



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Simulación de un reactor de reformado con vapor de etanol para alimentar una pila de combustible tipo PEM

Autor

Rafael Sánchez Sánchez

Directores

Jaime Soler Herrero

Enrique Romero Pascual

Facultad de Ciencias

Año 2021

ÍNDICE

1. Resumen	3
2. Introducción	4
2.1 Objetivo del proyecto	4
2.2 Justificación	4
2.3 Antecedentes del proyecto	4
2.4 Alcance del proyecto	5
3. Etanol	5
3.1 Las reacciones del etanol	5
4. Pilas PEM	6
5. HYSYS	6
6. Búsqueda y simulación	8
6.1 Estudio termodinámico	9
7. Resultados	9
7.1 Comparación de catalizadores	10
7.2 Catalizador NI(I)-SBA	22
7.3 Producción de hidrógeno para pila HT-PEM	24
8. Conclusión	26
9. Bibliografía	27
ANEXO I	29
ANEXO II	30

1. Resumen

El hidrógeno verde es uno de los combustibles alternativos más prometedores. Por ello el objetivo de este proyecto es simular un reactor de reformado de etanol con vapor de agua para alimentar, con el hidrógeno producido, una pila de combustible tipo HT-PEM.

El trabajo consiste, inicialmente, en una búsqueda bibliográfica de catalizadores con sus cinéticas de reacción para encontrar el catalizador con mayor rendimiento. En esta búsqueda se seleccionan 8 artículos científicos, con sus respectivas cinéticas, de las cuales 5 son aptas para su uso en el programa de simulación de procesos químicos Aspen ONE HYSYS. Tras una comparación de los diferentes catalizadores con el equilibrio termodinámico teniendo en cuenta la conversión de etanol, el H₂ producido y el % de CO a la salida se selecciona el catalizador Ni-SBA como el más adecuado. Todos los catalizadores son comparados a las mismas condiciones de temperatura, relación vapor/etanol (W/E) y volumen del reactor.

Para el catalizador seleccionado Ni-SBA se buscan las condiciones óptimas de funcionamiento de reactor para obtener un mayor rendimiento comparando de nuevo la conversión de etanol, la producción de H₂ y el % de CO. Tras analizar los resultados se obtiene que las mejores condiciones son W/E=6 y T[°] entre 450-550°C, puesto que se obtiene una gran conversión de etanol y producción de H₂ sin sobrepasar el 2% de CO.

Finalmente, se realiza un estudio con el NI-SBA, a W/E=6, con una conversión del 100% de etanol, en un rango de T[°] 450-550 °C y con el menor volumen de reactor necesario, para obtener la cantidad de etanol necesaria para producir 41,07mol/h de hidrógeno, que son los necesarios para alimentar la pila HT-PEM de 1kW. Se obtiene que la temperatura óptima sin sobrepasar el 2% de CO producido es de 521°C, con una entrada de flujo molar de 12,25mol/h de etanol, con un volumen de 5,125cm³ y 11,32g de catalizador.

Green hydrogen is one of the alternative fuels with great interest, thus the aim of this project is to simulate a Steam ethanol reforming reactor for producing hydrogen to feed a HT-PEM fuel cell.

To do this a bibliographic search of catalysts with their kinetic reactions is carried out to find the catalyst with the highest yield. In this search, 8 articles are selected of which 5 are suitable for use in the commercial process simulation software Aspen ONE HYSYS. After a comparison of the different catalysts including the thermodynamic equilibrium on the conversion of ethanol, the H₂molar Flow in product, the Ni-SBA catalyst is selected. All the catalysts are compared with the same conditions of temperature, W/E and reactor volume.

With the Ni-SBA selected, the conditions for higher performance are chosen by comparing again the ethanol conversion , the H₂ production and the CO concentration (molar %) in product. It is analyzed and it is decided that the best value of W/E is 6 and the temperature ranges between 450 and 550 °C, since a great ethanol conversion and production of H₂ are obtained without exceeding 2% CO.

Finally, a study is carried out with the Ni-SBA catalyst, at W/E = 6, determining the reactor volume for obtaining 100% of ethanol conversion, in a range of T[°] 450 550 °C and with the smallest required reactor volume. To obtain the amount of ethanol needed to produce 41.07 mol/h of hydrogen, which is necessary to feed the 1kW HT-PEM cell. It is obtained that the

optimum temperature without exceeding 2% of CO produced is 521 °C, with a molar flow input of 12.25 mol/h of ethanol, with a volumen of 5,125 cm³ and 11,32g of catalyst.

2. Introducción

2.1 Objetivo del proyecto

El objetivo del proyecto es la simulación de un reactor de reformado con vapor de etanol para obtener una corriente de hidrógeno que se utilizaría como alimentación de una pila de combustible tipo PEM, comparando las diferentes cinéticas de reacción de varios catalizadores hasta obtener cuál de ellos es el más adecuado para la producción de hidrógeno.

2.2 Justificación

Uno de los principales problemas mundiales a día de hoy es el cambio climático que es provocado, entre otras cosas, por la gran emisión de gases contaminantes. Algunos de estos contaminantes son los óxidos de azufre (SO₂ y SO₃), óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), ozono (O₃) benzopireno (BP), dióxido de carbono (CO₂) y las partículas en suspensión (PM). Muchos de estos gases se producen como emisiones en la quema de combustibles fósiles.

Por ello la Unión Europea, respaldando el Acuerdo de París, ha planteado el Pacto Verde Europeo como objetivo para reducir las emisiones de efecto invernadero [1]. Para ello se debe disminuir el consumo de combustibles fósiles y utilizar combustibles alternativos limpios. El hidrógeno verde es uno de los combustibles alternativos limpios.

Se espera que en 2024 la producción de hidrógeno pueda alcanzar 1 millón de toneladas y en 2030 hasta 10 millones de toneladas. Pero para llegar a esos niveles se debe de investigar todas las vías posibles hasta obtener la forma más económica y efectiva de producir hidrógeno [1].

2.3 Antecedentes del proyecto

El uso de bibliografía ha sido básico en este proyecto. Se ha revisado la información de publicaciones en revistas científicas sobre el tema. En concreto, sobre el reformado de etanol con vapor de agua. De este modo, se han tomado como referencia los artículos de E.Y. García y M.A. Laborde en 1991 [2] o K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar y S. C. Dhingra en 1996 [3] en los que se realizan una serie de investigaciones para conocer en qué condiciones se puede obtener mayor conversión de etanol. Se han utilizado algunas de las condiciones como son la temperatura, la relación vapor de agua/etanol (W/E) y el tipo de catalizador. Posteriormente, se ha investigado una gran cantidad de catalizadores, por ejemplo, de níquel, paladio, platino o cobalto.

Por otro lado, el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente dispone de una licencia para un programa de simulación de procesos químicos industriales, el Aspen ONE Hysys, desde hace muchos años, con una experiencia de uso continuada. La versatilidad, la potencia, la fiabilidad y la experiencia de uso de este programa han sido determinantes en su utilización en este trabajo.

2.4 Alcance del proyecto

Este proyecto se basa en una simulación con el programa comercial de simulación para procesos químicos Aspen ONE HYSYS de un reactor con vapor de agua y etanol para la formación de hidrógeno para alimentar una pila de combustible tipo PEM. Se va a tener en cuenta el efecto de la temperatura y de la relación vapor/etanol (W/E) en función de la dimensión del reactor con diferentes catalizadores, obteniendo la conversión de etanol, la cantidad de hidrógeno y el % de CO producido.

3. Etanol

Existen dos formas principales de obtener el etanol:

- i) Mediante la reacción de hidratación de etileno obteniéndose, de este modo, etanol sintético.
- ii) A través de la fermentación de materia de origen renovable para obtener así bioetanol. Este bioetanol se puede obtener a partir de maíz, trigo, cebada, remolacha y caña de azúcar entre otros.

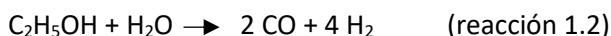
En el contexto actual, el proceso más prometedor es la síntesis de bioetanol para obtener un hidrógeno verde con cero producciones netas de CO₂.

3.1 Las reacciones del etanol

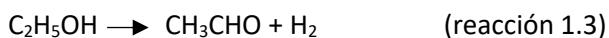
Hay diferentes formas de obtener directamente el hidrógeno a través de etanol: reformado con vapor de agua (ESR: *Ethanol Steam Reforming*), oxidación parcial (EPO: *Ethanol Partial Oxidation*) y reformado oxidativo de vapor de agua (OESR: *Oxidative Ethanol Steam Reforming*). En este proyecto únicamente se va a trabajar con reformado con vapor de agua (ESR), formándose una serie de reacciones, siendo la reacción principal [4]:



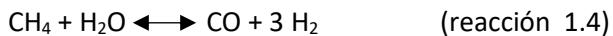
Esta reacción de etanol con agua es capaz de producir 6 moles de H₂ por cada mol de etanol, pero existen una serie de reacciones laterales que hacen que disminuya el rendimiento de la reacción. Alguna de estas reacciones son:



También se puede producir la deshidrogenación del etanol con la posterior producción de metano y CO, conocida también como descomposición del etanol (ED: *Ethanol Decomposition*).



Además, se producen la metanación (obtención de metano a partir de CO y CO₂) en los equilibrios:



Y, por último, la reacción de *water gas shift* (WGS) donde existe un equilibrio entre CO y CO₂ en función de la concentración de vapor de agua e hidrógeno [4]:



4. Pilas PEM

Las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM, *Proton Exchange Membrane*), también llamadas pilas de combustible de membrana polimérica se denominan así porque el electrolito está constituido por una membrana polimérica que separa la parte anódica y catódica de una celda. Se trata de un conductor protónico, que permite el paso a través de él de los iones H⁺, pero con la particularidad de que es impermeable ante el resto de las sustancias involucradas en las reacciones [5].

Las pilas PEM trabajan a una temperatura relativamente baja, entre 60 y 200 °C. Dentro de las pilas PEM existe un tipo de pila que son las pilas HT-PEM que son pilas PEM de alta temperatura (*high temperature*). Hay una serie de razones para utilizar este tipo de pilas como puede ser que la cinética de la reacción electroquímica en ambos electrodos es más rápida (al llevarse a cabo a mayor temperatura), la gestión del agua en el cátodo es más fácil porque el agua solo está presente en fase de vapor, el proceso de refrigeración de la celda (pila) es más simple debido al trabajar a una temperatura más alta y, por último, el calor residual recuperado se puede utilizar, por ejemplo, para producir agua caliente (al estar muy por encima de 60 °C) [6].

Las pilas PEM están compuestas por un ánodo alimentado con hidrógeno, un cátodo suministrado con oxígeno puro o aire y una membrana que los separa. El hidrógeno se oxida en el ánodo y, como consecuencia, los protones (H⁺) fluyen a través de la membrana polimérica de ánodo a cátodo. Simultáneamente, se genera una corriente eléctrica (e⁻) que circula a través de una carga conectada en paralelo a la pila. Por último, en el cátodo, O₂, electrones y protones se combinan para producir agua. Este proceso produce energía eléctrica, calor y agua [7].

5. HYSYS

Es un simulador de procesos químicos utilizado para simulaciones dinámicas y en estado estacionario, diseño y optimización de procesos. Es un programa comercial muy potente, de los mejores del mercado y es ampliamente usado en empresas químicas y en ingeniería de diseño de procesos químicos industriales.

Un reactor de flujo pistón (PFR, *plug flow reactor*), en su forma más elemental, es un tubo dentro del cual fluye el medio de reacción. Es un sistema que opera en estado estacionario cambiando la composición en las diferentes posiciones del reactor. Todos los elementos del fluido tardan el mismo tiempo en atravesar el reactor. Este tipo de reactores son útiles para reacciones en fase gaseosa cuando son facilitadas por el contacto con un catalizador sólido [8]. En HYSYS es posible simular un reactor de flujo pistón, catalítico, que es el más usual. Se basa en un reactor tubular con un lecho fijo de sólido a través del cual pasa el gas.

Un reactor de Gibbs (GBR) se basa en el equilibrio químico y el equilibrio entre fases, utiliza la minimización de la energía de Gibbs y no requiere la estequiométrica de la reacción. Los criterios que se consideran para lograr el equilibrio termodinámico aseguran que un sistema isobárico e isotérmico se encuentra en equilibrio cuando se minimiza la energía de Gibbs [9].

El diagrama que se ha utilizado para la producción de hidrógeno es el siguiente: dos entradas de reactivos, una de etanol y otra de vapor de agua. Estas dos corrientes pasan a un mezclador que enlaza con la entrada del reactor PFR-100. En el reactor es donde se simula la reacción principal y posteriormente pasa a un reactor de Gibbs GBR-100 donde se simulan las reacciones de metanación (1.4) y de WGS (1.5). Por último, hay dos salidas en el reactor de Gibbs, una salida de vapor y otra de líquido. La salida líquida del reactor de Gibbs no tiene flujo, dado que toda la reacción es en fase gaseosa a las condiciones de operación.

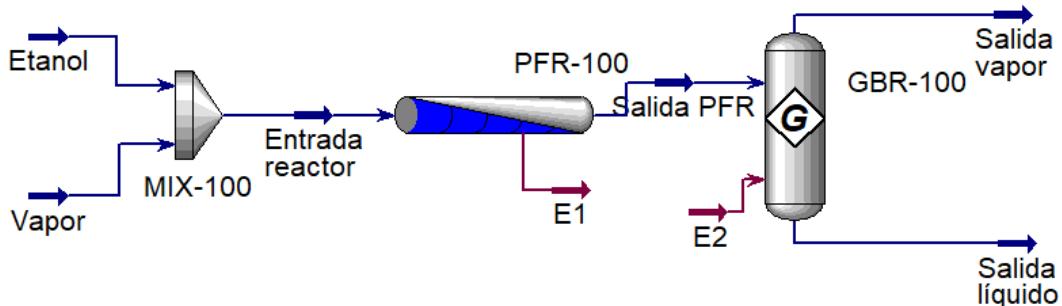


Figura 1- Obtenida del programa HYSYS

Se coloca primero el reactor de flujo pistón debido a que es donde se produce la reacción principal (1.1) la que depende en función de cada catalizador. Las referencias bibliográficas seleccionadas incluyen, para cada catalizador en particular, la cinética de la reacción principal, pero no están disponibles las cinéticas del resto de reacciones. Por ello, en las otras reacciones tenemos que suponer el equilibrio. La única forma de incluirlas, por tanto, es colocar un reactor de equilibrio termodinámico posteriormente. En el reactor de Gibbs es donde se ajustan las cantidades correctas de CO, CO₂, CH₄, H₂O y H₂. Al respecto de las energías, a pesar de aparecer en el reactor PFR la E1 como energía de salida es de entrada ya que todos los valores que aparecen en las simulaciones son negativos lo que nos indican que es energía que se debe de aportar. De manera contraria en el reactor de Gibbs la E2 aparece como energía que se aporta, en realidad es energía de salida.

Para que un caso (reacción con control cinético) pueda ser estudiado en HYSYS se necesita una serie de datos: las dimensiones del reactor, la temperatura, la presión, la proporción vapor/etanol, el flujo molar, la energía de activación y la constante preexponencial K_0 con las unidades de $\text{kmol}/(\text{L}^*\text{min})$ y en caso de disponer de otras unidades como $\text{kmol}/(\text{g}_{\text{cat}}^*\text{min})$ se necesita también la densidad del lecho de catalizador. Para hallar la densidad del lecho de catalizador se necesita la densidad del catalizador y la porosidad.

$$\text{Densidad de lecho} = \text{Densidad del catalizador} * (1 - \text{porosidad})$$

El valor de la porosidad 0,5 es típico de lechos de este tipo [10], por lo que la densidad es la densidad del catalizador entre 2. Una vez se tiene la densidad del lecho se puede obtener K_0 con las unidades de $\text{kmol}/(\text{L}^*\text{min})$ al multiplicar $\text{kmol}/(\text{g}_{\text{cat}}^*\text{min}) * \text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$.

6. Búsqueda y simulación

Para poder realizar la simulación hay que realizar una búsqueda de artículos con diferentes catalizadores y con toda la información requerida mencionada anteriormente. Esta búsqueda se ha realizado en la biblioteca digital de UNIZAR, con las palabras clave de “ethanol reforming kinetics” y “ethanol steam reforming kinetics”. Con estas palabras clave, de todos los resultados, más de 200 artículos de revistas científicas, se han seleccionado 8 artículos que cumplen los requerimientos de información.

Tabla1. Artículos con sus referencias junto con el catalizador de cada artículo

Artículos [referencia en bibliografía]	Catalizador
Artículo 1 [11]	Pt/CeO ₂ (5wt% Pt)
Artículo 2 [12]	Ni(II)/Al(III)-LDH (Ni(II)/Al(III) 2,33 ratio molar)
Artículo 3 [13]	Ni based
Artículo 4 [14]	Ni(II)/Al(III)- LDH
Artículo 5 [15]	Ni(I)7.5SBA (7,5 indica el contenido de Ni sobre SiO ₂)
Artículo 6 [16]	Pt/Ni-CeO ₂ (3%Pt, 10%Ni y 87% CeO ₂ en peso)
Artículo 7 [17]	NiO/SiO ₂ (5,06%Ni, 10,28%SiO ₂ y 24,63%Al ₂ O ₃ en peso)
Artículo 8 [18]	Rh/Pd-CeO ₂ (0,5%Rh y 0,5%Pd en peso)

A continuación, hay que cambiar las unidades en caso de que sea necesario e introducir los datos en HYSYS. Esta serie de cambios posibles se pueden ver en el ANEXO I. De estos 8 artículos, en 3 de ellos (artículos 2, 3 y 4) no se produce reacción apreciable con las condiciones dadas en los respectivos artículos y de los otros 5 sí que se obtiene conversión de etanol. Los artículos en los que se obtiene conversión de etanol son los artículos 1, 5, 6, 7 y 8.

Una vez seleccionados los 5 artículos útiles para el estudio, se deben encontrar unas dimensiones de reactor y un flujo en el que se produzca conversión para todas las respectivas cinéticas en el rango de temperaturas y proporción de agua/etanol elegido, sin que se llegue a

una conversión total de alguno de ellos para realizar una buena comparación entre los diferentes catalizadores. Las condiciones finales seleccionadas son las siguientes:

- Dimensiones del reactor: diámetro de 5 mm y longitud de 0,25 m
- Rango de temperatura: de 350 °C hasta 750 °C
- Flujo molar de etanol: 0,05 kmol/h
- W/E: 3, 4, 5 y 6 (W/E=3 es la relación estequiométrica, por lo que:
- Flujo molar de agua: 0,15 kmol/h, 0,20 kmol/h, 0,25 kmol/h y 0,30 kmol/h

Los pasos de la simulación desde el inicio hasta obtener los resultados se pueden observar en el ANEXO II.

6.1 Estudio termodinámico

El estudio termodinámico de la reacción del reformado se trata en conocer cuál es la conversión de etanol, la producción de H_2 y el % de CO en el equilibrio termodinámico. Para ello, se debe tener únicamente las entradas tanto de etanol como de vapor con los mismos flujos molares usados anteriormente, un mezclador y un reactor de Gibbs. Al final obtenemos dos salidas, una salida de GBR de gases y otra salida líquida (esta última sin flujo, pues la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa en todas las condiciones estudiadas).

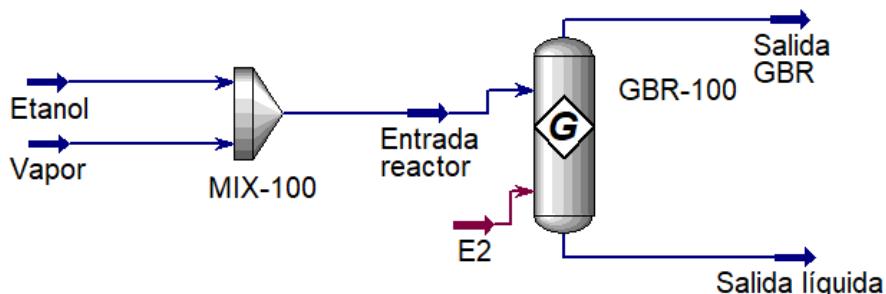


Figura 2- Obtenida del programa HYSYS

Los resultados obtenidos del reactor de Gibbs son comparados con los de los diferentes catalizadores con la misma W/E y T^a. Estos resultados permiten observar cual es la conversión máxima de etanol en el equilibrio, la producción máxima de H_2 y el % de CO de salida a cada W/E y T^a. Algunos estudios mantienen que las reacciones experimentales obtenidas con catalizadores de reformado operan muy próximas al equilibrio termodinámico [19, 20]. Se puede usar con certeza el reactor PFR con la cinética y el reactor de Gibbs posterior para ajustar las concentraciones de CO, H_2 , H_2O y CO_2 al equilibrio termodinámico se asume que en el reactor real estas especies llegan al equilibrio.

7. Resultados

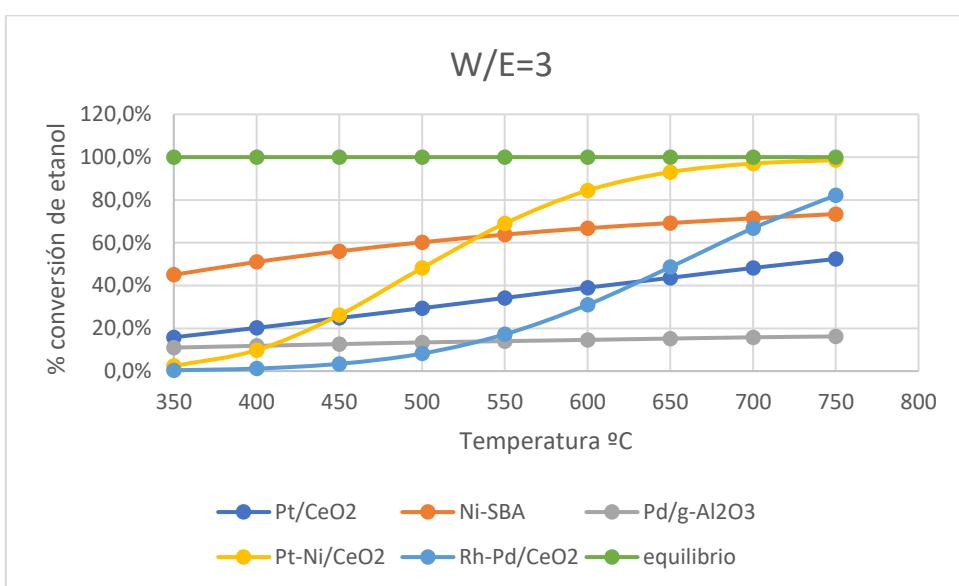
En este apartado aparecen los resultados de la simulación. Las variables que se modifican son la proporción de vapor de agua etanol (W/E, *Water steam/ethanol*) donde habrá tablas para W/E=3,4,5 y 6 y la temperatura de reacción desde 350 a 750 °C.

7.1 Comparación de catalizadores

Para la comparación de catalizadores se va a usar la conversión de etanol, producción de H₂ y el % de producción molar de CO utilizar la cinética de los diferentes catalizadores y se comparan, a su vez, con el equilibrio químico.

Tabla 2. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C, W/E=3 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,15 kmol/h

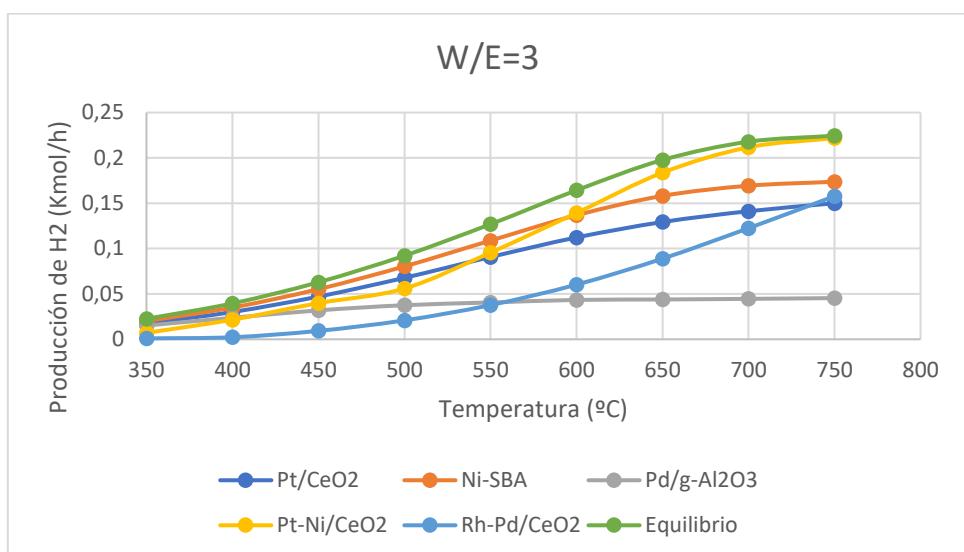
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	equilibrio
350	15,8%	45,0%	11,0%	2,4%	0,4%	100%
400	20,2%	51,0%	11,8%	9,8%	1,2%	100%
450	24,8%	56,0%	12,6%	26,2%	3,4%	100%
500	29,4%	60,2%	13,4%	48,2%	8,2%	100%
550	34,2%	63,8%	14,0%	69,0%	17,2%	100%
600	39,0%	66,8%	14,6%	84,4%	31,0%	100%
650	43,6%	69,2%	15,2%	93,0%	48,6%	100%
700	48,2%	71,4%	15,8%	97,0%	66,8%	100%
750	52,4%	73,4%	16,2%	98,6%	82,2%	100%



Gráfica 1. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C, W/E=3 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,15 kmol/h.

Tabla 3. Producción de H_2 en kmol/h en un rango de T 350-750 °C, $W/E=3$ flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,15 kmol/h

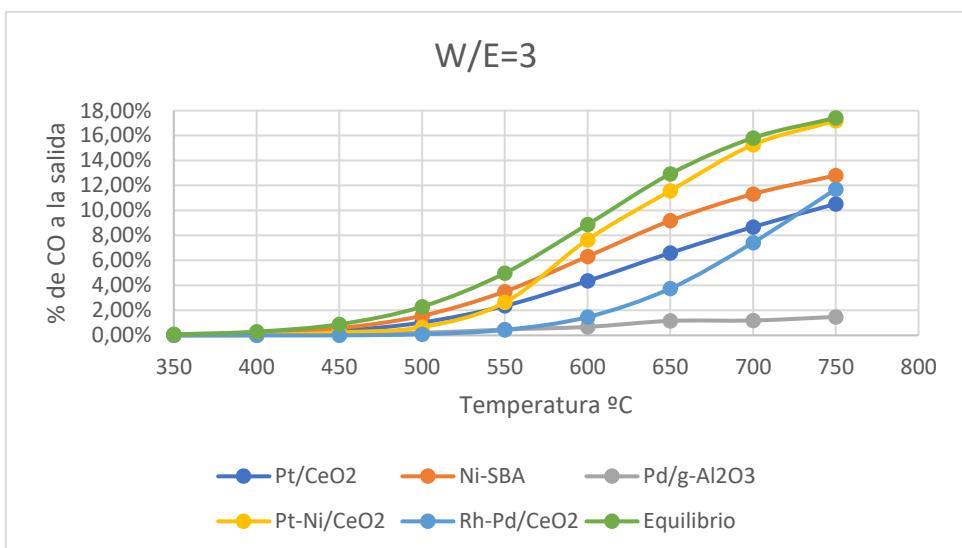
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	Equilibrio
350	0,0175	0,0201	0,0152	0,0071	0,0010	0,0226
400	0,0301	0,0350	0,0237	0,0216	0,0023	0,0396
450	0,0471	0,0553	0,0319	0,0399	0,0093	0,0629
500	0,0678	0,0804	0,0376	0,0560	0,0209	0,0922
550	0,0907	0,1088	0,0406	0,0956	0,0377	0,1269
600	0,1123	0,1368	0,0434	0,1393	0,0603	0,1643
650	0,1293	0,1581	0,0439	0,1837	0,0889	0,1977
700	0,1412	0,1693	0,0446	0,2117	0,1225	0,2178
750	0,1500	0,1737	0,0454	0,2218	0,1578	0,2245



Gráfica 2. Producción de H_2 en kmol/h en un rango de T 350-750 °C, $W/E=3$ flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,15 kmol/h

Tabla 4. Porcentaje de CO en el producto en un rango de T 350-750 °C. W/E=3. Flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,15 kmol/h

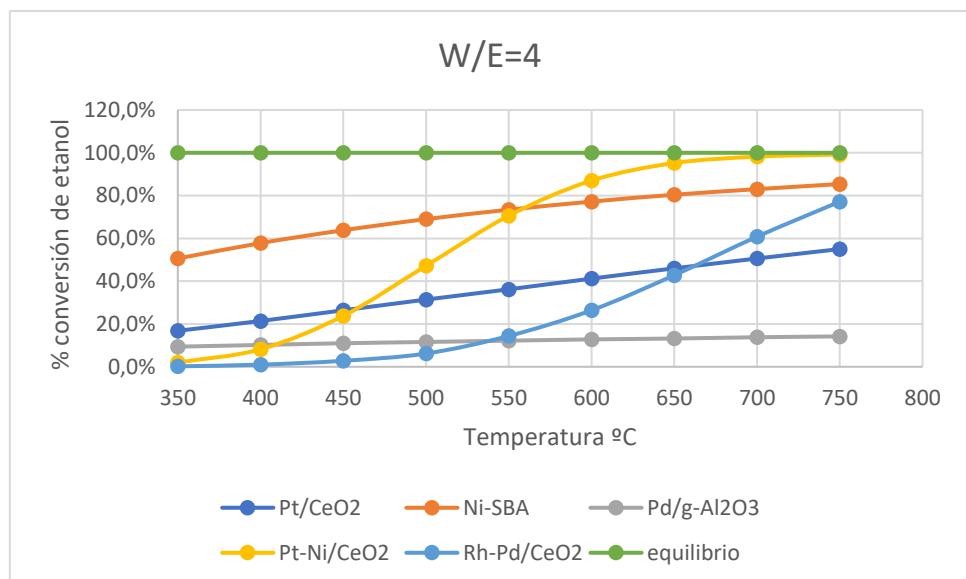
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	Equilibrio
350	0,03%	0,04%	0%	0%	0%	0,08%
400	0,10%	0,18%	0,02%	0,02%	0%	0,30%
450	0,36%	0,58%	0,14%	0,24%	0%	0,89%
500	1,03%	1,57%	0,21%	0,66%	0,09%	2,30%
550	2,36%	3,51%	0,47%	2,64%	0,44%	4,98%
600	4,36%	6,32%	0,68%	7,66%	1,47%	8,88%
650	6,60%	9,18%	1,16%	11,58%	3,75%	12,93%
700	8,68%	11,32%	1,19%	15,26%	7,43%	15,81%
750	10,53%	12,81%	1,48%	17,19%	11,71%	17,42%



Gráfica 3. Porcentaje de CO en el producto en un rango de T 350-750 °C, W/E=3 flujo molar etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,15 kmol/h

Tabla 5. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C, W/E=4 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,20 kmol/h

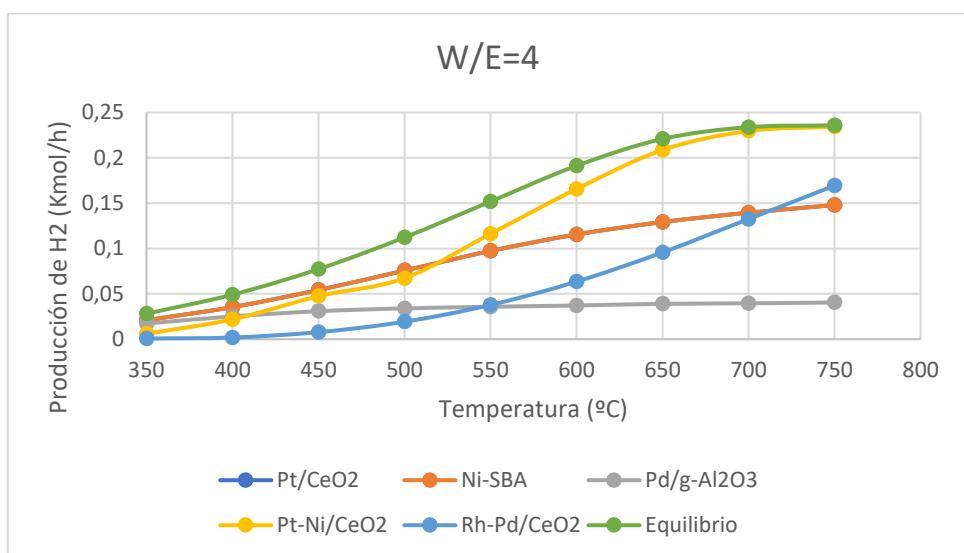
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	equilibrio
350	16,8%	50,6%	9,4%	2,0%	0%	100%
400	21,4%	57,8%	10,2%	8,2%	1%	100%
450	26,4%	63,8%	11,0%	23,8%	3%	100%
500	31,4%	69,0%	11,6%	47,2%	6,20%	100%
550	36,2%	73,4%	12,2%	70,6%	14,40%	100%
600	41,2%	77,2%	12,8%	87,0%	26,40%	100%
650	46,0%	80,4%	13,2%	95,2%	42,80%	100%
700	50,6%	83,0%	13,8%	98,2%	60,80%	100%
750	55,0%	85,4%	14,2%	99,2%	77,20%	100%



Gráfica 4. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C, W/E=4 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,20 kmol/h

Tabla 6. Producción de H₂ en kmol/h en un rango de T 350-750 °C, W/E=4 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,20 kmol/h

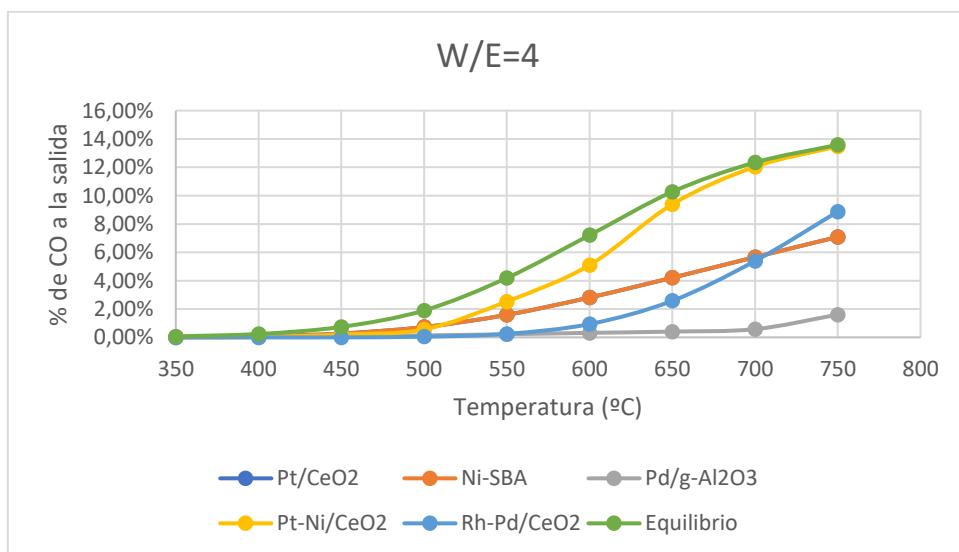
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	Equilibrio
350	0,0210	0,0210	0,0173	0,0060	0,0008	0,0282
400	0,0354	0,0354	0,0252	0,0219	0,0019	0,0491
450	0,0542	0,0542	0,0309	0,0475	0,0078	0,0773
500	0,0757	0,0757	0,0340	0,0672	0,0193	0,1122
550	0,0973	0,0973	0,0358	0,1162	0,0378	0,1518
600	0,1155	0,1155	0,0372	0,1656	0,0635	0,1912
650	0,1292	0,1292	0,0390	0,2086	0,0957	0,2208
700	0,1395	0,1395	0,0396	0,2296	0,1325	0,2338
750	0,1479	0,1479	0,0405	0,2343	0,1693	0,2358



Gráfica 5. Producción de H₂ en kmol/h en un rango de T 350-750 °C, W/E=4 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,20 kmol/h

Tabla 7. Porcentaje de CO en el producto en un rango de T 350-750 °C. W/E=4. Flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,20 kmol/h

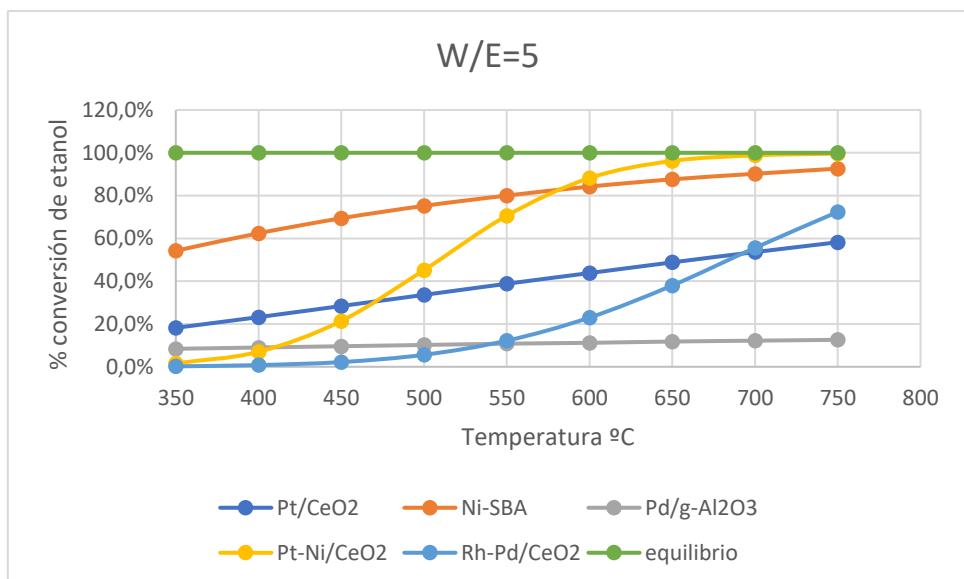
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	Equilibrio
350	0,02%	0,02%	0%	0%	0%	0,07%
400	0,08%	0,08%	0,02%	0,02%	0%	0,24%
450	0,27%	0,27%	0,08%	0,20%	0%	0,74%
500	0,73%	0,73%	0,14%	0,56%	0,05%	1,90%
550	1,59%	1,59%	0,22%	2,53%	0,25%	4,19%
600	2,81%	2,81%	0,32%	5,10%	0,94%	7,21%
650	4,21%	4,21%	0,41%	9,39%	2,58%	10,27%
700	5,66%	5,66%	0,58%	12,04%	5,39%	12,34%
750	7,09%	7,09%	1,60%	13,48%	8,87%	13,59%



Gráfica 6. Porcentaje de CO en el producto en un rango de T 350-750 °C, W/E=4 flujo molar etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,20 kmol/h

Tabla 8. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C, W/E=5 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,25 kmol/h

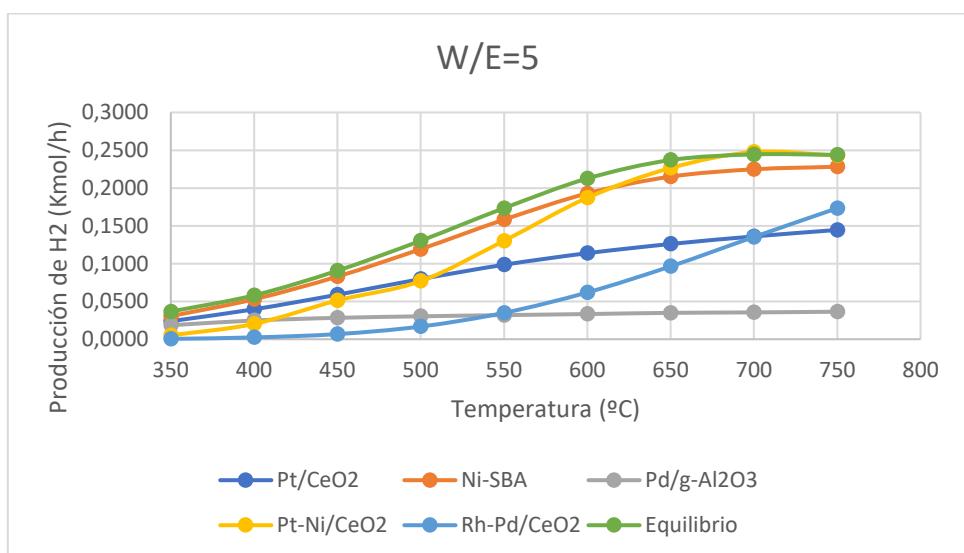
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	equilibrio
350	18,2%	54,2%	8,4%	1,60%	0%	100%
400	23,2%	62,4%	9,0%	7,0%	0,8%	100%
450	28,4%	69,4%	9,6%	21,4%	2,2%	100%
500	33,6%	75,2%	10,2%	45,2%	5,6%	100%
550	38,8%	80,0%	10,8%	70,6%	12,2%	100%
600	43,8%	84,2%	11,2%	88,2%	23,0%	100%
650	48,8%	87,6%	11,8%	96,2%	38,0%	100%
700	53,6%	90,2%	12,2%	98,8%	55,6%	100%
750	58,2%	92,6%	12,6%	99,6%	72,4%	100%



Gráfica 7. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C, W/E=5 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,25 kmol/h

Tabla 9. Producción de H₂ en kmol/h en un rango de T 350-750 °C, W/E=5 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,25 kmol/h

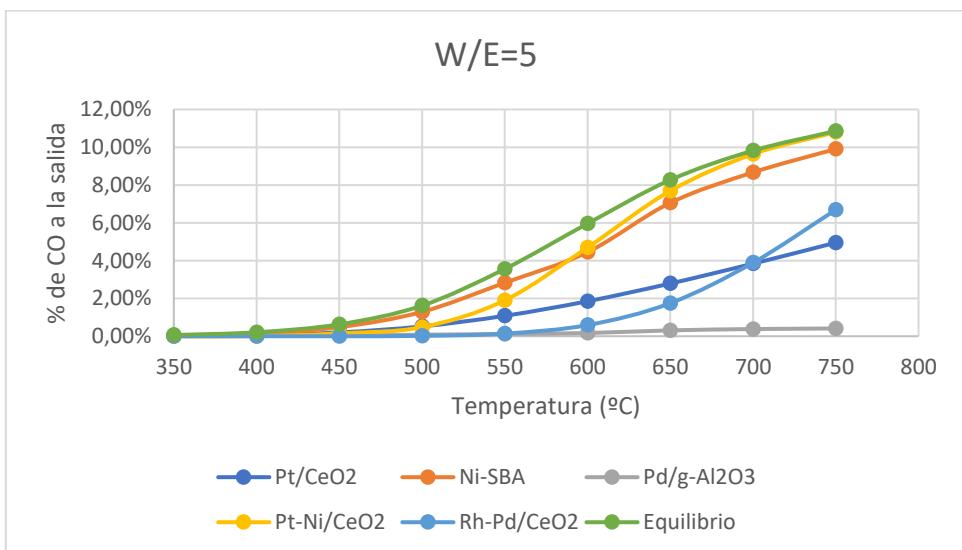
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	Equilibrio
350	0,0239	0,0305	0,0185	0,0051	0,0005	0,0366
400	0,0396	0,0529	0,0248	0,0203	0,0024	0,0581
450	0,0589	0,0829	0,0283	0,0513	0,0068	0,0907
500	0,0796	0,1192	0,0303	0,0769	0,0168	0,1303
550	0,0985	0,1582	0,0319	0,1302	0,0349	0,1734
600	0,1138	0,1929	0,0333	0,1871	0,0619	0,2126
650	0,1260	0,2151	0,0349	0,2265	0,0964	0,2370
700	0,1360	0,2248	0,0355	0,2476	0,1353	0,2445
750	0,1446	0,2282	0,0364	0,2430	0,1733	0,2439



Gráfica 8. Producción de H₂ en kmol/h en un rango de T 350-750 °C, W/E=5 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,25 kmol/h

Tabla 10. Porcentaje de CO en el producto en un rango de T 350-750 °C. W/E=5. Flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,25 kmol/h

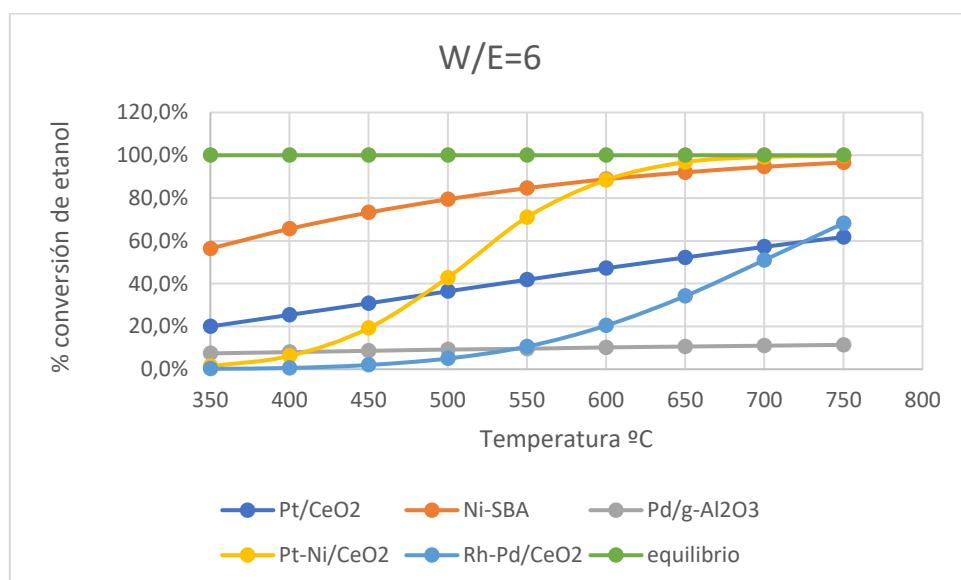
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	Equilibrio
350	0,02%	0,04%	0%	0%	0%	0,06%
400	0,06%	0,14%	0,02%	0%	0%	0,21%
450	0,20%	0,48%	0,04%	0,15%	0%	0,63%
500	0,52%	1,29%	0,08%	0,48%	0,02%	1,62%
550	1,08%	2,83%	0,12%	1,90%	0,14%	3,56%
600	1,85%	4,45%	0,17%	4,70%	0,59%	5,96%
650	2,79%	7,06%	0,31%	7,69%	1,75%	8,27%
700	3,84%	8,67%	0,38%	9,64%	3,89%	9,82%
750	4,95%	9,91%	0,41%	10,80%	6,69%	10,86%



Gráfica 9. Porcentaje de CO en el producto en un rango de T 350-750 °C, W/E=5 flujo molar etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,25 kmol/h

Tabla 11. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C, W/E=6 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,30 kmol/h

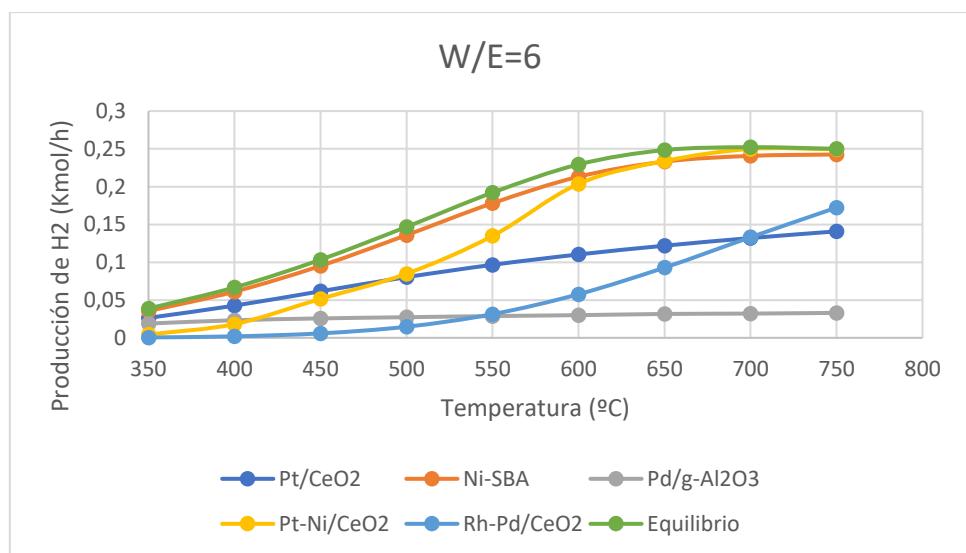
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	equilibrio
350	20,0%	56,4%	7,4%	1,4%	0,2%	100%
400	25,4%	65,6%	8,0%	6,2%	0,6%	100%
450	30,8%	73,2%	8,6%	19,2%	2,0%	100%
500	36,4%	79,4%	9,2%	42,8%	5,0%	100%
550	41,8%	84,6%	9,6%	71,0%	10,6%	100%
600	47,2%	88,8%	10,2%	88,4%	20,4%	100%
650	52,2%	92,0%	10,6%	96,8%	34,2%	100%
700	57,2%	94,6%	11,0%	99,2%	51,0%	100%
750	61,8%	96,6%	11,4%	99,8%	68,2%	100%



Gráfica 10. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C, W/E=6 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,30 kmol/h

Tabla 12. Producción de H₂ en kmol/h en un rango de T 350-750 °C, W/E=6 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,30 kmol/h

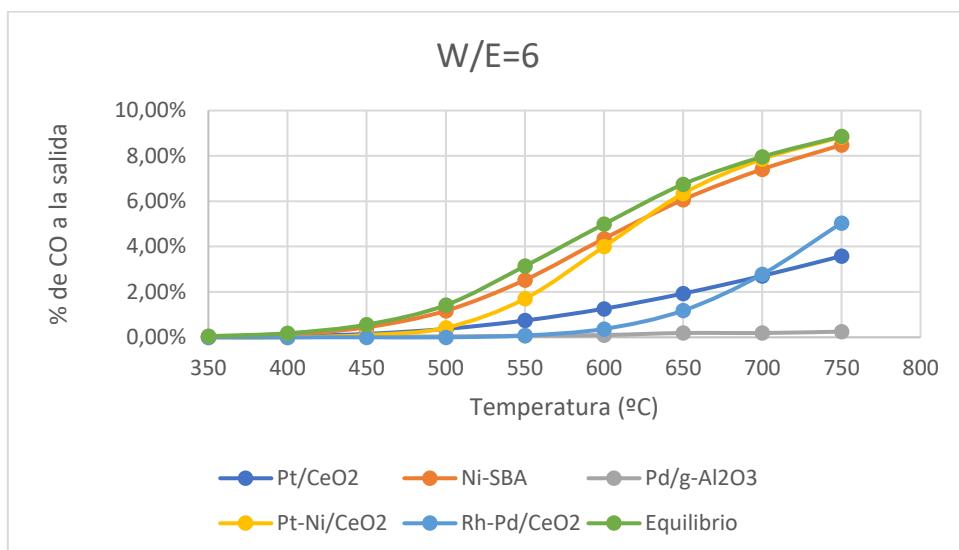
T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	Equilibrio
350	0,0264	0,0354	0,0189	0,0044	0,0005	0,0388
400	0,0426	0,0611	0,0233	0,0182	0,0020	0,0667
450	0,0616	0,0952	0,0257	0,0516	0,0059	0,1034
500	0,0803	0,1359	0,0273	0,0848	0,0147	0,1468
550	0,0966	0,1781	0,0288	0,1348	0,0313	0,1921
600	0,1103	0,2131	0,0300	0,2037	0,0577	0,2294
650	0,1219	0,2331	0,0316	0,2339	0,0929	0,2484
700	0,1320	0,2407	0,0321	0,2499	0,1331	0,2522
750	0,1409	0,2426	0,0330	0,2495	0,1723	0,2501



Gráfica 11. Producción de H₂ en kmol/h en un rango de T 350-750 °C, W/E=6 flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,30 kmol/h

Tabla 13. Porcentaje de CO en el producto en un rango de T 350-750 °C. W/E=6. Flujo molar de etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,30 kmol/h

T °C	Pt/CeO ₂	Ni-SBA	Pd/g-Al ₂ O ₃	Pt-Ni/CeO ₂	Rh-Pd/CeO ₂	Equilibrio
350	0,02%	0,03%	0%	0%	0%	0,05%
400	0,05%	0,13%	0%	0%	0%	0,18%
450	0,15%	0,44%	0,03%	0,10%	0%	0,56%
500	0,37%	1,17%	0,04%	0,42%	0%	1,42%
550	0,74%	2,53%	0,07%	1,70%	0,08%	3,14%
600	1,26%	4,35%	0,10%	4,00%	0,37%	4,99%
650	1,93%	6,07%	0,19%	6,34%	1,18%	6,75%
700	2,71%	7,41%	0,19%	7,86%	2,78%	7,96%
750	3,58%	8,48%	0,25%	8,83%	5,04%	8,86%



Gráfica 12. Porcentaje de CO en el producto en un rango de T 350-750 °C, W/E=6 flujo molar etanol 0,05 kmol/h y flujo molar de agua 0,30 kmol/h

Se puede observar que, en todas las W/E estudiadas, los dos catalizadores con mayor conversión de etanol son Ni-SBA y Pt-Ni/CeO₂. El Ni-SBA, a bajas temperaturas, es el catalizador que más se acerca a la conversión de equilibrio. Sin embargo, a altas temperaturas, es el Pt-Ni/CeO₂ el que está más cerca, aunque el Ni-SBA también tiene una gran proximidad. De la misma manera ocurre con la producción de H₂: el Ni-SBA es el que más produce a bajas temperaturas y a partir de 600-650 °C en función del W/E es el Pt-Ni/CeO₂ con el que se obtiene mayor H₂. Por parte del Pd/g-Al₂O₃ se observa cómo es el que menor conversión tiene y además el que menor cantidad de H₂ produce.

También lo que podemos observar que a medida que aumentamos W/E disminuye el % de CO ya que mayor concentración de agua (vapor) favorece la reacción de WGS (1.5). Además, conforme aumentamos la temperatura, aumenta el % de CO ya que la reacción de WGS está favorecida a bajas temperaturas. Los catalizadores con mayor % de CO a la salida son de nuevo el Ni-SBA y Pt-Ni/CeO₂.

En el caso de % CO lo que hay que tener en cuenta es que la producción de H₂ en este estudio debe servir para alimentar una pila HT-PEM. Por lo que sería interesante que la temperatura de la corriente de salida del reactor de reformado no fuera muy elevada, debido a que las pilas HT-PEM trabajan a una temperatura máxima teórica de 200 ° C. Las pilas HT-PEM pueden trabajar con un 3% de CO como máximo teórico, aunque se recomienda no superar el 2% para no disminuir la efectividad [6]. Se puede observar que, conforme aumenta la temperatura, el % de CO va aumentando, circunstancia observada por otros autores.

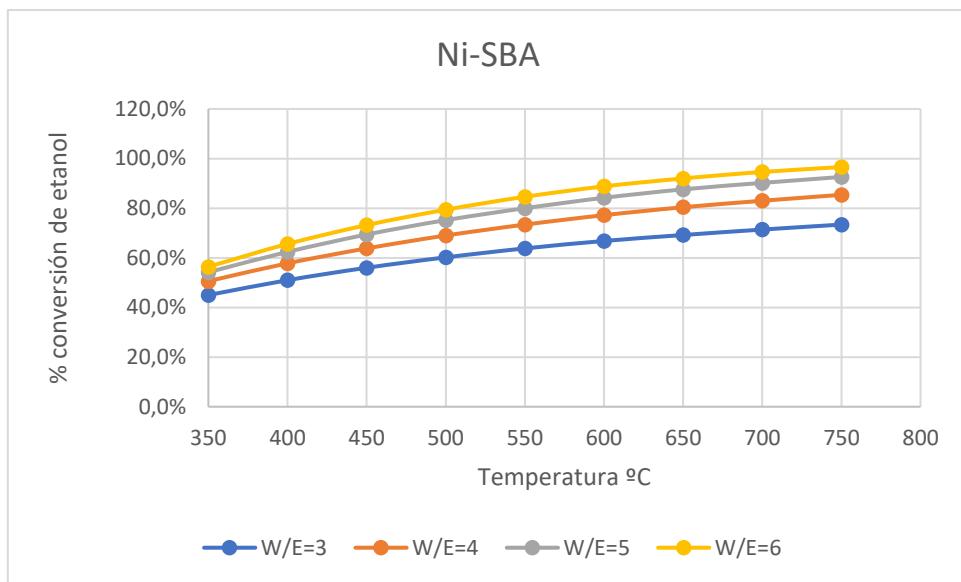
Por lo tanto, se puede observar las gráficas a temperaturas entre 350 y 550 °C para no tener que reducir posteriormente la T^o demasiado y para no superar el 2% de CO. El catalizador que produce mayor cantidad de H₂ es el de Ni- SBA y, por ello, es el catalizador elegido puesto que en W/E=6 el Ni-SBA a 500°C produce 0,1359 kmol/h y el Pt-Ni/CeO₂ a 550°C produce 0,1348 kmol/h, siendo el % de CO 1,17% y 1,70% respectivamente.

Una vez elegido el catalizador de Ni-SBA hay que elegir las mejores condiciones del Ni-SBA para obtener la mayor producción de H₂.

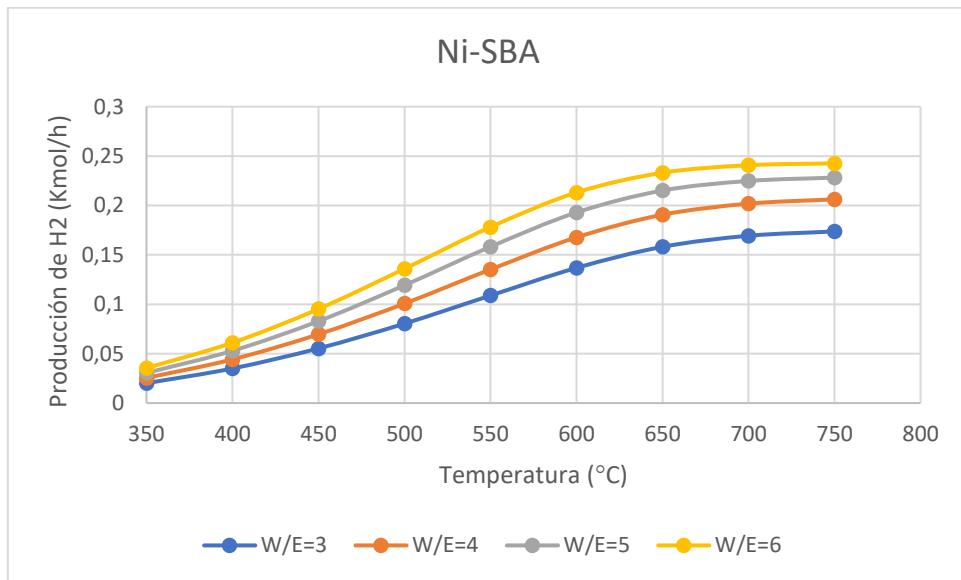
7.2 Catalizador NI(I)-SBA

El SBA-15 es un tamiz de sílice mesoporosa molecular y se utiliza ampliamente como soporte para diferentes metales [15]. El SBA-15 posee canales hexagonales uniformes con diámetros que van desde 5 a 30 nm. Los catalizadores de Ni(I)/SBA-15 son muy prometedores en el reformado con vapor de etanol debido a sus altas áreas superficiales específicas (BET), grandes volúmenes de poros y poros muy ordenados, además de mayor selectividad por el hidrógeno [21].

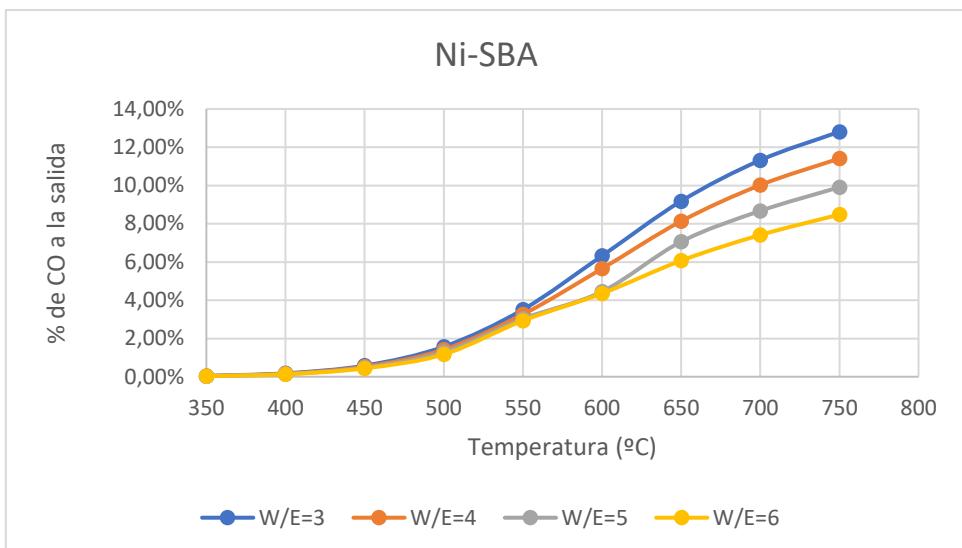
Recopilando los datos de las tablas 2 hasta la 13 al respecto de Ni-SBA se obtienen las siguientes gráficas:



Gráfica 13. Porcentaje de conversión de etanol en un rango de T 350-750 °C y un rango de W/E=3-6, flujo molar de etanol 0,05 kmol/h



Gráfica 14. Producción de H₂ en kmol/h con catalizador Ni-SBA en un rango de T 350-750 °C y un rango de W/E= 3-6, flujo molar de etanol 0,05 kmol/h



Gráfica 15. Porcentaje de CO en el producto con catalizador Ni-SBA en un rango de T 350-750 °C y un rango de W/E= 3-6, flujo molar de etanol 0,05 kmol/h

Se observa que tanto la mayor conversión de etanol como la mayor producción de H₂ se obtiene con la relación W/E=6. En el Ni-SBA al aumentar la temperatura aumenta la conversión de etanol y la cantidad de H₂. Hay que tener en cuenta que las temperaturas no deben ser muy elevadas como se ha dicho anteriormente. Además, se debe realizar a menos de 550 °C ya que, a partir de esa temperatura, se supera el valor del 2% del CO. Del estudio realizado se extrae que las condiciones más favorables del estudio son una relación W/E=6 y un rango de temperatura entre 450 y 550 °C para obtener una producción de hidrógeno adecuada sin superar el 2% de CO.

7.3 Producción de hidrógeno para pila HT-PEM

Una vez se obtiene el catalizador seleccionado y sus condiciones de trabajo, hay que adquirir las dimensiones del reactor y la cantidad de etanol para que se produzca una conversión de etanol total y una producción de hidrógeno necesaria para alimentar una pila HT-PEM. Se trata de poner la suficiente masa de catalizador como para que reaccione todo el etanol y produzca el máximo posible de hidrógeno, con un flujo determinado por la alimentación a la pila de combustible, para dar la potencia nominal requerida.

Las condiciones de trabajo elegidas son W/E=6 y un rango de T^a entre 450 y 550 °C, además hay que ajustar las dimensiones del reactor para que haya una conversión del 100% de etanol con el mínimo volumen de reactor posible. En este trabajo se ha escogido una potencia nominal, para la pila de combustible, de 1 kW. El H₂ necesario para alimentar una pila HT-PEM de 1kW son 41,07 mol/h [6].

Tabla 14. Datos al respecto de las dimensiones del reactor y flujos molares en función de la T^a para obtener 41,07 mol/h de H₂, para alimentar una pila HT-PEM de 1kW

T(ºC)	d reactor (mm)	L reactor (cm)	Volumen de reactor (cm ³)	Flujo etanol (mol/h)	Flujo agua (mol/h)
450	5	64,7	12,7	19,71	118,26
470	5	50,1	9,33	16,95	101,70
490	5	39,3	6,24	14,92	89,52
510	5	29,4	5,77	13,05	78,30
520	5	26,4	5,18	12,32	73,92
521	5	26,1	5,12	12,25	73,50
522	5	25,9	5,07	12,20	73,20
525	5	25,1	4,93	12,00	72,00
530	5	24,0	4,77	11,67	70,02

Tabla 15. Datos al respecto de los % de CO y metano a la salida en moles y la energía necesaria para mantener el reactor isotérmico en función de la T^a para obtener 41,07 mol/h de H₂, para alimentar una pila HT-PEM de 1kW

T(ºC)	% CO en moles	% metano en moles	E reactor PFR (kW)	E reactor Gibbs (kW)	E total (kw)
450	0,56%	10,71%	1,087	-0,8594	0,2276
470	0,83%	9,53%	0,9381	-0,6872	0,2509
490	1,19%	8,26%	0,8185	-0,5492	0,2693
510	1,67%	7,04%	0,7277	-0,4321	0,2956
520	1,95%	6,41%	0,6891	-0,3710	0,3181
521	1,98%	6,36%	0,6845	-0,3654	0,3191
522	2,01%	6,30%	0,6818	-0,3602	0,3216
525	2,11%	6,12%	0,6710	-0,3434	0,3276
530	2,27%	5,81%	0,6531	-0,3161	0,3370

Se puede observar en las tablas cómo al aumentar la temperatura, disminuye el % de metano a la salida ya que la reacción de metanación (1.4) está desfavorecida y aumenta el de CO ya que la WGS (1.5) está desfavorecida a altas temperaturas. También al aumentar la temperatura se necesita menor flujo de etanol ya que al estar desfavorecida la reacción de metanación se forma la misma cantidad de H₂ con menor cantidad de etanol. Por último, al necesitar menor flujo de etanol al aumentar la temperatura, el volumen del reactor disminuye.

Al respecto de las energías se ve como en el reactor PFR se necesita un aporte de energía. Sin embargo, en el reactor de Gibbs hay un exceso de energía que se extrae por ello están con un signo negativo. En la última columna de la tabla 15 se puede ver la E total necesaria para producir 41,07 kmol/h de H₂ a las diferentes temperaturas.

Por último, para obtener los gramos de catalizador necesarios para que haya conversión 100% a 521 °C. Sabiendo el volumen del reactor 5,125cm³ y la densidad del lecho que es 2,21 g/mL se obtiene que los gramos del lecho son 11,32g, siendo también los g de catalizador necesarios, puesto que el peso de los gases en el interior del lecho (fracción hueca) se desprecia.

8. Conclusión

Las conclusiones que se obtienen de los estudios previamente realizados son:

1. Tras la búsqueda bibliográfica se seleccionan 8 artículos cuyas cinéticas de reacción pueden ser trabajadas en HYSYS y se realiza una comparación con unas condiciones seleccionadas.
2. El catalizador seleccionado tras un análisis de las gráficas teniendo en cuenta el % de conversión de etanol, la producción de hidrógeno y el % de CO a la salida es el Ni(I)7,5SBA [15].
3. Con el catalizador seleccionado, entre las diferentes W/E se selecciona la proporción W/E=6 como óptima debido a que es la que mayor producción de H₂ con menor porcentaje de CO debido a que la reacción WGS está favorecida. Respecto a la temperatura a pesar de que conforme esta aumenta también lo hace la producción de H₂, hay que tener también en cuenta que conforme se aumenta la temperatura también lo hace el % CO. Por ello se escoge como rango de temperatura óptima entre 450 y 550 °C.
4. Las condiciones finales para producir los moles de H₂ para alimentar una pila HT-PEM de 1kW son una W/E=6 a una temperatura de 521°C se necesitan 11,32 g de catalizador para obtener conversión 100% de etanol. Se produce un % de CO de 1,98% y se necesita un flujo molar 12,25 mol/h de etanol, 73,50 mol/h de vapor de agua y una energía total de 0,3191 kW. Las dimensiones del reactor son 26,1 cm de longitud y 5 mm de diámetro, es decir, un volumen total del reactor de 5,125 cm³.

9. Bibliografía

- [1] Parlamento Europeo informe sobre una estrategia europea para el hidrógeno. URL: https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/A-9-2021-0116_ES.html [Consulta 20/07/2021]
- [2] García, E. Y.; Laborde, M. A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. *Int. J. Hydrogen Energy.* **1991**, *16*(5), 307–312; DOI: 10.1016/0360-3199(91)90166-G.
- [3] Vasudeva, K.; Mitra, N.; Umasankar, P.; Dhingra, S. C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis. *Int. J. Hydrogen Energy.* **1996**, *21*(1), 13–18; DOI: 10.1016/0360-3199(95)00030-H.
- [4] Pérez, L. Producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado en reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Ph.D. Thesis, Universidad de Zaragoza, Febrero 2012.
- [5] Barreras, F.; Lozano, A. Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM. URL: <http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidr%C3%B3geno.%20Pilas%20de%20combustible%20de%20tipo%20PEM.pdf> [Consulta 10/07/2021]
- [6] Soler, J.; Romero-Pascual, E. Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2014**, *39*(8), 4053-4059; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.015.
- [7] Quintana, D.; Sanz, V.; Costa-Castelló, R. Uso de pilas de combustible PEM de alta temperatura en una aplicación de cogeneración para aplicaciones de confort. XXXIX Jornada de Automática, Badajoz. **2018**. DOI: 10.17979/spudc.9788497497565.0584.
- [8] Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed.; Wiley, 1998.
- [9] Romero Pascual, E.; Herguido Huerta, F. J.; Peña Llorente, J. Á. Estudio termogravimétrico del efecto catalítico de óxidos de níquel y hierro en el reformado seco de metano. 2011.
- [10] Benyahia, F.; & O'Neill, K. E. Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes. *Part. Sci. Technol.* **2005**, *23*(2), 169-177; DOI: 10.1080/02726350590922242.
- [11] Ciambelli, P.; Palma, V.; Ruggiero, A. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts. *Appl. Catal., B.* **2010**, *96*(1-2), 190-197; DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.02.019.
- [12] Llera, I.; Mas, V.; Bergamini, M. L.; Laborde, M.; Amadeo, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *71*, 356-366; DOI: 10.1016/j.ces.2011.12.018.

- [13] Chen, W.-H.; Lu, C.-Y.; Tran, K.-Q.; Lin, Y.-L.; Naqvi, S. R. A new design of catalytic tube reactor for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Fuel*. **2020**, *281*; DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118746.
- [14] Punase, K. D.; Rao, N.; Vijay, P.; Gupta, S. K. Simulation and multi-objective optimization of a fixed bed catalytic reactor to produce hydrogen using ethanol steam reforming. *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43*(9), 4580-4591; DOI: 10.1002/er.4587.
- [15] An, X.; Ren, J.; Hu, W.; Wu, X.; Xie, X. A highly efficient and stable Ni/SBA-15 catalyst for hydrogen production by ethanol steam reforming. *Prog. React. Kinet. Mech.* **2020**, *45*; DOI: 10.1177/1468678319891842.
- [16] Murmura, M. A.; Patrascu, M.; Annesini, M. C.; Palma, V.; Ruocco, C.; Sheintuch, M. Dicting selectivity of ethanol steam reforming in membrane reactors. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2015**, *40*(17), 5837-5848; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.013.
- [17] Bej, B.; Pradhan, N. C.; Neogi, S. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over aluminasupported nano-NiO/SiO₂ catalyst. *Catal. Today*. **2014**, *237*, 80-88; DOI: 10.1016/j.cattod.2014.01.019
- [18] López, E.; Divins, N. J.; Anzola, A.; Schbib, S.; Borio, D.; Llorca, J. Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2013**, *38*(11), 4418-4428; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.174
- [19] Ajayan, P.M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin--nanotube composite. *Science*. **1994**, *265*, 1212. DOI: 10.1126/science.265.5176.1212
- [20] Bradford, M.C.J.; Vannice, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics. *J. Catal.* **1996**, *74*, 97-122. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00066-X
- [21] Hongmanorom, P.; Ashok, J.; Das, S.; Dewangan, N.; Bian, Z.; Kawi, S.; Mitchell, G.; Xi, S.; Borgna, A. Zr–Ce-incorporated Ni/SBA-15 catalyst for high-temperature water gas shift reaction: Methane suppression by incorporated Zr and Ce. *J. Catal.* **2020**, *387*, 47-61; DOI: 10.1016/j.jcat.2019.11.042.

ANEXO I

En este anexo se muestra la utilización de los datos proporcionados por los artículos de revistas científicas para poder trabajar con ellos en HYSYS y los pasos hasta obtener los resultados de la simulación. En este caso el artículo elegido es el artículo 5 puesto que es el catalizador seleccionado para la simulación final.

Los datos proporcionados por el artículo 5 [15] son los siguientes:

Catalizador	Ni(I) 7,5 SBA
Temperatura	773-873K
W/E	3-6
d interior reactor	10mm

Además de estos datos, lo más importante son las ecuaciones cinéticas. Las ecuaciones cinéticas que aparecen en este artículo son:

$$-r = k(p_{H2O})^\alpha (p_{EtOH})^\beta$$

$$k = k_o * e^{-Ea/RT}$$

$$-r = 8,995 * 10^3 e^{-25.345/RT} (p_{H2O})^{1,74} (p_{EtOH})^{0,65}$$

La Energía de activación es 25,345 kJ/mol. Siendo $k_o=8,995*10^3$ (kmol*kg_{cat}⁻¹*h⁻¹*atm^{-2,39}) hay que pasarlo a (kmol*m⁻³*h⁻¹*atm^{-2,39}) para que -r tenga finalmente las unidades requeridas por HYSYS que son (kmol/(m³*h)).

Para poder pasar de kg_{cat} a m³ se necesita la densidad. Para hallar la densidad del lecho de catalizador se necesita la densidad del catalizador y la porosidad.

$$Densidad = Densidad del catalizador * (1 - porosidad)$$

El valor de la porosidad 0,5 es típico de lechos de este tipo [10], por lo que la densidad es la densidad del catalizador entre 2. En el caso de este artículo la densidad del catalizador es 2,21g/mL.

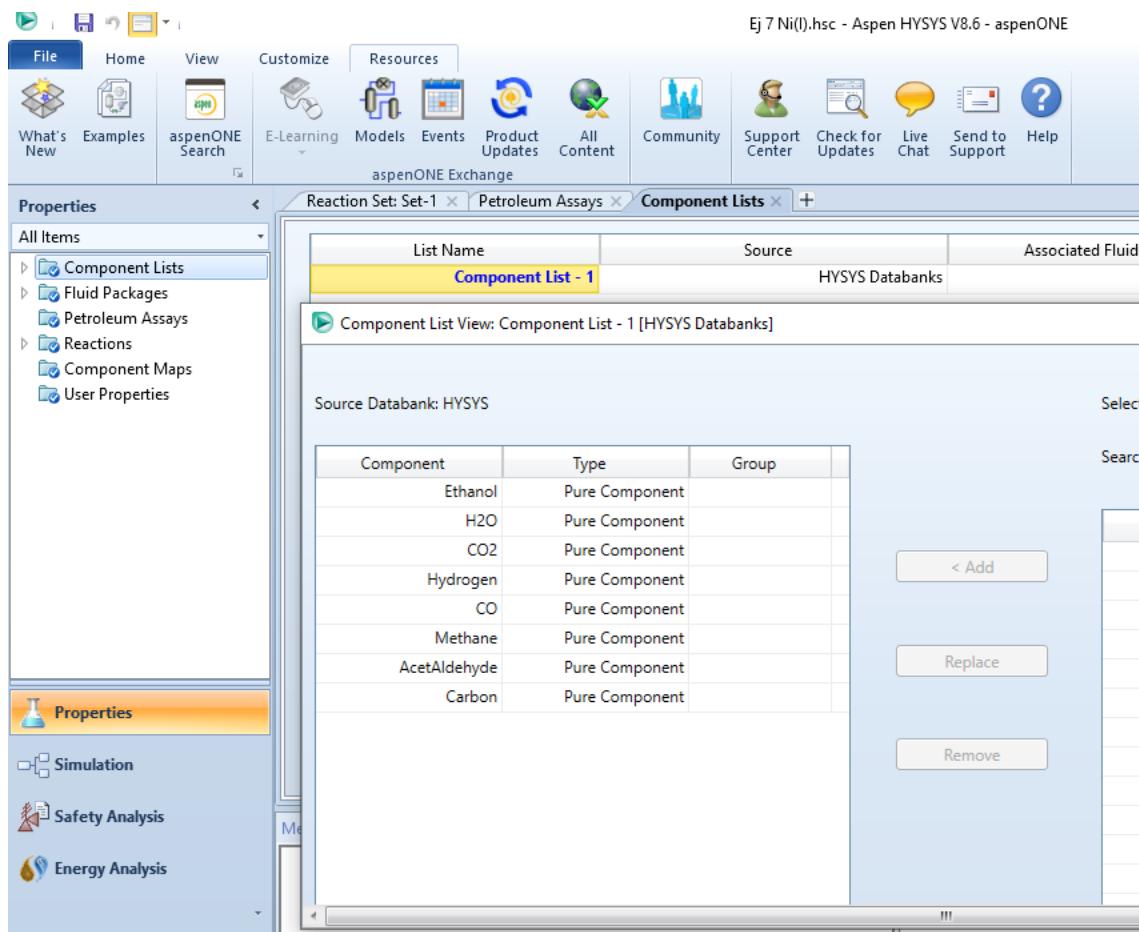
$$Densidad = 2,21g/mL * (1 - 0,5) = 1,105g/mL.$$

Por lo tanto $K_o=8,995*10^3$ (kmol*kg_{cat}⁻¹*h⁻¹*atm^{-2,39})*1,105 kg/L
 $k_o=9,939*10^3$ (kmol*L⁻¹*h⁻¹*atm^{-2,39})= 9,939*10⁶(kmol*m⁻³*h⁻¹*atm^{-2,39})

ANEXO II

En este anexo se muestra los pasos y los datos necesarios para la simulación de Aspen ONE HYSYS V8.6:

El primer paso una vez hemos abierto una nueva página es en *Properties* (como se puede ver que está marcado abajo a la derecha, entrar en *Component Lists* y crear una lista con todos los compuestos que puedan aparecer en las reacciones. A continuación, en *Fluid Packages* elegir el paquete termodinámico más adecuado para cada simulación en este proyecto se ha utilizado el paquete PRSV.



El siguiente paso es en *Reactions*, también ubicando en *Properties* introducir las reacciones necesarias:

Kinetic Reaction: Rxn-1

Stoichiometry and Rate Info

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff	Fwd Order	Rev Order
Ethanol	46,070	-1,000	0,65	0,00
H2O	18,015	-3,000	1,74	0,00
Hydrogen	2,016	6,000	0,00	6,00
CO2	44,010	2,000	0,00	2,00
Add Comp				

Basis

Basis	Partial Pres
Base Component	Ethanol
Rxn Phase	VapourPhase
Min. Temperature	0,0000 C
Max Temperature	1500 C

Basis Units: atm

Rate Units: kmole/m3·h

Forward Reaction

A	9,9390e+006
E	25345
b	<empty>

Reverse Reaction

A'	<empty>
E'	<empty>
b'	<empty>

Equation Help

$r = k \cdot f(\text{Basis}) - k' \cdot f(\text{Basis})$
 $k = A \cdot \exp\{-E / RT\} \cdot T^b$
 $k' = A' \cdot \exp\{-E' / RT\} \cdot T^{b'}$
 T in Kelvin

Balance Error: 0,00000

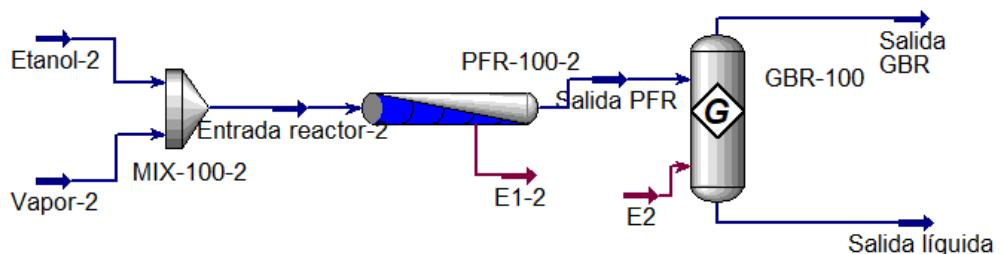
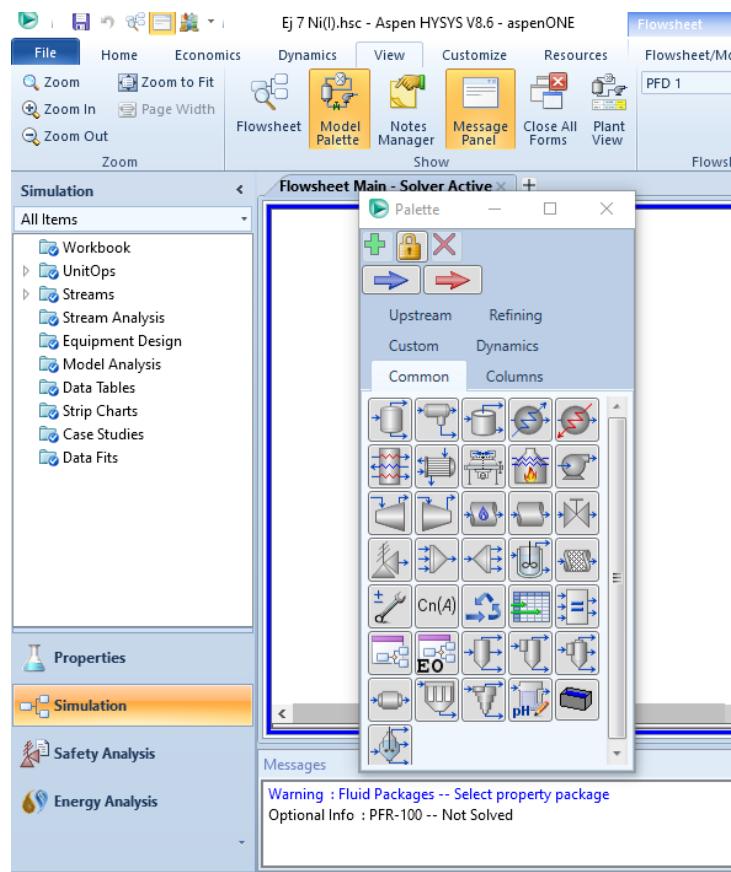
Reaction Heat (25 C): 1,7e+05 kJ/kgmole

Balance

Arriba a la izquierda es donde se introducen los compuestos que entran en juego en la reacción y sus coeficientes estequiométricos en los que el signo – indica que son reactivos y el signo + que son productos. En *Fwd Orden* se introducen los órdenes parciales en este caso del Artículo 5 [15] visto en el ANEXO I. A la derecha hay que indicar si la concentración está dada en presiones parciales, concentración molar, fracción molar, actividad, etc. También hay que seleccionar el componente base y en qué fase está la reacción.

En *Basis Units* se introduce las unidades de la presión que en este caso son atm y en *Rate Units* las unidades de la velocidad de reacción. A corresponde a K_o y debe tener las unidades adecuadas para que r de las unidades marcadas en *Rate Units*. Por último, en *E* hay que meter la energía de activación en las unidades de kJ/kmol.

Una vez se tienen las reacciones completas, se pasa al apartado de *Simulation* que se ubica justo debajo del de *Properties*. Para introducir las diferentes corrientes tanto de salida como de entrada, mezcladores y reactores hay que ir a *View* y pinchar en *Model Palette* y te aparece la paleta con los diferentes elementos.



Con el diagrama de simulación preparado, hay que introducir en el mezclador y en los reactores las condiciones deseadas para obtener los resultados.

En el mezclador se ajustan los datos de temperatura de entrada, de presión y de flujo molar tanto de etanol como de vapor de agua.

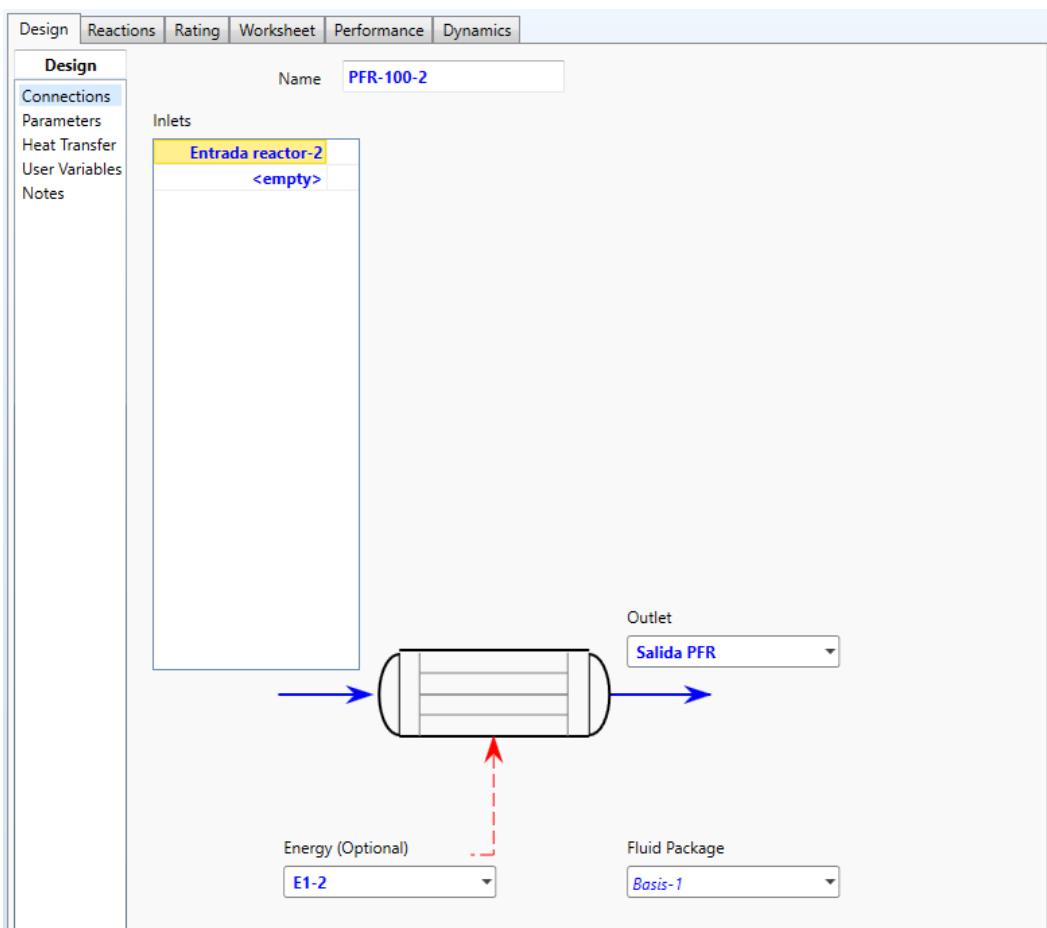
Mixer: MIX-100-2

Design Rating Worksheet Dynamics

Worksheet

Name	Etanol-2	Vapor-2	Entrada reactor-i
Vapour	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature [C]	350,0	350,0	350,0
Pressure [kPa]	101,3	101,3	101,3
Molar Flow [kgmole/h]	5,000e-002	0,1500	0,2000
Mass Flow [kg/h]	2,303	2,702	5,006
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	2,894e-003	2,708e-003	5,602e-003
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,060e+005	-2,305e+005	-2,244e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	182,9	199,3	199,9
Heat Flow [kJ/h]	-1,030e+004	-3,457e+004	-4,487e+004

En los reactores en el apartado de *Design* se conecta la corriente de entrada y de salida, además introducir una energía E1 para que la temperatura se mantenga constante. En el reactor PFR hay que elegir en el apartado de *Reactions* el paquete de reacciones *Set-1* donde se ubica la reacción que hemos introducido en anteriormente.



En apartado de *Rating* de los reactores se ajusta el tamaño adecuado para el reactor

Para los reactores en *Worksheet* se ajusta la temperatura de las corrientes de entrada y salida para que sea todo el rato constante (reactor isotermo).

	Entrada reactor	Salida PFR	E1-2
Vapour	1,0000	1,0000	<empty>
Temperature [C]	350,0	350,0	<empty>
Pressure [kPa]	101,3	101,3	<empty>
Molar Flow [kgmole/h]	0,2000	0,2901	<empty>
Mass Flow [kg/h]	5,006	5,006	<empty>
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	5,602e-003	9,380e-003	<empty>
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,244e+005	-1,396e+005	<empty>
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	199,9	183,0	<empty>
Heat Flow [kJ/h]	-4,487e+004	-4,050e+004	-4371

Por último, en la corriente de salida GBR que es la corriente de salida de los gases, para observar los productos obtenidos, en el apartado de *Composition* dentro de *Worksheet* se pueden observar los productos, en este caso están en flujo molar, pero también pinchando en el botón de Basis se pueden cambiar a fracción molar, fracción de masa, etc.

Material Stream: Salida GBR

Worksheet Attachments Dynamics

	Molar Flows	Vapour Phase	Liquid Phase
Ethanol	0.0103	0.0103	
H2O	0.2348	0.2348	
CO2	0.0498	0.0498	
Hydrogen	0.1359	0.1359	
CO	0.0054	0.0054	
Methane	0.0243	0.0243	
AcetAldehyde	0.0000	0.0000	
Carbon	0.0000	0.0000	

Total 0,46035 kgmole/h

Edit... View Properties... Basis...