

Título de la Tesis: “Estudio de reacciones catalíticas para la producción de hidrógeno a partir de etanol”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Anzola Escobar, Andrés Mauricio

Directores: Borio, Daniel Oscar - Schbib, Noemí Susana

Resumen

La presente Tesis incluye un estudio teórico y experimental del reformado de etanol con vapor (ESR) utilizando dos diferentes catalizadores estructurados. Datos experimentales de ESR obtenidos previamente con un catalizador monolítico de Rh-Pd/CeO₂, son empleados aquí para el desarrollo de un modelo cinético del proceso. Se ajustan los parámetros de las expresiones de velocidad de cuatro reacciones catalíticas. Se propone un modelo cinético del tipo ley de la potencia, que representa razonablemente las principales tendencias de los datos experimentales dentro de un rango de condiciones de alimentación, temperatura y presión. La cinética obtenida es incorporada al modelo matemático de un micro-reactor de canales paralelos, propuesto para llevar a cabo el ESR en condiciones no isotérmicas. El reactor se asume calefaccionado a co-corriente por medio de gases provenientes de una cámara de combustión externa. Mediante simulación, se analiza la influencia de diferentes variables operativas y de diseño sobre el rendimiento a H₂ y los niveles de CH₄ residual. El rendimiento a H₂ resulta muy sensible a la carga térmica. La presión de operación impacta fuertemente sobre la velocidad de producción de H₂. El mismo catalizador monolítico de Rh-Pd/CeO₂ es empleado en un estudio experimental de reformado oxidativo de etanol (OSR). Se analiza el efecto de la composición de la alimentación (con énfasis en la relación O₂/C) y la temperatura sobre la distribución de productos. Se encontró un fuerte efecto del contenido de O₂ sobre los rendimientos a H₂ y el balance energético del proceso. Los resultados de OSR se comparan con los de ESR, observándose en el primer caso rendimientos a H₂ menores. Por último, se estudia experimentalmente el proceso de ESR sobre un catalizador monolítico de Co sobre hidrotalcitas. Los experimentos se diseñaron para confirmar un comportamiento medido previamente, que denotaba una tendencia no-monótona del rendimiento a H₂ con la temperatura, a bajas presiones. Este efecto no pudo ser confirmado en los experimentos realizados, aunque se observó una tendencia análoga en función del tiempo de residencia. En otras condiciones se detectó deposición de carbón sobre el catalizador. Se concluye que el mecanismo de ESR sobre Co-hidrotalcitas no está aún claro y deberían realizarse nuevos estudios al respecto.

Título de la Tesis: “Estudio de reacciones catalíticas para la producción de hidrógeno a partir de etanol”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Anzola Escobar, Andrés Mauricio

Directores: Borio, Daniel Oscar - Schbib, Noemí Susana

Abstract

A theoretical and experimental study of Ethanol Steam Reforming (ESR) is carried out in the present Thesis, by using two different monolithic catalysts. Experimental data obtained previously using a Rh-Pd/CeO₂ monolithic catalyst are used here to develop a kinetic model of the ESR process. A power-law kinetic model is proposed for four different catalytic reactions. After fitting the kinetic parameters, the model reproduces satisfactorily the main trends of the experimental variables, within a range of feed conditions, temperatures and pressures. The kinetics is included in the mathematical model of a microreactor with parallel channels, which is applied to carry out the ESR process under non isothermal conditions. The reactor is heated convectively using off-gas coming from an external chamber. A co-current scheme is assumed. The influence of the main operating and design variables on the H₂ yield and the CH₄ slip is studied by simulation. The H₂ yield is strongly affected by the heat duty. The reaction pressure affects markedly the reaction rates, the residence time and the heat supply, which determine the H₂ production rates. The same monolith catalyst of Rh-Pd/CeO₂ is used to carry out an experimental study of Oxidative Steam Reforming (OSR) of ethanol. The effect of the feed composition (particularly the O₂/C ratio) and the reaction temperature on the product distribution is analyzed. The O₂/C ratio has a considerable influence on the H₂ yield and the heat balance. The results obtained for OSR are compared with those of ESR. Finally, an experimental study of the ESR process using a Co-hidrotalcite monolithic catalyst is performed. The non-monotonous behavior of the H₂ yield with respect to temperature, previously measured for low pressures, could not be confirmed in the laboratory of PLAPIQUI. However, maxima in the H₂ yield with respect to the residence time were found. For certain operating conditions, carbon deposition on the monolith was detected. It can be concluded that further studies should be necessary to clarify the reaction mechanism of ESR on Co-hidrotalcite.