



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("*Steam Iron Process*") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

Pure hydrogen from biogas: effect of water addition in reduction stage (*Steam Iron Process*) using cobalt ferrites and iron oxides as oxygen carrier

Autora

Beatriz López Barranco

Director

Jaime Lachén Mateo

Ponente

Javier Herguido Huerta

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2016

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a Javier Herguido y Jaime Lachén por darme la oportunidad de realizar el trabajo fin de grado con vosotros. Gracias por toda la ayuda, tiempo, paciencia y dedicación.

Gracias también a José Ángel Peña por su ayuda y preocupación. A todos vosotros, gracias por brindarme esta oportunidad en el laboratorio del grupo de investigación de tecnologías del hidrógeno.

Gracias a Paúl y Carlitos, que junto a Jaime, habéis alegrado los largos días que pasábamos en el laboratorio.

A todos los profesores que habéis dedicado tiempo y esfuerzo a enseñarme estos años, gracias. Especialmente a aquell@s que me habéis transmitido tanta paz y cariño, sois más que un profesor, porque en vosotr@s he encontrado un gran apoyo.

A mi familia más cercana, gracias por apoyarme siempre en los estudios. En especial a las dos mujeres de mi vida que siempre están al pie de cañón. A ti, mamá, no tengo palabras para agradecer tu apoyo incondicional y aguantarme día a día.

A mi segunda familia durante estos cuatro años – Carmen, Cris, Edu, Elena, Esther, Fer, Isa, José, María, Raquel, Samu y Velilla – por todos los momentos que hemos vivido juntos. Me alegro de haberos conocido.

Finalmente, gracias por el apoyo de todos mis amigos, por soportarme y estar a mi lado. En especial, gracias a ti *cariño*, porque eres el que siempre me saca una sonrisa y me da fuerzas para seguir adelante.

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Beatriz López Barranco

con nº de DNI 17771538J en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado _____, (Título del Trabajo)

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 22 Junio 2016

Fdo: Beatriz López Barranco

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

RESUMEN

En el presente proyecto se ha estudiado la producción de hidrógeno puro a partir de la combinación de los procesos de reformado seco de metano y "steam iron". Se ha investigado este proceso usando dos sólidos transportadores de oxígeno, ferritas de cobalto y sólido "triple".

El reformado seco de metano permite la descomposición de un biogás sintético, en presencia de un catalizador de níquel, generando una corriente altamente reductora formada principalmente por H₂ y CO. Este gas de síntesis reduce al transportador de oxígeno a un menor estado de oxidación. Posteriormente, se oxida con vapor de agua produciendo así hidrógeno de alta pureza. A este proceso cíclico se le conoce como "steam iron". Uno de sus inconvenientes es la deposición de coque en las etapas de reducción, lo que provoca la obturación del lecho y la posible contaminación del H₂ con óxidos de carbono en la oxidación. Ante este problema se ha propuesto la adición de pequeñas concentraciones de agua al biogás con el fin de solucionar dicho inconveniente operacional.

Los diferentes ensayos han sido llevados a cabo en un reactor de lecho fijo analizándose los gases exhaustos del reactor por micro cromatografía. El estudio consiste en buscar la concentración de agua óptima que permita un compromiso entre producción de hidrógeno y cantidad de coque generado, dado que el carácter oxidante de la misma podría inhibir la etapa de reducción. Para ello se han testeado concentraciones desde el 0 – 12,5 % H₂O manteniendo la temperatura en la reducción a 700 °C y en la oxidación a 500 °C. Por un lado, se ha llevado a cabo la búsqueda de la cantidad de agua idónea, y, por otro lado, se ha estudiado la estabilidad de los sólidos a lo largo de los ciclos redox para las mejores condiciones de operación.

Previamente a los experimentos en el lecho fijo, se ha llevado a cabo un análisis termogravimétrico para ambos sólidos, así como su caracterización por medio de técnicas como: determinación de la superficie específica (BET), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Estas dos últimas también se han realizado posteriormente, permitiendo comparar la diferencia entre el sólido fresco y tras tres ciclos de reacción.

Finalmente se ha llevado a cabo una comparación de los resultados obtenidos con otros reportados en bibliografía de reformado de metano, con el fin de situar el proceso utilizado en el marco actual de producción de hidrógeno, así como con otros estudios llevados a cabo en el presente grupo de investigación, CREG.

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

TABLA DE CONTENIDOS

Agradecimientos	iii
Impreso Autoria y originalidad	v
Resumen	vi
Tabla de contenidos	viii
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xv
1 Introducción	1
1.1 Situación medioambiental actual.....	1
1.2 Hidrógeno como vector energético.....	2
1.2.1 <i>Economía del Hidrógeno</i>	2
1.3 Materia prima: Biogás	3
1.4 Reformado de metano.....	4
1.4.1 <i>Reformado de metano con vapor de agua (MSR)</i>	4
1.4.2 <i>Reformado seco de metano (MDR)</i>	5
1.4.3 <i>Reformado mixto (CMR)</i>	5
1.5 "Steam Iron Process"	6
1.6 MDR+SIP	6
1.7 Transportadores de oxígeno empleados.....	7
1.7.1 <i>Óxidos de hierro</i>	7
1.7.2 <i>Ferritas</i>	7
1.8 Objetivos y alcance del TFG	8
2 Instalación experimental	9
2.1 Descripción de la planta experimental.....	9
2.2 Descripción de los sólidos utilizados	11
2.2.1 <i>Ferritas de cobalto</i>	11
2.2.2 <i>Sólido triple</i>	11
2.2.3 <i>Catalizador</i>	11
2.3 Caracterización de los sólidos empleados	12
2.3.1 <i>Determinación de la superficie específica</i>	12
2.3.2 <i>Difractometría de rayos X (XRD)</i>	12
3 Análisis previos	14
3.1 Análisis termodinámico	14

3.2	Mecanismo de reacción	14
3.2.1	<i>Ferritas de cobalto</i>	15
3.2.2	<i>Sólido triple</i>	15
3.3	Análisis termogravimétrico	16
4	Resultados	18
4.1	Experimento de referencia	18
4.1.1	<i>Etapa de reducción: Ferrita de cobalto</i>	18
4.1.1	<i>Etapa de reducción: Sólido triple</i>	19
4.1.2	<i>Etapa de oxidación</i>	21
4.2	Efecto de la adición de agua al biogás alimentado: Etapa de reducción.	21
4.2.1	<i>Ferritas de cobalto</i>	21
4.2.2	<i>Sólido triple</i>	22
4.2.3	<i>Análisis de la cantidad de coque depositado</i>	24
4.3	Efecto de la adición de agua al biogás alimentado. Etapa de oxidación.....	25
4.3.1	<i>Ferritas de cobalto</i>	25
4.3.2	<i>Sólido triple</i>	26
4.3.3	<i>H₂ producido a largo de los ciclos redox</i>	26
5	Caracterización del sólido tras los experimentos	28
5.1	XRD.....	28
5.2	SEM.....	28
6	Estudio de estabilidad	30
7	Comparación bibliográfica	31
7.1	Comparación bibliográfica general	31
7.2	Comparación bibliográfica CREG's	32
8	Conclusiones	34
9	Tabajos Futuros	36
10	Bibliografía	37
11	Anexos	43
A	Calibración de la bomba HPLC.....	43
B	Calibración de los medidores de flujo másico	43
C	Descripción del método cromatográfico	43
D	Calibración del μ -GC	45
E	Método de síntesis para las ferritas de cobalto.....	45
F	Método de síntesis para el sólido triple	46

G	Método de síntesis para el catalizador de níquel	46
H	Puesta en marcha	47
H.1	Preparación previa	47
H.2	Programación del horno	47
H.3	Encendido de las resistencias, vaporizador, "Peltier", μ -GC y bomba HPLC	47
H.4	Paso reducción – oxidación y viceversa.....	48
H.5	Apagado de la planta	48
I	Cálculo de errores.....	48
J	Tiempos de retraso	49
K	Actividad del catalizador	50
L	Reproducibilidad	50
M	Descripción del funcionamiento de la termobalanza (STA).....	51
N	Reducción de las ferritas de cobalto en presencia del catalizador para diferentes concentraciones de agua en la alimentación.....	53
N.1	Resultados con 0% H ₂ O.....	53
N.2	Resultados con 5% H ₂ O.....	54
N.3	Resultados con 7,5% H ₂ O.....	55
N.4	Resultados con 10% H ₂ O.....	56
N.5	Resultados con 12,5% H ₂ O.....	57
O	Reducción del sólido triple en presencia del catalizador para diferentes concentraciones de agua en la alimentación.....	58
O.1	Resultados con 0% H ₂ O.....	58
O.2	Resultados con 3% H ₂ O.....	59
O.3	Resultados con 5% H ₂ O.....	60
O.4	Resultados con 7,5% H ₂ O.....	61
O.5	Resultados con 10% H ₂ O.....	62
O.6	Resultados con 12,5% H ₂ O.....	63
P	Difractometría de rayos X (XRD).....	64
Q	Determinación de la superficie específica (BET)	64
R	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1: Consumo nacional de la energía primaria (2014). Adaptado de la referencia [1].....	1
Figura 1.6.1: Esquema del "Steam Iron Process".....	7
Figura 2.1.1: Esquema de la planta experimental.....	9
Figura 2.3.2.1: Difractograma de una muestra de ferrita de cobalto.....	13
Figura 2.3.2.1: Difractograma de una muestra de óxido triple.....	13
Figura 2.3.2.3: Difractograma de una muestra de catalizador.....	13
Figura 3.1.1: Equilibrio termodinámico para la descomposición de metano minimizando la energía libre de Gibbs.....	14
Figura 3.2.2.1: Diagrama de Baur-Glaessner para el sólido triple calculado con el software HSC Chemistry 5®.....	16
Figura 3.3.1: Reducciones en rampa de temperatura (5 °C/min) alimentándose biogás con diferentes proporciones de agua para una muestra de sólido triple y otra de ferrita de cobalto.....	17
Figura 3.3.2: Ratios $CO / (CO + CO_2)$ para diferentes cantidades de agua en la alimentación sobre el diagrama de Baur-Glaessner.....	17
Figura 4.1.1.1: Flujos molares de la 1º etapa de reducción con ferritas de cobalto (5% H ₂ O).....	19
Figura 4.1.1.2: Errores para la 1º etapa de reducción con ferritas de cobalto (5% H ₂ O).....	19
Figura 4.1.2.1: Flujos molares de la 1º etapa de reducción con sólido triple (5% H ₂ O).....	20
Figura 4.1.2.2: Errores para la 1º etapa de reducción con sólido triple cobalto (5% H ₂ O).....	20
Figura 4.1.1: Evolución de la relación entre CO/CO_2 en las condiciones de referencia con los tres sólidos empleados.....	20
Figura 4.1.2.1: Flujos molares de la 1º etapa de oxidación con ferritas y sólido triple (5% H ₂ O).....	21
Figura 4.2.1.1: Flujos molares de H ₂ y CH ₄ de la 1º reducción con ferritas de cobalto.....	22
Figura 4.2.1.2: Ratios $CO / (CO + CO_2)$ de reducción con ferritas de cobalto.....	22
Figura 4.2.1.3: Ratios y flujos molares de H ₂ y CH ₄ de las tres reducciones para un 10% H ₂ O alimentada con ferritas de cobalto.....	22
Figura 4.2.2.1: Flujos molares de H ₂ y CH ₄ de la 1º reducción con sólido triple.....	23
Figura 4.2.2.2: Ratios $CO / (CO + CO_2)$ de reducción con sólido triple.....	23
Figura 4.2.2.3: Ratios y flujos molares de H ₂ y CH ₄ de las tres reducciones para un 10% H ₂ O y sólido triple.....	23
Figura 4.2.2.4: Valores de los ratios $CO / (CO + CO_2)$ en el diagrama de Baur-Glaessner.....	24
Figura 4.2.3.1: Gramos de coque generados en las etapas de reducción (700 °C).....	25
Figura 4.3.1.1: Flujo de H ₂ en la 1º oxidación con ferritas de cobalto.....	26
Figura 4.3.1.2: mg de O perdidos en la 1º reducción con ferritas de cobalto.....	26

Figura 4.3.2.1: Flujo de H ₂ en la 1º oxidación con sólido triple	26
Figura 4.3.2.2: mg O perdidos en la 1º reducción con sólido triple.....	26
Figura 4.3.3.1: Influencia de la adición de agua en la alimentación en la producción de H ₂ / 100 g sólido	27
Figura 4.3.3.2: Influencia de la adición de agua en la alimentación en la producción de H ₂ respecto el H ₂ alimentado en el biogás en la etapa de reducción.....	27
Figura 5.1.1: Difractograma de una muestra de lecho reaccionada alimentando 5% de agua tras tres ciclos redox para los dos T.O	28
Figura 5.2.1: Imagen de una partícula de sólido triple sin reaccionar.....	29
Figura 5.2.2: Imagen de una partícula de ferrita de cobalto sin reaccionar	29
Figura 5.2.3: Imagen SEM, de una partícula de sólido triple tras ser sometida a 3 ciclos redox alimentando en la reducción un 12,5% de agua	29
Figura 5.2.4: Imagen SEM, de una partícula de ferrita de cobalto tras ser sometida a 3 ciclos redox alimentando en la reducción un 12,5% de agua.....	29
Figura 6.1: Influencia del número de ciclos en la producción de H ₂ / 100 g sólido	30
Figura 6.2: Influencia del número de ciclos en el rendimiento a H ₂	30
Figura 7.1.1: Rendimientos a hidrógeno en función de la composición de la mezcla alimentada. Datos de bibliografía: [60] <i>Kambolis</i> et al. (2010), [61] <i>Steinhauer</i> et al. (2009), [22] <i>Khani</i> et al. (2016), [32] <i>Jang</i> et al. (2016), [62] <i>Soria</i> et al. (2011), [63] <i>Ayodele</i> et al. (2016)	31
Figura 7.2.1: Rendimientos a hidrógeno en función de la composición de la mezcla alimentada. Comparación con resultados del proyecto <i>BioReflnEr</i> de MDR en reactor de lecho fluidizado convencional (RLF) y de lecho fluidizado de doble zona con membranas (TZFBR+MB): [66] <i>Ugarte</i> et al. (2015), [67] <i>Ugarte</i> et al. (2016)	32
Figura A.1: Calibrado de la bomba de agua	43
Figura J.1: Entrada en escalón en diferentes condiciones de alimentación para el cálculo de los tiempos de retraso.....	49
Figura K.1: Flujos molares de la 1º y 2º reducción para blanco + catalizador y 5% H ₂ O.....	50
Figura L.1: Ensayo de reproducibilidad, 1º reducción con ferritas de cobalto y 0% H ₂ O.....	51
Figura M.1: Descripción gráfica de la STA	52
Figura N.1.1: Productos 1º reducción con ferritas de cobalto y 0% H ₂ O	53
Figura N.1.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con ferritas de cobalto y 0% H ₂ O ...	53
Figura N.1.3: Productos 2º reducción con ferritas de cobalto y 0% H ₂ O	53
Figura N.1.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 0% H ₂ O ...	53
Figura N.1.5: Productos 3º reducción con ferritas de cobalto y 0% H ₂ O	54
Figura N.1.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con ferritas de cobalto y 0% H ₂ O ...	54
Figura N.2.1: Productos 1º reducción con ferritas de cobalto y 5% H ₂ O	54

Figura N.2.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con ferritas de cobalto y 5% H ₂ O ...	54
Figura N.2.3: Productos 2º reducción con ferritas de cobalto y 5% H ₂ O	54
Figura N.2.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 5% H ₂ O ...	54
Figura N.2.5: Productos 3º reducción con ferritas de cobalto y 5% H ₂ O	55
Figura N.2.6: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 5% H ₂ O ...	55
Figura N.3.1: Productos 1º reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H ₂ O	55
Figura N.3.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H ₂ O	55
Figura N.3.3: Productos 2º reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H ₂ O	55
Figura N.3.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H ₂ O	55
Figura N.3.5: Productos 3º reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H ₂ O	56
Figura N.3.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H ₂ O	56
Figura N.4.1: Productos 1º reducción con ferritas de cobalto y 10% H ₂ O	56
Figura N.4.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con ferritas de cobalto y 10% H ₂ O	56
Figura N.4.3: Productos 2º reducción con ferritas de cobalto y 10% H ₂ O	56
Figura N.4.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 10% H ₂ O	56
Figura N.4.5: Productos 3º reducción con ferritas de cobalto y 10% H ₂ O	57
Figura N.4.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con ferritas de cobalto y 10% H ₂ O	57
Figura N.5.1: Productos 1º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H ₂ O	57
Figura N.5.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H ₂ O	57
Figura N.5.3: Productos 2º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H ₂ O	57
Figura N.5.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H ₂ O	57
Figura N.5.5: Productos 3º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H ₂ O	58
Figura N.5.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H ₂ O	58
Figura O.1.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 0% H ₂ O	58
Figura O.1.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 0% H ₂ O.....	58
Figura O.1.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 0% H ₂ O	59
Figura O.1.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 0% H ₂ O.....	59

Figura O.1.5: Productos 3º reducción con sólido triple y 0% H ₂ O	59
Figura O.1.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 0% H ₂ O.....	59
Figura O.2.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 3% H ₂ O	59
Figura O.2.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 3% H ₂ O.....	59
Figura O.3.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 5% H ₂ O	60
Figura O.3.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 5% H ₂ O.....	60
Figura O.3.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 5% H ₂ O	60
Figura O.3.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 5% H ₂ O.....	60
Figura O.3.4: Productos 3º reducción con sólido triple y 5% H ₂ O	60
Figura O.3.5: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 5% H ₂ O.....	60
Figura O.4.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 7,5% H ₂ O.....	61
Figura O.4.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 7,5% H ₂ O.....	61
Figura O.4.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 7,5% H ₂ O.....	61
Figura O.4.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 7,5% H ₂ O.....	61
Figura O.4.5: Productos 3º reducción con sólido triple y 7,5% H ₂ O.....	61
Figura O.4.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 7,5% H ₂ O.....	61
Figura O.5.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 10% H ₂ O.....	62
Figura O.5.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 10% H ₂ O.....	62
Figura O.5.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 10% H ₂ O.....	62
Figura O.5.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 10% H ₂ O.....	62
Figura O.5.5: Productos 3º reducción con sólido triple y 10% H ₂ O.....	62
Figura O.5.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 10% H ₂ O.....	62
Figura O.6.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 12,5% H ₂ O.....	63
Figura O.6.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 12,5% H ₂ O.....	63
Figura O.6.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 12,5% H ₂ O.....	63
Figura O.6.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 12,5% H ₂ O.....	63
Figura O.6.5: Productos 3º reducción con sólido triple y 12,5% H ₂ O.....	63
Figura O.6.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 12,5% H ₂ O.....	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.2.1.1: Estudio de precios de H ₂ (\$/kg) según [12] (2010)	3
Tabla 1.3.1: Componentes del biogás en función del sustrato utilizado [18]	4
Tabla 2.3.1.1: Superficie específica BET de los sólidos empleados	12
Tabla 4.1: Composición de la alimentación introducida en cada una de las etapas redox	18
Tabla 4.2: Composición del lecho	18
Tabla 4.2.2.1: Colores asociados a la figura 4.2.2.4	24
Tabla B.1: Rectas de calibrado de los medidores de flujo másico	43
Tabla C.1: Características de las columnas del μ -GC	44
Tabla C.2: Tiempos de retención (s) para cada columna del μ -GC	44
Tabla D.1: Calibración del μ -GC	45
Tabla J.1: Tiempos de retraso y valores de N ₂ en el equilibrio para las diferentes entradas escalón	49

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Situación medioambiental actual

Los combustibles fósiles causantes del efecto invernadero y consecuentemente del cambio climático, son la fuente de energía más utilizada del planeta. En España, representan alrededor de un 73% del consumo energético actual, tal y como se muestra en la figura 1.1.1 [1].

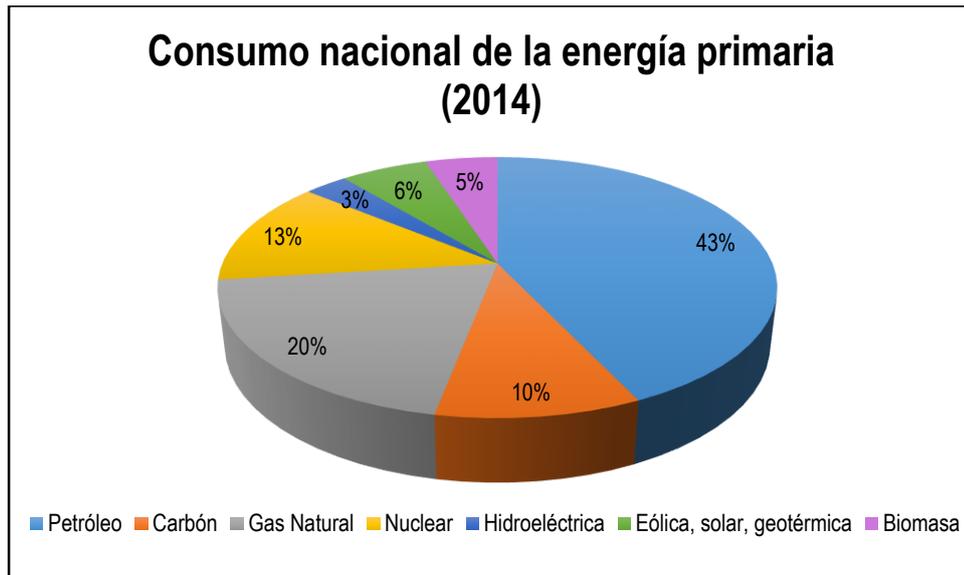


Figura 1.1.1: Consumo nacional de la energía primaria (2014). Adaptado de la referencia [1]

La combustión de dichos combustibles tiene como consecuencia la emisión de gases con un alto contenido en CO_2 , NO_x y SO_x , siendo el primero uno de los principales causantes del denominado efecto invernadero. Esto ha derivado en el progresivo aumento de la temperatura terrestre, causando el fenómeno conocido como cambio climático. A modo de ejemplo, la temperatura terrestre ha aumentado de media $0,89\text{ }^\circ\text{C}$ desde 1901 – 2012 y $0,72\text{ }^\circ\text{C}$ desde 1951 – 2012 [2]. Si se mantiene este nivel de emisiones tan elevado se prevé que la temperatura terrestre aumente entre $1,8\text{-}6\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Para controlar este problema, es necesario reducir las emisiones generadas por el sector energético, pero sin dejar de abastecer las necesidades energéticas humanas, lo cual se conoce como desarrollo sostenible. La búsqueda de energías limpias, económicas y abundantes contribuiría a controlar el calentamiento global.

En el presente trabajo se propone utilizar como materia prima con cero emisiones, el biogás, el cual se produce a partir de la fermentación anaerobia de la materia orgánica, [3], como recurso para producir hidrógeno para su posterior utilización como vector energético.

1.2 Hidrógeno como vector energético

A raíz de la problemática medioambiental anteriormente mencionada, se ha recobrado recientemente el interés por la conocida como economía del hidrógeno [4]. Éste presenta un elevado rendimiento energético (122 kJ/g), el cual, es 2,75 veces mayor que el de la gasolina [4], y en la actualidad se emplea principalmente para la producción de amoníaco, refinado de petróleo y producción de metanol [5]. Dado que su combustión únicamente produciría vapor de agua, su uso en aplicaciones como las pilas de combustible en sustitución de los convencionales motores de combustión interna contribuiría al control de las emisiones de gases de efecto invernadero. El tipo de pilas empleado en este sector, las PEMFC, presentan una alta eficiencia energética, así como la capacidad de responder rápidamente a cambios bruscos de demanda energética, lo cual, las hace técnicamente competitivas frente a los motores convencionales [6]. Sin embargo, el hidrógeno necesario para su funcionamiento debe poseer elevados niveles de pureza (<50 ppm de CO) [7]) con el fin de evitar el envenenamiento del catalizador de platino que éstas presentan [8].

Sin embargo, para poder usarlo, primero hay que producirlo. Esto se realiza principalmente en la actualidad por medio del reformado de gas natural con vapor de agua debido a que es el proceso más económico [4]. El elevado requerimiento de pureza del H₂ para PEMFC, conlleva la necesidad de aumentar el número de ciclos PSA para purificar dicho hidrógeno [9], lo que resulta en un incremento del precio del H₂ producido, restando con ello competitividad al uso de PEMFC en sustitución de los motores impulsados por combustibles fósiles. Por otro lado, el hecho de producir el hidrógeno a partir de una fuente fósil, como el gas natural, no contribuiría al freno de emisiones a no ser que se implementen en el proceso de reformado, métodos de captura y almacenamiento de CO₂. Nuevamente, los métodos convencionales de separación de CO₂ con aminas (MEA [10]), encarecen el proceso, por lo que sería necesario buscar alternativas a dicha captura con otros procesos todavía en desarrollo como, por ejemplo, *el Chemical Looping Combustion (CLC)* [11]. De ahí la necesidad de plantear alternativas renovables y económicamente competitivas a los procesos tradicionales.

1.2.1 Economía del Hidrógeno

Las alternativas renovables para la producción de hidrógeno tienen una amplia variedad de precios (tabla 1.2.1.1) según la fuente de energía utilizada para su obtención [12]. Dicho coste es el de venta final, permitiendo por tanto obtener beneficios en la planta, así como reembolsar el capital invertido.

Tabla 1.2.1.1: Estudio de precios de H₂ (\$/kg) según [12] (2010)

TIPO	FUENTE	PRECIO DE H ₂
No renovable	Gas Natural	2,33 – 4,00 \$/kg
	Carbón	0,36 – 1,83 \$/kg
Renovable*	Nuclear	1,84 – 4,36 – 7,36 \$/kg
Renovable	Biomasa	1,44 – 2,83 \$/kg
	Energía solar – electrolisis	2,27 \$/kg – 5,78 – 23,27 \$/kg
	Energía eólica	2,27 – 6,77 \$/kg

*En la fuente bibliográfica [12] se considera la energía nuclear como renovable ya que a pesar de que se generen residuos que deben ser eliminados, no se generan gases de efecto invernadero directamente. Sin embargo, otros autores no la consideran renovable [13] y [14].

Dado que el precio reciente de la gasolina es de 2,00 – 4,00 \$/gal y teniendo en cuenta que 1 kg de hidrógeno (119,9 MJ) es equivalente a un galón de gasolina (121,7 MJ), muchas de las tecnologías de producción de hidrógeno encontradas se aproximan a ser económicamente competitivas ya que su precio ronda el de la gasolina. Sin embargo, actualmente no son implantadas, aunque sí que tienen un futuro prometedor si las tecnologías de producción son desarrolladas. Además, se prevé un aumento de los costes de los combustibles fósiles, lo que supone el fomento del uso del hidrógeno dentro del mix energético [12].

De entre las fuentes de energía estudiadas – solar, eólica [15] y de biomasa [16] – es esta última la más viable económicamente. Este motivo aumenta el interés del uso de la materia orgánica para la obtención de biogás como intermediario para conseguir hidrógeno como producto.

1.3 Materia prima: Biogás

En el presente proyecto se propone el uso de una fuente renovable como es el biogás para la posterior producción de hidrógeno. Éste se produce a partir de la digestión anaerobia de la biomasa residual (fracción orgánica de residuos urbanos, lodos o fangos de depuración de aguas residuales urbanas, residuos agrícolas y ganaderos, residuos orgánicos industriales...) en presencia de microorganismos. Esta descomposición se da en la propia naturaleza o en tanques biodigestores obteniendo un gas rico en CH₄ (50–70 %(v)), CO₂ (30-50 %(v)) y trazas de otros gases como H₂S y NH₃ [17]. Estas trazas sería necesario eliminarlas con el fin de prevenir la corrosión en los equipos involucrados en el proceso. Sin embargo, esta composición puede variar en función del sustrato utilizado. En la tabla 1.3.1 [18] se muestran diferentes composiciones de biogás en función de la materia prima de origen.

Tabla 1.3.1: Componentes del biogás en función del sustrato utilizado [18]

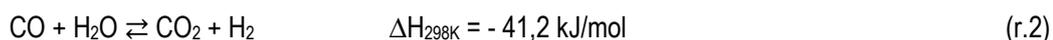
Componente	Residuos agrícolas	Lodos de depuradora	Residuos industriales	Gas de vertedero
Metano	50-80%	50-80%	50-70%	45-65%
Dióxido de carbono	30-50%	20-50%	30-50%	34-55%
Agua	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
Hidrógeno	0-2%	0-5%	0-2%	0-1%
Sulfuro de hidrógeno	100-700 ppm	0-1%	0-8%	0,5-100 ppm
Amoniaco	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Monóxido de carbono	0-1%	0-1%	0-1%	Trazas
Nitrógeno	0-1%	0-3%	0-1%	0-20%
Oxígeno	0-1%	0-1%	0-1%	0-5%
Compuestos orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	5 ppm*

* terpenos, esteres...

1.4 Reformado de metano

1.4.1 Reformado de metano con vapor de agua (MSR)

El reformado de metano con vapor de agua es el proceso más eficiente industrialmente para la obtención de hidrógeno a partir de metano y agua en presencia de un catalizador [19]. Es un proceso muy endotérmico (r.1) que requiere temperaturas de trabajo entre 650 – 800 °C para obtener altos rendimientos a H₂ (60 – 70%) [20]. De forma posterior a la misma se incorpora vapor de agua para, mediante la reacción de "Water Gas Shift" (r.2), incrementar la cantidad de H₂ producido, así como disminuir la concentración de CO. La reacción global queda descrita mediante r.3.

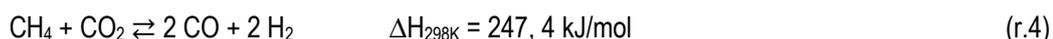


Uno de los problemas del MSR es la formación de sólido carbonoso (coque) provocando la desactivación del catalizador. Debido a este problema, la elección del catalizador para favorecer (r.1) es un tema crucial y muy investigado, [21] y [22], cuyo fin es optimizar la actividad catalítica evitando a la vez la deposición de coque sobre el catalizador añadiéndole aditivos o diferentes soportes, [23] y [24]. Los catalizadores más utilizados son de Ni, Pt, Rh o Pd siendo el de níquel el más empleado debido a su menor precio [20].

El reformado de metano tiene como fin la comercialización del gas de síntesis obtenido para la fabricación de productos más valiosos o del H₂ puro tras la separación de los productos de la corriente de salida.

1.4.2 **Reformado seco de metano (MDR)**

El reformado seco de metano se diferencia del MSR en que se sustituye el H₂O por CO₂. Como producto se obtiene una corriente de gas de síntesis al igual que en el proceso anterior, pero con una menor relación H₂/CO. La reacción de este proceso, (r.4), es una reacción endotérmica que opera normalmente a temperaturas de trabajo comprendidas entre 700 – 900 °C usando un ratio CH₄/CO₂ de 1 – 1,5 para obtener rendimientos a hidrógeno del 50% aproximadamente [20].



Al igual que en el proceso anterior, la formación de coque es un gran problema que supone la desactivación del catalizador. Debido a que el MDR también precisa de un catalizador, la búsqueda de catalizador que eviten la deposición de coque, mantengan la selectividad a hidrógeno y sean termodinámicamente estables es un tema muy estudiado ([25], [26] y [27]). Los catalizadores más activos son Rh, Pt y Ru, sin embargo, son caros y poco disponibles, además de que se ha demostrado que no son buenos para los procesos industriales, optando por tanto por catalizadores baratos y de alta disponibilidad como son el Co y Ni [20].

En este TFG se propone el uso de un catalizador de aluminato de níquel (NiAl₂O₄) con un 10%(p) de NiO en exceso respecto al estequiométrico. En trabajos previos realizados en el grupo de investigación en el que se realiza el presente proyecto, [28], [29], [30] y [31], se determinó que dicho catalizador es el más adecuado para la combinación de los procesos MDR + "Steam-Iron", elegido por tanto para el presente proyecto.

1.4.3 **Reformado mixto (CMR)**

El reformado mixto es una combinación de MSR + MDR sustituyendo parcialmente el agua por dióxido de carbono [22]. El desarrollo de la reacción depende fuertemente de las condiciones de la alimentación (temperatura, presión y composición) obteniendo ratios diferentes de H₂/CO, según dichas condiciones [32]. Este proceso se plantea con el fin de encontrar unas condiciones que obtengan como resultado un funcionamiento libre de coque para la reacción de reformado [33].

Los tres procesos de reformado – MSR, MDR y CMR – obtienen como producto una corriente de H₂ y CO que puede ser utilizada en amplios procesos industriales como la producción de compuestos oxigenados, síntesis de metanol, proceso *Fischer-Tropsch* para la síntesis de hidrocarburos líquidos y procesos de hidrogenación o reducción [22].

1.5 "Steam Iron Process"

El proceso "Steam-Iron" (SIP) [34] es un método de producción de hidrógeno que fue desarrollado a principios del Siglo XX, aunque fue en los años 30 cuando se empezó a abastecer pequeñas cantidades de hidrógeno puro a algunos sectores como el aeronáutico [35]. Sin embargo, este proceso fue progresivamente desplazado por el reformado de combustibles fósiles con vapor de agua debido al bajo coste de los mismos.

Dicho método, es un proceso cíclico basado en la reducción y oxidación de óxidos metálicos. En una primera etapa, la reducción, se pone en contacto una corriente gaseosa con carácter reductor (gas de síntesis, biogás u otros hidrocarburos) con el óxido metálico, reduciéndolo a un estado de menor oxidación.

Una vez finalizada esta etapa se inicia la oxidación, alimentando vapor de agua. El óxido previamente reducido, es reoxidado, desprendiéndose hidrógeno de alta pureza fácilmente separable del agua no reaccionada por condensación de ésta.

1.6 MDR+SIP

Dados los principales componentes que forman el biogás (CH_4 y CO_2), el proceso conjunto llevado a cabo en el presente proyecto puede ser denominado (MDR+SIP). Éste fue analizado en trabajos anteriores en los que estudiaba dicho proceso: [28] en el que se optimizó la composición del catalizador, [30] en el que se analizó dicho proceso empleando óxido de hierro aditivado como óxido metálico transportador de oxígeno (T.O), y [31] en el que se empleaban como transportador de oxígeno óxidos de hierro naturales. En la etapa de reducción, la presencia del catalizador favorece la generación de una corriente gaseosa principalmente formada por H_2 y CO , a partir del reformado seco del metano, permitiendo con ello la formación de una atmosfera lo suficientemente reductora como para posibilitar la reducción del óxido metálico hasta un menor grado de oxidación mediante las reacciones (r.5) y (r.6).



Como se ha indicado en el apartado anterior, la posterior oxidación con vapor de agua permitirá la producción de H_2 de alta pureza. En la figura 1.6.1 se muestra un esquema genérico de este proceso cíclico utilizando biogás sintético en la alimentación.

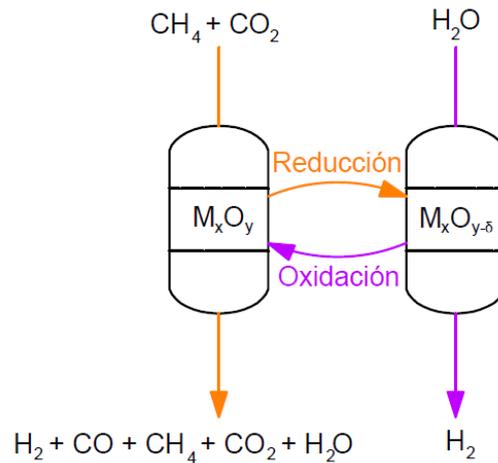


Figura 1.6.1: Esquema del "Steam Iron Process"

Sin embargo, uno de los problemas del presente proceso es la acumulación de deposiciones carbonosas a lo largo de la etapa de reducción sobre el sólido, las cuales provocan la obturación del lecho, así como limitan el rango de operación en la posterior etapa de oxidación para prevenir la gasificación de las mismas con el vapor de agua alimentado. Por este motivo en el presente trabajo, se analizará el efecto de alimentar diferentes proporciones de vapor de agua junto con el biogás utilizándose diferentes óxidos metálicos, también llamados transportadores de oxígeno.

1.7 Transportadores de oxígeno empleados

En el presente grupo de investigación se está trabajando tanto en el uso de ferritas como de óxidos de hierro (naturales y sintéticos) constituidos principalmente por hematita, como transportadores de oxígeno para el proceso SIP.

1.7.1 Óxidos de hierro

Han sido los transportadores de oxígeno más utilizados debido principalmente a su alta disponibilidad, bajo coste y alta capacidad de transferencia de oxígeno [36]. Sin embargo, su principal problema es la pérdida de actividad a lo largo de los ciclos redox [37]. Para disminuir este problema y permitir que estos transportadores de oxígeno sean capaces de producir hidrógeno durante el mayor número de ciclos redox, se ha probado mejorar su comportamiento mediante la adición de aditivos (Al, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Mo y Ce), [38].

1.7.2 Ferritas

Las ferritas son conglomeraciones de óxido de hierro y un óxido de otro metal, que cristalizan en un sistema cúbico o de espinela de la forma AB_2O_4 , donde A y B son iones metálicos (M^{2+} y M^{3+} respectivamente), [39]. Donde, en el caso de que la espinela esté completamente formada, el hierro ocuparía la posición B. Como metal A, en el presente grupo de investigación se ha trabajado con Ni, y Co, debido principalmente a la capacidad de ambos metales de catalizar la

reacción MDR. Sin embargo, en trabajos previos se comprobó que la actividad catalítica de estos sólidos se reduce en los primeros ciclos redox, [40], [41] y [42], siendo necesaria por tanto la adición de un catalizador. Por otro lado, las ferritas han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones solares, como *thermochemical water splitting* (TWS) [43], debido a su mejor resistencia a la sinterización frente a los óxidos de hierro. No obstante, la sinterización sigue siendo un problema operacional, siendo su minimización objeto de estudio. Es conocido que al depositar las ferritas sobre soportes como ZrO_2 o Al_2O_3 , se consigue aumentar la resistencia a la pérdida de actividad a lo largo de los ciclos redox, habiéndose testado en TWS [44].

1.8 **Objetivos y alcance del TFG**

En el contexto de la producción de hidrógeno puro mediante la combinación de los procesos "MDR+SIP", en el presente trabajo se analizará la influencia que ejerce la adición junto con el biogás, usado como agente reductor, de pequeños porcentajes de vapor de agua. En trabajos anteriores realizados en el grupo, [45], se observó que al alimentarse biogás sintético con una relación metano/dióxido de carbono igual a la unidad, se producía el depósito de especies carbonosas. Esto repercutía en un problema operacional debido a la saturación del lecho, condicionando el número de ciclos redox realizables en el rango más bajo de temperaturas. Se espera, que la adición de agua contribuya a la disminución de este problema operacional. Sin embargo, el carácter oxidante de la misma puede suponer una restricción a la hora de reducir el óxido metálico empleado. Para llevar a cabo dicho análisis se introducirá biogás sintético con diferentes proporciones de agua, y se estudiará su efecto sobre diferentes variables como: la cantidad de coque depositado sobre el sólido en la etapa de reducción, la cantidad de H_2 producido en la posterior oxidación, así como la estabilidad del óxido metálico empleado, (ferritas de cobalto y óxido de hierro aditivado), conforme se ve incrementado el número de ciclos redox realizados.

Asimismo se realizará la caracterización del sólido fresco y reaccionado mediante difracción de rayos X (XRD), y microscopía electrónica de barrido (SEM).

2 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El presente capítulo incluye la descripción de la planta a escala de laboratorio en la que se han llevado a cabo los diferentes ensayos, así como una breve descripción tanto de los diferentes transportadores de oxígeno empleados, como del catalizador. Además, se incluye la caracterización de los mismos mediante la medición de la superficie específica (BET) y XRD de las muestras sintetizadas.

2.1 Descripción de la planta experimental

El presente proyecto se ha llevado a cabo en el "Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno", el cual pertenece al Grupo de Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), siendo a su vez uno de los grupos de investigación que conforma la división de Procesos y Reciclado del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (i3A) en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

El esquema de la instalación puede ser observado en la figura 2.1.1. La configuración de la misma fue previamente validada en trabajos anteriores tanto en trabajos en los que se alimentaban diferentes fracciones del biooil, [29] y [46], como biogás, [40], [41] y [46].

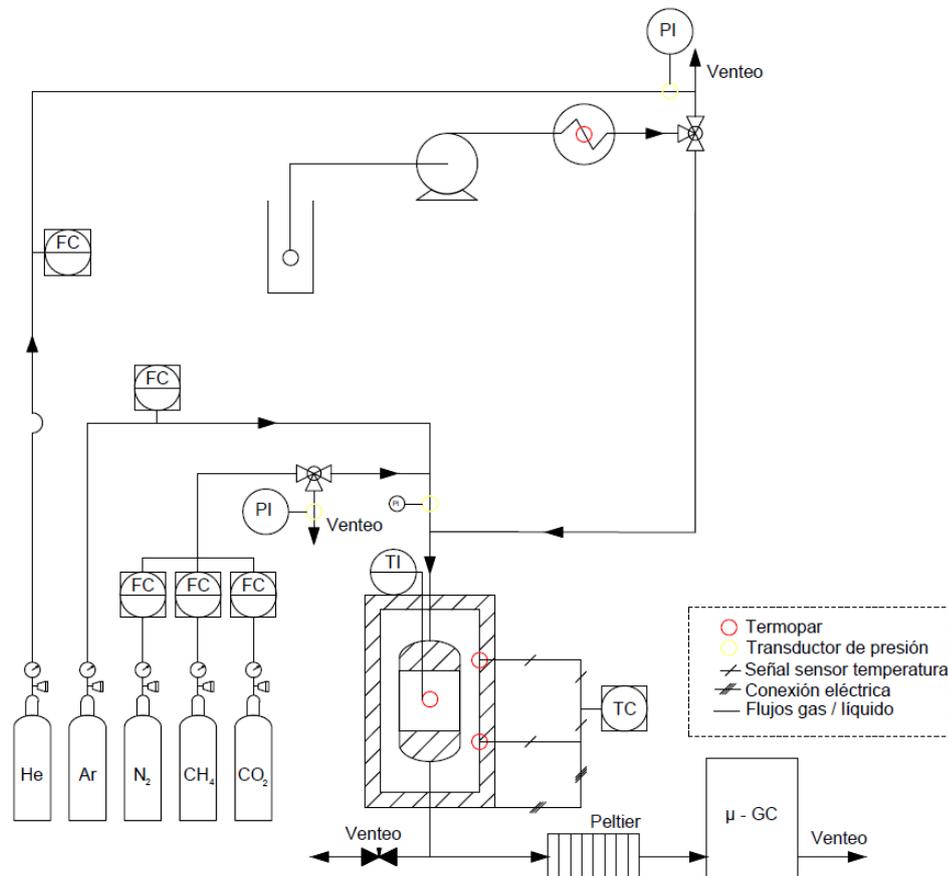


Figura 2.1.1: Esquema de la planta experimental

La explicación de la instalación se va a realizar siguiendo la dirección del flujo de entrada de los reactivos. Tanto en la etapa de reducción como en la de oxidación se alimenta agua como reactivo cuyo aporte de caudal se realiza mediante una bomba HPLC SHIMADZU LC-20AT. La calibración del mismo se muestra en el anexo A. El flujo de agua circula por un capilar de acero de 0,02" de diámetro interno hasta entrar al evaporador. A continuación, es introducido en un evaporador marca Tope®, el cual es capaz de suministrar 400 W y cuyo control de temperatura se realiza por medio de un termopar tipo J. Seguidamente, se encuentra una válvula de tres vías. Ésta va a permitir desviar el vapor hacia venteo para estabilizar el flujo de vapor, o hacia el reactor con el fin de realizar la reacción.

Los diferentes gases permanentes suministrados al proceso son: Ar, N₂, CO₂ (con una pureza del 99,995 %) y CH₄ (con una pureza del 99,5 %). El Ar es usado como diluyente en ambas etapas (reducción y oxidación), con el fin de evitar puntos calientes en el reactor, así como por seguridad dado el carácter inflamable/tóxico de alguno de los reactivos utilizados. El N₂ es introducido como patrón interno, junto con los reactivos, tanto en la etapa de reducción como en la de oxidación. Todos los caudales son controlados por medidores de flujo másico Alicat Scientific, cuya calibración se puede ver en el anexo B.

El reactor utilizado es un reactor vertical de lecho fijo de cuarzo de diámetro interno 13 mm y con una longitud de 800 mm. El sólido que forma el lecho se encuentra sobre una placa porosa cuyo tamaño de poro es de 90 µm. A la salida del reactor se encuentra una válvula de aguja, por medio de la cual va a ser posible dividir el flujo entre venteo y el sistema de análisis, dado que no es necesario introducir todo el caudal de gas para cuantificar la corriente exhausta. Ésta corriente es analizada por medio de un µ-GC Agilent 490, sin embargo, dado que es necesario proteger dicho equipo de posibles compuestos condensables, se intercala en la línea un condensador que funciona por efecto "Peltier". El funcionamiento de dicho equipo de análisis y la calibración de las áreas de cada uno de los gases en el mismo, puede ser observada en los anexos C y D respectivamente.

Con el fin de suministrar el calor necesario para llevar a cabo las reacciones a la temperatura deseada, el reactor se ubica en un horno marca Nabertherm GmbH modelo RHTV 120-300/16 cuya potencia es de 10,3 kW. Este horno viene dotado de un controlador C-42 del mismo fabricante, mediante el cual puede programar y controlar la temperatura. La medición de dicha temperatura se lleva a cabo a través de dos termopares tipo B situados en el interior del material refractario del horno. Además, con el fin de conocer la temperatura en el lecho, se introduce adicionalmente en el reactor un termopar tipo K de INCONEL®.

Todos los equipos descritos están interconectados con tuberías de nylon o acero inoxidable, siendo de acero inoxidable ANSI 316 (1/4", 1/8" y 1/16") aquellas que transportan vapores condensables. Además, las tuberías de acero inoxidable se encuentran calorifugadas con resistencias eléctricas de marca Omega modelo FGR (temperaturas >170 °C). Las resistencias son reguladas para que las líneas se encuentren entre 150-180 °C, evitando así la condensación del agua. Para la medición de la temperatura en dichas líneas se utilizan termopares tipo K de INCONEL®.

Por otro lado, es necesario conocer la sobrepresión del sistema. Para ello se monitorizan las líneas de alimentación y venteo utilizando transductores de presión de la marca RS (permiten medir de 0-6 bar). Mediante la medición de la sobrepresión es posible igualar la misma con la que existe en el reactor antes de alimentar los reactivos. De esta forma se evitan fenómenos no deseados de dilución que afecten a la composición del gas. La puesta en marcha de la planta experimental se encuentra en el anexo H.

2.2 Descripción de los sólidos utilizados

En este apartado se muestra la descripción de los dos transportadores de oxígeno empleados: ferritas de cobalto y sólido triple, así como la del catalizador utilizado.

2.2.1 Ferritas de cobalto

Las ferritas de cobalto utilizadas en este TFG tienen por fórmula estequiométrica $Al_{0.53}Co_{0.8}Fe_{1.6}O_4$. Éstas presentan aluminio con el fin de mejorar la resistencia a la sinterización producida por la alternancia de atmosferas reductoras y oxidantes, así como por la temperatura empleada. Su fórmula fue determinada en estudios previos, [42], realizándose la síntesis de las mismas en el laboratorio mediante fusión conjunta [47]. Una descripción más detallada de la misma se puede ver en el anexo E.

2.2.2 Sólido triple

El sólido denominado coloquialmente "sólido triple" es un óxido de hierro compuesto 98%(p) de hematita (Fe_2O_3) aditivado con un 1,75%(p) de alúmina (Al_2O_3) y 0,25%(p) de ceria (CeO_2). Estas proporciones fueron optimizadas en estudios previos, [48], [49], [50], y son las utilizadas para el presente estudio. El hecho de adicionar alúmina se hace, igual que para las ferritas, para mejorar la resistencia a la sinterización, y la ceria, para mejorar la velocidad de transferencia de oxígeno [51]. La síntesis de dicho sólido, se llevó a cabo en el laboratorio mediante el método citratos [52]. Éste se encuentra detallado en el anexo F.

2.2.3 Catalizador

El catalizador utilizado es de $NiAl_2O_4$ con un 10% en exceso de níquel (respecto al estequiométrico) en forma de NiO [28]. Se sintetiza por coprecipitación a pH creciente [53] (anexo G). La cantidad introducida en el lecho es un 10% de la fase activa (del 75% formado por sólido + catalizador) ya que en estudios previos tanto para fracciones ácidas del biooil, [29] y [54], como para el biogás, [30], se observó que dicha cantidad era suficiente para catalizar la reacción de reformado seco.

2.3 Caracterización de los sólidos empleados

Los sólidos empleados fueron sometidos a una serie de pruebas con el fin de analizar sus propiedades, tanto antes como después de la reacción. En este punto se mostrará la determinación de la superficie específica de los óxidos frescos mediante el método BET, así como el análisis de las diferentes estructuras cristalinas realizadas mediante difracción de rayos X (XRD). Una descripción más detallada de estas técnicas, así como de la microscopía electrónica de barrido (SEM) empleada para observar los óxidos tras ser sometidos a reacción (ver capítulo 5) será mostrada en los anexos (P, Q, R).

2.3.1 Determinación de la superficie específica

En la tabla 2.3.1.1 se muestra la superficie específica de cada uno de los sólidos empleados. Como se puede apreciar los dos transportadores de oxígeno son poco porosos, siendo el catalizador empleado un orden superior en porosidad.

Tabla 2.3.1.1: Superficie específica BET de los sólidos empleados

Sólido	Superficie específica (m ² /g)
Ferrita de cobalto	2,57 ± 0,0091
Sólido Triple	3,76 ± 0,003
Catalizador	63 ± 0,2

2.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

En las figuras 2.3.2.1 a 2.3.2.3 se pueden ver, respectivamente, los difractogramas de rayos X de la ferrita de cobalto, el óxido triple y el catalizador empleados antes de verse sometidos a reacción. En ellos se observan las diferentes fases cristalinas presentes. En el caso de la ferrita de cobalto, aparecen además de la misma algunos picos correspondientes a la hematita. Por otro lado, en el caso del óxido triple se observa principalmente su compuesto mayoritario, la hematita. Por último, en el difractograma correspondiente al catalizador se puede observar la presencia tanto del aluminato de níquel como del óxido de níquel en exceso.

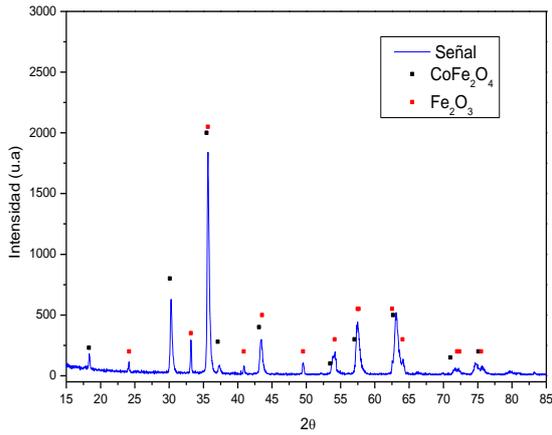


Figura 2.3.2.1 Difractograma de una muestra de ferrita de cobalto

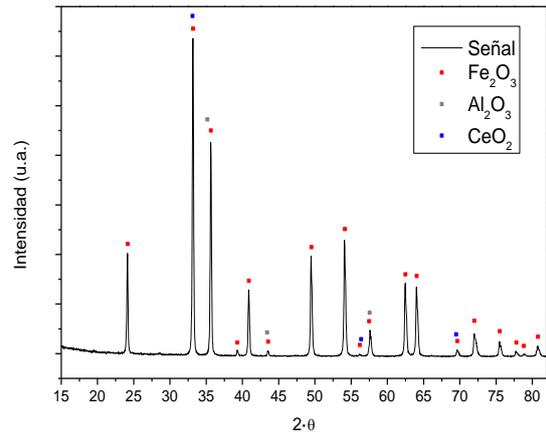


Figura 2.3.2.1 Difractograma de una muestra de óxido triple

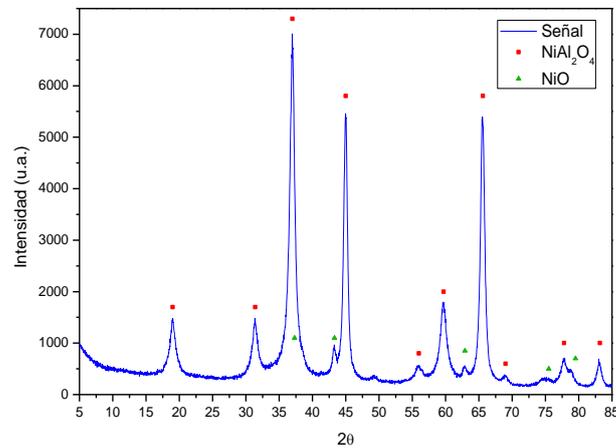


Figura 2.3.2.3. Difractograma de una muestra de catalizador

Todos los sólidos empleados fueron molidos y tamizados hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 100-200 μm . Este tamaño, es lo suficientemente grande para evitar la pérdida del sólido a través de la placa porosa del reactor, así como lo suficiente pequeño como para que no haya control de la resistencia a la difusión interna, [30] y [55]. Además, tamizando todos los sólidos en el mismo rango de tamaño se consigue minimizar la segregación del mismo.

3 ANÁLISIS PREVIOS

En el presente capítulo se incluye el análisis de la distribución de productos por minimización de la energía libre de Gibbs para diferentes fracciones de agua alimentada en la etapa de reducción, las diferentes reacciones involucradas en el proceso para cada uno de los sólidos empleados, así como el análisis termogravimétrico de la etapa de reducción para ambos sólidos.

3.1 Análisis termodinámico

Se representa en la figura 3.1.1 un análisis termodinámico teórico de la distribución de productos de la reacción en el rango de temperatura de 400 – 900 °C, obtenidos a través del programa HSC Chemistry 5®. Se ha utilizado una base de 100 (kmol) con una composición de 12,5% CH₄, 12,5% CO₂, x%H₂O y resto N₂, igual a la utilizada en los experimentos.

El objetivo de realizar este análisis es observar la tendencia de los flujos de salida en la etapa de reducción conforme se adiciona agua en la alimentación. En relación a la cantidad de carbono formado se observa que un 5% H₂O sería suficiente para que la formación de sólido carbonoso en el reactor sea insignificante a 700 °C.

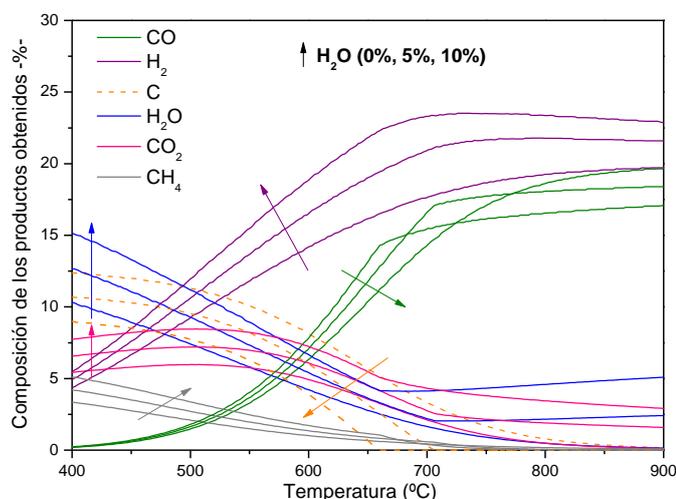
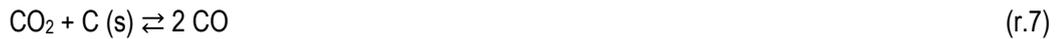


Figura 3.1.1: Equilibrio termodinámico para la descomposición de metano minimizando la energía libre de Gibbs.

3.2 Mecanismo de reacción

El presente apartado del TFG tiene como fin mostrar las principales reacciones que tienen lugar en el proceso, necesario para la posterior comprensión y explicación de los resultados.

Al alimentar agua junto con el biogás, las principales reacciones vendrán marcadas por el MDR y MSR, (r.4) y (r.1) respectivamente. Asimismo existirán una serie de reacciones paralelas fruto de la interacción de reactivos y productos gaseosos. Éstas serán principalmente: el equilibrio WGS, (r.2), el equilibrio de "Boudouard" (r.7) y la descomposición de metano (r.8).



Por otro lado, tendrán lugar las diferentes reacciones gas-sólido. Inicialmente, se producirá la activación del catalizador in situ mediante (r.9), favoreciendo las reacciones de reformado.



3.2.1 Ferritas de cobalto

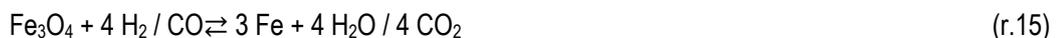
Las ferritas de cobalto, además de estar catalizadas por el Ni formado a partir de (r.9) estarán catalizadas por el Co naciente de la reducción de la ferrita, el cual, también favorece el MDR y MSR. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



En la posterior etapa de oxidación, se produciría la reacción r.11 de forma inversa, no existiendo restricciones termodinámicas a la formación de la ferrita de partida [56].

3.2.2 Sólido triple

En este caso el biogás, a las temperaturas de trabajo, únicamente es capaz de descomponer la hematita hasta magnetita (r.13). Son el H₂, y el CO, generados por la reacción de reformado seco los que permiten la reducción del sólido mediante (r.15) de magnetita a hierro metálico.



En la posterior etapa de oxidación, únicamente tendrá lugar la reacción r.15 de forma inversa, no siendo posible alcanzar la hematita de partida por razones termodinámicas.

Diagrama de Baur-Glaessner

Los estados de oxidación del sólido triple se pueden explicar a partir de la Figura 3.2.2.1 donde se muestra el diagrama de *Baur-Glaessner*, [57], el cual, muestra las distintas fases que presentan los óxidos de hierro en equilibrio con la atmósfera gaseosa con la que están en contacto. Éste va a permitir saber qué fase del óxido metálico está favorecida termodinámicamente en función de la relación entre especies reductoras y oxidantes que se observe.

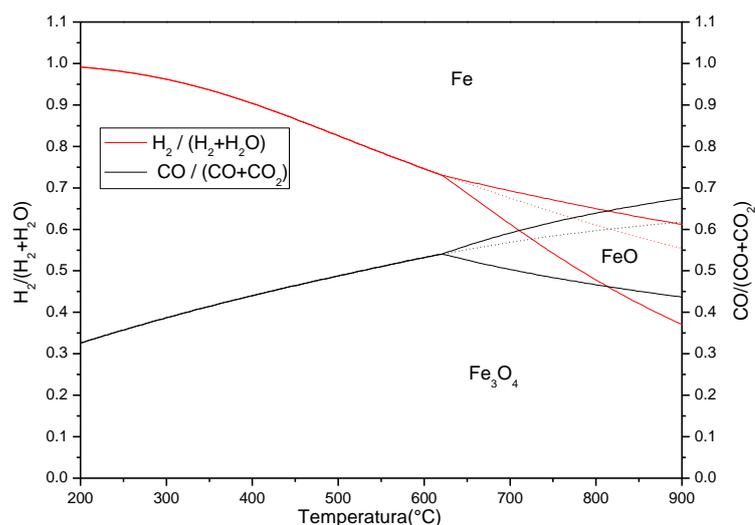


Figura 3.2.2.1: Diagrama de Baur-Glaessner para el sólido triple calculado con el software HSC Chemistry 5®

Debido a la imposibilidad de cuantificar el agua dado que es condensada en la celda "Peltier", únicamente se mostrará dicho diagrama para la relación entre CO y CO₂. Dado que si el sistema ha llegado al equilibrio, cualquiera de las reacciones paralelas en las que se vean involucradas esas especies gaseosas forzosamente también tendrán que estar en equilibrio. Por este motivo es indiferente seguir las reacciones mediante el ratio de H₂ o el de CO.

3.3 Análisis termogravimétrico

Los diferentes ensayos se han realizado en una termobalanza *NETZCH STA 449 F3 JUPITER* trabajando como reactor diferencial, cuya descripción se encuentra en el anexo M. Para las reducciones mostradas en la figura 3.3.1, se realizaron experimentos en rampa de temperatura (5 °C/min) alimentando un caudal total de 100 mL(STP)/min compuesto por un 24% CH₄ y CO₂ en relación (1:1), entre 0 y un 15% de agua y N₂ hasta completar el balance. Como muestra sólida se introducen 20 mg compuestos en un 10% NiO/NiAl₂O₄ + un 90% de sólido (Al_{0.53}Co_{0.8}Fe_{1.6}O₄ ó sólido triple) mezclados de forma mecánica.

Para la explicación de los resultados, se representa sobre el diagrama de Baur-Glaessner (figura 3.3.2) el ratio CO/(CO+CO₂) correspondiente al equilibrio de las especies gaseosas frente a la temperatura calculados con el software HSC Chemistry 5® para cada alimentación introducida. Como se puede apreciar se observa una disminución de la ratio conforme se aumenta el % de agua, debido a la mayor presencia de especies oxidantes frente a reductoras.

Si se analiza la reducción del sólido triple en la figura 3.3.1 se observan dos caídas de peso. La primera de ellas se corresponde con el paso de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ así como a la reducción del catalizador de NiO a Ni, y la segunda con el paso de Fe₃O₄ a Fe. Como se puede apreciar, la primera de ellas es prácticamente independiente de la cantidad de agua alimentada junto con el biogás, debido principalmente a que esta reacción está muy desplazada hacia los productos. Seguidamente se produce una detención de la reducción del sólido. Es necesario aclarar, que para que termodinámicamente la

reducción de la magnetita sea posible, el ratio de la corriente gaseosa en contacto con el sólido debe estar por encima de la línea de equilibrio $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}$ en el diagrama de Baur-Glaessner (figura 3.3.2). De sobrepasarse dicho equilibrio el óxido debería reducirse teóricamente a partir de 600 °C independientemente del tanto por ciento de agua testado. Dado que esto no ocurre experimentalmente (figura 3.3.1), es muy probable que la relación entre especies reductoras y oxidantes en contacto con el sólido éste por debajo de dicho valor, provocando de esta forma el efecto visto experimentalmente de que se necesite, conforme se aumenta el porcentaje de agua alimentada, una mayor temperatura para poder iniciar la reducción de la magnetita.

Por otro lado, se observa un efecto de "frenado" en el tramo final de la reducción del sólido. Éste podría verse debido a que la atmósfera en contacto con el sólido se encontrase en equilibrio.

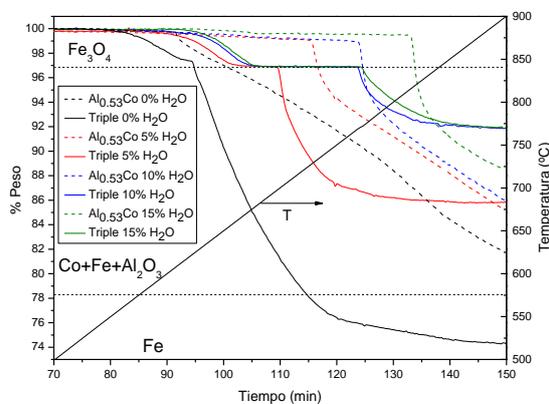


Figura 3.3.1: Reducciones en rampa de temperatura (5 °C/min) alimentándose biogás con diferentes proporciones de agua para una muestra de sólido triple y otra de ferrita de cobalto

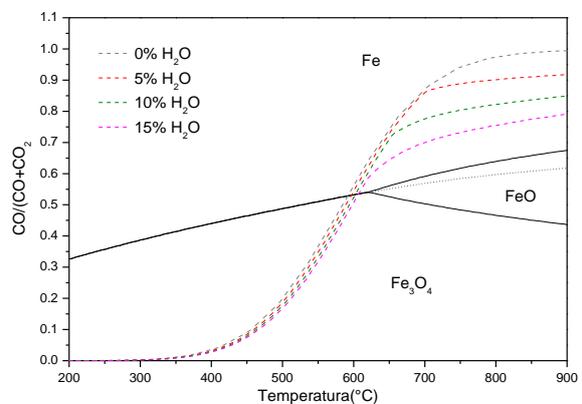


Figura 3.3.2: Ratios $\text{CO} / (\text{CO} + \text{CO}_2)$ para diferentes cantidades de agua en la alimentación sobre el diagrama de Baur - Glaessner

En el caso de las ferritas de cobalto, (en línea discontinua), la reducción únicamente transcurre en una única etapa. El incremento del porcentaje de agua alimentado provoca, de manera similar que en el sólido triple un retraso en el inicio de la reducción de la misma provocado por la pérdida de carácter reductor de la mezcla alimentada. Además, se puede observar que la velocidad con la que ésta se reduce es muy similar a la que tiene la ferrita en ausencia de agua.

4 RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para experimentos de tres ciclos de duración. Las condiciones bajo las que se llevaron a cabo los mismos se muestran en las tablas 4.1 y 4.2.

Tabla 4.1: Composición de la alimentación introducida en cada una de las etapas redox

Especie gaseosa	Reducción (700 °C)	Oxidación(500 °C)
	% (v) alimentado	% (v) alimentado
CH ₄	12,5	-
CO ₂	12,5	-
H ₂ O	$x = (0 - 12,5)$	25
N ₂	5	5
Ar	$(70 - x)$	70
Caudal Total (mL(STP)/min)	250	

Tabla 4.2: Composición del lecho

Especie		%(p)	Masa (g)
SiC (sólido inerte)		25	0,6250
Fase activa	Catalizador	7,5	0,1875
	Transportador de oxígeno	67,5	1,6875

La incorporación de inertes tanto en la fase gaseosa (Ar) como en la sólida (SiC) tiene como objetivo disminuir los problemas de seguimiento derivados de la expansión molar y la disminución de la formación de puntos calientes, respectivamente.

4.1 Experimento de referencia

En el presente apartado se muestran los resultados del experimento realizado alimentando en la reducción un 5% de agua, para ambos transportadores de oxígeno, al que se ha denominado como de referencia, con el fin de mostrar el comportamiento característico de ambos sólidos tanto en la etapa de reducción como en la de oxidación.

4.1.1 Etapa de reducción: Ferrita de cobalto

En primer lugar, se representan los flujos molares correspondientes a las ferritas junto con sus respectivos errores, figuras 4.1.1.1 y 4.1.1.2 respectivamente. En la figura 4.1.1.1 se pueden apreciar dos etapas. Durante los primeros 12 minutos, (etapa A), tiene lugar la reducción conjunta del catalizador de níquel junto con las ferritas de cobalto de acuerdo a las reacciones (r.9), (r.10), (r.11) y (r.12). A medida que la ferrita es reducida, el cobalto naciente y el níquel presente en el catalizador, catalizan la reacción MDR produciéndose una corriente gaseosa compuesta principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono, los cuales son consumidos por el sólido hasta finalizar la reducción del mismo. A partir del minuto 12, (etapa B), debido a que la reducción del sólido ha concluido se observa una distribución de flujos molares prácticamente

constante. Dicha distribución de productos se corresponde con la del equilibrio termodinámico, siendo la reacción más influyente la WGS.

En la figura 4.1.1.2 se muestran los errores de los balances de masa de los diferentes elementos (C, H, O y O "corregido") correspondientes a esta etapa de reducción. Éste último se corresponde con el balance del O, en el caso que se incluya el oxígeno procedente del estimado a partir del balance del H, dentro del balance de O. Es necesario recordar que el agua es condensada en el "Peltier" y por lo tanto no es posible cuantificarla. (Ver anexo I). La evolución del error de O corregido se corresponde con el oxígeno que aporta el sólido al reducirse a la corriente gaseosa, de ahí que el último período de la reducción alcance valores en torno al 0%. Por otro lado, el error de C es significativo de la formación de coque, el cual se mantiene prácticamente constante en torno a un 1-2%.

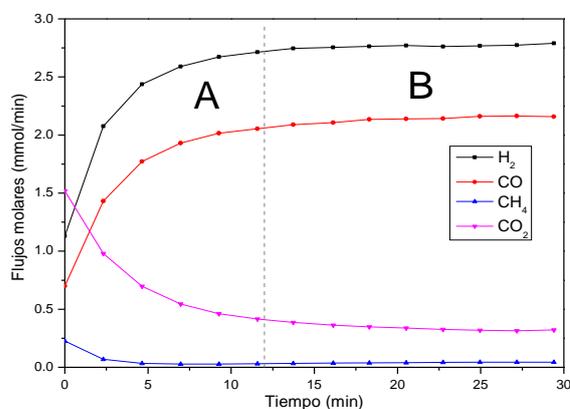


Figura 4.1.1.1: Flujos molares de la 1ª etapa de reducción con ferritas de cobalto (5% H₂O)

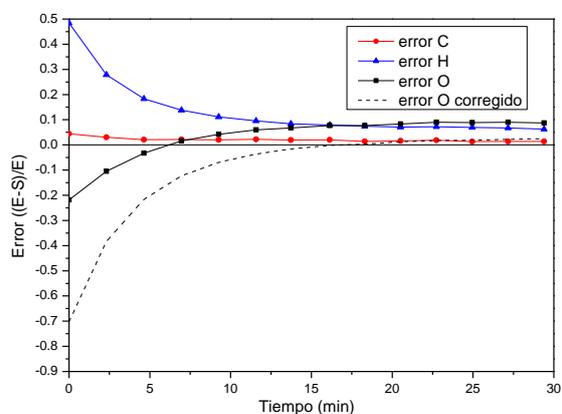


Figura 4.1.1.2: Errores para la 1ª etapa de reducción con ferritas de cobalto (5% H₂O)

4.1.2 Etapa de reducción: Sólido triple

De forma análoga al caso anterior se han representado los flujos molares correspondientes a la reducción del sólido triple, así como la evolución de los balances atómicos a los elementos, figuras 4.1.2.1 y figuras 4.1.2.2, respectivamente. En este caso, la etapa denominada como A para las ferritas de cobalto, se divide en dos subetapas. Durante los 5 primeros minutos, A₁, se lleva a cabo la reducción del catalizador junto al paso de hematita a magnetita. Dicho paso, no necesita de catalizador para producirse ya que la hematita puede reducirse con el metano según r.13 provocando un aumento del nivel de CO₂ al comienzo del proceso. Sin embargo, el níquel formado en esta fase cataliza la reacción de MDR, necesario para el paso de magnetita a hierro metálico. En la etapa A₂ es donde se lleva a cabo dicha reducción según r.15. Inicialmente tanto los flujos de salida como el error de O corregido son constantes debido al fuerte equilibrio Fe₂O₃/Fe quedando posteriormente desplazado hacia la formación de Fe, variando por tanto los flujos molares y el error de O. A partir del minuto 20,

(etapa B), donde la reducción del sólido ha finalizado, es análoga a la de las ferritas de cobalto.

Por lo que respecta al error al C, se mantiene de nuevo constante en valores entorno al 1-2%.

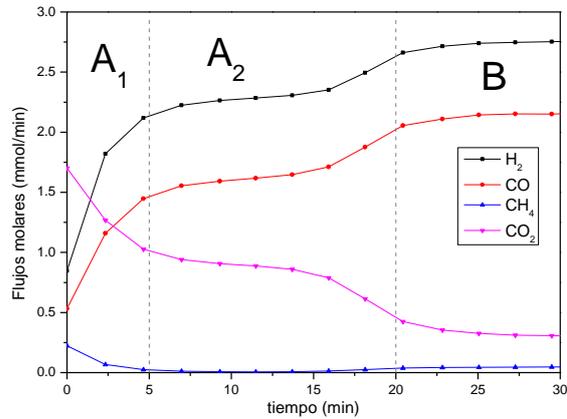


Figura 4.1.2.1: Flujos molares de la 1ª etapa de reducción con sólido triple (5% H₂O)

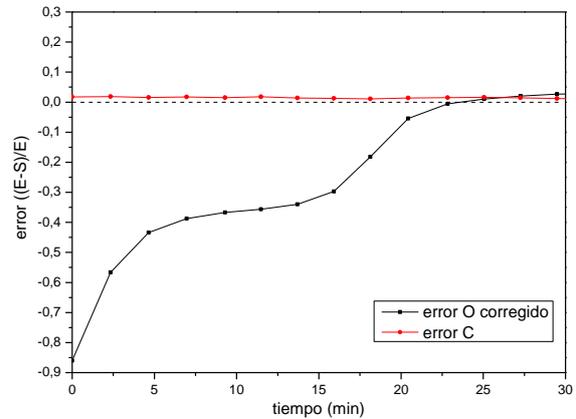


Figura 4.1.2.2: Errores para la 1ª etapa de reducción con sólido triple (5% H₂O)

A partir del presente apartado, se mostrarán las etapas de reducción mostrando la relación entre especies reductoras y oxidantes, (Ratio CO), esto permitirá describir el transcurso de dicha etapa de forma simplificada. En la figura 4.1.1 se muestran los ratios correspondientes a los experimentos de referencia en la primera reducción para ambos sólidos, así como el correspondiente a la realización de dicho experimento pero en ausencia de transportador de oxígeno, supliendo la masa de este por SiC. A este experimento se le denomina blanco con catalizador. La correspondiente distribución de flujos molares se puede observar en el anexo K. En dicha figura se observa como el valor del ratio alcanzado por el catalizador, se corresponde con el último tramo de las reducciones de ambos transportadores de oxígeno, corroborando de esta forma que dicho tramo se corresponde con la descomposición catalítica del biogás alimentado. Por otro lado, se observa que el catalizador de Ni mantiene su actividad a lo largo de todo el experimento.

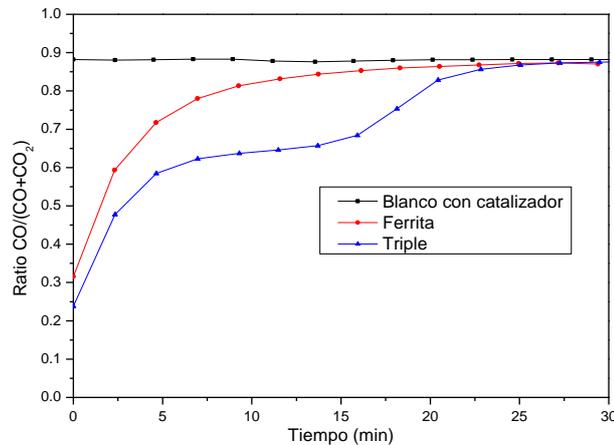


Figura 4.1.1: Evolución de la relación entre CO/CO₂ en las condiciones de referencia con los tres sólidos empleados.

4.1.3 Etapa de oxidación

En el presente subapartado se muestran (figura 4.1.2.1) los flujos molares del H_2 producido en la etapa de oxidación posterior a las reducciones de los ensayos de referencia para ambos T.O. Durante la misma no se observó la presencia de CO fruto de la gasificación del coque depositado en la etapa anterior, por lo que se garantiza la alta pureza del hidrógeno producido. En concreto, dado el límite de detección del μ – GC, [46], se tiene que $[CO] < 50$ ppm.

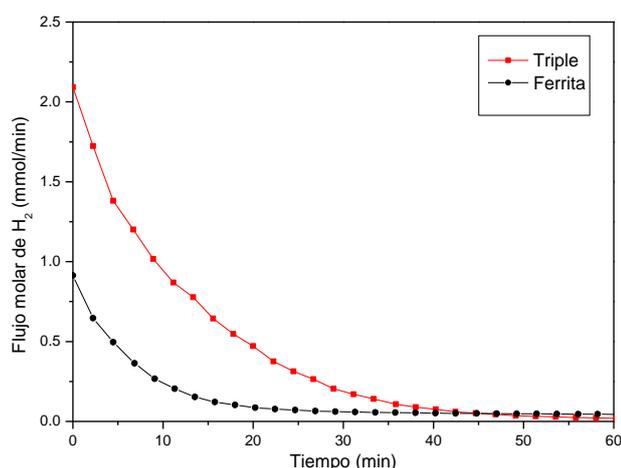


Figura 4.1.2.1: Flujos molares de la 1ª etapa de oxidación con ferritas y sólido triple (5% H_2O)

4.2 Efecto de la adición de agua al biogás alimentado: Etapa de reducción.

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos del análisis sobre la etapa de reducción de la variación de la cantidad de agua alimentada junto con el biogás introducido en la misma para ambos T.O. Los flujos molares y así como los errores de los balances pueden ser observados en los anexos N y O.

4.2.1 Ferritas de cobalto

En las figuras 4.2.1.1 y 4.2.1.2, se pueden observar los flujos molares de H_2 y CH_4 y el ratio CO, respectivamente para la primera reducción de la ferrita de cobalto. Se aprecia, a medida que se incrementa el agua alimentada, un aumento de la cantidad de metano presente en los primeros instantes de la reducción del sólido (figura 4.2.1.1), lo que supone fruto de la menor cantidad de metano convertido un retraso en la reducción del sólido. Además, al final de la misma en todos los experimentos el ratio CO llega al valor marcado por el equilibrio termodinámico (figura 4.2.1.2), el cual como ya se vio en el capítulo 3 disminuye a medida que se aumenta la cantidad de agua introducida debido a que se disminuye la relación entre compuestos reductores y oxidantes.

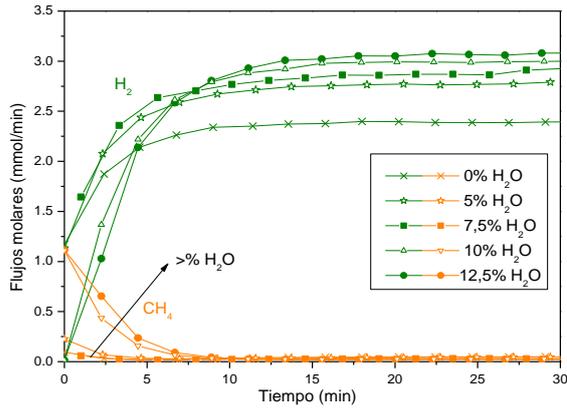


Figura 4.2.1.1: Flujos molares de H₂ y CH₄ de la 1ª reducción con ferritas de cobalto

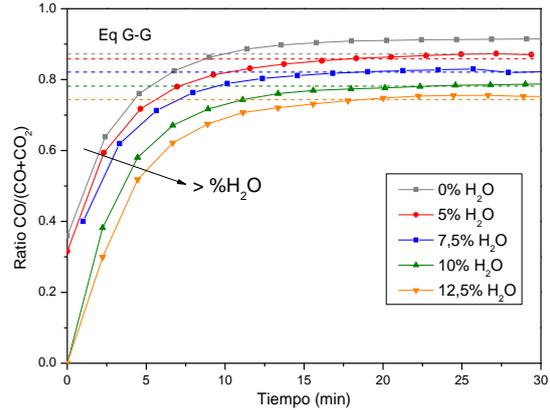


Figura 4.2.1.2: Ratios CO / (CO + CO₂) de reducción con ferritas de cobalto

Si se analiza la figura 4.2.1.3, en la que se muestran tanto los flujos molares de metano e hidrógeno, como el ratio CO para una alimentación de agua del 10% se puede ver que este fenómeno sólo se da en la primera reducción, por lo que se achaca el mismo al impedimento que supone el incremento del agua a la hora de producirse la reducción del NiO a Ni. Dado que en las siguientes reducciones el Ni ya está reducido, así como también está presente parte del Co que no se haya llegado a oxidar en la oxidación previa con agua, el lecho tiene la capacidad catalítica suficiente como para permitir la conversión prácticamente completa del metano alimentado.

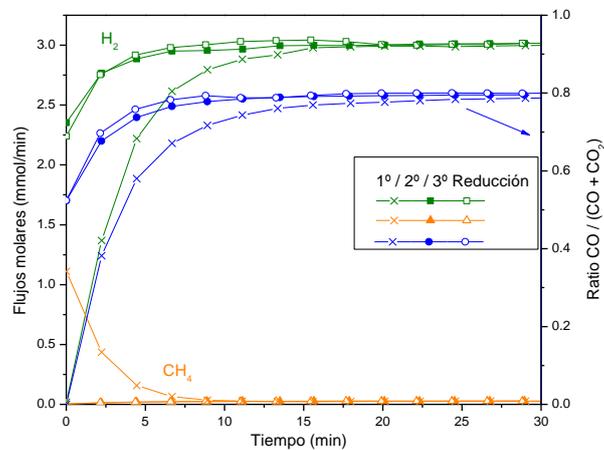


Figura 4.2.1.3: Ratios y flujos molares de H₂ y CH₄ de las tres reducciones para un 10% H₂O alimentada con ferritas de cobalto

4.2.2 Sólido triple

De forma análoga al caso de las ferritas, en las figuras 4.2.2.1 y 4.2.2.2 se muestran los flujos molares de H₂ y CH₄ y el ratio CO, respectivamente, para la primera reducción del sólido triple. El efecto que produce el agua es muy similar, apareciendo una mayor cantidad de metano únicamente en la primera reducción (figura 4.2.2.3). No obstante, en el caso del sólido triple, el

paso de hematita a magnetita (etapa llamada A_1 en la figura 4.2.2.2), no se ve afectado por el retraso en la reducción del catalizador, dado que el metano tiene la suficiente capacidad reductora como para permitir dicha reducción. Sin embargo, la pérdida de carácter reductor de la alimentación, a medida que se incrementa el porcentaje de agua alimentada, provoca un incremento en el tiempo necesario para reducir el sólido.

Por otro lado, en la figura 4.2.2.2 se observa que durante la subetapa A_2 , correspondiente a la reducción de la magnetita a hierro, el valor del ratio CO es coincidente a pesar de variar la cantidad de agua alimentada. Esto es debido a que este período está influenciado por la relación de las especies gaseosas con el sólido, cuyo valor es independiente de la concentración de agua alimentada.

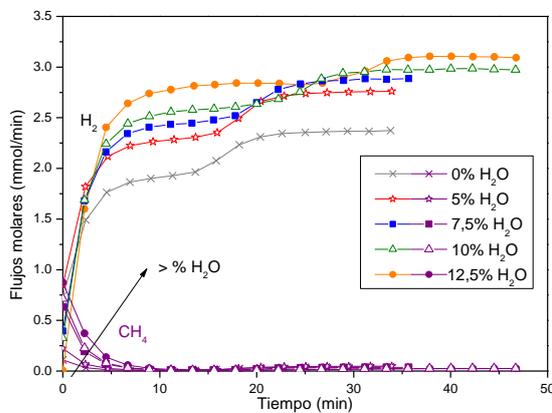


Figura 4.2.2.1: Flujos molares de H_2 y CH_4 de la 1ª reducción con sólido triple

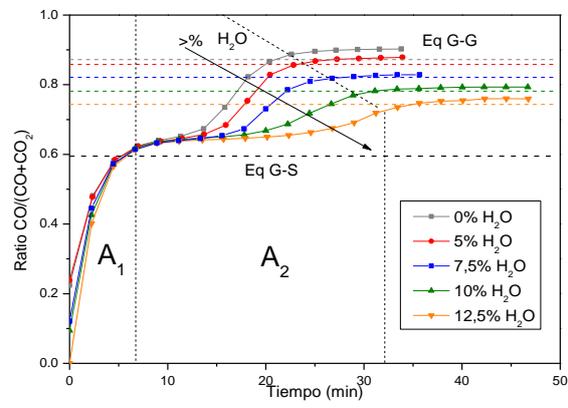


Figura 4.2.2.2: Ratios $CO / (CO + CO_2)$ de reducción con sólido triple

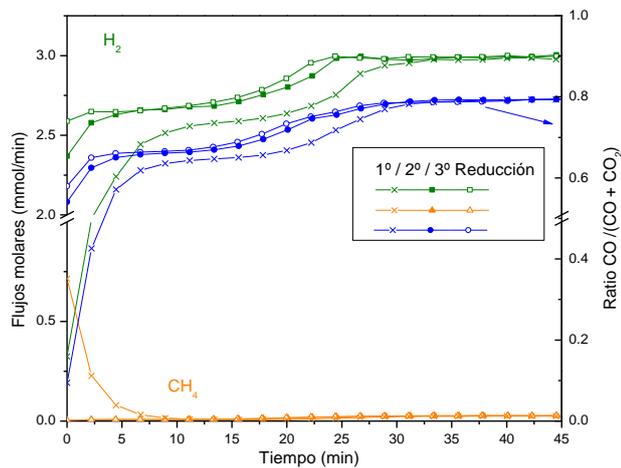


Figura 4.2.2.3: Ratios y flujos molares de H_2 y CH_4 de las tres reducciones para un 10% H_2O alimentada con sólido triple

En la figura 4.2.2.4 se han representado el valor del ratio CO visto experimentalmente, tanto en el equilibrio G-S, como en el G-G, sobre el diagrama de Baur-Glaessner. Se observa en dicha figura como los ratios finales correspondientes al fin de la reducción del sólido son prácticamente coincidentes con los estimados en el equilibrio G - G. Sin embargo, los valores

del pseudo-equilibrio se alejan de la predicción teórica del equilibrio G – S, cuya explicación se atribuye a una restricción difusional de las especies reductoras para llegar al núcleo reaccionante y de las oxidantes para abandonarlo [46].

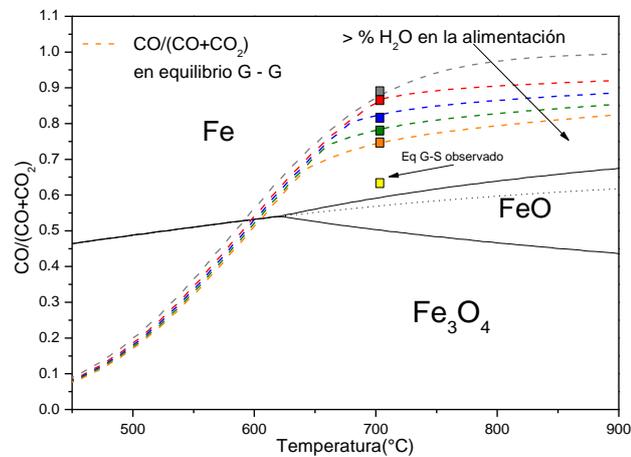


Figura 4.2.2.4: Valores de los ratios $\text{CO} / (\text{CO} + \text{CO}_2)$ en el diagrama de Baur-Glaessner

Tabla 4.2.2.1: Colores asociados a la figura 4.2.2.4

Equilibrio G-G					
H_2O	0%	5,0%	7,5%	10,0%	12,5%
Equilibrio G-S observado					
H_2O	0% - 12,5%				

4.2.3 Análisis de la cantidad de coque depositado

El coque depositado sobre el lecho limita el número de ciclos redox debido a la obturación del mismo. Por lo que sería necesario incorporar etapas intermedias de combustión del coque que regeneraran el lecho, lo que llevaría a la aparición de tiempos muertos en los que no se produce H_2 , lo cuál sería necesario suplir con la incorporación de un mayor número de reactores para compensar la capacidad de producción de H_2 . La adición de agua podría ser una solución a este problema, permitiendo la intensificación del proceso (reducción del sólido + gasificación del coque depositado), en la misma etapa. En la figura 4.2.3.1 se representa la estimación, a partir del balance atómico al carbono, del coque generado en la etapa de reducción para cada uno de los experimentos realizados con diferentes porcentajes de agua en la alimentación.

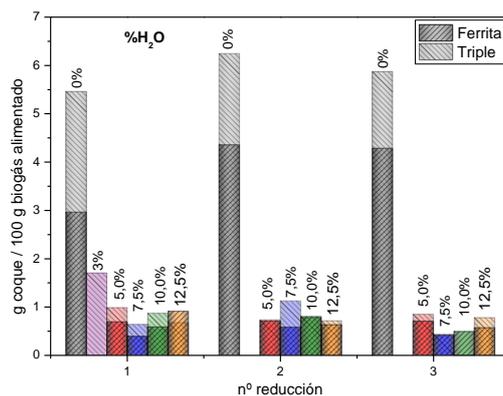


Figura 4.2.3.1: Gramos de coque generados en las etapas de reducción (700 °C)

Si se comparan ambos sólidos se observa que la cantidad de coque producida para el sólido triple es superior que en el caso de emplearse ferritas. Esto podría ser debido a la mayor cantidad de Fe presente en el sólido triple, conocido catalizador de la reacción de *Boudouard*, favoreciendo por tanto la formación de deposiciones carbonosas [58]. Sin embargo, de forma independiente al transportador de oxígeno empleado, cuando se añaden porcentajes superiores a un 3% de agua se consigue disminuir notoriamente la cantidad de coque depositado sobre el lecho. Esta cantidad no es nula puesto que se observan pequeños niveles de CO₂ durante los primeros minutos de las posteriores oxidaciones. No obstante, hay que tener en cuenta que este cálculo viene influenciado por el error inherente al sistema experimental por lo cual, el valor prácticamente constante del coque acumulado, puede ser debido a un error de tipo sistemático, y no ligado a la cantidad real de carbono depositado.

4.3 Efecto de la adición de agua al biogás alimentado. Etapa de oxidación.

El objeto de estudio de este apartado se centra en la producción de hidrógeno en la etapa de oxidación, así como la influencia que ejerce la etapa previa de reducción sobre la misma.

4.3.1 Ferritas de cobalto

La producción de hidrógeno en la oxidación viene condicionada por el avance de la reducción del sólido en la etapa previa. En la figura 4.3.1.1 se observa como los flujos de H₂ disminuyen como consecuencia de la menor cantidad de T.O. reoxidable, fruto de un menor grado de reducción en la etapa previa (figura 4.3.1.2). Por lo tanto, interesa trabajar con la menor cantidad de agua posible. Es necesario destacar que la ferrita únicamente se reduce parcialmente, debido a las bajas temperaturas empleadas en la etapa previa (700 °C), en trabajos anteriores se observó que eran necesarias temperaturas entorno a 1000 °C para reducir completamente las ferritas, sin embargo, el elevado stress térmico provocado por el empleo de esas temperaturas, provocaba la reducción de la capacidad de producir H₂ de las mismas a los primeros ciclos, [40], [41] y [42].

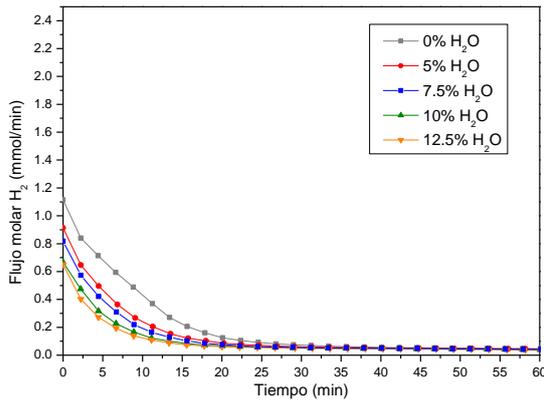


Figura 4.3.1.1: Flujo de H₂ en la 1^o oxidación con ferritas de cobalto

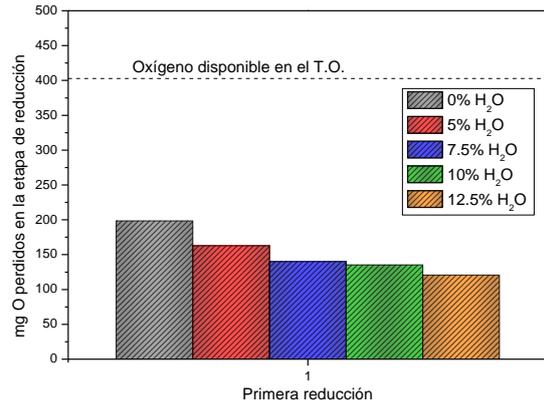


Figura 4.3.1.2: mg de O perdidos en la 1^a reducción con ferritas de cobalto

4.3.2 Sólido triple

De manera similar al fenómeno visto en las ferritas de cobalto, en (figura 4.3.2.1) se puede observar el flujo molar del H₂ producido a lo largo de la etapa de oxidación. Siendo éste notablemente superior al obtenido en el caso de las ferritas. En primer lugar, se debe a la mayor cantidad de transportador de oxígeno presente en el sólido triple y, en segundo lugar, al mayor grado de reducción del mismo en la etapa previa (figura 4.3.2.2).

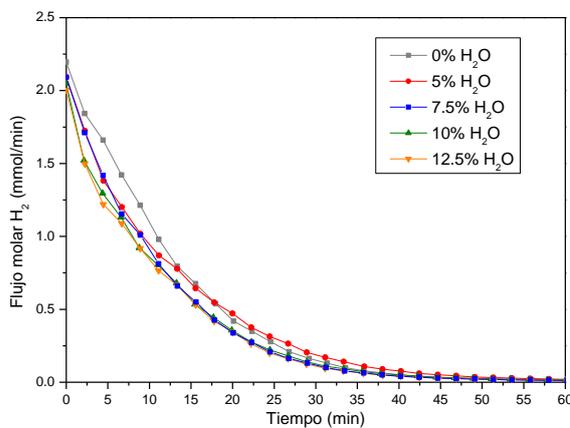


Figura 4.3.2.1: Flujo de H₂ en la 1^o oxidación con sólido triple

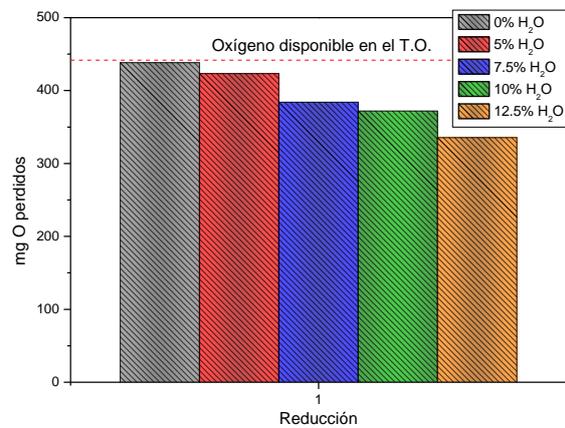


Figura 4.3.2.2: mg O perdidos en la 1^o reducción con sólido triple

4.3.3 H₂ producido a largo de los ciclos redox

En el presente apartado se muestra el H₂ producido en la etapa de oxidación en función de la masa de sólido presente en el lecho (figura 4.3.3.1), y de la cantidad de H₂ contenido en el biogás alimentado en la reducción previa (figura 4.3.3.2) para ambos T.O.

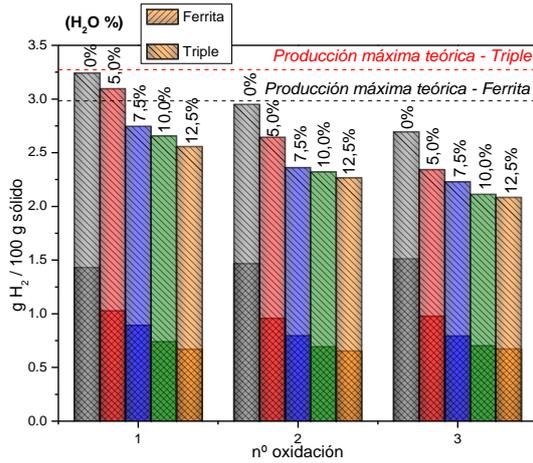


Figura 4.3.3.1: Influencia de la adición de agua en la alimentación en la producción de H₂ / 100 g sólido

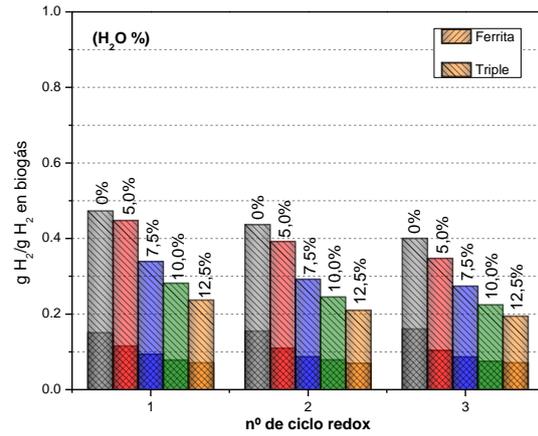


Figura 4.3.3.2: Influencia de la adición de agua en la alimentación en la producción de H₂ respecto el H₂ alimentado en el biogás en la etapa de reducción

Se observa una pérdida de producción de H₂ fruto el menor grado de reducción logrado en ambos sólidos a medida que se incrementa el agua introducida en la dicha etapa. Por otro lado, se muestra la capacidad del sólido de producir H₂ a lo largo de tres ciclos redox consecutivos. Como se puede apreciar, en el caso de la ferrita esta producción es prácticamente constante, a diferencia de lo que sucede con el óxido triple debido a que éste es más sensible a la sinterización.

5 CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO TRAS LOS EXPERIMENTOS

En el presente capítulo se recoge la caracterización de ambos T.O., mediante XRD, y SEM, antes y después de ser sometidos a tres reacciones redox.

5.1 XRD

En la figura 5.1.1 se muestran los difractogramas correspondientes a dos muestras, una con ferrita, y otra con sólido triple, del lecho extraído del reactor tras ser sometido a 3 ciclos redox alimentándose en la reducción un 5% de agua junto con el biogás. Dado que no es posible formar con vapor de agua la fase de hematita, en ninguna de las dos muestras aparece la misma. En el sólido triple aparece mayoritariamente la magnetita, así como picos correspondientes al hierro que ha permanecido sin oxidarse. Por otro lado, en la ferrita hay que destacar que mediante esta técnica de caracterización no es posible discernir entre CoFe_2O_4 y Fe_3O_4 puesto que ambas especies comparten la misma estructura de espinela, siendo sus patrones por tanto, prácticamente idénticos [39]. Por otro lado, se observa la presencia de Co metálico. Esto es indicativo de que el sólido no se ha oxidado en el mismo grado del que se ha reducido, así como se aprecia la ausencia de Fe. Este hecho podría ser debido, o bien a que todo el hierro reducido se ha oxidado como Fe_3O_4 , o a que esté formando parte de especies que no se hayan detectado, por ejemplo aleaciones como CoFe_2 , tal y como se ha reportado en bibliografía [39] y [59].

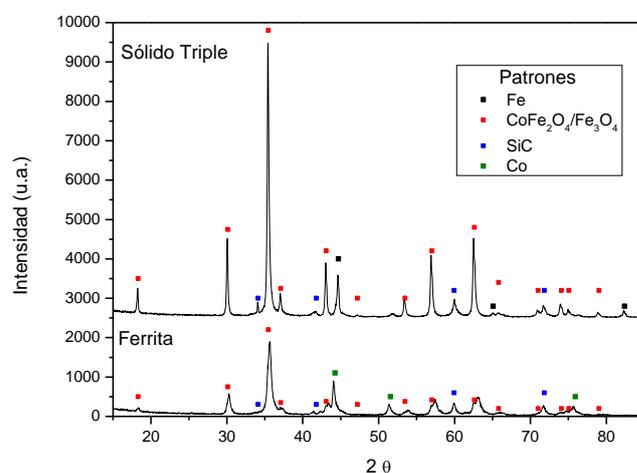


Figura 5.1.1: Difractograma de una muestra de lecho reaccionada alimentando 5% de agua tras tres ciclos redox para los dos T.O.

5.2 SEM

En las figuras 5.2.1 a 5.2.4 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de dos muestras de sólido triple y ferrita de cobalto sin reaccionar, figuras 5.2.1 y

5.2.2 respectivamente, y las obtenidas tras tres ciclos redox alimentando un 12,5% de agua tanto en la reducción como en la oxidación, figuras 5.2.3 y 5.2.4, respectivamente. Se ha seleccionado entre los diferentes ensayos estas condiciones por ser las que permitían observar unas diferencias más claras.

Lo más destacable es el aparente incremento de la porosidad de las mismas cuando han sufrido reacción, provocado por la alternancia de pérdidas y ganancias de oxígeno. Este fenómeno es mucho más acusado en el triple, lo que también podría estar relacionado con la mayor cantidad de oxígeno que este es capaz de intercambiar.

Sólido triple

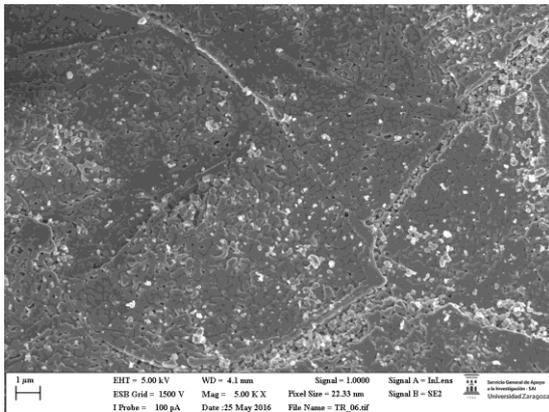


Figura 5.2.1: Imagen de una partícula de sólido triple sin reaccionar

Ferrita de cobalto

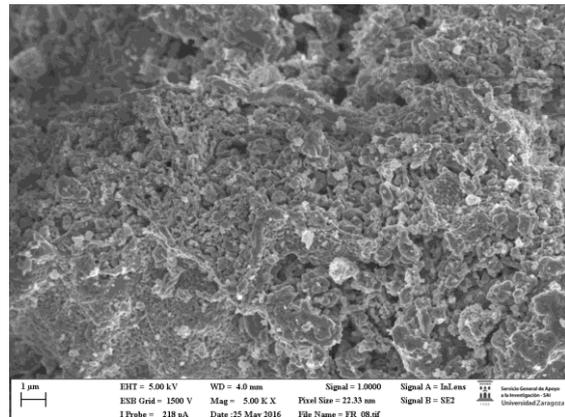


Figura 5.2.2: Imagen de una partícula de ferrita de cobalto sin reaccionar.

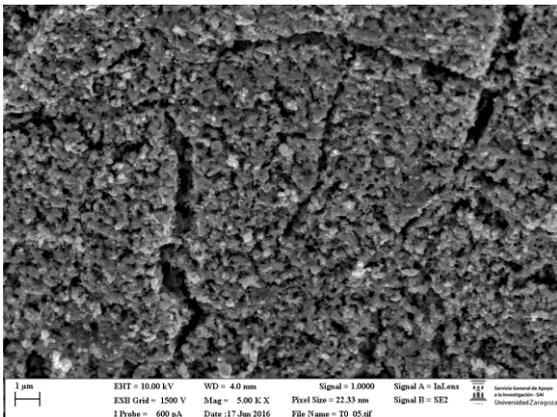


Figura 5.2.3: Imagen SEM, de una partícula de sólido triple tras ser sometida a 3 ciclos redox alimentando en la reducción un 12,5% de agua.

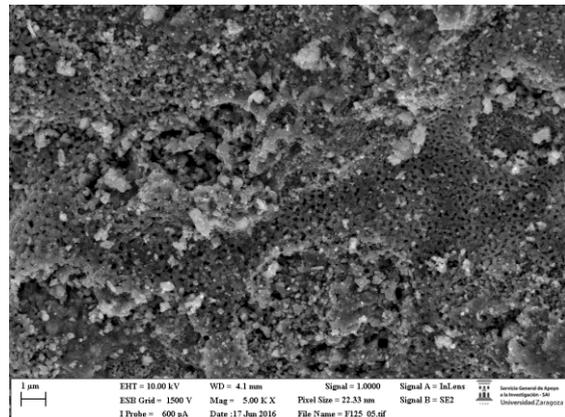


Figura 5.2.4: Imagen SEM, de una partícula de ferrita de cobalto tras ser sometida a 3 ciclos redox alimentando en la reducción un 12,5% de agua.

6 ESTUDIO DE ESTABILIDAD

A partir de lo estudiado en el capítulo 4, se ha de plantear cómo evolucionarían ambos sólidos en las condiciones óptimas de trabajo en un número superior de ciclos redox. Por lo tanto, se han realizado trece ciclos para cada sólido con un 5% H₂O, ya que se ha demostrado que es la cantidad mínima necesaria para reducir la cantidad de coque hasta valores considerables como no significativos.

Como se pone de manifiesto en las figuras 6.1 y 6.2, la producción a H₂ del sólido triple es superior a la de las ferritas debido a dos factores: el sólido triple contiene más cantidad de transportador de oxígeno, lo que permite más capacidad de almacenar/separar hidrógeno, y además, la velocidad de reducción y oxidación del mismo es mayor a la temperatura de trabajo, lo que le permite reducirse en mayor grado y consecuentemente una mayor producción de H₂ en la posterior oxidación. Sin embargo, a lo largo de estos ciclos redox, el óxido triple pierde progresivamente capacidad de producción de H₂ debido al fenómeno de sinterización. Esto supone que, al disminuir la velocidad de la posterior oxidación, la cantidad de sólido re-reducible es menor en la siguiente reducción, acrecentándose dicho efecto a lo largo de los ciclos redox.

Con lo que respecta a las ferritas, ya se ha comentado en capítulos previos, que su producción es menor. Por un lado, la ferrita no es capaz de reducirse por completo a 700 °C, y por otro lado, el hecho de que la temperatura de oxidación esté limitada a 500 °C para evitar la aparición de CO conlleva que solo una parte de lo previamente reducido vuelva a reoxidarse. Sin embargo, la estabilidad propia de estos materiales permite que los átomos de oxígeno intercambiados en las reducciones y oxidaciones permanezca prácticamente constante, permitiendo así una producción estable de hidrógeno.

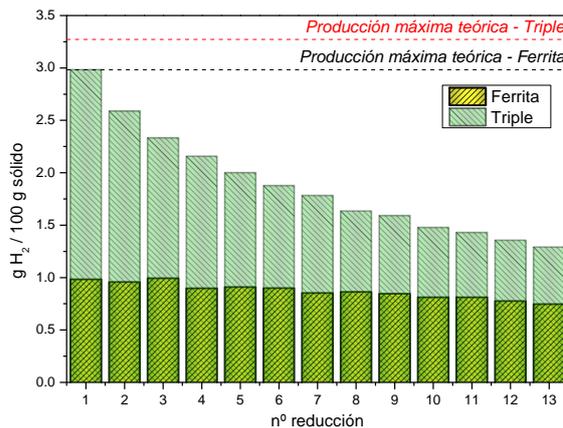


Figura 6.1: Influencia del número de ciclos en la producción de H₂ / 100 g sólido

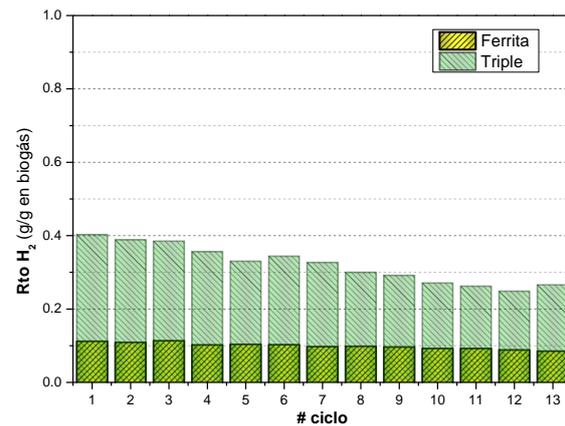


Figura 6.2: Influencia del número de ciclos en el rendimiento a H₂

7 COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA

Finalmente, y con el objetivo de obtener una visión sobre la situación de los resultados obtenidos en relación a los que se alcanzan con otros procesos, se presenta una comparativa con éstos en función del rendimiento a hidrógeno.

7.1 Comparación bibliográfica general

Se ha contrastado el rendimiento a hidrógeno obtenido utilizando ambos sólidos (óxido triple y ferritas) con datos publicados en bibliografía. En todos los casos se han considerado procesos llevados a cabo a una temperatura en torno a 700 °C, pero empleando diferentes catalizadores como: Ni, Ni-Pd, Ni-MgO, Ru, Co y Ni-Ru-Pt. En la figura 7.1.1 se muestran estos resultados frente al ratio de $(CO_2+H_2O)/CH_4$ en la corriente alimentada, dependiendo del proceso llevado a cabo (MDR, MSR o CMR).

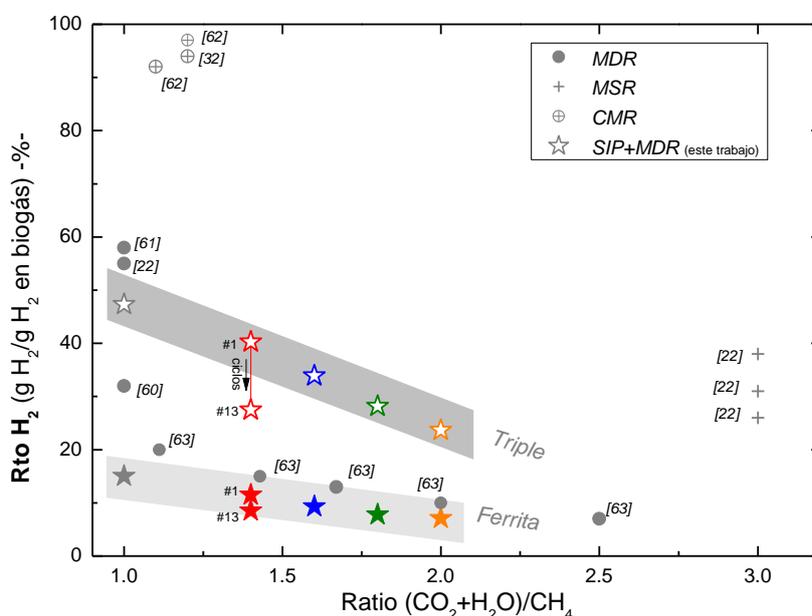


Figura 7.1.1: Rendimientos a hidrógeno en función de la composición de la mezcla alimentada. Datos de bibliografía: [60] Kambolis et al. (2010), [61] Steinhauer et al. (2009), [22] Khani et al. (2016), [32] Jang et al. (2016), [62] Soria et al. (2011), [63] Ayodele et al. (2016).

Respecto a los experimentos de este trabajo, se muestran los rendimientos a hidrógeno únicamente de la etapa de oxidación, por lo que no se está considerando el hidrógeno generado en la etapa de reducción. Las "estrellas" representan de izquierda a derecha los diferentes rendimientos para el caso de 0%, 5%, 7,5%, 10% y 12,5% de agua. Asimismo, en el caso del 5% hay dos estrellas, representando la disminución de producción de hidrógeno a lo largo de los ciclos redox, que corresponden con los ciclos 1 y 13 del estudio de estabilidad.

Los rendimientos obtenidos en este trabajo son del orden -o incluso mayores- a los reportados para el reformado seco de metano, cuando se utiliza óxido triple en el proceso SIP.

Sólo cuando se lleva a cabo reformado con vapor de agua (MSR), como proceso único [22] ó combinado con reformado seco, [32] y [62], se obtiene una línea de 'rendimiento a hidrógeno vs. ratio (CO₂+H₂O/CH₄)' de valores claramente superiores (mayor rendimiento a igual ratio).

No obstante, cabe indicar que la corriente de hidrógeno obtenida tras la etapa de oxidación del SIP es una corriente de alta pureza, a diferencia de las recogidas en esta comparativa a partir de datos de bibliografía.

7.2 Comparación bibliográfica CREG's

En el proyecto *BioRefInEr- "Refomado seco de biogás: intensificación del proceso con fines energéticos"*, del Plan Nacional de Investigación (MINECO, Ref. ENE2013-44350-R), del que forma parte la labor realizada en este trabajo, se está haciendo un estudio paralelo de obtención de hidrógeno usando un reactor de lecho fluidizado de doble zona (combina reacción y regeneración del catalizador) –TZFBR- [64], y con membranas permeoselectivas –MB- [65], por las que se extrae una corriente de este gas como producto puro.

En la Figura 7.2.1 se presenta una comparativa de resultados con los que se están obteniendo en dicho proceso de MDR en TZFBR+MB, [66] y [67], dentro del *Grupo de Investigación en Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)*.

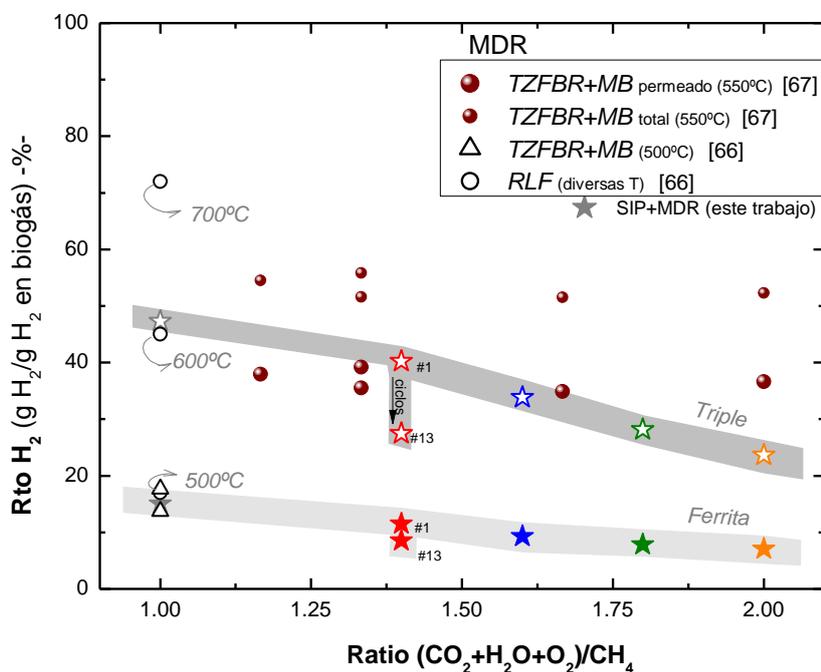


Figura 7.2.1: Rendimientos a hidrógeno en función de la composición de la mezcla alimentada. Comparación con resultados del proyecto *BioRefInEr*de MDR en reactor de lecho fluidizado convencional (RLF) y de lecho fluidizado de doble zona con membranas (TZFBR+MB): [66] Ugarte et al. (2015), [67] Ugarte et al. (2016).

Como se aprecia en la Figura 7.2.1, los rendimientos obtenidos en este trabajo con el óxido triple son del orden de los obtenidos en TZFBR+MB a 550 °C como corriente de permeado de hidrógeno puro,

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

y también de los obtenidos en RLF a 600 °C. Por otro lado, los rendimientos obtenidos para las ferritas son del mismo orden que con TZFBR+MB y RLF a 500 °C. Cabe destacar que en el caso del RLF el hidrógeno está mezclado con los demás productos/reactivos del reformado.

8 CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha llevado a cabo la producción de hidrógeno de alta pureza mediante la combinación de procesos reformado de seco de metano y "steam iron" utilizando como sólidos transportadores de oxígeno ferritas de cobalto y sólido triple.

Inicialmente tiene lugar la etapa de reducción a 700 °C. Durante los primeros minutos se lleva a cabo simultáneamente la reducción del catalizador de níquel, que favorece la MDR y MSR, junto con la primera etapa de reducción del T.O. En el caso de las ferritas, esta etapa es única, ya que se reducen en un único paso, mientras que para el sólido triple correspondería con el paso de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ que posteriormente vendría seguido del paso de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}$, observándose en los flujos de salida una composición estable intermedia correspondiente al equilibrio $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$. Se ha observado que a las temperaturas de trabajo, el sólido triple es capaz de reducirse por completo, mientras que las ferritas de cobalto necesitan de 900 a 1000 °C.

Se ha demostrado que para porcentajes de $\text{H}_2\text{O} > 3\%$ en esta primera etapa, para ambos T.O., se disminuye notoriamente la deposición de coque, aunque no es nula ya que se aprecian pequeñas concentraciones de CO_2 durante los primeros minutos de la oxidación. Por lo tanto, la adición de agua permite evitar la deposición de coque cuando se llevan a cabo reducciones a baja temperatura con el fin de atenuar el desgaste del sólido debido al stress térmico. Sin embargo, el agua aumenta la relación de especies oxidantes frente a reductoras provocando un retraso de la reducción del catalizador, aunque este efecto solamente tiene lugar en la primera reducción, por lo que sería despreciable a un número de ciclos elevado. Por otro lado, cuanto mayor es el porcentaje de agua se obtiene un menor grado de reducción del sólido, por lo que interesa trabajar con la menor concentración posible.

La producción de hidrógeno de alta pureza en la posterior etapa de oxidación a 500 °C es superior para el sólido triple que para las ferritas de cobalto debido a dos factores: la capacidad de reducción a la temperatura de trabajo es mayor, como se ha comentado anteriormente, y además posee más cantidad de sólido transportador de oxígeno. No obstante, independientemente del sólido empleado, se puede asegurar alta pureza de la corriente de H_2 obtenida ya que a bajas temperaturas el coque permanece prácticamente inerte.

Finalmente, el estudio de estabilidad ha corroborado la capacidad de las ferritas de cobalto para mantener su actividad a lo largo de los ciclos mientras que el sólido triple sufre una pérdida de la misma fruto del efecto de sinterización. Esto supone una confrontación entre estabilidad y producción. Las ferritas de cobalto se encuentran lejos de la producción máxima teórica pero son estables, y el sólido triple es capaz inicialmente de obtener toda la masa reoxidable, pero va perdiendo esta capacidad a lo largo del proceso.

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

Los rendimientos a hidrógeno obtenidos son del orden, o incluso superiores, a los reportados en bibliografía para procesos convencionales de MDR; con la ventaja adicional de que se trata de una corriente ya libre de impurezas ($[CO] < 50$ ppm).

9 TRABAJOS FUTUROS

En vista de lo estudiado, se proponen otras vías de trabajo con el fin de potenciar al máximo el rendimiento a hidrógeno como resultado de la combinación de procesos MDR + SIP.

Gracias a la adición de agua en la etapa de reducción, se ha conseguido reducir el problema del sólido carbonoso, por lo que se podría incrementar la temperatura de la posterior oxidación para reoxidar el sólido lo máximo posible y así obtener una mayor corriente de salida. Se ha de comprobar que para temperaturas > 500 °C se cumplan los límites de impurezas, [CO] < 50 ppm.

Entre los sólidos estudiados, la temperatura en la reducción es suficiente para explotar al máximo el sólido triple, pero no para las ferritas de cobalto. Se podría plantear una vía de estudio para optimizar la temperatura de trabajo a la que dichos transportadores de oxígeno consiguieran reducirse prácticamente en su totalidad. Asimismo, se podrían estudiar el comportamiento de otros sólidos como naturales de mina, óxidos con distintos aditivos..., buscando las condiciones óptimas para los mismos.

Finalmente, se podría simular un proceso industrial, a pesar de que conlleva un número de ciclos muy elevado (~100 ciclos redox), para dos casos: adición de agua en la etapa de reducción para evitar la deposición de coque, o, combustiones intermedias para gasificar el coque formado. La finalidad sería comprobar cuál de las dos vías de trabajo es económicamente competitiva de cara a la industria.

10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] El Observatorio Crítico de la Energía. Disponible en: <http://observatoriocriticodelaenergia.org/?p=2278>. [Último acceso: 18 Junio 2016].
- [2] Intergovernmental panel on climate change (2014): Summary for policymakers. In *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [3] A. Ghimire, L. Frunzo, L. Pontoni, G. d'Antonio, N.L. Lens, G. Esposito, F. Pirozzi, (2015). Dark fermentation of complex waste biomass for biohydrogen production by pretreated thermophilic anaerobic digestate. *Journal of Environmental Management*, 152: 43-48.
- [4] S. E. Hosseini, M. A. Wahid (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 850–866.
- [5] J.I. Kroschwitz (Ed.), K. Othmer (1995) *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed. New York.
- [6] N. Morlanés (2008). Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua. *Tesis Doctoral. Instituto de Tecnología Química. Departamento de Química. Universidad Politécnica de Valencia*.
- [7] J. Yang, N. Cai, Z. Li (2008). Hydrogen Production from the Steam-Iron Process with Direct Reduction of Iron Oxide by Chemical Looping Combustion of Coal Char. *Energy & Fuels*, 22: 2570–2579.
- [8] J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña (2015). Hydrogen from synthetic biogas by catalyzed MDR and SIP: Screening of catalyst and iron oxide mixtures. *Fuel*: 140: 470–476.
- [9] M. Yavary, H. Ale-Ebrahim, C. Falamaki (2011). The effect of reliable prediction of final pressure during pressure equalization steps on the performance of PSA cycles. *Chemical Engineering Science*, 66: 2587-2595.
- [10] F. Chu, L. Yang, X. Du, Y. Yang (2016). CO₂ capture using MEA (monoethanolamine) aqueous solution in coal-fired power plants: Modeling and optimization of the absorbing columns. *Energy*, 109: 495-505.
- [11] M.A. Pans, P. Gayán, A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, J. Adánez (2013). Use of chemically and physically mixed iron and nickel oxides as oxygen carriers for gas combustion in a CLC process. *Fuel Processing Technology*, 115: 152–163.
- [12] J.R. Bartels, M.B. Pate, N.K. Olson (2010). An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *International journal of hydrogen energy*, 35: 8371-8384.
- [13] M.F. Orhan, I. Dincer, M. A. Rosen, M. Kanoglu (2012). Integrated hydrogen production options based on renewable and nuclear energy sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 6059-6082.
- [14] M. F. Orhan, B. S. Babu (2015). Investigation of an integrated hydrogen production system based on nuclear and renewable energy sources: Comparative evaluation of hydrogen production options with a regenerative fuel cell system. *Energy*, 88: 801-820.

- [15] A. V. Herzog, T. E. Lipman, D. M. Kammen (2001). Renewable energy sources. *Encyclopedia of life support systems (EOLSS) forerunner*, volume: perspectives and overview of life support systems and sustainable development.
- [16] E. Vandamme, T. Anthonis, S. Dobbelaere S (2011). Industrial Biomass: Source of Chemicals, Materials, and Energy. *Royal Belgian Academy Council of Applied Science*.
- [17] E. U. Khan, A. R. Martin (2016). Review of biogas digester technology in rural Bangladesh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62: 247–259.
- [18] M. J. Cuesta, F. Martín, G. Vicente, S. Villar. Situación actual de la producción de biogás y de su aprovechamiento. *Colección de Informes de Vigilancia Tecnológica madri+d*, Madrid.
- [19] V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, E. Vasileiou, A. Manerbino, W.G. Coors, M. Stoukides (2016). Methane steam reforming at low temperatures in a BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{2.9} proton conducting membrane reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186: 1-9.
- [20] H. J. Alves, C. B. Junior, R. Rick, E. Pires, M. Sato, C. Henrique (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 38: 5215-5225.
- [21] J. Hwan, S. Han, J. Yoo, S. Park, D. Kim, I. Song (2016). Effect of Sr content on hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr/Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 418-419: 68–77.
- [22] Y. Khani, Z. Shariatnia, F. Bahadoran (2016). High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 299: 353–366.
- [23] A. Pinheiro, A. Valentini, J. Mendes, F. de Sousa, J. de Sousa, M. de Graça, C. Rocha, P. Bargiela, A. Oliveira (2009) Analysis of coke deposition and study of the structural features of MAI₂O₄ catalysts for the dry reforming of methane. *Catalysis Communications*, 11: 11-14.
- [24] O. Joo, K. Jung (2002). CH₄ dry reforming on alumina-supported nickel catalyst. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23: 1149-1153.
- [25] F. Al-Doghachi, Z. Zainal, M. Saiman, Z. Embong, Y. Taufiq-Yap (2015). Hydrogen Production from Dry-Reforming of Biogas over Pt/Mg_{1-x}Ni_xO Catalysts. *Energy Procedia*, 79: 18 – 25.
- [26] R. Debek, M.E. Galvez, F. Launay, M. Motak, T. Grzybek, P. Da Costa (2016). Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite-derived catalyst. *International journal of hydrogen energy*, in press: 1-8
- [27] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng (2004). Dry reforming of methane over nickel catalysts supported. *Applied Catalysis A: General*, 273: 75–82.
- [28] C. Sanz (2012). Elección y estudio de comportamiento de sólidos para producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco y "steam-iron". *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza*.
- [29] J. Lachén (2013). Producción y purificación de hidrógeno mediante "steam-iron" a partir de fracciones ácidas de bio-oil. *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza*.

- [30] M. Herrer (2013). Producción y purificación de hidrógeno a partir de biogás sintético mediante el proceso combinado de reformado seco y "Steam-Iron" en reactor de lecho fijo. *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [31] A. C. Maicas (2015). Efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno a partir de biogás mediante SIP con óxidos naturales. *Trabajo Fin de Grado. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [32] W.J. Jang, D.W. Jeong, J.O. Shim, H.M. Kim, H.S. Roh, I. Son, S. J Lee (2016). Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. *Applied Energy*, 173: 80–91.
- [33] R.Y. Chein, Y.C. Chen, C.T. Yu, J.N. Chung (2015). Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26: 617–629.
- [34] A. Messerschmitt (1910). Process of producing hydrogen. *U.S. Patent 971,206.*
- [35] J.A. Peña, E. Lorente, J. Herguido (2010). "Steam-Iron" Process for Hydrogen Production: Recent Advances. *WHEC 2010 - 18th World Hydrogen Energy Conference.*
- [36] M.F. Bleeker, H.J. Veringa, S.R.A. Kersten (2009). Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 357: 5–17.
- [37] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido (2008). Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid. *International journal of hydrogen energy*, 33: 615-626.
- [38] K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, S. Takenaka (2003). Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides. *Journal of Power Sources*, 122: 111–121.
- [39] V. J. Aston, B. W. Evanko, A. W. Weimer (2013). Investigation of novel mixed metal ferrites for pure H₂ and CO₂ production using chemical looping. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 9085-9096.
- [40] F. Treppiedi (2015). Production and purification of hydrogen from biogas using mixed oxides of Ni-Fe doped with Al in fixed bed reactor. *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [41] J. Martínez (2014). Hidrógeno de alta pureza a partir de biogás mediante ferritas de níquel y cobalto. *Proyecto Fin de Grado. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [42] J. Lachén, P. Durán, J. Herguido and J.A. Peña (2016). Combined production and purification of hydrogen from biogas using Steam-Iron Process with cobalt ferrites at high temperatures. *WHEC 2016 - 21st World Hydrogen Energy Conference, Zaragoza.*
- [43] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139: 244-260.
- [44] T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, N. Satou (2005). Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co(II)-ferrite. *Solar Energy*, 78: 623-631.
- [45] M. Herrer, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña (2015). Hydrogen from synthetic biogas via SIP using NiAl₂O₄ catalyst: Reduction stage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (15): 5244–

5250.

- [46] J. Plou (2015). Producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biocombustibles mediante el proceso 'steam-iron'. *Tesis doctoral. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [47] M.J. Lázaro, Y. Echegoyen, C. Alegre, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios (2008). TiO₂ as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (13): 3320-3329.
- [48] A. Palacios (2009). Estudio cinético y de estabilidad de óxidos de hierro aditivados para purificación de corrientes ricas en hidrógeno. *Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza.*
- [49] P. Durán (2016). Separación y Almacenamiento de Hidrógeno mediante Reacciones Redox en Lecho Fijo. *Tesis doctoral. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [50] E. Lorente (2008). Estudio de sólidos con propiedades redox en aplicaciones de aprovechamiento de hidrógeno. *Tesis doctoral. Centro politécnico superior. Universidad de Zaragoza.*
- [51] M. Escuer (2008). Proceso "steam-iron". Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas. *Proyecto fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza.*
- [52] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon (2002). 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): 65-80.
- [53] A. Al-Ubaid, E.E. Wolf (1988). Steam reforming of methane reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Applied Catalysis*, 40: 73-85.
- [54] P. Tarifa. Producción y purificación de hidrógeno a partir de compuestos cetónicos mediante el proceso "steam-iron". *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [55] J. Berenguer (2011). Estudio preliminar de la producción de hidrógeno a partir de biogás en lecho fijo. *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura.*
- [56] R. B. Diver, N. P. Siegel, J. E. Miller (2008). Two-Step Water Splitting Using Mixed-Metal Ferrites : Thermodynamic Analysis and Characterization of Synthesized Materials. *Energy*, 925: 4115-4124.
- [57] E. Baur, A. Glaessner (1903). Equilibrium Between Iron Oxides and Carbon Monoxide and Dioxide. *Journal of the Chemical Society*, 84 (2): 423.
- [58] R. Schenck, F. Zimmerman (1903). Ueber die Spaltung des Kohlenoxyds and das Hochofengleichgewicht. *Berichte deutschen them Gesellschaft*, 36: 1231-1235
- [59] R. Safi, A. Ghasemi R. Shoja-Razavi, M. Tavoosi (2016). Development of novel exchange spring magnet by employing nanocomposites of CoFe₂O₄ and CoFe₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 419: 92-97.
- [60] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, Ch. Papadopoulou (2010). Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 377: 16-26.
- [61] B. Steinhauer, M. R. Kasireddy, J. Radnik, A. Martin (2009). Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming. *Applied Catalysis A: General*, 366:

333–341.

- [62] M.A. Soria, C. Mateos-Pedrero, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos (2011). Thermodynamic and experimental study of combined dry and steam reforming of methane on Ru / ZrO₂-La₂O₃ catalyst at low temperature. *International journal of hydrogen energy*, 36: 15212-15220.
- [63] B.V. Ayodele, M.R. Khan, S.S. Lam, C.K. Chengv (2016). Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalt catalyst: Kinetic and mechanistic studies. *International journal of hydrogen energy*, 41: 4603-4615.
- [64] J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría (2005). On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously. *Catalysis Today*, 100 (1-2, special issue): 181-189.
- [65] J.A. Medrano, I. Julián, F.R. García-García, K. Li, J. Herguido, M. Menéndez (2013). Two-Zone Fluidized Bed Reactor (TZFBR) with palladium membrane for catalytic propane dehydrogenation: experimental performance assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52: 3723-3731.
- [66] P. Ugarte, P. Durán, J. Herguido, M. Menéndez (2015). Hydrogen production using catalytic reforming of biogas in a two-zone fluidized bed reactor. *10th European Congress of Chemical Engineering ECCE10*, Nice - France, Abstracts' Book p.1706.
- [67] P. Ugarte, P. Durán, J. Lasobras, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez (2016). Hydrogen from biogas: catalytic dry reforming in a two zone fluidized bed reactor with membranes. *WHEC 2016 - 21st World Hydrogen Energy Conference*, Zaragoza. *Proceedings book*, pp. 726-728.
- [68] J.M. Santamaría, J. Herguido, M.A. Menéndez, A. Monzón (1999). *Ingeniería de Reactores*. Ed: Síntesis, Madrid.
- [69] B. Lombardi, M.A. Dapino, P.R. Montardit, R.M. Torres (2002). Aproximación al valor de superficie específica de minerales y óxidos por un método manual y simple. *Información Tecnológica*, 13 (5): 10.

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

ANEXOS

11 ANEXOS

A CALIBRACIÓN DE LA BOMBA HPLC

Se ha calibrado la bomba HPLC para conocer la relación entre el flujo real y el caudal que hay que introducir en el "display". El flujo real viene expresado en el %H₂O que se va a introducir en la alimentación. Se ha realizado la regresión lineal pasando y sin pasar por el origen. Finalmente se ha optado por el calibrado que no pasa por el origen para introducir el caudal de agua en los experimentos.

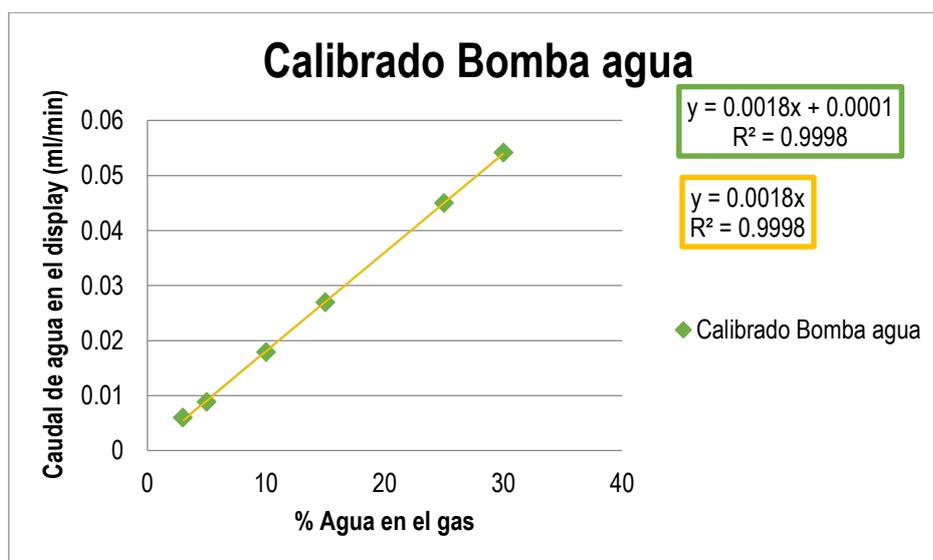


Figura A.1: Calibrado de la bomba de agua

B CALIBRACIÓN DE LOS MEDIDORES DE FLUJO MÁSSICO

La calibración de los medidores de flujo másico es fundamental para conocer la relación entre la cantidad de flujo introducida al sistema de reacción y el número que hay que introducir en el "display" del controlador. Como resultado se obtienen las siguientes retas de calibrado:

Tabla B.1: Rectas de calibrado de los medidores de flujo másico

Elemento	Recta de calibrado	R ²
Ar	1,0161·mL/min	0,9920
N ₂	0,9521·mL/min + 0,4619	0,9982
CH ₄	0,9913·mL/min + 0,0775	0,9996
CO ₂	1,0026·mL/min - 0,5653	0,9991

C DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Se dispone con un μ-GC como método de análisis de los gases de salida del reactor. Se trata de un μ-GC de gases Agilent 490 dotado de tres columnas cromatográficas en paralelo y sus respectivos

detectores por conductividad térmica (TCD) a la salida de las mismas. Las características de las columnas quedan recogidas en la siguiente tabla:

Tabla C.1: Características de las columnas del μ -GC

	Columna 1	Columna 2	Columna 3
Fase estacionaria	Molsieve 5Å	PoraPlotQ	CP – Sil 5 CB
Sistema "blackflush" *	Si	Si	No
Carrier (inerte)	Ar	He	He
Gases medidos	Permanentes (He, H ₂ , N ₂ y CO)	Hidrocarburos cadena corta (C ₁ – C ₃)	Hidrocarburos cadena hasta C ₁₀
Temperatura columna (°C)	80	60	80
Temperatura inyector (°C)	109	110	110
Tiempo Inyección (ms)	40	80	80
Tiempo "blackflush" (s)	8	10	-
Presión (kPa)	190	100	190
Tiempo de análisis (s)	90	90	90

*El sistema "blackflush" es una precolumna que evita la entrada de compuestos que puedan dañar la columna principal (como podría ser el vapor de agua) y reduce el tiempo de análisis.

En el presente proyecto solo se han utilizado las dos primeras columnas, ya que el hidrocarburo más largo medido es de C₁. Los tiempos de retención (en segundos) de los productos gaseosos medidos en cada una de las columnas quedan recogidos en la tabla C.2.

Tabla C.2: Tiempos de retención (s) para cada columna del μ -GC.

	Columna 1	Columna 2
H₂	0,37	-
He	0,33	-
N₂	0,63	-
CH₄	0,863	0,447
CO	1,421	-
CO₂	-	0,509

Las características del μ -GC derivaron en que el patrón interno escogido para cuantificar los gases a la salida fuera N₂. De los tres gases inertes posibles (N₂, Ar y He), era el único que se podía cuantificar ya que, por un lado, el Ar era imposible de cuantificar en el canal 1 ya que el gas de arrastre de esta columna es argón; y, por otro lado, el He solapaba su área con la del H₂, imposibilitando así una correcta medida de ambas especies.

Finalmente, cabe destacar que, según los datos recogidos en la tabla C.2, el CH₄ se puede medir en ambos canales. Se escogió el canal 2 ya que la señal era superior a la del primero.

D CALIBRACIÓN DEL μ -GC

El sistema de análisis en la planta es un μ -GC. Con el fin de cuantificar los gases de salida del reactor es necesario un previo análisis para conocer la cantidad que hay de cada uno de ellos a lo largo de las reacciones redox. Para ello es necesario alimentar un caudal de composición y cantidad conocida, lo que es posible gracias a la previa calibración de los medidores de flujo másico (anexo B).

La alimentación se realiza a través de bombonas presurizadas de H₂, CO₂, Ar, N₂ (pureza 99,995 %), CH₄ (pureza 99,5 %) y una botella de mezcla patrón de CO (10 %) en Ar. Por lo tanto, se realizan mezclas de gases, introduciendo para ello el caudal deseado en los medidores de flujo másico en condiciones estándar. Se realizan pinchazos cada dos minutos aproximadamente hasta que se observan áreas constantes. En este momento se realizan seis pinchazos y se toma como valor de área integrada el promedio de los cuatro últimos. Como resultado se obtienen las siguientes rectas de calibrado mostrado en la tabla D.1:

Tabla D.1: Calibración del μ -GC

Elemento	Recta de calibrado	R ²
H ₂	$7,5497 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Área}$	0,9998
N ₂	$8,206 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Área}$	0,9999
CO	$7,5982 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Área}$	0,9964
CH ₄	$1,2911 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Área}$	0,9993
CO ₂	$9,5828 \cdot 10^{-9} \cdot \text{Área}$	0,9999

De estos calibrados se obtienen como resultado las concentraciones de los gases en tanto por uno.

E MÉTODO DE SÍNTESIS PARA LAS FERRITAS DE COBALTO

Las ferritas fueron sintetizadas a partir del método de fusión conjunta [47]. Inicialmente se pesan los nitratos de cada uno de los metales en las proporciones adecuadas para que finalmente la estequiometría sea la deseada (Al_{0,53}Co_{0,8}Fe_{1,6}O₄). Posteriormente se procede a su calcinación a 1000 °C durante 6 horas. Una vez obtenido el producto, se trituró y tamizó para obtener el tamaño de partícula deseado (100 – 200 μ m). Este rango de tamaño de partícula es el que se va a utilizar para todos los sólidos que forman el lecho. Por un lado, es suficientemente grande para evitar que el sólido atraviese la placa porosa del reactor, y por otro lado suficientemente pequeño para que no controle la resistencia a la difusión interna.

F MÉTODO DE SÍNTESIS PARA EL SÓLIDO TRIPLE

Inicialmente se preparan 200 mL de una disolución de metales a partir de los nitratos metálicos ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, aluminio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de tal forma que la concentración total de iones metálicos sea 1M. Simultáneamente se prepara una disolución de 1,1M de ácido nítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en un 10% en exceso para asegurar la formación del complejo.

Se vierte la primera disolución en un matraz con agitación mecánica y calentándolo hasta alcanzar una temperatura de 74°C. Cuando esta temperatura es estable, se añade la segunda disolución lentamente formando el complejo con los metales. Es importante el control de la temperatura en esta etapa debido a que la formación de los complejos son reacciones endotérmicas que absorben energía, por lo que puede disminuir la temperatura. Una vez finalizada la adición, se mantiene la temperatura y con aspiración en la campana extractora para evaporar el agua existente. La síntesis finaliza cuando la textura de la mezcla es similar a un gel (aspecto similar a un caramelo derretido). Asimismo, el líquido ha pasado de ser amarillo – verdoso a naranja – rojizo. En este momento se retira del calor y extracción, manteniendo únicamente la agitación para favorecer que se enfríe. Una vez frío, se reparte el líquido en varios crisoles minimizando la altura de líquido en cada uno de ellos. Se meten los crisoles durante un día a 60 °C para secarlo. Posteriormente se calcina en la mufla con una rampa de temperatura de 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 350 °C. Se mantiene esta temperatura durante 2 – 2,5 horas para eliminar el agua. A continuación, con una rampa igual a la anterior, se eleva la temperatura hasta 800°C y se mantiene durante 8 horas. Una vez obtenido el sólido triple, se trituró y tamizó para obtener el tamaño de partícula deseado (100 – 200 μm).

G MÉTODO DE SÍNTESIS PARA EL CATALIZADOR DE NÍQUEL

Consiste en la reacción simultánea de dos compuestos, en este caso, dos disoluciones de 100 mL cada una. Dichas disoluciones deben ser de concentraciones 0,5 M de aluminio (nitrato de aluminio disuelto en agua) y la correspondiente de níquel (nitrato de níquel disuelto en agua) con un 10%p en exceso de NiO. A continuación, se mezclan ambas con agitación mecánica y a una temperatura de 45°C. Seguidamente se añade gradualmente una disolución acuosa de amoníaco (50 mL de NH_3 y 450 mL de H_2O) controlando el pH con un medidor de pH Crison BASIC® 20 hasta alcanzar un valor estable. Dicho valor se estabilizó en 7,9 y con se mantuvo durante 30 min asegurando así la formación de todo el complejo. Se filtró el precipitado y se lavó con agua destilada. Después, se introdujo durante un día en la estufa a 100°C para eliminar la humedad del producto. Finalmente, se calcina en la mufla con una rampa de temperatura de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 900°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantiene durante 6 h obteniendo NiAl_2O_4 y NiO en una relación 90%p y 10%p respectivamente. Una vez obtenido el catalizador, se trituró y tamizó para obtener el tamaño de partícula deseado (100 – 200 μm).

H PUESTA EN MARCHA

La puesta en marcha de la planta se planificó con el objetivo de realizar 2 ó 3 ciclos cada día. El experimento se completará cuando se hayan realizado el número de ciclos estipulado.

H.1 Preparación previa

Antes de la puesta en marcha, es necesario cargar el reactor. Para ello, se pesan las cantidades correspondientes de cada sólido y se mezclan con el fin de homogeneizar lo más posible el lecho. A continuación, se introducen en el reactor con ayuda de un embudo intentando arrastrar todo el sólido minimizando las pérdidas del mismo. Una vez cargado, se introduce en el horno y se une a la instalación procediendo al aislamiento. Para evitar las fugas se envuelve con tiras de TEFLON® en las uniones del reactor con los tubos. Asimismo, para mantener el calor se rodea la parte superior e inferior del horno con fibra de cuarzo. Seguidamente, se introduce un termopar en el lecho (por la parte superior del reactor). Finalmente se colocan y conectan las resistencias para comprobar el correcto funcionamiento. Cabe destacar que junto con la resistencia a la salida del reactor, se coloca otro termopar.

H.2 Programación del horno

El horno se programa introduciendo la siguiente rampa:

Inicialmente se eleva la temperatura hasta alcanzar 550 °C a razón de 9,3 °C/min. Luego se introduce una isoterma a esta temperatura durante 30 min. Finalmente se introduce una rampa a razón de 10 °C/min hasta alcanzar los 700 °C. Entonces se lleva a cabo la reducción, y posteriormente se enfría a 500 °C a una razón de 10 °C/min. Asimismo, cuando se deba aumentar la temperatura para comenzar otra reducción, también se hará a razón de 10 °C/min.

H.3 Encendido de las resistencias, vaporizador, "Peltier", μ – GC y bomba HPLC

Cuando llegaba a la planta, encendía todas las resistencias, el vaporizador y el "Peltier". Seguidamente, conectaba la tubería del Micro – GC y cargaba el método de trabajo. Asimismo, introducía los caudales gaseosos de trabajo que iban a venteo. Una vez que el vaporizador llegaba a una temperatura de 160 °C (media hora aproximadamente), encendía la bomba HPLC con el correspondiente caudal de trabajo. Se esperaba hasta que el caudal de agua fuera estable, es decir, una media hora. Finalmente se equilibran presiones, se giran las válvulas y se comienza la reducción.

H.4 Paso reducción – oxidación y viceversa

Tras finalizar la reducción, se giran las válvulas, se para la bomba y se cambia la temperatura del horno a 500 °C (apartado H.2). Ahora, se cambia el caudal de agua al correspondiente en las oxidaciones, así como los caudales gaseosos. Es necesaria una media hora para la estabilización de estos caudales, sin embargo, el tiempo de espera era de 37 min para que la temperatura del horno fuera estable. Para el paso de oxidación – reducción el tiempo de espera era menor, 31 minutos, ya que le costaba menos al horno estabilizarse en un aumento que en un descenso de temperatura.

H.5 Apagado de la planta

Una vez finalizada la última oxidación se procede a apagar la planta. Inicialmente se apaga el horno (o se programa para el día siguiente de trabajo). Seguidamente se para la bomba, el micro – GC (cargando el programa de reposo diario y quitando la tubería), el "Peltier" y los caudales gaseosos a excepción del He y Ar. Se deja una pequeña cantidad de He para que arrastre el vapor de agua hacia venteo y una cantidad considerable de Ar ya que el reactor está a 500 °C. Finalmente se desconectan las resistencias una vez transcurridos 20 min.

I CÁLCULO DE ERRORES

Los errores calculados a partir de los balances de materia permiten ratificar la veracidad de los resultados a la vez que proporcionan información del transcurso de la reacción.

El cálculo se ha realizado de la siguiente manera (estando las especies en mmol):

- Error O = (Entra – Sale) / Entra = $(E - S) / E = \frac{(2 \cdot \text{CO}_{2,e} + \text{H}_2\text{O}_e) - (\text{CO}_s + 2 \cdot \text{CO}_{2,s} + \text{H}_2\text{O}_s)}{(2 \cdot \text{CO}_{2,e} + \text{H}_2\text{O}_e)}$ (Ec.1)

Dado que no se cuantifica el agua presente en los productos, el balance de materia no puede ser cerrado. Por ello, se calcula la cantidad de agua a la salida partir del balance de materia al hidrógeno suponiendo E = S. Se habla por tanto de $\text{H}_2\text{O}_{\text{teórica}}$ y permite cerrar el balance de materia al oxígeno corrigiendo así el error al mismo.

- Balance al H: $E - S = 0 = (4 \cdot \text{CH}_{4,e} + 2 \cdot \text{H}_2\text{O}_e) - (4 \cdot \text{CH}_{4,s} + 2 \cdot \text{H}_{2,s} + 2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{teórica}})$ (Ec.2)

- Error O corregido = $(E - S) / E = \frac{(2 \cdot \text{CO}_{2,e} + \text{H}_2\text{O}_e) - (\text{CO}_s + 2 \cdot \text{CO}_{2,s} + \text{H}_2\text{O}_{\text{teórica}})}{(2 \cdot \text{CO}_{2,e} + \text{H}_2\text{O}_e)}$ (Ec.3)

- Error C = $(E - S) / E = \frac{(\text{CH}_{4,e} + \text{CO}_{2,e}) - (\text{CH}_{4,s} + \text{CO}_{2,s} + \text{CO}_s)}{(\text{CH}_{4,e} + \text{CO}_{2,e})}$ (Ec.4)

J TIEMPOS DE RETRASO

Con objetivo de minimizar los tiempos de retraso sin una sobrepresión excesiva en la línea, se ajustó la válvula de aguja a la posición de 8,0 °.

Debido al efecto "Peltier", conforme se añade agua a la alimentación, el caudal que cuantifica el μ -GC es menor. Por ello, para calcular el tiempo de retraso se realizan entradas escalón de mezclas de N_2 (5%), H_2O (0 – 15%) y Ar (95 – 80%) con un caudal de 250 mL (STP) /min. Estos tiempos de retraso están calculados a presión atmosférica y a una temperatura de 200 °C en presencia de sólido fresco.

De acuerdo con [68], el tiempo de retraso se calcula como el cociente entre el área sobre la curva entre el valor de concentración en el estado estacionario.

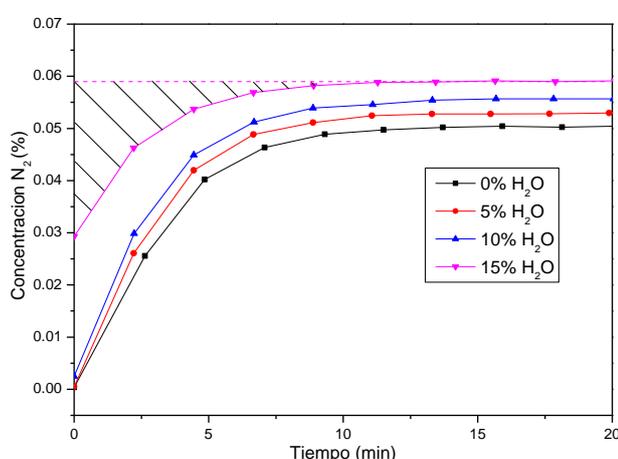


Figura J.1: Entrada en escalón en diferentes condiciones de alimentación para el cálculo de los tiempos de retraso

De acuerdo a lo explicado, los tiempos de retraso de cada experimento se muestran en la tabla J.1, junto a la concentración de equilibrio de N_2 que debe medir el μ -GC. Cabe destacar que para todos los casos se ha introducido un 5% de N_2 , sin embargo, conforme se adiciona agua, debido a que esta es condensada por la celda "Peltier", la concentración de nitrógeno medida será cada vez superior conforme aumenta el agua de la alimentación ya que tras la condensación el caudal total disminuye.

Tabla J.1: Tiempos de retraso y valores de N_2 en el equilibrio para las diferentes entradas escalón

% H_2O	Tiempo de retraso (min)	Concentración N_2 en el equilibrio
0%	3,30	5,00%
5%	2,92	5,26%
10%	2,78	5,56%
15%	1,40	5,88%

El tiempo de retraso promedio entre los cuatro experimentos es de 2 minutos y 36 segundos.

K ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Con el fin de ratificar la actividad del catalizador a lo largo del proceso, se ha llevado a cabo un experimento de blanco más catalizador. El lecho está formado por 0,1875 g de catalizador de níquel, al igual que en todos los experimentos, siendo el restante (2,3125 g) SiC.

Se ha tomado como condiciones las del experimento de referencia:

- Reducción (700 °C): 250 mL(STP)/min con concentración 12,5%(v) CO₂, 12,5%(v) CH₄, 5%(v) N₂, 5%(v) H₂O y 65%(v) Ar.
- Oxidación (500°C): 250 mL (STP)/min con concentración 25%(v) H₂O, 5%(v) N₂ y 70%(v) Ar.
- Dos ciclos reducción – oxidación.

En la figura K.1 se observa una tendencia horizontal de los flujos molares significativa de la no desactivación del catalizador. Este hecho se ratifica cuando los flujos correspondientes a la descomposición del reformado seco de la segunda reducción son coincidentes con los de la primera. Se puede garantizar que el catalizador permanece activo en los sucesivos ciclos redox.

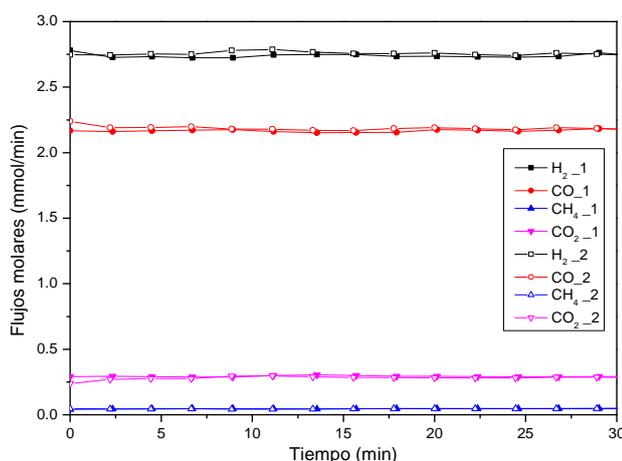


Figura K.1: Flujos molares de la 1° y 2° reducción para blanco + catalizador y 5% H₂O

L REPRODUCIBILIDAD

Con el fin de ratificar la reproducibilidad de los resultados, se realizó por repetido el experimento con ferrita de cobalto y un 0% H₂O. Las condiciones son las mismas que las consideradas para el resto de experimentos:

- Reducción (700°C): 250 mL (STP)/min con concentración 12,5%(v) CO₂, 12,5%(v) CH₄, 5%(v) N₂ y 70%(v) Ar.
- Oxidación (500°C): 250 mL (STP)/min con concentración 25%(v) H₂O, 5%(v) N₂ y 70%(v) Ar.

- Composición del lecho: 0,625 g SiC + 1,6875 g ferrita de cobalto + 0,1875 g catalizador.
- Tres ciclos reducción – oxidación.

En la figura L.1 se muestran los flujos molares para la primera reducción para ambos experimentos. Se puede comprobar como el ensayo de reproducibilidad es positivo debido a la similitud de los flujos molares.

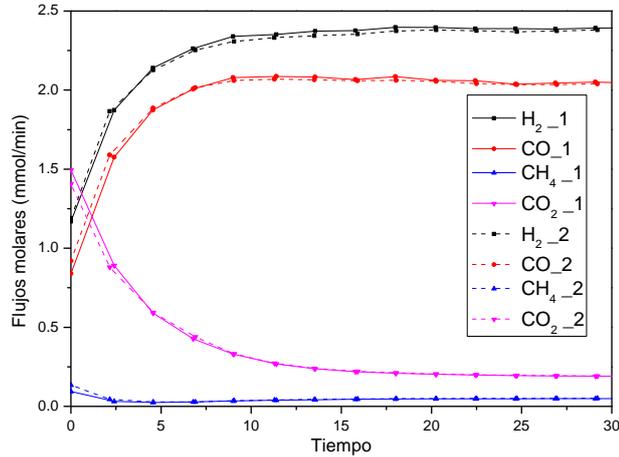


Figura L.1: Ensayo de reproducibilidad, 1º reducción con ferritas de cobalto y 0% H₂O

M DESCRIPCIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE LA TERMOBALANZA (STA)

El análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo en una termobalanza STA 449F3 JUPITER de marca Neztsh®. El sistema de medición y control está formado principalmente por 5 partes:

1. Microbalanza electrónica y su equipo de control
2. Horno y sus sensores de temperatura (termopar situado próximo al portamuestras)
3. Programador de temperatura
4. Sistema de control de la atmósfera
5. Dispositivo para almacenar datos de peso y temperatura

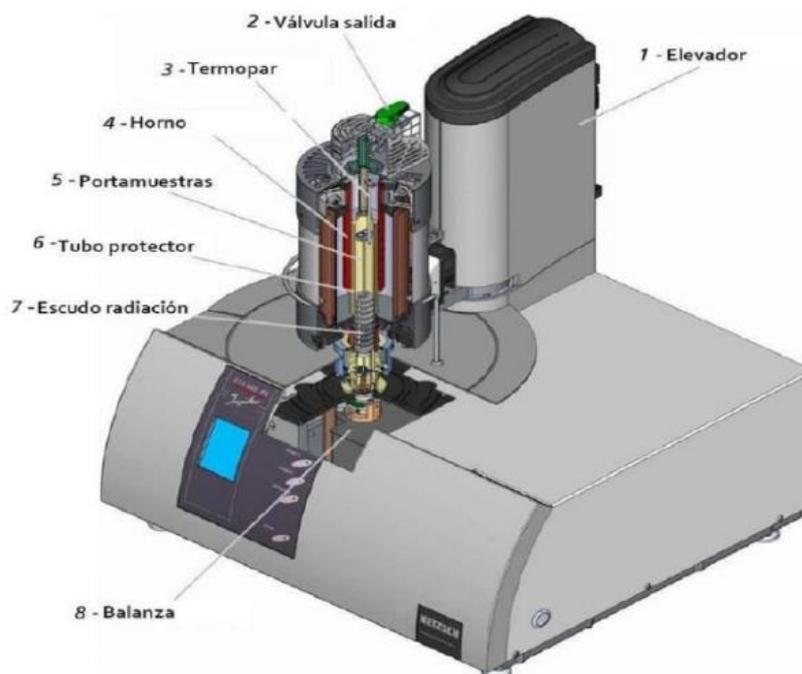


Figura M.1: Descripción gráfica de la STA

El horno permite trabajar en atmósferas con líquidos vaporizables pudiendo alcanzar una temperatura de 1250 °C.

El procedimiento experimental es el siguiente. Se colocan 20 mg aproximadamente de muestra sólida sobre el portamuestras (crisol plano de Al_2O_3) y se cierra el horno. A continuación se procede a la inertización de la atmósfera introduciendo N_2 , desplazando así la atmósfera previa por medio de una bomba de vacío y quedando una actual inerte. Los gases se adicionan mediante medidores controladores *Bronkhorst*. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de trabajo, se introducen los gases reactivos, en este caso CH_4 , CO_2 y H_2O diluidos en N_2 . El vapor de agua se controla mediante un evaporador modelo *aDrop*. Además, todas las líneas están calorifugadas para evitar la condensación del agua tanto como reactivo como posible producto. Una vez concluida esta etapa, reducción, se modificaría la temperatura para la consiguiente oxidación, donde se alimentaría únicamente vapor de agua.

Existen dos tipos de experimentos, dinámicos (varía la T^a) e isotermos. En este caso se han llevado a cabo los dos tipos bajo las siguientes condiciones genéricas:

- Caudal de gas 100 STP mL/min
- Cantidad de muestra 20 mg
- Presión total 1 bar

Las condiciones de temperatura y composición se indican en los análisis previos (capítulo 3).

N REDUCCIÓN DE LAS FERRITAS DE COBALTO EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE AGUA EN LA ALIMENTACIÓN.

En el presente capítulo se recopilan los resultados obtenidos en cada una de las reducciones realizadas cuando el transportador de oxígeno era ferrita de cobalto. Las condiciones de operación son las explicadas en el capítulo 4 de resultados. Por lo tanto, se presentan los flujos molares junto con los respectivos errores de cada reducción.

N.1 Resultados con 0% H₂O

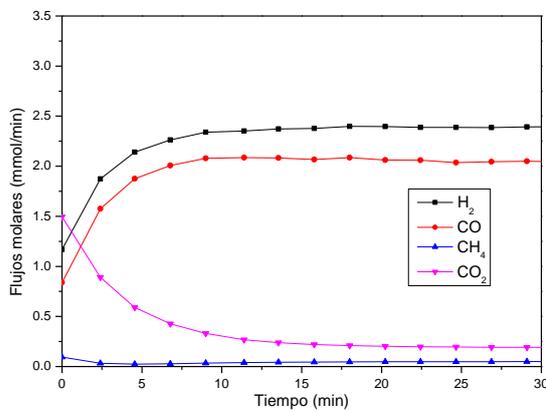


Figura N.1.1: Productos 1º reducción con ferritas de cobalto y 0% H₂O

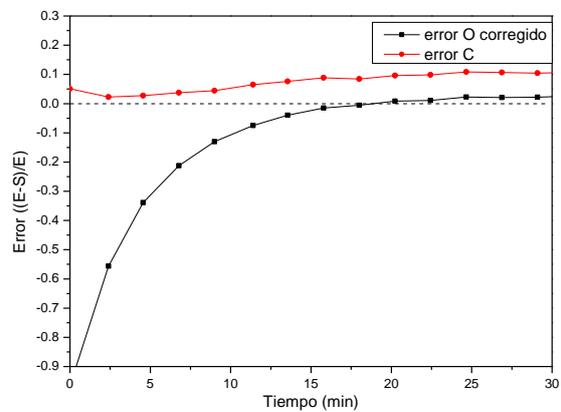


Figura N.1.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con ferritas de cobalto y 0% H₂O

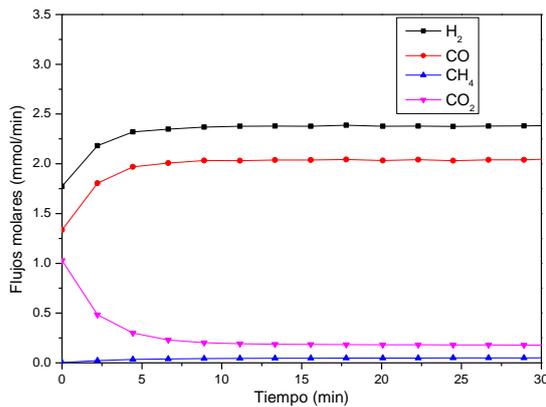


Figura N.1.3: Productos 2º reducción con ferritas de cobalto y 0% H₂O

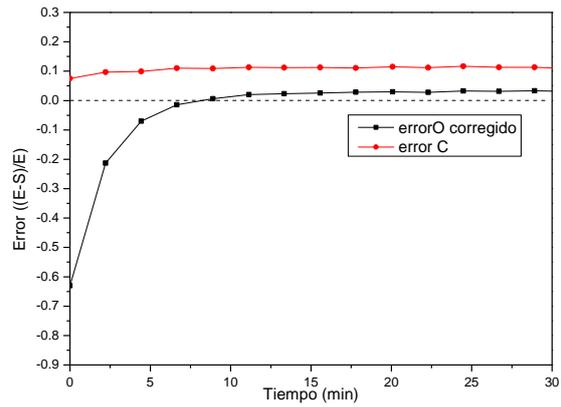


Figura N.1.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 0% H₂O

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

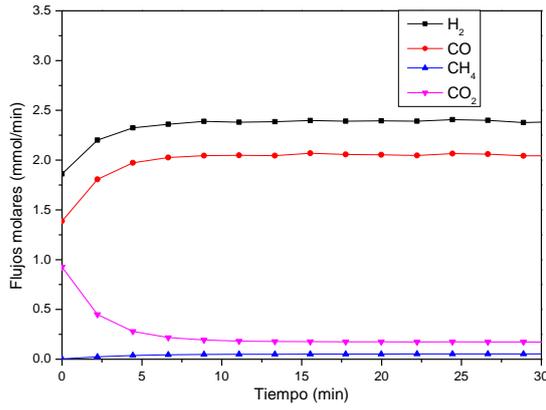


Figura N.1.5: Productos 3º reducción con ferritas de cobalto y 0% H₂O

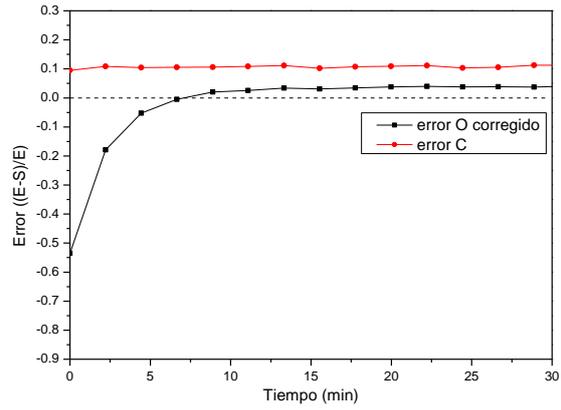


Figura N.1.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con ferritas de cobalto y 0% H₂O

N.2 Resultados con 5% H₂O

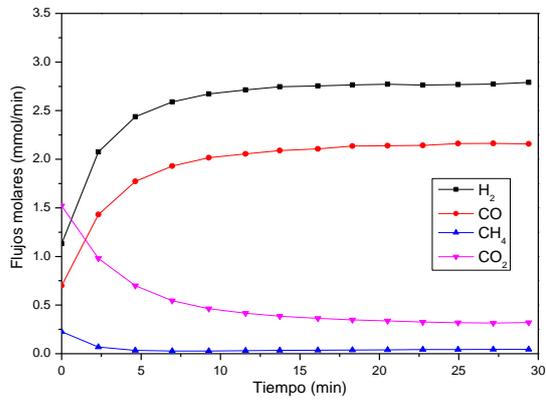


Figura N.2.1: Productos 1º reducción con ferritas de cobalto y 5% H₂O

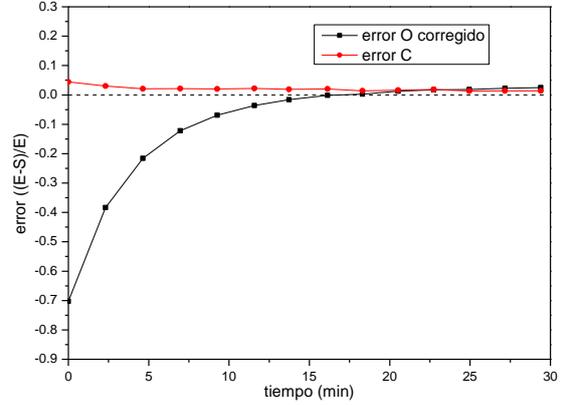


Figura N.2.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con ferritas de cobalto y 5% H₂O

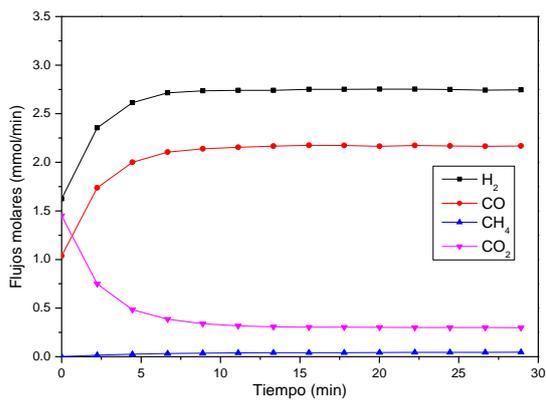


Figura N.2.3: Productos 2º reducción con ferritas de cobalto y 5% H₂O

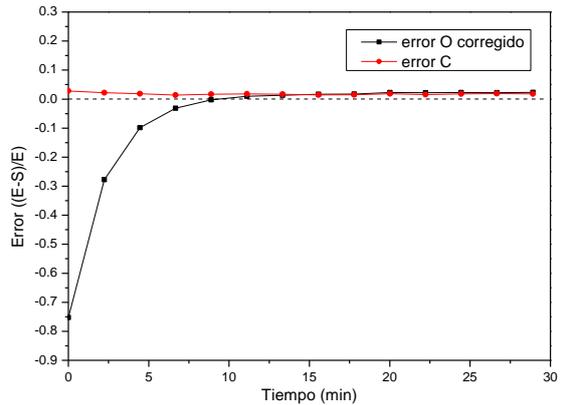


Figura N.2.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 5% H₂O

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

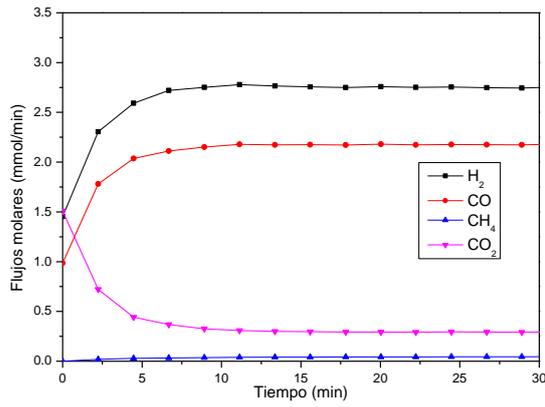


Figura N.2.5: Productos 3ª reducción con ferritas de cobalto y 5% H₂O

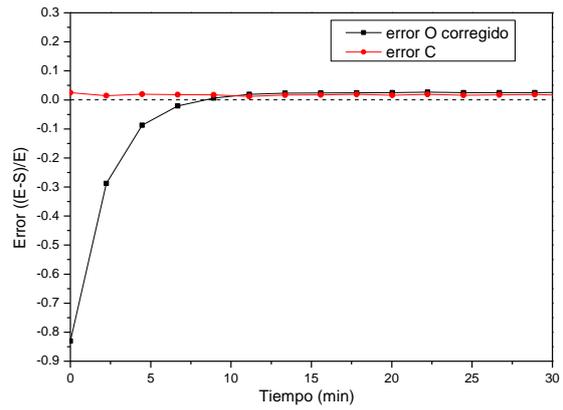


Figura N.2.6: Error balances de materia asociados a la 2ª reducción con ferritas de cobalto y 5% H₂O

N.3 Resultados con 7,5% H₂O

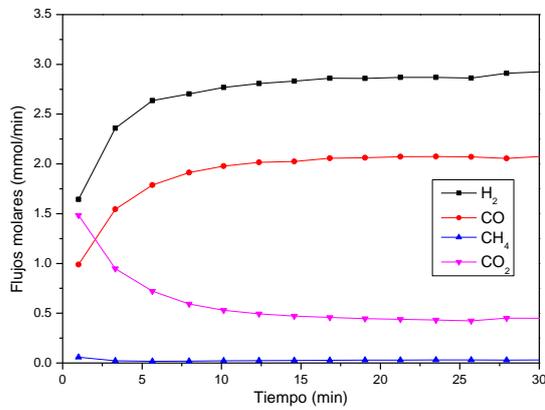


Figura N.3.1: Productos 1ª reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H₂O

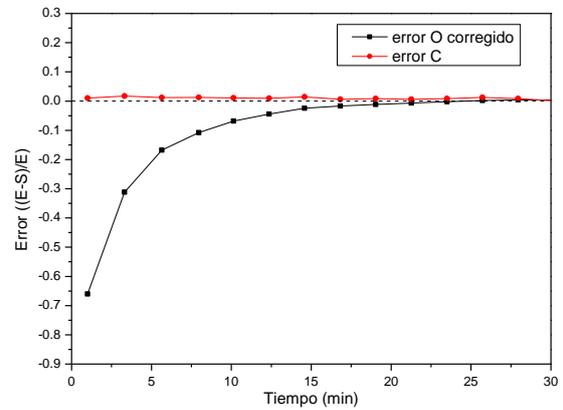


Figura N.3.2: Error balances de materia asociados a la 1ª reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H₂O

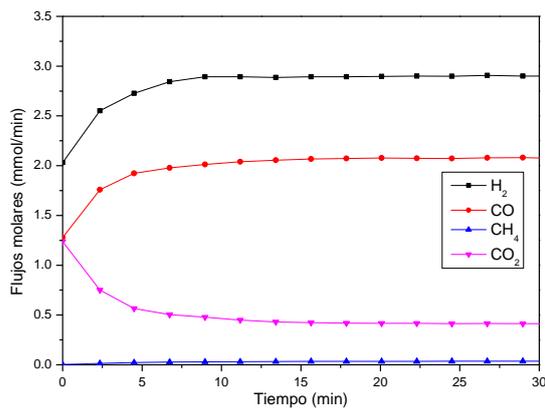


Figura N.3.3: Productos 2ª reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H₂O

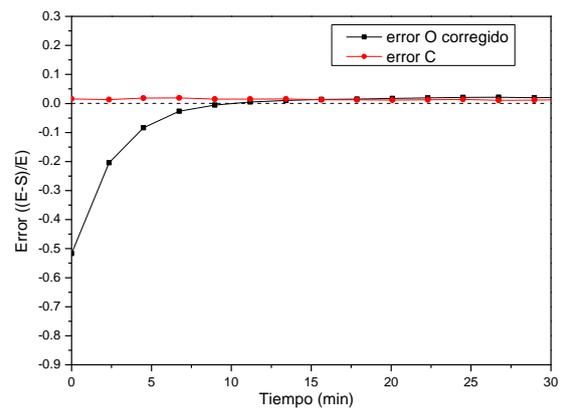


Figura N.3.4: Error balances de materia asociados a la 2ª reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H₂O

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

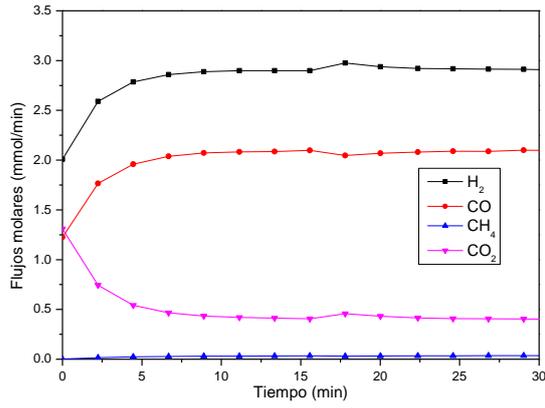


Figura N.3.5: Productos 3ª reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H₂O

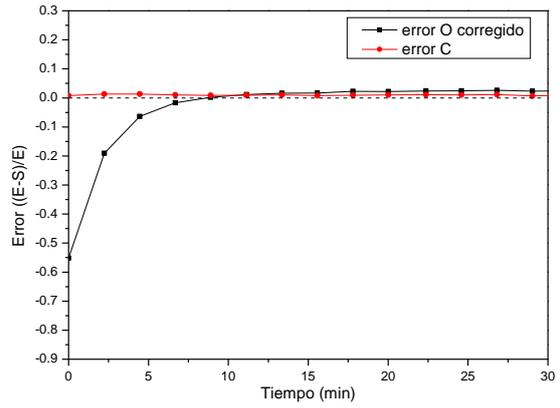


Figura N.3.6: Error balances de materia asociados a la 3ª reducción con ferritas de cobalto y 7,5% H₂O

N.4 Resultados con 10% H₂O

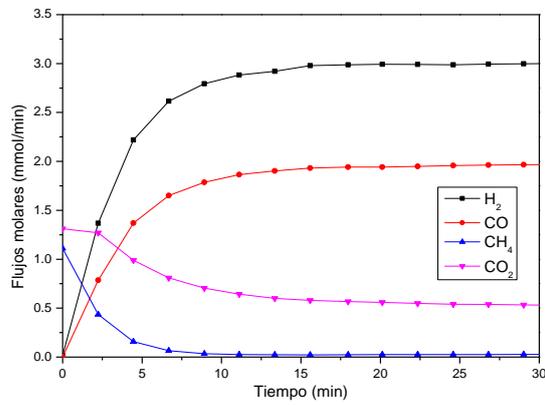


Figura N.4.1: Productos 1ª reducción con ferritas de cobalto y 10% H₂O

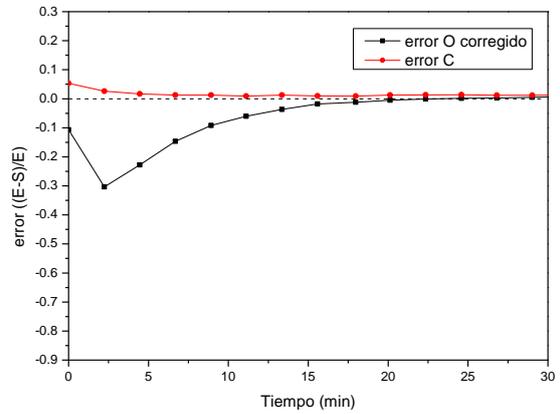


Figura N.4.2: Error balances de materia asociados a la 1ª reducción con ferritas de cobalto y 10% H₂O

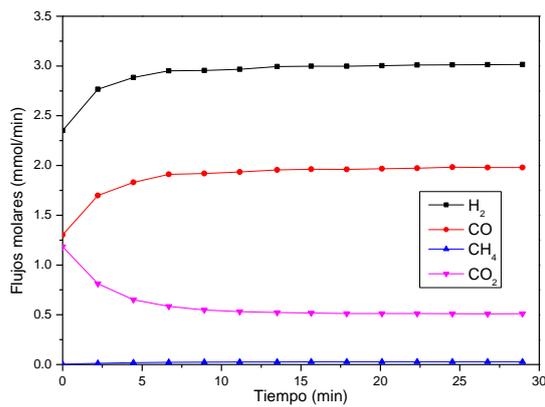


Figura N.4.3: Productos 2ª reducción con ferritas de cobalto y 10% H₂O

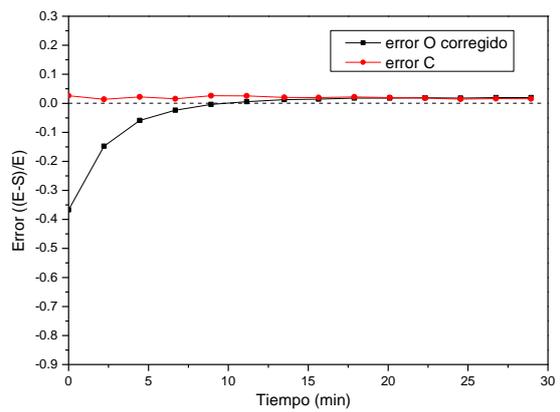


Figura N.4.4: Error balances de materia asociados a la 2ª reducción con ferritas de cobalto y 10% H₂O

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

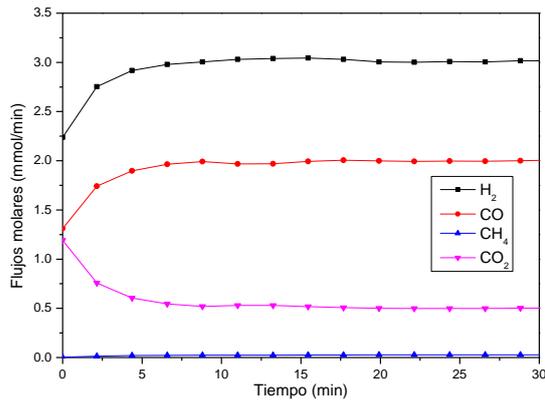


Figura N.4.5: Productos 3º reducción con ferritas de cobalto y 10% H₂O

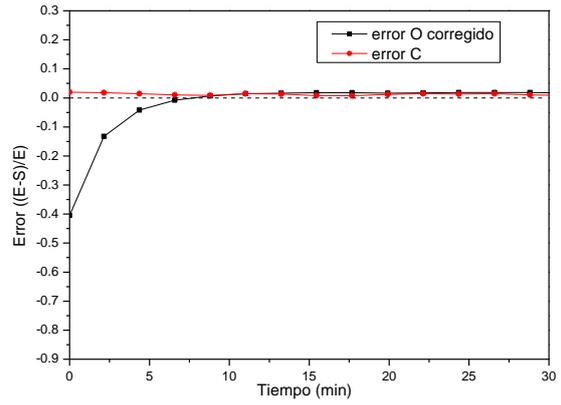


Figura N.4.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con ferritas de cobalto y 10% H₂O

N.5 Resultados con 12,5% H₂O

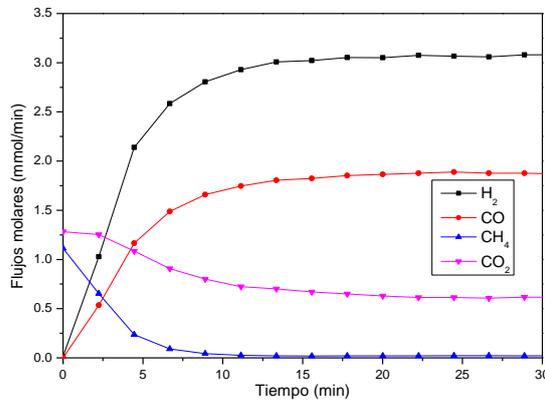


Figura N.5.1: Productos 1º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H₂O

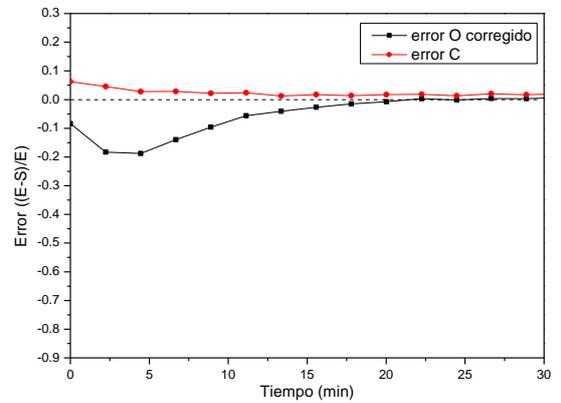


Figura N.5.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H₂O

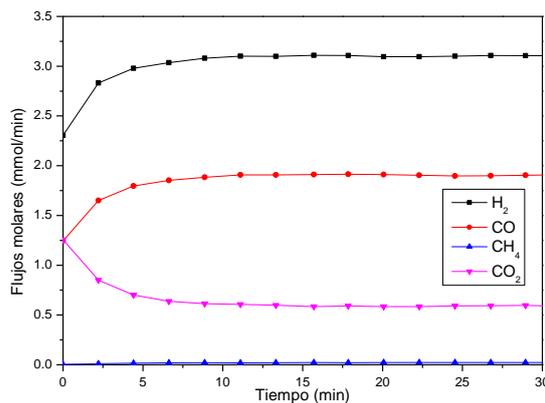


Figura N.5.3: Productos 2º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H₂O

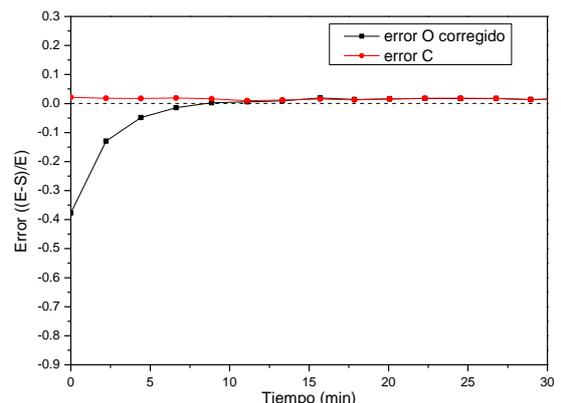


Figura N.5.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H₂O

Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("Steam Iron Process") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno

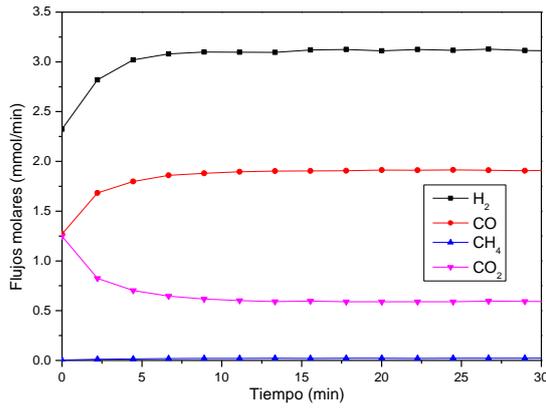


Figura N.5.5: Productos 3º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H₂O

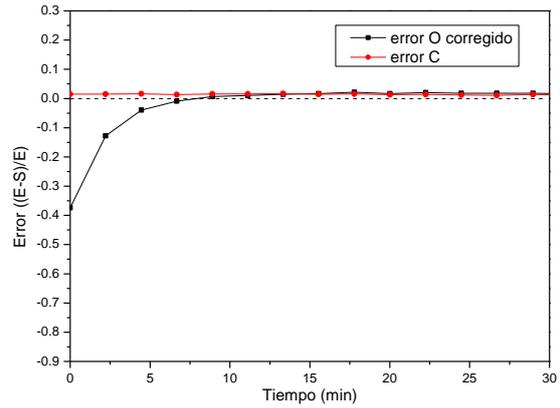


Figura N.5.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con ferritas de cobalto y 12,5% H₂O

O REDUCCIÓN DEL SÓLIDO TRIPLE EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE AGUA EN LA ALIMENTACIÓN.

En el presente capítulo se recopilan los resultados obtenidos en cada una de las reducciones realizadas cuando el transportador de oxígeno era sólido triple. Las condiciones de operación son las mismas que para las ferritas de cobalto, explicadas en el capítulo de resultados (4). A continuación, se muestran los flujos molares junto con los respectivos errores de cada reducción.

O.1 Resultados con 0% H₂O

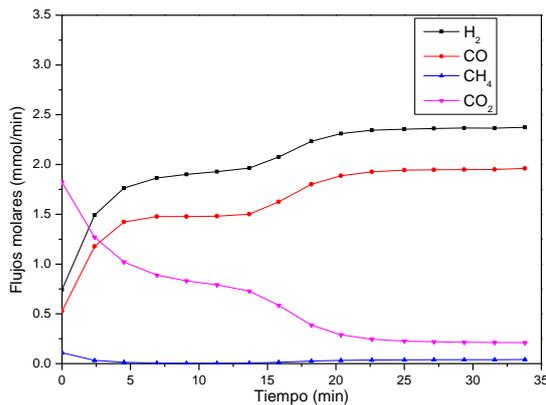


Figura O.1.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 0% H₂O

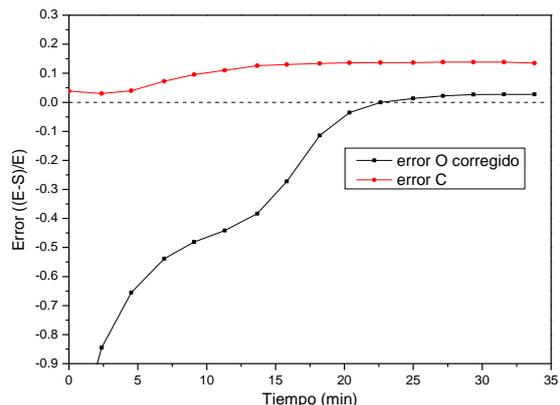


Figura O.1.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 0% H₂O

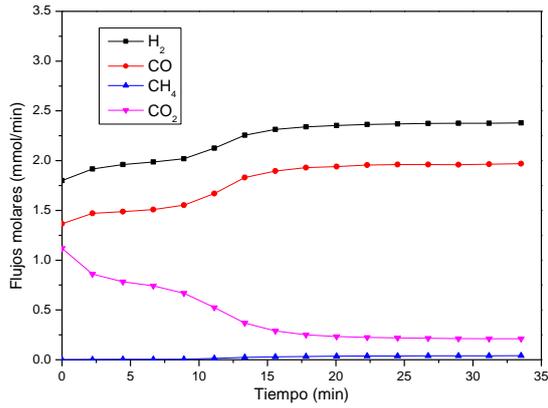


Figura O.1.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 0% H₂O

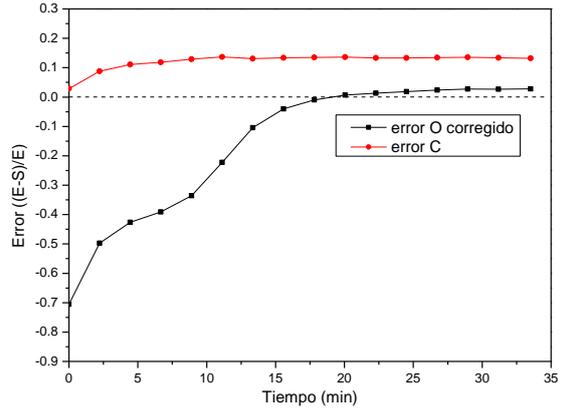


Figura O.1.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 0% H₂O

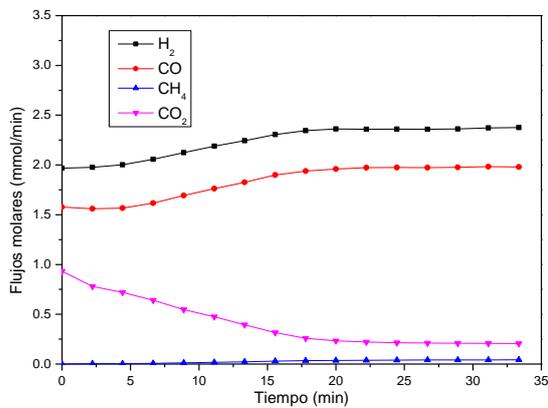


Figura O.1.5: Productos 3º reducción con sólido triple y 0% H₂O

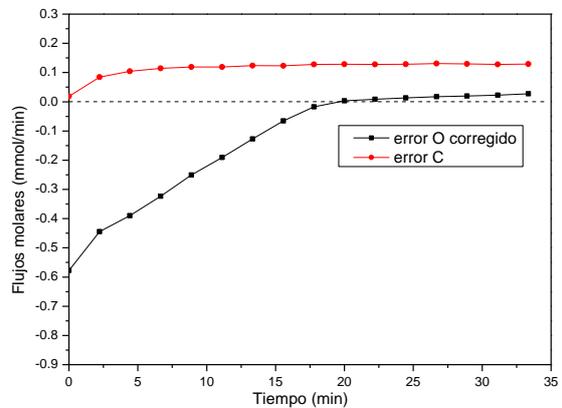


Figura O.1.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 0% H₂O

0.2 Resultados con 3% H₂O

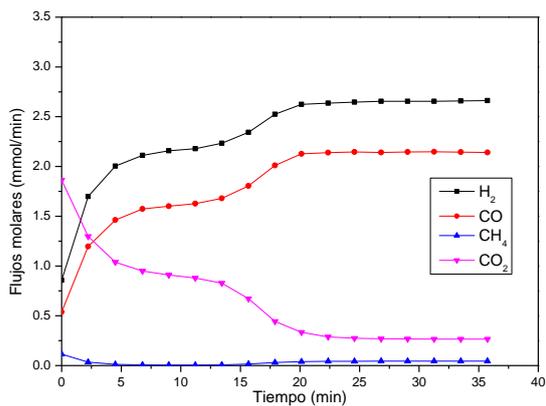


Figura O.2.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 3% H₂O

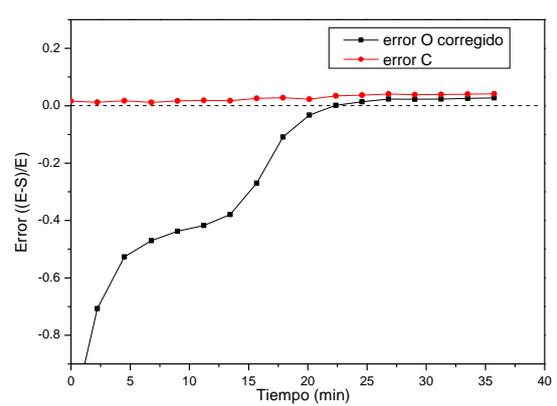


Figura O.2.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 3% H₂O

0.3 Resultados con 5% H₂O

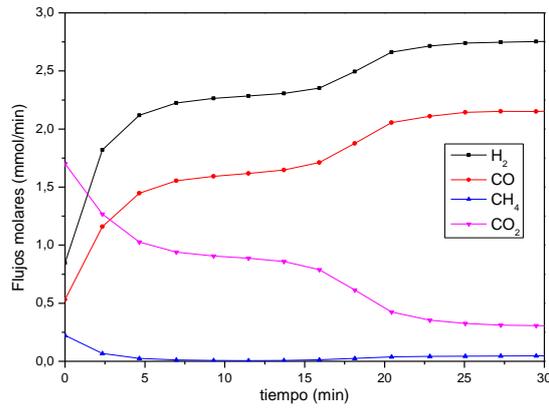


Figura O.3.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 5% H₂O

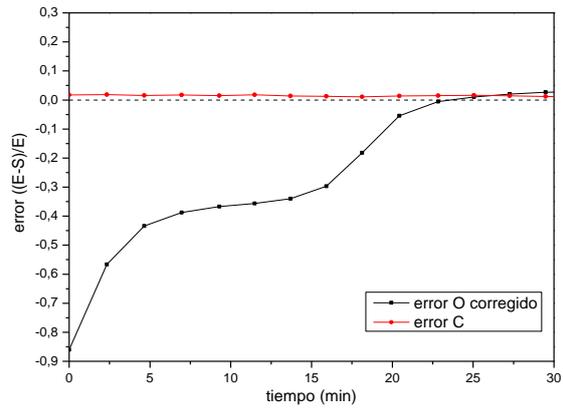


Figura O.3.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 5% H₂O

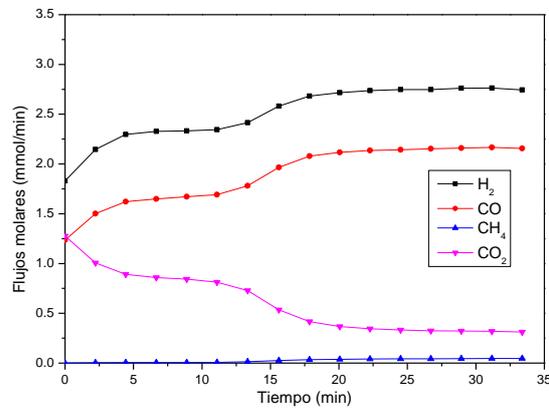


Figura O.3.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 5% H₂O

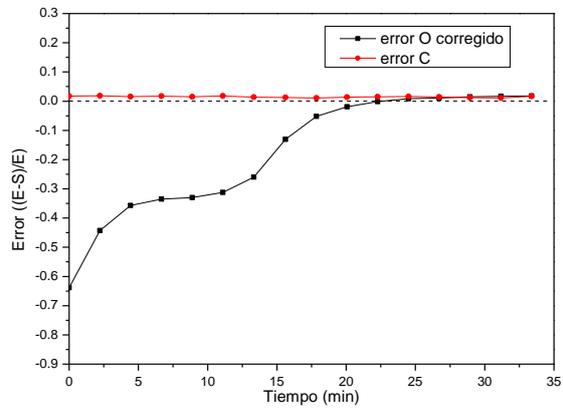


Figura O.3.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 5% H₂O

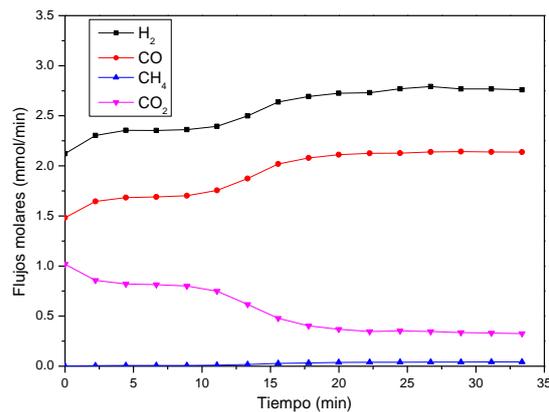


Figura O.3.4: Productos 3º reducción con sólido triple y 5% H₂O

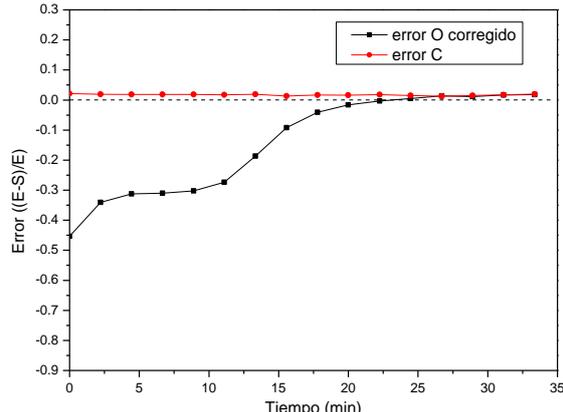


Figura O.3.5: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 5% H₂O

0.4 Resultados con 7,5% H₂O

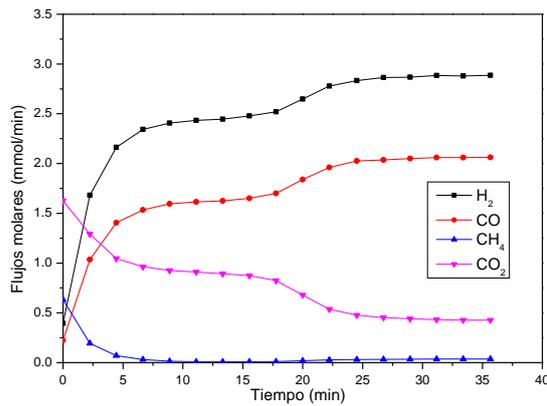


Figura O.4.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 7,5%

H₂O

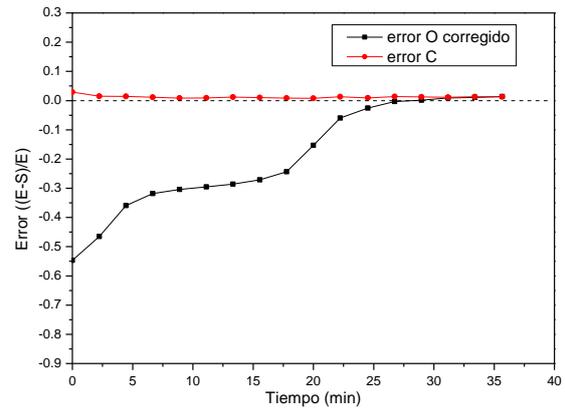


Figura O.4.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 7,5% H₂O

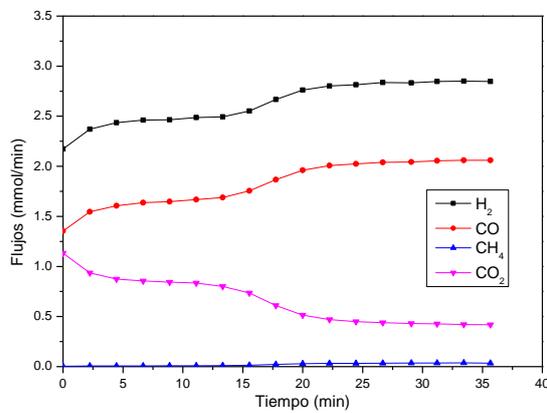


Figura O.4.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 7,5%

H₂O

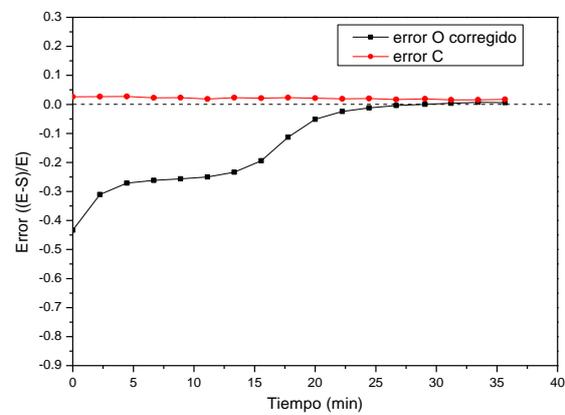


Figura O.4.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 7,5% H₂O

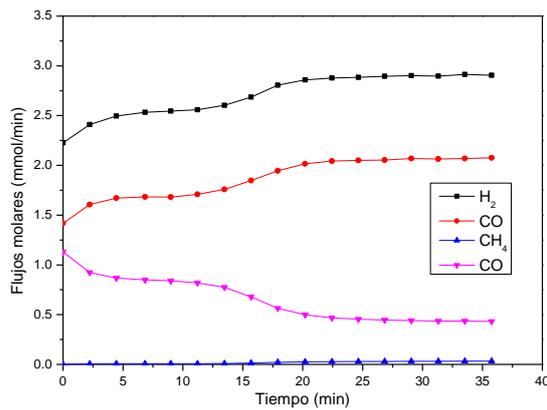


Figura O.4.5: Productos 3º reducción con sólido triple y 7,5%

H₂O

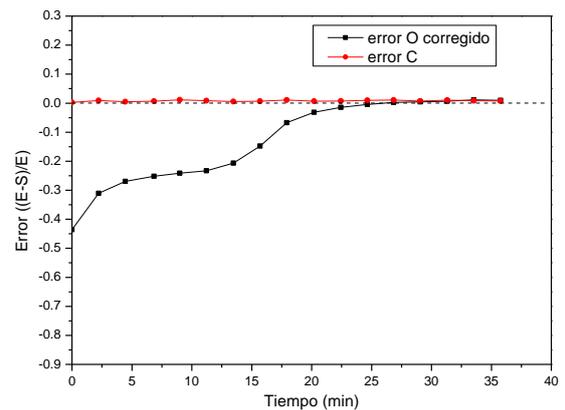


Figura O.4.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 7,5% H₂O

0.5 Resultados con 10% H₂O

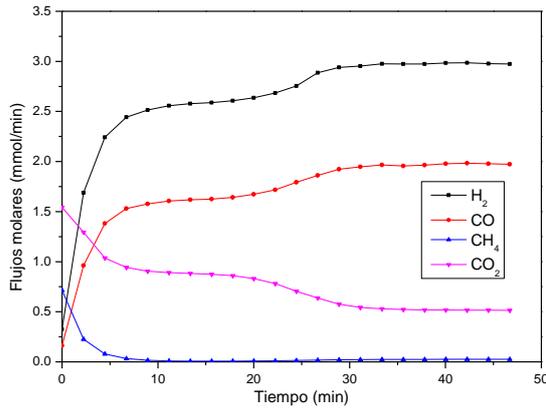


Figura O.5.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 10% H₂O

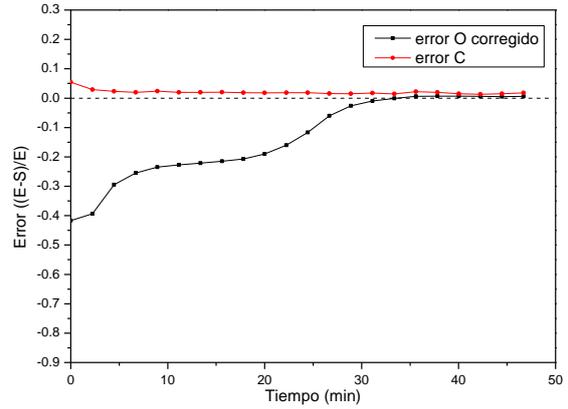


Figura O.5.2: Error balances de materia asociados a la 1ª reducción con sólido triple y 10% H₂O

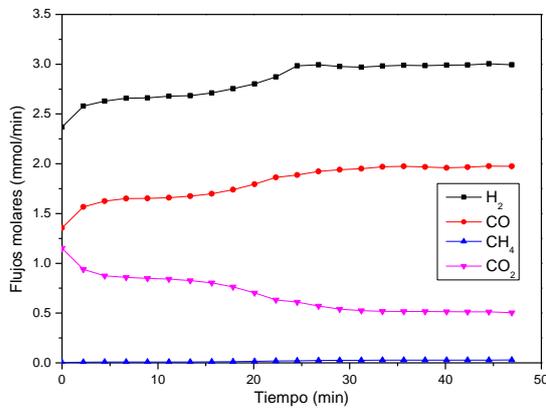


Figura O.5.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 10% H₂O

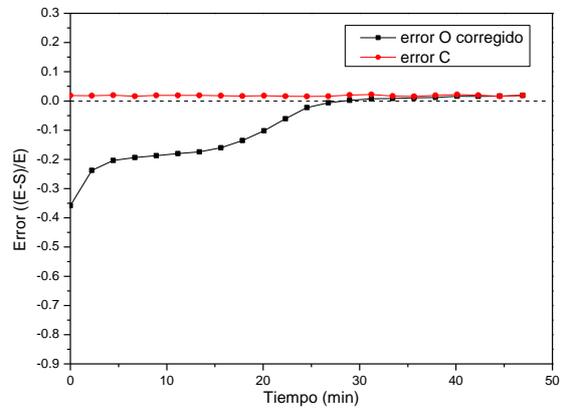


Figura O.5.4: Error balances de materia asociados a la 2ª reducción con sólido triple y 10% H₂O

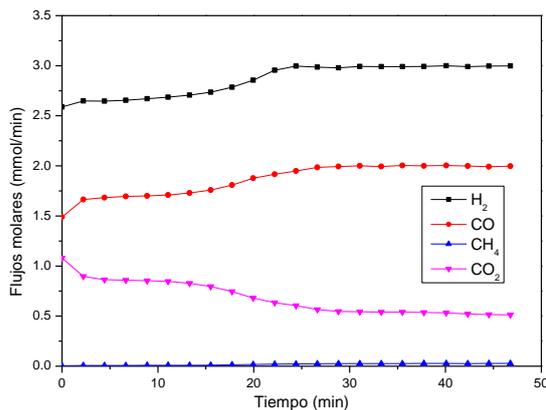


Figura O.5.5: Productos 3º reducción con sólido triple y 10% H₂O

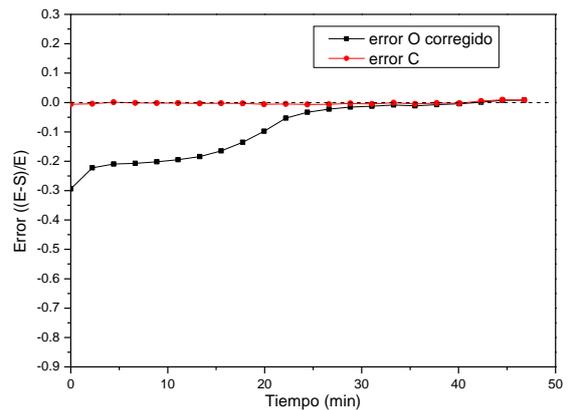


Figura O.5.6: Error balances de materia asociados a la 3ª reducción con sólido triple y 10% H₂O

0.6 Resultados con 12,5% H₂O

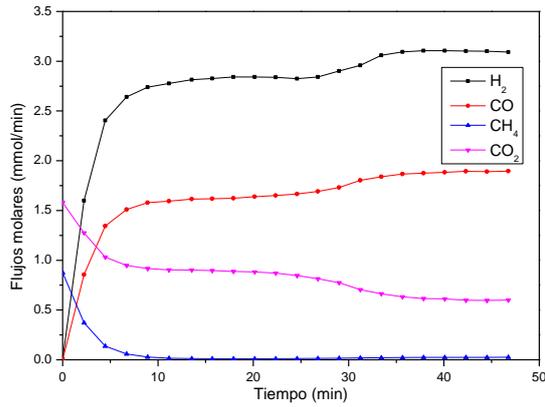


Figura O.6.1: Productos 1º reducción con sólido triple y 12,5% H₂O

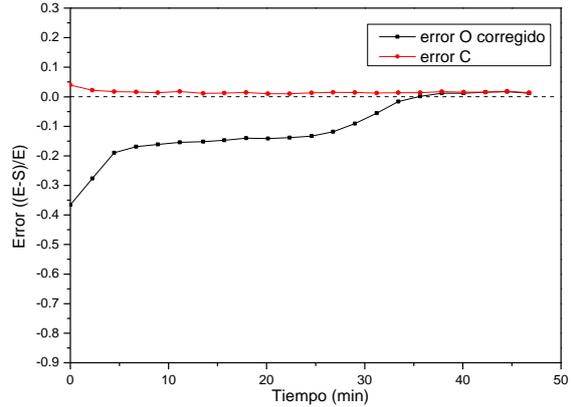


Figura O.6.2: Error balances de materia asociados a la 1º reducción con sólido triple y 12,5% H₂O

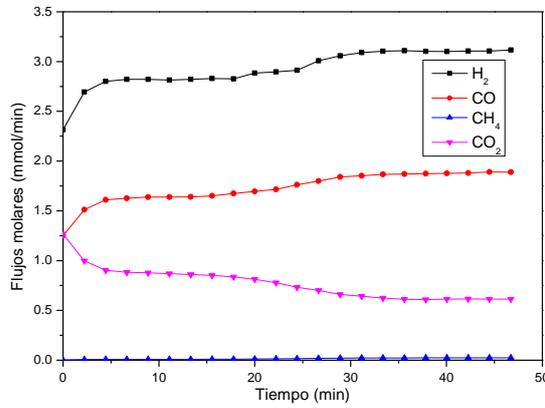


Figura O.6.3: Productos 2º reducción con sólido triple y 12,5% H₂O

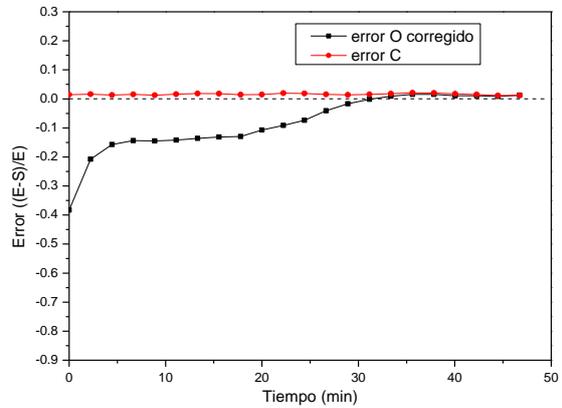


Figura O.6.4: Error balances de materia asociados a la 2º reducción con sólido triple y 12,5% H₂O

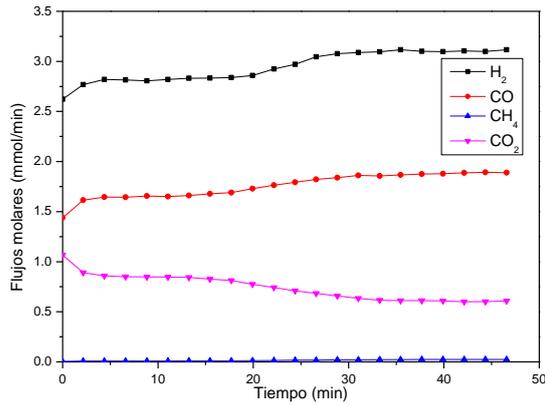


Figura O.6.5: Productos 3º reducción con sólido triple y 12,5% H₂O

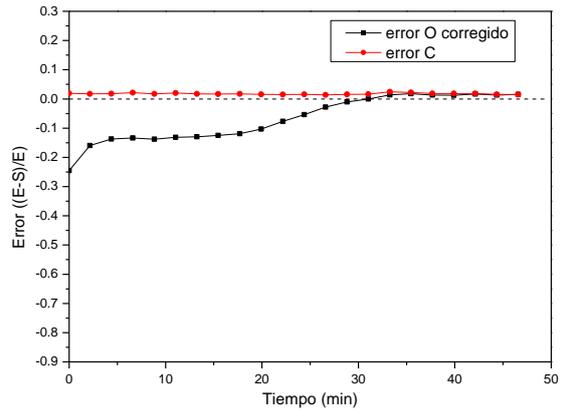


Figura O.6.6: Error balances de materia asociados a la 3º reducción con sólido triple y 12,5% H₂O

P DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que proporciona información sobre la estructura cristalina del sólido. Este análisis se basa en bombardear al sólido con un haz de rayos X dispersos mediante diferentes ángulos de ataque, obteniendo así un diagrama de difracción que es característico de cada compuesto cristalino, pudiéndolo comparar con un patrón del compuesto en cuestión para determinar así la composición química del sólido analizado. Este método es posible gracias a que los rayos X poseen unas longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que si se conoce la intensidad y dirección que sufre el haz tras atravesar el sólido, se conoce la estructura del cristal.

Las medidas de rayos X presentadas en este TFG se realizaron a temperatura ambiente utilizando un difractómetro *D-Max Rigaku* dotado de un ánodo rotante. Este equipo posee un ánodo de Cu y funciona a 40 kV y 80 mA. Se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y las condiciones de medida utilizadas fueron: 2θ de 5° a 85° con un paso de $0,03^\circ$ ($t = 1\text{s/paso}$).

Q DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA (BET)

El método de superficie específica BET, desarrollado por Braunauer, Emmett y Teller, permite conocer dicha superficie basándose en la adsorción de un gas inerte (N_2 normalmente) a baja temperatura. El área del sólido se estima una vez conocida la cantidad de gas necesaria para la formación de una monocapa, así como el área que ocupa una molécula absorbida de este gas.

Las áreas de BET mostradas en la memoria de las ferritas de cobalto, sólido triple y catalizador de níquel han sido medidas en el equipo *Micrometrics* modelo *ASAP 2020*. Cabe destacar que las áreas obtenidas tanto para las ferritas como para el sólido triple, al ser menor de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ pueden ser inexactas debido a las propias limitaciones de exactitud del método, [69], pero sirven para verificar que los sólidos transportadores de oxígeno no son muy porosos.

R MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El análisis SEM (*Scanning Electron Microscope*) es una técnica que permite analizar cualitativamente la estructura superficial de la muestra analizada. Esto permite comparar la textura, el grado de porosidad y el envejecimiento antes y después de la reacción, pudiendo así observar los cambios debidos a las condiciones, número de ciclos y tiempo de la reacción. El método se basa en la interacción entre el bombardeo de un haz de electrones y el sólido analizado que produce una emisión de electrones de baja energía en la superficie de la muestra obteniendo así una imagen topográfica de ésta.

El SEM se llevó a cabo en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza con un microscopio de barrido *JEOL JSM 6400*. Este equipo permite la obtención de imágenes de electrones secundarios, así como de electrones retrodispersados acelerados con tensiones en el rango de 0,2 a 40 kV con una resolución de hasta 3,5 nm (teóricamente).