

MODELACIÓN MATEMÁTICA Y SIMULACIÓN DE LA PURIFICACIÓN CATALÍTICA DE HIDRÓGENO PRODUCIDO CON ETANOL DE CAÑA DE AZÚCAR

Luis Ernesto Arteaga Pérez*, Yenisleidy Batista Álvarez, Luis Manuel Peralta Suárez, Yannay Casas Ledón.
Facultad de Química-Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas,
Santa Clara, Cuba.

Recibido:

Aceptado:

Se realizó la modelación matemática de un sistema para la purificación catalítica de Hidrógeno en una corriente de gas de síntesis producida por reformado de Bioetanol. La planta cuenta con dos reactores de cama fija cuyo objetivo es reducir el contenido de monóxido de carbono a 20 ppm, esto posibilita el acoplamiento del sistema diseñado con una pila de combustible polimérica (PEM). Los modelos cinéticos empleados para el diseño y simulación de las etapas catalíticas mostraron muy buenos resultados a las condiciones exploradas. Como conclusiones fundamentales se demuestra que la etapa de WGSR debe realizarse en operación adiabática con una temperatura de alimentación de 523 K y 3 atm de presión, mientras que el PROX, por cuestiones de seguridad, debe operarse isotérmicamente a temperaturas comprendidas entre 433 y 453 K.

Palabras clave: Purificación catalítica, hidrógeno, simulación

MATHEMATICAL MODELING AND SIMULATION OF THE CATALYTIC PURIFICATION OF HYDROGEN PRODUCED FROM SUGAR CANE DERIVED ETHANOL

The mathematical modeling and the simulation of a hydrogen purification system is carried out in the present work. The hydrogen is produced in a bioethanol steam reforming reactor. The proposed plant has two catalytic reactors where the carbon monoxide content is reduced below 20 ppm, allowing in that way the coupling of the system with a polymeric fuel cell. The kinetic model used in the design and simulation has shown good results. It is demonstrated that the WGSR can be carried out at 3 atm and 523K in an adiabatic reactor, while the PROX reactor should be operated isothermally at 433K–453K avoiding the catalyst sintering and considering the system safety.

Key words: catalytic purification, hydrogen, fuel cells.

INTRODUCCIÓN

La diversificación de la industria azucarera conforma un reto fundamental para la comunidad científica cubana y esta debe realizarse desde todos los puntos de vista. Especial interés tiene la producción sostenible y eficiente de energía empleando los recursos de la propia industria. En este sentido aparece el bioetanol como un elemento crucial el cual puede utilizarse directamente en automóviles o como intermediario para la producción de hidrógeno y energía con pilas de combustible. Las propiedades del etanol en condiciones ambiente lo hacen un intermediario de hidrógeno ideal que permitiría eliminar las difíciles operaciones de almacenamiento y transporte.

Entre los diferentes tipos de pilas combustibles destacan las celdas poliméricas utilizadas para aplicaciones móviles y estacionarias, los electrodos de estas pilas son de platino; elemento que presenta alta afinidad a la adsorción superficial de monóxido de carbono y por ende su desactivación es violenta cuando el contenido de este gas en la corriente de hidrógeno es superior a las 20 ppm. De aquí que se empleen métodos físicos y químicos para su eliminación entre los que destacan:

Métodos físicos:

Separación con membranas, adsorción con cambio de presión, separación criogénica y absorción.

Métodos químicos:

Reacción química catalizada por sólidos; metanación, reacción de agua, oxidación selectiva.

En el presente trabajo se desarrolla el análisis de las etapas de WGSR y COPROX acopladas de manera que la corriente de hidrógeno cumpla con los requerimientos de pureza que permitan su uso en una pila combustible PEM.

DESARROLLO

Características del combustible

La corriente gaseosa alimentada al sistema proviene de una etapa de reformación catalítica del etanol. Las condiciones de alimentación y su composición se presentan en la tabla 1.¹

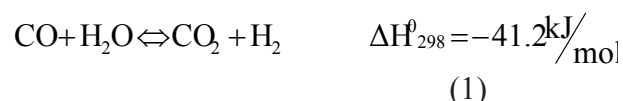
Tabla 1. Características del gas de síntesis producido por reformado de etanol

Variable	Valor	U/M
Presión	1	atm
Temperatura	500	°C
H ₂	30-45	%
CH ₄	2-6	%
H ₂ O	39-48	%
CO	2-8	%
CO ₂	7-12	%

Patrón cinético y Esquema de reacción

En el presente trabajo las reacciones de WGSR y COPROX se estudian empleando los datos cinéticos reportados por Choi.^{2,3} Las ecuaciones de la 1 a la 3 representan la estequiometría de cada una de las etapas. Como puede apreciarse la WGSR es una reacción exotérmica limitada por el equilibrio de aquí que tradicionalmente se realice en dos etapas, la primera de las cuales se encamina a favorecer la cinética (alta temperatura) y la segunda se utiliza para evitar las limitaciones de equilibrio (baja temperatura). La COPROX es fuertemente exotérmica por lo que el control de temperaturas es fundamental, además porque en la medida que esta variable se incrementa la cinética de combustión de H₂ se favorece produciendo una caída en la selectividad del proceso. Mariño⁴ propone realizar la etapa por debajo de los 200 °C.

Esquema de la reacción de agua (WGSR)



Esquema de la Oxidación Selectiva (COPROX)



Datos de diseño

En la tabla 2 se resumen los datos de diseño relacionados con las etapas en cuestión, nótese que las expresiones cinéticas son extraídas de Choi^{2,3} y válidas para el rango de operación propuesto. El diseño del equipo parte de los principios fundamentales de los reactores de lecho fijo expuestos por Smith,⁵

aproximando el comportamiento del equipo al modelo de flujo en pistón ($L/D_p > 50$ y $D_t/D_p > 10$) y resolviendo los balances de masa, energía y momentum en todo el entorno de modelación (véase además Artega¹).

Tabla 2. Datos cinéticos y condiciones de operación en la WGSR y COPROX

Etapa	Operación	Catalizador	Reacciones	Exp. Cinética
WGS	413<T< 563K 1<P<3atm	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$t_{CO} = k P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)$
COPROX	373<T< 473K P=2atm	Pt - Fe / γ - Al ₂ O ₃	$CO + 1/2O_2 \leftrightarrow CO_2$ $H_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O$ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$r_1 = k_1 P^{0.3} O P^{-0.1} CO$ $r_2 = k_2 P^{0.5} O$ $r_3 = k_3 P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)$
Notas: $\beta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O} K_{eq}}$ Donde P_i es la presión parcial y K_{eq} la constante de equilibrio.				

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para llegar al diseño más adecuado del reactor se empleó la metodología presentada por Castro⁵, donde se prueban diferentes alternativas de diseño

y variables operacionales. Durante el proceso se evaluó la caída de presión como función del número y diámetro de tubos, la influencia del tiempo espacial, la temperatura y presión de reacción. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

tabla 3. Parámetros de diseño para los reactores

Parámetros	Símbolo	UM	WGSR	COPROX
Longitud	Lt	m	0.60	0.42
Diámetro de tubo	Dt	cm	5.08	5.08
Diámetro de partícula	Dp	cm	0.25	0.25
Temperatura	T	K	473	421
Presión	P	Atm	3	2
Número de tubos	Nt	---	40	30
Area de Transf. calor	Atc	m ²	4,86	2,55
Volumen total del Reactor	Vtr	Lts	48,63	26,12

Simulación modular–secuencial. Efecto de la temperatura

Para simular las etapas con reacción química se consideraron los aspectos termo-cinéticos, los problemas estructurales y de conformación del reactor.

Ambas curvas muestran un comportamiento monótono decreciente, sin embargo este es causado por fenómenos de diferente origen. En el caso de la WGSR el comportamiento encontrado se acoge al típico de una reacción exotérmica de equilibrio donde el efecto de la temperatura es negativo pues el equilibrio se alcanza con mayor rapidez a elevadas

temperaturas, este hecho puede resolverse empleando etapas de enfriamiento intermedio. Como el esquema del proceso cuenta con una etapa de purificación adicional la operación en la WGSR puede llevarse a cabo a 523 K. El caso de la COPROX es diferente pues la temperatura incide directamente en la cinética de combustión de hidrógeno el cual compite con el CO por las moléculas de O₂ provocando una caída de la selectividad ($1/2 C_{CO_2}^{sal} / (X_{O_2}^{ent} - X_{O_2}^{sal})$) representada claramente en la figura 1. Como los requerimientos de pureza son altos el reactor debe operar cercano a 99 % de conversión ($433 < T < 453K$), además, como la reacción es fuertemente exotér-

mica el trabajo a estas condiciones reduce el riesgo operacional y el sinterizado catalítico.

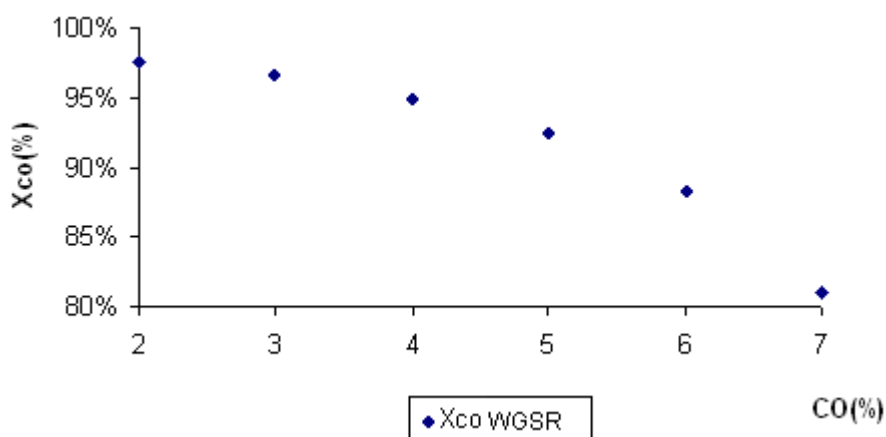


Figura 2. Efecto de la cantidad de CO en el reformado sobre la conversión en el reactor WGSR

CONCLUSIONES

1. Los modelos desarrollados pueden ser utilizados en el estudio del proceso de purificación catalítica de hidrógeno.
2. La temperatura de operación tiene un efecto sensible sobre el proceso, por lo que la WGSR debe desarrollarse a 523K y la COPROX a $433 < T < 453$ K para obtener un sistema compacto y eficiente.
3. El contenido de CO en el reformado no debe superar el 5 %, en caso contrario se requerirá de una operación adicional de WGSR a altas temperaturas y esto incrementaría la escala del proceso.

plied Catalysis B, *Environmental* (54): 59-66, 2004.

5. CASTRO, D.: Tesis defendida en el Departamento de Ing. Química, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba, 2007.

BIBLIOGRAFÍA

1. ARTEAGA, L. E.; L.M. PERALTA; V. KAFAROV; Y. CASAS Y E. GONZALES: *Chem. Eng. J.*, 136: 256-266, 2008.
2. CHOI, Y. AND H.G. STENGER: *Journal of Power Sources*. 129: 246-254, 2003.
3. _____: *Journal of Power Sources*., 124: 432-439, 2003.
4. MARIÑO, F.; C. DESCORME AND D. DUPREZ: Ap-