

---

## Estudio experimental del reformado catalítico con vapor de agua de CoAlimentaciones de biogás y bioetanol para la obtención de gas de síntesis

Maidana Yanina P.\*, Benjamín Cañete, Estefanía Ilincheta, López Eduardo, Pedernera Marisa N.

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga km. 7, C.P.8000, Bahía Blanca, Argentina. ymaidana@plapiqui.edu.ar

**Palabras Claves:** biogás, bioetanol, reformado, gas de síntesis, catalizador de Ni

---

### Resumen

El gas de síntesis o *syngas* ( $H_2+CO$ ) es un intermediario clave en industrias químicas; sin embargo, su principal fuente de obtención son aún los combustibles fósiles. Políticas orientadas al uso de tecnologías limpias promueven la generación de biocombustibles a partir de biomasa, siendo el bioetanol y el biogás ( $CH_4$  y  $CO_2$ ) relevantes en la región. Una alternativa interesante de aplicación de éstos combustibles es el reformado catalítico con vapor de agua para la producción de gas de síntesis.

En el presente trabajo, se estudia experimentalmente el reformado con vapor de agua (*Steam Reforming* SR) de una coalimentación de bioetanol al 56,5% v/v proveniente de una corriente real del proceso de producción de bioetanol y una mezcla sintética de biogás con una relación  $CH_4/CO_2 = 1,7$ . Se utiliza un catalizador comercial a base de Ni a una temperatura de 600°C. Es importante mencionar que las alimentaciones son sin dilución con inertes, representativas de una posible escala definitiva. Los resultados obtenidos indican que el catalizador testeado presenta muy buenos niveles de rendimiento a  $H_2$  (62%) para todas las co-alimentaciones ensayadas. Esto confirma la factibilidad de obtención de una corriente rica en hidrógeno a partir del reformado con vapor de agua de mezclas de bioetanol y biogás.

---

### Abstract

The *syngas* ( $H_2+CO$ ) is a key intermediary for chemistry industries; however, its principal source of production are fossil fuels still. Decisions oriented to the use of clean technologies promote the generation of biofuels from biomass, where bioethanol and biogas ( $CH_4$  y  $CO_2$ ) are relevant in the region. An interesting alternative for use of this biofuels for *syngas* production is a Catalytic Steam Reforming.

In this work, it is studied steam reforming in experimental form a coalition of bioethanol (56,5% v/v) from real process stream of bioethanol production and synthetic mix of biogas, with a relationship  $CH_4/CO_2 = 1,7$ . Is used a commercial catalytic a base ok Ni, to temperature of 600°C. Is important to mention that the feeds are without dilution with inertes, then is representative of a possible real scale. The results obtained indicate that the catalyst tested shows very good levels of  $H_2$  yield (62%) for all the co-feeds tested. This confirms the feasibility of obtaining a hydrogen-rich stream from the steam reforming of bioethanol and biogas mixtures.

---

## Introducción

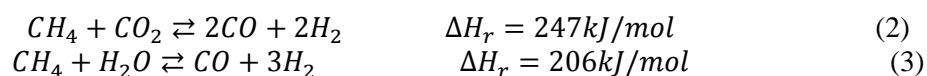
El gas de síntesis o *syngas* (mezclas de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>) es un intermediario clave en la industria química, utilizado como materia prima para la producción de metanol o amoníaco, para generar potencia en turbinas, o para obtener hidrógeno luego de un proceso de separación.

A escala industrial, el gas de síntesis se produce por *reformado catalítico de hidrocarburos con vapor (SR)*. Si bien el reformado de gas natural con vapor es el proceso dominante a escala global [1][2], las materias primas de origen fósil podrían ser parcialmente remplazadas por otras de origen renovable, tales como los combustibles líquidos obtenidos a partir de biomasa. En particular el bioetanol, se presenta como una alternativa tecnológica interesante debido a su alta densidad energética, su baja toxicidad y su alta disponibilidad industrial a partir de procesos fermentativos de biomasa. El reformado de bioetanol con vapor de agua (ESR) está representado por la siguiente reacción global:



Una desventaja que presenta el bioetanol es la baja concentración de la corriente de salida del proceso fermentativo de cereales, caña de azúcar o remolacha. En efecto, un porcentaje importante del costo del bioetanol obtenido de la biomasa está relacionado con los procesos de destilación requeridos, los cuales demandan una importante cantidad de energía.

Otra alimentación viable a ser reformada para la obtención de gas de síntesis e hidrógeno, es el biogás (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>), un producto también derivado de fuentes renovables, generado a partir de procesos de digestión [3], [4]. El reformado de biogás se describe mediante las siguientes reacciones:



Los procesos de reformado tanto de bioetanol como de biogás son globalmente endotérmicos y limitados por el equilibrio. Estas reacciones se llevan a cabo con un exceso de agua debido a las mencionadas restricciones termodinámicas y para minimizar el riesgo de formación de carbón.

Teniendo en cuenta el exceso de agua requerido, una opción interesante sería la utilización de una corriente de proceso con abundante agua, es decir emplear una corriente intermedia en la producción de bioetanol a escala industrial que aún no haya ingresado a etapas de concentración o procesos de deshidratación. Si se considera el bioetanol a partir de la molienda seca del maíz, en la primera torre de destilación: *stripping* o también conocida en la jerga como “mostera”, la concentración de tope del bioetanol alcanza el 50% v/v. Sin embargo, a partir de la molienda húmeda del maíz, el tope de la primera torre de destilación logra una concentración de 50 – 70% v/v. Por otro lado, apuntando a las tendencias de integraciones energéticas actuales y el aprovechamiento de subproductos, es viable que parte de la biomasa producto de la fabricación de bioetanol, sea utilizada para la producción de biogás dentro de las proximidades de las plantas productoras. La presencia aleada de ambos combustibles motiva el interés hacia una utilización novedosa, donde ambos puedan ser reformados con vapor de agua para la obtención de *Syngas*. De este modo se pueden ajustar las relaciones agua/carbono que permitan obtener rendimientos a hidrógeno apropiados sin riesgos de formación de carbón. En este sentido, Authayanun et al [5] proponen la adición de metano como un co-reactivo al reformado de una corriente de bioetanol diluida. Los autores reportan mejoras tanto en la eficiencia del reformador como en la eficiencia cuando se lo integra con una celda de combustible PEM. Buscando utilizar el exceso de agua en el bioetanol, Borgognoni et al [6] plantean el reformado con vapor de etanol y metano acoplado el proceso de reformado con un módulo de membrana para la producción de hidrógeno puro.

El presente trabajo, plantea un estudio experimental del reformado con vapor para la obtención de gas de síntesis de una coalimentación de dos combustibles: Biogás y Bioetanol. El bioetanol empleado pertenece a una corriente real de proceso con una concentración de 56,5% v/v y el biogás con una

concentración de 63% de CH<sub>4</sub>. Se utiliza un reactor de lecho fijo, con un catalizador comercial a base de Ni a una temperatura de operación de 600°C.

## Experimental

La reacción de reformado catalítico de mezcla de biogás y bioetanol, se llevó a cabo en una unidad completamente automatizada de *Microactivity Effi* (*Micromeritics Instrument Corporation*), Figura 1. Se trata de un equipo de gran versatilidad, ya que puede adecuarse a un amplio rango de reacciones,



Figura 1.

totalmente instrumentado, programable y con control automático por computadora con un alto grado de reproducibilidad de datos. El equipo consta de un reactor de acero inoxidable 316 (diámetro interno 9 mm) ubicado en un horno vertical dispuesto en una caja caliente con control automático de temperatura, tal como se muestra en la Figura 2. Este ambiente termostatzado emplea calentamiento por convección para evitar posibles condensaciones de productos volátiles aguas arriba del reactor y permite precalentar/evaporar los reactivos de manera eficiente. Admite trabajar en flujo a altas temperaturas (hasta 670°C) y altas presiones (hasta 100bar). Consta además de un sistema de

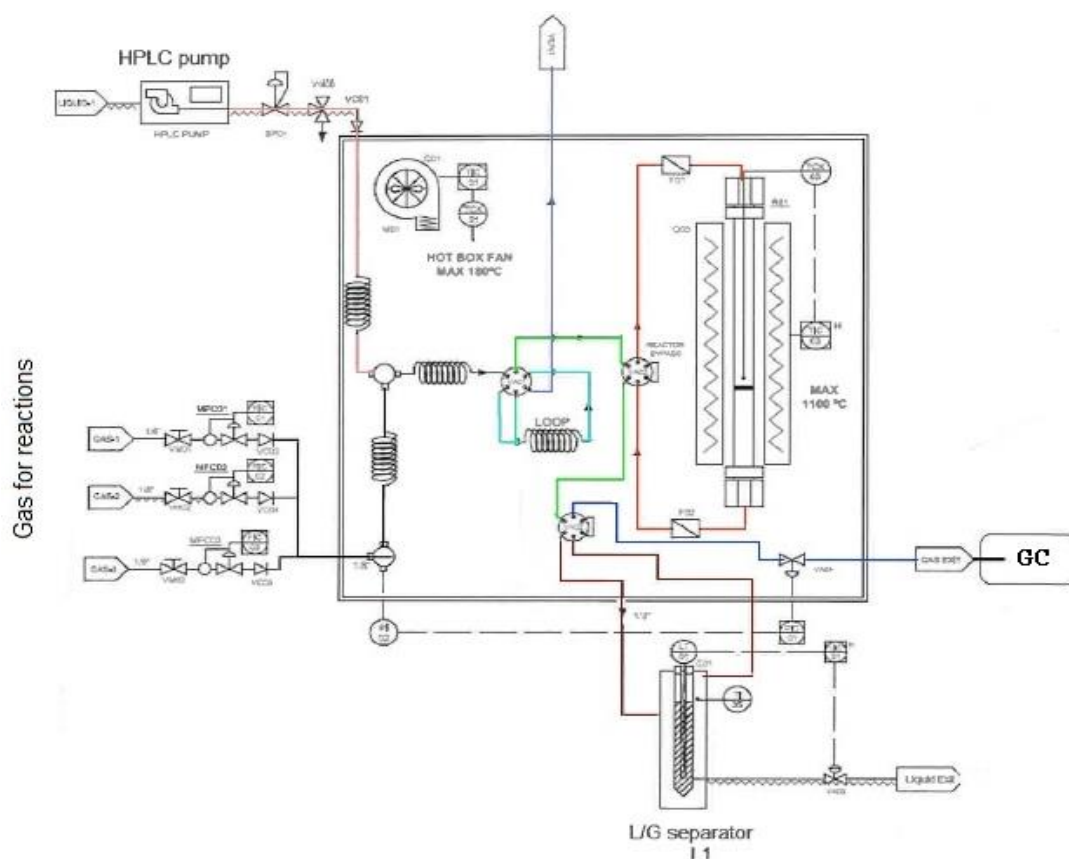


Figura 2.

control de presión basado en una válvula micrométrica que brinda un excelente control en corrientes multifásicas y un flujo sin pulsaciones a la salida del reactor. También dispone de un microseparador líquido/gas de alta presión que incluye el condensador enfriado por efecto Peltier, el separador y el sensor de nivel. El registro y control de la temperatura de reacción se realiza mediante una termocupla tipo K localizada directamente en el seno del lecho catalítico. Para realizar el estudio se emplea un catalizador comercial de reformado de CH<sub>4</sub> a base de Ni. Las experiencias se llevaron a cabo empleando 3685 mg de catalizador sin dilución con un tamaño de 300 a 590 μm, a una temperatura fija en 600°C, mientras que la velocidad espacial en 5.08 ml/(h\*m<sub>g</sub>cat). La presión de operación se mantuvo constante en un valor de 1.14 bar y se operó en condiciones con alimentaciones no diluidas con inertes.

La alimentación líquida (bioetanol + agua) se dosificó con una bomba de HPLC (Gilson 307), mientras que las corrientes gaseosas (CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>) fueron alimentados empleando controladores de flujo másico (Borkhorst). Se utilizó una muestra de bioetanol al 70% v/v suministrada por la empresa DIASER S.A. El análisis de los productos de reacción en fase gas se realizó mediante cromatografía gaseosa (GC HP 4890D con TCD) con columnas Porapak Q y Carbosieve 5Å. La composición de la corriente líquida de salida también se cuantificó mediante cromatografía gaseosa (HP 5890 con TCD) con una columna Porapak N.

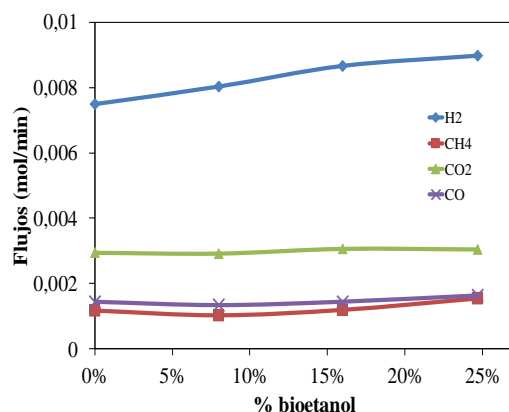
Para evaluar el desempeño de la reacción, se evaluó la distribución de flujos y el rendimiento a hidrógeno a partir de los flujos de entrada de metano en el biogás y del bioetanol:

$$\eta_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{4 \cdot F_{CH_4}^0 + 6 \cdot F_{Et}^0} \quad (4)$$

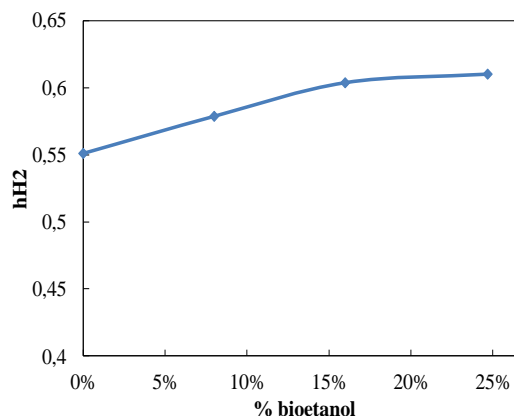
## Resultados y discusión

Se ensayaron cuatro mezclas con diferentes porcentajes de bioetanol: 0, 8, 16 y 24% en la alimentación, manteniendo constante la composición del biogás. La muestra sintética de biogás se preparó fijando una relación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1.7 coincidente con los valores reportados en literatura (Trujillo et al. 1991; Walsh et al. 1989). La relación S/C = F<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>0</sup> / (F<sub>biogás</sub><sup>0</sup> + F<sub>bioetanol</sub><sup>0</sup>) se varió entre 1.5-1.7 de manera de mantener constante el flujo total de carbono y el flujo total alimentado para cada caso. Los cierres de balance de masa y de carbono arrojan errores bajos, con valores positivos en su gran mayoría, lo que a priori sugeriría una baja tendencia a la deposición de carbono en el catalizador.

En la Figura 3 se presenta los flujos molares de las distintas especies para alimentaciones con contenidos crecientes de bioetanol, mientras que en la Figura 3 los rendimientos ( $\eta_{H_2}$ ) alcanzados. Para todas las mezclas, la conversión de bioetanol fue total y no se observan productos diferentes a agua en todas las muestras de condensado recuperadas ni otros productos gaseosos diferentes a los presentados. Como puede verse, los flujos de los productos gaseosos se mantienen prácticamente constantes, con un leve aumento en el flujo de H<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub> a mayores concentraciones de bioetanol. Este leve aumento del contenido de CH<sub>4</sub> a mayores concentraciones de etanol, puede ser consecuencia de la aparición de este compuesto como un producto intermediario de la descomposición del etanol que no ha conseguido convertirse a la velocidad espacial establecida. Estos resultados muestran la factibilidad de coalimentar mezclas de bioetanol y biogás sin pérdidas en los  $\eta_{H_2}$ , tal como lo refleja los resultados presentados en la Figura 4.



**Figura 3.** Flujos de las especies en función del porcentaje de bioetanol en la alimentación.  
WHSV = 5.08 ml/(h\*mg<sub>cat</sub>). T = 600 °C  
[WHSV = ml<sub>vapor</sub>/(h\*mg<sub>cat</sub>)]



**Figura 4.** Rendimientos a H<sub>2</sub> en función del porcentaje de bioetanol en la alimentación.  
WHSV = 5.08 ml/(h\*mg<sub>cat</sub>). T = 600 °C  
[WHSV = ml<sub>vapor</sub>/(h\*mg<sub>cat</sub>)]

## Conclusiones

El reformado de mezclas de bioetanol y biogás con vapor de agua fue estudiado en un reactor de lecho fijo para diferentes condiciones operativas empleando un catalizador comercial basado en Ni. Las experiencias confirman la factibilidad de obtener una corriente rica en hidrógeno a partir del reformado con vapor de agua de corrientes de bioetanol y biogás provenientes de procesos de fermentación y de biodigestión de biomasa. Para mezclas con contenidos crecientes de bioetanol en la alimentación, se obtuvo una producción de H<sub>2</sub> constante con valores de rendimientos entre 55% y 63% para mezclas que contienen 0% y 24.6 % respectivamente.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET y la UNS por el financiamiento del presente trabajo.

## Referencias

- [1] K. Aasberg-Petersen, J. Bak-Hansen, T. Christensen, I. Dybkjaer, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S. Winter Madsen, J. Rostrup-Nielsen; "Appl. Catal A General." (2001) 221–379.
- [2] R. N. J.R, "Catalytic Steam Reforming." (1984) Vol.4: 11.
- [3] D. Deublein, A. Steinhauser, Eds.; *Biogas from waste and renewable resources. An introduction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co (2008).
- [4] S.K.C.D. Takara, J.Jasinski, S.K. Khanal; "Household anaerobic digester for bioenergy production in developing countries: opportunities and challenges.," *Environ. Technol.*, (2013) Vol. 34: 1671–1689.
- [5] S. Authayanun, U. Suwanmanee, A. Arpornwichanop; "Enhancement of dilute bio-ethanol steam reforming for a proton exchange membrane fuel cell system by using methane as co-reactant: Performance and life cycle assessment," *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2015) Vol 40: 12144–12153.
- [6] F. Borgognoni, S. Tosti, M. Vadrucci, A. Santucci; "Combined methane and ethanol reforming for pure hydrogen production through Pd-based membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, 3 (2013) Vol. 38: 1430–1438.