

## OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO O GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE REFORMADO DE BIOGÁS UTILIZANDO CATALIZADORES BASADOS EN PEROVSKITAS

Volpe Giangiordano M. Florencia\*, Pompeo Francisco

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA) - Laboratorio Calle 50 N° 184, 1900, La Plata, Argentina.  
[florencia.volpe@ing.unlp.edu.ar](mailto:florencia.volpe@ing.unlp.edu.ar)

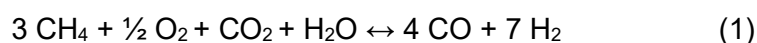
### Introducción

El hidrógeno (H<sub>2</sub>) ha presentado en las últimas décadas un creciente interés como uno de los elementos que más podría contribuir en la transición energética desde los combustibles fósiles hacia alternativas más limpias. El rendimiento energético del hidrógeno, su disponibilidad y la no generación de emisiones de gases de efecto invernadero en la combustión le otorgan una enorme capacidad de transformar la matriz energética global.

Existen diferentes procesos a partir de los cuales se puede obtener hidrógeno. Estas técnicas son variadas y se encuentran en distintas etapas de desarrollo tecnológico y escalas. Un proceso novedoso en este sentido es el reformado de biocombustibles. En particular, el reformado de biogás constituye una alternativa prometedora ya que se trata de una tecnología similar al reformado de metano, basada en el aprovechamiento de un recurso renovable con vasta disponibilidad en el territorio nacional.

El biogás es considerado como un gas renovable y un combustible sostenible, y también es apto para realizar su conversión directa en hidrógeno o gas de síntesis por medio de reacciones químicas de reformado, en las que no se requiere la eliminación de CO<sub>2</sub>. [1]

Este trabajo se focaliza en el estudio de la reacción de reformado triple de metano (RTM), utilizando biogás con vapor de agua y aire como materias primas para obtener hidrógeno. El RTM (Ecuación 1) consiste en la combinación de tres procesos de reformado: el reformado en seco con CO<sub>2</sub>, el reformado con vapor, y el reformado por oxidación parcial. [2]



La tecnología de reformado triple presenta varias ventajas: (1) la medioambiental, por el reformado con dióxido de carbono (2) la económica, por el reformado con vapor debido a la utilización del CO<sub>2</sub> (3) la flexibilidad de operar con el O<sub>2</sub> presente en el biogás sin necesidad de eliminarlo como requieren el reformado en seco o el birreformado (4) la inhibición de depósitos de coque debido a la presencia de oxidantes como el vapor de agua y el oxígeno (5) una mayor eficiencia energética que se obtiene al combinar de una reacción exotérmica como la oxidación parcial con otras reacciones endotérmicas de reformado y (6) un consumo de energía relativamente menor en comparación con el reformado doble y el reformado en seco. No obstante, existe el riesgo de que el catalizador se oxide debido a la presencia de oxígeno en la alimentación [3]. Por ende, si bien el reformado triple es más eficiente energéticamente, aún es un desafío importante encontrar materiales catalíticos que sean estables en atmósferas oxidantes y no pierdan actividad durante este proceso.

En este trabajo se prepararon dos perovskitas, NiTiO<sub>3</sub> y LaNiO<sub>3</sub>, y se evaluó su desempeño como catalizadores en la reacción de RTM. Además, se estudió el efecto de la temperatura y la concentración de los agentes oxidantes en la mezcla de alimentación de reacción sobre el desempeño de estos dos catalizadores sólidos.

## Experimental

### **Síntesis de los catalizadores**

El titanato de níquel ( $\text{NiTiO}_3$ ) fue preparado por el método de sales fundentes utilizando  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  (anatasa),  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$  de grado analítico como productos químicos precursores [4]. El procedimiento se basa en la molienda de cantidades estequiométricas de  $\text{NiO}$  y  $\text{TiO}_2$  durante 1 hora, y la posterior adición de  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$  (proporción 1:1 M) seguido de otro proceso de molienda, hasta lograr una mezcla homogénea. La muestra se calcinó a  $850^\circ\text{C}$  durante 12 horas y luego se lavó varias veces con agua destilada para asegurar la eliminación de las sales residuales (la reacción con nitrato de plata fue negativa para cloruros). Finalmente, la muestra de  $\text{NiTiO}_3$  se secó a  $120^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

El niquelato de lantano ( $\text{LaNiO}_3$ ) fue preparado por el método de combustión, a partir de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y urea de grado analítico como productos químicos precursores [5]. Primero se prepararon dos soluciones bajo agitación continua a temperatura ambiente: una con las sales de níquel y lantano en agua destilada, y otra con urea también en agua destilada. Luego se mezclan estas dos soluciones, se agita el líquido resultante para homogenizar y se coloca el mismo en una placa calefactora a una temperatura entre  $80$  y  $110^\circ\text{C}$  hasta lograr la evaporación de aproximadamente el 60% del volumen de agua. A continuación la solución concentrada es colocada en un recipiente de porcelana, al que se lo calienta primero hasta una temperatura entre  $300$ - $350^\circ\text{C}$  hasta que se completa la reacción de combustión, y luego se calcina en una mufla el sólido resultante a  $900^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

### **Ensayos de reacción**

Los ensayos de reacción de reformado triple de metano (RTM) se llevaron a cabo en un equipo de flujo continuo constituido por un reactor tubular de cuarzo (i.d. = 8 mm) que opera bajo presión atmosférica, con un sistema de condensación de gases aguas abajo.

Las pruebas de actividad se realizaron en un rango de temperaturas entre  $700$  y  $900^\circ\text{C}$ , utilizando varias mezclas de alimentación similares a las reportadas en bibliografía para este tipo de reacción química, con motivo de investigar el efecto de variar las concentraciones de reactivos en el desempeño del sólido catalítico. [3]

Las mezclas de alimentación se prepararon de manera que su composición sea la correspondiente a un biogás limpio estándar (aproximadamente 60% de  $\text{CH}_4$  y 40% de  $\text{CO}_2$ ), al que se lo mezcla en distintas proporciones con aire y vapor de agua. La composición de las alimentaciones de reacción ensayadas se detalla a continuación:

- $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.3/0.15/3$
- $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.1/0.15/2.6$
- $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.1/0.55/2.4$
- $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.1/1.42/1.9$
- $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.3/0/2.8$
- $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/0.7/0.1/0/3.4$

En todos los ensayos se empleó un caudal de gases total de  $140\text{ ml/min}$  y una velocidad espacial (GHSV) de  $280\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ . Los caudales de metano, dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno fueron manipulados a partir de controladores de flujo másico (Bürkert, modelo 8741). En cuanto al vapor de agua, se bombearon caudales definidos de agua destilada mediante una bomba Waters 590 HPLC. La corriente de agua circula primero a través de un horno vaporizador a  $170^\circ\text{C}$  y luego mezcla con la corriente gaseosa antes de entrar al reactor. La masa de catalizador empleada en todos los casos fue de  $30\text{ mg}$ , la cual se diluyó en una proporción 1/10, utilizando alfa alúmina como sólido inerte con motivo de evitar o minimizar la presencia de puntos calientes, denominados usualmente como "hot spots", que puedan desarrollarse en el lecho catalítico debido a reacciones secundarias de naturaleza exotérmica.

A su vez, la magnitud de los puntos calientes se cuantificó a través de la diferencia de temperaturas registrada por dos termocuplas, una ubicada dentro del lecho de catalítico y otra localizada sobre la superficie superior del lecho. De esta manera se corroboró, para las condiciones experimentales ensayadas en este trabajo, que el gradiente de temperaturas axial a lo largo del lecho fue menor a los 5 °C en todos los casos.

Las condiciones de operación tales como el caudal de alimentación total y el tamaño promedio de las partículas del catalizador, fueron definidas de forma de eliminar inconvenientes relacionados a limitaciones de transporte en la interfase gas-sólido.

Antes de cada reacción el catalizador fue sometido a un proceso de reducción para el cual se hizo circular por el lecho 70 ml/min de H<sub>2</sub> puro, se calentó el mismo hasta 800°C y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora.

Las pruebas de estabilidad fueron realizadas durante más de 50 horas a 800°C.

Para la cuantificación y el análisis de los gases se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A equipado con una columna Hayesep D y un detector TCD conectado en línea a la unidad experimental.

La conversión de metano [ $X_{\text{CH}_4}$  (%)] se determinó de acuerdo con la Ecuación 2:

$$X_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{\text{moles de CH}_4 \text{ consumidos}}{\text{moles de CH}_4 \text{ en la alimentación}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

La conversión de dióxido de carbono [ $X_{\text{CO}_2}$  (%)] se determinó de acuerdo con la Ecuación 3:

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{\text{moles de CO}_2 \text{ consumidos}}{\text{moles de CO}_2 \text{ en la alimentación}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

La selectividad [ $S_{\text{H}_2}$  (%)] a hidrógeno y la relación molar hidrógeno a monóxido de carbono característica del gas de síntesis [ $\text{H}_2/\text{CO}$ ] se determinaron de acuerdo con lo establecido en las Ecuaciones 4 y 5, respectivamente.

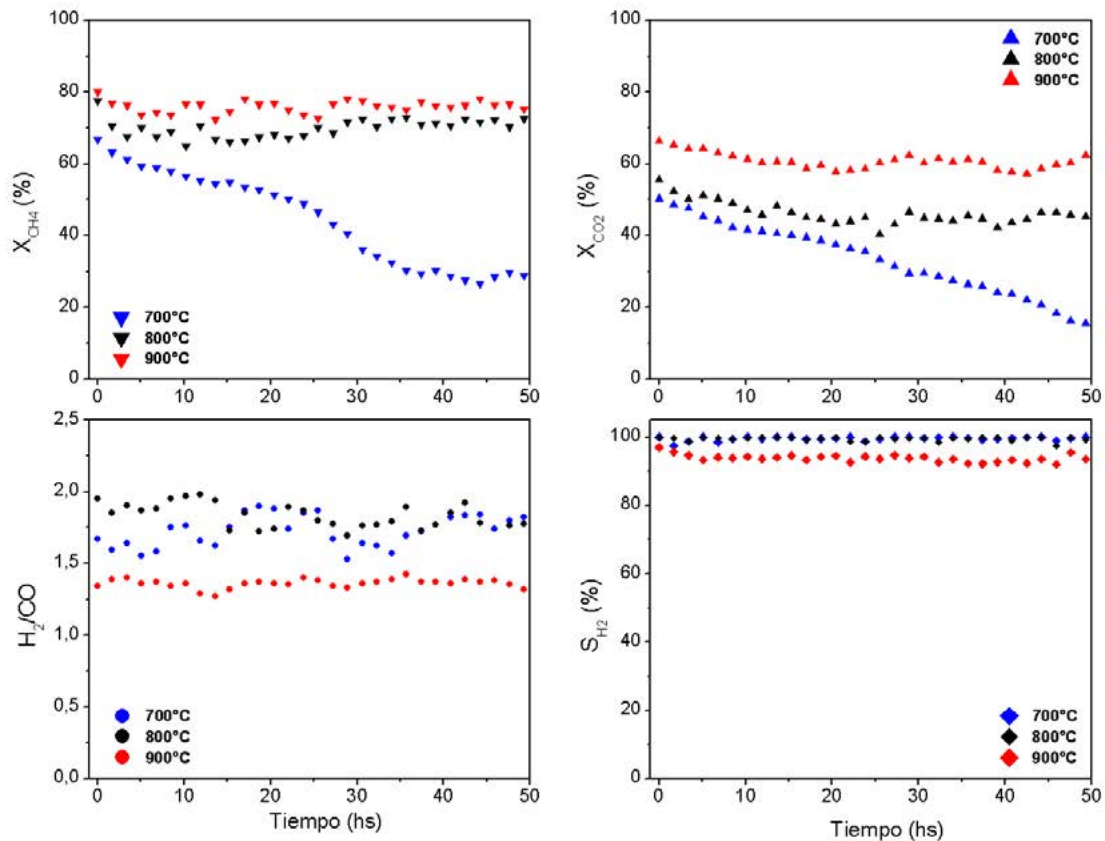
$$S_{\text{H}_2} (\%) = \frac{\text{moles de hidrógeno generados}}{\text{moles de CH}_4 \text{ consumidos}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

$$\text{H}_2/\text{CO} = \frac{\text{moles de hidrógeno generados}}{\text{moles de CO generados}} \cdot 100 \% \quad (5)$$

## Resultados y discusión

### Resultados correspondientes al NiTiO<sub>3</sub>

La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos de reacción en función del tiempo para el rango térmico 700-900 °C, empleando una relación molar CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> = 1/0.7/0.1/0.55/2.4 en la alimentación del reactor y una velocidad espacial GHSV = 280 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> cuando se utilizan 30 mg de NiTiO<sub>3</sub> como catalizador sólido diluido.



**Figura 1.** Efecto de la temperatura en el desempeño del NiTiO<sub>3</sub> en el RTM, utilizando una alimentación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> = 1/0.7/0.1/0.55/2.4 y un GHSV = 280 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

A partir de la Figura 1 se observa que las conversiones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> se mantienen estables en el tiempo a partir de los 800°C, mientras que hay una caída de las mismas a 700°C. Como las reacciones de reformado predominantes en el sistema son de naturaleza endotérmica se ven favorecidas a niveles térmicos elevados, por lo que puede ser que a menores temperaturas el H<sub>2</sub> generado no sea suficiente para reducir nuevamente in situ al catalizador que se desactivó por oxidación de las partículas metálicas de níquel. [4]

Además, se observa que la conversión de ambos reactivos aumenta con la temperatura, mientras que la relación H<sub>2</sub>/CO disminuye, lo que concuerda con los resultados predichos a partir de cálculos termodinámicos teóricos reportados. [6]

CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>H<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO
1/0.7/0.3/0.15/3	33.6	9.1	54.3	1.16
1/0.7/0.1/0.15/2.6	52.1	44.5	87.2	1.30
1/0.7/0.1/0.55/2.4	72.3	44.6	100.0	2.02
1/0.7/0.1/1.45/1.9	56.1	14.4	99.6	2.84

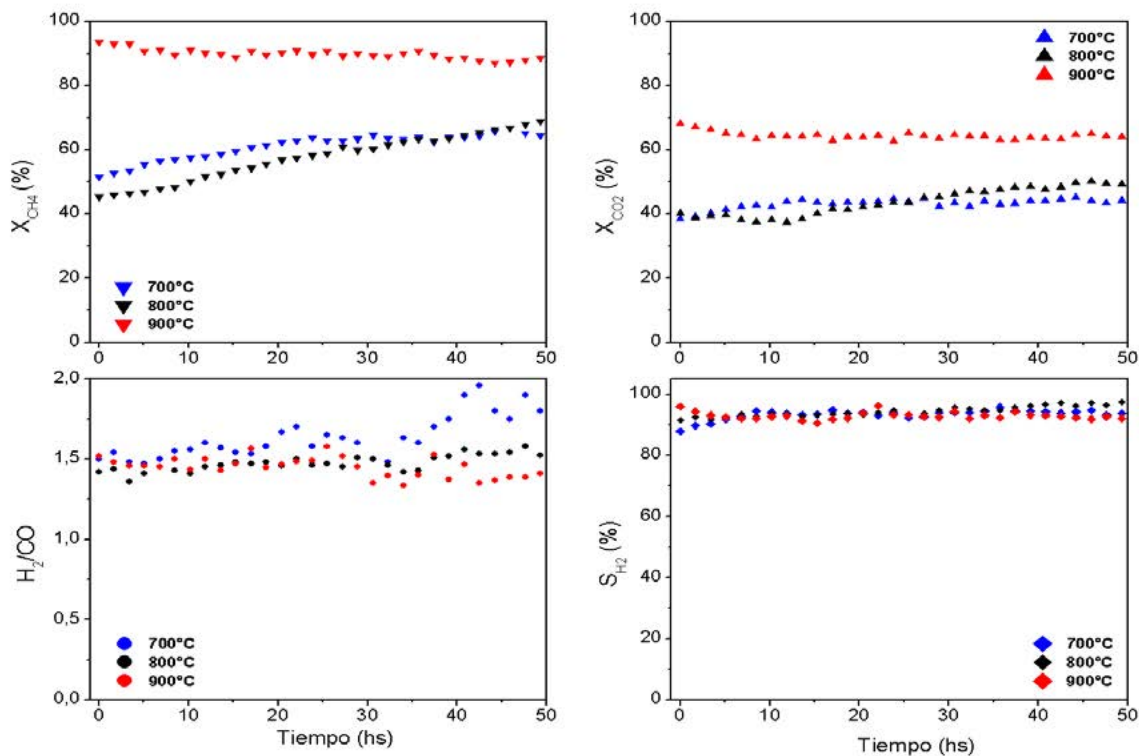
**Tabla 1.** Efecto del % de O<sub>2</sub> y del % de H<sub>2</sub>O en la alimentación de reacción en el desempeño del NiTiO<sub>3</sub> para el RTM 800°C, GHSV=280 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los ensayos realizados con motivo de estudiar el impacto de la concentración de los agentes oxidantes en la reacción de RT: el O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, utilizando NiTiO<sub>3</sub> como catalizador. Al aumentar la concentración de O<sub>2</sub> en la alimentación del reactor, se observa una disminución en las conversiones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> y en la selectividad a H<sub>2</sub>. Este comportamiento se vincula al hecho de que al aumentar la cantidad de O<sub>2</sub> y estar presente el vapor de agua en la misma corriente, existe un exceso de agentes oxidantes en la atmósfera, lo cual tiene un impacto negativo sobre la actividad del catalizador en esta condición, posiblemente relacionado con la oxidación de los sitios activos del mismo (las partículas de Ni metálico que se transforman en NiO).

Por otra parte, al fijar la relación  $O_2/CH_4=0.1$  y aumentar moderadamente la concentración de vapor de agua en la alimentación de reacción se observa un aumento en la conversión del metano, en la selectividad a  $H_2$  y en la relación molar  $H_2/CO$  de los productos. Sin embargo, si se continúa aumentando la proporción de vapor se obtiene un impacto negativo tanto en las conversiones de los reactivos como en el rendimiento a hidrógeno, siendo el único parámetro beneficiado la relación molar  $H_2/CO$ , la cual aumenta debido a que al haber mayor cantidad de agua se favorece el reformado con vapor en el sistema. Existe entonces una cantidad óptima de vapor de agua en el biogás, la cual maximiza la cantidad de  $H_2$  a obtener.

### Resultados correspondientes al $LaNiO_3$

La Figura 2 muestra los resultados de los ensayos de reacción en función del tiempo para el rango térmico 700-900 °C, empleando una relación molar  $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2 = 1/0.7/0.1/0.55/2.4$  en la alimentación del reactor y una velocidad espacial GHSV = 280  $L h^{-1} g^{-1}$  cuando se utilizan 30 mg de  $LaNiO_3$  como catalizador sólido diluido.



**Figura 2.** Efecto de la temperatura en el desempeño del  $LaNiO_3$  en el RTM, utilizando una alimentación  $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/N_2 = 1/0.7/0.1/0.55/2.4$  y un GHSV = 280  $L h^{-1} g^{-1}$ .

A partir de la Figura 2 se observa que la conversión de  $CH_4$  se mantiene estable a 900°C, mientras que a temperaturas menores hay un aumento paulatino de la misma hasta alcanzar un estado estacionario. A diferencia del  $NiTiO_3$ , el  $LaNiO_3$  resultó ser estable y no se desactivó en el tiempo cuando se lleva a cabo la reacción de TRF a 700°C.

Por otro lado, se observa al igual que para el  $NiTiO_3$  un impacto positivo al elevar la temperatura en las conversiones de  $CH_4$  y  $CO_2$ , y la disminución de la relación  $H_2/CO$ .

CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>H<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> /CO
1/0.7/0.3/0/2.8	68.6	43.3	75.5	1.33
1/0.7/0.1/0/3.4	82.7	70.4	89.9	1.37
1/0.7/0.1/0.55/2.4	62.3	46.9	94.7	1.47
1/0.7/0.1/1.45/1.9	55.1	43.7	85.6	1.48

**Tabla 2.** Efecto del % de O<sub>2</sub> y del % H<sub>2</sub>O en la alimentación de reacción en el desempeño del LaNiO<sub>3</sub> para el RTM 800°C, GHSV=280 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos al evaluar el impacto de la concentración de los agentes oxidantes al utilizar LaNiO<sub>3</sub> como catalizador, en el RTM y en el reformado oxidativo de CH<sub>4</sub> (biogás + aire, sin agua). Al aumentar la concentración de O<sub>2</sub> en la alimentación del reactor se observa una caída en los valores de conversiones de los reactivos y en la selectividad a H<sub>2</sub> alcanzada, siendo la relación O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=0.1 la que conduce a un mayor rendimiento a H<sub>2</sub> para el caso del reformado oxidativo de metano.

En cuanto a la concentración de vapor de agua en la mezcla de alimentación del reactor, se observa que incrementar relación molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 0.55 a 1.45 en el RTM con el sólido ensayado en este caso no resulta conveniente, ya que se disminuye la selectividad a H<sub>2</sub> y también bajan las conversiones, especialmente de CH<sub>4</sub>. Esto implica que a bajas relaciones vapor/metano se consigue mantener en el tiempo una relación molar H<sub>2</sub>/CO de aproximadamente 1.5 en los productos, sin necesidad de recurrir a grandes caudales de vapor como suele requerir el reformado simple con vapor para que no se desactive el catalizador.

### Conclusiones

En este trabajo se prepararon dos perovskitas, NiTiO<sub>3</sub> y LaNiO<sub>3</sub>, y se evaluó su desempeño como catalizadores en el RTM. Además, se estudió el efecto de la temperatura y la concentración de los agentes oxidantes en la mezcla de alimentación de reacción sobre el desempeño de estos los catalizadores sólidos preparados.

Para la mezcla de alimentación de composición molar 1/0.7/0.1/0.55/2.4 a 800°C se obtuvieron conversiones de CO<sub>2</sub> cercanas al 45% para los dos materiales, mientras que la conversión de CH<sub>4</sub>, y la selectividad a H<sub>2</sub> fueron del 72.3% y 100.0% respectivamente para el NiTiO<sub>3</sub>, y del 62.3% y 94.7% para el LaNiO<sub>3</sub>, mostrando un desempeño superior del NiTiO<sub>3</sub> en esta condición en particular.

Los ensayos realizados al variar el % de O<sub>2</sub> en la alimentación develaron que la concentración de este gas afecta la actividad de los catalizadores basados en Ni, ya que este metal es susceptible a sufrir oxidaciones en atmósferas suficientemente oxidantes, lo cual repercute negativamente en su desempeño catalítico.

Respecto al contenido de vapor de agua en la alimentación del reactor, el valor óptimo para ambos sólidos resultó ser el correspondiente a la relación H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 0.55.

Por otra parte, se observó para ambos sólidos un aumento de las conversiones y del rendimiento a H<sub>2</sub> al elevar la temperatura.

De acuerdo con los resultados presentados, se puede concluir que ambos materiales resultaron ser activos catalíticamente en la reacción de reformado triple de metano, permaneciendo estables sus desempeños catalíticos durante más de 50 horas de reacción en continuo para la mayoría de las condiciones exploradas en este estudio.

### Agradecimientos

Agradecemos la financiación recibida a CONICET (PIP 0065), Proyecto UNLP (I-248) y los subsidios otorgados a partir del programa Jóvenes Investigadores de UNLP 2022 (M. F. Volpe G. y F. M. Perez).

### Referencias

- [1] Informe técnico: Relevamiento de Producción de Digeridos de Plantas de Biogás en Argentina (2021). Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Argentina.
- [2] C. Song, W. Pan, Catalysis Today 98 (2004) 463-484.

- [3] D. Pham Minh, X. H. Pham, T. J. Siang, D.V. N. Vo. Applied Catalysis A, General 621 (2021) 118202.
- [4] L. Toscani, M. F. Volpe Giangiordano, N. Nichio, F. Pompeo, S. Larrondo, Int. J. of Hydrogen Energy 45, 43 (2020) 23433-23443.
- [5] J. F. S. Ribeiro, A. A. Souza, E. C. N. L. Lima, M. J. B. Souza, A. M. Garrido Pedros, Scientia Plena 16 (12), (2020) 127202.
- [6] Y. Zhang, S. Zhang, J. L. Gossage, H. H. Lou, and T. J. Benson, Energy Fuels 28 (2014) 2717-2726.