

# ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y EXERGÉTICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE LA REFORMACIÓN CON VAPOR DE ETANOL SUBPRODUCTO DE LA CAÑA DE AZÚCAR

**Yannay Casas Ledón y Mayra C. Morales Pérez,**  
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química-Farmacología, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba,  
**Luís E. Arteaga Pérez,**  
Centro de Análisis de Procesos, Facultad de Química-Farmacología, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba.

Recibido:

Aceptado:

En el trabajo se realiza un análisis termodinámico del proceso de producción de hidrógeno a partir de la reformación con vapor de etanol subproducto de la caña de azúcar. La concentración en equilibrio fue determinada para diferentes mezclas de estos compuestos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y etanol) a diferentes presiones (1-10 atm), a diferentes temperaturas (300-900 °C) y a diferentes relaciones molares de alimentación agua/etanol (2-8), mediante el método directo de la minimización de la energía libre de Gibbs. Se obtuvo que los rendimientos de hidrógeno se favorecen con el incremento de la temperatura y la relación molar de alimentación, y se desfavorecen con el aumento de la presión. Se procedió a realizar un análisis exergético considerando que el esquema de producción está integrado por etapas de mezclado, vaporización, calentamiento y reformación. El análisis permitió determinar la eficiencia exergética y las pérdidas del proceso con cambios en las variables de operación (temperatura, presión y relación molar de alimentación agua/etanol).

Palabras clave: Termodinámica, Análisis de exergía, reformación con vapor de etanol.

## ***THERMODYNAMIC AND EXERGY ANALYSIS OF HYDROGEN PRODUCTION PROCESS FROM SUGAR CANE DERIVED ETHANOL STEAM REFORMING***

The Thermodynamic analysis of hydrogen production from sugar cane derived ethanol steam reforming was carried out in the present paper. The equilibrium yield at different pressures (1-9 atm), temperatures (300-900 °C) and the reactants molar ratios water/ethanol (2-8) was calculated applying the minimization of Gibbs free energy method. The temperature and reactants molar ratio showed a positive influence on the hydrogen yield; however the increment in the pressure decreases the hydrogen concentration. The conditioning stages (mixing, vaporization and heating)

were studied in addition to the reaction to analyze the system quality by means of an exergetic method applying the 2<sup>nd</sup> law of thermodynamic. The analysis allowed calculating the exergy efficiency and losses to change in the operation conditions (temperature, pressure and water\ethanol feed molar ratio).

Key words: Thermodynamics, Exergy Analysis, Ethanol Steam Reforming.

## INTRODUCCIÓN

Las principales ventajas en el uso del etanol como fuente de hidrógeno, parten de su carácter renovable, fácil transportación, aprovechamiento de infraestructuras existentes para su distribución y producción, fácil extinción en caso de incendio y baja toxicidad.<sup>7</sup> Por otra parte, contribuye al desarrollo de la diversificación de la industria azucarera en Cuba.

Hoy día se conocen varias formas para la producción de hidrógeno empleando etanol, pero las más utilizadas son las conocidas vías reformativas y, en específico la utilización del proceso de la re-formación húmeda, que en general tiene mayores perspectivas en cuanto a eficiencia, productividad y facilidad de implementación.

Los estudios termodinámicos realizados<sup>4,10</sup> muestran que la re-formación con vapor de etanol es factible a temperaturas mayores de 500 °C, y se obtienen el CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> como productos principales. Otros compuestos tales como el acetaldehído y el etileno son considerados productos intermedios.<sup>3</sup> La formación elemental de carbón es predecible solamente a bajas relaciones agua/etanol (< 2) y temperaturas menores que 900 °C.<sup>5</sup>

Se plantea que la reacción general del proceso de producción de hidrógeno a partir de etanol se corresponde con la formación de 6 moles de H<sub>2</sub> por mol de etanol.



Cuando se utiliza el análisis de conservación de energía, a través de la primera ley de la termodinámica, no se puede definir apropiadamente el grado de aprovechamiento de la energía suministrada a los procesos. Esta limitación ha

generado la búsqueda de métodos que permitan una caracterización bastante real de lo que sucede en este tipo de procesos. Uno de los métodos que cumple con este objetivo es el denominado análisis de exergía,<sup>1,9</sup> el cual se convierte en una herramienta importante para evaluar la eficiencia de los procesos de producción y de cualquier sistema donde predomine el uso de energía térmica.

El presente trabajo utiliza el método del análisis de exergía como una herramienta para identificar y determinar el grado de irreversibilidad de procesos y equipos industriales, con énfasis en el proceso de producción de hidrógeno a partir de etanol. El sistema es analizado asumiendo un flujo molar de etanol de 1 mol. S<sup>-1</sup>.

## DESARROLLO

### Análisis Termodinámico

El método de la minimización de la energía libre de Gibbs ( $dG_p$ ) se emplea para determinar las composiciones de las especies químicas en equilibrio en el proceso de re-formación de etanol. Para dar solución a dichos sistemas se utiliza el método general, según plantean Perry, R. H y Green, D. W.<sup>8</sup> este método se basa en minimizar la expresión de la energía libre total del sistema reaccionante, la solución de este tipo de problema se basa en la utilización de los multiplicadores de Lagrange.

Los rendimientos de cada sustancia ( $Y_i$ ) se determinaron siguiendo la definición propuesta por Comas, J. *et al*<sup>2</sup>

$$Y_i = \frac{F_i^{\text{out}}}{F_{\text{Etanol}}^{\text{in}}} \quad (2)$$

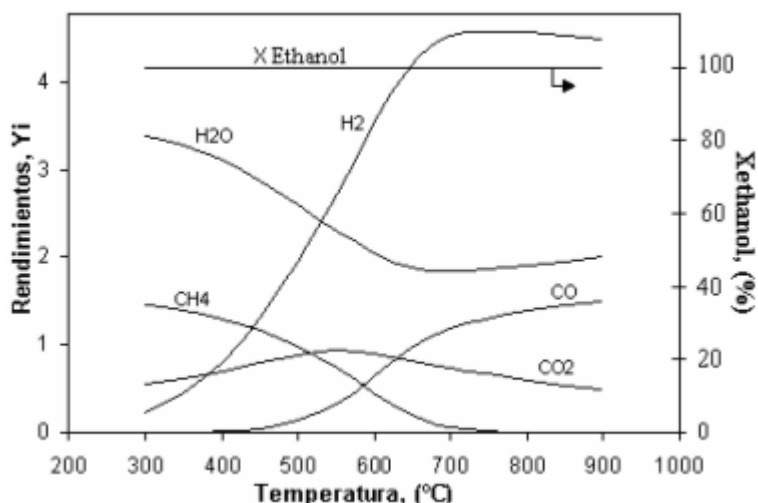
Donde  $F_i^{out}$  es el flujo de cada compuesto a la salida de la reformación y  $F_{Etanol}^{in}$  el flujo de etanol alimentado a dicha etapa.

**Análisis y discusión del estudio termodinámico**

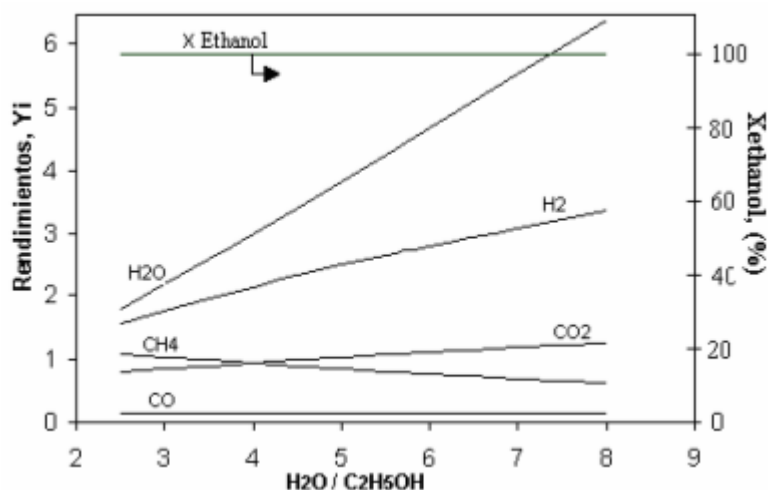
Se determinó la influencia de los rendimientos de los productos con la temperatura (300-900 °C) considerando una alimentación de etanol de 1 mol s<sup>-1</sup>, presión atmosférica (1 atm) y relación molar de alimentación agua/etanol de 3,5. La temperatura tiene un efecto significativo en la concentración de los productos en el equilibrio (Figura 1). En todo el intervalo de temperatura (300-900 °C) se observa que el etanol reacciona completamente.

Con el incremento en la temperatura de reacción se incrementan los rendimientos de hidrógeno hasta un valor máximo de aproximadamente 700 °C, el cual coincide con la desaparición total del metano. Los rendimientos de agua, CO<sub>2</sub> y metano decrecen con la temperatura, mientras que los de CO se incrementan siendo proporcionales al crecimiento del hidrógeno.

El efecto de la relación de alimentación agua/etanol sobre los rendimientos de los productos se muestra en la figura 2 a la temperatura de reacción de 500 °C y presión atmosférica. El etanol se transforma completamente en productos en todo el intervalo de relación de alimentación agua/etanol, similares resultados se observan con la influencia de la presión.



**Figura 1. Rendimientos de los productos en la reformación de vapor del etanol, P=1 atm, relación agua/etanol de 3,5 y flujo de etanol = 1 mol s<sup>-1</sup>**

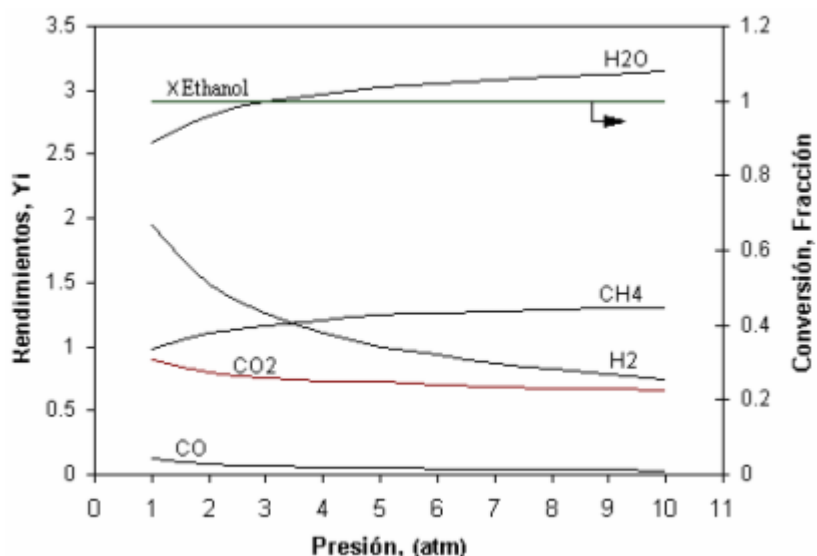


**Figura 2. Rendimientos de los productos en la reformación de vapor del etanol, P=1 atm, T = 500 °C y flujo de etanol = 1 mol s<sup>-1</sup>**

Se aprecia claramente que un incremento en las concentraciones de agua que alimenta al proceso favorece la producción de hidrógeno, incrementándose los rendimientos de forma lineal con la relación agua/etanol. Por otra parte, se observa disminución en los rendimientos de metano y CO. El uso de elevadas cantidades de agua en la alimentación está limitado a los costos energéticos por concepto de evaporación.

Los resultados de la simulación en términos de

la presión de reacción son representados en la figura 3. La presión afecta perceptiblemente a los rendimientos de los productos. Se observa además que un incremento en la presión reduce notablemente los rendimientos de hidrógeno, debido a las reacciones de expansión involucradas en la reformación con vapor. Operar a elevadas presiones desfavorece el proceso de producción de hidrógeno, de ahí que se recomienda operar a bajas presiones, específicamente a presiones atmosféricas.



**Figura 3. Rendimientos de los productos en la reformación de vapor del etanol, relación agua/etanol = 3.5, T = 500 °C y flujo de etanol = 1 mol s<sup>-1</sup>**

### Análisis Exergético

El concepto de exergía se define como el máximo trabajo que puede ser hecho por los componentes de un sistema respecto a un sistema de referencia que es el ambiente, el cual es asumido para ser infinito y en equilibrio a una presión, temperatura y composición química definida.<sup>6</sup> La exergía es una propiedad termodinámica que es función tanto del sistema como del ambiente. La exergía puede ser considerada como la suma de dos componentes: exergía física y exergía química. La exergía física es el trabajo obtenido por un proceso reversible desde su estado inicial (T, P) hasta el estado de referencia (To = 25 °C, Po = 1 atm), la misma puede ser calculada mediante la siguiente expresión:

$$E_{ph} = H - H_o - T_o(S - S_o) \quad (3)$$

Donde H y S son las entalpías y entropías de cada compuesto a las condiciones del sistema y al estado de referencia, respectivamente, E<sub>ph</sub> es la exergía física de las corrientes.

Este postulado muestra claramente que la exergía es una propiedad que depende del estado de la sustancia y el estado del medio de referencia. Por definición la temperatura y presión de referencia son To = 298,15 K y Po = 1.013 atm, respectivamente.

La exergía química es el trabajo obtenido al tomar una sustancia a la presión y temperatura del estado de referencia hasta el estado de equilibrio termodinámico con las concentraciones de los componentes de la referencia considerándose para ello el aire atmosférico como estado de referencia. Dado a que en el sistema las corrientes

que intervienen son mezclas tanto en estado líquido como vapor, la expresión para el cálculo de esta se realizará utilizando la siguiente expresión para la mezcla líquida involucrada a la entrada del sistema:

$$E_{ch} = \sum_i x_i \cdot E_{ch_i}^0 + R \cdot T_o \sum_i x_i \cdot \ln(y_i \cdot x_i) \quad (4)$$

Donde  $E_{ch}$  es la exergía química de las corrientes,  $X_i$  composición de cada compuesto,  $E_{ch_i}^0$  la exergía química estándar para cada compuesto,  $R$  la constante de los gases (8,31 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) y  $\tilde{a}_i$  coeficiente de actividad.

Esta expresión se generaliza para mezclas gaseosas sustituyendo el coeficiente de actividad por el coeficiente de fugacidad. La tabla 1 presenta las composiciones del medio de referencia que fueron asumidas en el presente trabajo y los valores de las exergía química estándar de todas las especies involucradas en el sistema.

**Tabla 1. Composiciones del estado de referencia y exergía química estándar de cada especie involucrada en el estudio**

Especies Químicas	Composición del Medio de Referencia (vol%)	Exergía Química Estándar (J mol <sup>-1</sup> )
AGUA (g)	6,00	11 710,00
AGUA (l)	-	3 120,00
CO <sub>2</sub>	0,0329	20 140,00
N <sub>2</sub>	73,40	720,00
O <sub>2</sub>	19,70	3 970,00
CH <sub>4</sub>	-	836 510,00
CO	-	275 430,00
H <sub>2</sub>	-	238 490,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (g)	-	1 370 800,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (l)	-	1 364 560,00
Total	100,00 %	

El grado de perfección del proceso de producción de hidrógeno se determinó a través de los criterios de: Eficiencia energética y Pérdidas de exergía.

Eficiencia exergética ( $\eta_{ex}$ ): Es la razón entre la salida y la entrada:

$$\eta_{ex} = \frac{E_p}{E_f} = 1 - \frac{E_d + E_L}{E_f} \quad (5)$$

Donde  $E_d$  es la razón de destrucción de exergía y  $E_L$  de pérdidas de exergía.  $E_p$  y  $E_f$  es la exergía de salida y entrada, respectivamente.

Pérdidas de Exergía (I): El término de pérdidas de exergía proporciona la medida termodinámica de la ineficiencia del sistema, este puede ser calculado a través de la siguiente definición:

$$I = E_{xe} - E_{xs} \quad (6)$$

Donde  $E_{xe}$  y  $E_{xs}$  se refieren a la exergías de entrada y salida, respectivamente.

### **Análisis y discusión del análisis exergético**

En el presente trabajo se realizó un estudio exergético del sistema reformación de etanol en la producción de hidrógeno que incluye el cálculo de las exergías físicas y químicas de cada una de las corrientes que entran y salen del proceso, las eficiencias exergéticas y las pérdidas por concepto de irreversibilidades del proceso global y cada una de sus etapas, en particular para temperaturas de 500 y 700 °C y relaciones de alimentación agua/etanol desde 3,00 hasta 5,00 a bajas presiones (1 atm).

El proceso de producción de hidrógeno a partir de etanol está formado por las siguientes etapas: mezclador, vaporizador, calentador y reformador.

### **Efecto de la Temperatura de reformación**

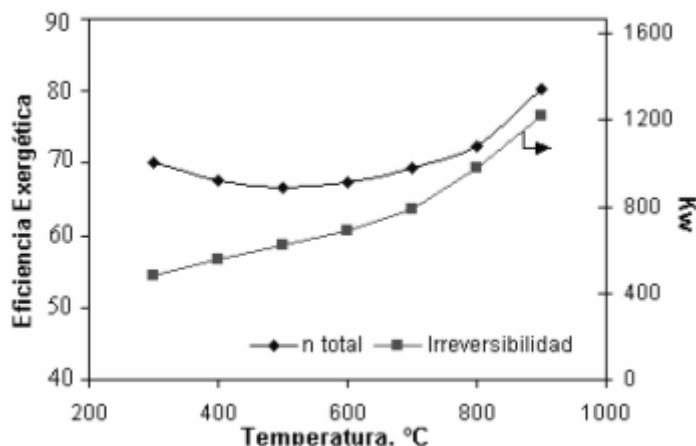
En la figura 4 se muestra el comportamiento de la eficiencia exergética, y las pérdidas de exergía del proceso de obtención de hidrógeno cuando la temperatura del reformador varía desde 300 hasta 900 °C manteniendo constante la Presión (1 atm) y la relación de alimentación agua/etanol igual a 3,5.

La eficiencia del proceso de producción de hidrógeno en todo el intervalo de temperatura supera el 60 %, obteniéndose a 300 °C un 70 % de eficiencia, a partir de aquí se observa un ligero descenso hasta temperaturas próximas a 500 °C y seguidamente la eficiencia aumenta con la temperatura.

En cuanto a las pérdidas por concepto de irreversibilidades muestra una dependencia creciente con la temperatura, alcanzándose valores máximos de pérdidas a 900 °C equivalentes a 1200 kW.

La temperatura tiene una marcada incidencia en

las eficiencias y en las irreversibilidades, tanto en el sistema global como cada una de las etapas, este comportamiento se debe a que estamos en presencia de un proceso que opera a elevadas temperaturas con respecto a la del medio de referencia asumida para los cálculos.



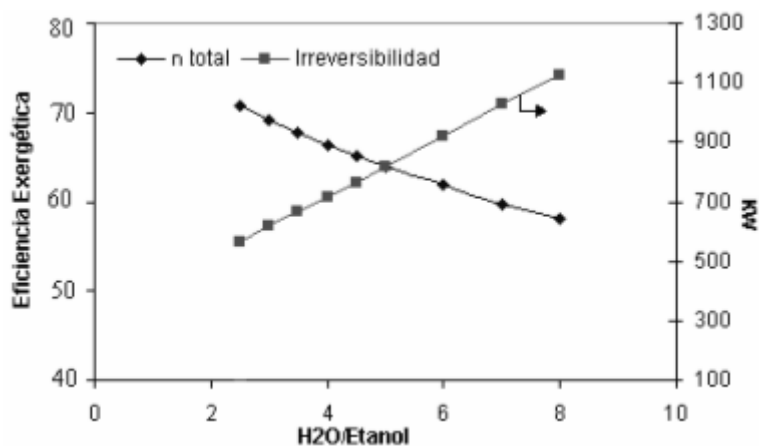
**Figura 4, Efecto de la temperatura del reformador sobre la eficiencia y pérdidas exergética, P = 1 atm, relación agua/etanol = 3.5**

**Efecto de la relación de alimentación agua/etanol**

Este análisis de la segunda Ley también fue realizado para diferentes relaciones de alimentación agua/etanol 3-8 a 500 °C y presión constante e igual a una atmósfera.

Como se ilustra en la figura 5, la eficiencia exergética cae ligeramente con la relación agua/etanol. En cambio, las irreversibilidades crecen notablemente desde 500 hasta 1 200 kW para relaciones de 3 y 8, respectivamente.

El comportamiento creciente de las pérdidas con la relación agua/etanol se debe fundamentalmente a que el cambio de composición en la mezcla alimentada influye en la temperatura de rocío de la mezcla a la salida del vaporizador y entrada al calentador, es decir, esta aumenta con el aumento de la relación agua/etanol y por lo tanto será mayor el consumo de energía involucrado en la etapa de vaporización y calentamiento de la mezcla etanol-agua.



**Figura 5. Efecto de la relación agua/etanol del reformador sobre la eficiencia y pérdidas exergética, P = 1 atm, T = 500 °C**

## Efecto de la presión

En la figura 6 se observa el comportamiento de la Eficiencia Exergética y las pérdidas de exergía del proceso de obtención de hidrógeno cuando se varía la presión desde 1 hasta 10 atm, manteniendo la temperatura del reformador constante (500 °C) y la relación de alimentación agua/etanol (3.5).

La presión no tiene una marcada influencia en

los parámetros de eficiencia y pérdidas exergéticas debido a que coincide con el estado de referencia (1,013 atm). Obsérvese que la diferencia de eficiencia entre el punto máximo y mínimo correspondientes a 2 y 1 atm, respectivamente, es de 0,0067 lo que indica que no hay variaciones significativas lo que trae consigo que las irreversibilidades se mantienen prácticamente constantes e iguales a 650 kW en todo el intervalo de presiones.

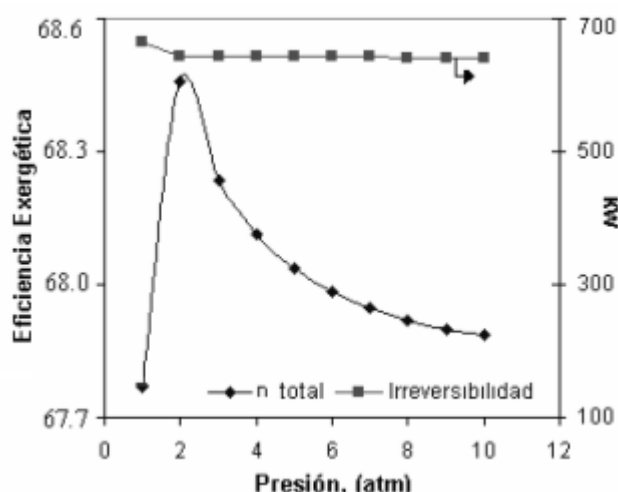


Figura 6. Efecto de la presión del reformador sobre la eficiencia y pérdidas exergéticas, relación agua/etanol = 3.5, T = 500 °C.

## CONCLUSIONES

1. El análisis termodinámico ha permitido concluir que es factible la reformación con vapor del etanol subproducto de la cana de azúcar para la obtención de hidrógeno. Los rendimientos de hidrógeno se favorecen con un incremento en la temperatura y la relación agua/etanol y se desfavorecen con el incremento de la presión.
2. La temperatura y la relación de alimentación agua/etanol tienen una marcada incidencia en los resultados obtenidos en el análisis exergético, no ocurre así con la presión, para la cual la eficiencia exergética y las irreversibilidades se mantienen constantes, debido a que se operan a presiones iguales a la del estado de referencia asumido (1,013 atm).
3. La eficiencia exergética aumenta con la temperatura y disminuye con la relación de alimentación, en cambio las irreversibilidades se incrementan con el incremento de ambos parámetros.

## BIBLIOGRAFÍA

1. CHEJNE, F.; W. FLOREZ; J. ORDONEZ AND E. BOTERO: *Int. J. Thermal Engineering* 48: 80-85, 2001.
2. COMAS, J.; F. MARIÑO, M. LABORDE AND N. AMADEO: *Chemical Engineering Journal* 98: 61-68, 2004.
3. FISHTIK, I.; A.ALEXANDER; R. DATTA AND D. GEANA: *Int. J. Hydrogen Energy* 25: 31-45, 2000.

4. GARCIA, E. Y. AND M.A. LABORDE: *Int. J. Hydrogen Energy* 16: 307, 1991.
5. IOANNIDES, T.: *J. Power Sources* 92: 17-25, 2001.
6. KOTAS, T. J.: *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*, Reprint Ed., Krieger, Malaba, 1995.
7. MARINO, F.; M. BOVERI; G. BARONETTI AND M. LABORDE: *Int. J. Hydrogen Energy* 29: 67-71, 2004.
8. PERRY, R. H. AND D.W. GREEN: *Chemical Engineers Handbook*, Seventh Edition, Mc Graw Hill Handbooks, 1999.
9. ROSEN, M.: *Int. J. Energy Research* 23: 415-429, 1999.
10. VASUDEVA, K.; N. MITRA; P. UMASANKAR AND S. C. DHINGRA: *Int. J. Hydrogen Energy* 21: 13, 1996.