

Hidrógeno puro a partir de biogás: Efecto de la adición de agua en la etapa de reducción del proceso RSM+SIP con diferentes óxidos metálicos como transportadores de oxígeno

Beatriz López Barranco, Jaime Lachén, José Angel Peña, Javier Herguido

Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: jlachen@unizar.es

Abstract

Se estudia experimentalmente, en reactor de lecho fijo, el efecto de adicionar agua en la etapa de reducción del proceso combinado RSM+SIP para obtener hidrógeno puro a partir de biogás. Se comprueba la viabilidad para los óxidos empleados, evitándose además la acumulación de coque y la consiguiente necesidad de regeneración.

Introducción

Dada la actual problemática medioambiental, recobra importancia la denominada economía del hidrógeno obtenido de fuentes no fósiles [1]. En este trabajo se propone la producción de hidrógeno por el proceso “steam-iron” (SIP) [2], a partir de una fuente renovable como el biogás, frente al tradicional reformado de metano con vapor de agua. El método SIP permite la intensificación del proceso de producción y purificación de hidrógeno, en dos etapas. En la primera, un óxido metálico es reducido, para posteriormente en una segunda etapa, ser oxidado con vapor de agua produciéndose hidrógeno de alta pureza. Dada la naturaleza de los componentes mayoritarios del biogás (CH_4 y CO_2), la principal reacción en la etapa de reducción será el reformado seco de metano (RSM).

Un problema operacional es la posible formación de coque que provoca obturación del lecho y posible contaminación del hidrógeno con óxidos de carbono en la siguiente etapa de oxidación. Como solución se propone la adición de pequeños porcentajes de H_2O que evitarían dicha acumulación, por gasificación de los depósitos carbonosos. Sin embargo dado su carácter oxidante, el H_2O puede inhibir o ralentizar la primera etapa de reducción. En este trabajo se estudia el efecto producido por diferentes transportadores de oxígeno: ferrita de cobalto y óxido de hierro dopado (óxido ‘triple’). Además, para mejorar la actividad del RSM, se usa simultáneamente catalizador de óxido de níquel [3].

Experimental

Sólidos empleados

Las ferritas de cobalto empleadas fueron aditivadas con alúmina produciendo una estequiometría $\text{Al}_{0.53}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$. Su síntesis se realizó mediante fusión conjunta [4]. El óxido ‘triple’ está compuesto por: 98% (p) Fe_2O_3 , 1,75% (p) Al_2O_3 y 0,25% (p) CeO_2 , sintetizándose según el método citratos [5]. El catalizador utilizado es un aluminato de níquel (NiAl_2O_4) con un 10% (p) de NiO en exceso respecto al estequiométrico. Se obtuvo por el método de coprecipitación a pH creciente [6].

Todos los sólidos fueron molidos y tamizados hasta obtener un tamaño de partícula de 160-200 μm .

Reactor de lecho fijo

En sistema experimental empleado consta de un reactor cilíndrico vertical de cuarzo, $\text{Ø}_i=0,013\text{m}$, con un lecho fijo de sólido de 2.5g [75% (p) sólido activo, 25% (p) SiC como inerte]. El sólido activo era un 90% (p) óxido metálico (ferrita de cobalto o sólido triple) y 10% (p) catalizador.

Las etapas de reducción se han realizado a 700 °C con un caudal total de 250 (STP)mL/min compuestos por: 25% (v) mezcla equimolar CH_4/CO_2 simulando un biogás desulfurado, 5% (v) N_2 como patrón interno y diferentes proporciones de agua (5-12,5%) y completando el balance con Ar. Las subsiguientes oxidaciones se realizaron con el mismo caudal total, pero compuesto de: 25% (v) H_2O , 5% (v) N_2 , y resto Ar, a una temperatura de 500 °C. El seguimiento se realizó por cromatografía: $\mu\text{-GC}$ Agilent 490 con columnas Molisieve 5Å y PoraPlot Q.

Resultados y discusión

Como ejemplo, se muestran los flujos molares de H_2 y CH_4 en la etapa de reducción alimentando

diferentes proporciones de H₂O; tanto con ferrita de cobalto (figura 1) como con óxido ‘triple’ (figura 2).

En una primera etapa (A) se produce la reducción del sólido. En el caso de la ferrita, conjuntamente la del óxido de níquel del catalizador a níquel metálico, y la de la ferrita de cobalto a hierro y cobalto metálicos. Tanto Ni como Co catalizan la reacción de RSM produciéndose H₂ y CO, (no mostrado), que son consumidos por el sólido en su reducción. Finalmente se alcanza una segunda etapa (B), cuyos flujos molares se corresponden con el equilibrio termodinámico, dominado por la reacción de *Water-Gas-Shift*. Para el óxido de hierro, la etapa A podría dividirse en dos subetapas: A₁ de rápida reducción del catalizador y de la hematita a magnetita y A₂ de reducción de magnetita a hierro.

El efecto de la adición de agua para ambos sólidos, es similar. A mayores concentraciones de ésta, más se ralentiza la reducción del catalizador, provocando una mayor concentración de metano sin reaccionar al inicio de la reacción. Dada la formación de una atmosfera con menor poder reductor, el tiempo de reducción del sólido se ve incrementado. Sin embargo, la adición de agua supuso la no aparición de incrementos en la sobrepresión del sistema por acumulación de coque en el lecho, para ninguno de los dos sólidos. Las posteriores oxidaciones con vapor de agua (no mostradas) permitieron obtener un hidrógeno sin presencia de CO_x, por lo que se garantiza la producción de hidrógeno de alta pureza.

Conclusiones

La adición de H₂O en la etapa de reducción del proceso RSM+SIP con biogás, empleando como transportadores de oxígeno ferrita de cobalto u óxidos de hierro, supone cierta ralentización del

proceso. Sin embargo elimina los problemas operacionales derivados de la acumulación de coque. Por ello, empleando bajas concentraciones de agua (<5%) se consigue garantizar la operación continuada sin necesidad de intercalar una etapa de regeneración del lecho con aire. Además, se reduce el riesgo de contaminación por CO_x del hidrógeno producido en las etapas de oxidación.

REFERENCIA

- [1]. EHSAN. S, ABDUL. M. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016) 850–866.
- [2]. MESSERCHMITT. A. Process of producing hydrogen. *U.S. Patent 971,206* (1910).
- [3]. PLOU J, DURÁN P., HERGUIDO J., PEÑA J.A. Hydrogen from synthetic biogas by catalyzed MDR and SIP: Screening of catalyst and iron oxide mixtures. *Fuel* 140 (2015) 470–476.
- [4]. LÁZARO M.J., ECHEGOYEN Y., ALEGRE C., SUELVES I., MOLINER R., PALACIOS J.M. TiO₂ as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (13) (2008) 3320-3329.
- [5]. KIRCHNEROVA J., ALIFANTI M., DELMON. Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃-CeO₂-Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion. *Applied Catalysis A: General*. 231 (1-2) (2002) 65-80.
- [6]. AL-UBAID A., WOLF E.E. Steam reforming of methane reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Applied Catalysis*. 40 (1988) 73-85.

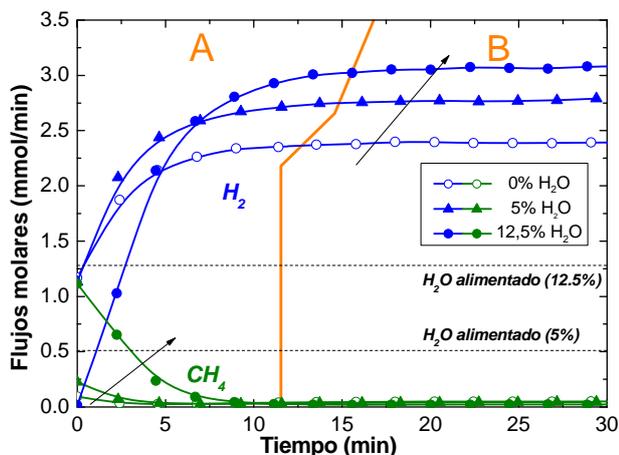


Figura 1: Primera reducción con lecho de ferrita de cobalto. Flujos de salida de H₂ y CH₄.

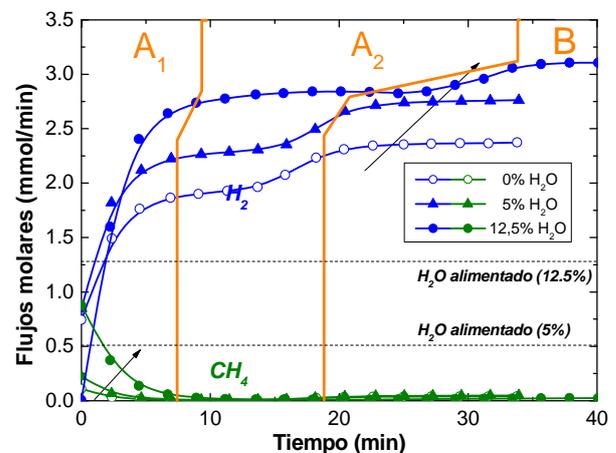


Figura 2: Primera reducción con lecho de óxido ‘triple’. Flujos de salida de H₂ y CH₄.