

Producción y purificación de hidrógeno mediante “steam-iron” a partir de biogás enriquecido en metano

Jaime Lachén Mateo, Javier Herguido Huerta, José Ángel Peña Llorente

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

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

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

Tel. +34-976762707, e-mail: jlachen@unizar.es

Abstract

Se ha analizado experimentalmente, en reactor de lecho fijo, el efecto de adicionar agua junto con un biogás rico en metano en el proceso “steam-iron”. Al conseguir disminuir la acumulación de coque se garantiza la correcta operación del sistema, así como la producción de un hidrógeno de alta pureza.

Introducción

El presente trabajo tiene por objetivo la producción de hidrógeno de alta pureza apto para su uso en pilas de combustible (PEMFC), mediante el método “steam-iron” (SIP). Como materia prima se propone el empleo de una fuente renovable, el biogás procedente de la descomposición anaerobia de materia orgánica, frente al tradicional reformado con vapor de agua de gas natural. En el método SIP, el biogás reduce, en una primera etapa, a un óxido metálico, que en una etapa posterior es reoxidado con vapor de agua liberándose hidrógeno de alta pureza. Sin embargo, el procesamiento de corrientes ricas de biogás [70 % (v) CH₄ – 30 % (v) CO₂] supone un reto cuando este proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, debido a los altos niveles de coque que se forman a lo largo de la etapa de reducción. Esto provoca por un lado, el obturamiento del reactor, y por otro, aumenta el riesgo de que el hidrógeno producido durante la posterior oxidación se contamine con CO_x procedentes de la gasificación parcial o total del coque acumulado. Para solucionar este problema se propone la alimentación junto con el biogás de pequeñas proporciones de agua, aún con el riesgo de que su carácter oxidante pudiera inhibir y/o ralentizar la reducción del óxido metálico.

Como óxido transportador de oxígeno se ha seleccionado una ferrita de cobalto a la que, con el fin de mejorar su actividad frente al reformado seco

de metano, se le ha añadido un catalizador de óxido de níquel. [1]

Experimental

Sólidos empleados

Las ferritas de cobalto empleadas, de fórmula estequiométrica Al_{0.53}Co_{0.8}Fe_{1.6}O₄, fueron aditivadas con aluminio con el fin de mejorar su resistencia al estrés térmico, realizándose su síntesis mediante fusión conjunta [2]. Por otro lado, el catalizador empleado es un aluminato de níquel (NiAl₂O₄) con un 10% (p) de NiO en exceso respecto al estequiométrico. Éste se obtuvo en el laboratorio mediante el método de coprecipitación a pH creciente [3].

Ambos sólidos fueron molidos y tamizados hasta obtener un tamaño de partícula de 100-200µm.

Reactor de lecho fijo

Los diferentes ensayos realizados se han llevado a cabo en un reactor cilíndrico vertical de cuarzo, Ø_i=0.013m, con un lecho de sólido de 2.5g, compuesto por un 67.5 % (p) de ferrita de cobalto, un 7.5% (p) de catalizador y un 25% (p) de SiC como inerte.

En ambas etapas (reducción y oxidación) se ha alimentado un caudal total de 250 mL (STP)/min, llevándose a cabo la primera etapa a 750 °C y la segunda a 600 °C.

En las etapas de reducción, la alimentación estaba compuesta por un 25% (v) de biogás sintético [70 % (v) CH₄ – 30 % (v) CO₂], diferentes porcentajes de agua [10 - 20 % (v)], un 5% (v) de N₂ como patrón interno y Ar hasta completar el balance. En cambio, en las oxidaciones, se alimentó un 25% (v) de agua previamente vaporizada, un 5% (v) de N₂ como patrón interno, y todo ello diluido en Ar hasta

completar el balance. El seguimiento de las etapas se ha llevado a cabo analizando en continuo los productos de reacción por medio de un μ -GC Agilent 490 con columnas Molisieve 5Å y PoraPlot Q, condensándose previamente el agua presente mediante una celda Peltier.

Resultados y discusión

A modo de ejemplo, se muestra los gramos de hidrógeno obtenidos en la oxidación por 100 gramos de hidrógeno alimentados en el biogás durante la etapa de reducción a lo largo de 13 ciclos redox realizados adicionando un 12.5% (v) de agua junto con el biogás.

Como se puede apreciar se obtiene un rendimiento máximo de aproximadamente un 35% para ir decayendo hasta un 22%. Esta caída se debe a la progresiva sinterización del sólido producida por la alternancia entre atmósferas reductoras y oxidantes. A su vez, llama la atención el bajo rendimiento obtenido en el primer ciclo, debido principalmente, a que la primera reducción es significativamente más lenta que las demás. Hay que tener en cuenta que en la primera etapa de reducción se produce la activación *in-situ* del catalizador, mediante la reducción del NiO a Ni metálico, permaneciendo en su forma reducida durante todos los ciclos restantes puesto que no se reoxida con el vapor de agua. La presencia de H₂O, retrasa dicha activación, produciéndose una menor conversión de CH₄ en los primeros minutos de la reducción, o dicho de otro modo, una menor generación de gases reductores (H₂ y CO), lo cual a su vez provoca que se necesite más tiempo para reducir la ferrita de cobalto, redundando, como se ha visto en el rendimiento a H₂.

Conclusiones

De los ensayos realizados con diferentes proporciones de agua alimentada en la reducción, se ha determinado que un 12.5%(v) permite la operación alterna del sistema sin observarse CO_x durante las etapas de oxidación (≤ 50 ppm). Por lo tanto, se garantiza que el hidrógeno producido es de alta pureza. Esto es muy significativo, sobre todo cuando se tiene constancia, a partir de trabajos anteriores [4], que 600 °C es una temperatura lo suficientemente alta como para que, de haberse depositado coque, éste se hubiera gasificado total o parcialmente.

REFERENCIAS

- [1]. 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*. 2015, 140, 470-476.
- [2]. LÁZARO M.J., ECHEGOYEN Y., ALEGRE C., SUELVE I., MOLINER R., PALACIOS J.M. TiO₂ as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. 33(13), 3320-3329.
- [3]. AL-UBAID A., WOLF E.E. Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Applied Catalysis*. 1988. 40, 73-85.
- [4]. HERRER M., PLOU J., DURÁN P., HERGUIDO J., PEÑA J.A. Hydrogen from synthetic biogas via SIP using NiAl₂O₄ catalyst: Reduction stage *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. 40(15), 5244-5250.

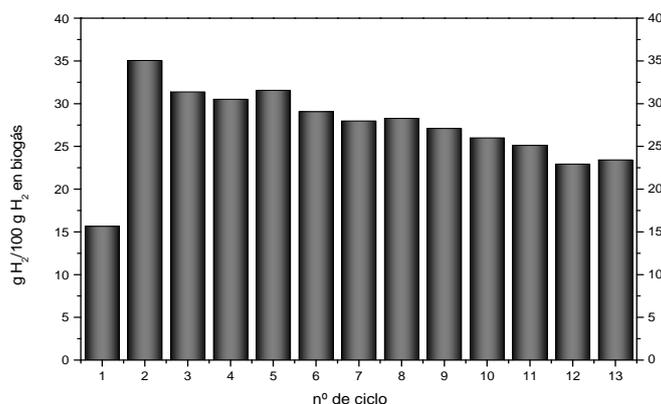


Figura 1: Evolución del rendimiento a H₂ a lo largo de 13 ciclos redox