
Utilización de reactores multifuncionales para la intensificación del proceso de producción de hidrógeno ultrapuro a partir de etanol

Izurietta, Eduardo M.,^{1,2*}, Adrover, M. Esperanza^{1,2}, Pedernera, Marisa N.^{1,2} y López, Eduardo²

1. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avenida Alem 1253, CP8000, Bahía Blanca, Argentina.

2. Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, CP8000, Bahía Blanca, Argentina.

* eizurietta@plapiqui.edu.ar

Palabras Claves: reactores estructurados, intensificación, hidrógeno, reformado, etanol

Resumen

En este trabajo se presenta el diseño de un proceso de producción de hidrógeno ultrapuro a partir de etanol para alimentación de celdas de combustible de tipo PEM. Se adoptan conceptos de reactores multifuncionales de placas paralelas y de membrana con el fin de conseguir un alto grado de intensificación del proceso. Los reactores de placas paralelas combinan reacción química con intercambio calórico. Tanto el reactor de placas paralelas de reformado como el reactor evaporador/sobrecalentador de la alimentación incorporan alimentación axial distribuida de combustible a través de puertos de inyección laterales para mitigar la magnitud de los puntos calientes y controlar la temperatura de salida. En el reactor de membrana se lleva a cabo de modo simultáneo la purificación de hidrógeno y la reacción de water-gas shift. El proceso se completa con intercambiadores de calor, una cámara de condensación y esquemas de control.

El sistema muestra resultados promisorios en términos de producción de hidrógeno ultrapuro (3,1 mol_{H₂}/mol_{C₂H₅OH}), recuperación en la membrana (61%), eficiencia térmica (35,4%) e integración energética (sistema autosuficiente).

Abstract

This work presents a study regarding the production process of ultrapure hydrogen from ethanol to feed PEM-type fuel cells. Aiming a high degree of process intensification, multifunctional reactors concepts such as parallel-plate reactors and membrane reactors are adopted here. Parallel-plates reactors combine chemical reactions and heat exchange. Distributed fuel feed is profited in these units to mitigate the magnitude of the hot-spots and to control the outlet temperature in two parallel-plates reactors for ethanol steam reforming and for evaporation/overheating of the reactive mixture. The membrane reactor is implemented for simultaneous hydrogen purification and additional production via the water-gas shift reaction. The process is completed with heat exchangers, a condensation chamber and control schemes.

The system shows promissory results in terms of ultrapure hydrogen production (3,1 mol_{H₂}/mol_{C₂H₅OH}), recuperation in the membrane (61%), thermal efficiency (35,4%) and energetic integration (self-sufficient operation).

Introducción

El análisis del balance global de energía en un proceso sienta las condiciones básicas para la recuperación de calor y la minimización de las pérdidas de energía a través de las corrientes de salida y de las paredes de los equipos [1]. Una de las principales fuentes de ineficiencia térmica de los procesos que debe ser reducida lo máximo posible se encuentra en los equipos de transferencia de calor con grandes gradientes térmicos entre las corrientes [2].

Mediante técnicas de integración global se ha encontrado que es posible ahorrar grandes cantidades de energía analizando el problema desde el contexto de todo el proceso, en lugar de tratar de optimizar cada unidad por separado [3]. Por otra parte, la intensificación de procesos surge por la necesidad de minimizar los espacios y el uso de los recursos, simultáneamente con la maximización del rendimiento y de la eficiencia de estos procesos [4]. La intensificación de procesos es un caso límite de alta integración con grandes ventajas frente a los procesos tradicionales [5].

Los reactores multifuncionales proporcionan un medio interesante en la búsqueda de alcanzar la intensificación en los procesos químicos. En estos reactores se plantea mejorar el desempeño del proceso integrando en una misma unidad la reacción química con al menos un fenómeno que podría realizarse en un equipo separado. Entre las alternativas de intensificación de reactores químicos se puede destacar la multifuncionalidad a nivel de reactor acoplando la reacción química con procesos de transferencia de calor o de separación [6]. Los reactores de placas paralelas con secciones alternadas donde circulan fluidos diferentes llevando a cabo el acoplamiento térmico de reacciones endo- y exotérmicas aplican el concepto de intensificación reacción/intercambio de calor. Por otro lado, en la intensificación de los procesos reacción/separación, los reactores de membrana se presentan como una opción promisoriosa ya que no solo ofrecen ventajas en términos de purificación de un producto, sino que también incorporan mejoras en la selectividad y/o conversión del proceso.

Recientemente, Izurieta *et al.* [7] presentaron el estudio de la integración energética de un proceso de obtención de hidrógeno ultrapuro a partir de etanol para la alimentación de celdas de combustible tipo PEM. Se demostró la factibilidad del sistema y se analizaron diferentes condiciones de operación. En este trabajo, se expone un nuevo diseño de proceso que ahonda en el concepto de intensificación de procesos mediante el uso de reactores de placas paralelas con acoplamiento de reacciones siguiendo el concepto presentado anteriormente por Izurieta *et al.* [8], y en la utilización de un reactor de membrana en la etapa de purificación.

Marco Teórico

Se estudia aquí el proceso de producción de hidrógeno ultrapuro a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Se emplea un catalizador monolítico comercial de combustión basado en Ni/Al₂O₃-CeO₂ [7] para conducir el reformado, el cual se representa por el siguiente esquema de reacciones:



La Figura 1 presenta el diagrama de flujo del proceso propuesto, el cual es una adaptación del presentado por Izurieta *et al.* [7], difiriendo fundamentalmente en la integración energética propuesta en el sector de producción de gas de síntesis. En particular, se distingue aquí la implementación de dos reactores catalíticos estructurados del tipo de placas paralelas. La primera unidad (RIC) actúa como intercambiador de calor llevando a cabo la evaporación y sobrecalentamiento de la mezcla reactiva (etanol+agua, corriente 1) gracias al calor entregado por la combustión catalítica de la corriente de retenido que sale del reactor de membrana, RM, (corriente 4). El aire de combustión (corriente 8), luego de precalentarse en el intercambiador IC, ingresa por la boca de entrada del RIC mientras que la corriente de combustible es incorporada en diferentes proporciones a lo largo del reactor con el fin de obtener un adecuado control sobre la reacción de combustión. En el segundo reactor de placas paralelas (RPP) se

para el resto de los equipos se fija en 925 °C (acero inoxidable 316). Se cuantifican las pérdidas de calor al ambiente adoptando un espesor de aislación de 2 cm para todos los equipos [9].

Resultados y discusión

Luego de varias iteraciones para lograr un comportamiento adecuado del sistema, el caso de simulación estudiado para el proceso propuesto se determinó optimizando los valores para las variables controlables (ver Fig. 1) según se detalla en la Tabla 1. Se dividió la alimentación de combustible al RIC y al RPP en tres puntos de inyección (véase Fig. 1) con el fin de evitar que la magnitud de los puntos calientes generados por la combustión sea restrictiva. Por un lado, se dividió la alimentación al RIC (F_4 de la Fig. 1, retenido del reactor de membrana) en 12,5, 75 y 12,5%, para la primera, segunda y tercera alimentación, respectivamente. Por otro lado, el etanol extra usado como combustible en el RPP (F_6) se dividió en 50, 25 y 25%, para la primera, segunda y tercera inyección, respectivamente. La distribución de combustible en las diferentes bocas de alimentación se seleccionó de modo tal que no se superase la máxima temperatura impuesta en ningún punto. Tanto para RIC como para RPP, la primera inyección coincide con la boca del reactor; las dos restantes se ubican de modo que resulten zonas catalíticas de igual longitud. Luego de cada punto de alimentación de combustible se disponen 2 cm axiales sin combustión, representando el mezclador de la corriente principal con la de combustible. El caudal de aire ingresante al sistema, F_7 , define el exceso de aire en la corriente de combustión. Dicho exceso de aire se fija con respecto al combustible total ingresante al RIC + RPP (retenido del RM + etanol extra).

Tabla 1: Condiciones operativas seleccionadas para el caso de simulación estudiado.

Variable	F_1	T_3	T_{12}	T_{16}	F_{16}/F_3	Exceso de aire
<i>Set-point</i>	29 mol/h	620 °C	80 °C	388 °C	1,0	2,0

Las Figuras 2 a 5 muestran los principales resultados de la simulación del proceso. Se incluyen barras en las abscisas de los gráficos de los equipos con inyecciones laterales para diferenciar las zonas de mezclado y de reacción (solo en los sectores de combustión del RIC y RPP). La Fig. 2 exhibe los perfiles axiales de conversión de etanol en el RPP junto con la conversión de monóxido de carbono en el RM. Por otro lado, la Fig. 3 presenta la evolución axial de la distribución de productos del RPP y el RM, dispuestos en serie. La Fig. 4 reporta los perfiles axiales de temperatura en el RIC y el RPP y, por último, la Fig. 5 presenta la evolución de los caudales de los diferentes combustibles en los mismos equipos.

En la Figura 2 se puede apreciar que la conversión de etanol de salida es completa en el RPP. Se distingue una primera zona en la cual la reacción es más lenta debido a que esta se lleva a cabo consumiendo únicamente el calor sensible disponible (no consume calor de combustión). Luego de los primeros 2 cm, se inyecta el 50% del combustible de esta unidad. La reacción de combustión de etanol libera una gran cantidad de calor que se transfiere al reformado provocando mayores velocidades de reacción de ESR. Este efecto se repite a los 7 cm de coordenada axial, en la que nuevamente se inicia la combustión luego de una zona de mezclado de combustible. Por último, a los 12 cm de coordenada axial se inicia la última zona de combustión, aunque este efecto no es aquí tan acentuado en el perfil de conversión de etanol debido a que su concentración se encuentra ya por debajo del 2% de su nivel inicial.

En la Fig. 3 se aprecia que el efecto de las inyecciones laterales en el lado combustión también impacta en la distribución de productos en el RPP, verificándose un claro cambio en la pendiente de las evoluciones axiales de los productos. En el primer sector del reformado ($Z_{RPP} \leq 2$ cm), donde la descomposición de etanol es más lenta, puede apreciarse que la producción de H_2 , CO y CH_4 comienzan en simultaneo, mientras que la generación de CO_2 muestra una demora (véase ampliación en la esquina superior izquierda de la Fig. 3). Este hecho se debe a que esta especie se produce por las reacciones de reformado de metano y de desplazamiento de gas de agua mientras que las restantes se forman directamente desde la descomposición de etanol. Por su parte, se ve el carácter intermediario del CH_4 el cual alcanza un máximo cerca de los 7 cm del reactor.

Por otro lado, en el RM se alcanza una conversión de salida de CO de 80,5% (Fig. 2), junto con un

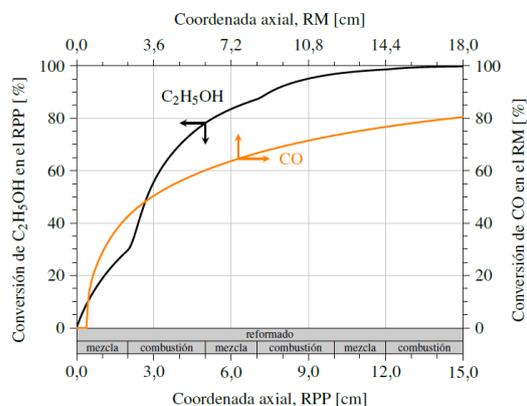


Figura 2. Perfiles axiales de conversión de etanol y monóxido de carbono en RPP y RM, respectivamente. Se detalla las diferentes secciones del RPP (reformado, inyección y mezcla de combustible, combustión).

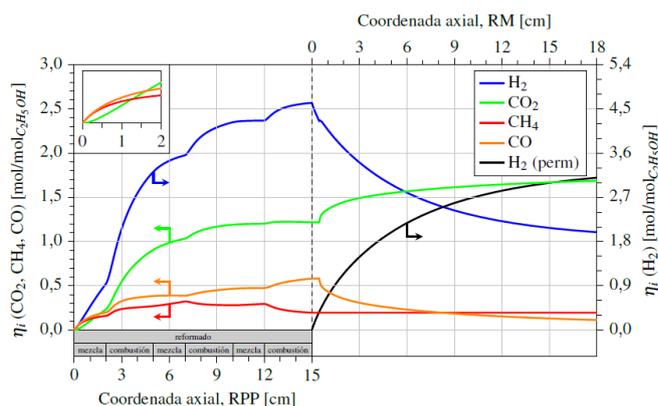


Figura 3. Perfiles axiales de rendimiento a productos en RPP y RM. Se detalla las diferentes secciones del RPP (reformado, inyección y mezcla de combustible, combustión).

5). De todas maneras, en ningún sector del RIC se alcanza la temperatura máxima impuesta de 925 °C.

En lo que refiere al RPP, la magnitud de los picos de temperatura es mucho menor que los observados en el RIC. La temperatura máxima de la unidad se verifica sobre el catalizador de combustión, luego de la tercera entrada de combustible, con un valor de 651 °C. El sector de combustión de este equipo no recibe alimentación ni de CO ni de H₂ debido a que estos compuestos logran conversión total en el RIC. Sin embargo, el CH₄ presenta una conversión de salida del 36,8% en el RIC, quedando una gran cantidad disponible como combustible para el RPP. De todas maneras, debido a la restricción impuesta de T_{MAX} ≤ 675 °C para el RPP, se observa que la conversión final de CH₄ alcanza tan solo un valor total de 92,3%, desaprovechándose una pequeña parte del poder calorífico de este compuesto (~15 W). La eficiencia térmica final del proceso se calcula en un valor de 35,4%, lo que se encuentra en el rango de los valores reportados en la literatura bajo condiciones similares [12].

Conclusiones

En este trabajo se presentó el estudio de un proceso de producción de hidrógeno ultrapuro a partir del reformado de etanol con vapor para la alimentación de celdas de combustible tipo PEM. Se utilizó aquí el concepto de intensificación de procesos aplicado al acoplamiento térmico de reacciones en el reactor

rendimiento a hidrógeno de 3,1 mol/mol (Fig. 3). Se aprecia que la conversión de CO en el RM comienza luego de 0,5 cm de zona inerte en el lado permeado (Fig. 2), debido a la necesidad de iniciar la reacción a menores temperaturas que las de salida del RPP ya que la T_{RETENIDO} no puede superar los 550 °C para preservar la vida útil del catalizador de WGS. Los resultados obtenidos arrojan una recuperación de H₂ de 60,9% en el RM.

Las Figuras 4 y 5 presentan la integración energética alcanzada mediante el acoplamiento de las diferentes reacciones de combustión con la evaporación y sobrecalentamiento en el RIC y el reformado en el RPP. La Fig. 4 muestra los perfiles axiales de temperatura de las corrientes frías y calientes en el RIC (T_{if} y T_{ic}, respectivamente) y las temperaturas alcanzadas en las secciones de reformado y combustión en el RPP (T_{ESR} y T_{EC}). Se incluyen las temperaturas alcanzadas en la pared metálica de cada equipo (T_w). Los niveles térmicos del RIC presentan dos grandes picos de temperatura de 830 y 820 °C, tras la segunda y la tercera entrada de combustible, respectivamente. Estos máximos de temperatura son producto de la combustión de CO y de H₂, principalmente, mientras que la combustión de CH₄ presenta tasas de conversión mucho más graduales y despreciables a baja temperatura (véase Fig.

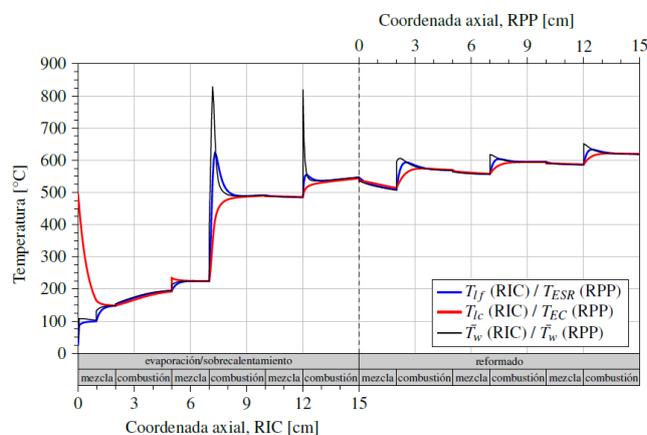


Figura 4. Perfiles axiales de temperatura en RIC y RPP. Se detalla las diferentes secciones del RIC (evaporación /sobrecalentamiento, inyección y mezcla de combustible, combustión) y del RPP (reformado, inyección y mezcla de combustible, combustión).

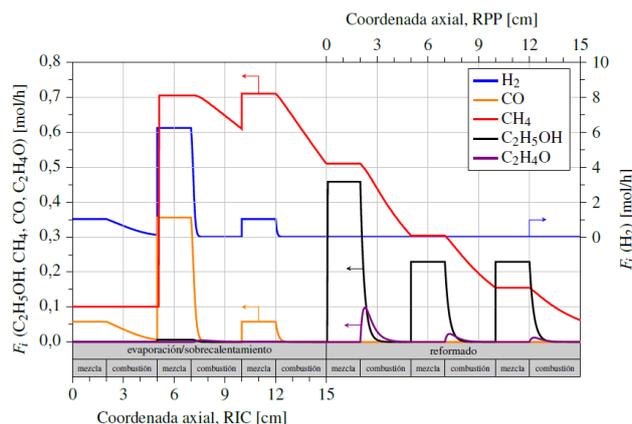


Figura 5. Perfiles axiales de flujo molar de combustible en RIC y RPP. Se detalla las diferentes secciones del RIC (evaporación /sobrecalentamiento, inyección y mezcla de combustible, combustión) y del RPP (reformado, inyección y mezcla de combustible, combustión).

de placas paralelas en el cual se llevan a cabo las reacciones de reformado junto con la combustión catalítica de etanol. A su vez, el evaporador/sobrecalentador que acondiciona las corrientes de entrada al reactor de placas paralelas incorpora la combustión catalítica del combustible retenido en un reactor de membrana utilizado para intensificar el proceso de purificación de hidrógeno.

Tanto el reactor de placas paralelas como en el evaporador/sobrecalentador estudiados en este diseño incorporan alimentación distribuida de combustible a través de puertos de inyección laterales. Esto posibilita la distribución del calor de combustión generado, conduciendo a mejores rendimientos del proceso sin la necesidad de alcanzar temperaturas restrictivas.

El caso de simulación estudiado muestra buenos resultados en términos de producción de hidrógeno (862 W), eficiencia térmica (35,4%) e integración energética, encontrándose resultados superiores con respecto a los hallados anteriormente. Cabe destacar la importancia de la producción ultrapura de hidrógeno, eliminándose el tren de reactores de purificación convencional y simplificándose así el proceso. Este diseño utiliza condiciones operativas preliminares y sujetas a casos de optimización para maximizar la eficiencia del proceso.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de CONICET, ANPCyT y UNS para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern; Integrated Chemical Processes. Synthesis, Operation, Analysis, and Control. Wiley-VCH, Weinheim, Alemania (2005).
- [2] M. J. Moran, H. N. Shapiro, D. D. Boettner, M. B. Bailet; Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 7ª ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2010).
- [3] A. C. Dimian. Integrated Design and Simulation of Chemical Processes. Elsevier, Amsterdam (2003).
- [4] D. Reay, C. Ramshaw, A. Harvey; Process Intensification. Engineering for Efficiency, Sustainability and Flexibility. Elsevier, Amsterdam (2008).
- [5] M. Baldea; Comput Chem Eng 81 (2015) 104–114.
- [6] F. M. Dautzenberg, M. Mukherjee; Chem Eng Sci 56 (2001) 251–267.
- [7] E. M. Izurieta, M. E. Adrover, M. N. Pedernera, E. López; Ind Eng Chem Res 57 (2018) 13615–13626.
- [8] E. M. Izurieta, D. O. Borio, M. N. Pedernera, E. López; Int J Hydrogen Energy 42 (2017) 18794–18804.
- [9] E. M. Izurieta, M. N. Pedernera, E. López; Chem Eng Sci 196 (2019) 344–353.
- [10] A. Gritsch, Tesis Doctoral, Universitat Stuttgart, Stuttgart, Alemania (2008).
- [11] Y.M. Bruschi, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina (2014).
- [12] G. Manzolini, S. Tosti; Int J Hydrogen Energy 33 (2008) 5571–5582.