

Reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ para obtención de hidrógeno: efecto de las variables de operación

Carolina Montero*, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo

Universidad del País Vasco UPV/EHU. Departamento de Ingeniería Química

Barrio Sarriena s/n. Leioa-España

*carodromontero@gmail.com

Resumen— Se ha estudiado el proceso de reformado con vapor de etanol para obtener hidrógeno con un catalizador de Ni soportado en α Al₂O₃ modificada con La₂O₃. Para delimitar las condiciones óptimas y maximizar la producción de H₂ con el mejor compromiso de actividad-selectividad-desactivación, se ha realizado un estudio detallado del efecto sobre los índices de reacción (conversión y rendimientos) de las condiciones de reformado: temperatura, entre 500-650 °C; tiempo espacial, hasta 0.35 g_{cat}/g_{EiOH}, que permite alcanzar el equilibrio termodinámico; relación molar vapor/etanol entre 3 (relación estequiométrica del reformado) y 9 (gran dilución con agua); tiempo de reacción hasta 20 h. El catalizador Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ es activo y estable, adecuado para el proceso de reformado con vapor de etanol, con elevado rendimiento y selectividad de H₂, aunque el efecto de las variables de operación tiene una difícil interpretación, debido a la complejidad del esquema de reacción, con numerosas reacciones individuales.

Palabras Clave—Reformado con vapor, Etanol, Hidrógeno, Catalizador, Níquel

Abstract—Ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni supported in α Al₂O₃ modified with La₂O₃ has been studied. A detailed study on the effect of the reforming conditions over reaction indices (conversion and yield) has been doing, to delimit the optimal conditions and maximizing the H₂ production correlating activity-selectivity-deactivation. The reforming conditions were: temperature, 500-650 °C; space-time, 0.02-0.35 g_{cat}/g_{EiOH}; steam/ethanol molar ratio between 3 (stoichiometric ratio) and 9 (high dilution); time on stream, 20 h. Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst are active and stable, suitable for ethanol steam reforming process, with high hydrogen yield and selectivity, the effect of the operation variables has a difficult interpretation because the reaction pathways has various individual reactions.

Keywords—Steam Reforming, Ethanol, Hydrogen, Catalyst, Nickel

I. INTRODUCCIÓN

El bienestar social de los países desarrollados y la consecución de este bienestar en los países en desarrollo exige satisfacer una creciente demanda energética. Para resumir el estado de la energía, de los informes de la Agencia Internacional [1] podemos destacar como puntos relevantes:

- Las abultadas diferencias del precio de la energía entre regiones (con 880 millones de personas sin acceso a la energía)

- La necesidad de conjugar la competitividad energética con la lucha contra el cambio climático
- La evidencia de la creciente demanda de petróleo (de menor calidad) hasta 2050

En este escenario, la denominada Economía del Hidrógeno es una alternativa al modelo energético del petróleo. Esta plataforma contempla que este gas puede ser generado de forma limpia y económica utilizando un amplio abanico de energías renovables [2]. El H₂ servirá para el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad.

Desde el punto de vista energético, el H₂ es una alternativa para el sector del transporte que consume el 18% de la energía primaria mundial. Sin embargo, en la actualidad y a corto plazo, el principal papel a desempeñar por el H₂ es el de materia prima, con un consumo mundial de 500 billones de Nm³ y con un aumento anual estimado del 5-10 % en los sectores de producción de NH₃ (para la industria de fertilizantes), refinado de fracciones del petróleo, síntesis de metanol y aplicaciones en industrias como la alimentaria, electrónica y metalúrgica. Gran parte del aumento de la demanda está asociado a la intensificación de los procesos de hidrogenación e hidrocrackeo en las refinerías.

La principal limitación de la economía del H₂ es su producción, porque el 48 % del H₂ es producido a partir de gas natural, el 30 % a partir de nafta y otras corrientes de refinería, el 10 % desde carbón y el 4 % mediante electrolisis. Este reparto pone de manifiesto que la actual generación de H₂ está asociada al consumo de combustibles fósiles y a la emisión de CO₂ en sus procesos de producción (mayoritariamente el reformado con vapor) [3]. Además, en gran medida su consumo se realiza en la industria petroquímica, para la generación de combustibles de automoción, a su vez generadores de CO₂.

En consecuencia, la adaptación de la economía del H₂ a los retos de la sociedad exige la producción por rutas sostenibles. Si bien a largo plazo la ruta idónea es la electrolisis, a corto y medio plazo, la obtención de H₂ desde derivados de biomasa (separada de la cadena alimenticia), tiene un indiscutible interés, por su pequeña contribución a la emisión de CO₂ [4], integración con la explotación de recursos naturales y contribución a una economía social.

Las rutas de obtención de H₂ a partir de biomasa son unos de los pilares del concepto de la Bio-refinería y pueden

clasificarse en las de gasificación, pirólisis e hidrólisis y fermentación. Las tres dan lugar a oxigenados como metanol, DME, bio-oil y etanol, los cuales son fuentes de H₂ mediante reformado [5].

Las buenas perspectivas sobre la disponibilidad de etanol de segunda generación aumentan el interés de las rutas de su valorización como combustible y materia prima, las cuales pueden contribuir en gran medida a desarrollar a gran escala el concepto de biorefinería. Las propiedades físicas y la composición hacen que el etanol sea adecuado como materia prima para la producción de H₂.

El reformado con vapor de etanol (SRE), es un proceso endotérmico, termodinámicamente posible a temperaturas relativamente bajas (entre 300 y 800 °C), y cuya reacción global se rige por la siguiente estequiometría:



y en función del catalizador utilizado se presentan diferentes reacciones secundarias, como las enumeradas en la Tabla 1 que además de formación de H₂ y CO₂ dan lugar a productos no deseados [6].

TABLA I: REACCIONES SECUNDARIAS INVOLUCRADAS EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL

REACCIÓN	ECUACIÓN
Deshidratación	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Reformado de etileno	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
Deshidrogenación	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$
Descomposición del acetaldehído	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
Reformado con vapor del C ₂ H ₄ O	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{CO}$
Descomposición del etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$
Metanación de los CO _x	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Reformado con vapor de metano	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
Reacción Water Gas Shift (WGS)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<i>Formación y gasificación del coque</i>	
Descomposición de metano	$\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$
Reacción de Boudouard	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
Polimerización	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{depósitos (coque)}$
Gasificación	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

Los catalizadores de Ni y Co son muy activos para la producción de coque, si bien el aumento de la relación vapor/etanol en la alimentación resulta eficaz para la atenuación de la deposición [7]. Sin embargo, no hay una relación directa entre el nivel de desactivación del catalizador y el contenido de coque, sino que la disminución de la actividad depende principalmente de la naturaleza del coque y

de las propiedades físico-químicas de los catalizadores [8]. Además, la naturaleza del coque es a su vez dependiente de las propiedades del catalizador y de las condiciones de operación.

Este trabajo tiene como objetivo establecer el efecto de las variables de operación en el proceso de reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃, con especial atención al efecto sobre la desactivación del catalizador.

II. EXPERIMENTAL

A. Catalizador y Equipo de reacción

El catalizador (10 %p de Ni y 9 %p de La₂O₃) se ha preparado por impregnación a humedad incipiente [9], y se ha equilibrado mediante un ciclo de reacción-regeneración [10] para lograr un comportamiento cinético reproducible. Los experimentos se han realizado en un equipo Microactivity Reference con un reactor de lecho fluidizado, conectado en línea con un Micro-GC Agilent 3000, provisto de cuatro canales cromatográficos para el análisis de productos.

Las condiciones de operación, para el análisis de las variables han sido: Temperatura= 500-650 °C, relación molar vapor/etanol (S/E) = 3-9 y tiempo espacial (W/F₀)= 0.02-0.35 g_{cat}h/g_{EtOH}. Presión parcial del etanol: 0.083 atm. Antes de cada reacción el catalizador se reduce in situ a 700 °C durante 2 h en corriente de H₂-He (10% de H₂ v/v). Los ensayos han tenido una duración de 20 h. Las condiciones de reacción utilizadas han permitido obtener datos cinéticos tanto cerca como lejos del equilibrio termodinámico.

B. Índices de reacción

Los índices de reacción utilizados son:

La conversión (X_{EtOH}), definida como la fracción de etanol reaccionado, que se calcula a partir de los caudales molares de etanol a la entrada (F_{EtOH,e}) y a la salida (F_{EtOH,s}) del reactor:

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{F_{\text{EtOH,e}} - F_{\text{EtOH,s}}}{F_{\text{EtOH,e}}}$$

El rendimiento de cada producto (R_i), definido como la relación entre el caudal molar del compuesto i producido, F_i; y el caudal molar de etanol alimentado, considerando la estequiometría de cada reacción de transformación de etanol:

$$R_i = \frac{F_i \cdot \nu_i^{-1}}{F_{\text{EtOH,e}}}$$

donde ν_i = 6 para el H₂, ν_i = 2 para el CO₂, CO y CH₄, y ν_i = 1 para el acetaldehído y etileno.

III. RESULTADOS

A. Efecto sobre los índices de reacción a tiempo cero

En las Figuras 1 y 2 se muestra el efecto de la temperatura y el tiempo espacial sobre los índices de reacción a tiempo cero. La evolución con el tiempo espacial permite observar 2 zonas claramente diferenciadas en la Figura 1: en la zona I, correspondiente a tiempo espacial <0.09 g_{cat}h/g_{EtOH}, se produce un muy acusado aumento de la conversión (puntos

rellenos) y del rendimiento de H₂ (puntos huecos); en la zona II, correspondiente a tiempo espacial >0.09 g_{cat}h/g_{EtOH}, se alcanza conversión prácticamente completa, y el rendimiento de H₂ varía muy lentamente hasta alcanzar los valores correspondientes al equilibrio.

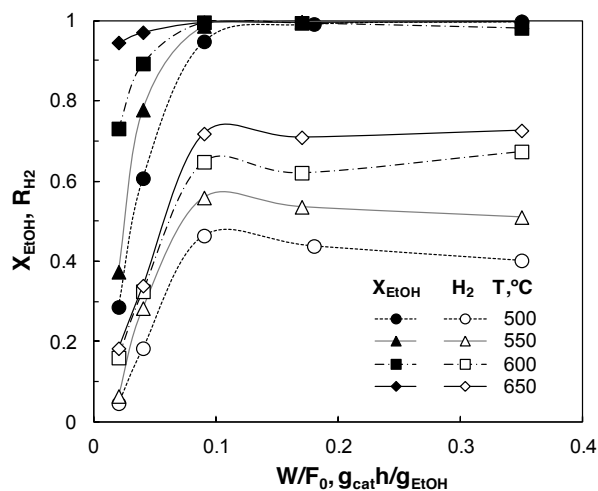


Fig. 1. Efecto del tiempo espacial en los valores iniciales de conversión de etanol (símbolos rellenos) y rendimiento de H₂ (símbolos huecos) a diferentes temperaturas de reacción. Condiciones de reacción: S/E=3

En el caso de los subproductos (Figura 2), los rendimientos de acetaldehído y etileno disminuyen rápidamente en la zona I, y desaparecen del medio de reacción en la zona II, lo que indica su carácter de productos primarios en el esquema de reacción. El rendimiento de CO₂ evoluciona de forma casi paralela al de H₂. Los rendimientos de CO y metano evolucionan de forma diferente con el tiempo espacial según se opera a alta o a baja temperatura, por la diferente contribución de las reacciones de metanación y WGS (favorecidas a baja temperatura, Figura 2a) y del reformado de metano y la WGS reversa (favorecida a alta temperatura, Figura 2b).

La Figura 3 permite observar el efecto de la relación vapor/etanol a diferentes temperaturas sobre la conversión y el rendimiento de H₂. Operando a bajo tiempo espacial, cuando la conversión de etanol no es completa, se observa que la conversión de etanol disminuye al aumentar la relación vapor/etanol, siendo las diferencias más notables a baja temperatura (es decir, cuanto menor es la conversión). Este resultado pone de manifiesto que el agua atenúa la velocidad de las reacciones del mecanismo global de conversión de etanol [4, 5, 11]. Sin embargo, el exceso de agua tiene un efecto beneficioso sobre la selectividad de hidrógeno, dado que favorece las reacciones de su formación, tanto las de reformado como la WGS. Como consecuencia de estos factores, el rendimiento de H₂ aumenta notablemente con la relación vapor/etanol cuando la conversión es alta, lo cual sucede a alta temperatura, aunque el aumento es poco notable a baja temperatura porque es este caso el aumento de selectividad de hidrógeno queda contrarrestado en parte por la disminución de la conversión.

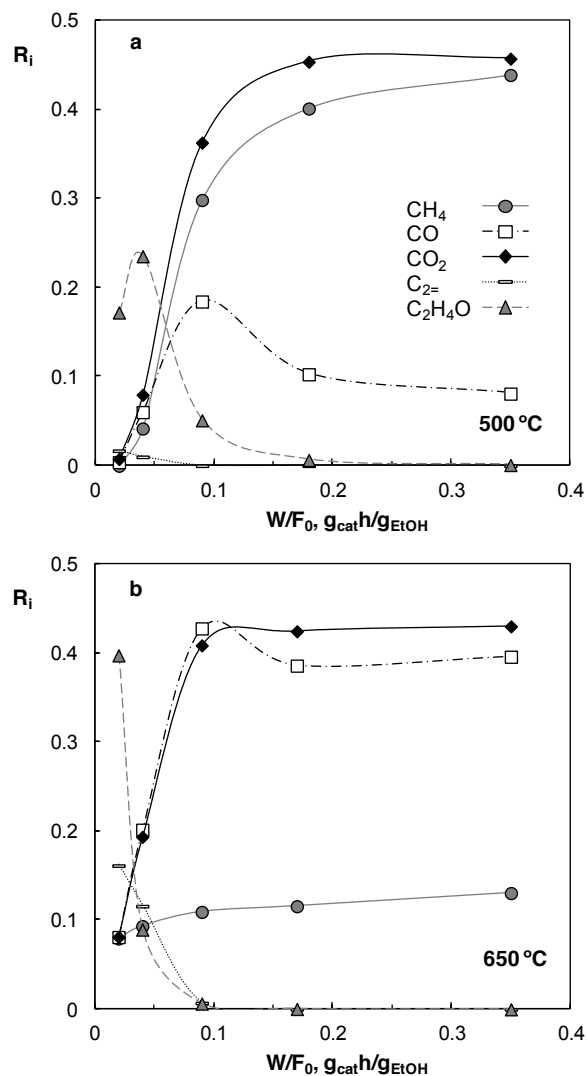


Fig. 2. Efecto del tiempo espacial en los valores iniciales de rendimiento de subproductos a 500 °C (a) y 650 °C (b). Relación molar S/E=3

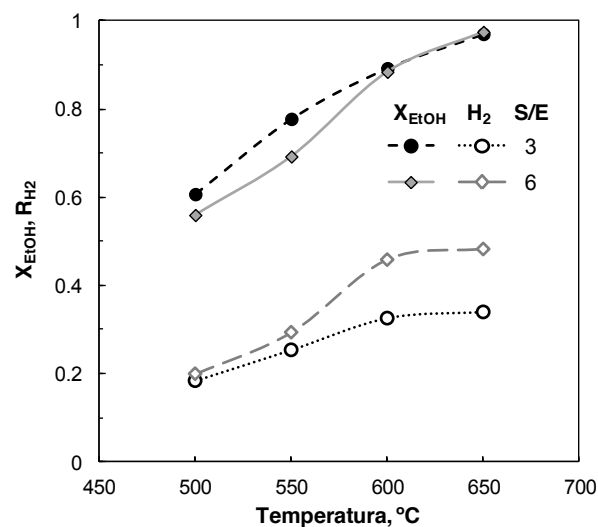


Fig. 3. Efecto de la relación molar S/E en los valores iniciales de conversión de etanol y rendimiento de H₂, para diferentes temperaturas de reformado. Tiempo espacial: $W/F_0=0.04 \text{ g}_{\text{cat}}\text{h/g}_{\text{EtOH}}$

B. Efecto sobre la evolución con el tiempo de los índices de reacción

La Figura 4 muestra el efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de los índices de reacción para baja conversión, es decir, cuando la concentración de acetaldehído, etileno y etanol es elevada. En estas condiciones hay una rápida desactivación del catalizador, que es más rápida a mayor temperatura. Así, a 650 °C (Figura 4b) el catalizador está totalmente desactivado tras 4 h, alcanzándose los rendimientos de productos correspondientes los obtenidos por rutas térmicas.

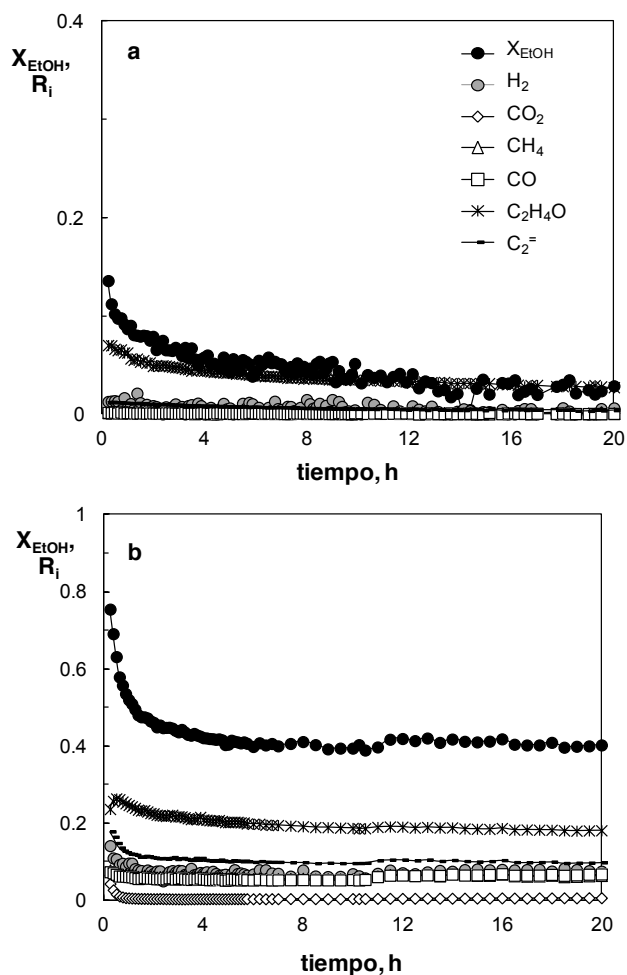


Fig. 4. Evolución con el tiempo de la conversión de etanol y del rendimiento de los productos de reacción para 500 °C (a) y 650 °C (b). Condiciones de reacción: S/E=6, W/F₀= 0.02 g_{cat}/h/g_{EtOH}

El efecto de la temperatura es el contrario para elevado tiempo espacial (Figura 5), cuando la conversión inicial es completa. En este caso, la velocidad de desactivación es mucho más lenta, y además se atenúa al aumentar la temperatura, de modo que a 650 °C (Figura 5b) los rendimientos de todos los productos son casi constantes en 20 h. El rendimiento de H_2 evoluciona con el tiempo en concordancia con la variación de conversión, mientras que los rendimientos de productos carbonados evolucionan de forma muy diferente a la conversión, lo que evidencia que existe un

sistema de reacción complejo, con productos primarios, intermedios y finales.

Los resultados mostrados anteriormente ponen de manifiesto la importante contribución a la desactivación del catalizador de los productos intermedios (acetaldehído y etileno), así como del propio etanol, dada la rápida desactivación observada cuando la concentración de todos ellos es elevada. Por el contrario, los subproductos CO y CH_4 tienen escasa contribución a la desactivación del catalizador, dado que ésta se atenúa cuando aumentan las concentraciones de ambos productos carbonados [8,10].

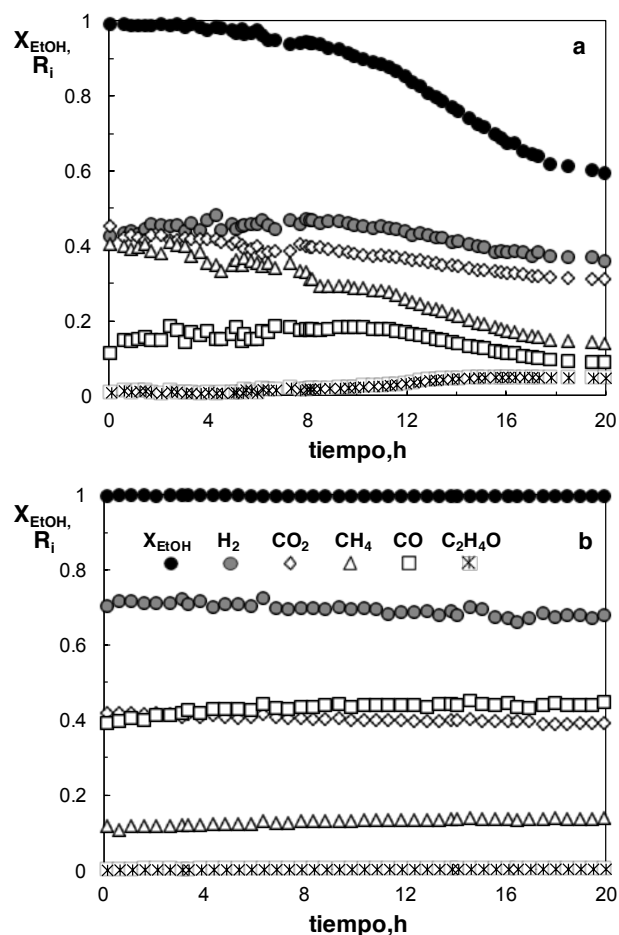


Fig. 5. Evolución con el tiempo de la conversión de etanol y del rendimiento de los productos de reacción para 500 °C (a) y 650 °C (b). Condiciones de reacción: S/E=3, W/F₀= 0.18 g_{cat}/h/g_{EtOH}

En cuanto al efecto de la relación S/E (Figura 6), se observa una notable atenuación de la desactivación al aumento de esta variable de modo que para S/E=9 (Figura 6b) tanto la conversión como los rendimientos permanecen constantes durante 20 h de reacción. Esta atenuación de la desactivación es más apreciable en el intervalo entre S/E= 3 y 6, que entre S/E = 6 y 9.

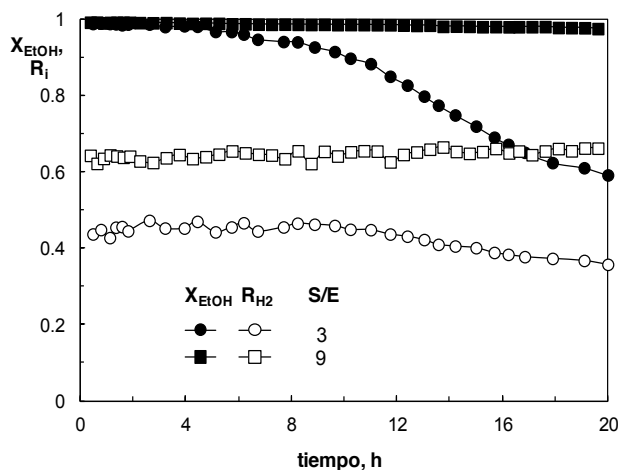


Fig. 6. Evolución con el tiempo de la conversión de etanol y del rendimiento de H₂ para relaciones S/E= 3 y 9. Condiciones de reacción: W/F₀= 0.18 g_{cat}/h/g_{EtOH} y 500 °C

IV. CONCLUSIONES

El catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ es activo y estable, adecuado para el proceso de reformado con vapor de etanol, con elevado rendimiento y selectividad de H₂. Así, a 600 °C, con tiempo espacial superior a 0.18 g_{cat}/h/g_{EtOH} y relación vapor/etanol de 6 se obtiene un rendimiento de H₂ del 72 %

El efecto de las variables de operación tiene una difícil interpretación, debido a la complejidad del esquema de reacción, con numerosas reacciones individuales.

La temperatura tiene gran influencia en el comportamiento cinético del catalizador, de modo que aumentan notablemente la conversión y el rendimiento de H₂ al aumentar la temperatura, debido al aumento de la velocidad de reacción y porque el proceso es favorecido al ser muy endotérmico.

El tiempo espacial tiene un notable efecto en la conversión y distribución de productos. La evolución de la conversión y rendimiento de productos con el tiempo espacial permite identificar 2 zonas diferenciadas: por debajo de 0.09 g_{cat}/h/g_{EtOH} hay una gran influencia del tiempo espacial, con muy rápido aumento de la conversión y de los rendimientos de H₂, CO, CO₂ y CH₄, y disminución de los rendimientos de etileno y acetaldehído (productos primarios en el esquema de reacción, que son mayoritarios a bajo tiempo espacial), y tiene lugar una muy rápida desactivación del catalizador. Sin embargo, para tiempo espacial mayor de 0.09 g_{cat}/h/g_{EtOH}, la conversión de etanol es prácticamente completa y hay pocas variaciones de rendimiento de productos, y el catalizador tiene gran estabilidad, que es mayor a mayor temperatura.

La relación molar vapor/etanol en la alimentación (S/E) tiene un papel importante en la conversión y en la selectividad de

productos de reacción. El aumento de la relación S/E favorece la selectividad de H₂, al desplazar gran parte de las reacciones del esquema cinético que lo generan, como el reformado de etanol y de metano, así como la reacción WGS, y atenúa apreciablemente la desactivación del catalizador

V. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el financiamiento de la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación de Ecuador-SENESCYT (20110560) y el Ministerio de Ciencia y Tecnología del Gobierno de España (CTQ2012-35263).

VI. REFERENCIAS

- [1] International Energy Agency. World Energy Outlook 2013. 2013.
- [2] Andrews J, Shabani B. Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy. *Int J Hydrogen Energ* 2012; 37:1184-203.
- [3] Pelaez-Samaniego MR, Riveros-Godoy G, Torres-Contreras S, Garcia-Perez T, Albormoz-Vintimilla E. Production and use of electrolytic hydrogen in Ecuador towards a low carbon economy. *Energy* 2014; 64:626-31.
- [4] Nahar G, Dupont V. Hydrogen via steam reforming of liquid biofeedstock. *Biofuels* 2012; 3:167-91.
- [5] Bshish A, Yaakob A, Narayanan B, Ramakrishnan R, Ebshish A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. *Chem Pap* 2011; 65:251-66.
- [6] Kumar A, Prasad R, Sharma Y. Steam Reforming of Ethanol: Production of Renewable Hydrogen. *Int J Environ Res Dev* 2014; 3: 203-12.
- [7] Xu W, Liu Z, Johnston-Peck AC, Senanayake SD, Zhou G, Stacchiola D y cols. Steam Reforming of Ethanol on Ni/CeO₂: Reaction Pathway and Interaction between Ni and the CeO₂ Support. *ACS Catal* 2013; 3:975-84.
- [8] Vicente J, Montero C, Ereña J, Azkoiti MJ, Bilbao J, Gayubo AG. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energ* 2014; 39:12586-96.
- [9] Remiro A, Valle B, Aguayo AT, Bilbao J, Gayubo AG. Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction. *Fuel Process Technol* 2013; 115:222-32.
- [10] Montero C, Valle B, Bilbao J, Gayubo AG. Analysis of Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ catalyst deactivation by coke deposition in the ethanol steam reforming. *Chem. Eng. Transac.* 37 (2014) 481.
- [11] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy Fuels* 2005; 19:2098-106.