang Lai Yoon. International Journal of Hydrogen Energy. 2014

- [41] Longevity test for a water-gas shift catalyst. Rui Costa Neto, Inês Monteiro, Ricardo Maximino, João Toste de Azevedo. International Journal of Hydrogen Energy. 2014
- [42] The sonochemical approach imporoves the CuO-ZnO/TiO₂ catalyst for WGS reaction. Nina Perkas, Poernomo Gunawan, Galina Amirian, Zhan Wang, Ziyi Zhong, Aharon Gedanken. Physical Chemistry Chemical Physics. 2014
- [43] Low temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. Dae-Woon Jeong, Won-Jun Jang, Jae-Oh Shim, Won-Bi Han, Hyun-Seog Roh, Un Ho Jung, Wang Lai Yoon. Renewable Energy. 2014
- [44] Study on factors controlling catalytic activity for low temperature water-gas-shift reaction con Cu-based catalysts. Catalysis Today. 2013
- [45]Effect of morphological characteristic of TiO₂ supported noble metal catalysts on their activity for water-gas shift reaction. Paraskevi Panagiotopoulou, Dimitris, I Kondarides. Journal of Calysis. 2004
- [46] Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism. Physical Chemistry Chemical Physics. 2006
- [47] Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe₂O₃ catalysts, TPR/TPO studies and behavior in the water-gas shift reaction. Akula Venugopal, Mike, S. Scurrell. Applied Catalysis. 2004
- [48] In situ studies of the active sites for de water gas shift reaction over Cu-CeO₂ catalysts: complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria. Xianqin Wang, José A. Rodríguez, Jonathan C. Hanson, Daniel Gamarra, Arturo Martínez-Arias, Marcos Ferández-García. Journal of Physical Chemistry. 2006

- [49] Influence of the crystalline structure of ZrO₂ on the activity of Cu/ZrO₂ catalysts on the water gas shift reaction. Gonzalo Águila, Sichem Guerrero, Paulo Araya. Catalysis Communications. 2008
- [50]Cu-ZrO₂ catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures. Jung Bong Ko, Chul Min Bae, You Shick Jung, Dong Hyun Kim. Catalysis Letters. 2005
- [51] High water-gas shift activity in TiO₂ (110) supported Cu and Au nanoparticles: role of the oxide and metal particle size. José A. Rodriguez, Jaime Evans, Jesús Graciani, Joon-Bum Park, Ping Liu, Jan Hrbek, Javier Fdez. Sanz. Journal of Physical Chemistry C. 2009
- [52] Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction. Hidenori Yahiro, Keisuke Murawaki, Kazuhiko Saiki, Tetsuya Yamamoto, Hiroyuki Yamaura. Catalysis Today. 2007
- [53] In situ observation of the dynamic behavior of Cu-Al-O_x catalysts for water gas shift reaction during daily start-up and shut-down (DSS)-like operation. Shun Nishimura, Tetsuya Shishido, Junya Ohyama, Kentaro Teramura, Atsushi Takagaki, Tsunehiro Tanaka, Kohki Ebitani. Catalysis Science and Techonology. 2012
- [54] Water–gas shift activity of K-promoted (Ni)Mo/γ-Al₂O₃ systems in sulfur-containing feed. Dimitrinka Nikolova, Rumeana Edreva-Kadrjieva, Tatyana Grozeva. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2011
- [55] A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts. S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner. Applied Catalysis. 2001
- [56] Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. R.M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro. Chemical Revies. 2007
- [57] Hydrogen production via autothermal reforming of etanol over noble metal catalysts supported on oxides. Hongqing Chen, Hao Yu, Yong Tang, Minqiang Pan, Guangxing Yang, Feng Peng, Hongjuan Wang, Jian Yang. Journal of Natural Gas Chemistry. 2009

- [58] Methanol: a "smart" chemical probe molecule. Mohit Badlani, Israel E. Wachs. Catalysis Letters. 2001
- [59] Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. Lissiane V. Mattos, Fábio B. Noronha. Journal of Power Sources. 2005
- [60] Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism. Lissiane V. Mattos, Fábio B. Noronha. Journal of Catalysis. 2005
- [61]Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂ supported Pt an Rh catalysts. A.M. Silva, L.O.O. Costa, A.P.M.G. Barandas, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha. Catalysis Today. 2008
- [62] Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: a comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. Weijie Cai, Fagen Wang, Ensheng Zhan, A.C. Van Veen, Claude Mirodatos, Wenjie Shen. Journal of Catalysis. 2008
- [63] Partial oxidation of ethanol over Pd/CeO₂ and Pd/Y₂O₃ catalysts. L.O.O. Costa, A.M. Silva, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha. Catalysis Today. 2008
- [64] Partial oxidation of ethanol on Ru/Y₂O₃ and Pd/Y₂O₃ catalysts for hydrogen production. A.M. Silva, A.P.M.G. Barandas, L.O.O. Costa, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha. Catalysis Today. 2007
- [65] Steam reforming of ethanol over supported Co and Ni catalysts. Philippe Bichon, Gro Haugom, Hilde J. Venvik, Anders Holdmen, Edd A. Blekkan. Topics in Catalysis. 2008
- [66] Review of small stationary reformers for hydrogen production. Report to the International Energy Agency. 2001
- [67] Small-scale reformers for stationary hydrogen production with minimum CO₂emissions. Report to the International Energy Agency. 2005

- [68] Hydrogen permeation in a thin Pd-Cu alloy membrane reactor for steam reforming of ethanol. Zhang, X., Wang, W., Xiong, G., Yang, W. Chinese Journal of Catalysis. 2010
- [69]Pinch analysis and process integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy. Ian C. Kemp. Ed. Elsevier-Butterowrth-Heinemann. 2007
- [70] Proyecto BIO. Universidad de Sevilla Abengoa Hidrógeno. 2014
- [71] http://www.topsoe.com/products/CatalystPortfolio.aspx
- [72] Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. A. Gutierrez, R. Karinen,S. Airaksinen, R. Kaila, A.O.I Krause. International Journal of Hydrogen Energy.2011
- [73] Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water.R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic. Nature. 2002
- [74] Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. Guodong Wen, Yunpeng Xu, Huaijun Ma, Zhusheng Xu, Zhijian Tian. International Journal of Hydrogen Energy. 2008
- [75] Aqueous-phase reforming of renewables for selective hydrogen production in the presence of supported platinum catalysts. Alexey V. Kirilin. Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering. Process Chemistry. Department of Chemical Engineering. Åbo Akademi University. Turku/Åbo, Finland. 2013
- [76] Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. Ivna O. Cruz, Nielson F.P. Ribeiro, Donato A.G. Aranda, Mariana M.V.M. Souza. Catalysis Communications. 2008
- [77] The role of bio-ethanol in aqueous phase reforming to sustainable hydrogen. A.V. Tokarev, A.V. Kirilin, E.V. Murzina, K. Eränen, L.M. Kustov, D.Yu. Murzin, J.P. Mikkola. International Journal of Hydrogen Energy. 2010
- [78] Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO₂ supported Ru catalysts. Toshiaki Nozawa, Yuichi Mizukoshi, Akihiro Yoshida, Shuichi Naito. Applied Catalysis. 2014
- [79] The effect of ZnO addition on Co/C catalysts for vapor and aqueous phase reforming of ethanol. Stephen D. Davidson, Junming Sun, Yongchun Hong, Ayman M. Karim, Abhaya K. Datye, Yong Wang. Catalysis Today. 2014
- [80] Hydrogen production by catalytic ethanol steam reforming. Apichai Therdthianwong, Tawee Sakulkoakiet, Supaporn Therdthianwong. ScienceAsia. 2001