



**Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza**



**Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza**

## INGENIERÍA QUÍMICA

Proyecto Fin de Carrera

# HIDRÓGENO DE ALTA PUREZA A PARTIR DE BIOGÁS MEDIANTE FERRITAS DE NÍQUEL Y COBALTO

Autor: Juan Martínez Tutor  
Director: Paúl Durán Sánchez  
Ponente: José Ángel Peña Llorente

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
Escuela de Ingeniería y Arquitectura (Universidad de Zaragoza)  
Curso 2014/2015  
Diciembre de 2014



## **Agradecimientos**

*En primer lugar quisiera agradecer a mi director Paúl Durán Sánchez y mi ponente José Ángel Peña Llorente por la oportunidad de realizar mi Proyecto Final de Carrera en el Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno; también a Jorge Plou Gómez y Javier Herguido Huerta. Agradecerles a todos ellos su tiempo, disponibilidad, ayuda y conocimientos brindados.*

*A mis compañeros de carrera y erasmus gracias por todo este tiempo en el que hemos pasado buenos y malos momentos. Muchos de ellos son más que amigos. Gracias a todas las experiencias vividas en común han hecho la persona que soy.*

*Gracias a mis familiares y amigos y por apoyarme cada vez que lo necesito.*

*Finalmente, quiero agradecer especialmente a mis padres la formación que me han ofrecido. Gracias por estar siempre ahí.*  
**GRACIAS.**

*“¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua, descompuesta en sus elementos por la electricidad. Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor. El agua será el carbón del futuro.”*

*Julio Verne  
“La isla misteriosa” (1874)*



# **HIDRÓGENO DE ALTA PUREZA A PARTIR DE BIOGÁS MEDIANTE FERRITAS DE NÍQUEL Y COBALTO**

## **Resumen**

Este proyecto surge de la necesidad de encontrar alternativas energéticas al uso de combustibles fósiles que sean viables tecnológica y económicamente.

En este proyecto se ha estudiado la producción y purificación de hidrógeno a escala de laboratorio, combinando el reformado seco de biogás y el proceso *Steam-Iron*. Este estudio se encuentra dentro de un contexto energéticamente renovable y sostenible debido al empleo de biogás como agente reductor y de agua como agente oxidante. El hidrógeno obtenido, con una pureza muy alta, puede ser empleado en pilas de combustible tipo PEM.

Se ha partido de un biogás sintético, formado por metano y dióxido de carbono (simula un biogás desulfurado). La reacción se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo que contiene ferritas de níquel o cobalto. En primer lugar, durante la reducción de la ferrita, el biogás se transforma en gas de síntesis por efecto de la reacción con la ferrita reduciendo a ésta a su mínimo estado de oxidación. Posteriormente se produce la oxidación con vapor de agua, regenerando la estructura inicial de la ferrita y obteniendo como único producto hidrógeno.

El proceso se ha seguido mediante el uso de micro-cromatografía de gases. Las variables que se han analizado son: efecto de la composición de la ferrita (de níquel y cobalto, con o sin alúmina), temperatura de la etapa de reducción y recuperación de la ferrita en la etapa de oxidación.

Como etapa previa al estudio en reactor de lecho fijo, se llevaron a cabo una serie de medidas dinámicas e isotermas en termobalanza, estudiando la influencia de las variables anteriores y de los métodos de preparación. Además, se ha realizado la caracterización de las ferritas frescas mediante los métodos de difractometría de Rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).



# Índice de contenidos

Agradecimientos .....	ii
Resumen .....	iv
Índice de contenidos.....	vi
Índice de figuras.....	viii
Índice de tablas.....	xi
1. Introducción .....	1
1.1.    Crisis energética y medioambiental .....	1
1.2.    Fuentes energéticas sostenibles: Biogás.....	2
1.3.    Hidrógeno como alternativa energética. ....	3
1.4.    Reformado seco de metano.....	4
1.5.    Proceso <i>Steam-Iron</i> .....	5
1.6.    Combinación de reformado seco de metano y <i>Steam-Iron</i> .....	6
1.7.    Uso de óxidos mixtos de hierro en el proceso combinado .....	7
1.8.    Objetivos y alcance.....	9
2. Estudios preliminares.....	10
2.1.    Reacciones involucradas y termodinámica del proceso .....	10
2.2.    Sólidos reactivos.....	12
2.2.1.    Métodos de síntesis .....	14
2.2.2.    Caracterización de los sólidos frescos.....	14
2.3.    Sistema experimental.....	22
2.3.1.    Descripción del equipo de termogravimetría avanzada en STA .....	22
2.3.2.    Descripción de la instalación de lecho fijo .....	24
3. Resultados y discusión .....	27
3.1.    Experimentos de termogravimetría en STA .....	27
3.1.1.    Efecto del método de preparación en la etapa de reducción de los óxidos mixtos de níquel / hierro.....	27
3.1.2.    Efecto de la relación molar en la reducción de los óxidos dobles Ni/Fe y Co/Fe.....	29
3.1.3.    Efecto de la temperatura en el grado de reducción de las ferritas de níquel y cobalto....	29
3.1.4.    Efecto de la composición de óxido en la generación de hidrógeno durante la oxidación.	32
3.1.5.    Efecto de la temperatura de reducción en la generación de hidrógeno durante la oxidación.....	34
3.2.    Experimentos en lecho fijo.....	35
3.2.1.    Descomposición del biogás por efecto térmico .....	35
3.2.2.    Efecto de la temperatura en la reducción de los óxidos mixtos con biogás .....	36
3.2.3.    Efecto de la composición de los óxidos sobre el grado de reducción.....	40
3.2.4.    Balances de materia elementales .....	42
3.2.5.    Efecto de las condiciones de reducción sobre la generación de hidrógeno en la oxidación.	44
4. Conclusiones .....	47
5.Bibliografía .....	49

## Anexos

A.1. Cálculo de las condiciones del sistema de adición de reactivos gaseosos .....	53
A.2. Calibrado de los medidores-controladores de flujo másico .....	55
A.3. Descripción del sistema cromatográfico .....	59
A.3.1. Elaboración del método cromatográfico.....	59
A.3.2. Calibración del cromatógrafo de gases .....	62
A.3.3. Calibración del backflush.....	65
A.4. Cálculo del tiempo medio de residencia del sistema .....	66
A.5. Estudio y cálculos de los óxidos mixtos .....	68
A.6. Métodos de síntesis de los sólidos .....	70
A.7. Caracterización individual de sólidos por XRF y XRD.....	73
A.8. Cálculo de la variación de masa teóricos de los óxidos en las etapas redox.....	79
A.9. Experimentos en blanco del equipo de termogravimetría.....	81
A.10. Metodología experimental .....	82
A.11. Estudio de reproducibilidad.....	84
A.12. Resultados de los experimentos en lecho fijo .....	86
A.13. Abstract enviado al Iberconappice 2014 .....	105

## Índice de figuras

Figura 1.1. Evolución de la producción mundial de petróleo .....	1
Figura 1.2. Materia prima accesible y producción potencial anual de biogás en España por CCAA. ....	3
Figura 1.3. Principales aplicaciones del gas de síntesis. ....	5
Figura 1.4. Diagrama del proceso combinado de reformado seco de metano y Steam-Iron.....	7
Figura 1.5. Transformación del óxido mixto en el proceso acoplado de MDR+SIP. ....	8
Figura 2.1. Composición teórica de equilibrio del reformado seco de metano en función de la temperatura.....	11
Figura 2.2. Diagrama de <i>Baur-Glaessner</i> de equilibrio de óxidos de hierro en fase sólida. ....	12
Figura 2.3. Difractograma comparativo de los métodos de síntesis de óxidos dobles.....	17
Figura 2.4. Difractograma comparativo métodos de síntesis, intensidad de los picos del $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ . ....	18
Figura 2.5. Difractograma comparativo de los óxidos dobles de níquel-hierro.....	18
Figura 2.6. Difractograma comparativo de los óxidos dobles de cobalto-hierro. ....	19
Figura 2.7. Difractograma del óxido triple de Al-Ni-Fe. ....	20
Figura 2.8. Difractograma comparativo del óxido doble Ni-Fe sintetizado en este trabajo y la muestra comercial. ....	21
Figura 2.9. Difractograma comparativo del óxido doble Co-Fe sintetizado en este trabajo y la muestra comercial. ....	21
Figura 2.10. Esquema del equipo de termogravimetría STA. ....	22
Figura 2.11. Portamuestras regenerado y sin regenerar. ....	24
Figura 2.12. Esquema de la instalación de lecho fijo. ....	24
Figura 3.1. Reducción en rampa de temperatura, comparativa de los métodos de síntesis. ....	28
Figura 3.2. Reducción en rampa de temperatura, comparativa de la composición de los óxidos. ....	29
Figura 3.3. Reducción isoterma. Efecto de la temperatura en óxidos mixtos de níquel y cobalto estequiométricos. ....	30
Figura 3.4. Reducción isoterma. Comparativa de los óxidos ternarios de níquel-aluminio-hierro. ....	31
Figura 3.5. Reducción isoterma. Comparativa de los óxidos mixtos comerciales. ....	32
Figura 3.6. Oxidación en rampa de temperatura, comparativa de la composición de los óxidos. ....	33
Figura 3.7. Influencia de la composición del óxido sobre la generación de hidrógeno durante la etapa de oxidación en rampa de temperatura. ....	33
Figura 3.8. Influencia de la temperatura de reducción sobre la generación de hidrógeno durante la etapa de oxidación posterior. ....	34
Figura 3.9. Conversión de los componentes del biogás sintético debido a su descomposición térmica. ....	36
Figura 3.10. Flujos molares de productos en la etapa de reducción de $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ a 800 °C .....	37
Figura 3.11. Efecto de la temperatura en la conversión de $\text{CH}_4$ y $\text{CO}_2$ utilizando $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ . Etapa de reducción .....	38
Figura 3.12. Efecto de la temperatura en la conversión de $\text{CH}_4$ y $\text{CO}_2$ utilizando $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ . Etapa de reducción. ....	39
Figura 3.13. Diagrama <i>Baur-Glaessner</i> de las especies carbonadas. ....	40
Figura 3.14. Efecto de la composición de los óxidos de Ni-Fe en la conversión de $\text{CH}_4$ y $\text{CO}_2$ . ....	41
Figura 3.15. Efecto de la composición de los óxidos de Co-Fe en la conversión de $\text{CH}_4$ y $\text{CO}_2$ . Etapa de reducción. ....	41
Figura 3.16. Efecto de la composición de los óxidos triples en la conversión de $\text{CH}_4$ y $\text{CO}_2$ .....	42
Figura 3.17. Balances elementales de la etapa de reducción utilizando $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .....	43
Figura 3.18. Oxígeno extraído en la reducción de los óxidos. ....	44

Figura 3.19. Flujo molar de H <sub>2</sub> en la etapa de oxidación a 600 °C previa reducción a 900 °C.....	45
Figura 3.20. Efecto de las condiciones de reducción en la producción de hidrógeno.....	46
Figura A.1. Recta de calibrado del medidor de flujo del H <sub>2</sub> .....	55
Figura A.2. Recta de calibrado del medidor de flujo del CO.....	56
Figura A.3. Recta de calibrado del medidor de flujo del CH <sub>4</sub> .....	56
Figura A.4. Recta de calibrado del medidor de flujo del CO <sub>2</sub> .....	57
Figura A.5. Recta de calibrado del medidor de flujo del N <sub>2</sub> .....	57
Figura A.6. Recta de calibrado del medidor de flujo del Ar.....	58
Figura A.7. Recta de calibrado del medidor de flujo del He.....	58
Figura A.8. Cromatograma correspondiente al canal 1 (Molsieve 5 Å).....	61
Figura A.9. Cromatograma correspondiente al canal 2 (Pora PlotQ).....	61
Figura A.10. Cromatograma correspondiente al canal 3 (CP-Sil 5CB).....	61
Figura A.11. Recta de calibrado del cromatógrafo de gases del H <sub>2</sub> .....	62
Figura A.12. Recta de calibrado del cromatógrafo de gases del CO.....	63
Figura A.13. Recta de calibrado del del cromatógrafo de gases CH <sub>4</sub> .....	63
Figura A.14. Recta de calibrado del cromatógrafo de gases del CO <sub>2</sub> .....	64
Figura A.15. Recta de calibrado del cromatógrafo de gases del N <sub>2</sub> .....	64
Figura A.16. Diagrama de funcionamiento del backflush.....	65
Figura A.17. Curva de calibrado del backflush utilizando CO.....	65
Figura A.18. Cálculo del tiempo medio de residencia de la instalación experimental.....	66
Figura A.19. Celda unidad de los óxidos mixtos de Ni-Fe y Co-Fe.....	68
Figura A.20. Montaje para la síntesis sol-gel.....	71
Figura A.21. Sol-gel tras el secado en la estufa.....	71
Figura A.22. Montaje para la síntesis por coprecipitación.....	72
Figura A.23. Óxido tras la calcinación.....	72
Figura A.24. Difractogramas XRD. Métodos de síntesis.....	76
Figura A.25. Difractograma XRD. Óxidos de distintas composiciones.....	77
Figura A.26. Blancos de los experimentos isotermos. Etapa de reducción.....	81
Figura A.27.1. Estudio de reproducibilidad para la etapa de reducción.....	84
Figura A.27.2. Estudio de reproducibilidad para la etapa de oxidación.....	85
Figuras A.28. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 800 °C. Óxidos de Ni-Fe.....	87
Figuras A.29. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 800 °C. Óxidos de Ni-Fe.....	88
Figuras A.30. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 800 °C. Óxidos de Co-Fe.....	89
Figuras A.31. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 800 °C. Óxidos de Co-Fe.....	90
Figuras A.32. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 800 °C. Óxidos de Al-Ni-Fe.....	91
Figuras A.33. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 800 °C. Óxidos de Al-Ni-Fe.....	92
Figuras A.34. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 900 °C. Óxidos de Ni-Fe.....	93
Figuras A.35. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 900 °C. Óxidos de Ni-Fe.....	94
Figuras A.36. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 900 °C. Óxidos de Co-Fe.....	95
Figuras A.37. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 900 °C. Óxidos de Co-Fe.....	96
Figuras A.38. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 900 °C. Óxidos de Al-Ni-Fe.....	97

Figuras A.39. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 900 °C.	
Óxidos de Al-Ni-Fe. ....	98
Figuras A.40. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 1000 °C. Óxidos de Ni-Fe. ....	99
Figuras A.41. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 1000 °C.	
Óxidos de Ni-Fe.....	100
Figuras A.42. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 1000 °C. Óxidos de Co-Fe.....	101
Figuras A.43. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 1000 °C.	
Óxidos de Co-Fe.....	102
Figuras A.44. Experimentos en lecho fijo. Reducción isoterma a 1000 °C. Óxidos de Al-Ni-Fe.....	103
Figuras A.45. Experimentos en lecho fijo. Oxidación isoterma a 600 °C tras reducción a 1000 °C.	
Óxidos de Al-Ni-Fe. ....	104

## Índice de tablas

Tabla 1.1. Densidades energéticas de diversos combustibles .....	4
Tabla 2.1. Coeficientes estequiométricos de los óxidos dobles (A = Ni, Co y B = Fe). ....	13
Tabla 2.2. Coeficientes estequiométricos de los óxidos triples. ....	13
Tabla 2.3. Resultados del análisis XRF de los óxidos dobles. ....	15
Comparativa de los métodos de síntesis. ....	15
Tabla 2.4. Resultados del análisis XRF de los óxidos dobles de níquel y cobalto. ....	15
Comparativa de las composiciones.....	15
Tabla 2.5. Resultados del análisis XRF de los óxidos triples.....	16
Tabla 2.6. Condiciones genéricas de operación para los experimentos termodinámicos en STA.....	23
Tabla 3.2. Condiciones de operación genéricas de los experimentos en lecho fijo. ....	35
Tabla A.1. Variables de operación del método cromatográfico. ....	59
Tabla A.2. Conductividad térmica de gases. ....	60
Tabla A.3. Tiempos de retención de las especies analizadas en cada columna. ....	60
Tabla A.4. Tiempos medios de residencia de la planta de lecho fijo. ....	67
Tabla A.5. Coeficientes estequiométricos de los óxidos dobles (A = Ni o Co). ....	69
Tabla A.6. Coeficientes estequiométricos de los óxidos triples.....	69
Tabla A.7. Reactivos empleados para las síntesis. ....	70
Tablas A.8. Resultados del XRF. Métodos de síntesis. ....	73
Tablas A.9. Resultados del XRF. Óxidos con distintas composiciones. ....	74
Tabla A.10. Valores teóricos de perdida/recuperación de masa en los ciclos redox. ....	80
Tabla A.11. Programación del horno de alta temperatura .....	82
Tabla A.12. Condiciones de operación de los experimentos en lecho fijo en la etapa de reducción.86	
Tabla A.13. Condiciones de operación de los experimentos en lecho fijo en la etapa de oxidación. 86	

## 1. Introducción

### 1.1. Crisis energética y medioambiental

La sociedad actual afrontará con los años una crisis energética importante debida sobre todo a la fuerte dependencia de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, etc.), fuentes disponibles de manera finita. Actualmente, el auge de los países menos industrializados que pretenden alcanzar el modelo de desarrollo de los países del primer mundo, acrecienta esta crisis.

En el caso específico del petróleo, las reservas mundiales se estiman en 40 años, y las de gas natural en 60 [IEA, 2002]. Según el informe del *Energy Watch Group* [Schindler y Zittel, 2013], la producción global de petróleo alcanzó su pico máximo ya en el año 2012 (Figura 1.1). Esta limitación de reservas va unida a la concentración geográfica de los yacimientos, que facilita presiones políticas por parte de los países productores.

Para poder continuar con el modelo de consumo energético actual, es necesario volver la vista hacia fuentes de energía alternativas y renovables que satisfagan la demanda futura.

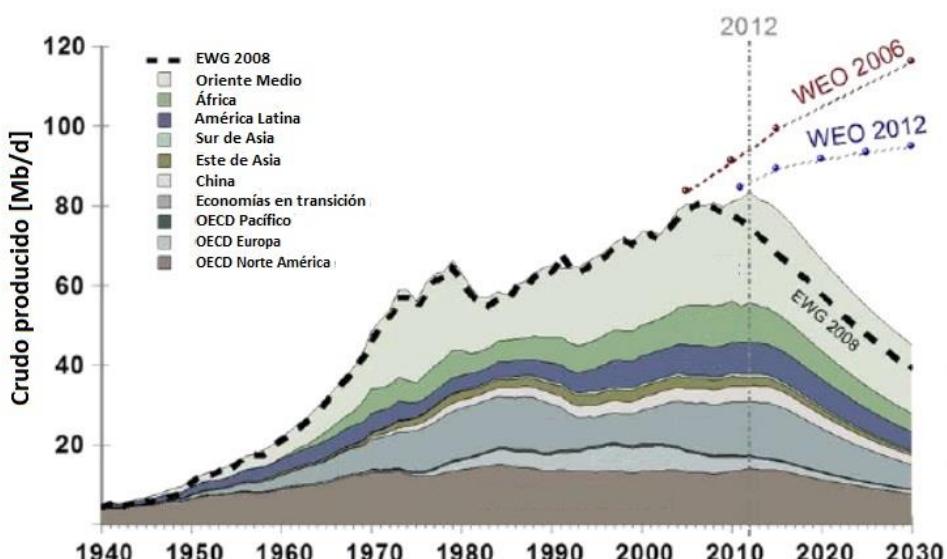


Figura 1.1. Evolución de la producción mundial de petróleo, tomado de *World Energy Outlook* [Zittel et al., 2013].

Unido a la crisis energética actual, hay una crisis medioambiental como consecuencia de la explotación de los combustibles fósiles. Debido a su combustión, principalmente con fines energéticos y de transporte, se emite a la atmósfera una gran cantidad de gases, denominados de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ). Estos gases impiden que la radiación solar salga de la atmósfera aumentando la temperatura de la Tierra [Meunier, 2007].

Además de los gases anteriores, se une el metano que aumenta esta problemática medioambiental. Su impacto en la atmósfera tiene dos consecuencias: por un lado tiene carácter reductor y reacciona con la capa de ozono, generando dióxido de carbono, lo cual acrecienta el anteriormente

mencionado “efecto invernadero”. Por otro lado, el propio metano tiene más eficacia para absorber la radiación infrarroja procedente de la Tierra que el dióxido de carbono [AMEG, 2013].

Como solución a esta problemática, el futuro energético global debe pasar por la búsqueda de combustibles, energías y métodos productivos de carácter renovable, y que no afecten el medioambiente.

En este proyecto se plantea utilizar como materia prima la biomasa y concretamente el biogás, obtenido a partir de ella, para generar hidrógeno de alta pureza que pueda utilizarse como vector energético.

## **1.2. Fuentes energéticas sostenibles: Biogás**

El biogás es una mezcla de gases formada por la descomposición anaeróbica de la materia orgánica. Esta materia orgánica, tiene procedencia muy variada como son los residuos sólidos urbanos (RSU), ganaderos (como purines y estiércoles), o residuos agroalimentarios, (residuos cárnicos, del pescado, lácteos y hortofrutícolas). También se considera materia prima para la producción de biogás los residuos industriales como los lodos de las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), cultivos energéticos, glicerina, bioetanol, etc. [Probiogás, 2009].

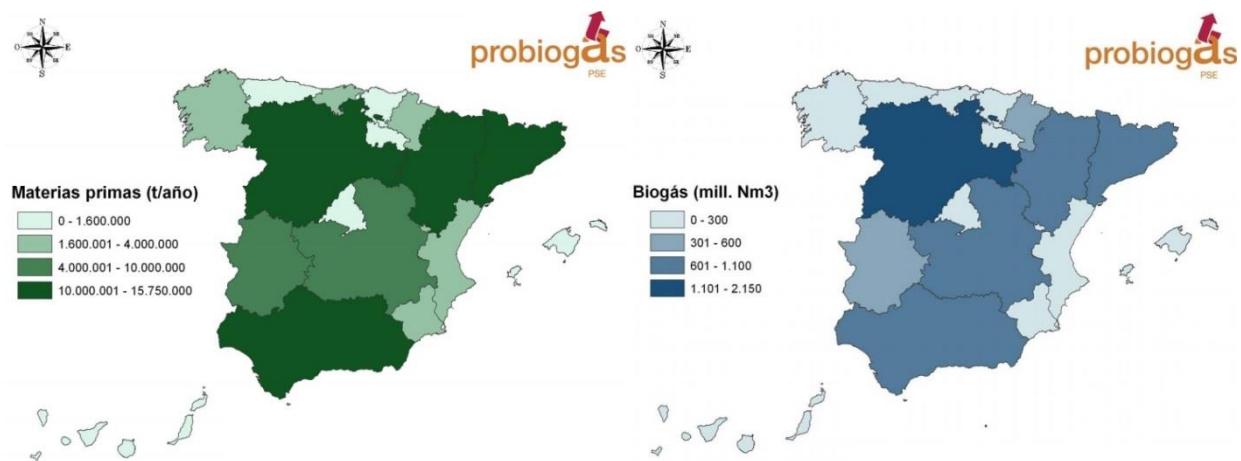
La principal apuesta para la producción renovable de hidrógeno son los RSU debido a que se encuentran cerca de los centros de consumo, aumentando la seguridad en su transporte y disminuyendo costes. Además, se reduce el volumen de residuos generados por el hombre (en España 23.281.979 Tm/año en 2011). [Anuario de Estadística, 2014]).

La composición del biogás varía en función de la materia prima (biomasa) utilizada para su producción. Sus componentes principales son metano ( $\text{CH}_4$ , 50-70 %v), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ , 30-50 %v) y trazas de otros compuestos como sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).

En las Figura 1.2. que se muestra a continuación, se puede observar la materia prima accesible (Tm/año) a partir de materias primas agroindustriales (imagen izquierda) y la producción potencial accesible de biogás (Nm<sup>3</sup>/año) en España dividido por Comunidades Autónomas (imagen derecha) [Probiogás, 2009].

Como se puede observar, las comunidades con mayor actividad agropecuaria son las que presentan mayor potencial.

*Hidrógeno de alta pureza a partir de biogás mediante ferritas de níquel y cobalto.*



**Figura 1.2. Materia prima accesible y producción potencial anual de biogás en España por CCAA, tomado de [Probiogás, 2009].**

En la actualidad, los usos principales que se dan a dicho biogás son: la inyección a la red de gas natural, en biocarburantes, cogeneración así como en pequeños motores de combustión [Anuario de estadística, 2009].

### **1.3. Hidrógeno como alternativa energética.**

Hasta hace poco, la producción de hidrógeno ha estado enfocada mayoritariamente hacia la industria petroquímica (producción “cautiva” para consumo en la propia industria) en procesos como hidrotratamientos e hidrocraqueos, o en la industria química básica para la producción de amoníaco, metanol, etc.

Su generación se realiza principalmente mediante reformado con vapor de agua del gas natural. Es un proceso eficiente y competitivo económicamente, pero el hidrógeno producido contiene impurezas de monóxido de carbono y genera gases de efecto invernadero, lo que lo hace inservible para otras prácticas salvo que se proceda a su purificación.

La principal ventaja del hidrógeno como vector energético, no reside únicamente en ser prácticamente inagotable, sino en sus valores de energía almacenada por unidad de masa. En Tabla 1.1 se muestra una comparación de estos valores respecto a los combustibles convencionales en su forma habitual de suministro.

**Tabla 1.1. Densidades energéticas de diversos combustibles, tomado de [Linares y Moratilla, 2007].**

	Energía almacenada			
	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	Volumen [kWh/m <sup>3</sup> ]	Volumen [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	Masa [kWh/kg]
<b>H<sub>2</sub> líquido (1 bar; -252.8 °C)</b>	70.71	2375	3	33.59
<b>H<sub>2</sub>gas (300 bar; 25 °C)</b>	20.55	690	3	33.59
<b>H<sub>2</sub>gas (700 bar; 25 °C)</b>	47.96	1611	3	33.59
<b>Gas natural (1 bar; 25 °C)</b>	0.65	9.1	10	13.93
<b>Butano líquido (25 °C)</b>	550	7000	33	12.73
<b>Gasolina</b>	750	9270	-	12.36

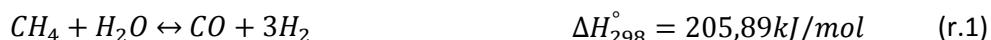
Como se puede apreciar, el hidrógeno es capaz de almacenar casi el triple de energía por unidad de masa que los otros combustibles comparados. Otra ventaja que presenta el hidrógeno es que su combustión solo produce vapor de agua, por lo que su utilización es ideal para frenar el efecto invernadero.

Actualmente, se está investigando en tecnologías viables para la producción de hidrógeno a gran escala para su empleo como vector energético, sobre todo como combustible para vehículos. El elemento para la conversión final del hidrógeno son las llamadas *pilas de combustible* que transforman la energía química en energía eléctrica. Éstas han experimentado una gran evolución en los últimos años y su eficiencia ya no es una barrera para su aplicación comercial.

#### 1.4. Reformado seco de metano

El reformado de metano es uno de los procesos más importantes en la industria química, empleado para la obtención de gas de síntesis (formado por CO y H<sub>2</sub>). El reformado de metano puede realizarse con vapor de agua o con dióxido de carbono. Las reacciones que tienen lugar son:

- Reformado de metano con vapor de agua (MSR):



- Reformado seco de metano (MDR):



Debido a la naturaleza del biogás, la reacción que tendrá lugar en el proceso a estudiar es la de reformado seco de metano (r.2). Con este reformado, se obtiene una corriente de gas de síntesis con un ratio H<sub>2</sub>/CO menor que en el reformado con vapor de agua, pero que aun así contiene mayor carácter reductor que el biogás.

El reformado seco de metano es un proceso lento, que necesita un catalizador para acelerar la reacción. Los catalizadores desarrollados están basados principalmente en níquel, cobalto y zinc. Las investigaciones se centran en mejorarlos, incorporando soportes o aditivos que aumenten su actividad catalítica y eviten la deposición de coque [Joo y Jung, 2002; Pinheiro et al., 2009].

El gas obtenido con el reformado es el llamado “gas de síntesis”, que se utiliza en diversos procesos como materia prima como se muestra en la Figura 1.3. El gas de síntesis puede ser una fuente de hidrógeno mediante su purificación, aunque sus principales usos son la producción de amoníaco, metanol e hidrocarburos.

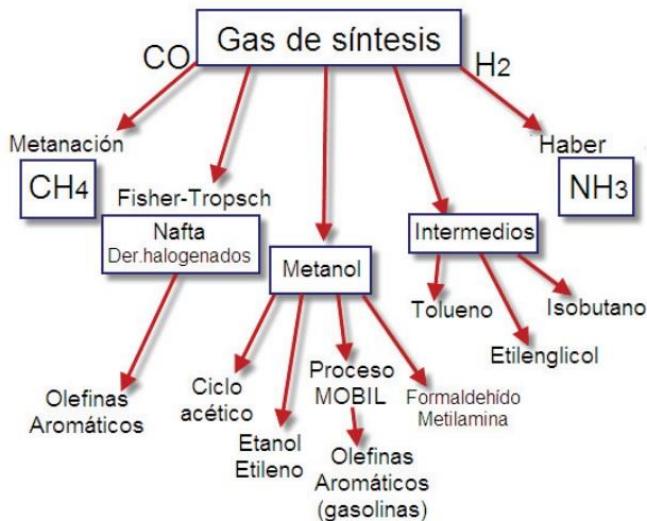


Figura 1.3. Principales aplicaciones del gas de síntesis.

## 1.5. Proceso Steam-Iron

El proceso *Steam-Iron* (SIP) es un método de producción de hidrógeno descubierto en la primera década del siglo XX [Messerschmitt, 1910]. Su uso fue desplazado por el reformado de metano con vapor de agua debido a la gran disponibilidad de gas natural que se dio en décadas posteriores. Sin embargo, debido al agotamiento de las reservas de petróleo y gas, este proceso está siendo retomado en la actualidad como un método de purificación y almacenamiento de hidrógeno, libre de CO y CO<sub>2</sub> [Lorente et al., 2008].

Los materiales más utilizados para el almacenamiento de hidrógeno son los óxidos de hierro debido a sus altas capacidades redox, disponibilidad y viabilidad económica [Otsuka et al., 2003]. Presentan un peso molecular bajo y el metal se encuentra en un estado de oxidación alto, que permitirá una mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno.

El proceso consiste en la aplicación de ciclos reducción-oxidación mediante un óxido metálico. En la primera etapa, el óxido de hierro inicial (hematita), primero se reduce a magnetita y finalmente queda reducido a hierro metálico debido al gas de síntesis producido en el reformado seco (H<sub>2</sub> y CO). La corriente de salida estará compuesta por vapor de agua, dióxido de carbono y el gas de síntesis no reaccionado. Las reacciones implicadas son las siguientes:

- Reducción de hematita a magnetita:



- Reducción de magnetita a hierro metálico:



Las reducciones de magnetita a hierro, que son endotérmicas, ocurren a menor velocidad que las de hematita a magnetita debido a que se parte de un depósito denso de hierro entorno a la partícula de magnetita, que inhibe el transporte gaseoso durante la reacción [Pourghahramani y Forssberg., 2007].

En la siguiente etapa, se produce la oxidación del hierro a magnetita previamente reducido usando vapor de agua (no se llega a obtener hematita debido a limitaciones termodinámicas). El producto de esta etapa es una corriente de hidrógeno puro, previa condensación del vapor de agua no reaccionado.



La problemática principal del uso de esta tecnología es la disminución de la reactividad del sólido debido a su alteración estructural y sinterización, causada por los ciclos reducción-oxidación [Lorente et al., 2008].

Este proceso de generación de hidrógeno es considerado una forma segura y medioambientalmente sostenible ya que no se desechan productos tóxicos o peligrosos durante los ciclos. Además, el hidrógeno es “almacenado” químicamente como un metal reducido que no necesita de ninguna medida especial de seguridad para su almacenamiento. Para su regeneración, únicamente se pondrá en contacto el metal reducido con vapor de agua.

Combinando estas etapas (ciclos de reducción y oxidación) es posible lograr un proceso semicontinuo para la producción de hidrógeno de alta pureza.

## **1.6. Combinación de reformado seco de metano y *Steam-Iron***

Debido a la dificultad de la separación de los productos del reformado seco de metano (CO y H<sub>2</sub>) se plantea combinar este proceso con el *Steam-Iron* con el que sí se obtienen corrientes puras de hidrógeno. Este método, consiste en la realización del proceso de reformado seco de metano para producir una corriente de gas de síntesis y que el hidrógeno y el CO de esta corriente sean los agentes reductores del proceso *Steam-Iron*. Una vez reducido el óxido, se produce la oxidación con vapor de agua para generar una corriente de hidrógeno libre de impurezas. Las posibles reacciones químicas y las restricciones termodinámicas para este proceso se explican con detalle en el Capítulo 2.

El objetivo de este proyecto es el estudio de las condiciones de operación del proceso explicado con anterioridad, aplicado dentro de un mismo reactor, para la producción de hidrógeno de alta pureza.

## Hidrógeno de alta pureza a partir de biogás mediante ferritas de níquel y cobalto.

Los óxidos empleados en esta investigación son óxidos mixtos (ferritas), cuyas fases metálicas tienen un componente con carácter catalítico (níquel -  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  - o cobalto -  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y un componente con carácter redox (en este caso óxidos de hierro). La composición y síntesis de cada óxido se explicará en el Apartado 2.2.

En el proceso en conjunto (Figura 1.4), en un primer paso, el óxido de níquel (o cobalto) de la espinela inversa se reduce a níquel (o cobalto) metálico. Éste, actuará como catalizador en la reacción de reformado seco, formándose gas de síntesis a partir del biogás alimentado. Este gas, será capaz de reducir el óxido de hierro a hierro metálico (etapa de reducción del proceso *steam-iron*). Una vez concluida esta etapa, se realiza la reoxidación con vapor de agua, regenerándose el hierro a óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y obteniéndose como producto  $\text{H}_2$  puro. En la Figura 1.4 se muestra un esquema del proceso combinado.

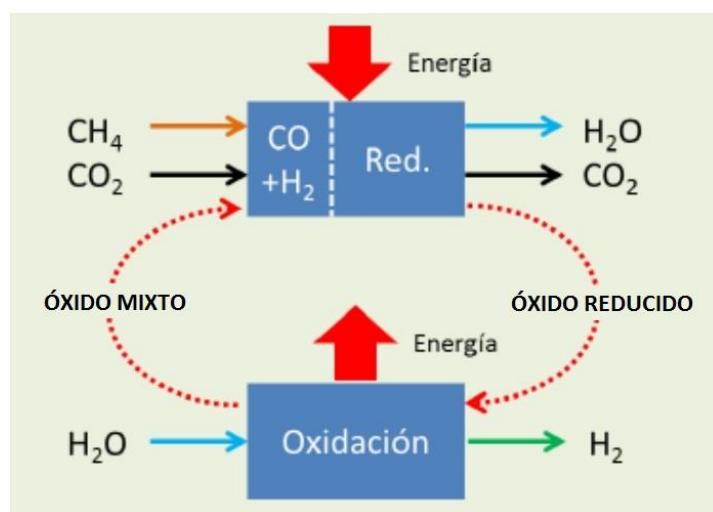


Figura 1.4. Diagrama del proceso combinado de reformado seco de metano y Steam-Iron.

### 1.7. Uso de óxidos mixtos de hierro en el proceso combinado

Los óxidos de hierro y otro metal, también llamados ferritas, son materiales con una gran variedad de usos industriales debido a sus propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y catalíticas.

Este tipo de óxidos, cristalizan en un sistema cúbico, cuya fórmula empírica se puede expresar como  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , donde M representa un metal de transición. Su estructura fue ampliamente estudiada a mediados del siglo XX [Gorter, 1954, Blasse, 1964]. En este proyecto se experimentará con óxidos mixtos donde un metal (níquel o cobalto) tiene carácter catalítico, y el otro (hierro) el carácter redox. La explicación de estas estructuras se encuentra en el Anexo A.4.

Este tipo sólidos son ampliamente utilizados como “transportadores de oxígeno” (*oxygen carrier*) en procesos de *Chemical Looping Combustion*, donde se busca una alternativa sostenible con el medio ambiente a la combustión convencional con fines energéticos (con captura de  $\text{CO}_2$  post-combustión). En ellos, la separación del  $\text{CO}_2$  se da en el mismo proceso de combustión. El óxido actúa como transportador del oxígeno del aire al combustible [Syamial et al., 2008, Adámez et al., 2012].

La aplicación de estos sólidos para la producción de hidrógeno, plantea su utilización para transferir el oxígeno presente en las moléculas de agua al óxido según muestra la Figura 1.5. El proceso acoplado ha sido explicado en el apartado anterior.

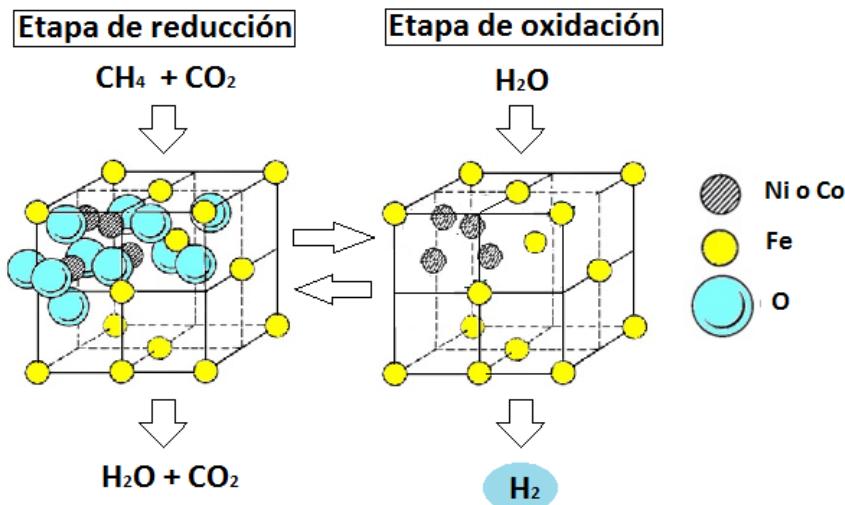


Figura 1.5. Transformación del óxido mixto en el proceso acoplado de MDR+SIP.

## **1.8. Objetivos y alcance**

Los objetivos principales de este Proyecto Fin de Carrera son:

- Montaje de un sistema experimental de lecho fijo donde se estudiará el comportamiento de los óxidos en distintas condiciones de operación.
- Síntesis de óxidos mixtos con estructura de espinela inversa (ferritas) con distintas proporciones de elementos metálicos (níquel o cobalto) a hierro.
- Estudio termogravimétrico de los óxidos donde se contabilizaran las variaciones de masa sufridas por los óxidos sintetizados durante los procesos de reducción y oxidación.
- Estudio dentro de una instalación de lecho fijo de los parámetros que condicionan la eficacia final los óxidos mixtos de hierro, para el proceso combinado de reformado seco de metano y *Steam-Iron* para la producción de hidrógeno, como son: su síntesis, composición, influencia de la temperatura de reducción, etc.

El estudio se completará con la caracterización de los óxidos por Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X.

## 2. Estudios preliminares

En este apartado se explicará en primer lugar la termodinámica del proceso debido a su complejidad. A continuación se profundizará en el estudio de los óxidos, método de síntesis y caracterización. Finalmente se describirán el equipo de termogravimetría y la instalación de lecho fijo donde se han realizado los experimentos.

### 2.1. Reacciones involucradas y termodinámica del proceso

El uso de biogás sintético, compuesto por CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, genera un gran número de reacciones químicas, lo que complica el estudio del proceso. Algunas de las más importantes son las siguientes:

Las principales reacciones en fase gas:

- Descomposición catalítica de metano



- Reformado seco de metano



- Reformado de metano con vapor de agua



- “Water gas shift”



- Equilibrio de Boudouard



A continuación, se muestran las reacciones entre las fases sólida y gaseosa:

- Reducción del óxido de níquel (o cobalto)



- Reducción de hematita a magnetita



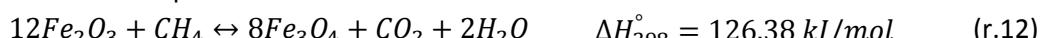
- Reducción de magnetita a hierro metálico



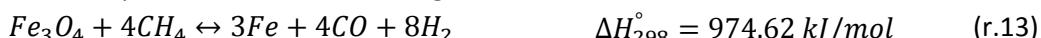
- Oxidación parcial de metano con hematita



- Oxidación completa de metano con hematita



- Oxidación parcial de metano con magnetita



- Oxidación completa de metano con magnetita

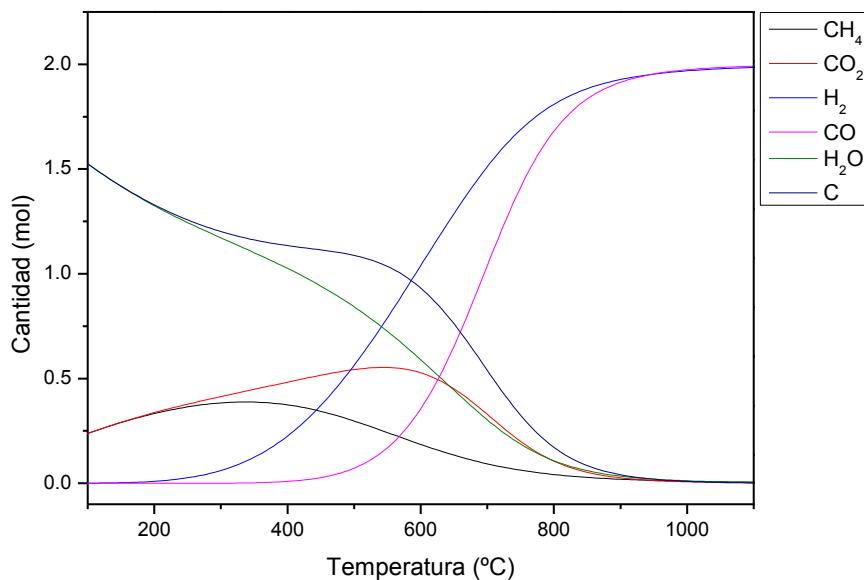


Como se puede apreciar, la reactividad de este proceso es muy compleja debido al elevado número de compuestos y reacciones. Para su estudio, se ha empleado el software HSC 5.1® [HSC Chemistry] que permite el cálculo sin el uso de programación adicional.

En primer lugar se muestra el resultado del estudio de reformado seco de metano y posteriormente, el efecto que tienen las especies sólidas en el equilibrio. Se debe aclarar, que en el equilibrio termodinámico, las especies sólidas no afectan a la constante de equilibrio debido a que su actividad es igual a la unidad [Gasstone, 2007]. Por ejemplo, para la reacción de reducción de magnetita con hidrógeno (r.5) queda:

$$K_{eq} = \frac{a_{H_2O}^4 \cdot a_{Fe}}{a_{H_2}^4 \cdot a_{Fe_3O_4}} = \frac{a_{H_2O}^4}{a_{H_2}^4} \quad (\text{Eq.1})$$

En la Figura 2.1, se muestra la composición de equilibrio para la reacción de reformado seco de metano a distintas temperaturas. Se puede observar la evolución de las distintas especies así como el carbono depositado en forma de coque (descomposición de metano –r.8- y Boudouard –r.10- fundamentalmente).



**Figura 2.1. Composición teórica de equilibrio del reformado seco de metano en función de la temperatura (alimentación: 1 mol CH<sub>4</sub>, 1 mol CO<sub>2</sub>).**

La reacción de reformado seco es la que tiene una entalpía de reacción mayor, por lo que estará favorecida a altas temperaturas. La relación H<sub>2</sub>/CO tiende a la unidad cuando la reacción de gasificación de coque está favorecida.

En cuanto a las especies sólidas, el níquel (o cobalto), que actúa como catalizador del proceso, sólo tiene efecto cinético. Para el hierro, se produce un equilibrio como el que se representa en el diagrama de Baur-Glaessner (Figura 2.2) [Oeters, 2006]. En él se representan las fases magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), wüstita (FeO) y hierro (Fe) para distintas proporciones de especies gaseosas en equilibrio y

distintas temperaturas. Las curvas representadas pertenecen a los equilibrios entre las mezclas H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y CO/CO<sub>2</sub>, independientes entre sí.

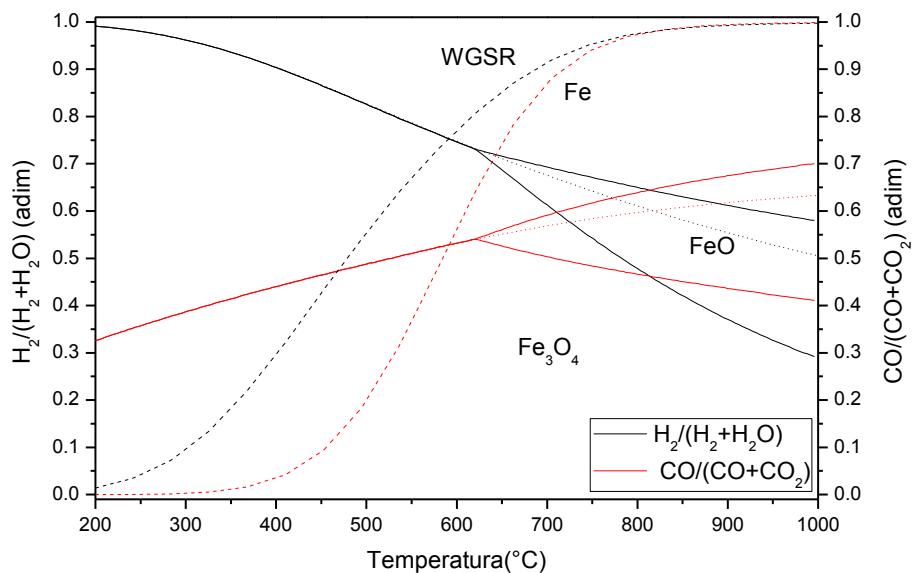


Figura 2.2. Diagrama de *Baur-Glaessner* de equilibrio de óxidos de hierro en fase sólida.

Sobre el diagrama, se representan también (líneas discontinuas) los valores de equilibrio de la reacción de “*Water Gas Shift*” (r.9), debido a que es una de las reacciones más importante en la distribución de los productos gaseosos.

La relación entre las especies reductoras y oxidantes gaseosas, está condicionada por los equilibrios entre las fases de los óxidos de hierro. Este efecto, se seguirá mediante el cálculo de los ratios CO/CO+CO<sub>2</sub> y su representación en el diagrama de *Baur-Glaessner* [Baur y Glaessner, 1903].

## 2.2. Sólidos reactivos

Los sólidos empleados en este proyecto son óxidos mixtos, llamados también ferritas metálicas o espinelas inversas de óxidos metálicos. Estos óxidos tienen una composición A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>4</sub> (fórmula general), donde el catión A es el que aporta el carácter catalítico una vez reducido (níquel o cobalto) y el catión B el carácter redox (hierro). Como se verá más adelante, además ciertas composiciones fueron aditivadas con alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para mejorar su estabilidad térmica.

Es necesario mencionar, que este tipo de óxidos han sido estudiados con anterioridad en procesos de producción de hidrógeno pero a partir de gas de síntesis [Aston et al., 2013]. En este trabajo se utilizará biogás sintético, que tiene menor carácter reductor, como alimentación.

Este proyecto ha sido realizado en el Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (i3A) e inicia una línea de investigación en el

estudio de la producción de hidrógeno a partir de biogás utilizando estos óxidos vinculado al proyecto de investigación “BIOREFINER” financiado por el MINECO ENE2013-44350-R.

Se estudiarán una serie de estos óxidos mixtos con distintas composiciones de sus iones metálicos para confrontar el efecto que presentan en el proceso acoplado de producción de hidrógeno. Se modificó la composición, aumentando o disminuyendo la proporción de los iones A y B, a partir del estequiométrico ( $AB_2O_4$ ), para poder comprobar la variación del carácter catalítico/redox del óxido. En la Tabla 2.1 adjunta, se muestran los coeficientes estequiométricos de los óxidos estudiados. En el Anexo A.5 se pueden ver los cálculos realizados para su determinación.

**Tabla 2.1. Coeficientes estequiométricos de los óxidos dobles (A = Ni, Co y B = Fe).**

$A_xB_yO_4$	
X	Y
0.1	2.6
0.9	2.07
1	2
1.2	1.87

Para facilitar la reacción de reformado seco de metano se utilizan generalmente catalizadores de níquel y/o cobalto [Barroso y Castro, 2010]. Sin embargo, éstos presentan dificultades para su reoxidación hasta el valor teórico estimado, debido a impedimentos termodinámicos y a fenómenos de sinterización de dicho Ni o Co [Campos, 2011].

Como se mencionó anteriormente, tras el estudio experimental de los óxidos dobles y tras las medidas iniciales, éstos fueron aditivados con aluminio para formar un óxido triple. Esta elección fue apoyada por estudios previos a este proyecto [Lorente et al., 2009], en los que se constataba que la adición de este metal produce una estabilización de la estructura cristalina disminuyendo el castigo térmico sufrido por éste en el proceso.

Para analizar la influencia de la adición de aluminio a los óxidos, se realizó la síntesis del óxido triple de Al-Ni-Fe, en los que la relación de níquel-hierro corresponde a la estequiométrica ( $Ni/Fe=0.5$ ). Los coeficientes estequiométricos de estos sólidos se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 2.2. Coeficientes estequiométricos de los óxidos triples.**

$Al_xNi_yFe_zO_4$		
X	Y	Z
0.1	0.96	1.92
0.2	0.92	1.85

### **2.2.1. Métodos de síntesis**

Como punto de partida de este proyecto, se estudió la influencia de la síntesis en la actividad de los sólidos de estudio para este proceso. Para ello, se prepararon dos óxidos de Ni-Fe (con distinta proporción en metales) por dos métodos de síntesis distintos: el método citratos y el método de coprecipitación.

El método citratos es un método de síntesis que permite la preparación de óxidos de varios metales [Kirchnerova et al., 2002; Mariño et al., 2010] utilizado habitualmente en la preparación de catalizadores. Su fundamento se basa en la obtención como precursor de un citrato metálico, al adicionar ácido cítrico a la disolución de cationes metálicos (nitratos). Tras la obtención del precursor y posterior secado se obtiene el óxido por calcinación.

También se estudió el método de síntesis por coprecipitación, debido a que proporcionaría una mayor superficie específica y dispersión del componente activo en su superficie [Al-Ubaid y Wolf, 1988; Barroso y Castro, 2010]. Para su preparación, se añade un agente precipitante a la disolución de iones metálicos que produce una disminución de solubilidad por el cambio de pH, provocando la precipitación del hidróxido del metal mixto [Ruiz y Rodríguez, 2010]. Tras la obtención del precipitado, se lava, seca y calcina para obtener el óxido final.

La metodología para las dos síntesis está explicada con detalle en el Anexo A.6.

### **2.2.2. Caracterización de los sólidos frescos.**

Una vez preparados los sólidos, se procedió a la realización de una serie de pruebas para analizar las características de los óxidos utilizados en este trabajo. Para caracterizar los sólidos frescos se han empleado las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF) y difracción de rayos X (XRD).

Los fundamentos de estas técnicas, así como los resultados de caracterización para cada óxido se encuentran en el Anexo A.7. En esta memoria se incluirán, a manera de comparación los resultados más relevantes.

#### **Fluorescencia de rayos X (XRF).**

Esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de la muestra mediante una fuente de rayos X. Es una técnica muy utilizada en el análisis elemental y químico, en especial en el estudio de metales, vidrios, cerámicas, etc.

En primer lugar, se comentarán los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de los métodos de síntesis. Para ello, a partir de la composición (% en masa) obtenida por el análisis XRF, se calcularon ratios comparativos de los iones metálicos.

Se puede observar en la Tabla 2.3 cómo los ratios para la síntesis por coprecipitación son inferiores a lo esperado para los dos óxidos estudiados. Esto puede ser debido a que parte del níquel en disolución no haya formado el precipitado y se haya perdido en el filtrado.

**Tabla 2.3. Resultados del análisis XRF de los óxidos dobles.  
Comparativa de los métodos de síntesis.**

	Ratio Ni/Fe	
	Teórico	Experimental
<b>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub> citratos</b>	0.040	0.046
<b>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub> coprecipitación</b>	0.040	0.038
<b>Ni<sub>1.0</sub>Fe<sub>2.0</sub>O<sub>4</sub> citratos</b>	0.525	0.537
<b>Ni<sub>1.0</sub>Fe<sub>2.0</sub>O<sub>4</sub> coprecipitación</b>	0.525	0.464

Además, como se puede apreciar en el análisis elemental de las Tablas A.8.2 y A.8.4. del Anexo A.7, las muestras preparadas con el método de coprecipitación mantienen cantidades de sodio en torno al 9%. Esta cantidad puede provenir del agente precipitante (hidróxido de sodio), que a pesar de que el precipitado fue lavado repetidas veces no se lo consiguió eliminar por completo. También se ve una contaminación de silicio debida al proceso de trituración (se empleó un mortero de cuarzo).

A continuación, se muestran los resultados de fluorescencia para los óxidos dobles de Ni-Fe y Co-Fe con distinta composición. Como se vio anteriormente, los ratios experimentales se asemejan a los calculados teóricamente (Tabla 2.4.).

Además, se muestra en la misma tabla los resultados de las muestras de ferrita de níquel y ferrita de cobalto comerciales (*Alfa Aesar*). Como se puede observar, los ratios son superiores a lo esperado, lo que indica que poseen una cantidad en defecto de hierro. También se puede ver en la Tabla A.9.2. del Anexo A.7., que el análisis elemental de la ferrita de cobalto comercial muestra valores superiores en otros metales como silicio, sodio y magnesio si se la compara con aquellas sintetizadas para este proyecto.

**Tabla 2.4. Resultados del análisis XRF de los óxidos dobles de níquel y cobalto.  
Comparativa de las composiciones.**

	Ratio Ni/Fe	
	Teórico	Experimental
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comercial</b>	0.525	0.897
<b>Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>2.07</sub>O<sub>4</sub></b>	0.457	0.454
<b>Ni<sub>1.0</sub>Fe<sub>2.0</sub>O<sub>4</sub></b>	0.525	0.537
<b>Ni<sub>1.2</sub>Fe<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub></b>	0.674	0.669

	Ratio Co/Fe	
	Teórico	Experimental
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comercial</b>	0.527	0.670
<b>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>2.07</sub>O<sub>4</sub></b>	0.458	0.452
<b>Co<sub>1.0</sub>Fe<sub>2.0</sub>O<sub>4</sub></b>	0.527	0.520
<b>Co<sub>1.2</sub>Fe<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub></b>	0.677	0.671

Es necesario mencionar que en todos los óxidos sintetizados por citratos, aparece un 2 % de sodio en los análisis XRF, debido posiblemente a una mala deionización del agua utilizada como diluyente.

Para finalizar esta sección, se muestra los ratios de los óxidos triples aditivados con aluminio (Tabla 2.5). Como se explicó anteriormente, en su síntesis se mantuvo una relación estequiométrica entre los iones de níquel y hierro, como así lo corrobora el análisis XRF al obtenerse los valores esperados. Sin embargo, hay que destacar el defecto de aluminio que presenta el óxido de composición 0.2 en aluminio.

**Tabla 2.5. Resultados del análisis XRF de los óxidos triples.**

	Ratio Al/Fe	
	Teórico	Experimental
<b>Al<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.96</sub>Fe<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub></b>	0.025	0.027
<b>Al<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.92</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub></b>	0.052	0.032

	Ratio Ni/Fe	
	Teórico	Experimental
<b>Al<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.96</sub>Fe<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub></b>	0.525	0.515
<b>Al<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.92</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub></b>	0.525	0.519

### Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es una técnica versátil y no destructiva que aporta información sobre la composición química y la estructura cristalográfica de los materiales. Toda fase cristalina presenta un difractograma característico, por lo que es posible identificar las especies presentes en los óxidos analizados.

En la Figura 2.3 se muestra el difractograma donde se comparan los picos de intensidad de los óxidos de níquel-hierro sintetizados por citratos y coprecipitación y los picos característicos de los patrones de la espinela de níquel-hierro y hematita.

Como se puede observar, los picos correspondientes a la fase hematita tienen una intensidad mayor en los dos sólidos con fórmula Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub>. Esto se corresponde con lo esperado, debido a que al encontrarse el níquel en defecto de la proporción estequiométrica, forma con parte del hierro la espinela de óxido de Ni-Fe y el resto de hierro forma hematita.

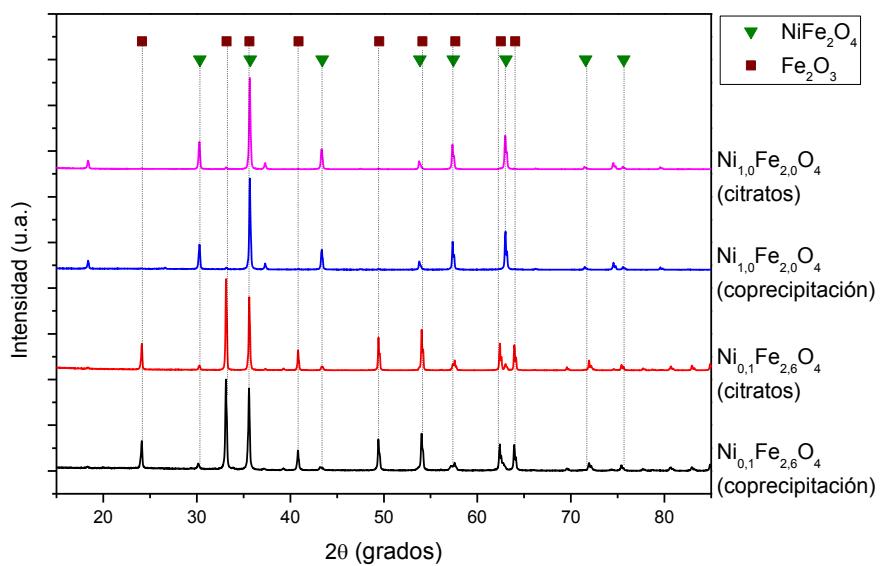
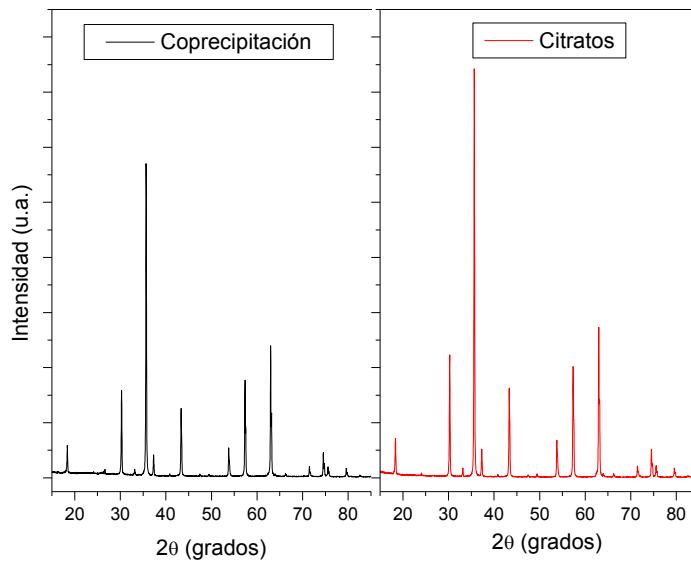


Figura 2.3. Diffractograma comparativo de los métodos de síntesis de óxidos dobles.

Con esta primera síntesis, se quería comprobar si adicionando una pequeña cantidad de níquel (catalizador del proceso) era suficiente para que su efecto catalítico permitiese que los niveles de reducción del óxido fueran satisfactorios. El usar una mayor proporción de óxido de hierro permitiría una mayor eficiencia en el óxido y por ende mayor capacidad de generar hidrógeno. Como se verá en el Capítulo 3, estos valores no fueron suficientes y se optó por sintetizar óxidos con proporciones en metales en torno al estequiométrico.

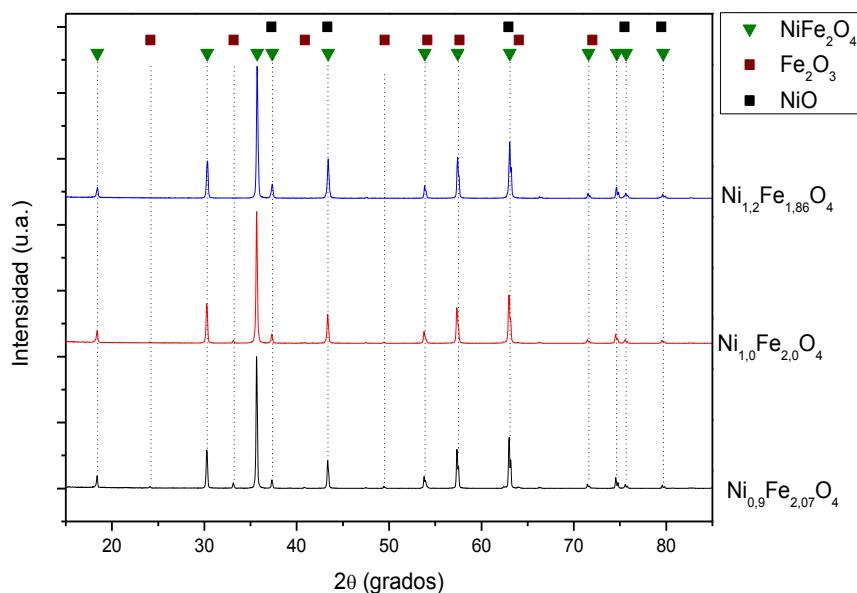
En la Figura 2.4. se puede ver un difractograma comparativo del  $\text{Ni}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$  sintetizado por coprecipitación y citratos. Como muestra, la intensidad de los picos para los ángulos de la espinela Ni-Fe patrón son mayores en el óxido sintetizado por citratos. Esto representa que el método citratos proporciona valores más altos en el grado de cristalinidad de la espinela Ni-Fe.



**Figura 2.4. Diffractograma comparativo métodos de síntesis, intensidad de los picos del  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .**

A continuación, se muestran los difractogramas de los óxidos dobles de Ni-Fe y Co-Fe sintetizados por citratos.

En la Figura 2.5. se puede apreciar las fases presentes en los óxidos de níquel-hierro sintetizados en proporción estequiométrica, con exceso y defecto de níquel. Como se puede observar en el difractograma, el óxido con defecto de níquel, presenta unos picos, en los ángulos ( $2\cdot\theta$ ) 34 y 49, de la fase hematita. Ocurre lo mismo en el óxido con exceso de níquel, donde los picos para la fase NiO presentan mayor intensidad.



**Figura 2.5. Diffractograma comparativo de los óxidos dobles de níquel-hierro.**

En la Figura 2.6. se observa el difractograma del óxido de cobalto-hierro. Al igual que en la figura anterior, se observa la fase hematita en el sólido con defecto de cobalto. Sin embargo, en el óxido sintetizado en exceso no se observó diferencia en el difractograma; tal vez porque los picos de CoO estén solapados con los de la espinela de la ferrita de Co, y su intensidad no sea apreciable.

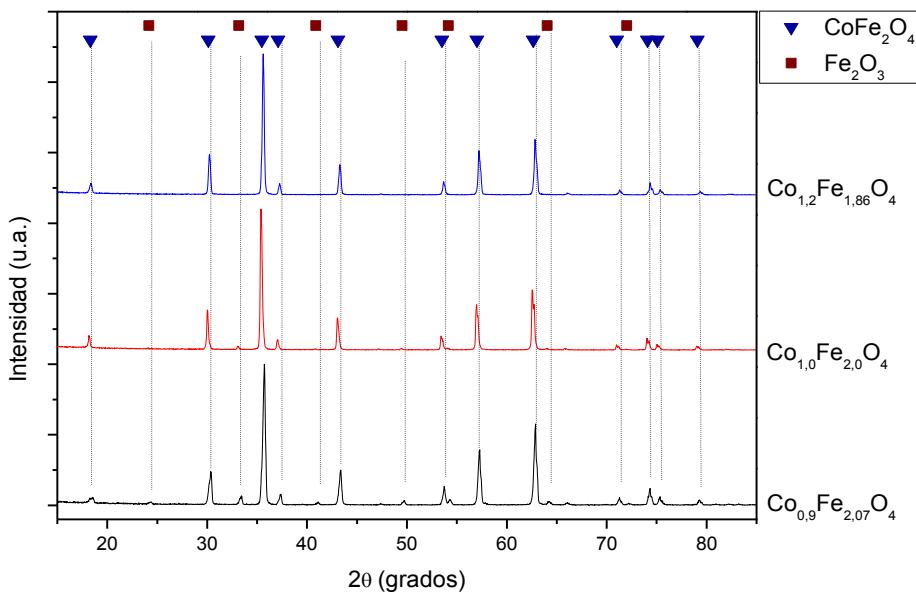


Figura 2.6. Difractograma comparativo de los óxidos dobles de cobalto-hierro.

Estos análisis corroboran el objetivo de la síntesis, en la que se buscaba composiciones con mayor (o menor) carácter catalítico (o redox) de los óxidos.

A continuación, se muestra el difractograma del óxido triple de Al-Ni-Fe (Figura 2.7). En el aparecen las fases de la espinela níquel-hierro, hematita y alúmina. Se debe mencionar que los picos de intensidad de alúmina de encuentran en el límite de detección, debido a la baja concentración de esta fase.

El difractograma del óxido triple con concentración 0.2 en aluminio se puede ver en el Anexo A.7, Figura A.25.10 Debido a la similitud con éste, no se ha incluido en la memoria.

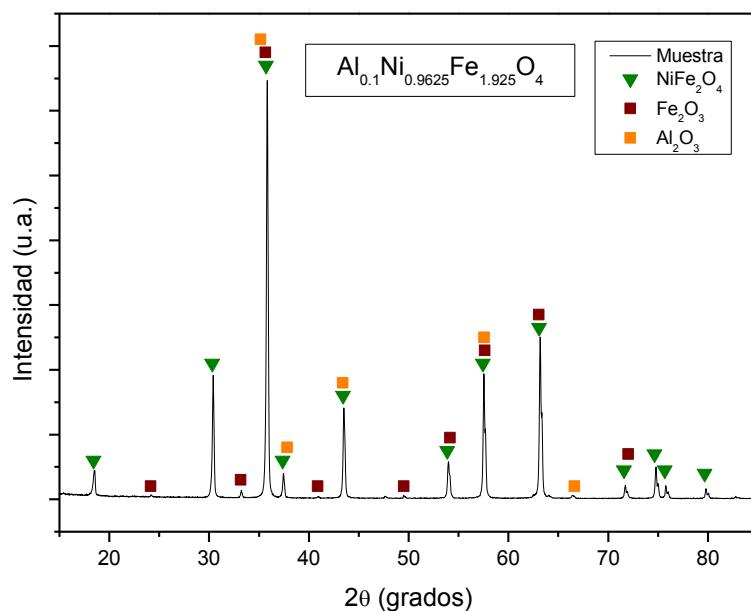
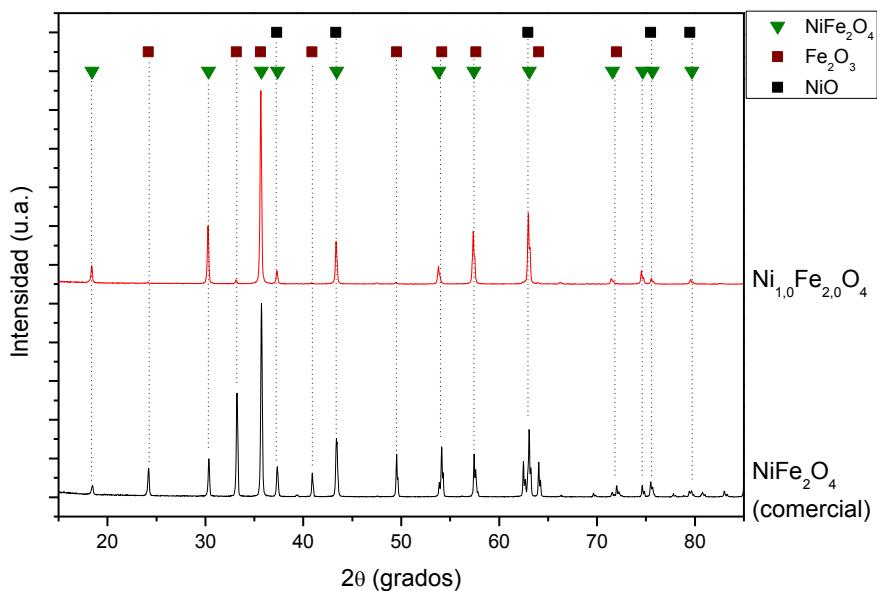


Figura 2.7. Diffractograma del óxido triple de Al-Ni-Fe.

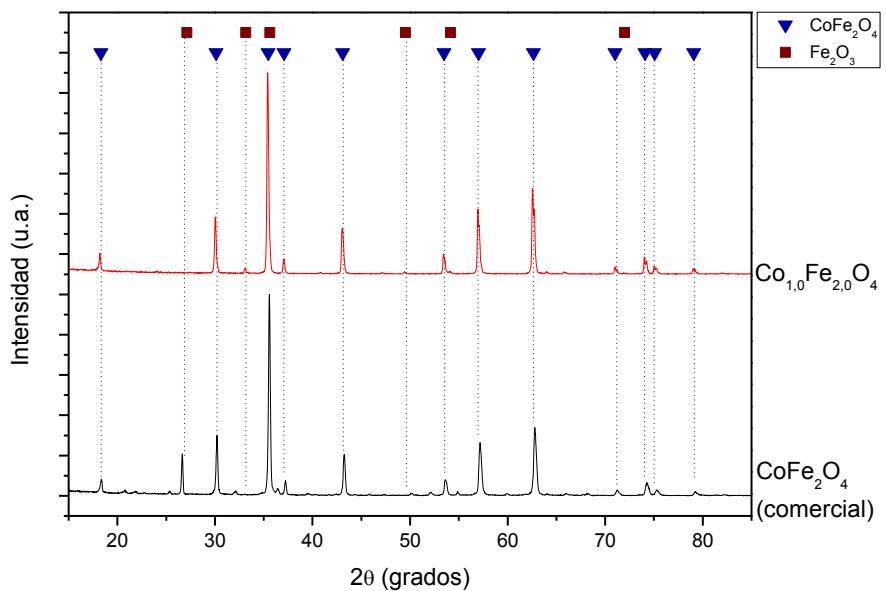
Para concluir este apartado, se muestran los difractogramas comparativos de los óxidos dobles estequiométricos sintetizados en este trabajo, junto con los de los óxidos comerciales. Con esta confrontación, se verifica las fases presentes de los sólidos de este trabajo respecto a sólidos semejantes de composición certificada por una marca comercial (referencias en el Anexo 4).

En la Figura 2.8 se puede observar como el difractograma del óxido comercial presenta, además de la espinela Ni-Fe, las fases hematita y óxido de níquel. Este análisis demuestra como en el óxido obtenido en este trabajo se encuentra la fase buscada, y por ello la realización de su síntesis y por qué se desechó la experimentación con el sólido comercial.



**Figura 2.8. Diffractograma comparativo del óxido doble Ni-Fe sintetizado en este trabajo y la muestra comercial.**

En el óxido de Co-Fe comercial, (Figura 2.9) únicamente se pudo apreciar la fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (ángulos  $2\theta = 26$  y  $32$ ). Esta fase se encuentra en menor proporción que el caso anterior, pero aun así, suficientemente representativo como para mostrar su menor pureza y cristalinidad.



**Figura 2.9. Diffractograma comparativo del óxido doble Co-Fe sintetizado en este trabajo y la muestra comercial.**

Además de estos análisis, se realizaron experimentos de termogravimetría (Capítulo 3) donde se estudió el comportamiento de los óxidos comerciales en los ciclos de reducción-oxidación.

## 2.3.Sistema experimental

En esta sección, se explicarán las instalaciones donde se realizó la experimentación de este proyecto. En primer lugar, se describirá el equipo de termogravimetría donde se estudió el comportamiento redox de los óxidos. Posteriormente se describirá la instalación de reactor de lecho fijo.

### 2.3.1. Descripción del equipo de termogravimetría avanzada en STA

La termogravimetría es una técnica en la que se mide la masa de la muestra frente al tiempo o temperatura, mientras se la somete a un aporte de calor controlado en una atmósfera específica. El programa de temperatura, puede ser en rampa (dinámico), isotermo (estático) o una combinación de los dos.

Una característica de las termogravimetrías, es que sólo permite detectar procesos en los que hay variaciones de masa, como es el caso de la descomposición, sublimación, reducción, oxidación, desorción, absorción, etc.

El equipo donde se realizan las medidas es una *STA 499 F3 Jupiter* de la marca *Netzsch*, capaz de llevar un análisis térmico simultaneo (STA) (variación de masa más medida DSC, técnica no aplicada en este proyecto). En la Figura 2.10. se muestran el equipo y sus componentes.

El sistema de medición y control consta de cinco partes principales como son:

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

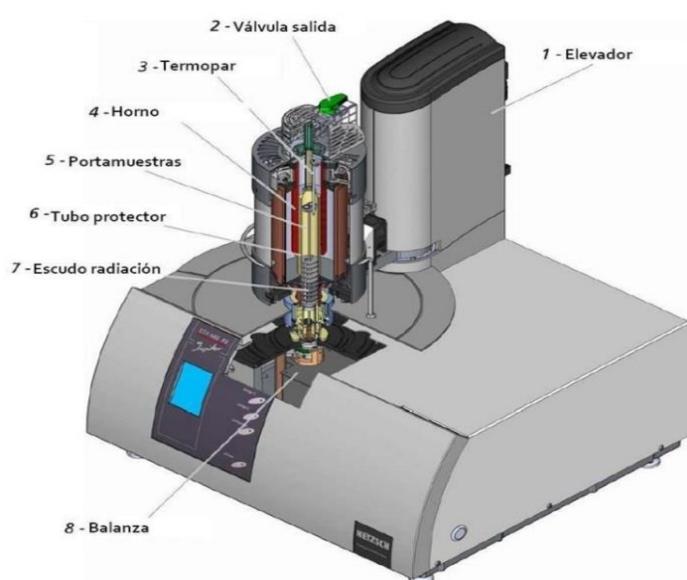


Figura 2.10. Esquema del equipo de termogravimetría STA.

El horno está configurado para trabajar en atmósferas provistas de líquidos vaporizables y permite mantener temperaturas de hasta 1250 °C. La adición de gases se realiza mediante medidores controladores *Bronkhorst*. El control y medición del vapor de agua, utilizado para las etapas de oxidación se realizó mediante un evaporador modelo *aDrop*.

Para la preparación de los experimentos se siguieron los mismos pasos. En primer lugar se colocan 20 mg de muestra en el portamuestras (crisol plano de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se cierra el horno y se procede a la inertización de su atmósfera con N<sub>2</sub>, es decir se desplaza la atmósfera previa por medio de una bomba de vacío y se reemplaza por una inerte. Todas las líneas de conducción están calorifugadas para permitir la presencia de vapor de agua adicionada o como posible producto.

Para la etapa de reducción se alimentó una mezcla de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en proporción molar 50:50 simulando un biogás desulfurado con bajo poder calorífico. Para la etapa de oxidación se utiliza vapor de agua. Se utilizó nitrógeno como gas de dilución en todas las etapas.

Los experimentos de temperatura dinámicos se realizan hasta 900 °C (reducción y oxidación), mientras que los experimentos isotermos se han realizado en el intervalo de 800 a 1100 °C para la etapa de reducción. Las oxidaciones posteriores se verificaron a una temperatura fijada en 600 °C independientemente de la condición de reducción previa. Las condiciones de operación comunes a todos los experimentos de termogravimetría se muestran en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6. Condiciones genéricas de operación para los experimentos termodinámicos en STA**

Caudal de gas	100 STP mL/min
Alimentación etapa de Reducción	0.12 bar CH <sub>4</sub> , 0.12 bar CO <sub>2</sub> , 0.76 bar N <sub>2</sub>
Alimentación etapa de Oxidación	0.12 bar H <sub>2</sub> O(v), 0.88 bar N <sub>2</sub>
Cantidad de muestra	20 mg
Presión total	1 bar
Rampa de calentamiento ( $\beta$ )	10 °C/min

Para cada experimento probado, fue necesaria la realización de “blancos” en las mismas condiciones experimentales pero sin la presencia del sólido.

Tras cada experimento, fue necesario regenerar el portamuestras. Con ello, se elimina el residuo carbonoso depositado y posibles partículas de óxido adheridas. Se quema el coque formado con una corriente de aire sintético (contenido en O<sub>2</sub> de 0.1 bar) a 1000 °C durante 60 minutos. Posteriormente, para poder retirar posibles partículas de óxido que pudiesen quedar, se le somete a una reducción con una corriente de H<sub>2</sub> (0.2 bar) diluido en N<sub>2</sub> durante 30 minutos. A continuación, se introduce el portamuestras en ácido clorhídrico concentrado para disolver el óxido reducido (la fase oxidada no reacciona con dicho ácido). Finalmente, se lava con agua destilada y se seca en la estufa.



Figura 2.11. Portamuestras regenerado y sin regenerar.

### 2.3.2. Descripción de la instalación de lecho fijo

La segunda parte de la experimentación de este proyecto, se realizó en una instalación de lecho fijo.

En la Figura 2.12. se puede observar un esquema de los elementos que componen esta instalación.

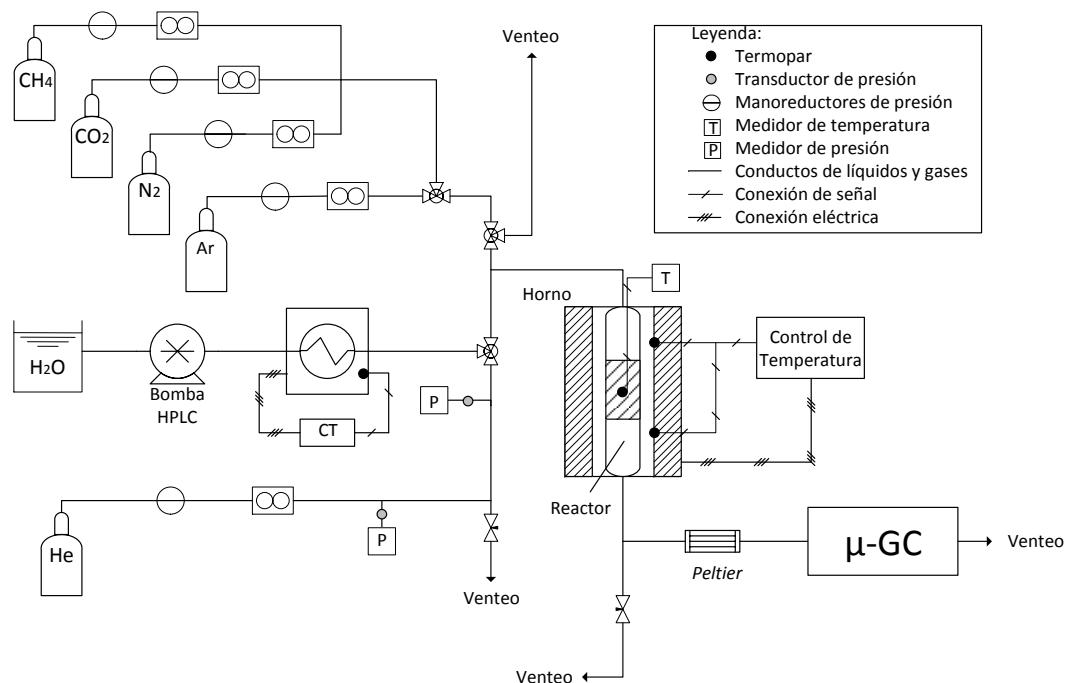


Figura 2.12. Esquema de la instalación de lecho fijo.

En la parte izquierda de la figura, se encuentran las líneas de suministro de gases. Los gases procedentes de bombonas presurizadas de CH<sub>4</sub> (99.5% pureza), CO<sub>2</sub> (99.98% pureza), N<sub>2</sub>, Ar y He (99.995% pureza) llegan a la instalación y atraviesan unos manorreductores de presión que la mantienen aproximadamente a 4 bar. Las funciones de estas líneas son: una de Ar que actúa como inerte, una línea de N<sub>2</sub> que funciona de patrón interno para la corrección de la expansión molar en la reacción y las líneas de reactivos, una de CH<sub>4</sub> y otra de CO<sub>2</sub>. Además, hay una línea de He que actúa

como arrastre de la corriente de vapor de agua cuando se envía ésta a venteo. Todas estas corrientes están controladas por medidores de flujo másico de la marca *Alicat Scientific* (Ver Anexo A.2). Además cabe recordar que se utilizan He y Ar como gases portador del sistema cromatográfico (Ver Anexo A.3.).

El aporte de caudal de agua se lleva a cabo por una bomba de HPLC *Shimadzu*, modelo *LC-20AT*. Debido a que se trabaja con caudales de líquido muy pequeños (cálculo del caudal en Anexo A.1), es necesario que el diámetro de tubería que conecta la bomba con el evaporador sea pequeño para evitar fluctuaciones de caudal. Para ello, se utilizó un capilar de acero inoxidable ANSI 316 de 0.02" de diámetro interno.

El evaporador utilizado es de la marca *Tope*. Su temperatura se mide con un termopar tipo J. A la salida del evaporador, hay una válvula de tres vías que permite el paso de caudal hacia la zona de reacción o a venteo.

El horno empleado es de la marca *Nabertherm*, modelo *RHTV 120-300/16*, el cual garantiza el trabajo hasta 1500 °C. El control de temperatura se realiza mediante un controlador de dos zonas tipo C-42 del mismo fabricante. La medición de temperatura se realizó mediante dos termopares tipo B, localizados en el interior del material refractario del horno (esta temperatura medida por el horno se llamará "*temperatura nominal*").

El reactor utilizado para los experimentos es un reactor de lecho fijo cilíndrico de cuarzo (longitud 800 mm y diámetro interno de 13 mm). El sólido se deposita sobre una placa distribuidora también de cuarzo situada en la mitad del reactor. Ésta tiene un tamaño de poro menor a 90 µm. Como medición adicional de temperatura, el reactor dispone de una vaina central que recorre su interior hasta la placa porosa donde se coloca un termopar tipo K de *Inconel*®. Esta temperatura se considerará como la temperatura real de los experimentos, ya que este termopar es el que está en contacto directo con el sólido.

En la salida del reactor hay una válvula de aguja que divide el flujo hacia el sistema de medición de gases y a venteo. Esta división de caudal permite controlar la cantidad de gas que se introduce al cromatógrafo y evitar la saturación de las líneas de inyección. Además, con la regulación de esta válvula se controla la sobrepresión del sistema la cual es medida en las líneas previas al reactor por transductores de presión. También se midió la sobrepresión en las líneas de alimentación y venteo, con el objetivo de controlar la presión de las corrientes para evitar variaciones de composición en la alimentación de los gases reactivos.

Previo a la entrada de los gases al sistema de medición, la corriente de productos atraviesa un módulo de refrigeración de efecto *Peltier* que trabaja a 8 °C. Condensando el vapor de agua de los gases de salida, se evita el deterioro de las columnas analíticas del cromatógrafo (las columnas del microGC no permiten la presencia de fases líquidas).

El sistema de análisis de gases está constituido por un Micro-GC *Agilent 490*. Su descripción detallada y calibración se puede encontrar en el Anexo A.3.

*Hidrógeno de alta pureza a partir de biogás mediante ferritas de níquel y cobalto.*

Los tramos de la instalación que estarán en contacto con líquidos en fase vapor están calorifugados con resistencias eléctricas (marca *Omega* modelo *FGR*) y son controladas por termopares de tipo K (*Inconel*<sup>®</sup>) y potenciómetros. El material de estas tuberías es acero inoxidable ANSI 316 con diámetros de 1/4, 1/8 y 1/16 de pulgada.

### **3. Resultados y discusión**

En este capítulo, se recopilan los resultados de los experimentos realizados. En primer lugar, se muestran los análisis de termogravimetría desarrollados para los óxidos, donde se comprueba el comportamiento redox que experimentan. En la segunda parte del capítulo, se muestran los resultados obtenidos para el reactor en lecho fijo.

#### **3.1.Experimentos de termogravimetría en STA**

En esta serie de experimentos, se sometió a una pequeña cantidad de óxido (20 mg) al efecto de una corriente de biogás sintético para lograr en una primera etapa el reformado seco de metano, luego la posterior reducción del óxido por el proceso *steam-iron* con el gas de síntesis formado. Posteriormente, en una etapa de oxidación se regeneró el sólido y se obtuvo hidrógeno de alta pureza.

Previo a la realización de los experimentos, fue necesario realizar unos experimentos en blanco. Estos se realizan utilizando las mismas condiciones de temperatura, flujos y composiciones de gases que en los experimentos posteriores, pero sin la colocación de sólido sobre el portamuestras. Con estos blancos, se corrige el efecto del empuje que pueda sufrir el portamuestras debido a la temperatura o la presión y la formación de coque. Los resultados de los experimentos en blanco se encuentran en el Anexo A.9.

Mediante experimentos redox en rampa de temperatura se estudió el efecto del método de preparación y el efecto catalítico ante mínimas cantidades de níquel (un 10 % del estequiométrico). Una vez establecido el método más adecuado de preparación y las proporciones de partida de las fases metálicas en experimentos dinámicos, se realizaron experimentos redox isotermos para analizar la influencia de la temperatura.

##### **3.1.1. Efecto del método de preparación en la etapa de reducción de los óxidos mixtos de níquel / hierro.**

El desarrollo de estos experimentos se hizo con un programa dinámico de temperaturas. El experimento comenzaba con una rampa de temperatura (200 a 900 °C) y la alimentación de reactivos (ver Tabla 2.6.). Una vez llegado a la temperatura final, se alimentaba únicamente inerte ( $N_2$ ) para el enfriamiento de la muestra. Finalizado el enfriamiento, se mantenía durante 30 minutos para su estabilización y se realizaba una nueva rampa para la etapa de oxidación (200 a 900 °C y  $H_2O$  (v) como alimentación).

En la Figura 3.1., se muestran los resultados de los óxidos mixtos de níquel sintetizados por citratos y coprecipitación:

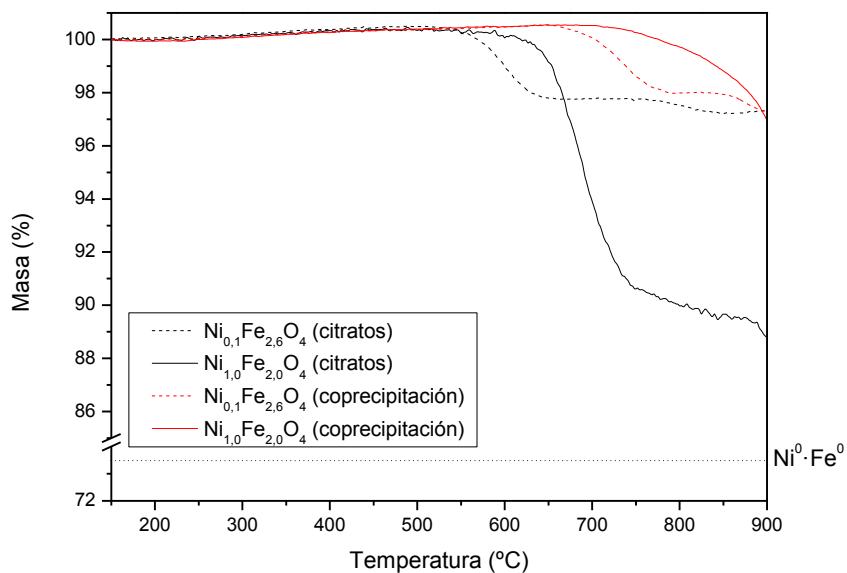


Figura 3.1. Reducción en rampa de temperatura, comparativa de los métodos de síntesis.

Como se puede apreciar, la pérdida de masa por efecto de la mezcla reductora no comienza hasta la temperatura de 550 °C. Los óxidos sintetizados por citratos inician su reducción a temperaturas más bajas que los sintetizados por coprecipitación. Los sólidos con composición  $\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$  se reducen a mayor velocidad que las estequiométricas, aunque se estabilizan en un 97% de su masa inicial. Este hecho es debido a la reducida presencia de níquel en estos óxidos. Dicha carencia, y por tanto, de su efecto catalítico, hace que la reacción de reformado seco de metano sea poco activa (baja tasa de producción), no alcanzando agentes reductores suficientes ( $\text{H}_2$  y CO) para convertir el óxido en hierro metálico.

El óxido sintetizado por citratos de composición  $\text{Ni}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$  presenta una reducción mayor que el resto, siendo vigorosa hasta los 750 °C. En este intervalo existe conversión de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a Fe y de NiO a Ni, aunque no se alcanzan los valores de reducción completa hasta níquel y hierro metálico, representado por línea de puntos en el gráfico (los cálculos teóricos se pueden ver en el Anexo A.8.), a temperaturas inferiores a 900 °C.

La etapa de reducción es una fase importante de este proceso debido a que la masa perdida en forma de oxígeno, condiciona de forma importante la capacidad del sólido de producir hidrógeno en la etapa de oxidación.

Las muestras sintetizadas con el método de coprecipitación, muestran una tendencia similar, aunque iniciando la reducción a temperaturas sensiblemente mayores. Dado lo visto en la caracterización de los óxidos (ver Apartado 2.2.2.), como por estos resultados, se eligió el método de síntesis mediante citratos para continuar el estudio. Asimismo, se tomaron como punto de partida de composición, las correspondientes a valores entorno a los estequiométricos ( $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ , donde M=Ni ó Co).

### 3.1.2. Efecto de la relación molar en la reducción de los óxidos dobles Ni/Fe y Co/Fe

Como se explicó en el Apartado 2.2 del capítulo anterior, se sinterizaron óxidos de Ni-Fe y Co-Fe con distintas proporciones molares para comprobar su reactividad.

En la Figura 3.2, se muestran los resultados de la etapa de reducción de los óxidos sintetizados. Los experimentos se realizan con rampa de temperatura ( $\beta= 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) con las mismas condiciones que en el apartado anterior (Tabla 2.6).

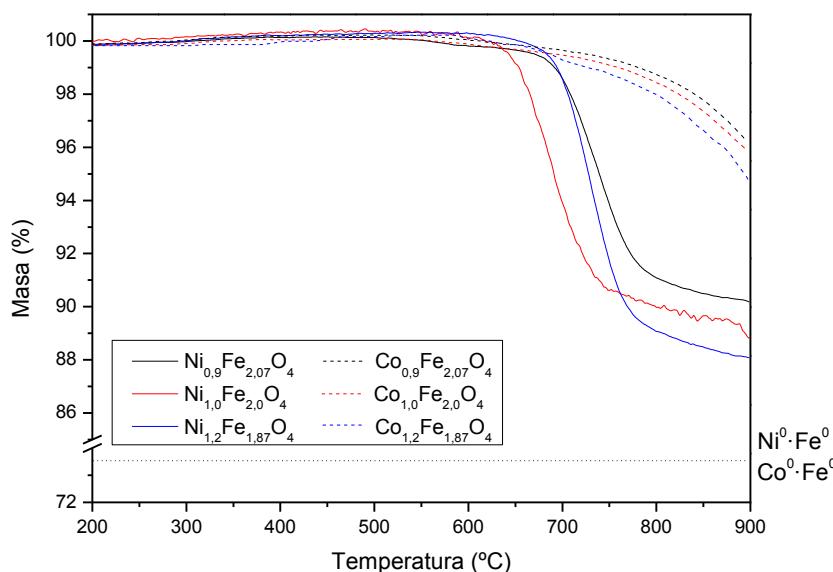


Figura 3.2. Reducción en rampa de temperatura, comparativa de la composición de los óxidos.

Los óxidos de Co-Fe, presentan una reducción más lenta y a temperaturas superiores que sus equivalentes de níquel, perdiendo únicamente un 5% de su masa total en el rango de temperaturas hasta 900 °C.

Los valores de pérdida de masa de todos los óxidos probados muestran que se ha superado la reducción de hematita a magnetita (alrededor del 97%), pero dista mucho de alcanzar los valores de reducción completa (en torno al 73%). De los óxidos probados, aquellos con mayor proporción en níquel o cobalto presentan mayores niveles de reducción en el rango de temperaturas estudiado, siendo el de Ni<sub>1,0</sub>Fe<sub>2,0</sub>O<sub>4</sub> el que muestra una reducción a temperatura inferior.

### 3.1.3. Efecto de la temperatura en el grado de reducción de las ferritas de níquel y cobalto

Se realizaron experimentos isotermos para reducciones entre 800 y 1100 °C (condiciones mostradas en el apartado 2.3.1. –Tabla 2.6–), seguidos de una etapa de inertización para la posterior etapa de

oxidación donde se bajó la temperatura a 600 °C. Los experimentos se realizaron con los óxidos dobles de níquel y cobalto de composición estequiométrica.

Como se puede observar en la Figura 3.3, al aumentar la temperatura, aumenta el grado de reducción del sólido. En el experimento a 800 °C, la ferrita de níquel solo se reduce hasta un 90% da su masa inicial (siendo la pérdida máxima de masa hasta el entorno del 73% en todos los casos, Tabla A.10). A medida que se incrementa la temperatura, los dos tipos de óxidos alcanzan mayores valores de reducción, obteniéndose reducción completa a 1100 °C.

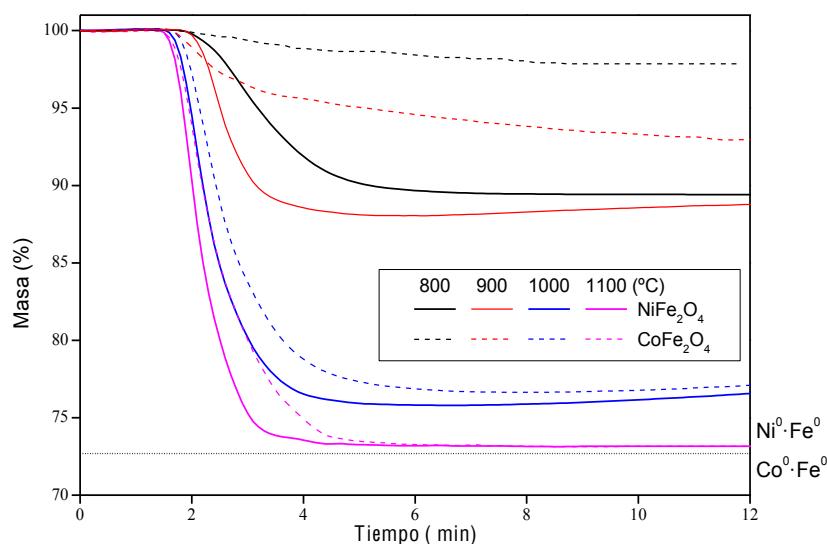
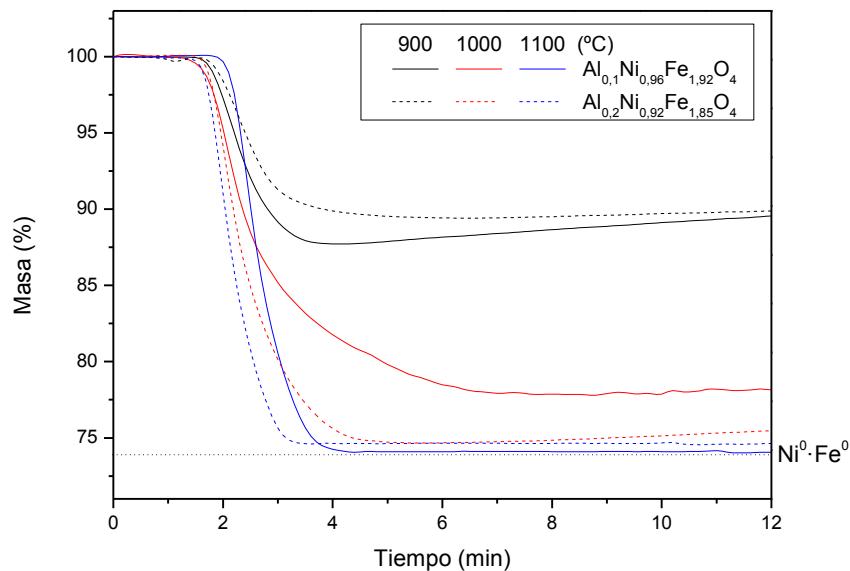


Figura 3.3. Reducción isotérmica. Efecto de la temperatura en óxidos mixtos de níquel y cobalto estequiométricos.

Al comparar entre sí los sólidos de níquel y cobalto, se puede apreciar que los de níquel necesitan menores tiempos de reacción para alcanzar similares valores de reducción.

El efecto de la deposición de coque es perceptible como un incremento de peso a partir de los 900 °C, siendo máxima a 1000 °C, donde no es posible predecir si se alcanzan valores de reducción completa debido al incremento de masa generado por dicho carbono depositado. Sin embargo, a 1100 °C la deposición de coque es sensiblemente menor que a 1000 °C, posiblemente debido a un cambio en el mecanismo de reacción por la temperatura. Además, el aumento de masa por generación de coque es similar en los compuestos de níquel y de cobalto.

A continuación se muestran los experimentos isotermos para los óxidos triples de Al-Ni-Fe. Como se puede apreciar en la Figura 3.4, y al igual que ocurría en la comparativa anterior, al aumentar la temperatura se alcanzan valores mayores de reducción. Hay que destacar los óxidos triples llegan a valores de reducción con mayor velocidad que sus respectivos óxidos dobles. Además, en los experimentos a 1000 y 1100 °C al aumentar la proporción de aluminio aumenta la velocidad de reducción.



**Figura 3.4. Reducción isotérmica. Comparativa de los óxidos ternarios de níquel-aluminio-hierro.**

Por último, se muestran los resultados isotermos de las ferritas comerciales. Como se puede ver en la Figura 3.5., la tendencia es la misma que en los experimentos anteriores. Al aumentar la temperatura se obtienen mayores valores de reducción. De nuevo, la ferrita de cobalto tiene una velocidad de reducción menor y su valor final es inferior a la de níquel en el caso del experimento a 1000 °C. A esta temperatura, mientras la de Co se mantiene en una masa estable, la correspondiente de Ni comienza a aumentar, muy probablemente debido a la formación de coque. En el caso de los experimentos a 1100 °C este efecto no se aprecia debido a la escasa o nula formación de coque como ya se ha mencionado anteriormente.

Comparando estos óxidos con los óxidos dobles, de similar composición, sintetizados en este proyecto, se observa como la velocidad de reducción y el grado de reducción son menores en los óxidos comerciales. Este hecho puede ser debido a la presencia de otros metales, que actúan como impurezas para el reformado seco de metano.

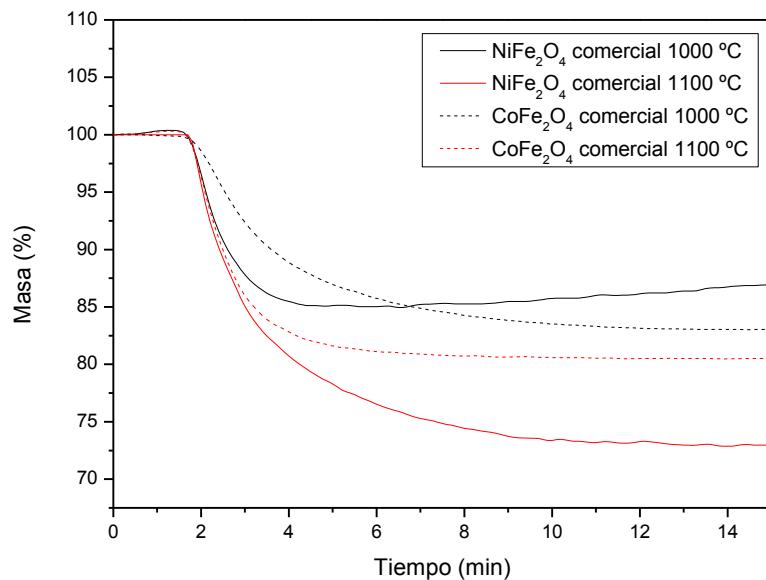


Figura 3.5. Reducción isotérmica. Comparativa de los óxidos mixtos comerciales.

### 3.1.4. Efecto de la composición de óxido en la generación de hidrógeno durante la oxidación

En cuanto a la etapa de oxidación, ésta se ve directamente ligada a la cantidad de sólido con capacidad de ser oxidado, es decir, con el grado de reducción alcanzado durante la etapa previa de reformado + reducción. Dicha ganancia de masa es directamente proporcional a la cantidad de hidrógeno generado. Para los experimentos dinámicos, tras la etapa de reducción en rampa de temperatura, la muestra es sometida a otra rampa (200 a 900 °C,  $\beta = 10$  °C) en condiciones de oxidación con vapor de agua.

En la Figura 3.6. se muestra la oxidación en rampa de temperaturas (hasta 900 °C) para los óxidos dobles de distinta composición. Se observa como a lo largo del experimento el sólido va ganando masa como consecuencia de la reoxidación que sufre. Se ve que en los óxidos dobles de Ni-Fe la velocidad y por tanto la ganancia de peso son mayores que los de Co-Fe. Las conclusiones para el efecto de la composición se explican en la siguiente figura (Figura 3.7).

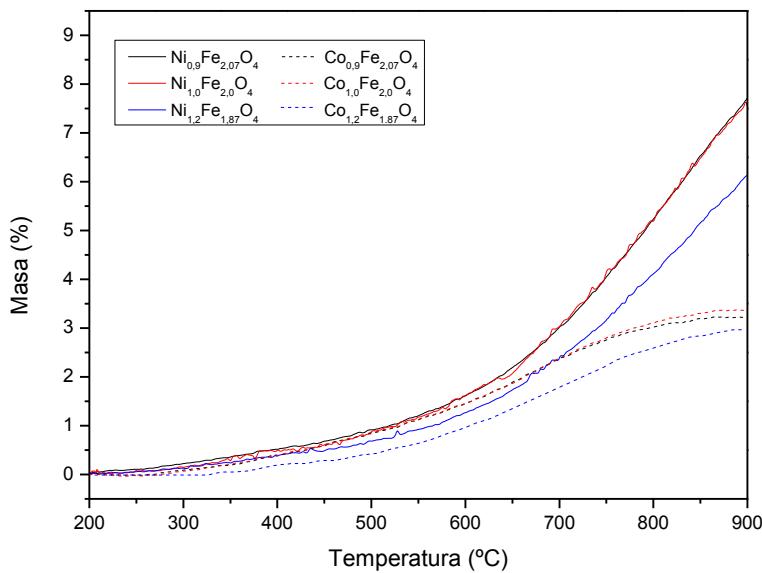


Figura 3.6. Oxidación en rampa de temperatura, comparativa de la composición de los óxidos.

En la Figura 3.7. se observa la recuperación de masa final obtenida para los óxidos dobles en la etapa de oxidación. Los sólidos con mayor proporción de níquel (o cobalto) sufren menor ganancia en masa (menor recuperación de la masa original, que sería la correspondiente a un 100%), debido a que este metal no se reoxida. Como se mencionó anteriormente los sólidos de níquel tienen mayor capacidad de recuperación. Por supuesto la temperatura máxima alcanzada (900 °C) es determinante en estos resultados.

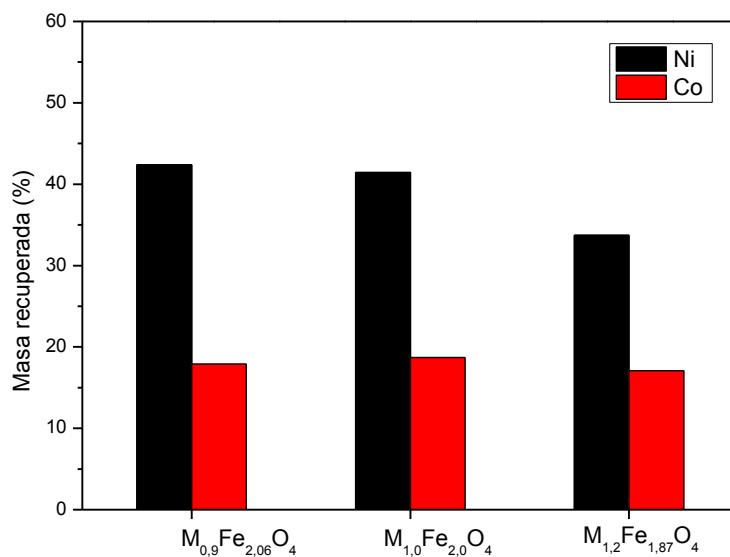


Figura 3.7. Influencia de la composición del óxido sobre la generación de hidrógeno durante la etapa de oxidación en rampa de temperatura.

### 3.1.5. Efecto de la temperatura de reducción en la generación de hidrógeno durante la oxidación

En la Figura 3.8. se observa la masa recuperada durante la etapa de oxidación isotérmica a 600 °C, para los óxidos dobles estequiométricos (incluido el óxido triple). Las reducciones previas se llevaron a cabo a las temperaturas de 900, 1000 y 1100 °C.

La recuperación es mayor una vez más en los óxidos dobles de Ni-Fe que en los de Co-Fe, siendo la temperatura óptima de reducción previa los 1000 °C. Se observa también como la adición del aluminio, para formar el óxido triple favorece la recuperación, debido a que el sólido sufre menos castigo térmico y por lo tanto su estructura se ve menos dañada. También se puede ver como un aumento en la proporción de aluminio conduce a una disminución de la masa recuperada debido a que la alúmina presente en el óxido triple no sufre ningún proceso de oxidación ni reducción en las condiciones probadas. En ninguno de los casos se ha detectado pérdida de masa por la gasificación del coque depositado.

La recuperación de masa (en % respecto del máximo alcanzable) es mayor para el óxido triple, llegando a valores cercanos al 80%.

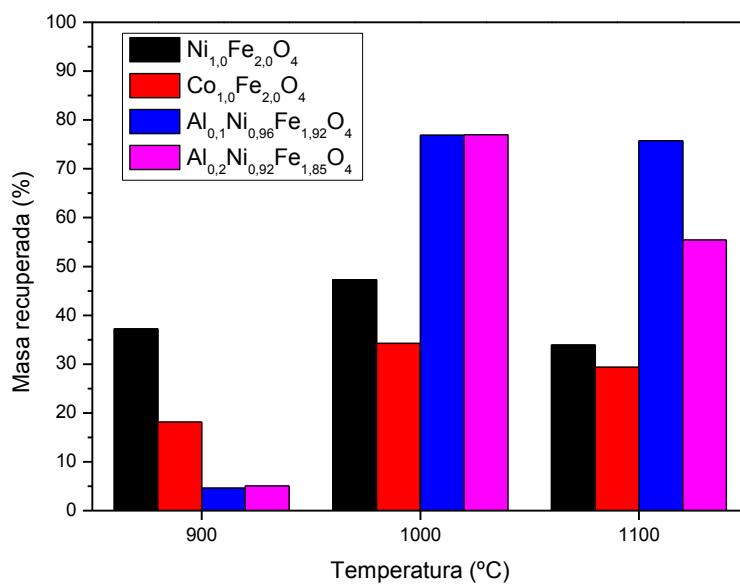


Figura 3.8. Influencia de la temperatura de reducción sobre la generación de hidrógeno durante la etapa de oxidación posterior.

Como se ha comprobado en los experimentos de termogravimetría, los sólidos de níquel presentan valores de reducción más altos y a menores temperaturas, alcanzándose reducciones completas a partir de los 1000 °C. Aunque los óxidos con composición en metal catalítico por encima del estequiométrico muestran una pérdida de masa superior, en la etapa de oxidación presentan menor recuperación de masa debido a la menor proporción hierro (componente redox). La adición de aluminio para la formación del óxido triple mejora el comportamiento de los sólidos. Se produce un

aumento en la velocidad de reducción y recuperación de masa en la etapa de oxidación como consecuencia de la mejora de su comportamiento térmico.

### **3.2. Experimentos en lecho fijo**

De forma paralela a los experimentos en termobalanza, se realizaron experimentos en un reactor de lecho fijo del proceso (MDR + SIP) para los óxidos de estudio. El comportamiento de éste, es integral, a diferencia del que supone la utilización del sistema STA. Además, mediante el análisis por cromatografía de gases se puede realizar un seguimiento tanto de reactantes como de productos. En consecuencia el tratamiento de resultados es considerablemente más completo y complejo.

En este apartado se analiza en primer lugar la descomposición térmica que sufre el biogás en ausencia de óxido reactivo. Posteriormente se describe el efecto de la temperatura y la influencia de la composición de los óxidos en la etapa de reducción. En la parte final del capítulo, se verá la influencia que tienen las condiciones utilizadas en la etapa de reducción, en la posterior etapa de oxidación, es decir, en la generación de hidrógeno de alta pureza.

La metodología seguida para cada experimento se puede ver en el Anexo A.10. En la Tabla 3.2, se muestran las condiciones en las que se han realizado todos los experimentos.

**Tabla 3.2. Condiciones de operación genéricas de los experimentos en lecho fijo.**

Caudal de gas	250 STP mL/min
Composición del gas (Reducción)	0.125 bar CH <sub>4</sub> , 0.125 CO <sub>2</sub> , 0.05 bar N <sub>2</sub> y 0.7 bar Ar
Composición del gas (Oxidación)	0.25 bar H <sub>2</sub> O(v), 0.05 bar N <sub>2</sub> y 0.7 bar Ar
Presión total	1 bar
Temperatura nominal (Oxidación)	600 °C
Cantidad de muestra	1.875 g óxido y 0.625 g carburo de silicio
Tiempo por etapa	2 horas

#### **3.2.1. Descomposición del biogás por efecto térmico**

Para comprobar el efecto que tiene la presencia de los óxidos mixtos en la etapa de reducción, se realizaron una serie de experimentos en blanco (sin óxido en el reactor), en el rango de 800 a 1100 °C (nominales), para determinar la descomposición que podría sufrir el biogás por efecto de la temperatura.

Se definió la conversión del reactivo “i” como el flujo molar de “i” que reacciona respecto del que se alimenta.

$$\text{conversión}_i = 1 - \frac{n_{i,\text{salida}}}{n_{i,\text{entrada}}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Siendo “n<sub>i</sub>” el flujo molar del reactivo “i”.

En la Figura 3.9. se muestran las conversiones de metano y dióxido de carbono para distintas temperaturas de reacción a lo largo del tiempo. A diferencia de lo mostrado en la Figura 2.1., donde se describía el equilibrio teórico del proceso de reformado seco de metano en función de la temperatura, con conversiones cercanas a la unidad para temperaturas de 800 °C, en estos experimentos en blanco se puede apreciar que a 800 y 900 °C solo se alcanza alrededor de un 15% de conversión de metano y un 5% de dióxido de carbono. Al aumentar la temperatura, aumenta la descomposición de los gases de alimentación, siendo a 1100 °C cuando alcanza un 85% el metano y entorno a un 72% el CO<sub>2</sub>. Además, a esta temperatura se detectó una gran cantidad de coque en el reactor, como muestra el equilibrio descrito por la reacción de *Boudouard* (r.10). Parece razonable pensar que la mayor parte del metano consumido (y sobre todo la diferencia entre la conversión de metano y la de dióxido de carbono) se deba a la reacción de descomposición de metano (r.8) u otras descritas en el apartado 2.1 de esta memoria.

Es preciso mencionar que incluso en el caso de utilizar temperaturas elevadas como 1100 °C, la existencia de una conversión alta no supone una dificultad para la consecución del objetivo marcado (estudio de las reacciones MDR+SIP).

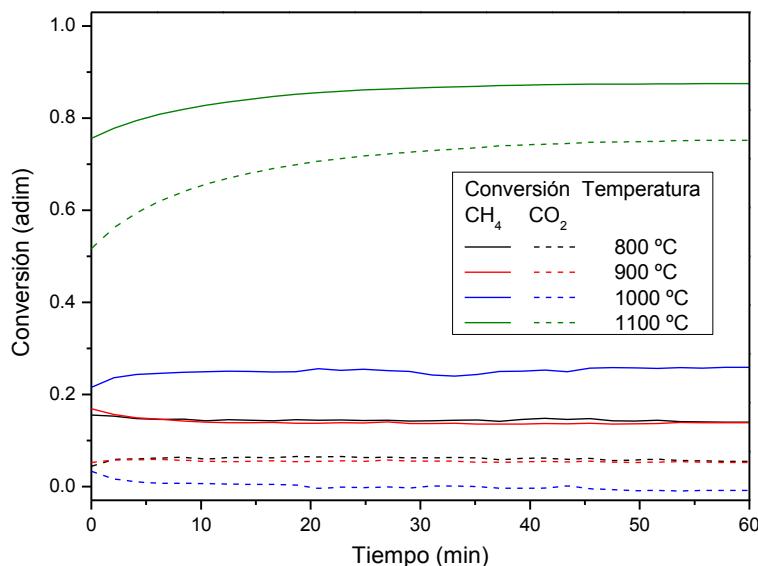


Figura 3.9. Conversión de los componentes del biogás sintético debido a su descomposición térmica.

### 3.2.2. Efecto de la temperatura en la reducción de los óxidos mixtos con biogás

Para el estudio de la influencia que tiene la temperatura en la reducción de los óxidos, se han empleado sólidos de níquel y cobalto de composición estequiométrica. Las temperaturas que se eligieron para efectuar estos experimentos fueron de 800, 900 y 1000 °C nominales (las del controlador del horno). Las temperaturas en el reactor fueron aproximadamente unos 35 °C superiores a las que se establecía el controlador del horno.

### 3.2.2.a Taxidermia del proceso

En la Figura 3.10. se muestra el flujo molar de productos de la etapa de reducción utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$  a 800 °C. Se han elegido estas condiciones debido a que como se comprobó en los experimentos de termogravimetría, el óxido de Co-Fe muestra velocidades de reducción más bajas respecto a los de níquel y a esta temperatura se aprecian mejor las etapas que se producen en la reducción. Sobre este gráfico se explicará el proceso que sufre el sólido al reducirse. La justificación más detallada sobre la interpretación de las fluctuaciones de los flujos de reactivos y productos puede hallarse en resultados previos del grupo de investigación con biogás [Plou et al., 2014], u otras fracciones líquidas de bio-oil [Campo et al., 2013, Hormilleja et al., 2014].

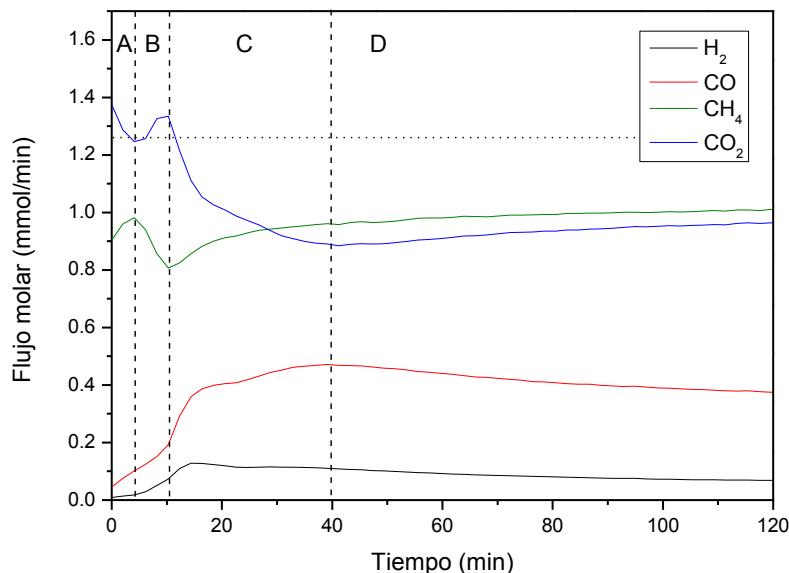


Figura 3.10. Flujos molares de productos en la etapa de reducción de  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$  a 800 °C

Como se puede ver existen 4 zonas bien delimitadas ("A" a "D"). La línea horizontal punteada representa el flujo molar de entrada de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .

En la zona "A", que dura aproximadamente 5 minutos, se produce la reducción del  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}$  metálico por combustión del  $\text{CH}_4$  ( $r.10$ ) por parte del oxígeno de red del óxido. Como consecuencia de ello, el flujo molar de  $\text{CO}_2$  es superior al alimentado, llegando a igualarse en la transición entre la zona "A" y la "B". Durante esta misma etapa "A", el flujo de  $\text{CH}_4$  comienza a aumentar conforme el  $\text{CoO}$  se reduce. La cantidad de  $\text{H}_2$  formado es mínima y la de monóxido de carbono es creciente aunque escasa. También se produce la reducción de hematita a magnetita ( $r.3$  y  $r.4$ ).

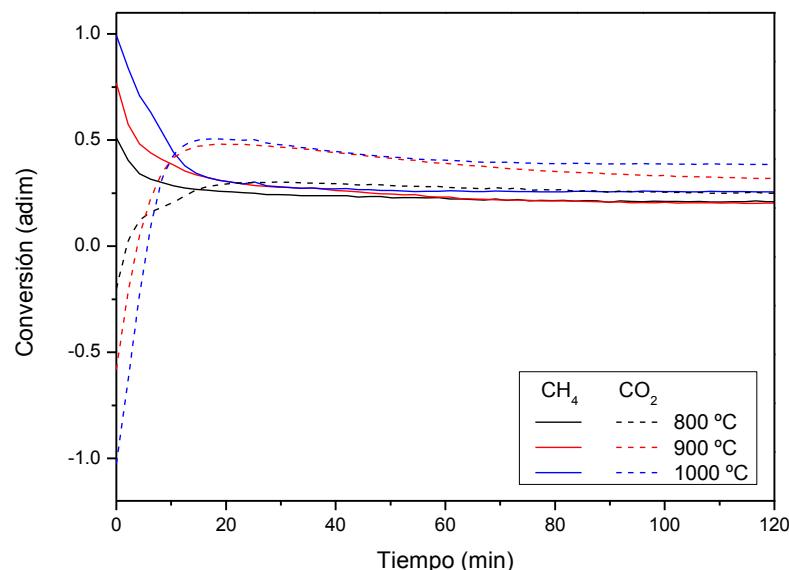
En la zona "B", el  $\text{CoO}$  ya reducido es suficiente para catalizar el reformado seco, por lo que el flujo molar de metano decrece pronunciadamente al convertirse en monóxido e hidrógeno. Además, el gas de síntesis producido reduce la hematita restante y la magnetita a hierro metálico ( $r.5$  y  $r.6$ ).

A lo largo de la zona “C” existe principalmente una mezcla de gas de síntesis ( $H_2$  y  $CO$ ),  $CH_4$  y  $CO_2$  no reaccionados, vapor de agua y una cantidad muy apreciable de coque. A lo largo de esta zona, la magnetita accesible va disminuyendo por lo que el  $CH_4$  reacciona con menos intensidad conforme avanza el tiempo y solo se descompone parcialmente por efecto catalítico. Al final de esta zona, los flujos molares de metano y dióxido de carbono no tienen los mismos valores, como marca la estequiométria 1:1 (r.2) del reformado seco. Esto es debido a la aparición de reacciones donde se consume  $CO_2$ , como la *Water Gas Shift* o la de *Boudouard* inversas (r.9 y r.10). Al final de esta zona donde los flujos molares permanecen relativamente estables, existe un equilibrio entre las especies gaseosas y los óxidos de hierro ( $Fe_3O_4$  y  $FeO$ ) dependiente de la temperatura, como se demostrará en el diagrama de *Baur-Glaessner* (ver Figura 3.13.).

En la zona “D” se corresponde con flujos relativamente estables pero a la baja, con una disminución del hidrógeno generado como consecuencia de la sinterización progresiva de la estructura del sólido. A lo largo de esta zona se ve como el castigo térmico sufrido por el sólido hace que pierda actividad catalítica para el reformado disminuyendo los flujos del gas de síntesis producido.

### 3.2.2.b Ferritas de níquel ( $Ni_{1.0}Fe_{2.0}O_4$ )

En la Figura 3.11. se pueden observar las conversiones de reactivos ( $CH_4$  y  $CO_2$ ) a lo largo del tiempo para las temperaturas estudiadas. Las líneas del mismo color representan las conversiones para el mismo experimento isotermo.



**Figura 3.11. Efecto de la temperatura en la conversión de  $CH_4$  y  $CO_2$  utilizando  $Ni_{1.0}Fe_{2.0}O_4$ . Etapa de reducción**

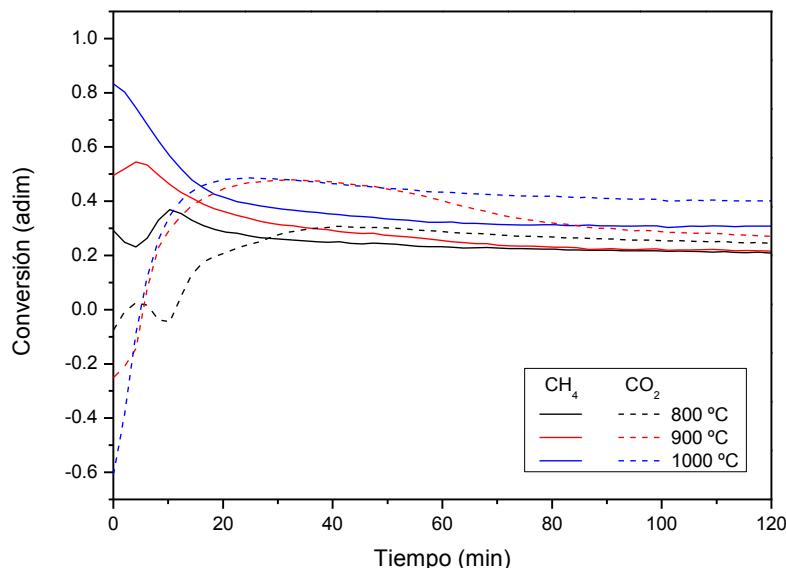
Debido a que las velocidades de reducción para los compuestos de níquel son mayores, es más complicado delimitar las zonas descritas en la etapa de reducción del óxido mixto de hierro-cobalto (apartado 3.2.2.a). Además, existe un nivel de conversión más alto respecto a los mostrados en la

Figura 3.9. debido a la descomposición térmica, de modo que se puede afirmar que existe reacción catalítica.

### 3.2.2.c Ferritas de cobalto ( $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ )

En cuanto a los óxidos de Co-Fe (Figura 3.12), como se comprobó previamente en los análisis de termogravimetría (ver Apartado 3.1.3.), muestran velocidades de reducción menores a sus semejantes de níquel. Los niveles de conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  son inferiores a los vistos en la figura anterior.

Como se puede observar, al aumentar la temperatura, el proceso de reducción de las especies sólidas transcurre con mayor rapidez, y no existe puntos de inflexión en las zonas iniciales de curvas de conversión que permitirían diferenciar la reducción de  $\text{CoO}$  de la de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.12. Efecto de la temperatura en la conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ . Etapa de reducción.**

En la siguiente Figura 3.13. se ilustra el diagrama de *Baur-Glaessner* [Baur y Glaessner, 1903] donde se representan los equilibrios termodinámicos entre fases sólidas del óxido de hierro en función de las presiones parciales de las especies reductoras (CO) y oxidantes ( $\text{CO}_2$ ). Sobre el gráfico, se han representado los puntos para las presiones parciales de los experimentos a distintas temperaturas utilizando los sólidos de níquel, que eran los que daban conversiones más altas a gas de síntesis.

Como se puede observar en la zona final del experimento, donde la reacción que controla los equilibrios G-G es la reacción “Water Gas Shift”, no se alcanzarán flujos suficientes de gas de síntesis como para reducir la magnetita a hierro. Se observa que son necesarias temperaturas más altas para llegar a la reducción a hierro metálico. También se ve que los sólidos con mayor contenido en níquel tienen menor grado de reducción. Este hecho corrobora la sinterización del sólido como impedimento de la reducción de magnetita a hierro metálico.

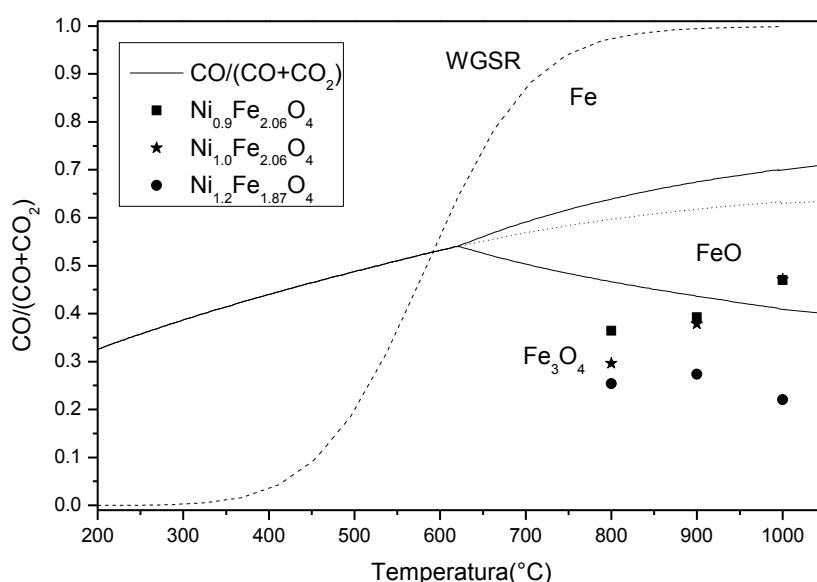


Figura 3.13. Diagrama Baur-Glaessner de las especies carbonadas.

### 3.2.3. Efecto de la composición de los óxidos sobre el grado de reducción

Para el estudio de la influencia de la composición en el grado de reducción de los óxidos, se han recogido los experimentos realizados a 900 °C. Se ha elegido esta temperatura para que la velocidad de reducción sea alta (mayor que la de 800 °C) y eliminar el efecto de la descomposición térmica del biogás (elevada a 1000 °C).

#### 3.2.3.a Ferritas de níquel

En la Figura 3.14, se recogen las conversiones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> de los experimentos realizados con óxidos de Fe-Ni de distinta composición. Como se puede apreciar, las curvas presentan la misma tendencia explicada en el apartado anterior. Se ve como al aumentar la proporción de níquel, la conversión de metano inicia con un valor más alto debido a la reducción del óxido de níquel, que es la reacción más favorecida. También se puede ver cómo, conforme se va produciendo el níquel metálico, además de catalizar el reformado seco de metano, sinteriza con mayor profusión cuanto mayor es la proporción de níquel presente en el óxido. En consecuencia disminuye la conversión de CH<sub>4</sub> a mayor velocidad cuanto más alta es la proporción de níquel en el óxido de partida. Este hecho está justificado también en los valores finales de conversión.

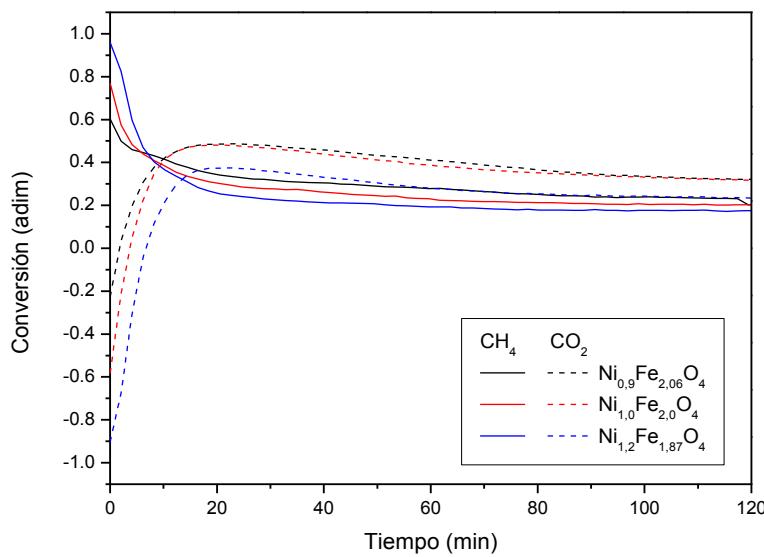


Figura 3.14. Efecto de la composición de los óxidos de Ni-Fe en la conversión de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>.

### 3.2.3.b Ferritas de cobalto

En la Figura 3.15. se puede ver las conversiones para los óxidos de Co-Fe. El comportamiento que siguen es el mismo que se ha explicado con anterioridad. Las velocidades de reducción son inferiores a las de sus semejantes de níquel. En cuanto a la proporción de cobalto, la tendencia es la misma. En el momento inicial la conversión de metano aumenta al aumentar la proporción de cobalto en el óxido correspondiente a la reducción de CoO a Co, para finalmente obtener valores más bajos como consecuencia de la sinterización.

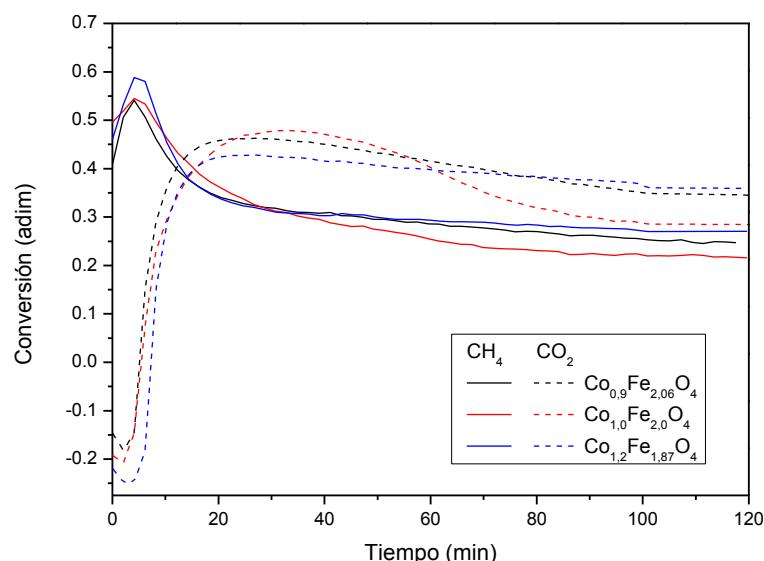


Figura 3.15. Efecto de la composición de los óxidos de Co-Fe en la conversión de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Etapa de reducción.

### 3.2.3.c Ferritas de níquel aditivadas con aluminio

Para finalizar este apartado, se muestra en la Figura 3.16. los resultados para los óxidos aditivados con aluminio. Al compararlo con el óxido doble se ve en los tramos iniciales que a medida que aumenta la presencia de la alúmina, se obtienen mayores valores de conversión de metano. También se desprende de estos resultados, como una vez se alcanza conversiones de metano constantes (reacción MDR), ésta es un 10% mayor a la del óxido Ni-Fe independientemente de la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este hecho corroboraría la desactivación de la fase catalítica visto en los óxidos sin alúmina, ya que ésta última al estar presente en la espinela favorece la estabilidad térmica del sólido y su estructura se ve menos castigada por el efecto de la sinterización.

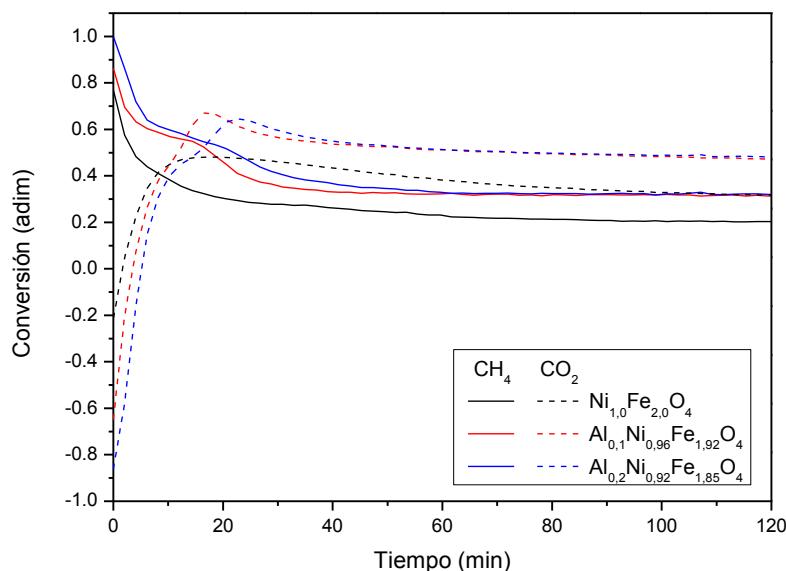


Figura 3.16. Efecto de la composición de los óxidos triples en la conversión de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>.

### **3.2.4. Balances de materia elementales**

Para cerrar los flujos entre las cantidades de alimentación y de productos, se han definido los balances elementales al hidrógeno, oxígeno y carbono. Con ellos se podrá cuantificar el vapor de agua formada en la etapa de reducción (debido a que este no se puede cuantificar en el microGC) y el oxígeno extraído del sólido para cuantificar el grado de reducción alcanzado. Los balances de materia se han definido de la siguiente forma:

$$\text{Balance } H = \frac{([4 \cdot n_{\text{CH}_4}]_{\text{entrada}} - [2 \cdot n_{\text{H}_2} + 4 \cdot n_{\text{CH}_4}]_{\text{salida}})}{[4 \cdot n_{\text{CH}_4}]_{\text{entrada}}} \quad (\text{Eq.3})$$

$$\text{Balance } O = \frac{([2 \cdot n_{\text{CO}_2}]_{\text{entrada}} - [2 \cdot n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}]_{\text{salida}})}{[2 \cdot n_{\text{CO}_2}]_{\text{entrada}}} \quad (\text{Eq.4})$$

$$Balance\ C = \frac{([n_{CH_4} + n_{CO_2}]_{\text{entrada}} - [n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO}]_{\text{salida}})}{[n_{CH_4} + n_{CO_2}]_{\text{entrada}}} \quad (\text{Eq.5})$$

Siendo  $n_k$  el flujo molar de la especie “k” reactivos o productos.

Según la definición de estos balances, un valor positivo indicará una acumulación de un elemento atómico en el reactor (entrada mayor que la salida). Un valor negativo indicará que sale más cantidad de ese elemento de la que entra.

En la Figura 3.17. se muestra un ejemplo de los balances elementales para la etapa de reducción del óxido Ni-Fe estequiométrico a 900 °C. El hidrógeno que entra al reactor, lo hace como metano y sale como hidrógeno, agua y metano no reaccionado. El valor elevado del error asociado al hidrógeno de los primeros minutos se debe a la imposibilidad de la cuantificación del agua, siendo justamente durante estos minutos cuando más se forma.

El déficit en el balance inicial del oxígeno, se debe a que está saliendo más oxígeno del que entra, procedente de la alta reducción de los óxidos en los primeros minutos, es decir el aporte del oxígeno de red. El balance final se debe a la cuantificación del agua. El balance del hidrógeno y el oxígeno presenta una proporción 2:1 correspondiente a las moléculas de agua.

Como se aprecia para el carbono, su balance es siempre positivo como corresponde a la deposición de coque que se da durante toda la etapa de reducción en mayor o menor medida.

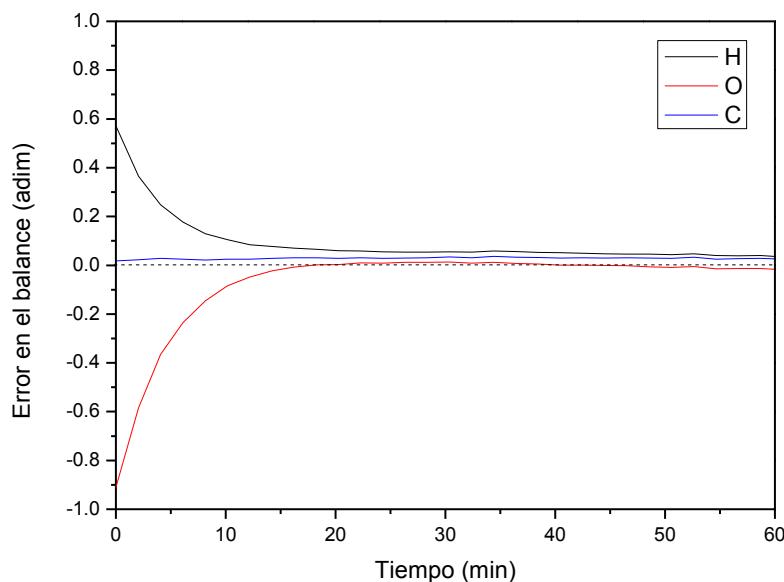


Figura 3.17. Balances elementales de la etapa de reducción utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

A partir de los balances atómicos al H y O se puede determinar el oxígeno extraído del sólido.

En la Figura 3.18. se muestra el grado de reducción alcanzado por los sólidos. En ellos se representa la cantidad de oxígeno extraído del sólido respecto del máximo teórico posible. Se aprecia como en los experimentos donde la conversión a gas de síntesis es más alta, el oxígeno extraído de los óxidos es mayor. Esto ocurre al aumentar la temperatura y la proporción de la especie catalítica del óxido. En cuanto a los óxidos ternarios aditivados con alúmina, a pesar de presentar una composición en metales estequiométrica, el grado de reducción alcanzado es un 30% superior a sus semejantes óxidos dobles de níquel-hierro. Este comportamiento es debido a que la alúmina disminuye el castigo térmico sufrido por la estructura del óxido, favoreciendo la actividad redox y catalítica del mismo.

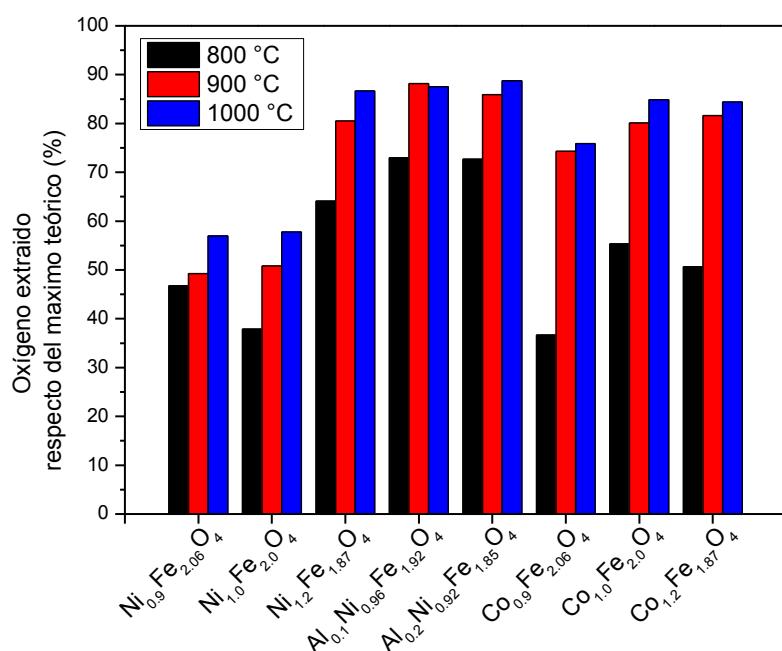


Figura 3.18. Oxígeno extraído en la reducción de los óxidos.

### 3.2.5. Efecto de las condiciones de reducción sobre la generación de hidrógeno en la oxidación.

Para finalizar este capítulo, se muestran los resultados de la etapa de oxidación la cual se realiza siempre a 600 °C, donde se alimenta una corriente de vapor de agua que reacciona con el sólido reducido para formar hidrógeno puro.

En la Figura 3.19. se ilustra el flujo molar de hidrógeno producido en la etapa de oxidación después de haber sido reducido el  $M_{1.0}Fe_{2.0}O_4$  a 900 °C. Se puede observar como la cantidad de hidrógeno decrece con el tiempo debido a que el hierro metálico se va convirtiendo en magnetita y su capacidad para reducir el agua disminuye.

Aunque no se representa, junto con el hidrógeno, se detecta también una pequeña cantidad (siempre inferior del 0.05%v) de CO<sub>2</sub> producto de la gasificación del coque depositado.

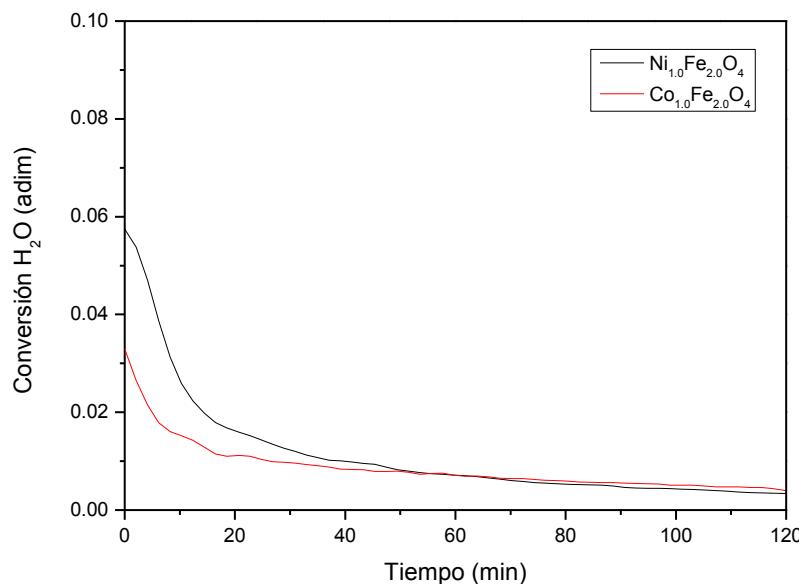


Figura 3.19. Flujo molar de H<sub>2</sub> en la etapa de oxidación a 600 °C previa reducción a 900 °C.

En la siguiente figura, se muestra el efecto de las condiciones de reducción en la cantidad de hidrógeno producida. Se representa el hidrógeno generado en la etapa de oxidación respecto del máximo teórico generable, es decir producto de la oxidación de hierro metálico a magnetita.

Como se puede observar, en los óxidos dobles de níquel, un aumento en la proporción de níquel provoca una disminución de la cantidad de hidrógeno producido como consecuencia de la menor disponibilidad de sólido con capacidad de ser oxidado (la oxidación del níquel está inhibida termodinámicamente en las condiciones empleadas).

En cuanto a la temperatura de reducción previa, en los óxidos dobles un aumento de ésta conduce a una disminución de la cantidad de hidrógeno producido debido la sinterización de su estructura. Tendencia que se ve invertida para los óxidos aditivados con aluminio debido a que la alúmina estabiliza la estructura evitando que el efecto térmico provoque que el Ni se desactive, con lo cual al producirse el reformado seco, formándose más CO e H<sub>2</sub>.

Los óxidos dobles de cobalto, a pesar de haber obtenido valores de reducción muy superiores a sus homólogos de níquel, el hidrógeno generado en la etapa de oxidación tan solo es un 10 % superior. Este hecho puede corresponder a la sinterización de su estructura que dificulta el contacto total con el agua reaccionante.

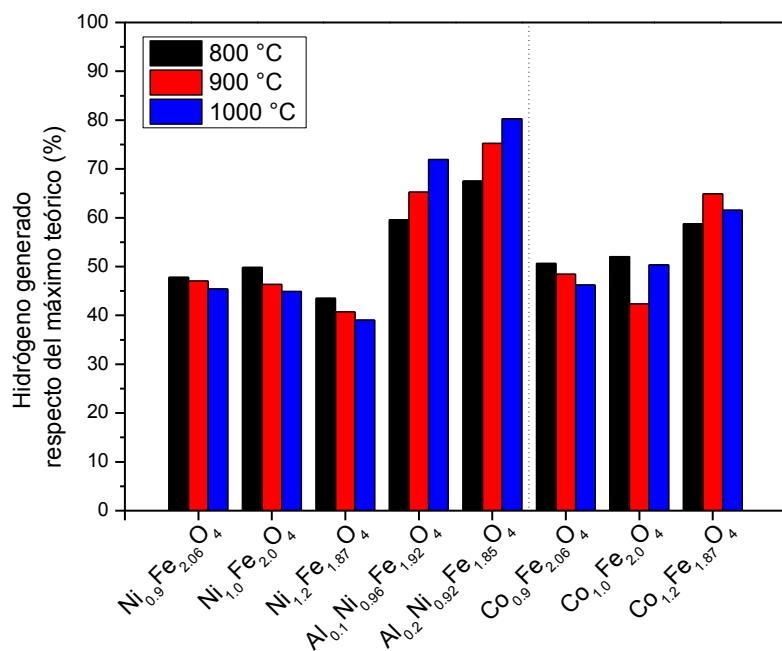


Figura 3.20. Efecto de las condiciones de reducción en la producción de hidrógeno.

## **4. Conclusiones**

En el presente proyecto se ha comprobado la viabilidad de la producción de hidrógeno de alta pureza mediante el proceso “steam-iron” utilizando óxidos mixtos de níquel o cobalto combinados en estructuras ferrita.

De los experimentos en termogravimetría se desprenden las siguientes conclusiones:

Los óxidos sintetizados por el método de citratos presentan un grado de cristalinidad mayor en la espinela metálica de interés, respecto a los sintetizados por el método de coprecipitación. Además presentan grados de reducción superiores y a menores temperaturas.

Las proporciones entre especie catalítica activa (Ni, Co) cercanas a la ferrita estequiométrica ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) son las que mejores resultados ofrecen en la reacción de reformado seco de metano.

Las ferritas de níquel requieren temperaturas menores que las de cobalto para lograr alcanzar grados similares de reducción, lo que se traduce en velocidades de reducción más altas. Se ha comprobado que en dicha etapa son necesarias temperaturas superiores a los 900 °C si se quiere obtener una generación de hidrógeno apreciable en la etapa de oxidación posterior. Los valores de reducción completa se obtendrían a partir de 1000 °C.

En cuanto a la composición de los sólidos, cuanto mayor es la proporción en la especie catalítica, mayor es el grado de reducción alcanzado debido a que la conversión a gas de síntesis está favorecida por la mayor presencia de especie activa. Sin embargo, en la etapa de oxidación, la tendencia se ve invertida debido a que hay menos óxido con capacidad de ser reoxidado y aumenta la sinterización de su estructura.

Los óxidos aditivados con alúmina experimentan una mejora en la resistencia a la sinterización que los correspondientes sin la presencia de aluminio, lo que se transforma en mejores comportamientos, alcanzando mayores grados de reducción y de generación de hidrógeno en la etapa de oxidación posterior.

De los experimentos en reactor de lecho fijo se concluye:

El estudio del proceso (MDR + SIP) en un sistema integral, como es el reactor de lecho fijo, supone un análisis más complejo debido a la aparición de fenómenos de transferencia de calor y materia más acusados que en el caso del reactor diferencial (TG).

La conversión de biogás a gas de síntesis se ve favorecida con la temperatura, obteniéndose valores mayores con las ferritas de níquel. Además, al aumentar la proporción del metal catalítico, la conversión a gas de síntesis, aunque es mayor en los momentos iniciales, se reduce en mayor medida a lo largo del experimento debido a procesos de sinterización.

## *Hidrógeno de alta pureza a partir de biogás mediante ferritas de níquel y cobalto.*

El grado de reducción alcanzado por el sólido, es decir, el oxígeno extraído de su estructura, se ve favorecido con la temperatura y con la actividad catalítica de éste como consecuencia de la mayor concentración de gas de síntesis.

El hidrógeno generado en la etapa de oxidación está profundamente influenciado por las condiciones de la etapa anterior. El castigo térmico sufrido por el sólido condiciona esta etapa acrecentándose los procesos de sinterización para los sólidos con composición más alta de níquel o cobalto. Los óxidos de cobalto presentan valores superiores respecto a los de níquel, debido a que necesitan temperaturas mayores de reducción y por tanto su estructura sufre menos castigo térmico.

Los óxidos triples (con aluminio como aditivo) experimentan valores cercanos al 90% en la etapa de reducción y del 75% en la oxidación como consecuencia de su mejora estructural, hecho que corrobora los resultados obtenidos en termogravimetría.

Como conclusiones generales para futuros estudios se pueden plantear las siguientes:

- Optimizar la síntesis de los óxidos, que garantice su repetitividad y calidad estructural.
- Utilización de ferritas de níquel frente a las de cobalto debido a que ofrecen velocidades de reducción más altas.
- Composición por debajo de la proporción estequiométrica debido a que tienen una mayor capacidad de reoxidación. Mejora de la actividad catalítica del óxido.
- Desarrollo de óxidos estables térmicamente mediante aditivos de aluminio en baja proporción. Búsqueda de su composición óptima.
- Experimentación a alta temperatura ( $T_{operación} > 1000^{\circ}\text{C}$ ).

## 5. Bibliografía

[Al-Ubaid y Wolf, 1988] Al-Ubaid A. and Wolf E.E. *Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts*. Applied Catalysis, 40, 73-85 (1988).

[AMEG, 2013] *Evaluación del Grupo de Emergencia de Metano en el Ártico* (2013).

[Anuario de estadística, 2009] *Anuario de Estadística*. Ministerio del Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Capítulo 8.1. (2009).

[Anuario de Estadística, 2014] *Anuario de Estadística*. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 31 (2014).

[Barroso y Castro, 2010] Barroso-Quiroga M.M., Castro-Luna A.E. *Catalytic activity and effect of modifiers on Ni based catalyst for the dry reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 6052-6056 (2010).

[Baur y Glaessner, 1903] Baur E., Glaessner A., *Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure*, Zeitschrift für physikalische Chemie 84, 354-368. (1903).

[Campo, 2012] Campo R. *Producción y Purificación de hidrógeno a partir de fracciones alcohólicas de bio-oil mediante steam iron*. Proyecto Final de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2012).

[Campos, 2011] Campos D. *Producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco del metano y steam iron. Influencia de las composición del sólido y de las variables de operación*. Proyecto Final de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2011).

[Ciambelli et al., 2001] Ciambelli P., Cimino S., Faticanti M., Minelli G., Pettit I., Porta P. *La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustion*. Applied Catalysis B: Environmental, 33, 193-203 (2001).

[Glasstone, 2007] Glasstone S., *Termodinámica para químicos*, ed. Aguilar, 1978.

[Herrer, 2013] Herrer M., *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 Final de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura Universidad de Zaragoza (2013).

[HSC Chemistry] *HSC Chemistry*: <http://www.chempute.com/hsc.htm>.

[IEA, 2002] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2002*, OECD/IEA, Paris, 2002.

[Joo y Jung, 2002] Joo O.S., Jung K.D. *CH<sub>4</sub> dry reforming on alumina-supported nickel catalyst*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 23, 1149-1153 (2002).

[Kirchnerova et al., 2002] Kirchnerova J., Alifanti M. and Delmon B. *Evidence of phase cooperation in the LaCoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalytic system in relation to activity in methane combustion*. Applied Catalysis A: General, 231, 65-80. (2002).

[Lachén, 2013] Lachén J., *Producción y purificación de hidrógeno mediante steam-iron a partir de fracciones acidas de bio-oil*. Proyecto Final de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura Universidad de Zaragoza (2013).

[Linares y Moratilla, 2007] Linares J.I., Moratilla B.Y., *El hidrógeno y la energía*, Editado por Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia de Comillas, (2007).

[Lorente et al., 2008] Lorente, E., Peña J.A. and Herguido J. *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 (2008).

[Lorente et al., 2009] Lorente E., Peña J.A., Herguido J. *Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability*. Journal of Power Sources, 192, 224-229 (2009).

[Mariño et al., 2010] Mariño T., Mosqueda Y., Milian C.R., Pérez E. *Obtención de nanopartículas de L<sub>3</sub>xLa<sub>2</sub>/3-xTiO<sub>3</sub> empleando un método de química suave*. Revista CENIC. Ciencias Químicas, 41, 1-11 (2010).

[Messerschmitt, 1910] Messerschmitt A. *Process of producing hydrogen*. U.S. Patent 971, 206 (1910).

[Meunier, 2007] Meunier F., *The greenhouse effect: A new source of energy*. Applied Thermal Engineering, 27, 658-664 (2007).

[Oeters, 2006] Oeters F., “*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Iron*”, (7th ed.), John Wiley & Sons, New York (2006).

[Otsuka et al., 2003] Otsuka K., Yamada C., Kaburagi T. and Takenaka S., *Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles*. International Journal of Hydrogen Energy, 28, 335-342 (2003).

[Pinheiro et al., 2009] Pinheiro A.L., Pinheiro A.N., Valentini A., Mendes Filho J., de Sousa F.F., de Sousa J.R., Rocha M.G.C., Bargiela P., Oliveira A.C. *Analysis of coke deposition and study of the structural features of MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for the dry reforming of methane*. Catalysis Communications, 11, 11-14 (2009).

[Plou, 2011] Plou J. *Selección de sólidos destinados a la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biogás por combinación de reformado seco y steam-iron*. Trabajo Fin de Máster, Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2011).

[Probiogás, 2009] *Cuantificación de materias primas para producción de biogás*. Ministerio de Ciencia e Innovación (2009).

[Ruiz y Rodríguez, 2010] Ruiz C.V., Rodríguez J.E. *Aluminatos de sodio obtenidos del sistema Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - 9H<sub>2</sub>O - NaOH a través del método de precipitación controlada*. Ingeniería e Investigación, 30, 16-24 (2010).

[Ryu et al., 2008] Ryu J. C., Lee D. H., Kang K. S., Park C. S, Kim J. W., Kim Y. H. *Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14, 252-260 (2008).

[Santamaría et al., 1999] Santamaría J.M., Herguido J., Menéndez M.A., Monzón A. *Ingeniería de reactores*. Ed. Síntesis (1999).

[Sanz, 2012] Sanz C., *Selección y estudio de comportamiento de sólidos para producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco y steam-iron*. Proyecto Final de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura Universidad de Zaragoza (2012).

[Schindler y Zittel, 2008] Schindler J., Zittel W., *Crude Oil – The supply Outlook*. Energy Watch Group (EWG) (2008).

[Varian, 2009] Varian Inc., User manual micro-GC (2009).

[Aston et al., 2013] Aston V.J., Evanko B.W. and Weimer A.W., *Investigation of novel mixed metal ferrites for pure H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> production using chemical looping*, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 9085-9096 (2013).

[Yamaguchi et al., 2011] Yamaguchi D., Tang. L, Wong. L, Burke N., Trimm D., Nguyen K. and Chiang K. *Hydrogen production through methane-steam cyclic redox processes with iron based metal oxides*. International Journal of Hydrogen Energy, 36, 6646-6656 (2011).

[Zittel et al., 2013] Zittel W., Zerhusen J., Zerta M. and Arnold N. *Fossil and Nuclear Fuels – the Supply Outlook*. Energy Watch Group (EWG) (2013).

[Carta et al. 2009] Carta D., Casula M. F., Falqui A., Loche D., Mountjoy G., Sangregorio C. and Corrias A. *Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Co, Ni)*. Journal of Physical Chemistry C, 113, 8606-8615 (2009).

[Adánez et al., 2012 ] Juan Adanez, Alberto Abad, Francisco Garcia-Labiano, Pilar Gayan, Luis F. de Diego. *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science 38, 215-282 (2012).

[Plou et al., 2014], J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. *Purified hydrogen from synthetic biogas by joint methane dry reforming and steam-iron process: behaviour of metallic oxides and coke formation*. Fuel 118, 100-106 (2014).

[Hormilleja et al., 2014] E. Hormilleja, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña. *Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor*. Int. J. Hydrogen Energy 39, 5267-5273 (2014).

[Campo et al., 2013] R. Campo, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña. *Production And Purification Of Hydrogen From Methanol Using Steam Iron Process In Fixed Bed Reactor*. J. Power Sources 242, 520-526 (2013).

# ANEXOS

## A.1. Cálculo de las condiciones del sistema de adición de reactivos gaseosos.

### Cambio a condiciones estándar

Para evitar que las condiciones de trabajo en el laboratorio influyesen en la medición de las especies gaseosas alimentadas al reactor, se utilizan condiciones estándar de presión y temperatura en su calibración. En otras palabras se ajustan dichos caudales a condiciones de temperatura de 298 K y presión de 1 atm.

Para su cálculo, se parte de la ecuación de los gases ideales empleando flujos volumétricos y molares:

$$P(atm) \cdot Q\left(\frac{l}{s}\right) = F\left(\frac{mol}{s}\right) \cdot R\left(\frac{atm \cdot l}{mol \cdot K}\right) \cdot T(K) \quad (\text{Eq. A.1})$$

Donde R es la constante de los gases ideales  $\left(0.082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K}\right)$ .

Debido a que el flujo molar no cambia entre las condiciones reales y estándar, la expresión anterior se puede expresar como:

$$\frac{P_{CE} \cdot Q_{CE}}{T_{CE}} = \frac{P_{real} \cdot Q_{real}}{T_{real}} \quad (\text{Eq. A.2})$$

Sustituyendo los valores de presión y temperatura para condiciones estándar y expresándola en las unidades de trabajo, se obtiene:

$$Q_{CE}\left(\frac{ml}{min}\right) = \frac{P_{real}(atm) \cdot 298(K)}{1(atm) \cdot T_{real}(K)} \cdot Q_{real}\left(\frac{ml}{min}\right) \quad (\text{Eq. A.3})$$

### Cálculo del caudal de vapor proporcionado por la HPLC

Para poder realizar la medición exacta de la cantidad de vapor de agua a adicionarse en las etapas de oxidación y teniendo en cuenta que debido a la temperatura necesaria para mantenerla en estado gaseoso (mayor a 373K) impide la utilización de medidores controladores a diferencia del resto de gases utilizados, fue necesario realizar dicha medición en estado líquido previa a su vaporización empleando una bomba HPLC (de cromatografía líquida) marca Shimatzu, modelo LC-20AT.

Para su cálculo se toma por ejemplo el caso de adicionar una presión parcial de 0.25 atm de un caudal total de 250 mL:

$$250 S \text{ mL/min} \cdot 0.25 = 62.5 S \text{ mL/min} \quad (\text{Eq. A.4})$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales, se puede obtener el flujo molar.

$$F = \frac{P \cdot Q}{R \cdot T} = \frac{1(atm) \cdot 62.5(mL/min)}{0.082 \cdot 298(K)} = 2.557 \text{ mmol/min} \quad (\text{Eq. A.5})$$

Donde  $R$  es la constante de los gases ideales:  $R = 0.082 \left( \frac{\text{atm} \cdot \text{mL}/\text{min}}{\text{mmol}/\text{min} \cdot \text{K}} \right)$ .

Multiplicando los moles de vapor obtenido por el peso molecular de agua y su densidad, se obtiene el caudal que debe aportar la bomba.

$$P_m(H_2O) = 18 \text{ g/mol}$$

$$\rho(H_2O(L)) = 1 \text{ g/mL}$$

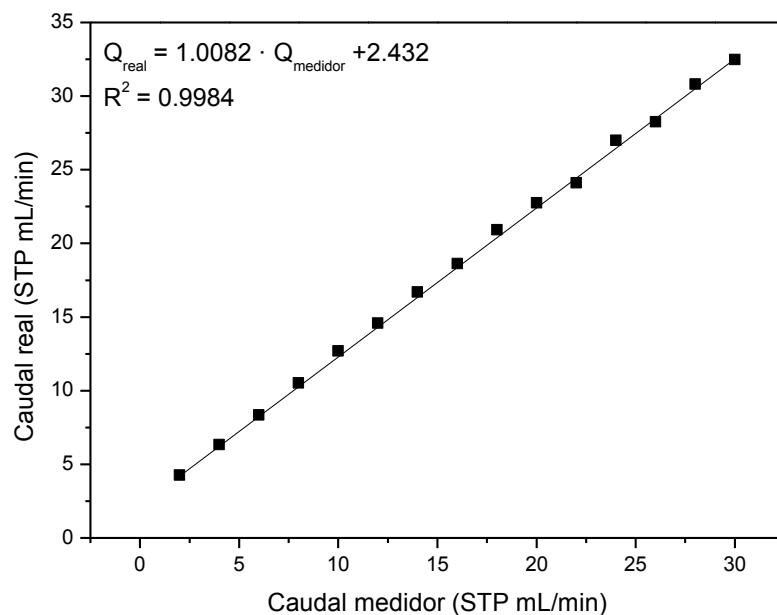
$$2.557 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right) \cdot 18 \left( \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) \cdot \frac{1}{1000} \left( \frac{\text{mol}}{\text{mmol}} \right) \cdot 1 \left( \frac{\text{ml}}{\text{gr}} \right) = 0.046 \text{ mL/min} \quad (\text{Eq. A.6})$$

## A.2. Calibrado de los medidores-controladores de flujo másico

Para conocer con exactitud la cantidad de los gases introducidos en los experimentos, es necesario realizar una calibración de los medidores-controladores de flujo másico. Los medidores empleados son de la marca Alicat Scientific. El caudal máximo que proporcionan es de 250 STP mL/min para los gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, He, CO y H<sub>2</sub>; y de 100 STP mL/min para el de N<sub>2</sub>. Se alimentaron los gases desde bombonas presurizadas de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub> (purezas de 99.995%), CH<sub>4</sub> (pureza de 99.5%) y una mezcla patrón de CO (al 10% en Ar).

El rango de calibrado realizado para cada gas corresponde con el rango esperado obtener para la medida experimental. Para su calibrado, se realizaron 5 medidas para un determinado caudal introducido en la pantalla del controlador, para medir a continuación el caudal real mediante un caudalímetro electrónico. Los caudales fueron medidos en condiciones estándar.

Las rectas de calibrado obtenidas son los siguientes:



**Figura A.1. Recta de calibrado del medidor de flujo del H<sub>2</sub>.**

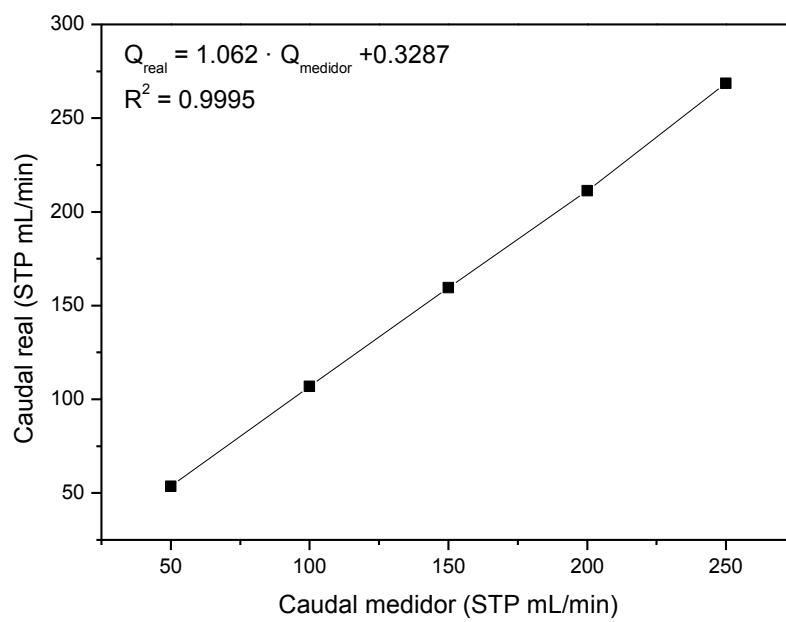


Figura A.2. Recta de calibrado del medidor de flujo del CO.

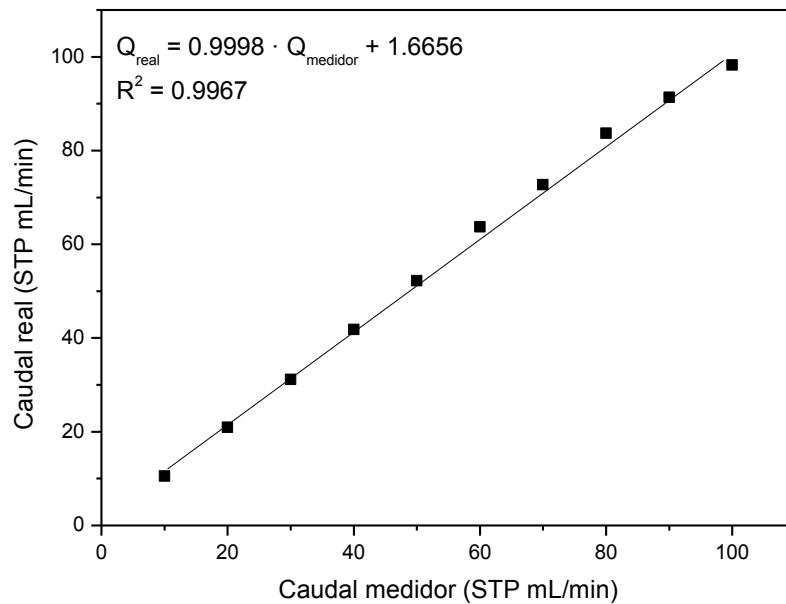


Figura A.3. Recta de calibrado del medidor de flujo del CH<sub>4</sub>.

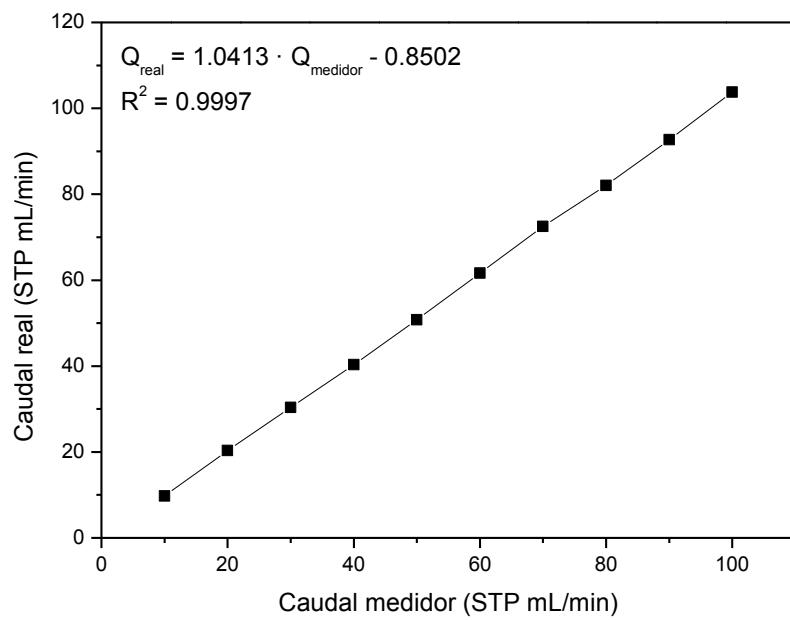


Figura A.4. Recta de calibrado del medidor de flujo del CO<sub>2</sub>.

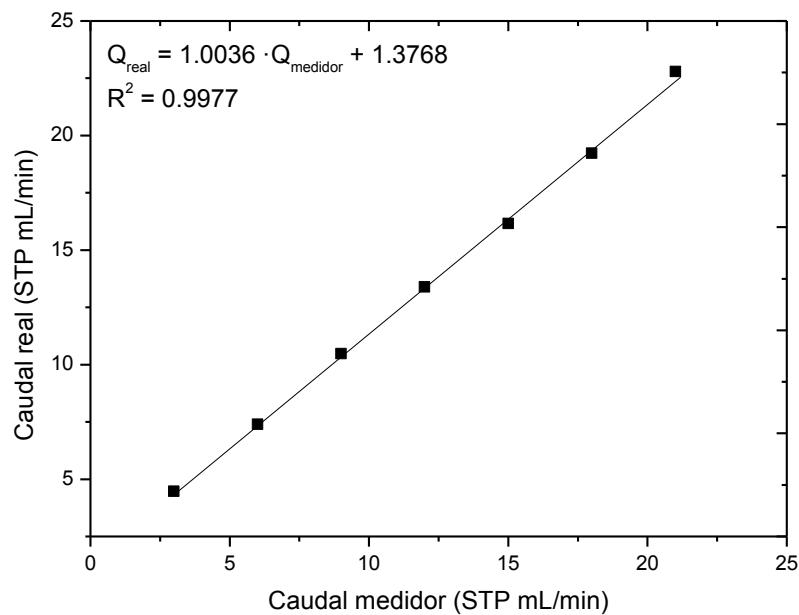


Figura A.5. Recta de calibrado del medidor de flujo del N<sub>2</sub>.

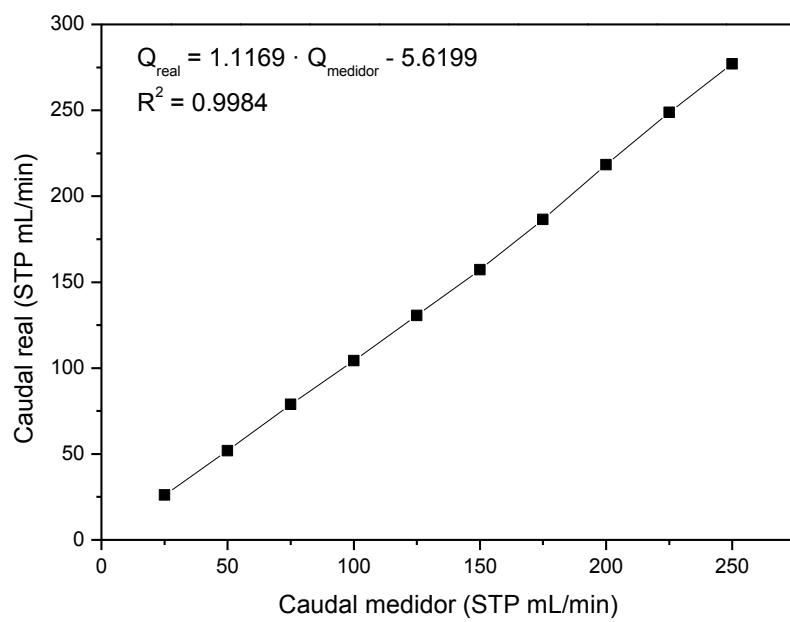


Figura A.6. Recta de calibrado del medidor de flujo del Ar.

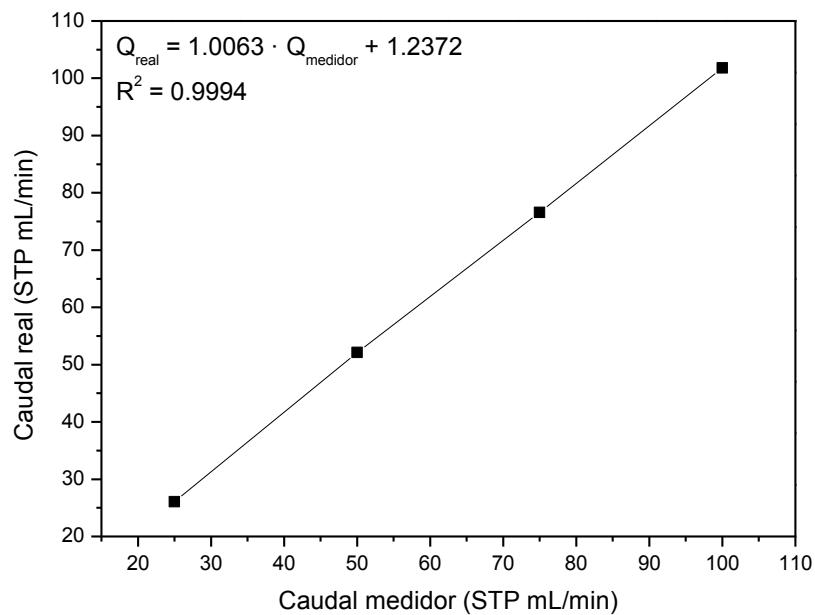


Figura A.7. Recta de calibrado del medidor de flujo del He.

## A.3. Descripción del sistema cromatográfico

### A.3.1. Elaboración del método cromatográfico

Para la cuantificación de los compuestos gaseosos a la salida del reactor, se emplea un microcromatógrafo de gases de la marca Agilent®, modelo 490 micro GC [Varian, 2009], el cual consta de tres columnas cromatográficas conectadas en paralelo, los gases separados son analizados por 3 detectores de conductividad térmica (TCD) uno por cada columna. La primera y segunda columna disponen de precolumnas (sistema *backflush*), mediante las cuales se minimiza la entrada de compuestos no selectivos o que puedan dañar a las columnas (por ejemplo el vapor de agua) y se reduce el tiempo de análisis.

La primera columna consta de una fase estacionaria Molsieve 5Å apta para la cuantificación de gases permanentes (He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO).

La segunda columna consta de una fase estacionaria Pora Plot Q apta para medir hidrocarburos de cadena corta (C1-C3).

Por último, la tercera columna es una CP-Sil 5 CB, apta para la medición de hidrocarburos hasta C10, así como compuestos aromáticos, es en ésta donde se cuantifica el agua de saturación.

A continuación se recogen las condiciones del método cromatográfico establecido en cada columna.

**Tabla A.1. Variables de operación del método cromatográfico.**

	Canal 1 (Molsieve 5Å)	Canal 2 (Pora PlotQ)	Canal 3 (CP-Sil 5CB)
Temperatura Columna (°C)	80	80	80
Temperatura Inyector (°C)	110	110	110
Tiempo “Backflush” (s)	7	11	-
Presión (kPa)	190	100	190
Tiempo de análisis (s)	81	81	81

En cuanto al gas portador utilizado en los análisis cromatográficos, es necesario que sea un gas inerte en las reacciones a ser investigadas y que permita la correcta determinación usando la máxima diferencia de conductividad posible entre el portador y los compuestos a analizar. Los principales gases empleados son: He, Ar, H<sub>2</sub> o CO.

La Tabla A.2. muestra las conductividades térmicas de los gases utilizados en este proyecto.

**Tabla A.2. Conductividad térmica de gases.**

Gas	Conductividad Térmica (kJ/m · h · °C) a 0 °C
H <sub>2</sub>	0.62282
He	0.50606
CH <sub>4</sub>	0.10834
O <sub>2</sub>	0.08772
N <sub>2</sub>	0.08727
CO	0.08126
Ar	0.06109
CO <sub>2</sub>	0.05161

Observando la tabla anterior, se puede determinar que para el canal 1, donde se analizan el H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO el gas diferenciado a este conjunto es el argón. Para los canales 2 y 3 donde se analizan CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se empleará helio como gas portador.

A continuación se muestran los tiempos de retención de cada una de las especies analizadas en su respectiva columna.

**Tabla A.3. Tiempos de retención de las especies analizadas en cada columna.**

	Canal 1 (Molsieve 5Å)(min)	Canal 2 (Pora PlotQ)(min)	Canal 3 (CP-Sil 5CB)(min)
H <sub>2</sub>	0.34		
He	0.31		
O <sub>2</sub>	0.43		
N <sub>2</sub>	0.6		
CO	1.1		
CH <sub>4</sub>	0.79	0.46	
CO <sub>2</sub>		0.5	
H <sub>2</sub> O		0.75	0.31

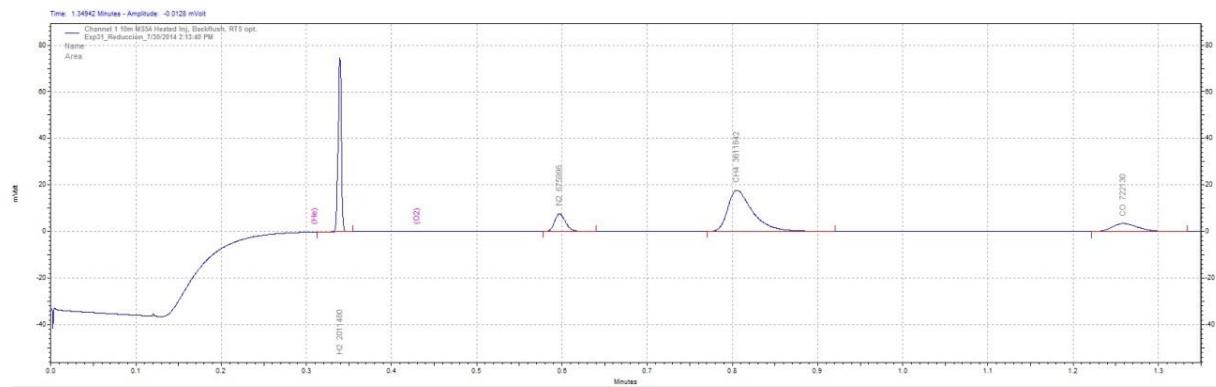
Como patrón interno para la corrección de la expansión molar de los gases entre la entrada y la salida del reactor, se empleará el N<sub>2</sub> debido a su carácter inerte en el conjunto de gases y a que su detección no presenta ninguna interferencia.

El CH<sub>4</sub> es posible detectarlo en los canales 1 y 2. Se eligió el canal 2 debido a que presenta una mayor sensibilidad en la detección.

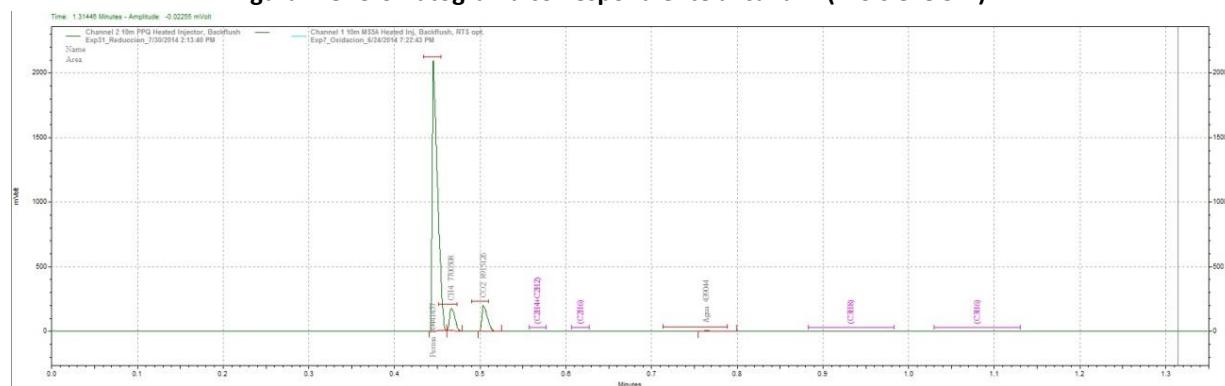
En el canal 3, se detectan los compuestos condensables. Debido al módulo de refrigeración Peltier situado a la salida del reactor (ver Apartado 2.3.2), en este canal solo podemos observar el pico del

*Hidrógeno de alta pureza a partir de biogás mediante ferritas de níquel y cobalto.*

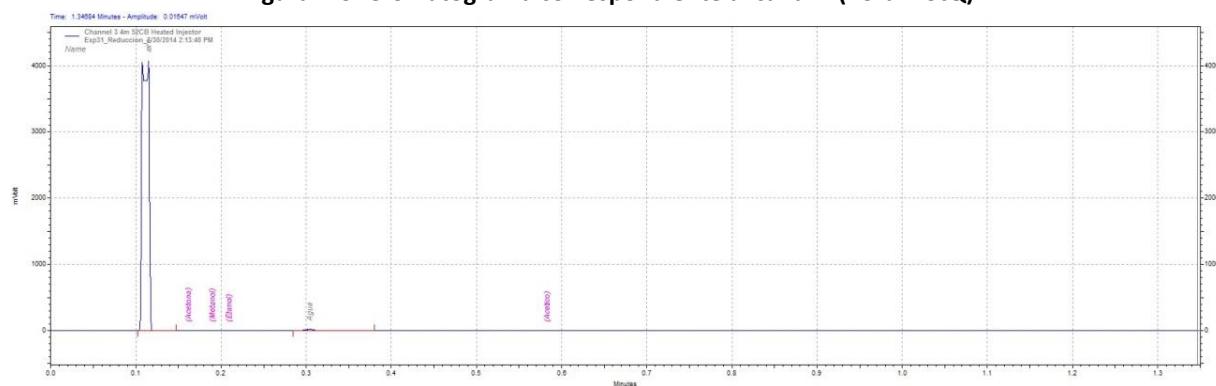
agua debido a la presión de saturación que nos da la temperatura de trabajo del Peltier (alrededor de 8 °C). A continuación, si muestran los cromatogramas obtenidos para cada canal.



**Figura A.8. Cromatograma correspondiente al canal 1 (Molsieve 5 Å).**



**Figura A.9. Cromatograma correspondiente al canal 2 (Pora PlotQ).**



**Figura A.10. Cromatograma correspondiente al canal 3 (CP-Sil 5CB).**

### A.3.2. Calibración del cromatógrafo de gases

Para la cuantificación de los gases que salen del reactor, es preciso realizar una calibración del cromatógrafo para poder seguir el transcurso de la reacción. Para ello se alimenta una cantidad conocida a través de los medidores de flujo de forma que se pueda conocer la presión parcial que llega al microcromatógrafo y por tanto, las áreas de picos para cada concentración en el cromatograma.

La alimentación de los gases se realiza desde bombonas presurizadas de H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub> (con una pureza de 99.995%), CH<sub>4</sub> (pureza de 99.5%), CO<sub>2</sub> (pureza 99.98%) y una mezcla patrón de CO (al 10% en Ar).

Para la calibración, se realizan varias mezclas de gases a distintas concentraciones diluidos en argón, introducidos para ello los caudales precisos con los medidores de flujo mísico en condiciones estándar. Se realizaron pinchazos cada dos minutos hasta que los picos del chromatograma fueran constantes. En ese momento, se realizaron cinco inyecciones más y se realizó la media de los tres últimos.

A continuación se muestran las rectas de calibrado para cada gas.

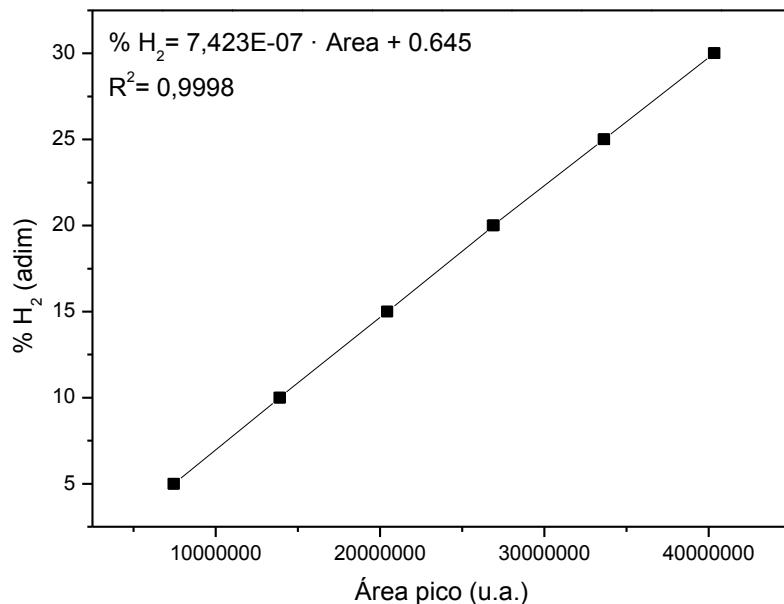


Figura A.11. Recta de calibrado del cromatógrafo de gases del H<sub>2</sub>.

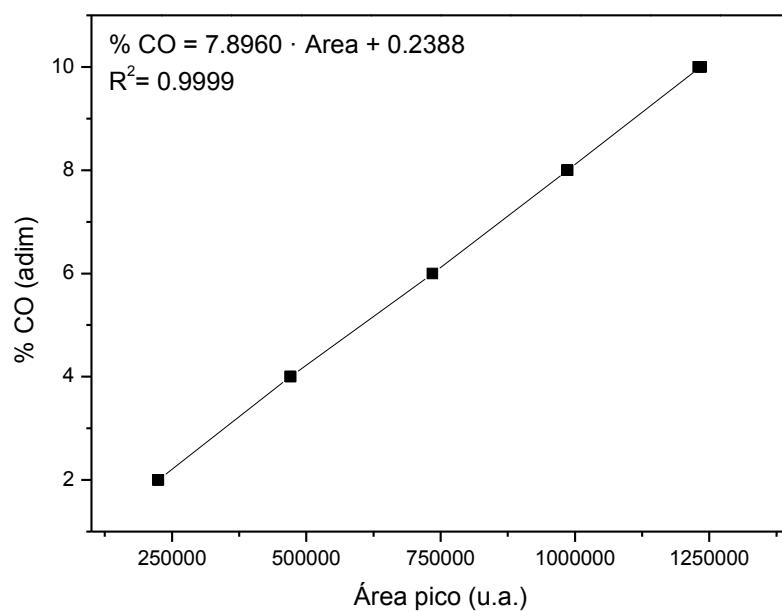


Figura A.12. Recta de calibrado del cromatógrafo de gases del CO.

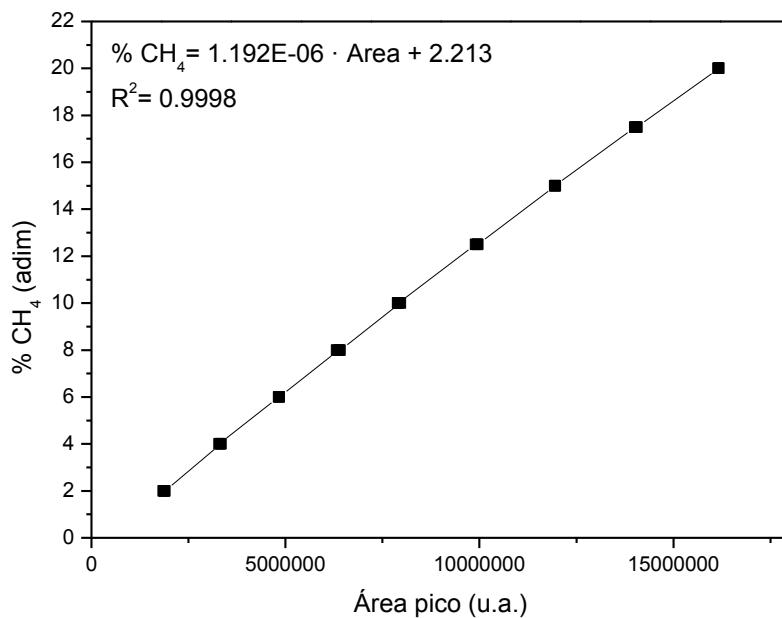


Figura A.13. Recta de calibrado del del cromatógrafo de gases CH<sub>4</sub>.

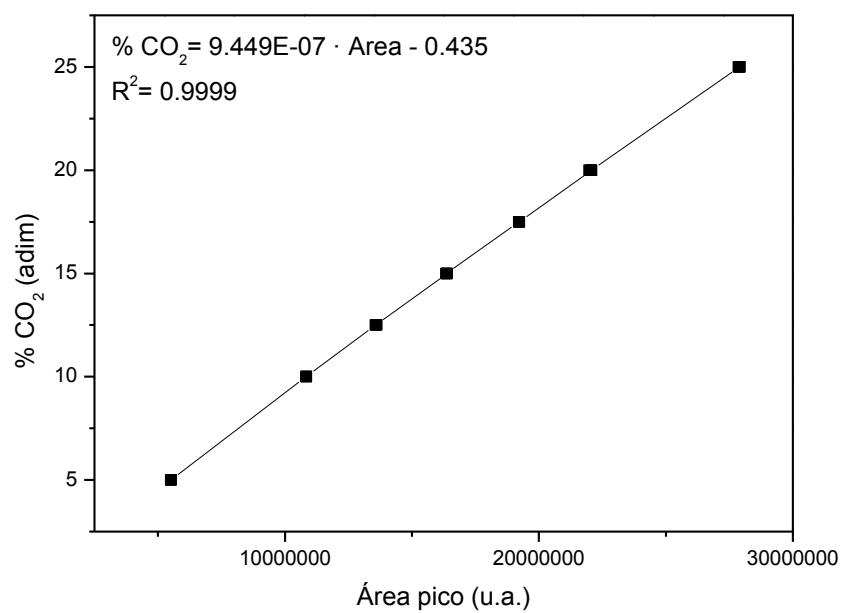


Figura A.14. Recta de calibrado del cromatógrafo de gases del CO<sub>2</sub>.

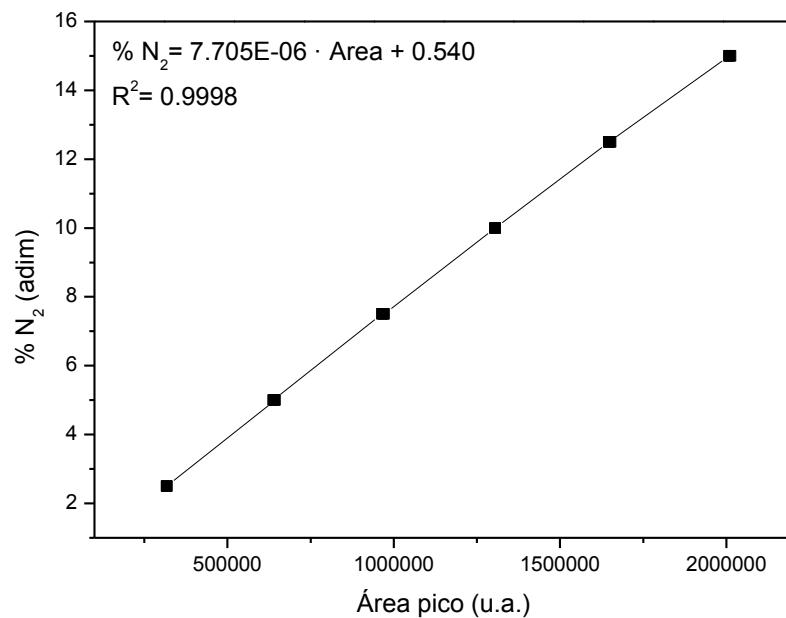


Figura A.15. Recta de calibrado del cromatógrafo de gases del N<sub>2</sub>.

### A.3.3. Calibración del backflush

El backflush a venteo es una técnica avanzada, la cual se utiliza para prevenir que ciertos compuestos eluídos reaccionen con la columna analítica y el detector. La principal razón para aplicar esta técnica es mantener la columna analítica limpia y reducir el tiempo de análisis.

El sistema backflush consiste en una pre-columna y una columna analítica. Las dos columnas están acopladas en el denominado punto de presión (ver Figura A.16), el cual hace posible invertir la dirección de flujo del gas carrier a través de la pre-columna a un tiempo determinado, el tiempo de backflush.

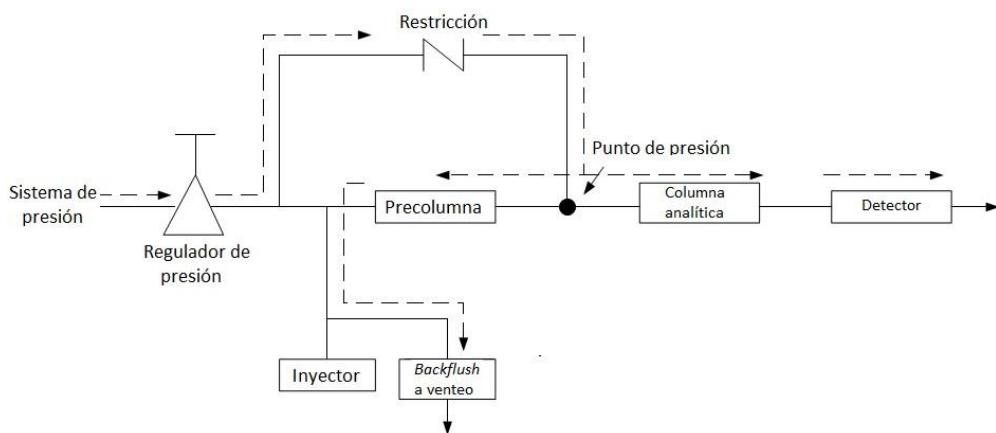


Figura A.16. Diagrama de funcionamiento del backflush.

Para su calibrado, partimos de una concentración determinada de CO en Ar ya que es el compuesto con mayor tiempo de retención en la columna. La mezcla se eluye a través de la instalación sin modificar las condiciones. Se fija un tiempo de backflush y se realizan cinco pinchazos en el cromatógrafo. Realizando esta operación para varios tiempos de backflush se puede llegar a la Figura A.17. donde se observa que para un tiempo de 7 segundos entra a la columna la cantidad necesaria de analito para su correcta detección.

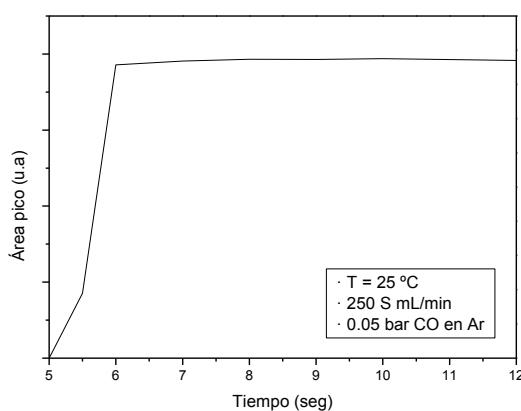


Figura A.17. Curva de calibrado del backflush utilizando CO.

#### A.4. Cálculo del tiempo medio de residencia del sistema

Debido a que el reactor no se comporta como un lecho fijo ideal en cuanto a la entrada de reactivos es necesario el calcular el tiempo que transcurre desde que se introducen los gases de alimentación al sistema hasta que son analizados por el detector del cromatógrafo, se hace necesario realizar el cálculo del tiempo medio de residencia del sistema, para corregir los resultados experimentales.

Para su cálculo, alimentando 250 ST mL/min de Ar con un 20% de N<sub>2</sub> con la instalación a temperatura ambiente, en primer lugar se ajustó la válvula de aguja que divide el caudal de salida del reactor hacia el cromatógrafo y a venteo. Se tuvo que llegar a un compromiso entre la minimización del tiempo de residencia y la sobrepresión del sistema, fijándola en un valor de apertura constante, que generaba una sobrepresión de 0.34 bar.

Posteriormente, se realizaron entradas en escalón con la alimentación anteriormente descrita. Se calculó el tiempo de residencia con la instalación a temperatura ambiente, a 600 °C y 1000 °C (estas últimas con todas las resistencias de la instalación a temperatura). En cada uno de los casos se realizaron pinchazos a distintos tiempos, obteniendo una gráfica en forma de escalón que indica el tiempo que tarda el gas en ser detectado (en condiciones de flujo pistón ideal el escalón sería instantáneo). En la Figura A.18. se muestra la integral de la señal obtenida respecto del tiempo. El tiempo al que se llega al 50% de la concentración final adicionada (integral de la señal) corresponde al tiempo medio de residencia [Santamaría et al., 1999].

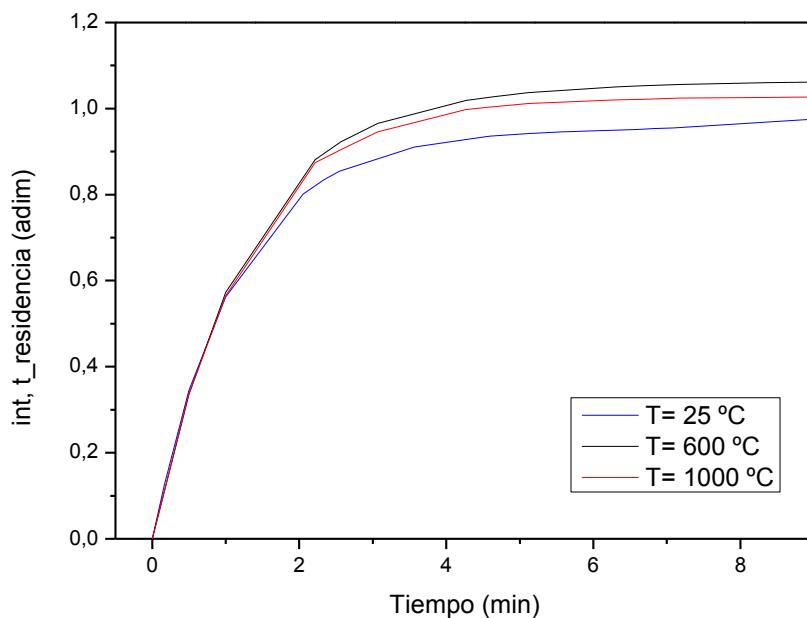


Figura A.18. Cálculo del tiempo medio de residencia de la instalación experimental.

Se realizó dicho experimento también a 600 y 1000 °C. En la Tabla A.4 se pueden observar los resultados para el cálculo del tiempo medio de residencia.

**Tabla A.4. Tiempos medios de residencia de la planta de lecho fijo.**

Temperatura (°C)	Tiempo (s)
25	57.94
600	55.76
1000	54.25

Como se puede observar, la realización de los experimentos a temperatura, solo se ve reflejado en la disminución del tiempo medio de residencia en unos pocos segundos. Para determinar el tiempo medio de residencia de la instalación, promediaremos los tiempos para las temperaturas extremas de trabajo (600 y 1000 °C). Esto nos da un tiempo de 55 segundos.

## A.5. Estudio y cálculos de los óxidos mixtos

Los óxidos utilizados en este trabajo son óxidos mixtos de hierro, llamados también ferritas metálicas o espinelas de óxidos metálicos. Son compuestos con fórmula general  $MFe_2O_4$ , siendo  $M = Mn, Co, Ni, Zn, Mg, \text{ etc}$ . Este tipo de sólidos tienen un interés industrial muy importante debido a sus propiedades magnéticas, catalíticas, ópticas y eléctricas.

Su estructura de espinela pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (estructura cúbica centrada en las caras). La celda unidad está formada por 8 moléculas de  $MFe_2O_4$ , donde los 32 aniones de oxígeno ocupan posiciones de un empaquetamiento cúbico centrado en las caras y de los 24 cationes, 8 ocupan posiciones tetraédricas (A) y 16 posiciones octaédricas (B). La fórmula estructural para la espinela genérica del compuesto  $MFe_2O_4$  puede ser escrita como:



Donde las cantidades entre corchetes representan la ocupación de las posiciones A y B e “ $i$ ” es el parámetro de inversión. Dependiendo de la ocupación de los cationes, la espinela puede ser normal, inversa o parcialmente inversa. En las espinelas normales, los 8 cationes bivalentes están localizados en posiciones tetraédricas y los 16 cationes trivalentes están distribuidos, 8 en posiciones tetraédricas y 8 en octaédricas. Para una espinela normal,  $i = 0$ , y para una inversa  $i = 1$ . Si los cationes bivalentes están presentes en las dos posiciones (tetraédricas y octaédricas) la espinela es parcialmente inversa ( $0 < i < 1$ ) [Carta et al. 2009].

Las propiedades de estos óxidos están profundamente condicionadas con la distribución de estos cationes (bivalentes y trivalentes) en la estructura de espinela.

En este trabajo se estudiarán óxidos mixtos de Ni-Fe y Co-Fe que poseen estructura de espinela inversa, es decir, los cationes bivalentes (Ni y Co) ocupan posiciones octaédricas y los cationes trivalentes (Fe) ocupan posiciones tetraédricas y octaédricas. En la Figura A.19. se puede ver la celda unidad de estos óxidos.

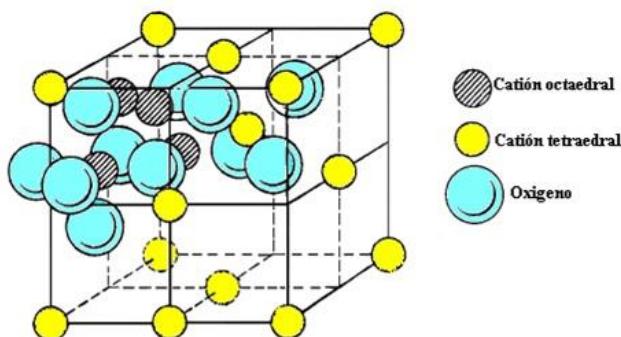


Figura A.19. Celda unidad de los óxidos mixtos de Ni-Fe y Co-Fe.

En este trabajo se sintetizarán óxidos mixtos con distinta proporción de sus componentes metálicos, buscando aumentar la actividad catalítica o redox del óxido final. Para el cálculo de la composición, se busca la sustitución de los cationes metálicos sin modificar la estabilidad de la estructura. Con

ello, se consigue una estructura con carga electrónica igual a cero. Para ello se aplica la siguiente ecuación:

$$\sum_{\text{catión}} v_i \cdot \frac{n_i}{n_T} - \sum_{\text{anión}} v_i \cdot \frac{n_i}{n_T} = 0 \quad (\text{Eq. A.7})$$

Donde  $v_i$  es la valencia de cada elemento,  $n_i$  son los moles presentes en la estructura de cada elemento y  $n_T$  los moles totales.

Por ejemplo, para el cálculo de la composición del óxido de Ni-Fe con defecto en níquel, se parte de que se quiere sintetizar un óxido con fórmula  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_x\text{O}_4$ . Los cálculos realizados son:

$$2 \cdot \left( \frac{0.9}{0.9 + x + 4} \right)_{\text{Ni}} + \left( \frac{x}{0.9 + x + 4} \right)_{\text{Fe}} - \left( \frac{4}{0.9 + x + 4} \right)_O = 0$$

De donde se obtiene el coeficiente estequiométrico del Fe ( $x = 2.06$ ) y por tanto la fórmula empírica del óxido ( $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ ).

Los coeficientes estequiométricos para los óxidos sintetizados se ven en las siguientes tablas:

**Tabla A.5. Coeficientes estequiométricos de los óxidos dobles (A = Ni o Co).**

$\text{A}_x\text{Fe}_y\text{O}_4$	
X	Y
0.1	2.6
0.9	2.07
1	2
1.2	1.87

**Tabla A.6. Coeficientes estequiométricos de los óxidos triples.**

$\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$		
x	y	z
0.1	0.96	1.92
0.2	0.92	1.85

## A.6. Métodos de síntesis de los sólidos

Los reactivos empleados para las síntesis, son de la marca Sigma-Aldrich. A continuación, se muestra una tabla con los compuestos empleados:

Tabla A.7. Reactivos empleados para las síntesis.

Compuesto	Fórmula	Pureza
Nitrato de hierro (III)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	≥ 98%
Nitrato de níquel (II)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	≥ 98.6%
Nitrato de cobalto (II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	≥ 98%
Nitrato de aluminio	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	≥ 98%
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	≥ 99.0%
Ácido clorhídrico	HCl	37%v
Hidróxido de sodio	NaOH	≥ 98%

### Síntesis de óxidos por el método citratos

El método de síntesis de óxidos mixtos por citratos es un método basado en los sistemas sol-gel [Ciambelli et al., 2001; Kirchnerova et al., 2002] que presenta una alta repetitibilidad. Permite la obtención de óxidos de más de una especie metálica. Este método se basa en la obtención de una fase simple donde los reactivos de partida estén presentes en las estequiometrías de interés. Para ello se aprovechan las características polipróticas del ácido cítrico y su capacidad de formar diferentes complejos, lo cual permite su interacción simultánea con diferentes iones que pueden ser de interés [Mariño et al., 2010].

### Procedimiento

En primer lugar se prepara 200 mL de una disolución de metales a partir de sus correspondientes nitratos metálicos (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) en las proporciones precisas, de forma que la cantidad total sume una concentración 1M en iones metálicos. A su vez, se prepara 200 mL de una disolución 1,1 M de ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O). El ácido cítrico se añade en exceso para asegurar la formación del complejo.

Una vez realizadas las dos disoluciones, se vierte la disolución metálica a un matraz de reacción (PYREX®) con agitación constante y calentado con una manta calefactora a 75 °C (ver Figura A.20). Una vez estabilizada la temperatura, se añade la disolución de ácido cítrico lentamente. Esta etapa es importante debido a la endotermicidad de la reacción y la temperatura puede bajar considerablemente.

Una vez tenemos las dos disoluciones en el matraz de reacción, se mantiene con agitación, temperatura constante de 75 °C y la extracción de la campana de aspiración durante aproximadamente dos horas y media para que se evapore el agua en exceso. La síntesis finaliza

cuando se aprecia una textura de gel (similar al caramelo derretido). En ese momento se retira el aporte de calor y la extracción pero se mantiene la agitación para que la mezcla se enfríe.

Una vez frío, el contenido se vierte en varios crisoles, para secarlo en la estufa durante 24 horas a 60 °C. Se puede ver el gel resultante en la Figura A.21.



Figura A.20. Montaje para la síntesis sol-gel.



Figura A.21. Sol-gel tras el secado en la estufa.

Una vez seco el sol-gel, se calcina en la mufla (marca HOBERSAL®, modelo HD-150). Se programa una rampa de temperatura de 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 350 °C, donde se mantiene a esa temperatura durante 2 horas con el propósito de eliminar la posible agua de formación. Posteriormente, se programa otra rampa de 3 °C/min hasta 850 °C manteniendo esa temperatura durante 4 horas. Con este calcinado se consiguen cambios estructurales y nuevas fases en el óxido. Para concluir la preparación del óxido, una vez frío, se tamiza para conseguir el tamaño de partícula deseado (100-200 µm). Con este tamaño de partícula se controla que el sólido no atraviese la placa porosa del reactor (poro de la placa de 90 µm). Además, se asegura que sea la reacción química la que gobierne el proceso y no la resistencia difusional interna [Campo, 2012].

#### Método de coprecipitación

El método de coprecipitación, consiste en la adición de una sustancia básica que aumenta el pH, de modo que se produce la precipitación del óxido mixto. En primer lugar, se preparó una disolución de 200 mL de los correspondientes nitratos metálicos anteriormente mencionados. Por otra parte, se prepara una disolución acuosa 2 M de NaOH.

Tras preparar las disoluciones, se vierte la disolución metálica en el matraz de reacción y se calienta a 45 °C con agitación constante. Se añade cuidadosamente la disolución de NaOH desde un embudo de decantación y se controla el pH con un pH-metro (modelo Crison Basic 20) hasta que se estabilizó alrededor de pH 8 durante 30 minutos para garantizar la formación del complejo. El precipitado formado se filtró y se lavó con agua destilada tres veces para eliminar el sodio que pudiese contener.

A continuación, el precipitado obtenido se secó en la estufa a 100 °C durante 24 horas. Por último, se calcinó en la mufla. El programa de temperatura empleado fue una rampa de 5 °C/min desde

*Hidrógeno de alta pureza a partir de biogás mediante ferritas de níquel y cobalto.*

temperatura ambiente hasta 850 °C manteniéndolo a esa temperatura durante 4 horas, para su posterior enfriamiento. El óxido obtenido se tamizó con el mismo tamaño de partícula que en el método anterior (100-200 µm).



**Figura A.22. Montaje para la síntesis por coprecipitación.**



**Figura A.23. Óxido tras la calcinación.**

## A.7. Caracterización individual de sólidos por XRF y XRD

Una vez sintetizados los sólidos, se realizaron una serie de pruebas para analizar sus propiedades y composición estructural. Para caracterizar los sólidos se emplearon las siguientes técnicas: fluorescencia de rayos X (XRF) y difracción de rayos X (XRD).

### Fluorescencia de rayos X (XRF)

Esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de la muestra mediante una fuente de rayos X. Los átomos presentes en la muestra son excitados por la radiación incidente, emitiendo una radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación se difracta en un cristal analizador y llega al detector con un determinado ángulo función de su longitud de onda. El valor de la intensidad detectada es función lineal de la concentración para el elemento metálico de la muestra que ha producido tal radiación de fluorescencia.

Los análisis fueron realizados por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. El equipo empleado fue un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X (marca Thermo Electron®, serie ARL modelo ADVANT XP).

En las siguientes tablas se muestran los resultados de los análisis de los óxidos sintetizados. En ellas se puede ver el porcentaje en masa de los metales que los componen y el error de la desviación estándar presente en su detección.

Los resultados de XRF obtenidos para los distintos métodos de síntesis de los óxidos mixtos se pueden ver en las siguientes tablas.

**Tabla A.8.1. Resultados del XRF para el  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	92.52	0.21
Ni	4.33	0.1
Na	2.38	0.21
Si	0.27	0.013
Mg	0.21	0.025
Al	0.16	0.008
Cr	0.03	0.0015

**Tabla A.8.2. Resultados del XRF para el  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$  sintetizado por coprecipitación.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	63.96	0.24
Si	18.64	0.19
Na	9.81	0.19
Ni	2.43	0.08
Al	2.33	0.08
Ca	1.51	0.06
K	0.398	0.02

**Tabla A.8.3. Resultados del XRF para el  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	63.14	0.24
Ni	33.95	0.24
Na	2.04	0.2
Si	0.268	0.013
Mg	0.197	0.024
Al	0.162	0.008
Ta	0.0488	0.0092

**Tabla A.8.4. Resultados del XRF para el  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$  sintetizado por coprecipitación.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	47.35	0.25
Ni	21.99	0.21
Si	16.99	0.19
Na	8.03	0.18
Al	3.39	0.09
Ca	1.11	0.05
K	0.375	0.019

A continuación, se muestran los resultados de fluorescencia de los óxidos mixtos de níquel, cobalto y aluminio con distintas composiciones, así como de las muestras comerciales.

**Tabla A.9.1. Resultados del XRF para el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  comercial.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	37.58	0.17
Ni	33.72	0.2
Na	2.19	0.17
Mg	0.128	0.019
Co	0.0335	0.0034
Sx	0.0145	0.0008
Cu	0.0251	0.0018

**Tabla A.9.2. Resultados del XRF para el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  comercial.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	35.69	0.17
Co	23.94	0.17
Si	4.06	0.07
Na	2.11	0.16
Al	1.16	0.04
Mg	0.61	0.03
Ca	0.395	0.02

**Tabla A.9.3. Resultados del XRF para el  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	47.69	0.16
Ni	21.67	0.18
Na	2.72	0.17
Mg	0.16	0.02
Si	0.0443	0.0032
Al	0.0405	0.0044
Ta	0.0276	0.006

**Tabla A.9.4. Resultados del XRF para el  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	46.7	0.16
Co	21.14	0.17
Na	2.64	0.17
Mg	0.185	0.02
Si	0.0886	0.0044
Ni	0.0936	0.0047
Al	0.0322	0.0044

**Tabla A.9.5. Resultados del XRF para el  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	63.14	0.24
Ni	33.95	0.24
Na	2.04	0.2
Si	0.268	0.013
Mg	0.197	0.024
Al	0.162	0.008
Ta	0.0488	0.0092

**Tabla A.9.6. Resultados del XRF para el  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	44.38	0.17
Co	23.08	0.17
Na	3.05	0.17
Si	0.166	0.009
Mg	0.175	0.02
Ni	0.0783	0.0041
Al	0.0415	0.0047

**Tabla A.9.7. Resultados del XRF para el  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	42.13	0.17
Ni	28.22	0.19
Na	2.44	0.18
Mg	0.177	0.02
Al	0.0431	0.0046
Si	0.038	0.0031
Ta	0.0328	0.0074

**Tabla A.9.8. Resultados del XRF para el  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	40.44	0.17
Co	27.16	0.18
Na	3.05	0.17
Si	0.167	0.009
Mg	0.192	0.02
Al	0.0551	0.0046
Ni	0.0735	0.0038

**Tabla A.9.9. Resultados del XRF para el  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	45.23	0.17
Ni	23.29	0.18
Na	1.81	0.16
Al	1.24	0.04
Mg	0.298	0.02
Si	0.117	0.006
Ti	0.0194	0.001

**Tabla A.9.10. Resultados del XRF para el  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.**

Elementos	% masa	Error std
Fe	44.69	0.17
Ni	23.19	0.18
Na	2.29	0.16
Al	1.43	0.04
Mg	0.222	0.019
Si	0.136	0.007
Ta	0.0334	0.0061

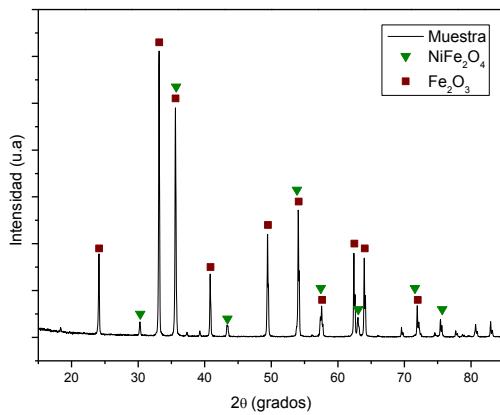
### Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que aporta información sobre la composición química y la estructura cristalina del sólido. Su fundamento se basa en la irradiación de la muestra de sólido con un haz de rayos X con diferentes ángulos de ataque. En función de la cristalinidad presente en el sólido, se obtienen picos de difracción. Para su análisis, se comparan los picos presentes en el difractograma de la muestra con una serie de patrones de referencia para los determinados compuestos, de modo que se pueden identificar si se encuentran de forma significativa en el sólido en cuestión.

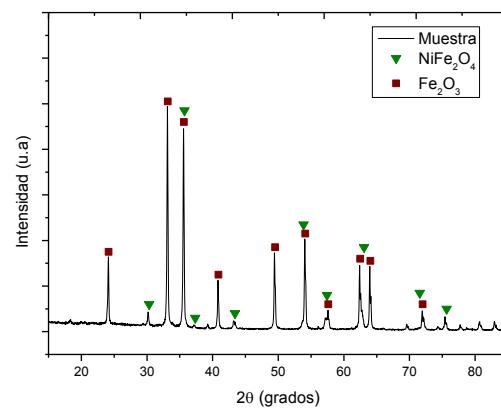
Los análisis se realizaron en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. El equipo utilizado fue un difractómetro marca RIGAKU®, modelo D/max 2500, provisto de una ánodo rotante. El intervalo de irradiación recorre de 15 a 85° con un paso de 0.03°.

En los difractogramas que se muestran a continuación se pueden ver los picos de intensidad de óxidos analizados. En ellos se ha representado también los ángulos característicos de los patrones de las fases presentes (iconos de color).

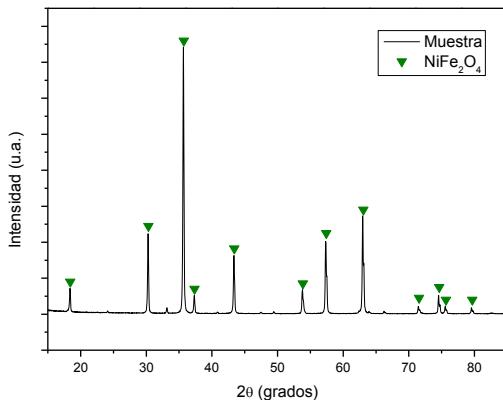
A continuación, se muestran los difractogramas de los óxidos mixtos de níquel sintetizados por citratos y coprecipitación.



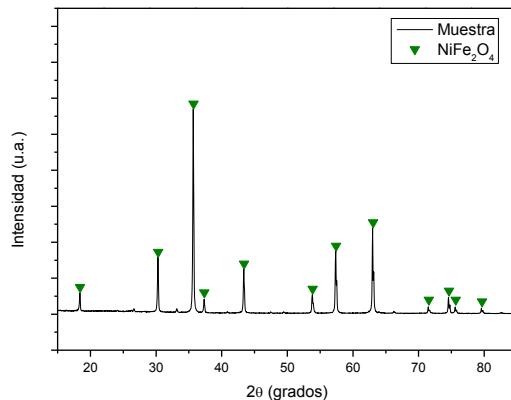
**Figura A.24.1.** Diffractograma XRD del  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.



**Figura A.24.2.** Diffractograma XRD del  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$  sintetizado por coprecipitación.



**Figura A.24.3.** Diffractograma XRD del  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$  sintetizado por citratos.

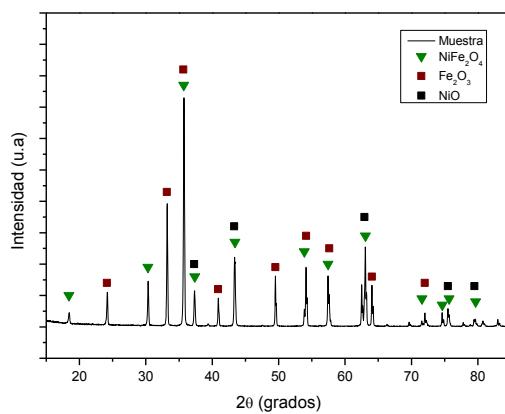


**Figura A.24.4.** Diffractograma XRD del  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$  sintetizado por coprecipitación.

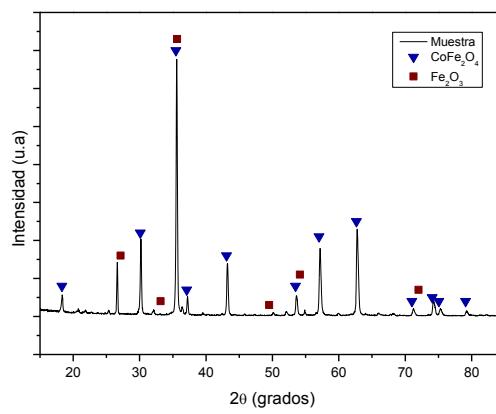
En las siguientes figuras, se pueden observar los difractogramas XRD de los óxidos mixtos comerciales, así como los sintetizados por el método citratos con distintas composiciones de níquel, cobalto y aluminio.

En ellas se puede ver en los óxidos de Ni-Fe y Co-Fe como al variar la proporción en de sus especies metálicas, el análisis XRD muestra la presencia de distintas fases. También se observa en los óxidos triples la presencia de alúmina, muy identificable por la intensidad de sus picos.

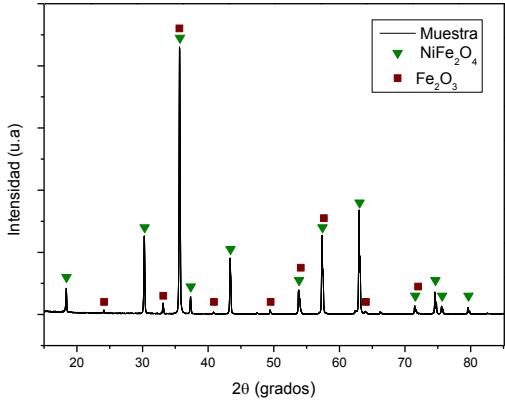
Además, se puede identificar de los difractogramas de los óxidos comerciales la presencia de otras fases como la hematita o el óxido de níquel, que no se identifican en los análisis de los óxidos de proporción equivalente sintetizados en este trabajo.



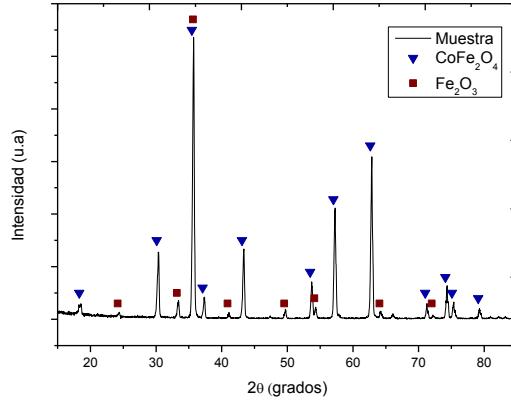
**Figura A.25.1. Diffractograma XRD del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  comercial.**



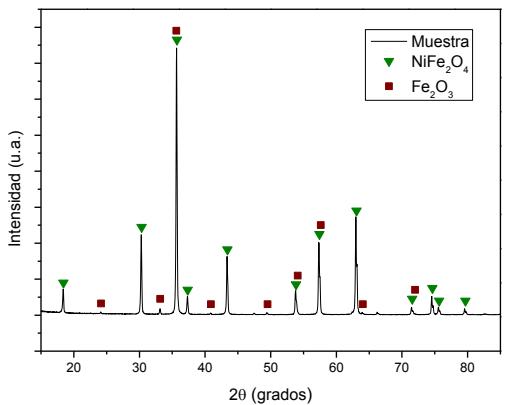
**Figura A.25.2. Diffractograma XRD del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  comercial.**



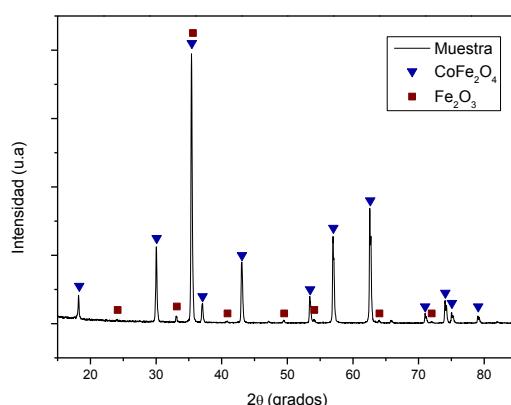
**Figura A.25.3. Diffractograma XRD del  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$ .**



**Figura A.25.4. Diffractograma XRD del  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$ .**



**Figura A.25.5. Diffractograma XRD del  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .**



**Figura A.25.6. Diffractograma XRD del  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .**

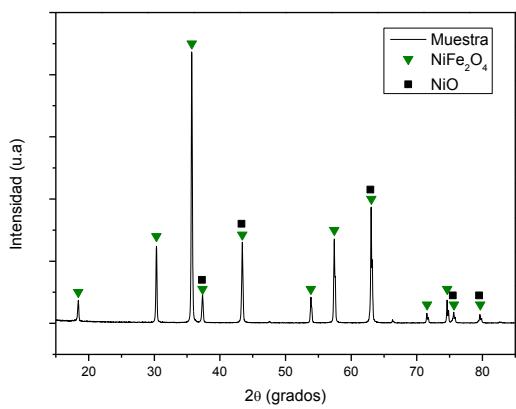


Figura A.25.7. Diffractograma XRD del  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

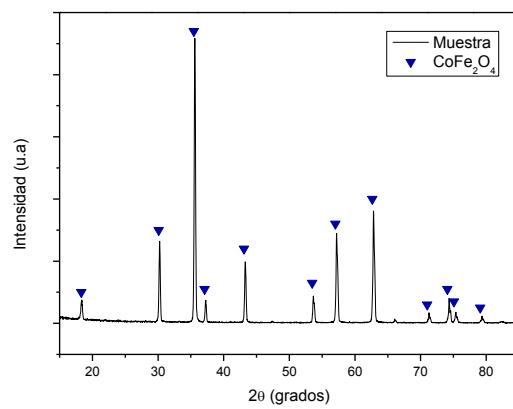


Figura A.25.8. Diffractograma XRD del  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

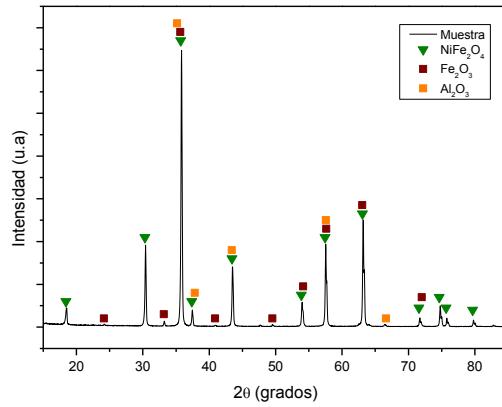


Figura A.25.9. Diffractograma XRD del  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .

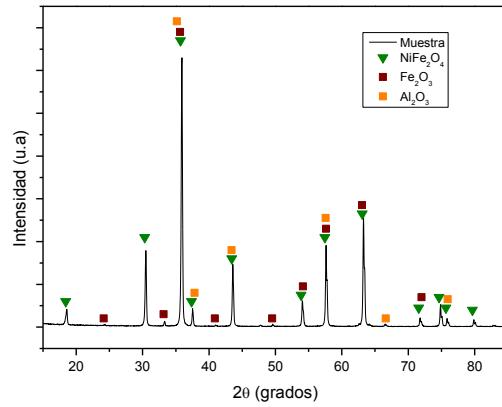
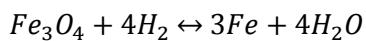
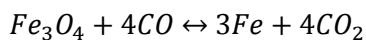
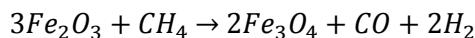
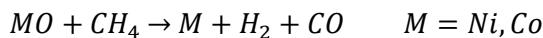


Figura A.25.10. Diffractograma XRD del  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .

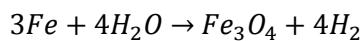
## A.8. Cálculo de la variación de masa teóricos de los óxidos en las etapas redox

En este apartado se realizará el cálculo de la pérdida (o recuperación) de masa teórica, de la etapa de reducción y oxidación, para los distintos óxidos mixtos sintetizados. Aunque la estructura interna de los óxidos sea de espinela inversa (ver anexo X), para la realización de este cálculo, se supondrá que el óxido mixto está formado por una mezcla de óxidos metálicos.

En la etapa de reducción las reacciones presentes son:



Sin embargo, en la etapa de oxidación, teóricamente sólo ocurre la oxidación del hierro a magnetita [Ryu et al., 2008].



La pérdida de masa reflejada durante la etapa de reducción en la termogravimetría, representa el oxígeno extraído del óxido. La eficiencia de la etapa de reducción, está calculada como la masa de oxígeno extraído de los óxidos componentes en esta etapa, respecto de la masa inicial. Es necesario aclarar, que en los óxidos mixtos de aluminio-níquel-hierro, el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) no sufre ningún tipo reducción ni oxidación en los ciclos [Campos, 2011; Yamaguchi et al., 2011].

Estos valores se calcularon de la siguiente forma:

Para una masa inicial de 20 mg de muestra, que es lo que se usa en termobalanza (STA):

### **Reducción del óxido de níquel (II) (o cobalto (II)):**

$$\text{masa de } O \text{ extraido(mg)} = \frac{20(\text{mg muestra})}{P_m(\text{muestra})(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \cdot \%Ni \text{ en muestra} \cdot P_m(O)$$

### **Reducción de la hematita a hierro:**

Esta reducción es necesario calcularla en dos etapas, ya que en un primer lugar se produce la reducción de hematita a magnetita y posteriormente la magnetita a hierro metálico.

$$mmol Fe_2O_3 = \frac{20(\text{mg muestra})}{P_m(\text{muestra})(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \cdot \%Fe_2O_3 \text{ en muestra}$$

$$mmol Fe_3O_4 = mmol Fe_2O_3 \cdot \frac{2}{3} (\text{estequiometria})$$

De la conversión de hematita a magnetita se extrae un oxígeno, y de la reducción de magnetita a hierro 4. Por tanto:

$$\text{masa } O \text{ extraido(mg)} = (\text{mmol } Fe_2O_3 + 4 \cdot \text{mmol } Fe_3O_4) \cdot P_m(O)$$

El rendimiento para la reducción se obtiene:

$$\text{Pérdida de masa} = \frac{20(\text{mg muestra}) - \sum \text{masa } O \text{ extraido}}{20(\text{mg muestra})}$$

#### **Oxidación de hierro a magnetita:**

En la etapa de oxidación, solo se produce la recuperación de hierro a magnetita, debido a que la oxidación del níquel y cobalto está impedida termodinámicamente.

$$\begin{aligned} \text{mmol Fe muestra} &= \frac{20(\text{mg muestra})}{P_m(\text{muestra})(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \cdot \%Fe_2O_3 \text{ en muestra} \\ \text{masa } O \text{ recuperada(mg)} &= \text{mmol Fe} \cdot \frac{4}{3} (\text{esteq.}) \cdot P_m(O) \end{aligned}$$

En la siguiente tabla, se muestran los valores teóricos en la variación de masa de los óxidos metálicos. Las composiciones presentadas se explican en el Anexo A.4.

**Tabla A.10. Valores teóricos de perdida/recuperación de masa en los ciclos redox.**

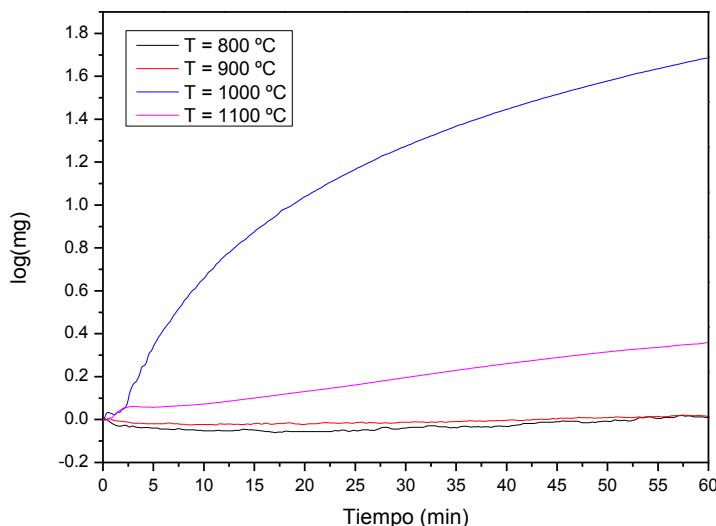
Sólido	Etapa de reducción		Etapa de oxidación	
	Masa perdida (mg)	Masa perdida (%)	Masa recuperada (mg)	Masa recuperada (%)
<b>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub></b>	5.95	29.76	5.16	25.79
<b>Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>2.07</sub>O<sub>4</sub></b>	5.51	27.54	3.80	19.00
<b>Ni<sub>1.0</sub>Fe<sub>2.0</sub>O<sub>4</sub></b>	5.46	27.30	3.64	18.20
<b>Ni<sub>1.2</sub>Fe<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub></b>	5.32	26.62	3.35	16.74
<b>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>2.07</sub>O<sub>4</sub></b>	5.50	27.51	3.80	18.98
<b>Co<sub>1.0</sub>Fe<sub>2.0</sub>O<sub>4</sub></b>	5.46	27.28	3.64	18.18
<b>Co<sub>1.2</sub>Fe<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub></b>	5.32	26.59	3.34	16.72
<b>Al<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.96</sub>Fe<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub></b>	4.88	24.39	3.56	17.80
<b>Al<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.92</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub></b>	4.30	21.49	3.48	17.39

La masa perdida en la etapa de reducción está calculada respecto de la cantidad inicial de óxido, mientras la masa recuperada únicamente respecto de la fase sólida con capacidad de reoxidarse (magnetita).

## A.9. Experimentos en blanco del equipo de termogravimetría

Previo a la realización de los experimentos, fue necesario realizar unos experimentos en blanco. Estos se realizan utilizando las mismas condiciones de temperatura, flujos y composiciones de gases que en los experimentos posteriores, pero sin la colocación de sólido sobre el portamuestras. Con estos blancos, se corrige el efecto del empuje que pueda sufrir el portamuestras debido a la temperatura o la presión y la formación de coque.

En la Figura A.26., en escala semilogarítmica, se muestran los blancos realizados para la etapa de reducción en los experimentos isotermos a distintas temperaturas, representando el logaritmo de la masa respecto del tiempo. El formato de esta gráfica se debe al gran aumento de masa que existe a la temperatura de 1000 °C debido a la formación de coque por posible descomposición térmica de la corriente de gases de alimentación, aumento que es máximo a esta temperatura.



**Figura A.26. Blancos de los experimentos isotermos. Etapa de reducción.**

## A.10. Metodología experimental

En este apartado se explicará la metodología seguida en la instalación de lecho fijo y el análisis de los resultados obtenidos de estos experimentos. Debido al tiempo necesario en que la instalación llega a las condiciones de operación y la duración de los experimentos, solo es posible la realización de un experimento diario.

### Preparación de la instalación antes del encendido

En primer lugar se pesan las cantidades de óxido mixto y carburo de silicio en una balanza. Se mezclan de forma homogénea y se introducen con la ayuda de un embudo por la boquilla lateral del reactor de cuarzo, teniendo especial cuidado de que no quede sólido adherido a las paredes. A continuación se introduce dicho reactor en el horno y se conecta a las líneas de acero de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de instalación por medio de tubería de Viton®, tras lo cual se refuerza los puntos de unión con Teflon® para garantizar estanqueidad. Se calorifugan las partes del reactor que quedan fuera del horno y se cubre la tapa y base del horno con lana de vidrio para evitar pérdidas de calor.

### Programa de temperatura del horno

El controlador del horno permite la introducción de un programa de temperaturas de hasta 8 rampas. El que se utilizó en estos experimentos se detalla en la Tabla A.11. Estas temperaturas son las controladas por los termopares del propio horno (temperaturas nominales). Como se comprobó, el termopar situado en la vaina del reactor indicaba aproximadamente 35 °C superior.

**Tabla A.11. Programación del horno de alta temperatura**

<b>Secuencia</b>	<b>T<sub>INICIAL</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>FINAL</sub> (°C)</b>	<b>Rampa/tiempo</b>
1	0	550	10 °C/min
2	550	550	30 min
3	550	T <sub>EXPERIMENTO</sub>	10 °C/min
4	T <sub>EXPERIMENTO</sub>	T <sub>EXPERIMENTO</sub>	120 min
5	T <sub>EXPERIMENTO</sub>	550	100 °C/min
6	550	550	30min
7	550	600	1.5 °C/min
8	600	600	120 min

Las T<sub>EXPERIMENTO</sub> serán 800, 900 o 1000 °C dependiendo de las condiciones a probar.

### **Encendido de la instalación**

Una vez colocado el reactor y programado el horno, se introduce un caudal de 250 ST mL/min de Ar a lo largo de toda la instalación. Se enciende el módulo Peltier, las resistencias que calorifugan las líneas y el vaporizador. A continuación se inicia el programa del horno.

Una vez estabilizadas las temperaturas de las resistencias (180 °C) y del vaporizador (190 °C) se enciende la bomba HPLC para que se estabilice el caudal para la etapa de oxidación enviando el vapor generado a venteo.

Cuando el programa de temperaturas del horno está al final de la secuencia 3 (ver Tabla A.11.), se enciende el cromatógrafo y se introducen los valores de caudal de reactivos hacia venteo ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  patrón interno). Una vez ha llegado el horno a la temperatura de trabajo, se equilibran las presiones entre las líneas de reactivos y la de inerte (Ar) ajustando las válvulas de aguja. A continuación se conmuta la válvula de tres vías que introduce los reactivos al reactor. Se espera el tiempo de retardo antes de realizar el primer pinchazo en el cromatógrafo.

Una vez iniciado el experimento, se realizan muestreos cada 2 minutos, donde se sigue la evolución de la reacción durante dos horas.

Cuando se realiza el último muestreo, se conmuta la válvula de tres vías para retirar los gases de alimentación a venteo, de forma que solo pase inerte por el lecho fijo. A continuación, se lleva el reactor a los 600 °C previa preparación para empezar la etapa de oxidación.

Estabilizada la temperatura de 600 °C, se realizan las mismas operaciones que en la etapa de reducción, pero con la línea de vapor: equilibrado de las presiones de la línea de vapor de agua con la de inerte, conmutación de la válvula de tres vías para la introducción de reactivos, se espera el tiempo de retardo y se inicia el muestreo en el cromatógrafo durante 2 horas.

### **Regeneración del reactor**

Una vez terminado el experimento, se deja enfriar la instalación y se retira el reactor. Se pesa éste para ver la variación de masa, como fruto de la reducción-oxidación del sólido y la deposición de coque. Se extrae el sólido de su interior y se procede a la regeneración del mismo. Para ello, utilizando una instalación de similares prestaciones a la experimental, se coloca el reactor y se lleva a 700 °C para quemar el coque formado con una corriente de 0.40 bar de aire sintético en Ar durante 2 horas. A continuación se reduce el óxido que pueda quedar con una corriente de hidrógeno 0.10 bar a 600 °C durante 90 minutos. Tras estas etapas, se lava con ácido clorhídrico para disolver el metal reducido anteriormente, se aclara con agua destilada y se seca.

## A.11. Estudio de reproducibilidad

Para comprobar la reproducibilidad de los experimentos estudiados en el reactor de lecho fijo, se realizó un experimento por duplicado. Las condiciones de operación fueron:

- Temperatura reactor (nominal)
  - Etapa reducción = 900 °C
  - Etapa de oxidación = 600 °C
- Alimentación:
  - Caudal volumétrico: 250 st mL/min
  - Composición: 0.125 bar CH<sub>4</sub>, 0.125 bar CO<sub>2</sub>, 0.05 bar N<sub>2</sub> y 0.70 Ar
  - Presión total: 1 bar
- Composición del lecho:
  - 2.5 gr con diámetro de partícula en el rango de 100 a 200 µm, de los cuales: 75% Ni<sub>1.2</sub>Fe<sub>2.0</sub>O<sub>4</sub> y 25% de carburo de silicio (como sólido inerte)

La comparación de ambos experimentos (uno en líneas continuas y el otro en líneas punteadas) se muestra a continuación: en las Figura A.26 se puede observar los resultados para el flujo molar de los productos detectados en la etapa de reducción, mientras en la Figura A.27 los resultados para la etapa de oxidación. Como se puede observar, ambos experimentos presentan una evolución prácticamente idéntica.

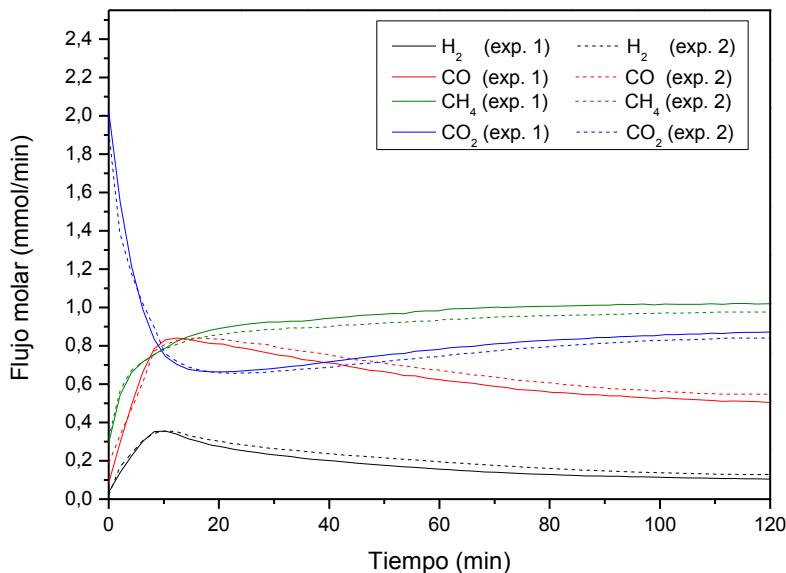
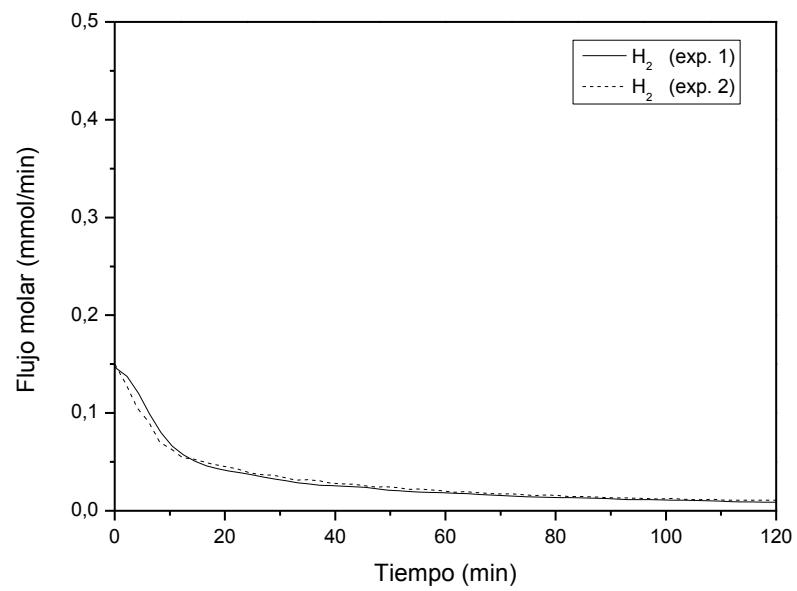


Figura A.27.1. Estudio de reproducibilidad para la etapa de reducción.



**Figura A.27.2. Estudio de reproducibilidad para la etapa de oxidación.**

## A.12. Resultados de los experimentos en lecho fijo

En este anexo se recogen los resultados de los experimentos realizados en el reactor de lecho fijo con todos los sólidos estudiados.

Para mostrar estos resultados se agrupan los experimentos realizados a la misma temperatura de los óxidos mixtos de distinta composición. En primer lugar se puede ver la etapa de reducción y a continuación la etapa de oxidación, donde se representan el flujo molar de productos y los balances atómicos. Las condiciones de los experimentos son:

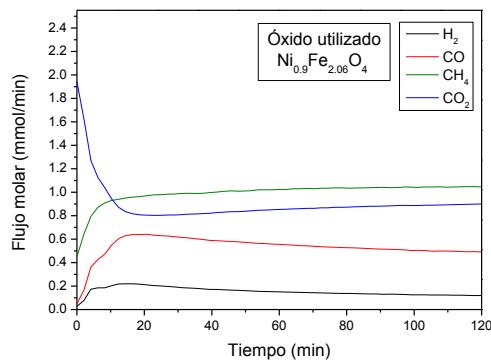
**Tabla A.12. Condiciones de operación de los experimentos en lecho fijo en la etapa de reducción.**

Caudal de gas	250 ST mL/min
Composición del gas (Reducción)	0.125 bar CH <sub>4</sub> , 0.125 CO <sub>2</sub> , 0.05 bar N <sub>2</sub> y 0.7 bar Ar
Presión total	1 bar
Temperatura nominal	800, 900 y 1000 °C
Cantidad de muestra	1.875 gr óxido y 0.625 gr carburo de silicio
Tiempo por etapa	2 horas

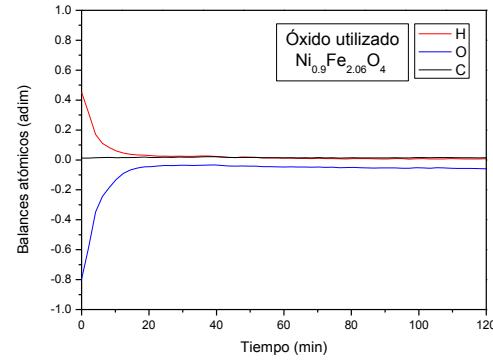
**Tabla A.13. Condiciones de operación de los experimentos en lecho fijo en la etapa de oxidación.**

Caudal de gas	250 ST mL/min
Composición del gas	0.25 bar H <sub>2</sub> O(v), 0.05 bar N <sub>2</sub> y 0.7 bar Ar
Presión total	1 bar
Temperatura nominal (Oxidación)	600 °C
Cantidad de muestra	1.875 gr óxido y 0.625 gr carburo de silicio
Tiempo por etapa	2 horas

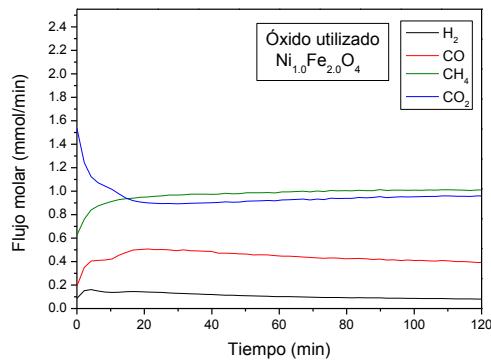
### A.12.1. Reducción isoterma a 800 °C de los óxidos de níquel-hierro



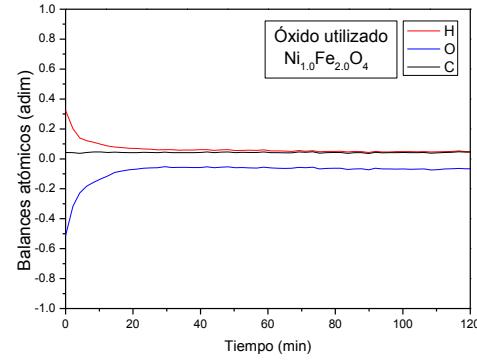
**Figura A.28.1. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 800 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .**



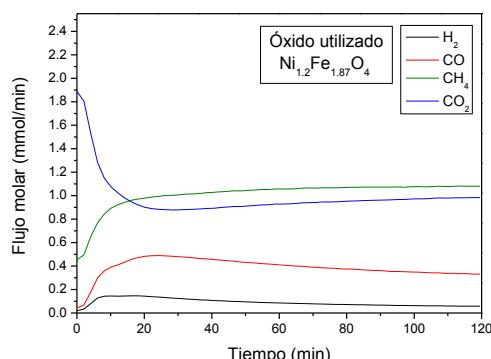
**Figura A.28.2. Balances atómicos, reducción isoterma a 800 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .**



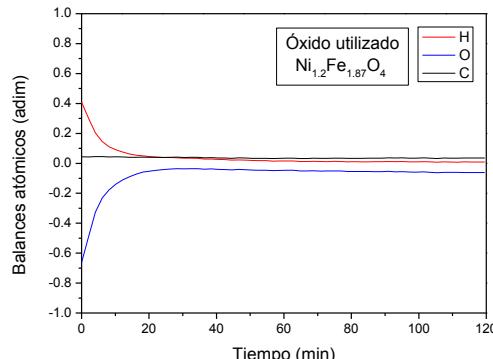
**Figura A.28.3. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 800 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .**



**Figura A.28.4. Balances atómicos, reducción isoterma a 800 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .**



**Figura A.28.5. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 800 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .**



**Figura A.28.6. Balances atómicos, reducción isoterma a 800 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .**

### A.12.2. Oxidación isoterma a 600 °C, tras reducción a 800 °C de los óxidos de níquel-hierro

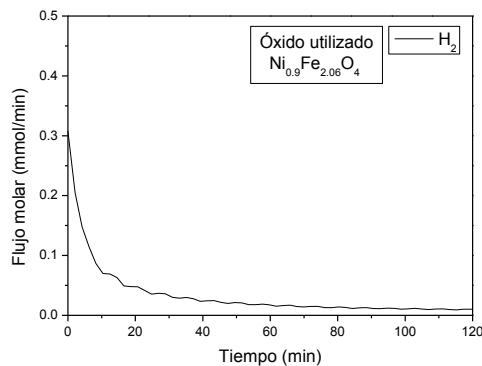


Figura A.29.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

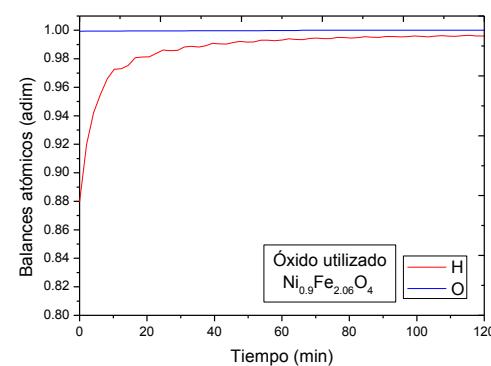


Figura A.29.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

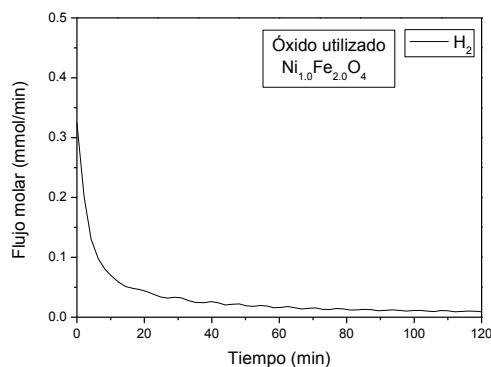


Figura A.29.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

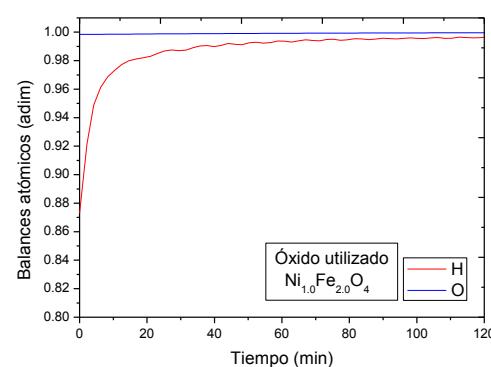


Figura A.29.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

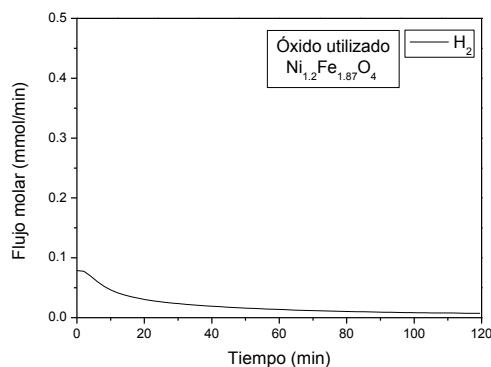


Figura A.29.5. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

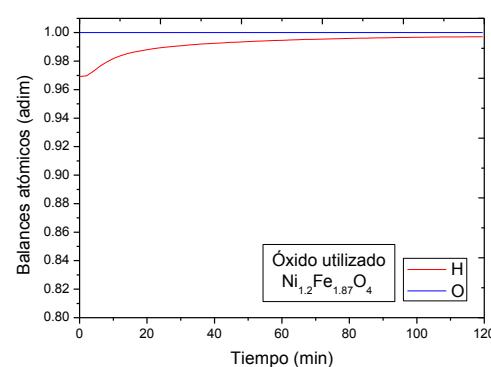


Figura A.29.5. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

### A.12.3. Reducción isotérmica a 800 °C de los óxidos de cobalto-hierro

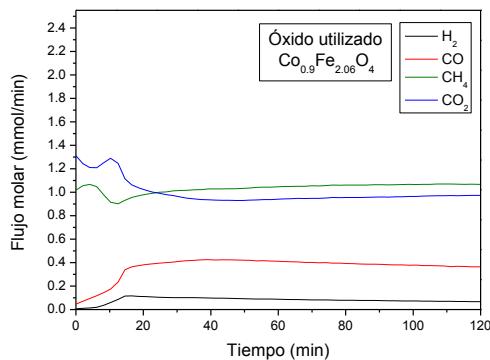


Figura A.30.1. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

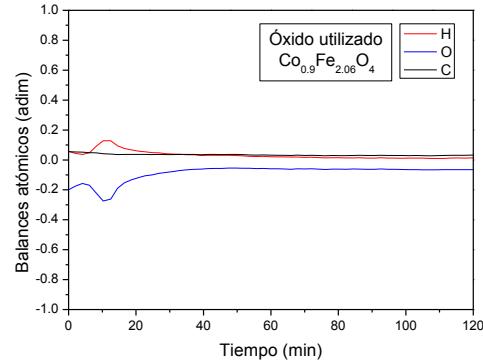


Figura A.30.2. Balances atómicos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

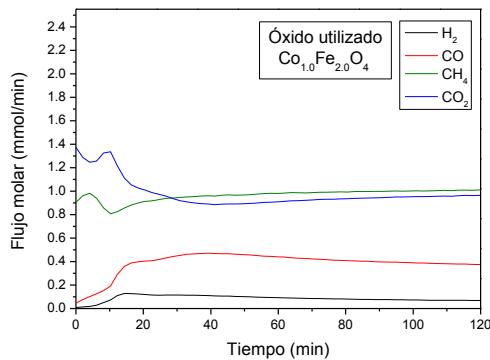


Figura A.30.3. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

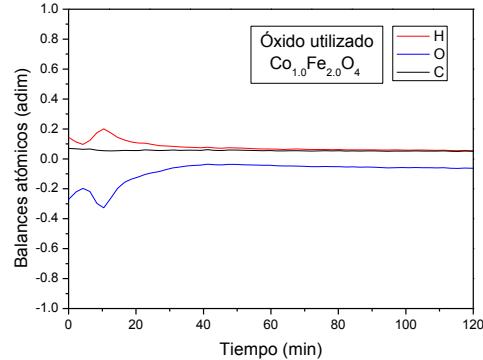


Figura A.30.4. Balances atómicos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

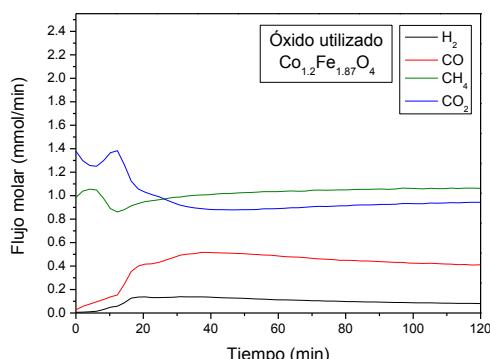


Figura A.30.5. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

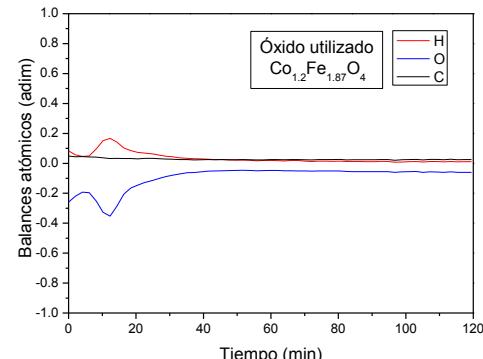


Figura A.30.6. Balances atómicos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

#### A.12.4. Oxidación isoterma a 600 °C , tras su reducción a 800 °C de los óxidos de cobalto-hierro

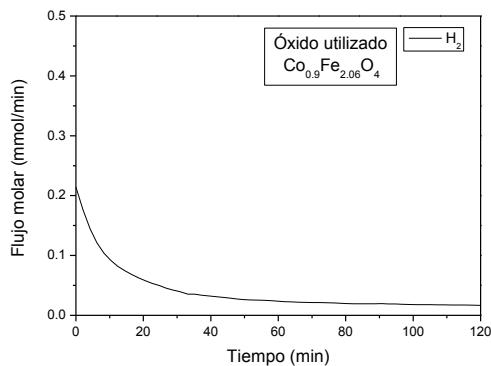


Figura A.31.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

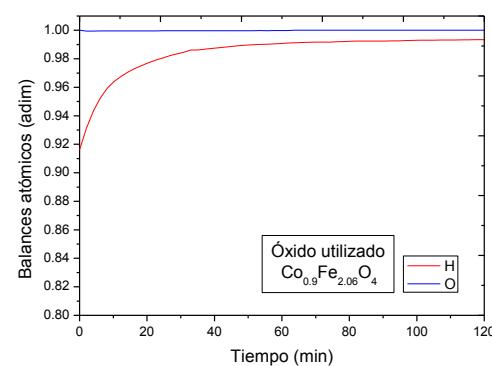


Figura A.31.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

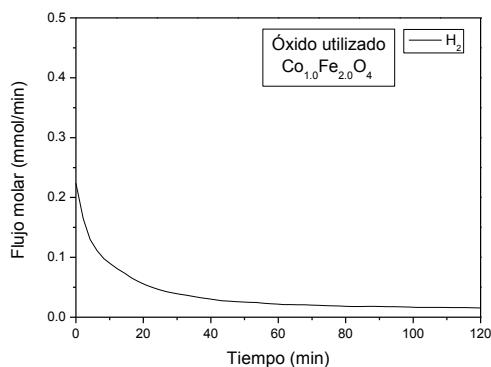


Figura A.31.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

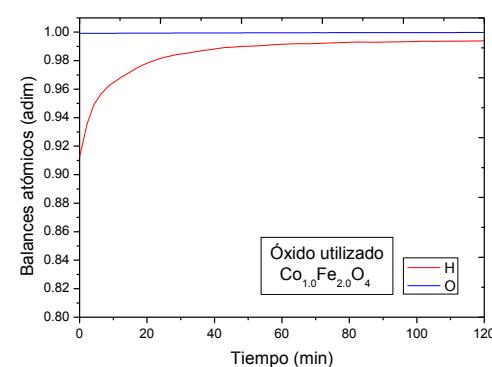


Figura A.31.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

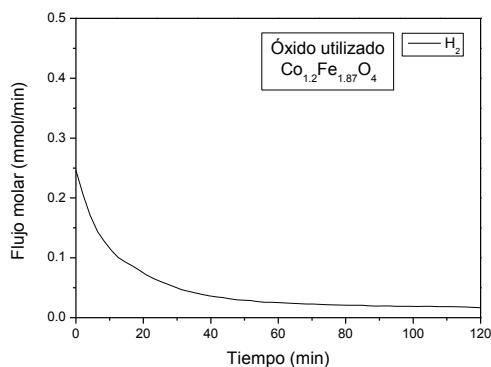


Figura A.31.5. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

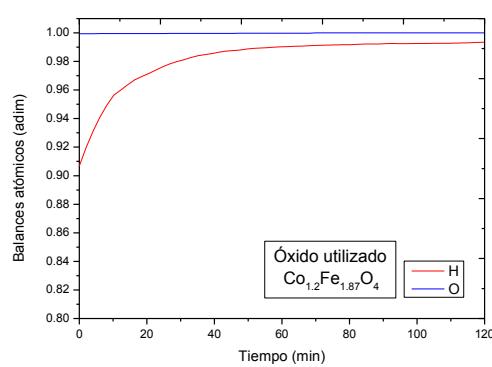


Figura A.31.6. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

### A.12.5. Reducción isotérmica a 800 °C de los óxidos de aluminio-níquel-hierro

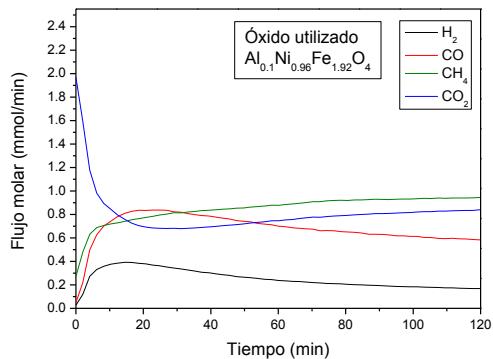


Figura A.32.1. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .

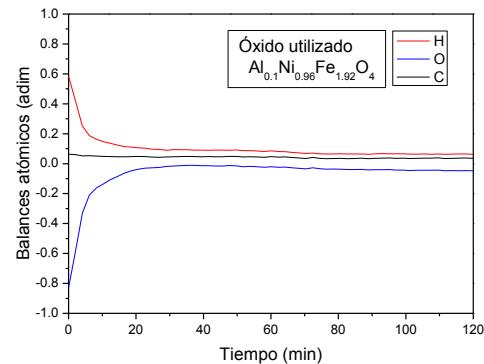


Figura A.32.2. Balances atómicos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .

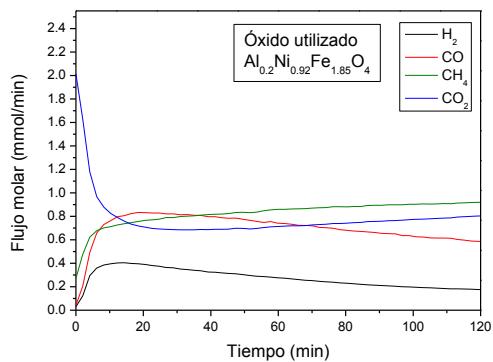


Figura A.32.3. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .

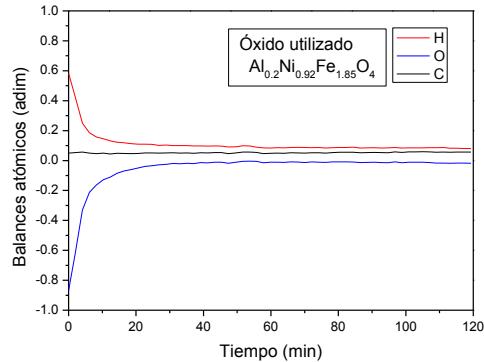


Figura A.32.4. Balances atómicos, reducción isotérmica a 800 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .

### A.12.6. Oxidación isoterma a 600 °C, tras su reducción a 800 °C de los óxidos de aluminio-níquel-hierro

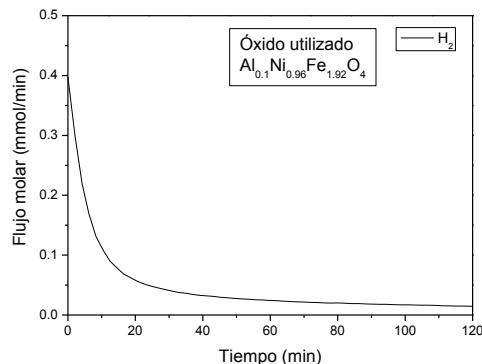


Figura A.33.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .

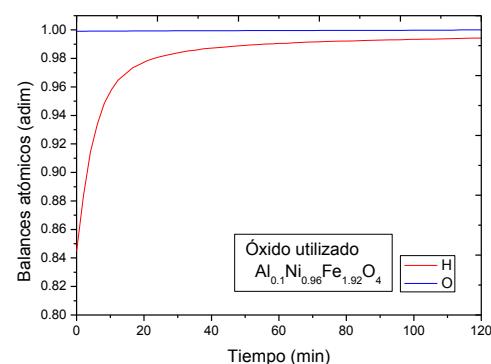


Figura A.33.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .

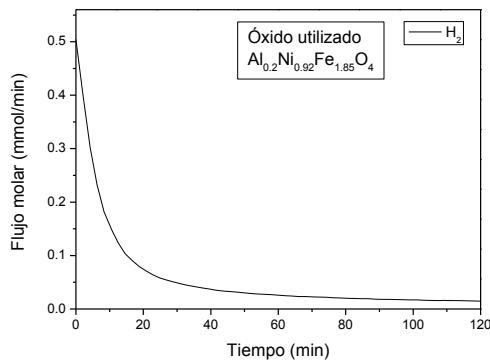


Figura A.33.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .

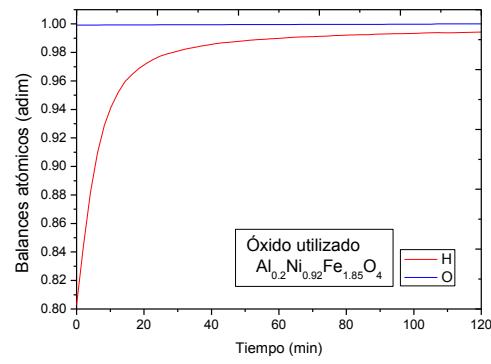
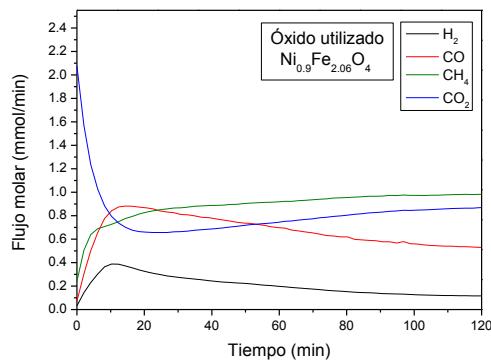
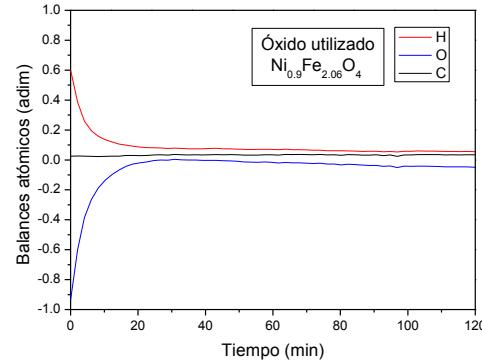


Figura A.33.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .

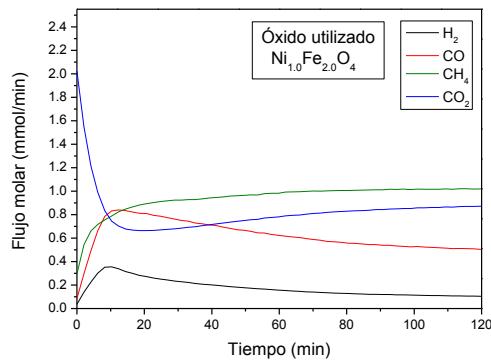
### A.12.7. Reducción isotérmica a 900 °C de los óxidos de níquel-hierro



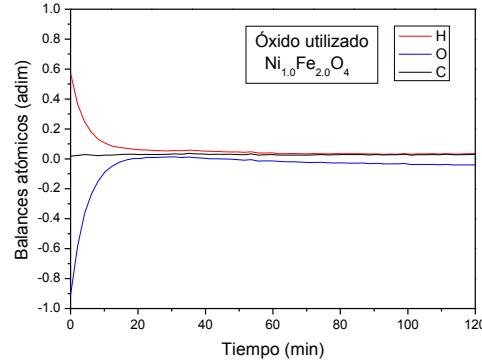
**Figura A.34.1. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .**



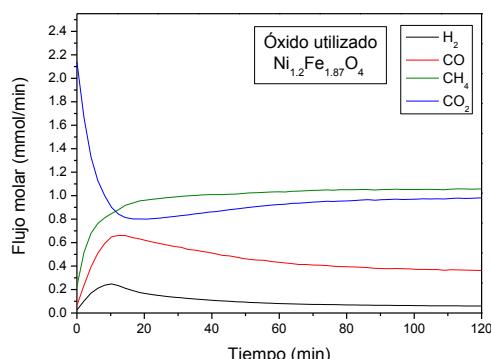
**Figura A.34.2. Balances atómicos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .**



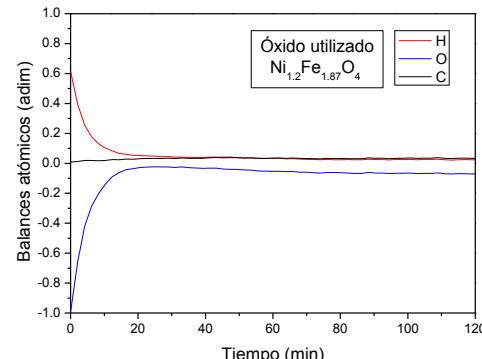
**Figura A.34.3. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .**



**Figura A.34.4. Balances atómicos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .**



**Figura A.34.5. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .**



**Figura A.34.6. Balances atómicos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .**

### A.12.8. Oxidación isoterma a 600 °C , tras su reducción a 900 °C de los óxidos de níquel-hierro

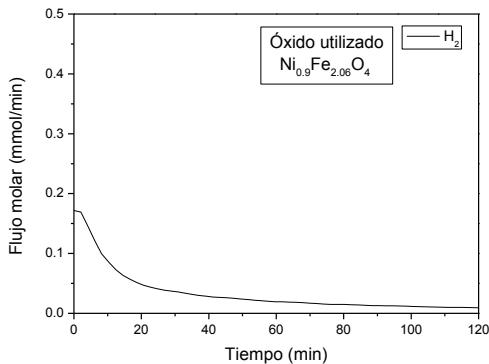


Figura A.35.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

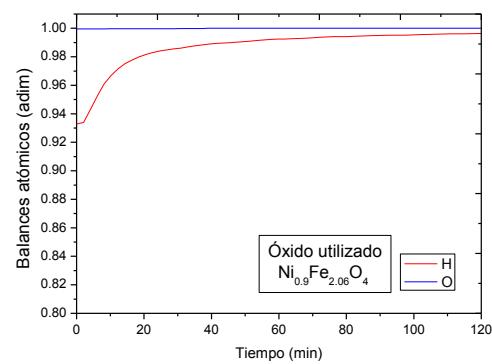


Figura A.35.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

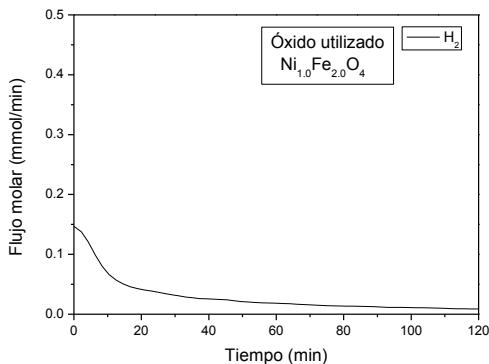


Figura A.35.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

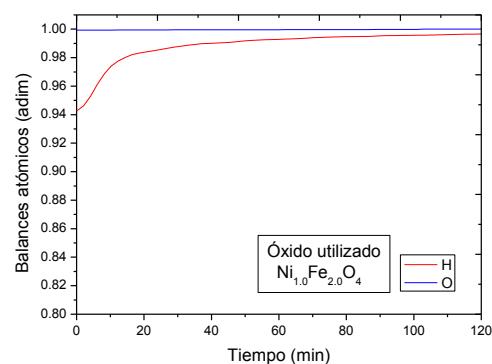


Figura A.35.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

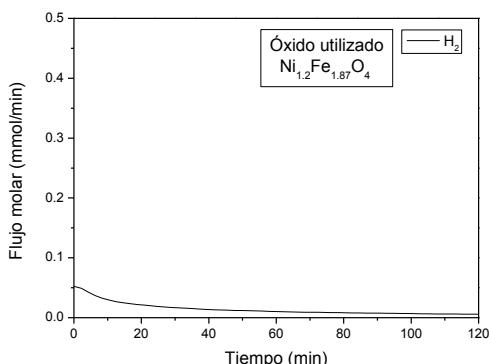


Figura A.35.5. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

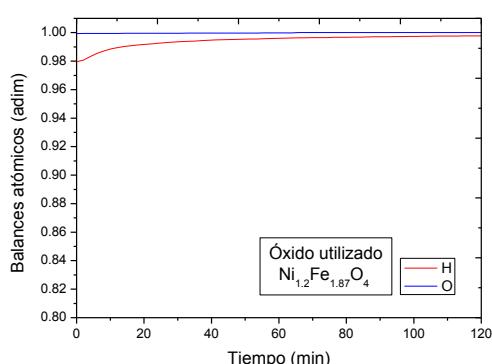


Figura A.35.6. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

### A.12.9. Reducción isotérmica a 900 °C de los óxidos de cobalto-hierro

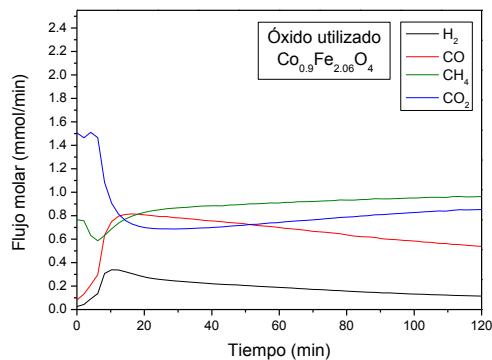


Figura A.36.1. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

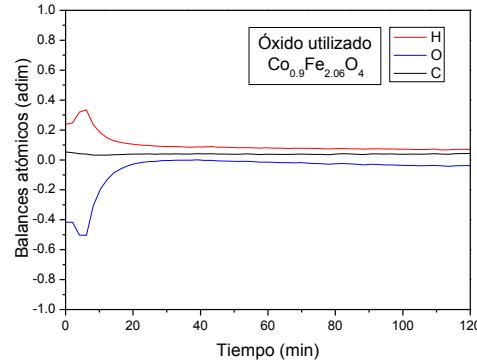


Figura A.36.2. Balances atómicos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

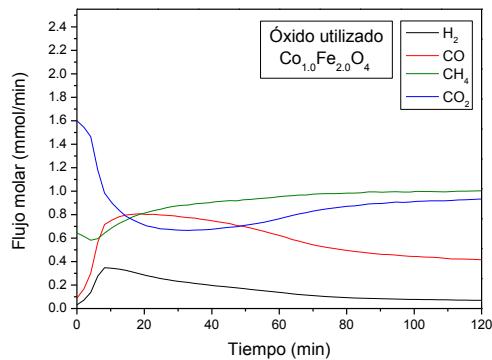


Figura A.36.3. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

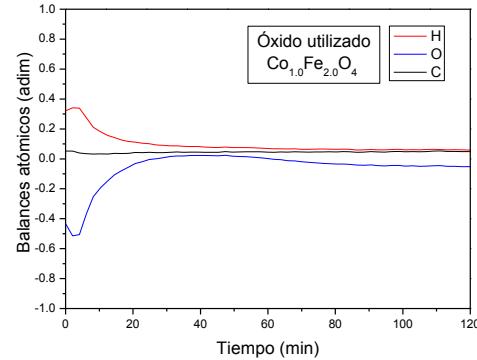


Figura A.36.4. Balances atómicos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

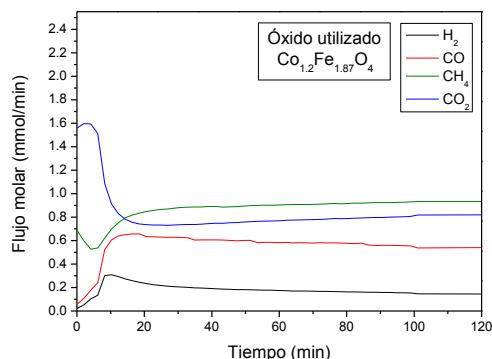


Figura A.36.5. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

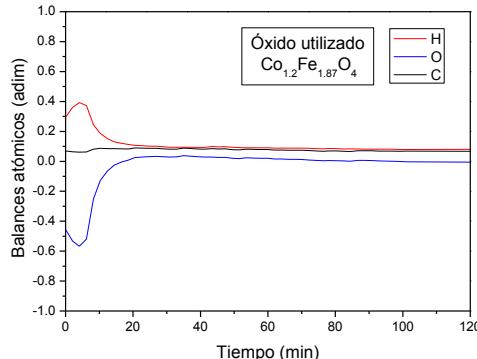


Figura A.36.5. Balances atómicos, reducción isotérmica a 900 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

### A.12.10. Oxidación isoterma a 600 °C , tras su reducción a 900 °C de los óxidos de cobalto-hierro

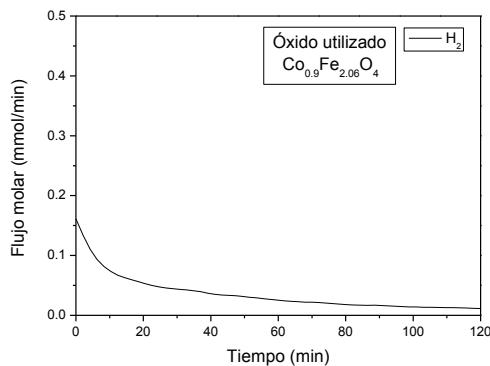


Figura A.37.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

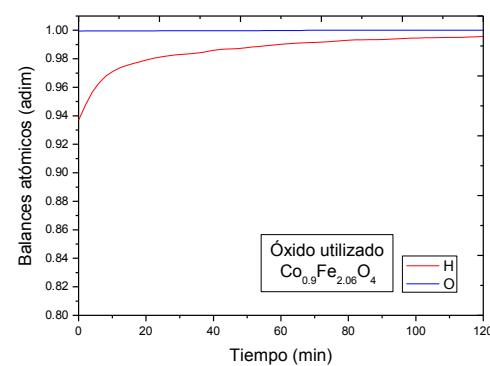


Figura A.37.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

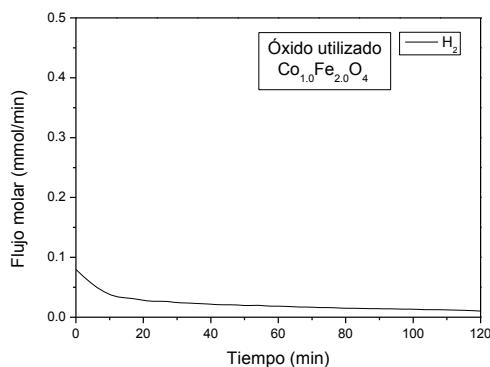


Figura A.37.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

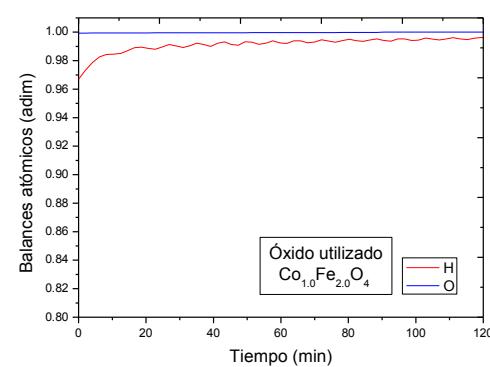


Figura A.37.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

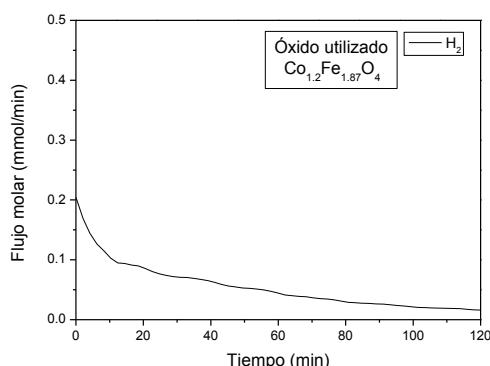


Figura A.37.5. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

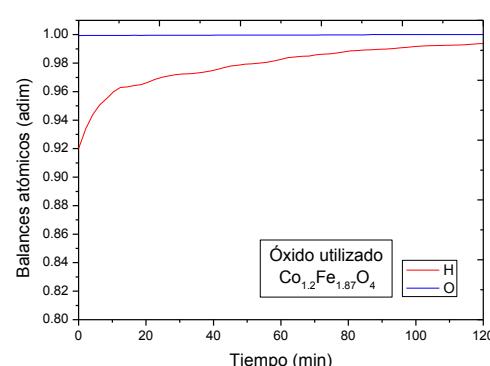


Figura A.37.6. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

### A.12.11. Reducción isoterma a 900 °C de los óxidos de aluminio-níquel-hierro

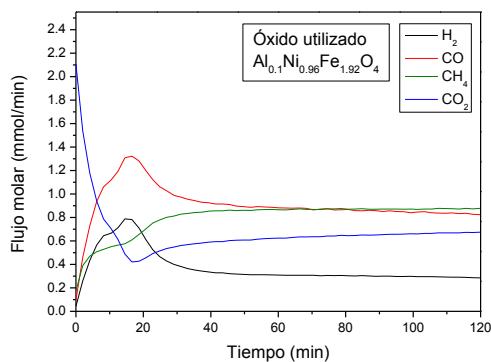


Figura A.38.1. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 900 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .

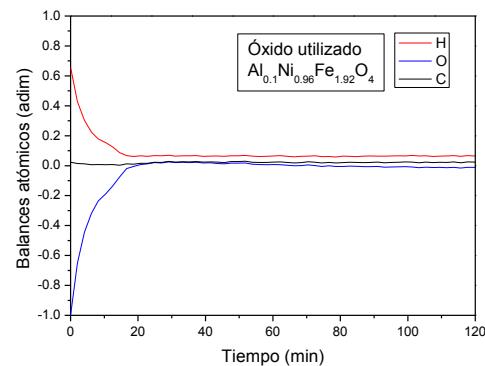


Figura A.38.2. Balances atómicos, reducción isoterma a 900 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .

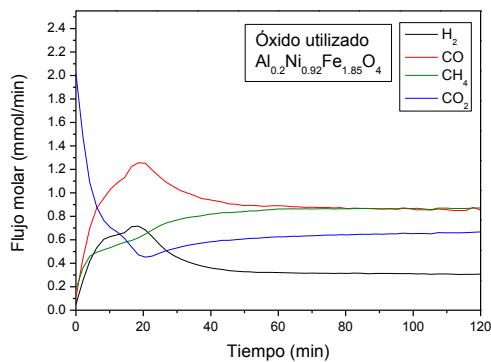


Figura A.38.3. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 900 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .

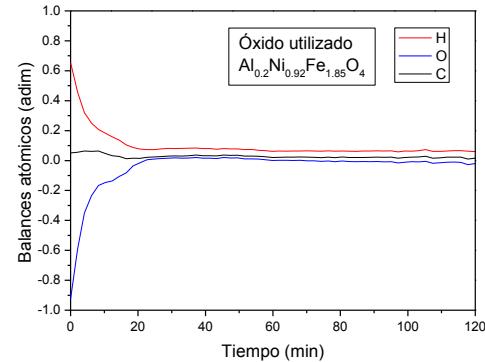
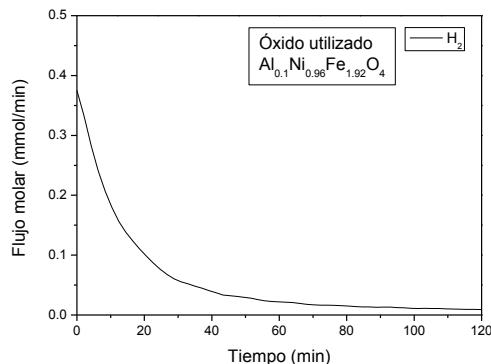
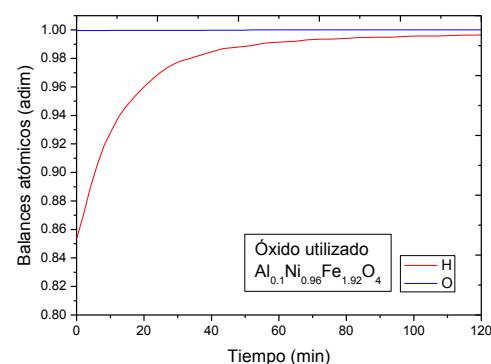


Figura A.38.4. Balances atómicos, reducción isoterma a 900 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .

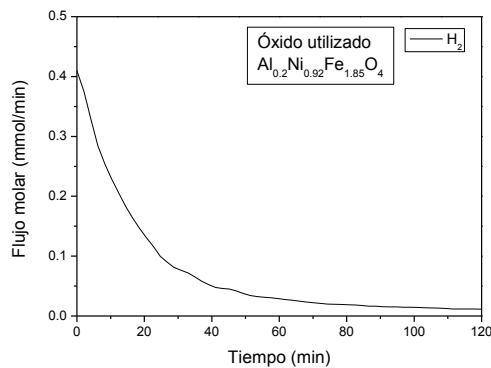
### A.12.12. Oxidación isoterma a 600 °C , tras su reducción a 900 °C de los óxidos de aluminio-níquel-hierro



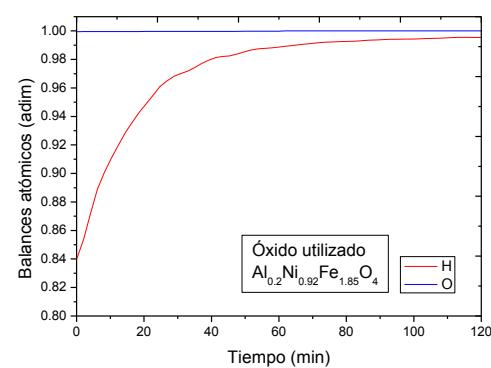
**Figura A.39.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .**



**Figura A.39.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .**



**Figura A.39.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .**



**Figura A.39.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .**

### A.12.13. Reducción isotérmica a 1000 °C de los óxidos de níquel-hierro

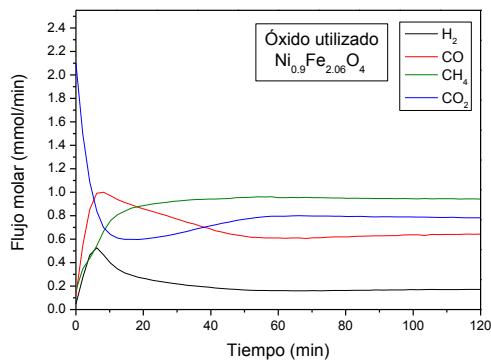


Figura A.40.1. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 1000 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

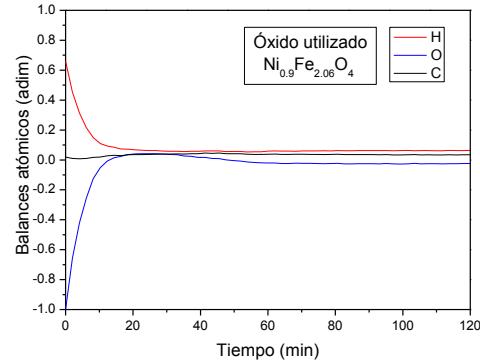


Figura A.40.2. Balances atómicos, reducción isotérmica a 1000 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

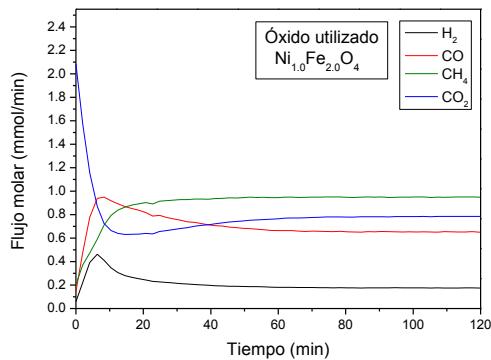


Figura A.40.3. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 1000 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

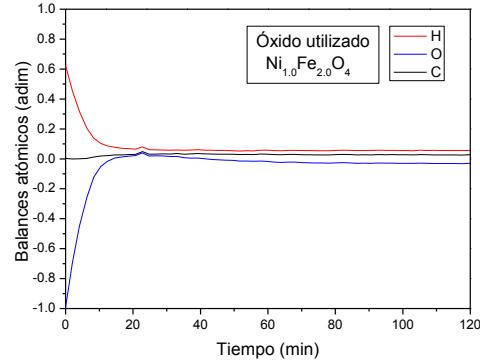


Figura A.40.4. Balances atómicos, reducción isotérmica a 1000 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

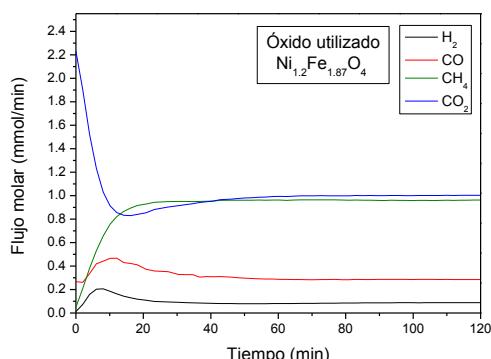


Figura A.40.5. Flujo molar de productos, reducción isotérmica a 1000 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

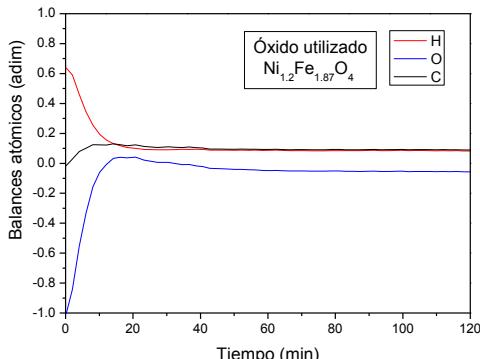


Figura A.40.6. Balances atómicos, reducción isotérmica a 1000 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

### A.12.14. Oxidación isoterma a 600 °C , tras su reducción a 1000 °C de los óxidos de níquel-hierro

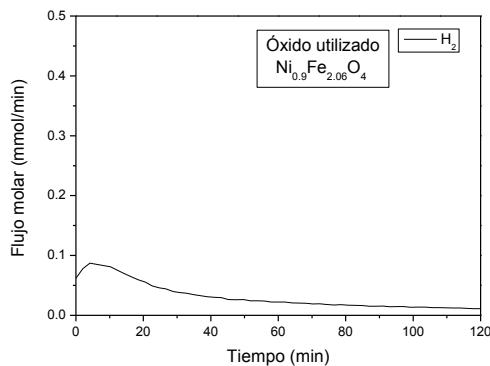


Figura A.41.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

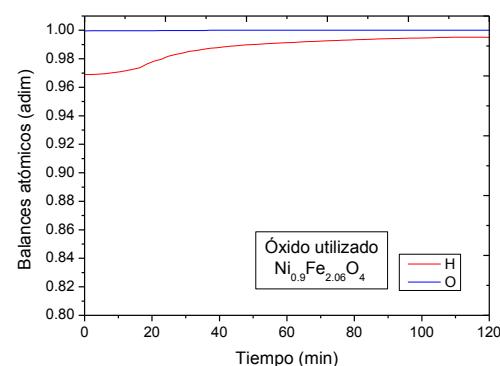


Figura A.41.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

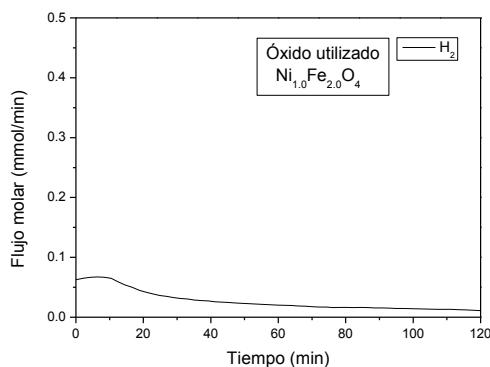


Figura A.41.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

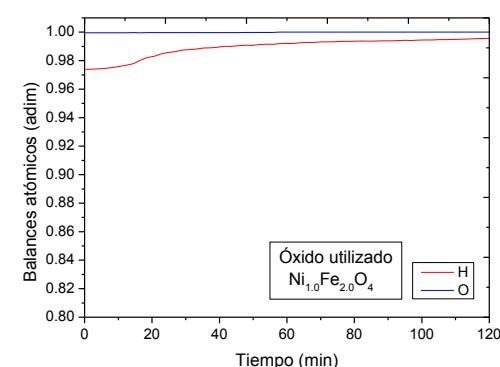


Figura A.41.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

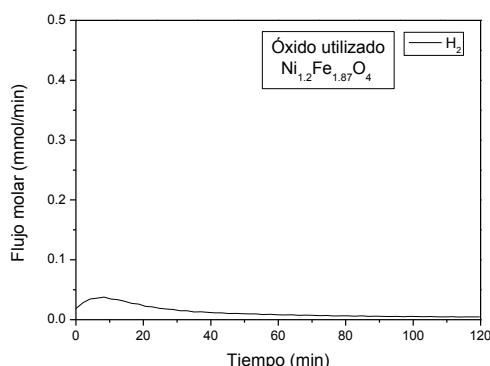


Figura A.41.5. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

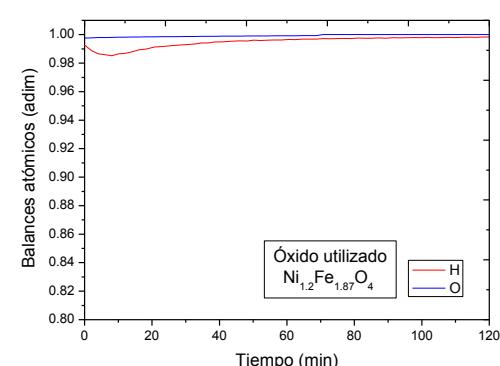


Figura A.41.6. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

### A.12.15. Reducción isoterma a 1000 °C de los óxidos de cobalto-hierro

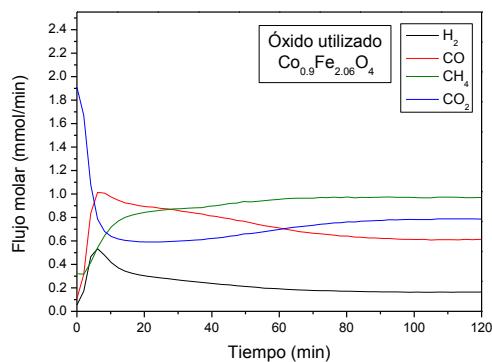


Figura A.42.1. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

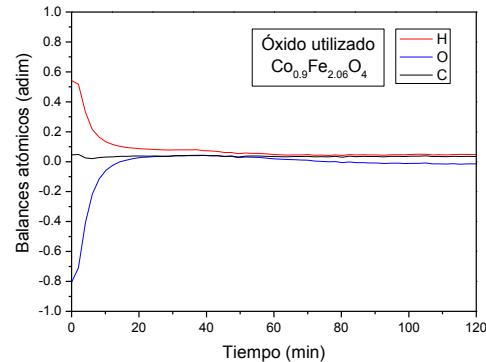


Figura A.42.2. Balances atómicos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

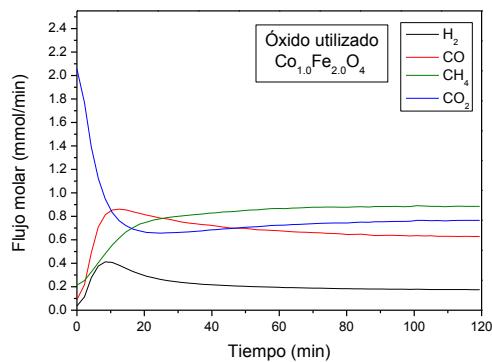


Figura A.42.3. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

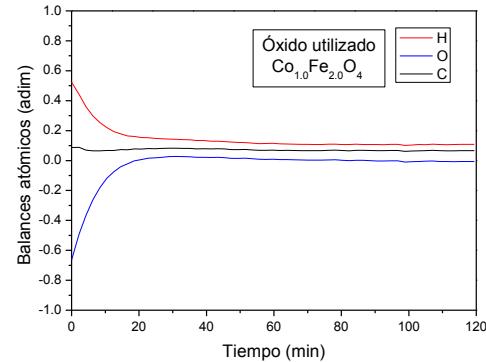


Figura A.42.4. Balances atómicos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

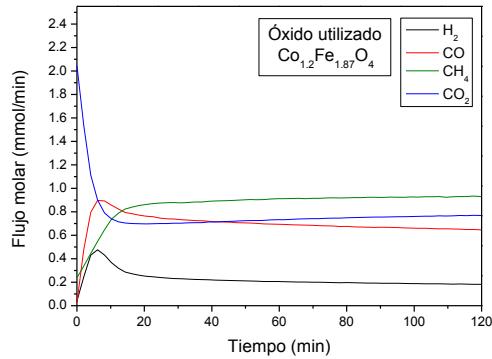


Figura A.42.5. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

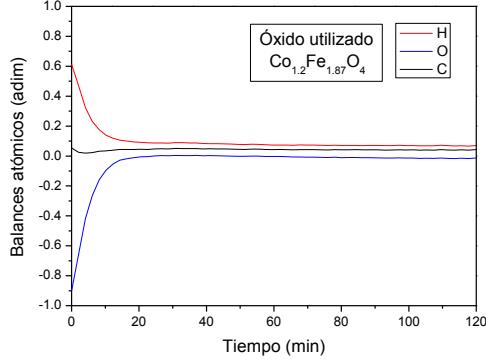


Figura A.42.6. Balances atómicos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

### A.12.16. Oxidación isoterma a 600 °C , tras su reducción a 1000 °C de los óxidos de cobalto-hierro

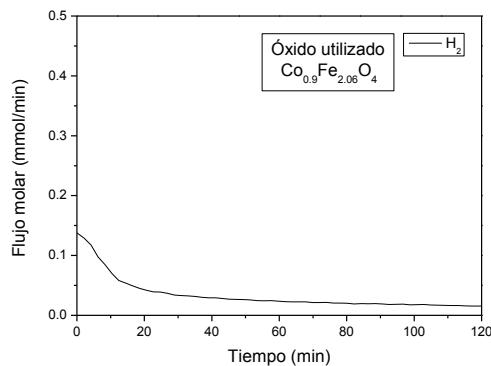


Figura A.43.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

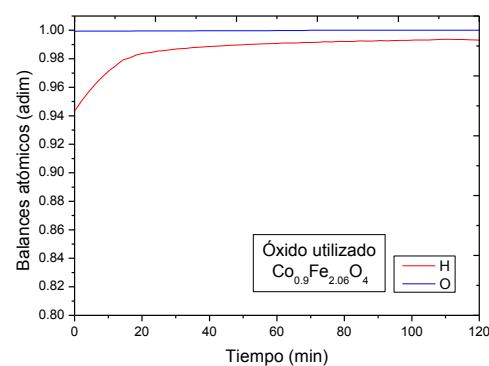


Figura A.43.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ .

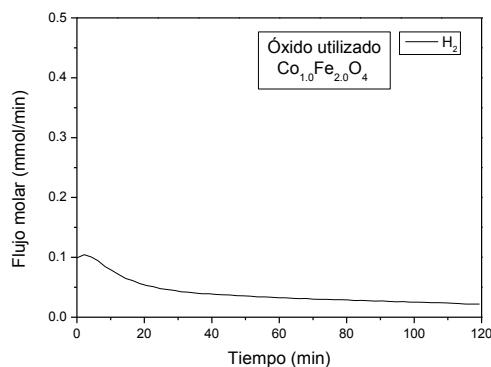


Figura A.43.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

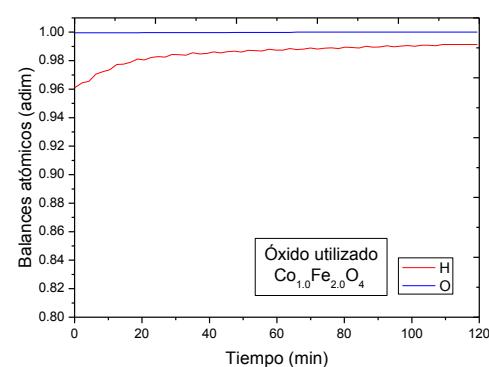


Figura A.43.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ .

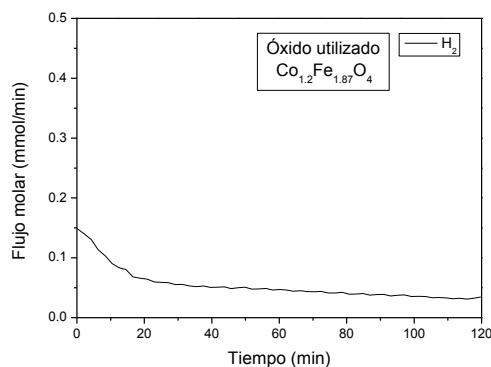


Figura A.43.5. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

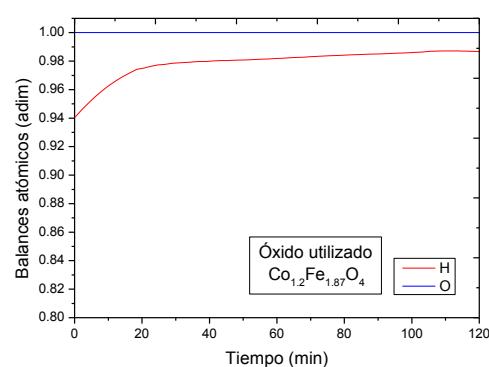
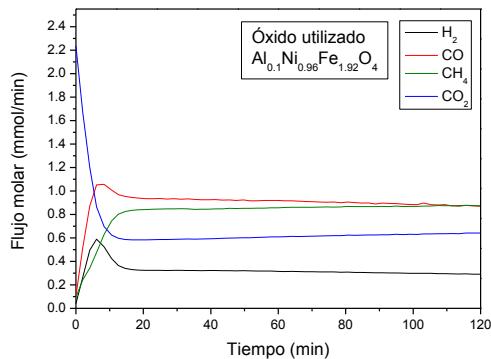
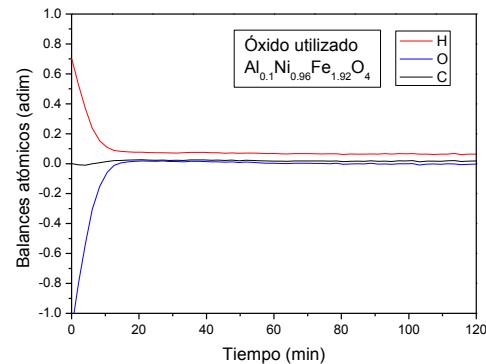


Figura A.43.6. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_4$ .

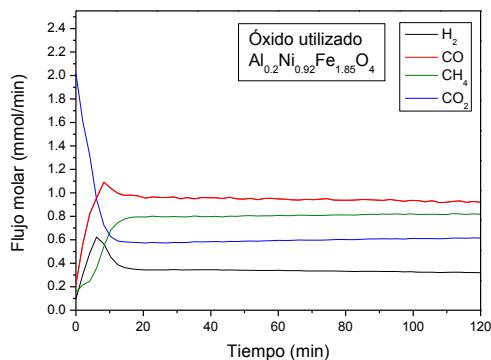
### A.12.17. Reducción isoterma a 1000 °C de los óxidos de aluminio-níquel-hierro



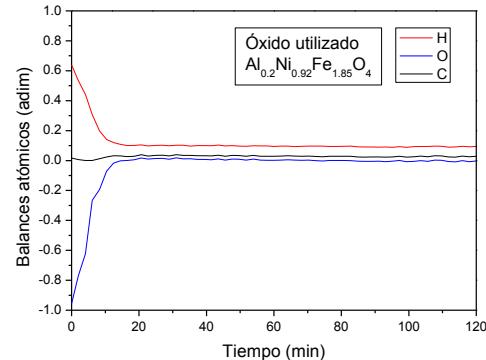
**Figura A.44.1. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .**



**Figura A.44.2. Balances atómicos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .**

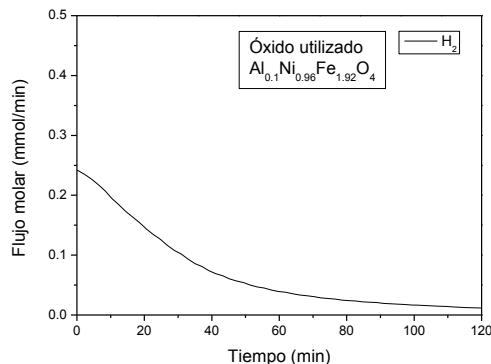


**Figura A.44.3. Flujo molar de productos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .**

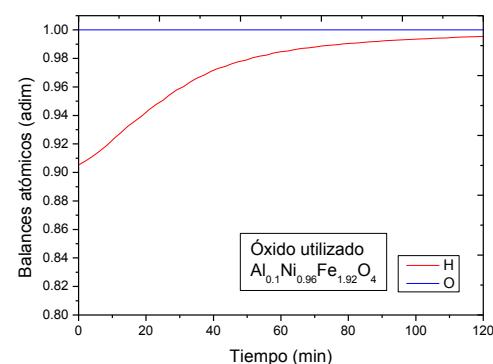


**Figura A.44.4. Balances atómicos, reducción isoterma a 1000 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .**

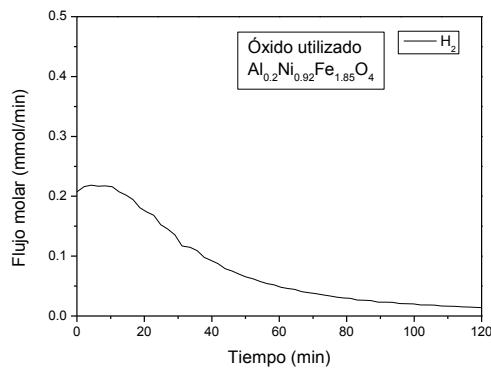
### A.12.18. Oxidación isoterma a 600 °C , tras su reducción a 1000 °C de los óxidos de aluminio-níquel-hierro



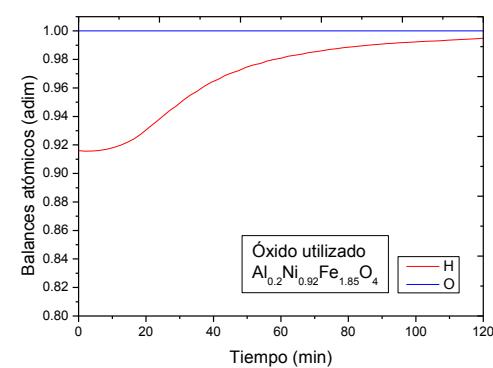
**Figura A.45.1. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .**



**Figura A.45.2. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ .**



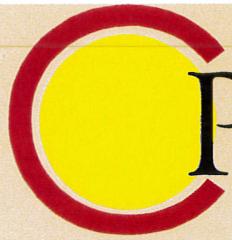
**Figura A.45.3. Flujo molar de productos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .**



**Figura A.45.4. Balances atómicos, oxidación isoterma a 600 °C utilizando  $\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.92}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .**

*Hidrógeno de alta pureza a partir de biogás mediante ferritas de níquel y cobalto.*

### **A.13. Abstract enviado al Iberconappice 2014**



APPICE  
Asociación Española  
de Pilas de Combustible

iber  
conappice  
2014

**CONGRESO  
IBEROAMERICANO  
DE HIDROGENO  
Y PILAS DE  
COMBUSTIBLE**

**LIBRO DE COMUNICACIONES**

## Producción de hidrógeno a partir de biogás mediante el uso de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ y $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

J. Martínez-Tutor, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J. A. Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad Zaragoza, C/ Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, España

**RESUMEN:** El presente estudio plantea el aprovechamiento de biogás como materia prima para obtener hidrógeno de alta pureza. El requisito exigido para este hidrógeno es que cumpla los estándares requeridos por las pilas de combustible de membrana polimérica, cuya finalidad principal es la utilización en aplicaciones de automoción. Se llevará a cabo de manera simultánea y en el mismo reactor, el reformado seco del metano contenido en el biogás (DRM) y el proceso "Steam-Iron" (SIP). Mediante el proceso DRM, se descompone catalíticamente el biogás, generándose mayoritariamente gas de síntesis ( $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ). Dado el carácter reductor de dicha mezcla, la ferrita es convertida en sus fases metálicas, constituyendo la etapa de reducción del proceso SIP. Durante la segunda etapa de dicho proceso redox, el vapor de agua es capaz de generar una corriente de hidrógeno de alta pureza, además de reoxidar el sólido, cerrando el ciclo. Los sólidos escogidos (ferritas de níquel y cobalto) presenta un doble carácter debido a su composición y estructura: actúan como sólido reactivo y como catalizador simultáneamente. A partir de ferritas de diferentes composiciones, obtenidas por dos métodos de síntesis distintos, se analizó la viabilidad del proceso y se comprobó el efecto de distintas variables operacionales como el intervalo de temperaturas en las cuales se puede obtener la mayor cantidad de sólido accesible (reducido) que maximicen la posterior generación de hidrógeno. Para obtener reducción completa fueron necesarias temperaturas superiores a los 900 °C. La generación de coque es máxima a temperatura en torno a 1000 °C. La generación de hidrógeno en la etapa de oxidación se ve limitada por el castigo térmico al que se ve sometido el sólido.

**ABSTRACT:** This study deals with the use of biogas as feedstock to obtain high purity hydrogen. Hydrogen generated on this way, should be adequate to be used in PEM fuel cells, mainly intended for automotive applications. To achieve such goal, the combination of methane dry reforming (DRM) and steam-iron process (SIP) will be produced within the same vessel. DRM decomposes biogas catalytically, producing mainly syngas ( $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$ ). This gas mixture (reductive behaviour) is able to reduce a ferrite into its metallic phases, constituting the reduction step of SIP. Along the second step of this redox process, it is possible to obtain high purity hydrogen, by oxidation with steam of the solid reduced in the previous step. Thus, redox cycle is complete. The solids tested in this study have been nickel ferrite and cobalt ferrite in different variants. Both share reactive and catalytic behaviour. Two synthesis methods have been checked as well as the effect of several operational variables such as the range of temperatures that allow the maximum accessible solid and maximize the ulterior hydrogen production. Temperatures over 900 °C were necessary to achieve complete reduction. Coke generation was maximum at 1000 °C. It decreases drastically with higher temperatures probably by a change in the reaction mechanism. Hydrogen generation during the oxidation step is limited by solid sintering.

**Palabras clave:** Biogás, ferritas, níquel, cobalto, hidrógeno.

**Keywords:** Biogas, ferrites, nickel, cobalt, hydrogen.

### 1. INTRODUCCIÓN

El fomento del uso del hidrógeno en aplicaciones energéticas, está ligado a la utilización de distintas fuentes que se adapten a las necesidades específicas y económicas del entorno en el que vaya a ser consumido. En este estudio concreto, se plantea la utilización de biogás para obtener hidrógeno de alta pureza.

El biogás se obtiene como resultado de la fermentación anaerobia de residuos de origen antropogénico, como pueden ser los residuos urbanos, industriales (lodos de EDAR), agroalimentarios, de ganado y cultivos energéticos.

Aunque está compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono, el biogás resultante depende fundamentalmente de dichas materias primas de partida pudiendo contener pequeñas cantidades de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , siloxanos y vapor de agua [1].

La investigación en el uso de ferritas como intermedio para la producción de hidrógeno (específicamente en la separación termoquímica del agua), está siendo ampliamente abordada en la actualidad mediante el uso de hornos solares de distinta configuración [2]. Ésta requiere de muy altas temperaturas ( $>2000$  K) y una rápida separación del hidrógeno formado para evitar la reagrupación de la molécula de agua original. En el

presente estudio se plantea utilizar un gas rico en metano, pero de reducido poder calorífico (al estar diluido con CO<sub>2</sub>) como es el biogás, utilizando ferritas y una temperatura de trabajo considerablemente menor (~ 1300 K). De éstas, se aprovecha el carácter catalítico del níquel o el cobalto en el reformado catalítico del metano DRM, y las propiedades redox de los óxidos de hierro para, mediante la utilización del proceso *steam-iron process* (SIP), obtener hidrógeno de muy alta pureza sin necesidad de las habituales etapas de purificación mediante PSA [3]. Al interactuar con la ferrita, el biogás es descompuesto principalmente en gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>); sus elementos constituyentes reducen la ferrita hasta las fases metálicas. En una posterior etapa de oxidación, haciendo reaccionar vapor de agua sobre el sólido reducido, se obtiene hidrógeno puro, fácilmente separable del vapor no reaccionado por condensación. El proceso se lleva a cabo por tanto en un único reactor, operando en dos etapas alternativas (red-ox). Una batería de reactores operando en paralelo puede conseguir que el proceso actúe en continuo.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La experimentación se realizó en una termobalanza tipo STA (*Simultaneous temperature analyzer*) marca Netzch modelo, 449 F3 Jupiter utilizando para ello un horno que permite atmósferas de vapor de agua y temperaturas de hasta 1250 °C. La adición de los gases se realizó mediante medidores controladores Bronkhorst. El control y medición del vapor de agua, utilizado para las etapas de oxidación, se realizó mediante un evaporador modelo *aDrop*. Para la etapa de reducción se alimentó una mezcla de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en proporción molar 50:50 simulando un biogás *desulfurado* con bajo poder calorífico. Se utilizó nitrógeno como gas de dilución en todas las etapas.

Mientras los experimentos de temperatura dinámicos se realizan hasta 900 °C, los experimentos isotermos se han realizado en el intervalo de 800 a 1100 °C para la etapa de reducción. Las oxidaciones posteriores siempre se verificaron a una temperatura fijada en 600 °C independientemente de la condición de reducción previa.

Los sólidos utilizados para este proceso han sido ferritas de níquel y ferritas de cobalto preparadas por 2 métodos distintos. El método de citratos permite la obtención de óxidos metálicos homogéneos a partir de dos o más elementos. Consiste en la obtención de un complejo de citratos usando como precursores los nitratos correspondientes y ácido cítrico [3]. Se combinan a 75 °C con agitación constante hasta obtener un gel. Se procede a secar durante la noche a 60 °C; posteriormente se somete a calcinación. El otro método utilizado consistió en la

coprecipitación a pH creciente (hasta pH 8) de los nitratos a 45 °C y utilizando NaOH que se adiciona gota a gota. Una vez obtenido el precipitado se filtra y seca a 100 °C durante una noche. Las muestras obtenidas por los dos métodos siguen un proceso de calcinación en rampa de 5 °C/min hasta 850 °C manteniéndolas a esta temperatura durante 4 horas. Finalmente se tritura y tamizan hasta obtener un tamaño de partícula deseado (100 a 200 μm).

El peso de muestra utilizado es 20 mg y el caudal total de gases adicionados de 100 NML/min (0.12 bar de CH<sub>4</sub>; 0.12 bar de CO<sub>2</sub>; N<sub>2</sub> hasta presión total 1 bar).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Efecto del método de preparación en la etapa de reducción de las ferritas de níquel

Se realizaron experimentos dinámicos en rampa de temperatura ( $\beta = 10$  °C/min), con el propósito de identificar las temperaturas y estado de oxidación de las ferritas, así como su comportamiento relacionado con el método de preparación.

Se analizó el comportamiento de cada ferrita procediendo a la reducción con biogás sintético (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 50:50), desde los 200 a los 900 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, se enfrió la muestra en atmósfera inerte hasta 200 °C y se procedió a oxidarla con una rampa análoga, utilizando vapor de agua (presión parcial de 0.12 bar, resto N<sub>2</sub> hasta atmosférica).

En la Fig. 1 se observan el efecto de la temperatura durante la etapa de reducción. Se han utilizado ferritas con dos proporciones molares Ni:Fe. La primera con una proporción 1:2 (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y una segunda, con sólo un 10% molar de contenido estequiométrico junto con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub>). Ambas fases se identificaron mediante XRD. A su vez, estas proporciones se preparan por los 2 métodos de síntesis descritos en el apartado experimental.

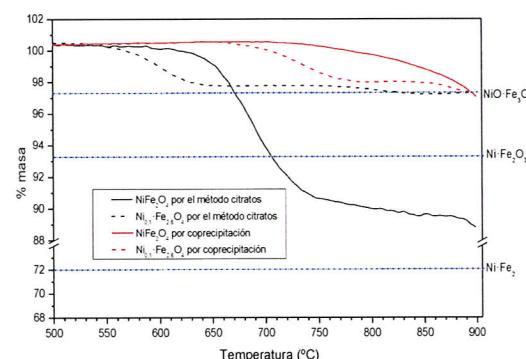


Fig. 1. Comparación de comportamiento según el método de preparación y porcentaje molar de Ni para la reducción con rampa de temperatura (10 °C/min) de ferritas con biogás.

El proceso de pérdida de peso por efecto de la mezcla reductora no comienza en ningún caso hasta temperaturas cercanas a 550 °C. Las muestras sintetizadas por el método de citratos comienzan su reducción a temperaturas más bajas. La que contiene solamente un 10 % de ferrita, lo hace a mayor velocidad que las estequiométricas sintetizadas por el mismo método, aunque su masa se estabiliza en aproximadamente un 97% de su masa inicial. La muestra de ferrita estequiométrica preparada por el método citratos, permite una reducción de mayor grado, siendo rápida hasta los 750 °C. En este periodo existe conversión de hematita a magnetita, y de NiO a Ni, aunque no se alcanzan los valores de reducción completa hasta níquel y hierro metálico.

Las muestras sintetizadas con el método de coprecipitación muestran una tendencia similar, aunque arrancando a temperaturas considerablemente mayores. Dadas las temperaturas puestas en juego, junto con la mayor reproducibilidad de las síntesis con el método de citratos, se escogió este último para proseguir con el estudio.

### 3.2. Efecto de la relación molar en la reducción de ferritas de níquel y cobalto

Una vez escogido el método de síntesis, se prepararon por el método de citratos ferritas de níquel y ferritas de cobalto con distintas proporciones molares.

En la Fig. 2, se muestra el comportamiento de ferritas tanto de níquel como de cobalto con porcentajes molares entre 0.9 y 1.2 respecto al estequiométrico. Las ferritas de cobalto de proporción equivalente son sensiblemente más lentas, y pierden únicamente un 4% de la masa total.

Los valores de pérdida de masa de todas las muestras probadas indican que aunque se ha sobrepasado el paso de reducción de hematita a magnetita (alrededor del 93%), dista mucho de alcanzarse la reducción completa (alrededor del 73%). De las proporciones probadas, aquellas correspondientes a las estequiométricas fueron las que mostraron mejores velocidades de reacción, siendo la de níquel aquella que lo hace a temperaturas menores.

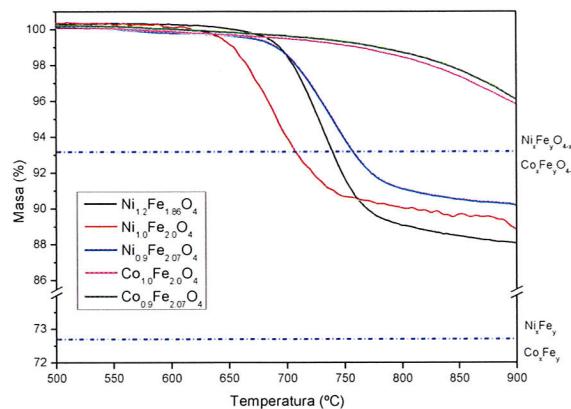


Fig. 2. Efecto de la temperatura sobre la etapa de reducción en rampa ( $\beta=10$  °C/min) para muestras de ferritas de níquel y cobalto con distintos % molar de ferrita respecto a la composición estequiométrica.

### 3.3. Efecto de la temperatura en el grado de reducción de ferritas de níquel y cobalto

Se realizaron experimentos de reducción en condiciones isotermas a temperaturas en el intervalo de 800 a 1100 °C. Se utilizaron las muestras estequiométricas de las ferritas de Ni y Co. Como se puede observar en la Fig. 3, a mayor temperatura, mayor es el grado de reducción obtenido. En las muestras a 800 °C la ferrita de níquel sólo se reduce hasta un 90 % del peso inicial, siendo el máximo de reducción posible hasta las especies metálicas un 73% del total. En el caso de la ferrita de cobalto a 800 °C (no mostrado), ésta no muestra ninguna interacción con la mezcla de biogás. A medida que se va incrementando la temperatura, se puede apreciar que los dos tipos de ferritas alcanzan mayores valores de reducción, obteniéndose reducciones completas a 1100 °C.

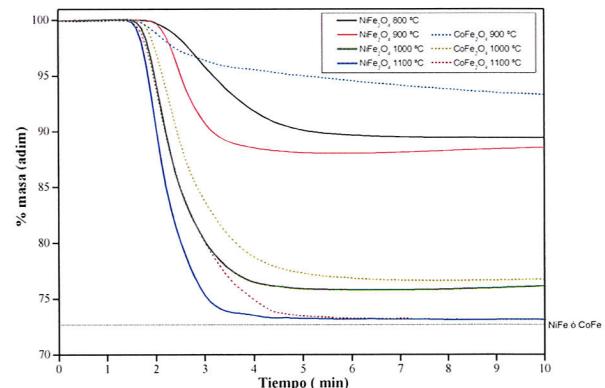


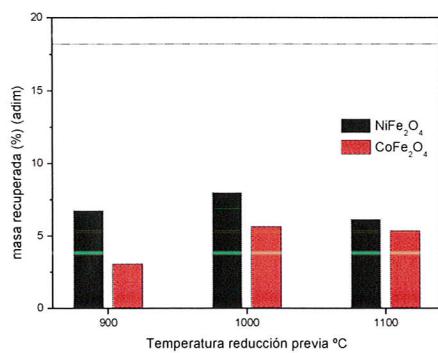
Fig. 3. Efecto de la temperatura sobre la etapa de reducción en condiciones isotermas para muestras de ferritas de níquel y cobalto estequiométricas. En los experimentos a 1000 °C no se restó blanco de referencia por problemas de coquización.

Al comparar entre sí las ferritas de Ni y Co, se puede ver que las de níquel necesitan menores tiempos de reacción para alcanzar similares valores de reducción.

El efecto de la deposición de coque es perceptible a partir de los 900 °C, siendo máxima a los 1000 °C, donde no es posible predecir si se alcanzan valores de reducción completa debido al incremento importante de peso generado por dicho carbono. Sin embargo, a los 1100 °C la deposición de coque es sensiblemente menor, posiblemente debido a un cambio en el mecanismo de reacción por la temperatura.

### 3.4. Efecto de la temperatura de reducción en la generación de hidrógeno en la oxidación

En cuanto a la etapa de oxidación, ésta se ve directamente ligada a la cantidad de ferrita con capacidad de oxidarse, es decir con el grado de reducción alcanzado durante la reducción. En la Fig. 4 se observa, para las ferritas estequiométricas, la ganancia de peso correspondiente a las etapas de oxidación realizadas todas a 600 °C, previa reducción donde la temperatura se varió de 900 a 1100 °C.



**Fig. 4.** Influencia de la temperatura de reducción sobre la generación de hidrógeno durante la oxidación. Se muestra la ganancia de peso de sólido original durante dicha etapa de oxidación. La línea horizontal marca el máximo estequiométrico posible.

Dicha ganancia es directamente proporcional a la cantidad de hidrógeno generado. Se aprecia que el rendimiento es superior en las ferritas de níquel, siendo la temperatura óptima de reducción previa 1000 °C (ganancias de 8% en peso para la de Ni y 5.6% para la de Co). En esta condición se llega a valores de reducción cercanos al máximo, y el castigo térmico presente en el sólido es inferior a aquellas sometidas a 1100 °C. Sin embargo, los valores obtenidos son menores a los máximos posibles (18.2 %).

## 4. CONCLUSIONES

Los óxidos preparados por el método citratos presentan mejores grados de reducción y a menores temperaturas que aquellas preparadas por coprecipitación. Son necesarias proporciones del metal con carácter catalítico (Ni, Co) cercanas a la proporción molar estequiométrica.

Las ferritas de níquel requieren temperaturas menores que las de cobalto para lograr alcanzar valores similares de reducción, lo que se traduce en general, en velocidades de reducción más altas.

Se ha comprobado que en dicha etapa son necesarias temperaturas superiores a los 900 °C si se quiere obtener una generación de hidrógeno apreciable en la etapa de oxidación posterior.

La temperatura es importante de cara a alcanzar valores de reducción completa, independientemente de si se trabaja con ferritas de níquel o cobalto. Temperaturas de 1100 °C lo garantizan.

La generación de hidrógeno en la etapa de oxidación se ve limitada por el castigo térmico del sólido al que se sometido durante la etapa de reducción previa.

## Agradecimientos

Al MICINN (Proyecto ENE2010-16789 y beca BES-2011-045092). Al Fondo Social Europeo (FSE) a través del Gobierno de Aragón (financiación CREG).

## Bibliografía

- [1] S. Rasi, A. Veijanen, J. Rintala. *Energy* 32 (2007) 1375-1380.
- [2] F. Fresno, T. Yoshida, N. Gokon, R. Fernández Saavedra, T. Kodama. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8503-8510.
- [3] A. Messerschmitt, US Patent 971,206 (1910).
- [4] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General*, 231 (2002) 65-80.

