

Producción cíclica de hidrógeno a partir de fracciones ácidas de bio-oil: ácido acético

Jaime Lachen, Jorge Plou, Paul Durán, Javier Herguido, José Ángel Peña

CREG (Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

Tel. +34-976762390, Fax +34-976762043, e-mail: jplou@unizar.es

Abstract

La combinación de los procesos de descomposición catalítica de fracciones del bio-oil y “*steam-iron*” es capaz de producir hidrógeno de forma cíclica. Durante la primera etapa se reduce un óxido metálico, y en la segunda se produce hidrógeno de muy alta pureza (producción+purificación de H₂).

Introducción

La necesidad del cambio en el actual modelo energético unido a la reducción del efecto invernadero empuja a la utilización de fuentes de energía renovable (solar, hidráulica, eólica y biocombustibles), en detrimento de las tradicionales fósiles (petróleo, carbón y gas natural).

Los llamados “*biocombustibles*”, son productos de origen biológico, que provienen en su mayor parte del aprovechamiento de residuos generados por la actividad humana (agrícola, ganadero o industrial).

El bio-oil, líquido procedente de la pirólisis rápida de biomasa, está compuesto por decenas de especies diferentes en proporciones variables dependiendo de la materia prima de la que se obtenga, y del tratamiento al que se le someta. No obstante, tal dispersión puede agruparse en cuatro fracciones principales: alcohólica, ácida, fenólica y acuosa. El presente estudio pretende determinar mediante la utilización de compuestos representativos de cada una de las fracciones, la viabilidad para la producción de hidrógeno mediante el método “*steam-iron*” [1]. Concretamente este trabajo aborda la producción a partir de la fracción ácida de bio-oil, utilizando el ácido acético como compuesto modelo, al tratarse del mayoritario [2].

El ciclo se compone de dos etapas. En la primera se produce la reducción del sólido (óxido de hierro con aditivos) a partir de los productos gaseosos provenientes de la descomposición térmica del ácido acético. Para favorecer tal descomposición, el óxido metálico se acompaña de un catalizador en

pequeñas proporciones (10 %w). En la segunda etapa, la reoxidación del hierro con vapor de agua produce hidrógeno puro.

Experimental

Los experimentos han sido llevados a cabo en una planta a escala de laboratorio, compuesta por la zona de alimentación, zona de reacción y zona de análisis. La alimentación de gases se realiza mediante medidores de flujo másico de gas y la vaporización se realiza alimentando líquido con una bomba HPLC y un vaporizador con alta carga térmica. La reacción se lleva a cabo en un reactor de cuarzo alojado en un horno eléctrico. Los vapores de salida son condensados en una trampa fría (Peltier) y los gases resultantes analizados mediante μ -GC.

El sólido es una mezcla de óxido de hierro dopado, aluminato de níquel (efecto catalítico) y sílice como diluyente sólido. El óxido de hierro es la especie reactiva y está compuesto por Fe₂O₃, Al₂O₃ y CeO₂. La hematita es la fase mayoritaria (98 %w). Los otros dos óxidos actúan como estabilizadores de la estructura cristalina y como promotores de la reacción. Se ha utilizado un método sol-gel (citratos) para la obtención del sólido [3].

El catalizador es NiAl₂O₄ y se ha producido con un 10 %w en exceso de níquel (en forma de NiO). Durante la primera reducción el NiO se reduce a níquel metálico que actúa como especie catalítica activa. La síntesis se realiza mediante coprecipitación a pH ascendente [4].

Resultados y discusión

Se han realizado experimentos alimentando ácido acético al 10 %v diluido en argón. La mezcla de sólidos está compuesta de un 67.5 %w de óxido de hierro dopado y un 7.5 %w de catalizador. Nótese que la cantidad final de fase activa de Ni es de tan solo un 0.75 %w. Finalmente a ésta se le añade un 25 %w de SiO₂. Las temperaturas nominales de

trabajo fueron desde 650 °C hasta 800 °C para las etapas de reducción.

En la Figura 1 se muestran los valores del ratio $[CO]/([CO]+[CO_2])$ a la salida del reactor. Estos valores son representativos de las reacciones que se producen durante las etapas de reducción, y que se justifican mediante los equilibrios termodinámicos entre las especies. Primeramente se produce el paso de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y NiO a Ni en los primeros 5 minutos. La presencia de fase activa de catalizador (Ni) favorece la descomposición completa de ac. acético. Los gases generados son mayoritariamente CO , CO_2 , H_2 y H_2O . A este primer paso le sucede la reducción de Fe_3O_4 a hierro metálico, caracterizado por un tramo de composiciones prácticamente constantes y duración variable dependiendo de la temperatura de operación. Los valores experimentales están ligeramente por encima del teórico (líneas punteadas), debido a que la reducción del sólido no es completa, y a que se produce un efecto de “dilución” por el lecho de sólido no reducido. Una vez éste completamente reducido, el comportamiento queda perfectamente descrito por la reacción de *water gas shift* (WGS).

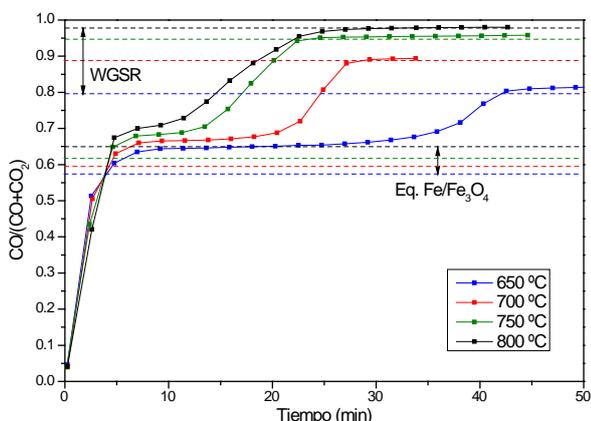


Figura 1. Reducción de hematita con ácido acético.

La etapa de oxidación se verifica siempre a una temperatura de 550°C. Es una temperatura suficiente para poder oxidar el hierro sin necesidad de castigar térmicamente la mezcla. Ha sido escogida en base a estudios previos [5].

En la Figura 2 se muestran los valores de conversión de vapor de agua durante las oxidaciones. La diferencia de comportamiento, a pesar de trabajar a la misma temperatura, se debe a la historia térmica del sólido. Cuanto más tiempo ha pasado a temperaturas altas, menor conversión media se

aprecia en las oxidaciones, y por tanto mayor es el tiempo para la reoxidación completa (hasta Fe_3O_4). No se observó presencia de CO ni CO_2 , por lo que la pureza del hidrógeno está asegurada hasta niveles cercanos al límite de detección del aparato μ -GC.

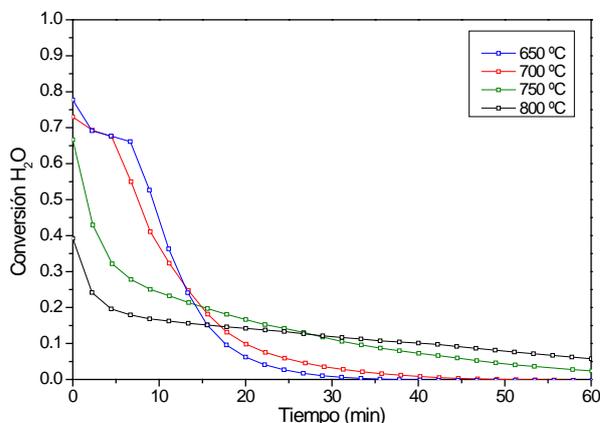


Figura 2. Oxidación con vapor de agua.

Conclusiones

Los experimentos realizados a diferentes temperaturas en la reducción han mostrado que el ácido acético, como componente modelo del bio-oil, es capaz de reducir el sólido a sus niveles de oxidación más bajos. Este hecho es fundamental para poder obtener hidrógeno puro en la posterior oxidación.

Las temperaturas de operación más adecuada (entre 700 y 750 °C) es aquella para las que se se produce el mayor caudal de hidrógeno durante el menor periodo de tiempo, incluyendo tanto la etapa de reducción como la de oxidación.

REFERENCIAS

- [1] A. Messerschmitt. Process of producing hydrogen. *U.S. Patent 971,206* (1910).
- [2] M.Bertero, G. de la Puente, U. Sedran. *Fuel*. 95 (2012) 263-271.
- [3] E. Lorente, JA Peña, J. Herguido, *Journal of Power Sources*. 192 (2009) 224-229
- [4] Al-Ubaid A., Wolf E.E.. *Applied Catalysis*, 40 (1988).73-85.
- [5] E. Lorente, JA Peña, J. Herguido. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, (2008). 615-626.