

Estudio termodinámico de la producción de Hidrogeno a partir de la reformación de Glicerol con agua usando el software Aspen Plus

Mayra Daniela Rosas L., Anabel Figueroa L., José Luis Contreras L. *, Israel Pala Rosas, Ricardo López M. y Carlos Tapia Medina

Laboratorio del Área de Procesos de la Industria Química, Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, México

* Autor de correspondencia: jlcl@azc.uam.mx; Tel.: +52-55591911047

Artículo de divulgación científica

Recibido: 17 de noviembre de 2024

Aceptado: 15 de diciembre de 2024

Publicado: 31 de diciembre de 2024

DOI: <https://doi.org/10.56845/terys.v3i1.389>

Resumen: Dentro de la economía del hidrógeno, se observan algunas ventajas, como la seguridad energética, el uso de biomasa como fuente renovable de energía y menor contaminación. La producción de hidrogeno a partir de la reformación del glicerol con vapor de agua es termodinámicamente factible y se puede calcular de acuerdo con la minimización de energía libre de Gibbs total usando el software Aspen plus. Se encontró que los mejores rendimientos al equilibrio de H₂, CH₄, CO y CO₂ se logran a 700°C. Al aumentar la presión total, se encontró que el rendimiento a H₂ disminuye, por el contrario, si disminuye la presión, se tienen buenos rendimientos a 1 atm a temperaturas entre 600-700 °C. Un aumento en la relación molar agua/glicerol en la corriente de alimentación favorece la producción de H₂, disminuye la producción de CO así como el CH₄ en todo el intervalo de temperatura. Se encontró una buena relación agua/glicerol entre 10 y 15 para la producción de H₂ minimizando la producción de CO₂ con un máximo en 823 K (550°C). Se encontró también un bajo rendimiento de carbono cuando la temperatura fue menor a 823 K (550°C) y una relación agua/glicerol mayor de 3.

Palabras clave: Hidrogeno; glicerol; reformado-agua; termodinámica

Introducción

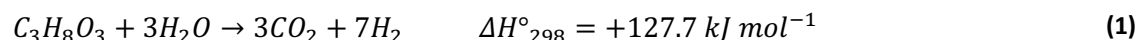
Algunas de las ventajas de la economía del hidrógeno pueden ser resumidas como sigue: (i) Seguridad energética mediante la reducción del consumo de petróleo, (ii) Sostenibilidad aprovechando las fuentes de energías renovables, (iii) Menos contaminación y mejor calidad del aire urbano, produciendo casi cerocarbono, hidrocarburos, NO_x y emisiones en el punto de uso, y (iv) viabilidad económica dando forma a los futuros mercados energéticos globales. Algunos de los métodos de producción de H₂ más relevantes son: reformado con vapor de gas natural, gasificación de carbón, electrólisis del agua a través de energías eólica y solar y gasificación de biomasa termoquímica del desdoblamiento del agua y electrólisis a alta temperatura (Cortright *et al.*, 2002). El proceso de reformado con agua de alcoholes derivados de la fermentación, así como compuestos de la biomasa ha demostrado ser sustentable y la tecnología está migrando hacia abandonar el proceso a partir de fuentes fósiles.

Los impactos ambientales, tales como el potencial de calentamiento global, y el potencial de acidificación son algunos de los parámetros que se han utilizado para evaluar los métodos de producción de H₂. Desde luego se han considerado también los costes, la eficiencia energética y la exergía de dichos métodos (Acar y Dincer, 2014).

El concepto de costo social del carbono ya se ha utilizado para presentar las relaciones entre los impactos ambientales y factores económicos (Adhikari *et al.*, 2007). Los resultados indican que el método de rompimiento termoquímico del agua es más benigno para el medio ambiente que los otros métodos tradicionales, en términos de emisiones.

Las otras opciones tales como: electrólisis eólica, solar y de alta temperatura también proporcionan resultados ambientalmente atractivos. Sin embargo, se ha encontrado que los métodos de electrólisis son menos atractivos cuando se consideran los costos de producción (Acar C. y Dincer 2014).

Es posible aprovechar el glicerol producido en el proceso de fabricación de biodiesel convirtiéndolo en H₂ para lo cual, la reacción de reformado de glicerol es una manera efectiva de aprovecharlo de acuerdo a: (1).



La reacción de reformado de glicerol con vapor de agua se lleva a cabo en dos etapas (Davda *et al.*, 2005; Shabaker, *et al.*, 2004). La primera es el rompimiento de los enlaces C-C seguido por la reacción llamada “water gas shift” produciendo H_2 y CO_2 . En la realidad, se llevan a cabo varias reacciones y algunos subproductos pueden ser: acetol, etanal, ácido acético, hidroxiacetaldehído, metano y CO (Hirai *et al.*, 2005).

Se ha recomendado que al aumentar las eficiencias y disminuir los costos de producción de hidrógeno a partir de la electrólisis solar y eólica, estos procesos podrían convertirse como opciones de vanguardia, sin embargo, eso aún no se cumple. Paralelamente, el estudio comparativo de eficiencia energética y exergética indica que existen ventajas en el proceso de gasificación de biomasa sobre los otros métodos (Czernik *et al.*, 2002).

En este trabajo, se presenta el estudio del equilibrio químico de la producción de H_2 mediante el reformado de glicerol con vapor de agua. Se determinó el efecto de las variables termodinámicas de operación, específicamente la temperatura, la presión y la relación molar agua/glicerol, en la composición de equilibrio de los productos de reacción para conocer las mejores condiciones de operación del reactor.

Desarrollo

Para determinar las condiciones de proceso para la vaporización de la mezcla líquida agua-glicerol y de la reacción de reformado de glicerol con vapor, se realizó un análisis del equilibrio líquido-vapor y del equilibrio químico del sistema agua-glicerol con ayuda del software de simulación de procesos químicos Aspen Plus V10.

El equilibrio líquido-vapor.

Para determinar la temperatura de vaporización de la mezcla agua-glicerol en el evaporador, se determinó el comportamiento de fases de la mezcla mediante la simulación del equilibrio líquido-vapor (Figura 1) empleando el programa Aspen Plus. Las simulaciones se realizaron a 1 atm considerando diferentes modelos termodinámicos incluidos en Aspen Plus. Específicamente, se consideró el modelo ideal (ley de Raoult y ley de Henry), la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR), y los modelos de Redlich-Kwong (NRTL-RK y UNIQU-RK).

El equilibrio Químico.

Estudios de equilibrio termodinámico sobre la reformación con vapor de agua de compuestos como el bioetanol nos pueden ayudar a calcular la conversión al equilibrio, la constante de equilibrio, el rendimiento de cada producto de reacción bajo varias condiciones de temperatura de reacción (Contreras *et al.*, 2014; García y Laborde, 1991).

En el caso del glicerol, si bien se lleva a cabo la reacción 1 mostrada en la Tabla 1, existen otras reacciones que se llevan a cabo. En la literatura se han reportado 14 reacciones (Tabla 1) durante el reformado de glicerol con vapor de agua (Schwengber *et al.*, 2016). Cada reacción tiene un diferente calor de reacción y su nomenclatura respecto a la reacción. El cálculo tanto de la conversión como del rendimiento al equilibrio se puede efectuar utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs total o el método de expresar la constante de equilibrio de cada reacción en función de la conversión al equilibrio y resolver el sistema de ecuaciones con ayuda de los valores obtenidos del cambio de energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas. En nuestro estudio optamos por el primer procedimiento haciendo los cálculos utilizando el software de Aspen Plus, porque se tienen ventajas en utilizar el cálculo de la minimización de la energía libre de Gibbs como son: (i) No es necesario conocer las posibles reacciones químicas que se llevan a cabo, (ii) No existe ninguna divergencia dentro del cálculo y (iii) Una estimación exacta de la composición al equilibrio inicial no es necesaria (García y Laborde, 1991).

De acuerdo con la Tabla 1, la producción de H_2 se promueve preferente con las reacciones endotérmicas como la reacción No. (1), (5), (6), (8) y (14). Sin embargo, reacciones como la (2), water-gas shift, y la (10) son ligeramente exotérmicas, mientras que las reacciones (11) y (12) son de oxidación de glicerol, altamente exotérmicas. Las reacciones (3) y (4) consumen H_2 , reduciendo CO y CO_2 para producir CH_4 y H_2O .

Tabla 1. Reacciones importantes del proceso de reformado de glicerol con vapor de agua.

Número	Reacción	ΔH_r^A (kJ/mol)	Número	Reacción
(1)	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$	+128	6	Reaccion Global
(2)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41	0	Water-gas shift
(3)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206	-2	Metanación
(4)	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165	-2	Metanación
(5)	$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2$	+247	2	Reformado de CO_2 con CH_4
(6)	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	+205	2	Oxidación parcial de CH_4
(7)	$H_2 + CO \rightarrow C + H_2O$	-131	0	Formación de coque
(8)	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	+75	2	Formación de coque
(9)	$2CO \rightarrow CO_2 + C$	-172	0	Formación de coque
(10)	$C_3H_8O_3 + 0.5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2$	-32	4.5	Oxidación de Glicerol
(11)	$C_3H_8O_3 + O_2 \rightarrow CO + 2CO_2 + 4H_2$	-315	5	Oxidación de Glicerol
(12)	$C_3H_8O_3 + 1.5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2$	-598	4.5	Oxidación de Glicerol
(13)	$C_3H_8O_3 + 3.5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	-1565	2.5	Oxidación de Glicerol
(14)	$C_3H_8O_3 \rightarrow 4H_2 + 3CO$	+250	6	Descomposición de Glicerol

A: ΔH_r , calor de reacción; B: Δv_i , variación en el número estequiométrico total de la reacción i igual a la diferencia entre la sumatoria de los coeficientes estequiométricos de los productos menos la sumatoria de los coeficientes de los reactivos.

Por otra parte, las reacciones (1) y (14), además de producir H_2 , generan CO_2 y CO , respectivamente, facilitando las reacciones de metanación (3) y (4), así como las reacciones (2), (5), (7) y (9), en las que se tiene presencia de H_2O , C y CO_2 como productos.

Resultados

Composición al equilibrio líquido-vapor de agua/glicerol

En la Figura 1, la variación de la composición del sistema agua/glicerol en el equilibrio (X-Y) en función de la temperatura, nos muestra que a $200^\circ C$ tenemos un sistema preponderantemente en fase vapor, el cual, es el que nos conviene alimentar el reactor a 1 atm de presión. Esta Figura 1, nos proporciona la oportunidad de escoger temperaturas mayores a $200^\circ C$ para tener sistemas más enriquecidos en vapor que en líquido y así mismo, poder alimentar al reactor controlando la selectividad de los productos de reacción

El efecto de la temperatura

En la Figura 2, tenemos se muestra el efecto de la temperatura sobre la composición de equilibrio de los productos de la reacción a 1 atm. Claramente se observa un mayor rendimiento de H_2 a altas temperaturas $973 K$ ($700^\circ C$) y también se encontró un mayor rendimiento de CO . Por su parte la producción de CO_2 pasa por un máximo a $823 K$ ($550^\circ C$) y disminuye al aumentar la temperatura, este comportamiento podría ser atribuido a la reformación de CH_4 con CO_2 como lo demuestra la reacción No. (5) y como ha sido reportado (Fatsikostas *et al.*, 2002).

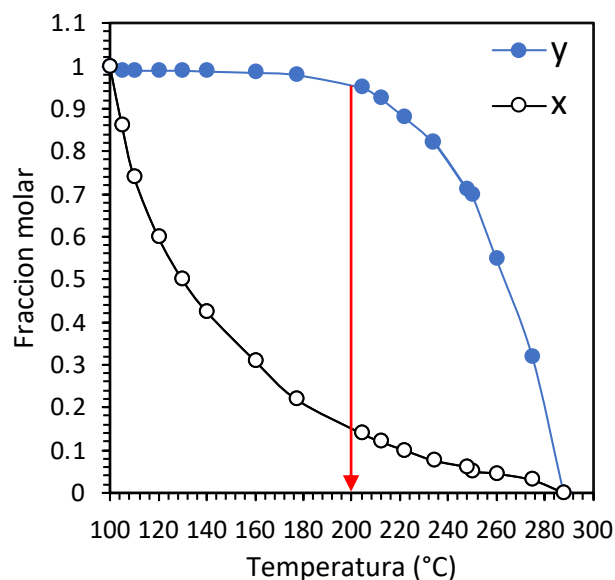


Figura 1. Variación de la composición al equilibrio (X-Y) en función de la temperatura para el sistema agua/ glicerol.

Por otra parte, tanto la concentración de CH_4 y la producción de carbón (coque) en promedio disminuyen con el aumento de la temperatura (Figura 2). Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura (Adhikari *et al.*, 2007). La disminución de CH_4 con el aumento en la temperatura, podría estar relacionada a las reacciones No. 5 y 6, donde el CH_4 es reactivo y donde se requieren altos calores de reacción de +247 y +205 kJ/mole respectivamente que son proporcionados por la condición de alta temperatura.

En relación a la formación de carbón o coque las reacciones No. (7) y (9) muestran valores negativos altos en sus calores de reacción (-131 y -172 kJ/mole respectivamente) lo que termodinámicamente indica una disminución en el equilibrio hacia la derecha de cada reacción o sea a la formación de carbón.

El efecto de la presión

El efecto de la presión sobre la producción de moles de H_2 por mol de glicerol (Figura 2) muestra que a bajas presiones (1 atm) se obtienen mejores rendimientos que a altas presiones (Figura 3). A altas presiones (10 atm), se observa que en todo el intervalo de temperatura, se obtiene un rendimiento menor de H_2 en comparación con el proceso a 1 atm (Figura 2), alcanzando un máximo de 4 mol de H_2 /mol de glicerol a 1073 K.

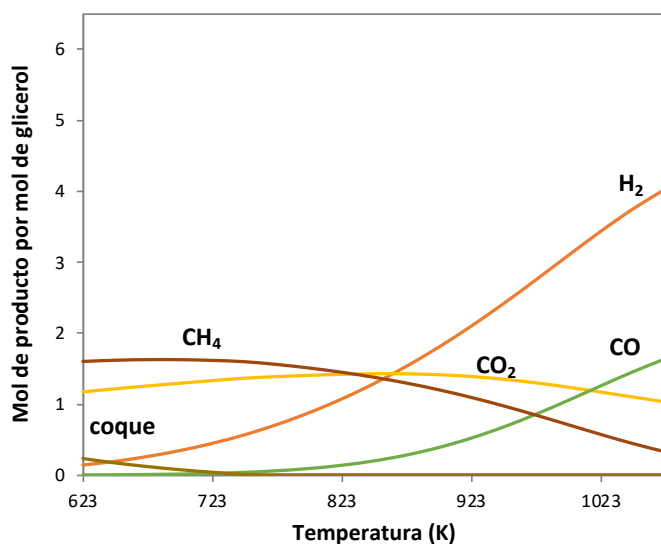


Figura 3. Concentración de productos de reacción por mol de glicerol cuando varía la temperatura de reacción. Condiciones: Presión 10 atm, relación agua/glicerol 3/1.

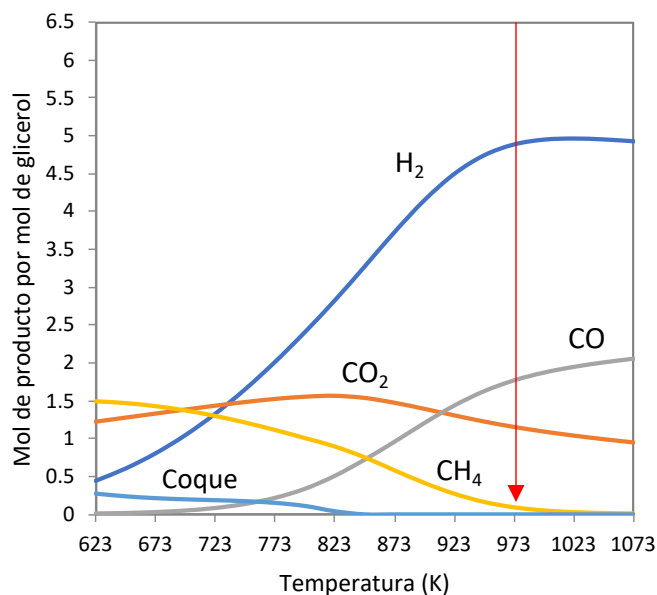


Figura 2. Concentración de productos de reacción por mol de glicerol cuando varía la temperatura de reacción. Condiciones: Presión 1 atm, relación agua/glicerol 3/1.

Por otra parte, la producción de CO_2 resulta en una mínima disminución con un máximo de 1.42 mol CO_2 /mol de glicerol a 10 atm y 848 K, contra 1.55 mol a 1 atm y 823 K. El rendimiento de CO a 10 atm presenta una disminución en todo el intervalo de temperatura en comparación con la reacción a 1 atm, con una tendencia similar al H_2 . Por lo contrario, el rendimiento de CH_4 mostró un ligero aumento en todo el intervalo de temperatura respecto al proceso a 1 atm, con un valor máximo de 1.62 mol CH_4 /mol de glicerol a 10 atm y 673 K.

Este comportamiento sugiere que reacciones como el reformado de CO_2 con CH_4 (reacción No. 5), la oxidación parcial de CH_4 (No. 6) y la descomposición de glicerol (reacción No.14) son susceptibles al aumento de la presión, dado que la variación en el número estequiométrico total Δv_i es positivo (Tabla 1), limitando el avance de la reacción hacia los productos. Contrariamente, las reacciones de metanación (reacciones No. 3 y 4) presentan valores de $\Delta v_i = -2$, desplazando el equilibrio de estas reacciones hacia los productos (CH_4 y H_2O) al aumentar la presión.

El efecto de la relación agua/glicerol

En la Figura 4, se observa la variación de moles de H_2 por mol de glicerol cuando la relación molar agua/glicerol es de 10/1. Este comportamiento indica que a una mayor relación de agua/glicerol que la estequiométrica de 3/1, tal como la de 10/1 de la Figura 4, se obtiene una mayor proporción de H_2 .

Al aumentar la relación molar agua/glicerol en 10/1, se observó un aumento en los moles de H_2 por mol de glicerol en todo el intervalo de temperatura. Con esta relación, se encontró un valor de 6.1 mol de H_2 /mol de glicerol a 923 K (Figura 4). De manera similar, el rendimiento de CO_2 presentó un ligero aumento al incrementar la relación agua/glicerol de 3/1 (Figura 2) a 10/1 (Figura 4) a cualquier temperatura. En contraste, los rendimientos de CO y CH_4 disminuyeron en todo el intervalo de temperatura al aumentar la relación agua/glicerol.

Un aspecto importante es que se encontró una disminución de la temperatura para un valor máximo con 6.1 mol de H_2 /mol de glicerol a 923 K para la relación molar de 10/1 (Figura 4) en comparación de un valor máximo de 4.9 mol de H_2 /mol de glicerol a 1023 K para una relación molar agua/glicerol = 3/1 (Figura 2).

Finalmente, se encontró que los moles de carbono producido por mol de glicerol disminuyen cuando la relación agua glicerol aumenta (Figura 5). Este comportamiento ya ha sido reportado por (Adhikari *et al.*, 2007). Ellos atribuyen la formación de carbón a las reacciones No. (7), (8) y (9). Ellos observaron el mismo comportamiento de producción de carbón en función de la temperatura, observando que a 823 K (550°C) la producción de carbón decae bruscamente.

Conclusiones

Es posible aprovechar el glicerol producido en el proceso de fabricación de biodiesel convirtiéndolo en H_2 a partir del proceso de reformación del glicerol con vapor de agua, el cual es termodinámicamente factible. Por medio del método de cálculo de minimización de energía libre de Gibbs total, se obtuvieron los resultados de rendimientos al equilibrio de H_2 , CH_4 , CO y CO_2 , donde se observó la mayor producción de H_2 a 600°C. También se encontró que el rendimiento a H_2 disminuye con el aumento en la presión total siendo favorable realizar la reacción a presión de 1 atm y que el aumento de la temperatura favorece la producción de H_2 hasta temperaturas de 600-700 °C. Se encontró un máximo en la producción de CO_2 a 823K (550°C) relacionado con la reacción de CH_4 y CO_2 . Se encontró que un aumento en la relación molar agua/glicerol en la corriente de alimentación, se favorece la producción de H_2 en todo el intervalo de temperatura. Las mejores condiciones de operación del reactor será operar a una relación agua/glicerol de 10 a una temperatura de 600°C y a una presión de 1 atm.

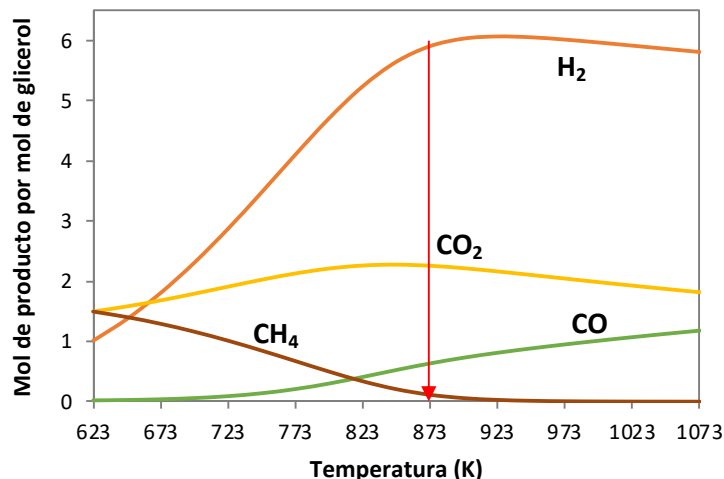


Figura 4. Concentración de productos de reacción por mol de glicerol cuando varía la relación agua/glicerol 10/1. Condiciones: Presión 1 atm.

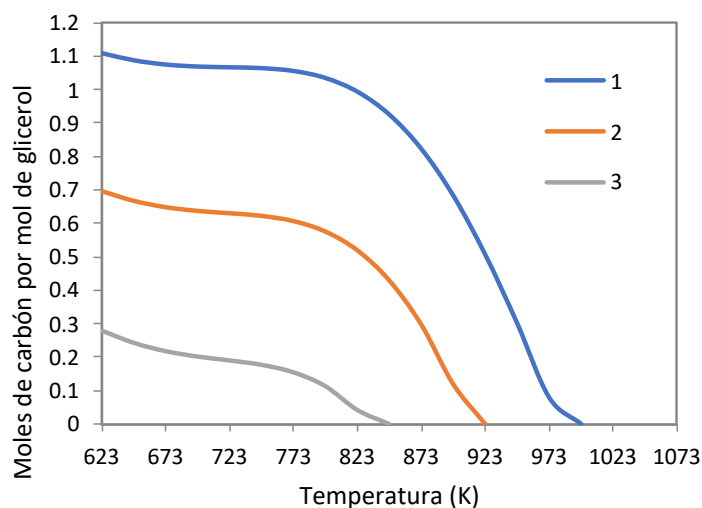


Figura 5. Formación de carbón producido por mol de glicerol al variar la relación agua/glicerol de 1/1 a 3/1. Condiciones: Presión 1 atm.

Bibliografía

- Acar, C., & Dincer, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International journal of hydrogen energy*, 39(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.060>.
- Adhikari, S., Fernando, S., Gwaltney, S. R., To, S. F., Bricka, R. M., Steele, P. H., & Haryanto, A. (2007). A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), 2875-2880. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.023>.
- Contreras, J. L., Tapia, C., Fuentes, G. A., Nuño, L., Quintana, B., Salmones, J., Zeifert, B. & Córdova, I. (2014). Equilibrium composition of ethanol steam reforming reaction to produce H₂ applied to Ni, Co and Pt/hydrotalcite–WO_x catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 39(29), 16608-16618. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.080>.
- Cortright, R. D., Davda, R. R., & Dumesic, J. A. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418(6901), 964-967. <https://doi.org/10.1038/nature01009e>.
- Czernik, S., French, R., Feik, C., & Chornet, E. (2002). Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4209-4215. <https://doi.org/10.1021/ie020107g>.
- Davda RR, Shabker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. (2005). A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Appl. Catal B: Environ*: 56:171-86. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>.
- Fatsikostas, A. N., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2002). Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*, 75(1-4), 145-155. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00057-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00057-3).
- Garcia, E. Y., & Laborde, M. A. (1991). Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16(5), 307-312. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(91\)90166-G](https://doi.org/10.1016/0360-3199(91)90166-G).
- Hirai, T., Ikenaga, N. O., Miyake, T., & Suzuki, T. (2005). Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. *Energy & Fuels*, 19(4), 1761-1762. <https://doi.org/10.1021/ef050121g>.
- Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., Da Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., & Ferracin, R. J. (2016). Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 259-26. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.279>.
- Shabaker, J. W., & Dumesic, J. A. (2004). Kinetics of aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons: Pt/Al₂O₃ and Sn-modified Ni catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(12), 3105-3112. <https://doi.org/10.1021/ie049852o>.