

## Trabajo Fin de Grado

Efecto de la temperatura sobre la producción de  
hidrógeno a partir de biogás mediante SIP con  
óxidos naturales

Autora

Ana Cristina Maicas Mora

Director y Ponente

Jorge Plou Gómez  
José Angel Peña Llorente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2015



## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

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

D./D<sup>a</sup>. Ana Cristina Maicas Mora

con nº de DNI 18455004 B en aplicación de lo dispuesto en el art.

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

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)  
Efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno a partir de biogás  
mediante SIP con óxidos naturales.

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

Zaragoza, 15 de Septiembre de 2015

Fdo: Ana Cristina Maicas Mora

# **Efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno a partir de biogás mediante SIP con óxidos naturales**

## **Resumen**

Las actividades humanas, tales como la industrialización y la monitorización, están modificando la concentración de los componentes atmosféricos de la superficie de la Tierra que absorben o dispersan energía radiante. Por ello, surge la necesidad hacia nuevas alternativas de consumo de combustibles. Un buen vector energético es el hidrógeno, puesto que es el elemento más abundante en el universo. Debido a que no es un recurso natural (no se encuentra aislado de otras especies), es necesario producirlo.

En este Trabajo Fin de Grado se ha estudiado la producción de hidrógeno de gran pureza a partir de biogás utilizando óxidos de hierro naturales a través del proceso combinado de reformado seco y “Steam-Iron”.

El reformado seco de metano permite obtener monóxido de carbono e hidrógeno a partir de una corriente de biogás desulfurado, compuesto mayoritariamente de dióxido de carbono y metano. Es un proceso lento que hace necesario el uso de un catalizador. En este trabajo se empleará un catalizador de Al-Ni. El proceso “Steam-Iron” consta de dos partes. La primera de ellas es la reducción de un óxido de hierro natural con una corriente de gas reductora. La segunda, es la obtención de hidrógeno al oxidar el producto anteriormente reducido con vapor de agua, regenerándose además el óxido de partida. Este proceso redox es por tanto cíclico.

Como punto de partida se tiene el óxido de hierro de origen natural que únicamente ha sido tratado físicamente para conseguir el tamaño de partícula requerido. Se ha caracterizado con técnicas como BET, TGA y XRD.

La experimentación ha tenido lugar en un reactor de lecho fijo. En él, se ha estudiado la influencia de la temperatura en la etapa de reducción, así como el efecto de la presión parcial de los componentes del biogás alimentado sobre la obtención de hidrógeno. Por otro lado, se ha estudiado la reactividad del sólido, sometiendo al mismo a sucesivos ciclos de reducción-oxidación y comprobando su pérdida paulatina de actividad.

## Índice

Efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno a partir de biogás mediante SIP con óxidos naturales .....	3
Índice .....	4
1 Introducción .....	7
1.1 Crisis energética y medio ambiental.....	7
1.2 Biogás como materia prima .....	8
1.3 Hidrógeno como vector energético.....	9
1.4 Proceso “Steam-Iron” .....	11
1.5 Reformado seco de metano .....	13
1.6 “Steam-Iron” + reformado seco de metano .....	13
1.7 Objetivos y alcance del TFG .....	14
2 Sistema experimental.....	15
2.1 Descripción del sistema experimental.....	15
2.2 Descripción del sólido utilizado .....	17
2.2.1 Preparación del sólido .....	18
2.2.2 Caracterización del sólido.....	19
2.3 Mecanismos de reacción .....	23
3 Resultados con óxido de hierro natural y catalizador Al-Ni .....	25
3.1 Experimentos previos .....	26
3.1.1 Experimento sin catalizador (“blanco de sólido”) .....	26
3.1.2 Experimento sin óxido de hierro .....	28
3.1.3 Experimento con hidrógeno .....	29
3.2 Estudio del experimento de referencia .....	30
3.2.1 Etapa de reducción .....	30

3.2.2	Etapa de oxidación.....	34
3.3	Análisis de la influencia de la temperatura en la etapa de reducción con biogás.....	35
3.4	Análisis de la influencia de la temperatura en la etapa de oxidación .....	37
3.5	Análisis de la influencia de la presión parcial de los componentes del biogás alimentado en la etapa de reducción .....	38
3.5.1	Efecto de la presión parcial de los componentes del biogás en la etapa de reducción .....	38
3.5.2	Efecto de la presión parcial de los componentes del biogás en la etapa de oxidación.....	40
4	Conclusiones.....	41
5	<i>Referencias bibliográficas</i> .....	42
6	<i>Referencias Webs</i> .....	44
	ANEXOS .....	45
A.1	Calibración de los medidores-controladores de flujo másico (gases) y de la bomba HPLC.....	46
A.2	Calibración del cromatógrafo.....	48
A.3	Síntesis catalizador Al/Ni.....	51
A.4	Determinación del tiempo de retardo de la planta .....	51
A.5	Experimento con biogás analizando el efecto de la temperatura en la etapa de reducción.....	53
A.5.1	Experimento Temperatura = 650°C. Catalizador Al-Ni + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiC con biogás a 650 °C .....	53
A.5.2	Experimento Temperatura = 700°C. Catalizador Al-Ni+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC con biogás a 700 °C.....	56
A.5.3	Experimento Temperatura = 750°C y Presión parcial CH <sub>4</sub> = 125 NmL/min. Catalizador Al-Ni+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC con biogás a 750 °C .....	59
A.5.4	Experimento Temperatura = 800°C. Catalizador Al-Ni+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC con biogás a 800 °C.....	62

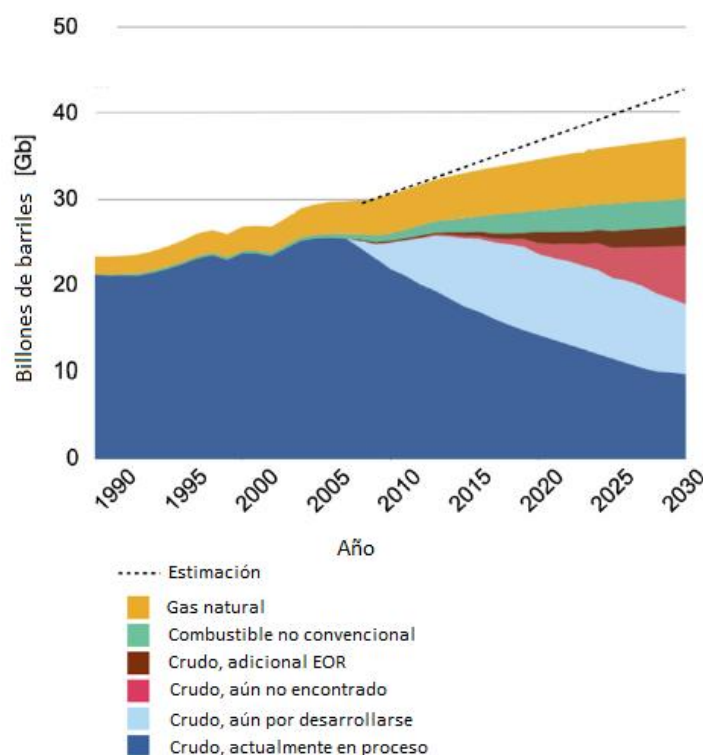
A.5.5 Experimento Temperatura = 850°C. Catalizador Al-Ni+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC con biogás a 850 °C.....	65
A.6 Experimentos previos.....	68
A.6.1 Experimento sin catalizador, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC con biogás a 700 °C.....	68
A.6.2 Experimento sin sólido ( Cat + SiC) con biogás a 700 °C.....	70
A.6.3 Experimento con H <sub>2</sub> a 700 °C .....	71
A.7 Experimentos con biogás analizando el efecto de la presión parcial de reactivos.....	73
A.7.1 Experimento Presión parcial = 100 NmL /min con relación CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =40/60 con biogás a T=750 °C .....	73
A.7.2 Experimento P75 con relación CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =30/70 con biogás a T=750 °C.....	75

## 1 Introducción

### 1.1 Crisis energética y medio ambiental

El incremento de la industrialización y la motorización en los últimos años han implicado un aumento en el consumo energético, y por tanto, las reservas de recursos fósiles disminuyen rápidamente. Éstas, pronto implicarán costes de extracción y comercialización muy elevados.

En la Figura 1.1, se puede observar [1] que desde el año 1985 el consumo de combustibles líquidos fósiles ha aumentado con una tasa de un 1,42 % anual, recogiendo valores máximos en el año 2008 con 85,41 Mbbl / día consumiendo 31,2 Gbbl a lo largo de este año. En el año 2030 se prevé que la cantidad consumida sea de 42,5 Gbbl por año. Estos datos estimados junto con las reservas de crudo conocidas advierten de la escasez de éstas en los próximos años.



**Figura 1.1** Oferta y demanda de combustibles fósiles [1].

En el caso concreto del petróleo, las reservas mundiales se estiman en 40 años y en el caso del gas natural en 100 años.

Los efectos que el uso de los combustibles fósiles provocan en el medio ambiente, sugieren la necesidad de una evolución tecnológica y social hacia una sociedad que no esté basada en

estos recursos. Esta decisión es de gran interés, ya que el modelo de consumo de energía de las últimas décadas no es sostenible [2].

Para combatir este problema, se necesita una estrategia energética coherente y sostenible que resuelva el problema de demanda energética de forma segura. Entre las diferentes soluciones se encuentra el uso de biomasa y sus derivados [3].

## 1.2 Biogás como materia prima

El biogás es un gas combustible que se genera en medios naturales o por dispositivos específicos, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos en un ambiente anaerobio [4]. El biogás producido a partir de digestores anaerobios se puede utilizar en lugar de los combustibles fósiles para producir energía. Solamente en EEUU existen en la actualidad alrededor de 135 proyectos en funcionamiento o en su puesta en marcha y 65 en construcción. Actualmente este país cuenta con 191 digestores anaerobios en funcionamiento en granjas y más de 1500 en plantas de aguas residuales (American Biogas Council, 2015). Cuando todos los proyectos se encuentren funcionando se estima un total de 275 millones de kWh/año de energía generada. (Methane to Markets, 2007) En contraposición en España en 2009 se generaron 4 millones kWh/año de energía generada, generando 850 toneladas equivalentes de petróleo. (Probiogas, 2009)

En España, la mayor disponibilidad de biogás es proporcionada por el sector ganadero consiguiendo máximos en Cataluña, Aragón y Castilla y León. Siguiendo a este sector se encuentra la alimentación de origen animal y vegetal con máximos en Castilla y León y Andalucía, respectivamente. Disminuyendo la tasa de disponibilidad en aproximadamente 30 veces se encuentran las industrias energéticas (p.ej. biodiesel o bioetanol) [5]

Como se ha comentado anteriormente, este gas se genera a partir de diferentes procesos y medios. En función de su origen, el biogás contendrá diferentes cantidades de energía específica. En la Tabla 1.1, se pueden observar los principales orígenes de este compuesto.

**Tabla 1.1** Fuentes de biogás. Adaptado de [5]

Tipo	Origen
Ganaderos	Purín de cerdo
	Estiércol de vaca
	Gallinaza
	Restos de otras especies



Alimentarios de origen animal	Subproductos cárnicos
	Subproductos lácteos
	Subproductos de pescado
Alimentarios de origen vegetal	Subproductos hortofrutícolas excedentes
	Subproductos hortofrutícolas no conformes
	Subproductos de transformación de productos hortofrutícolas
	Otros
	Lodos de aguas residuales
Cultivos energéticos	Cultivos energéticos
Subproductos de industrias bioenergéticas	Glicerina
	Residuos prod. Bioetanol

Mayoritariamente el biogás está compuesto por metano (55 – 75 %v) y dióxido de carbono (44 – 24 %v), también presenta mezcla de otros gases. Estos gases (nitrógeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno) suponen alrededor de un 1 % del volumen total de la mezcla.

### 1.3 Hidrógeno como vector energético

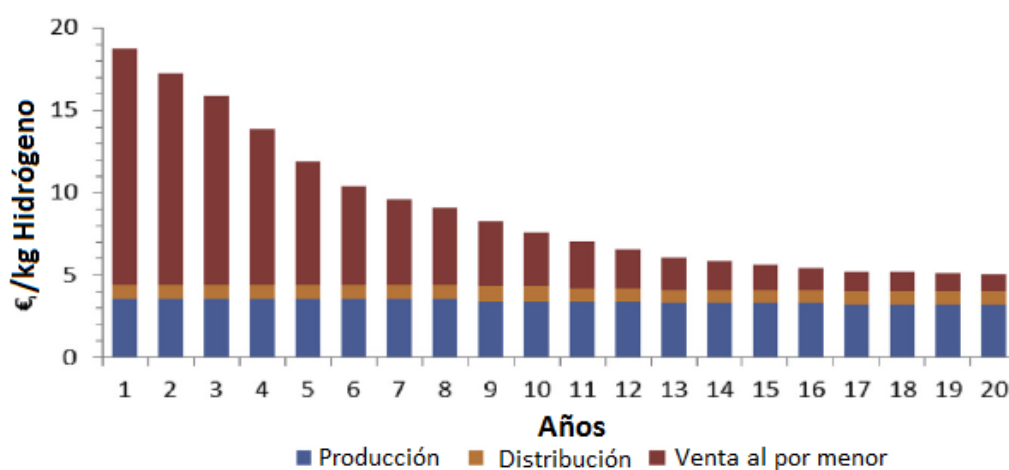
Un buen vector energético alternativo es el hidrógeno. Se trata del elemento más abundante en el universo, pero no se encuentra en estado puro sino formando compuestos debido a su elevada reactividad. No es un recurso natural: hay que producirlo, siguiendo diversos sistemas de transformación como la gasificación, reformado, electrólisis, etc. Todos los procesos suponen un gasto energético, cuyos costes deben ser tenidos en cuenta en cualquier propuesta de utilización como transportador energético.

Se caracteriza por tener una alta densidad energética (10,8 MJ / N·m<sup>3</sup> para el estado gas y 8,495 MJ / L para el líquido), pero ocupa mucho volumen ( $\rho_{\text{gas}} = 0,0899 \text{ kg / N} \cdot \text{m}^3$  y  $\rho_{\text{liquido}} = 0,0708 \text{ kg / N} \cdot \text{m}^3$ ). A modo de comparativa, un kilo de hidrógeno genera la misma energía que aproximadamente tres kilos de gasolina. El poder calorífico del hidrógeno es muy alto, en torno a los 33 kWh/kg. El petróleo tiene también un poder calorífico alto pero mucho más reducido que el del hidrógeno: 12 kWh/kg [6].

Existen diversas formas de conseguir este combustible: a partir de diferentes materias primas como el biogás natural proveniente de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR),

diferentes alcoholes o incluso agua. En la mayor parte de los casos, la energía necesaria para producirlo puede considerarse una materia prima. Adicionalmente, para que el proceso sea completamente sostenible, la energía necesaria para su producción deberá tener un origen renovable, como es el caso de la energía solar [7].

Este elemento es viable como combustible puesto que es limpio y eficiente energéticamente. Además, ofrece una serie de beneficios como reducir los efectos climáticos debido a la utilización continuada de combustibles fósiles [8]. Por todas estas razones, se está introduciendo cada vez más en el sector del transporte. Los grandes fabricantes de automóviles están apostando por la tecnología de pila de combustible y actualmente está entrando en una fase pre-comercial, como es el caso de Hyundai Tucson (en España comercializados como iX35), o el Toyota Mirai [9]. Consecuentemente, y debido a las iniciativas de desarrollo en el mercado, se está comenzando a extender la implementación de estaciones de repostaje de hidrógeno en Europa, Asia y los EEUU [10].



**Figura 1.2** Evolución de los costes de hidrógeno [10].

En cuanto a la economía del hidrógeno (en Europa), en la Figura 1.2 se puede observar que conforme pasa el tiempo se reduce el valor del kilogramo producido, puesto que durante los primeros 10 años el coste de producción, distribución e instalación de lugares de reabastecimiento de combustible dan lugar a un aumento de hasta 10 €/kg. Esto es debido a la baja utilización de este tipo de combustible en estaciones de servicio. Conforme pasa el tiempo los costes unitarios caerían. Como resultado, en los próximos 5 años se podrá adquirir este combustible por aproximadamente 9,07 €/kg, a partir de entonces será un gran competidor de las gasolinas y el diesel llegando a estabilizarse en torno a 4 – 5 €/kg [10].

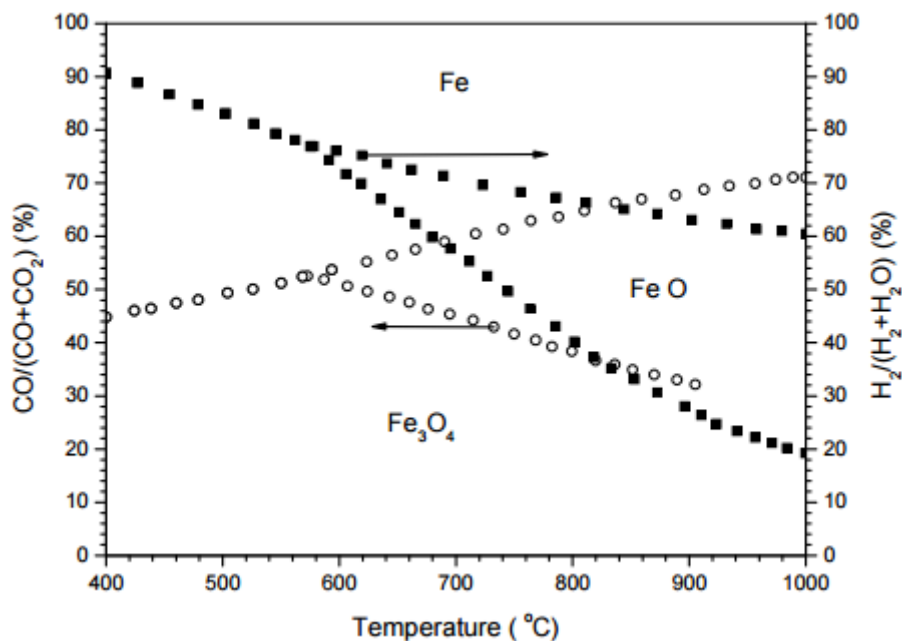
Por otro lado, la demanda prevista de este nuevo combustible para el año 2050 será de más de 42 millones de toneladas métricas o 45 mil millones de galones de gasolina equivalente solamente en EEUU. A su vez se podrán alimentar 342 millones de vehículos [11]. Se trata de un abastecimiento de vehículos muy amplio teniendo en cuenta que en España hubo un parque en 2014 de 27,61 millones de turismos. (Instituto Nacional de Estadística, 2014)

### 1.4 Proceso “Steam-Iron”

Una de las posibles vías de proceso de obtención de hidrógeno es el proceso “Steam-Iron”. La motivación por el uso de óxidos de hierro en procesos redox con el fin de obtener hidrógeno de alta pureza data del año 1900 [12]. El fin de este propósito era abastecer a algunas industrias, como por ejemplo la navegación aérea. La irrupción del gas natural como fuente energética durante la década de los treinta del siglo XX, y más concretamente el reformado con vapor de agua de metano (MSR), relegaron a este método a un papel testimonial [13].

Los óxidos metálicos más comúnmente usados para el almacenamiento/purificación de hidrógeno son los óxidos de hierro, debido a sus altas capacidades redox, disponibilidad y viabilidad económica [14]. Además, tienen un relativamente bajo peso molecular, y el metal está en un estado de oxidación alto, lo que permitirá una mayor densidad de intercambio de oxígeno, y consecuentemente de producción de hidrógeno.

Los distintos estados de reducción y oxidación dependen de la temperatura y las presiones parciales de los reactivos y productos. Dependiendo de estas variables, la especie en equilibrio se corresponderá con un estado de oxidación del sólido. Esta dependencia puede visualizarse en la Figura 1.3, correspondiente al diagrama de Baur-Glaessner. Este diagrama muestra el equilibrio entre las fases sólidas del hierro: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wüstita ( $\text{FeO}$ ) y hierro ( $\text{Fe}$ ). El estado de oxidación más alto, la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) no es alcanzable en presencia de las especies representadas en los ejes de ordenadas. Las curvas que se representan corresponden al equilibrio existente para las mezcla  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  (ordenada derecha) y  $\text{CO}/\text{CO}_2$  (ordenada izquierda).



**Figura 1.3** Diagrama de Baur-Glaessner para el equilibrio atómico Fe-C-O y Fe-H-O a 1 atm de presión. Adaptado de la referencia [15]

El proceso “Steam-Iron” se basa en la producción de una corriente de hidrógeno de alta pureza tomando como reactivo discontinuo el óxido de hierro. A este sólido reactivo se le hace reaccionar en ciclos alternando las reacciones de reducción y de oxidación [16]. Las reacciones de reducción son endotérmicas. A modo de ejemplo se incluyen las reacciones entre la hematita e hidrógeno y magnetita e hidrógeno (r. 1.1 y r. 1.2), existiendo asimismo reacciones de reducción con otras especies reductoras como el monóxido de carbono, tal y como se ilustrará más adelante. El resultados de la ambas reacciones sólido total o parcialmente reducido y una especie gaseosa oxidada (p.ej. agua). La segunda etapa consiste en la oxidación, que es siempre exotérmica (r. 1.2 inversa). En ésta, el sólido previamente reducido se reoxida en presencia de una corriente de vapor de agua, generando una corriente de hidrógeno de alta pureza y un sólido oxidado. El estado de oxidación máxima alcanzable en el rango de temperaturas y presiones parciales utilizadas es la magnetita, tal y como poder verse en el diagrama de Baur-Glaessner (Figura 1.3) [17].



$$\Delta H^\circ_{298} = -9.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^{\circ}_{298} = 151.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### 1.5 *Reformado seco de metano*

Uno de los posibles procesos de producción de hidrógeno es el reformado seco de metano (r. 1.3). A diferencia del reformado con vapor, el más extendido, se utiliza CO<sub>2</sub> en vez de agua, generando una corriente de menor hidrógeno y monóxido de carbono. Este proceso es ideal para el uso de biogás ya que intrínsecamente los dos reactivos se encuentran en la corriente.



$$\Delta H^{\circ}_{298} = 247.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Las temperaturas habituales de trabajo son en torno a 700 °C y es necesario el uso de catalizador. El mecanismo de reacción para el reformado de metano con vapor o dióxido de carbono es común y consecuentemente el catalizador utilizado es muy similar. Tradicionalmente el níquel es el escogido junto con soportes de alúmina o aluminato de níquel [18, 19].

### 1.6 *“Steam-Iron” + reformado seco de metano*

Debido a la dificultad de separación de las mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono generados en el proceso anterior, se propone combinar los procesos de reformado seco de metano y “steam iron”. De esta forma se pretende llevar a cabo el proceso de reformado seco del metano para generar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, y que estas especies que se forman sean los agentes reductores en el proceso “Steam-Iron”. Posteriormente, los metales reducidos se oxidarán con vapor de agua para generar una corriente de hidrógeno libre de monóxido de carbono [20, 21].

Por tanto, el hidrógeno puede ser producido y purificado en el mismo reactor en un proceso cíclico sin necesidad de ningún proceso de purificación adicional, lo que estaría en línea de la intensificación de procesos tan necesaria para la sostenibilidad [22].

Uno de los principales inconvenientes de este proceso es la disminución de la reactividad del sólido debido a las relativamente altas temperaturas de operación y al funcionamiento cíclico (alternante) de las etapas de oxidación y reducción [23].

## *1.7 Objetivos y alcance del TFG*

Este TFG tiene como objetivo principal la producción de hidrógeno de gran pureza a partir de biogás sintético (mezclas metano y dióxido de carbono), utilizando óxidos de hierro naturales (mineral de hierro), procedentes de mina, como intermediarios. Se llevará a cabo en un reactor de lecho fijo a altas temperaturas (a. 700 °C). Las reacciones involucradas son ciclos alternados en los que durante la etapa de reducción se consumen los productos provenientes del reformado seco de metano. En la oxidación con vapor de agua, se obtiene como producto principal hidrógeno de alta pureza.

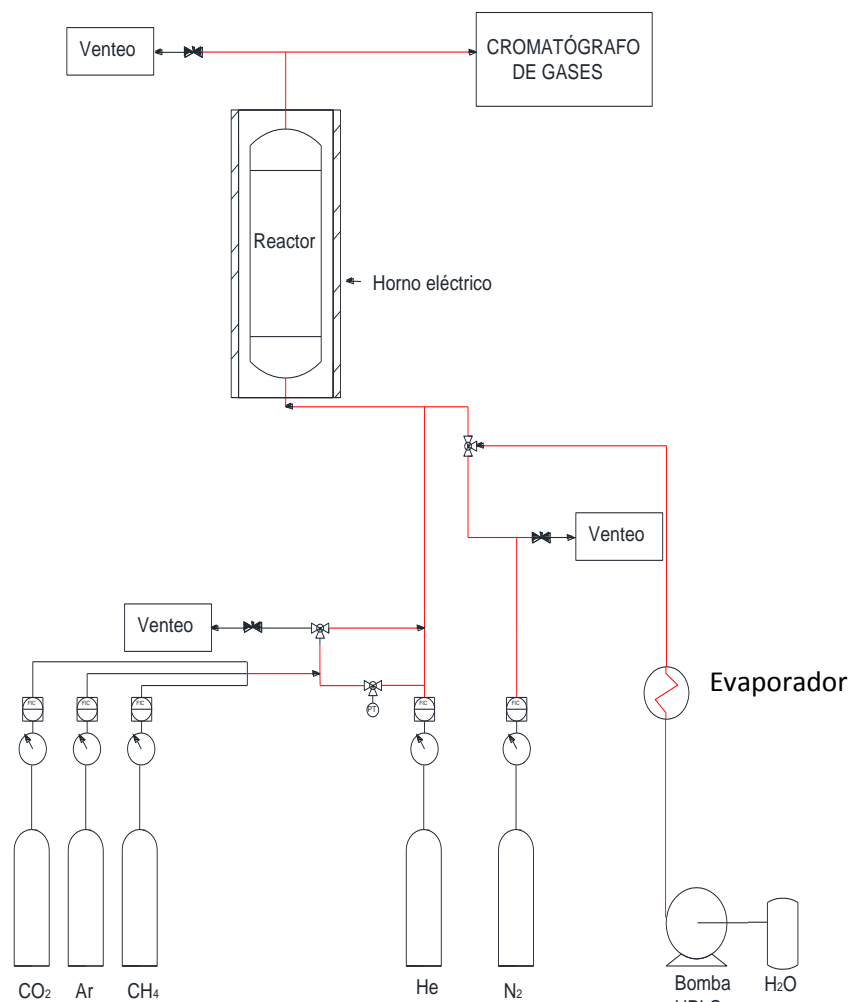
En el presente trabajo se estudiará el efecto que tiene la temperatura de operación en la producción de hidrógeno, a través de reducciones a diferentes temperaturas. El seguimiento del grado de avance de la reacción se se determinará mediante cromatografía de gases a la salida del reactor de lecho fijo. Además, se analizará su efecto producido sobre el sólido mediante técnicas de caracterización como difracción de rayos X (XRD), superficie BET y termogravimetría (TGA).

## 2 Sistema experimental

En este capítulo se detallan todos los aspectos relacionados con el sistema experimental. Por un lado, se expondrá una descripción detallada de la planta en la que se ha trabajado, y por otro lado se explicarán las propiedades del sólido utilizado y del catalizador.

### 2.1 Descripción del sistema experimental

El presente trabajo ha sido llevado a cabo en el “Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno” perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), situado en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza. En la Figura 2.1 se puede observar de forma esquemática la planta en la que se ha llevado a cabo toda la experimentación.



**Figura 2.1** Diagrama del sistema experimental

Todos los experimentos se realizaron a presión ambiente, y con un caudal total de gas de 250 NmL/min. Se va a proceder a describir la planta desde las botellas de reactivos en sentido de flujo. Para la etapa de reducción, se comienza por una mezcla de biogás sintético, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, a unas concentraciones elegidas, en este caso 50 % de cada uno de los compuestos, que se mezclan con argón. El argón se va a utilizar como patrón interno, de esta forma se va a tener siempre una referencia en caso de expansión o contracción molar al analizar los gases producto de la reacción en el cromatógrafo de gases. El argón se introducirá siempre en un 5 % en volumen. Además, se va a introducir junto a la mezcla anterior, helio como gas de dilución. Hasta lograr que la mezcla requerida sea homogénea, la mezcla de gases seguirá la dirección de flujo hacia venteo. La lectura de sobrepresión de dichas líneas se lleva a cabo mediante transductores de presión (marca RS, medida entre 0 y 10 bar) y se controla con válvulas de aguja. La alimentación de los gases al sistema está controlada por medidores-controladores de flujo másico *Brooks 5850* y *Alicat Scientific* que previamente han sido calibrados.

Todas las líneas de transferencia de la instalación, a partir de los medidores-controladores, son tuberías de acero ANSI 316 (<sup>1</sup>/<sub>4</sub>, <sup>1</sup>/<sub>8</sub>, <sup>1</sup>/<sub>16</sub> de pulgada). Se calefactan externamente por medio de termorresistencias (*Omega* modelo *FGR*), líneas de flujo destacadas en color rojo en la Figura 2.1. Consecuentemente se evitan problemas de condensación, en el caso del agua (etapa de oxidación), y se precalientan los gases en un intervalo de temperaturas de 150 – 180 °C. Este intervalo de temperaturas está fijado por las máximas temperaturas que puede soportar el polímero de Viton® colocado entre las tuberías de acero y el reactor de cuarzo.

Una vez que la mezcla de gases y las temperaturas de todo el sistema sean estables se introducirán en el reactor. El cálculo del tiempo de retraso –*delay time*– entre el tiempo de cronómetro y tiempo de toma de muestra, se describen en el Anexo A.4. A la salida del reactor se deriva parte del flujo a venteo, analizando mediante cromatografía solo una fracción del caudal total. De este modo se asegura una toma de muestra a presión constante.

En la etapa de oxidación, el agua es dosificada como líquido por medio de una bomba HPLC *Shimadzu LC-20AT*, la cual puede proporcionar caudales de líquido entre 0,001 y 5 mL/min. La calibración de la bomba HPLC se puede encontrar en el Anexo A.1. Ésta pasa por un vaporizador de 200 W de potencia y se introduce en el reactor junto al helio. En esta etapa también se deberá tener en cuenta el tiempo de retraso y el control de la sobrepresión en la línea de gases.



El punto principal del sistema es el reactor. Se trata de un cilindro vertical fabricado en cuarzo (13 mm de diámetro interno y 420 mm de longitud). En su interior se encuentra una placa porosa que actúa como soporte para el sólido también de cuarzo (diámetro de poro 90  $\mu\text{m}$ ). La medida de temperatura se toma a través de un termopar tipo K (rango de medición efectivo entre 200 y 1200  $^{\circ}\text{C}$ ), colocado en la parte central con ayuda de una vaina de cuarzo. Además, el reactor cuenta con una entrada lateral por la que se introduce el sólido y por donde entra la alimentación de gases durante el transcurso del experimento. La salida de gases está situada en la parte inferior.

El aporte de calor al reactor se produce mediante un horno eléctrico de 12 kW marca *TELLSA*, controlador PID marca *Fuji* modelo *PXR4*. Las temperaturas de las líneas y del vaporizador se controlan con termopares tipo K de *Inconel*.

Los gases de salida del reactor son analizados por un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890A* con detectores TCD. Tanto el funcionamiento de este equipo como su calibrado se recogen en el Anexo A.2.

## 2.2 Descripción del sólido utilizado

El óxido de hierro natural que se ha utilizado durante los experimentos de este trabajo tiene unas características únicas y propias de la mena de la que ha sido extraído. La composición y propiedades físicas dependen de las condiciones físico-químicas de la intemperie, la sedimentación y los procesos de alteración del medio; estas particularidades dan lugar a diferentes tipos de óxidos que se caracterizarán por la ubicación de su extracción. El óxido de hierro de mina se ha utilizado principalmente desde la antigüedad para realizar pigmentos [22].

Actualmente, se ha conseguido una nueva utilidad para estos minerales: producir hidrógeno. Se trata de un uso con gran viabilidad debido al bajo coste de estos minerales. La motivación por esta nueva aplicación es debido a que este tipo de sólidos son utilizados como “transportadores de oxígeno” en procesos como *Chemical Looping Combustion* [23]. En la producción de hidrógeno (reoxidación del metal), el papel que juegan principalmente es conseguir la transferencia del oxígeno presente en las moléculas de agua al hierro metálico, obteniendo una corriente de hidrógeno [24].

Dicho sólido está originalmente compuesto por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) principalmente e impurezas en muy baja cantidad. Debido a la necesidad que tiene el metano por descomponerse y

teniendo en cuenta que a las temperaturas de trabajo el hierro no sirve como catalizador, se le añade un catalizador de Al-Ni, cuya síntesis se puede apreciar en el Anexo A.3. La alúmina contribuye a mejorar la resistencia a la sinterización del catalizador (no la del óxido de hierro ya que no contiene aluminio), durante los sucesivos ciclos del experimento. La presencia de níquel da lugar a velocidades de reacción más altas.

Finalmente, el lecho de sólido en el reactor se compuso por una mezcla de 2,5 g de los cuales el 25 % en peso es SiC (0,625 g) y el 75 % restante corresponderá a la fase activa, que se dividirá en un 10 % del catalizador mencionado anteriormente (0,1875 g) y el resto corresponderá al óxido de hierro natural (1,6875 g). La adición de un sólido inerte (SiC) se realiza con el fin de minimizar problemas de sinterización que pudieran tener lugar entre las partículas del óxido por formación de puntos calientes, así como evitar caminos preferenciales a lo largo del lecho. Tanto el óxido de hierro natural como el catalizador y el SiC tienen un tamaño de partícula de entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ . De este modo todas las partículas del lecho tienen un tamaño homogéneo con el fin de mejorar el control de difusión interna.

La composición de esta mezcla ha sido previamente probada y validada como óptima para la producción y purificación de hidrógeno por estudios anteriores del grupo de investigación [25 y 26].

### *2.2.1 Preparación del sólido*

Debido a que el óxido de hierro es de origen natural no se requiere ningún tipo de síntesis, pero sí un tratamiento previo para poder llegar al tamaño de partícula requerido. El óxido de hierro tuvo que ser calcinado previamente en la mufla a una temperatura de 850 °C, con una rampa de temperatura de 4 horas, y una permanencia en la misma de 2 horas. La calcinación a esta temperatura da la seguridad de que la composición del sólido va a permanecer constante a lo largo del experimento, puesto que las temperaturas de trabajo van a ser menores y éste no se sintetizará de nuevo cambiando su tamaño. Además, fue tamizado en caliente para que no tomase en gran medida la humedad del ambiente. Por ello, y durante la fase de tamizado, el sólido permaneció en la estufa.

## 2.2.2 Caracterización del sólido

La caracterización del sólido se ha llevado a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), superficie BET y termogravimetría TGA. Por medio de estas técnicas se han estudiado: una muestra de sólido fresco (óxido de mina sin reaccionar), una muestra de sólido fresco calcinado (óxido de mina sin reaccionar pero calcinado), una muestra del sólido resultante tras 3 ciclos de oxidación-reducción, una muestra de SiC (compuesto inerte añadido a la mezcla introducida en el lecho) y por último una muestra de catalizador Al-Ni.

- Composición del sólido

El óxido de hierro natural utilizado en todos los experimentos, es un óxido de mina comercial utilizado habitualmente para la fabricación de pigmentos. Este sólido es distribuido por la empresa PROMINDSA y extraído de la localidad de Tierga (Zaragoza).

Este óxido de hierro llamado *Superfine* comercialmente, muestra el siguiente análisis químico:

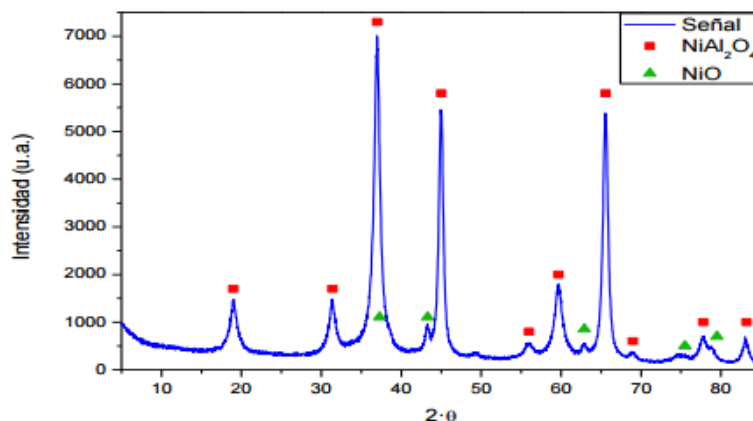
**Tabla 2.1** Análisis químico del sólido Superfine.

Óxidos	% en peso
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,3
SiO <sub>2</sub>	6,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6
CaO	2,6
MgO	1,8
K <sub>2</sub> O	0,7
Na <sub>2</sub> O	0,1
TiO <sub>2</sub>	0,1
MnO	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
Humedad	0,15% (±0,05)
Salas solubles en agua (Cl <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	<0,1%

- Difracción de rayos X (XRD)

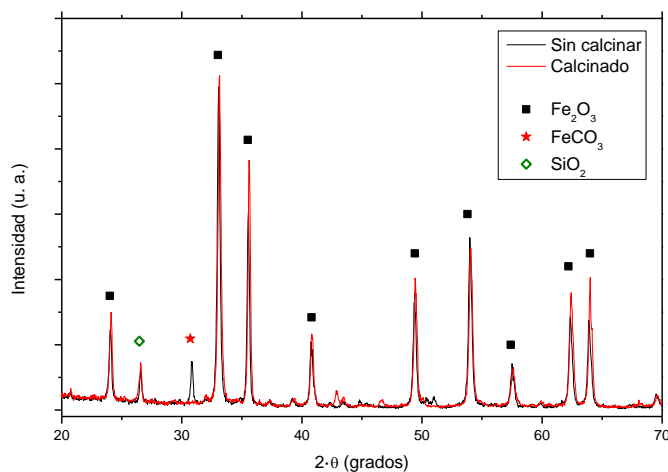
La difracción de rayos X es una técnica versátil y no destructiva que aporta información sobre la composición química y la estructura cristalográfica de los materiales. Toda fase cristalina presenta un difractograma característico ante el bombardeo con un haz de rayos X dispersos mediante diferentes ángulos de incidencia, por ello es posible identificar las especies

presentes. Las medidas fueron realizadas en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza con el Difractómetro Xcalibur (Oxford-Diffraction).



**Figura 2.2.** Difractograma del catalizador Al-Ni

En la Figura 2.2 se puede observar el difractograma correspondiente al catalizador de Al-Ni elegido para este estudio. Se aprecian con claridad los dos componentes mayoritarios del catalizador. Sería posible que se encontrase también la fase alúmina, pero no se puede afirmar con claridad porque se produce superposición de ángulos.



**Figura 2.3** Difractograma del óxido de mina calcinado y sin calcinar.

En la Figura 2.3 se puede observar el difractograma del óxido de mina calcinado y sin calcinar. Se pueden apreciar que los picos mayoritarios son los de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que es la composición predominante de este óxido. En el óxido de mina sin calcinar aparece un pico de  $\text{FeCO}_3$  que tras la calcinación desaparece formando  $\text{CO}_2$ . El silicio no forma parte del sólido y se ha sido añadido como patrón para una mejor identificación de las especies cristalinas.

- *Superficie específica (BET)*

La superficie BET es una técnica por la cual se puede medir la superficie específica de las superficies de las estructuras finas y la textura interior de las partículas. Fueron realizadas en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

**Tabla 2.2** Superficies específicas (BET) de distintas muestras de sólido

Sólido fresco	$7,95 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$
Sólido fresco calcinado	$6,91 \pm 0,06 \text{ m}^2/\text{g}$
Sólido tras 3 ciclos redox a 700 °C	$23,55 \pm 0,08 \text{ m}^2/\text{g}$
Sólido tras 3 ciclos redox a 800 °C	$15,40 \pm 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$

En los resultados mostrados en la Tabla 2.2 se puede apreciar que el sólido fresco sinteriza ligeramente durante la calcinación. No obstante, se considera que las superficies específicas son prácticamente coincidentes.

Respecto a los sólidos sometidos a 3 ciclos de reducción / oxidación, la superficie aumenta considerablemente respecto a la del sólido fresco y el sólido calcinado. La diferencia hay que encontrarla en la superficie específica del catalizador que aumenta considerablemente respecto a la del óxido de hierro natural.

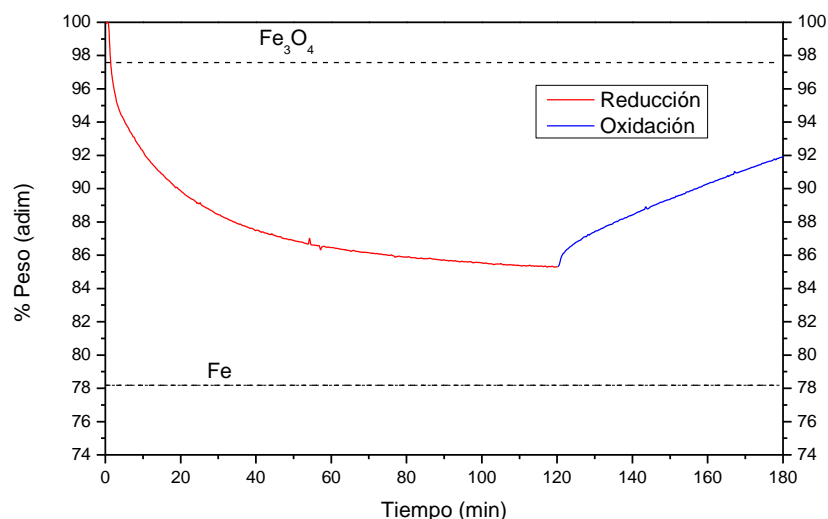
En la comparación entre distintas temperaturas del sólido sometido a 3 ciclos, se aprecia que el aumento de temperatura (800 °C) produce un efecto de sinterización significativo respecto al sometido a una temperatura más baja (700 °C) reduciéndose en prácticamente un 35%.

- *Termogravimetría (TGA)*

La termogravimetría se define como la técnica en que se mide la variación de la masa de una muestra frente al tiempo o a la temperatura, mientras se somete a la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede ser “en rampa” (*dinámico*), “isotermo” (*estático*) o bien una combinación de ambos.

Dadas las características de la técnica termogravimétrica, ésta es especialmente indicada para detectar variaciones de masa en procesos como reducciones, oxidaciones, absorciones, desorciones y adsorciones.

El equipo empleado para la realización de este estudio fue una termobalanza *NETZSCH STA 449F3 JUPITER*, con la cual se analizó el comportamiento del óxido de hierro natural con biogás sintético en isoterma de 700 °C. La muestra tiene una masa de 20 mg con un 15 % de catalizador y el resto óxido de mina.



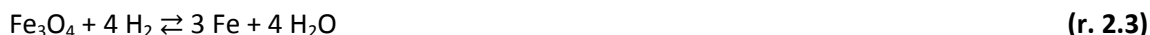
**Figura 2.4** Termogravimetría de muestra de sólido sometida a una isoterma a 700 °C en reducción (línea roja) y oxidación (línea azul). Las líneas puntuadas marcan las composiciones de magnetita (superior) y de hierro metálico (inferior)

Los resultados mostrados en la Figura 2.4 se aprecian los cambios de masa que sufre el sólido durante un ciclo de reducción-oxidación. En esta gráfica, las pérdidas de peso corresponden a la etapa de reducción. De este modo queda justificado que al trabajar a temperaturas iguales o mayores a 700 °C no existirá formación de coque o residuos carbonosos. En la etapa de oxidación, que se llevó a cabo a 500 °C, se produce un cambio en la trayectoria: aumenta la masa debido al oxígeno captado por el vapor de agua. La conciencia de esta reacción de oxidación es la liberación de hidrógeno de muy alta pureza sin presencia detectable de CO y/o CO<sub>2</sub>.

La elección de 500 °C como temperatura óptima para la oxidación viene probada por estudios previos del grupo de investigación [27]. De esta forma se tiene que a 500 °C el sólido se oxida de modo óptimo, inhibiendo la gasificación del coque que se pudiese haber generado durante la etapa de reducción.

### 2.3 Mecanismos de reacción

De acuerdo con el proceso “Steam-Iron”, la primera reducción de la muestra fresca consistente en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hasta hierro metálico, se da en dos etapas secuenciales, con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como intermedio.



La primera etapa, en la que se produce la reducción de hematita a magnetita, se da con una velocidad mucho más alta y se puede observar en las reacciones r. 2.1 y r. 2.2. A continuación la reducción de magnetita a hierro metálico está mostrada en las reacciones r. 2.3 y r. 2.4. Según bibliografía [28], en esta segunda etapa, se genera una capa de  $\text{FeO}$  que es más densa que la magnetita. Es ésta en la que se puede ver reflejada la disminución de velocidad de la reacción debido a una difusión dificultada por la disminución del tamaño de poros. No obstante solo se aprecia un salto directo de magnetita a hierro en los experimentos., lo cual implicaría desde el punto de vista termogravimétrico un solapamiento en el tiempo de las etapas de reducción.

En cuanto a la oxidación de este mismo proceso, se producirá en sentido inverso a la reducción. No se llega a recuperar el sólido de partida y como máximo se podrá conseguir que todo el hierro metálico pase a magnetita (r. 2.5).



De acuerdo con el reformado seco la reacción que tiene lugar es la siguiente:



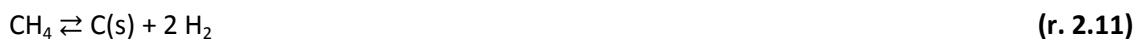
Se introducirá un catalizador de níquel, debido a la baja velocidad intrínseca de esta reacción.

El hidrógeno que aquí se forma es el encargado de que posteriormente se puede llevar a cabo el proceso “Steam-Iron”. A su vez, se puede dar la combustión del metano contenido en el

biogás con el oxígeno contenido en el NiO. De esta manera el catalizador se activa al obtener la fase de níquel metálico, que es la auténtica especie activa.



Existen otras reacciones que intervienen paralelamente, y que deben ser tenidas en cuenta para una mejor interpretación de los resultados posteriores. Algunas de ellas son: el reformado con vapor del metano (r. 2.8), la reacción water gas shift (r. 2.9), la reacción inversa del equilibrio de Boudouard (r. 2.10) y la descomposición del metano, que se puede apreciar en la reacción (r. 2.11) [20, 21].





### **3 Resultados con óxido de hierro natural y catalizador Al-Ni**

En el presente capítulo se muestran los resultados a los que se han llegado. En todos los análisis que se llevaron a cabo, siempre se colocó la misma masa total de mezcla en el lecho (2,5 g). La composición se dividirá del siguiente modo: el 25 % en peso será SiC (0,625 g) y el 75 % restante corresponderá a la fase activa, que se subdividirá en un 10 % del catalizador (0,1875 g) y el 90 % restante corresponderá al óxido de hierro natural (1,6875 g). En los casos en los que varíe la composición se indicará oportunamente.

Por un lado, en cuanto al estudio del efecto de la temperatura (misma presión parcial de biogás en todos los experimentos, estas condiciones están expuestas en la Tabla 2.1 del Apartado 2.2.3), cabe destacar que las temperaturas que se van a modificar serán las de la etapa de reducción, manteniendo fija e igual a 500 °C la temperatura de la etapa de oxidación. El experimento de esta variable posibilita el estudio de la influencia de ciclos de reducción-oxidación, puesto que en cada uno de los experimentos se realizaron 3 ciclos de reducción y oxidación consecutivos (3 reducciones y 3 oxidaciones).

En cuanto al estudio del efecto de la presión de reactivos, se realizaron todos a la misma temperatura (750 °C), con el fin de evitar posibles deposiciones de coque y productos carbonosos que dificultaran la realización del experimento.

En la Tabla 3.1 se pueden observar todos los experimentos que se llevaron a cabo.

**Tabla 3.1** Experimentos llevados a cabo para el estudio del efecto de la temperatura y presión parcial de los reactivos.

Influencia de la temperatura en la etapa de reducción		Influencia de la presión en reactivos ( 750 °C)			
Experimento	Temperatura	Experimento	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Relación
T650	650	P125	0,125	0,125	50 / 50
T700	700	P100	0,100	0,150	40 / 60
T750	750	P75	0,075	0,175	30 / 70
T800	800				
T850	850				
P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	0,125 bar				
P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0,125 bar				

### 3.1 Experimentos previos

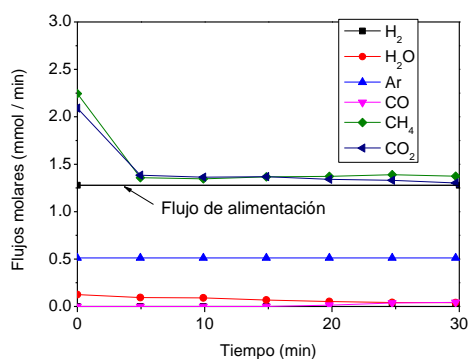
#### 3.1.1 Experimento sin catalizador (“blanco de sólido”)

Con el fin de comprobar la actividad del óxido de hierro natural a lo largo de los ciclos se llevó a cabo el experimento que se describe a continuación. En él se introdujeron únicamente óxido de hierro de mina y SiC. Esta mezcla pesó en su totalidad 2,5 g como el resto los experimentos, y se mantuvo constante la cantidad de óxido de hierro (1,6875), siendo el resto diluyente sólido, SiC. Este experimento se llevó a cabo bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 3.2:

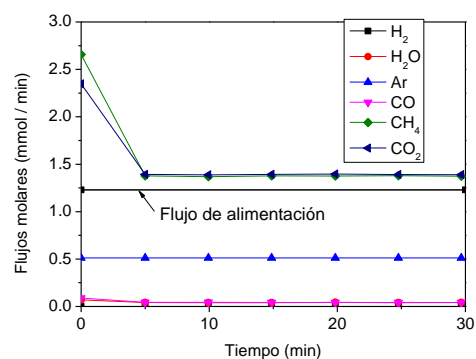
**Tabla 3.2** Condiciones de trabajo en el experimento “blanco del sólido”

Reducción			Oxidación		
Compuestos	%v en la mezcla	Contenido NmL/min	Compuestos	%v en la mezcla	Contenido NmL/min
He	70	175	H <sub>2</sub> O	20	50
Ar	5	12,5	He	80	200
CH <sub>4</sub>	12,5	31,25			
CO <sub>2</sub>	12,5	31,25			
Total	100	250	Total	100	250
Temperatura	700 °C		Temperatura	500 °C	

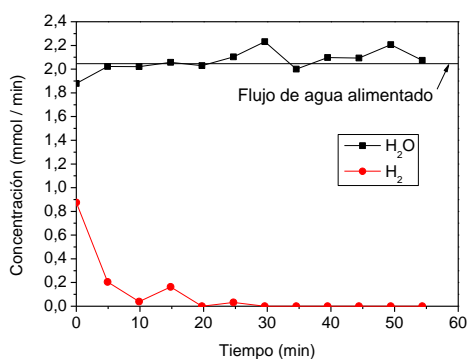
En las figuras 3.1 y 3.2 se puede observar el transcurso de los ciclos de reducción-oxidación.



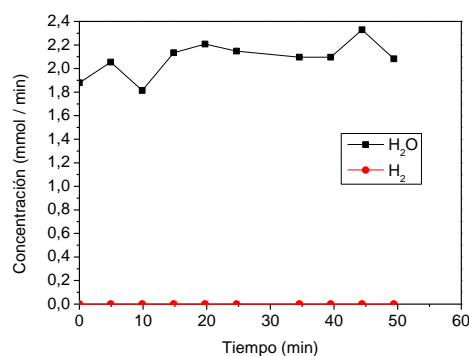
**Figura 3.1** Reducción del primer ciclo con solo óxido de hierro a 700 °C



**Figura 3.2** Reducción del segundo ciclo con solo óxido de hierro a 700 °C



**Figura 3.3** Oxidación del primer ciclo con solo óxido de hierro a 700 °C



**Figura 3.4** Oxidación del segundo ciclo con solo óxido de hierro a 700 °C

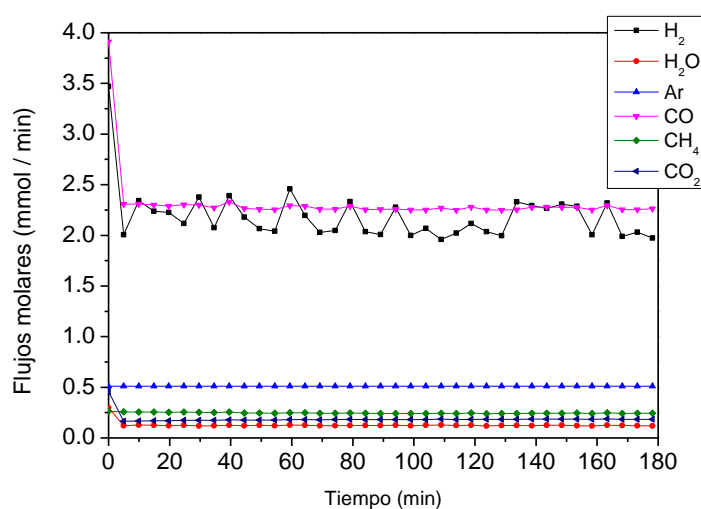
Como se puede apreciar en las Figuras 3.1 y 3.3 correspondientes al primer ciclo, la actividad cesa en ambas etapas en un tiempo muy reducido. Además, en la reducción con biogás, prácticamente no se consume metano, por ello, los valores de vapor que aparecen en la oxidación son prácticamente iguales a la alimentación. Por otro lado, en las Figuras 3.2 y 3.4 se puede apreciar que no existe ninguna actividad durante el segundo ciclo, la producción de hidrógeno se mantiene constante e igual a cero a lo largo de todo el experimento. Con este experimento queda confirmada la necesidad de un catalizador para el reformado.

### 3.1.2 Experimento sin óxido de hierro

Con el fin de confirmar que el catalizador mantiene su actividad durante un tiempo prolongado, y que no se inhibe ni por acción de la temperatura de trabajo ni por el resto de los compuestos presentes en la mezcla, se llevó a cabo el siguiente experimento: En él se introdujeron únicamente SiC y catalizador Al-Ni. La mezcla pesó en su totalidad 2,5 g, siendo el catalizador 0,1875 g y el resto carburo de silicio. Las condiciones de trabajo de este experimento son las mismas que en el caso anterior, pero se obvia el paso de oxidación, ya que no existe óxido de hierro en la mezcla sólida.

Este experimento se llevó a cabo durante aproximadamente 3 horas, de este modo se tuvo la certeza de que el catalizador mantendría su actividad mientras se estuviera trabajando y soportaría las temperaturas de trabajo.

En la Figura 3.5, se puede observar que los reactivos introducidos durante el experimento mantienen constante su composición a lo largo de todo el experimento. Es decir, el catalizador mantiene su actividad. La conversión media del  $\text{CH}_4$  y del  $\text{CO}_2$  es de 90 y 78 % respectivamente. Los valores teóricos de conversión de equilibrio son:  $X_{\text{eq, CH}_4} = 95,78 \%$  y  $X_{\text{eq, CO}_2} = 78,05 \%$ . Se puede observar que la conversión del gas es igual a la de equilibrio y por tanto esa pequeña cantidad de catalizador es suficiente para obtener el mayor rendimiento a la mezcla de sólidos.

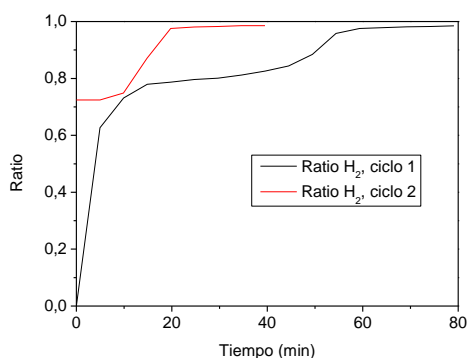


**Figura 3.5** Comprobación de la reacción de reformado seco sin óxido de hierro

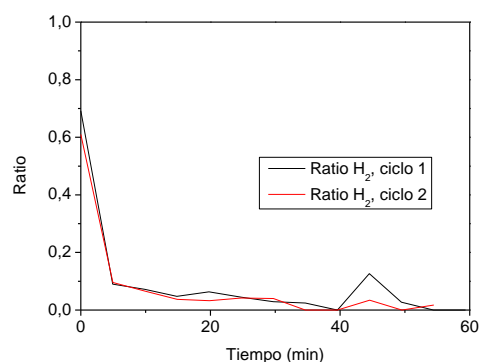
### 3.1.3 Experimento con hidrógeno

Con el objetivo de confirmar cuál es la capacidad máxima de reducción que ofrece el óxido de hierro natural, se llevó a cabo una reducción con hidrógeno. Debido al gran poder reductor que posee, éstas son las condiciones más favorables para la etapa de reducción, y por tanto se puede conocer un comportamiento óptimo del óxido de mina.

La mezcla pesó en su totalidad 2,5 g, siendo el peso del catalizador 0,1875 g, el de SiC 0,625 g y el del óxido de hierro natural 1,6875 g. Las condiciones de trabajo son las mismas que para los casos anteriores, a excepción de la alimentación con biogás. Durante este experimento se alimentó un 25 % de hidrógeno. Se alternaron dos ciclos de reducción-oxidación.



**Figura 3.6** Ratios de reducción con H<sub>2</sub> a T = 700 °C



**Figura 3.7** Ratios de oxidación con H<sub>2</sub> a T = 700 °C

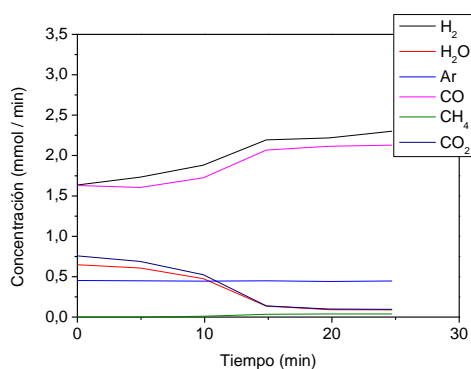
En las Figuras 3.6 y 3.7, se pueden observar las ratios de estos ciclos. Estas ratios se obtienen con los valores de concentración de cada una de las especies (o flujos de éstas) calculados como  $H_2/(H_2+H_2O)$  para las especies con presencia de hidrógeno. Igualmente, se define la ratio  $CO/(CO+CO_2)$  para las especies con carbono, donde cada una de las especies representa al flujo de cada una de ellas. En la etapa de reducción, se puede apreciar que conforme transcurren los ciclos el sólido es capaz de reducirse en un periodo de tiempo más corto. Esto es debido a que en la primera reducción se consigue reducir mayor cantidad de óxido de mina que en la segunda porque se tiene la mayor cantidad de oxígeno en el sólido. Sin embargo en la segunda reducción solo se podrá hacer reaccionar la cantidad de sólido que se haya oxidado previamente. En las oxidaciones el comportamiento es plenamente coincidente.

## 3.2 Estudio del experimento de referencia

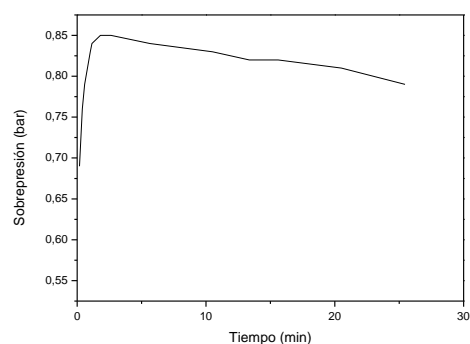
Para conocer el alcance de los experimentos en cada etapa del proceso bajo las condiciones expuestas anteriormente en la Tabla 3.2, se escogió la temperatura de reducción de 750 °C y presión atmosférica como condiciones de referencia.

### 3.2.1 Etapa de reducción

En la Figura 3.8 se puede observar la evolución temporal de los flujos molares durante el experimento. Estos valores fueron obtenidos con ayuda de las rectas de calibrado (Anexo A.1.) y de la integración de picos realizada por el cromatógrafo de gases.



**Figura 3.8** Etapa primera de reducción con biogás a 750 °C



**Figura 3.9** Sobrepresión del primer ciclo de reducción con biogás a 750 °C

En primer lugar, es preciso resaltar que la concentración del patrón interno se mantiene prácticamente constante a pesar del posible error experimental, mostrando que la concentración parcial resultante no precisa en este caso de corrección en la integración de picos del cromatógrafo de gases. No obstante, se procedió a la oportuna corrección en aquellos casos en que se consideró necesario.

Por un lado, resaltar que en esta fase del proceso y bajo estas condiciones, se puede apreciar la reacción de reformado seco, puesto que se está obtenido una buena proporción de monóxido de carbono e hidrógeno. Cantidad que va creciendo conforme pasa el tiempo hasta alcanzar valores aproximadamente constantes.

Por otro lado, se pueden apreciar tres etapas dentro de la reducción. La primera de ellas es el paso de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siguiendo las reacciones expuestas (r. 2.1), (r. 2.2), (r. 2.3) y (r. 2.4). Este paso tiene lugar durante los primeros 5 minutos de la etapa. La segunda etapa es el paso de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a hierro metálico ( $\text{Fe}$ ). Este transcurso se puede apreciar en la figura entre los 5 y los 25 minutos. Como hay consumo de hidrógeno y de monóxido de carbono por parte del óxido metálico que cede oxígeno produciendo vapor de agua y dióxido de carbono, se observa una menor cantidad de especies reductoras que la que le correspondería por estequiométrica durante esta etapa. Este fenómeno también mejora el rendimiento de la reacción de reformado seco, ya que los productos de esta reacción ( $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ ) se consumen “in-situ”.

Por último, en la tercera etapa de la reducción se pueden apreciar unos perfiles constantes y lineales. En los flujos de los reactivos se observa la composición del reformado seco. Esto lleva a pensar que la reducción ha sido completa y ya no existe óxido disponible.

Además, de las reacciones básicas de este proceso se han podido llevar a cabo otras muchas (r. 2.8), (r. 2.9), (r. 2.10) y (r. 2.11). Estas reacciones dan lugar a otros productos que ya se han mencionado anteriormente.

La deposición de coque en el lecho durante este experimento se considera moderada pero no destacable ( $\text{mol C} / \text{mol CH}_{4, \text{alimentado}} = 0,18$  a  $750^\circ\text{C}$ ). Este cálculo ha sido posible por balance atómico en torno al reactor, tal y como se describirá en el siguiente apartado de esta memoria. La propia descomposición del metano da lugar a reacciones secundarias que tienen como objeto principal la formación de coque. En la Figura 3.9 se puede apreciar el aumento de la sobrepresión conforme transcurre el inicio de la reacción debido a la llegada de los gases de reacción.

La aparición de coque durante la reacción da lugar a un bloqueo de la superficie del sólido y una disminución de reactividad en el mismo. En otros experimentos se encontró una gran masa de coque y consecuentemente un gran aumento de la sobrepresión durante el experimento, dando lugar en algunas ocasiones al fin del experimento sin que el sólido se hubiese reducido completamente.

#### - Balances de materia elementales en la etapa de reducción

El cálculo de estos balances de materia se enfoca a cuantificar el descuadre del balance atómico que se produce a lo largo del experimento. De este modo se puede comprobar la

veracidad de los resultados obtenidos durante esta etapa, y atribuir eventuales descuadras a un determinado fenómeno físico o químico.

Se comprobaron los balances de materia de carbono, hidrógeno y oxígeno con respecto a las corrientes de entrada y salida del reactor de lecho fijo. Estos resultados se pueden observar en la Figura 3.3, y son calculados a partir de los flujos molares en la corriente de salida y corrigiendo estos valores a su vez con el patrón interno que se ha introducido, en este caso argón. El cálculo de estos balances se puede observar en las ecuaciones siguientes [Ec.1], [Ec.2] y [Ec.3].

[Ec.1]

$$\text{Balance al C (\% de error)} = 1 - \frac{(CO)_{salida} + (CH_4)_{salida} + (CO_2)_{salida}}{(CH_4)_{entrada} + (CO_2)_{entrada}} \cdot 100$$

[Ec.2]

$$\text{Balance al O (\% de error)} = 1 - \frac{(CO)_{salida} + (H_2O)_{salida} + 2 \cdot (CO_2)_{salida}}{2 \cdot (CO_2)_{entrada}} \cdot 100$$

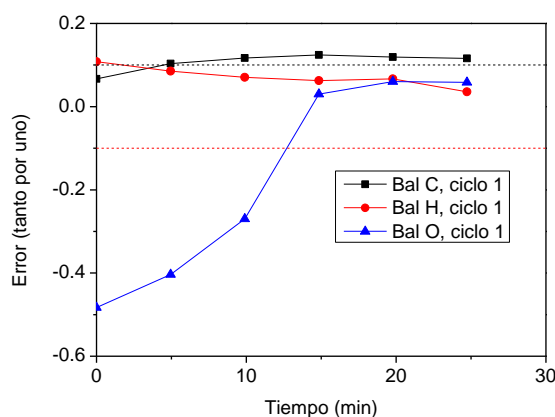
[Ec.3]

$$\text{Balance al H (\% de error)} = 1 - \frac{2 \cdot (H_2)_{salida} + 2 \cdot (H_2O)_{salida} + 4 \cdot (CH_4)_{salida}}{4 \cdot (CH_4)_{entrada}} \cdot 100$$

Cada una de las especies químicas englobadas entre paréntesis representa el caudal molar de entrada o salida de esa especie química. Se definen los balances como flujos de entrada – flujos de salida. Si el resultado de dichos balances es negativo, significará que en la corriente de gases de salida se presenta mayor cantidad del elemento. Del mismo modo, si el valor resultante es positivo se tratará de una acumulación en el interior del reactor (o deposición), puesto que está saliendo menos de lo que está entrando.

En la Figura 3.10 se puede observar los balances de materia elementales de la primera etapa de reducción.





**Figura 3.10** Balances de materia en la primera etapa de reducción con biogás a 750 °C

Al analizar el error en el balance de carbono se puede observar que en los primeros minutos de reacción, en el que el valor se acerca al 5%, el perfil es aproximadamente constante en torno a valores del 10% a partir de los 5 minutos. Este valor de error aproximadamente constante y de signo positivo implica que entra más carbono del que sale siguiendo la definición de la [Ec.1]. Se trata, por tanto de un fenómeno de deposición de carbono (coque) sobre la masa del sólido. Aparentemente esta deposición es bastante independiente del estado de oxidación del óxido (velocidad de deposición aproximadamente constante).

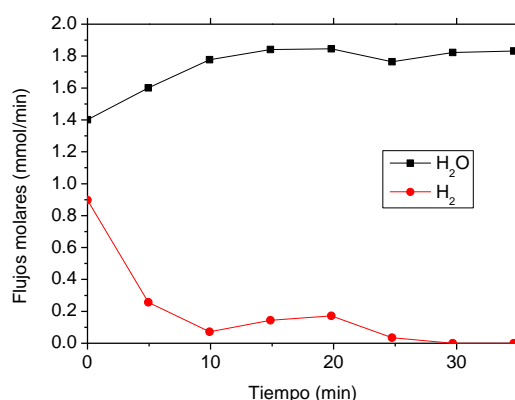
Al analizar el error en el balance de oxígeno, se pueden apreciar las mismas subetapas que se han explicado para la Figura 3.8. Particularmente interesante es el hecho de que los errores durante los primeros minutos de reacción alcanzan valores cercanos al 50% en sentido negativo, lo que implica que se estaría generando oxígeno en el interior del reactor. Este fenómeno es plenamente coherente con el hecho de que el óxido está cediendo átomos de oxígeno a la corriente gaseosa en forma de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , productos de la oxidación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , a su vez productos de la reacción de reformado seco de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .

Finalmente, el balance de hidrógeno, muestra un error convergente hacia valores del 5%. Se estima que este error se corresponde razonablemente con el error producido en el análisis cromatográfico. Esto es debido a la baja resolución de los picos de hidrógeno motivado por la elección de He como gas portador. Aunque la utilización de Ar como portador hubiera sido ideal para mejorar la precisión en la medida de los picos de  $\text{H}_2$ , este portador hubiera dificultado la medida de los picos de  $\text{CO}$ .

### 3.2.2 Etapa de oxidación

Cuando el sólido ya está totalmente reducido, es decir, el sólido se ha transformado totalmente en hierro metálico, se lleva a cabo la etapa de oxidación. Para que tenga lugar esta etapa se introduce una corriente de vapor de agua diluida en helio, en las condiciones que se han mencionado anteriormente (Tabla 3.2). En esta etapa no se consigue obtener como resultado el sólido inicial ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –hematita–), puesto que no es posible termodinámicamente, tal y como se pudo apreciar en el diagrama de Baur-Glaessner (Figura 1.3). Por ello, no se consigue llegar hasta hematita y se llega hasta un estado de oxidación menor que es el de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Consecuentemente, la principal reacción que tiene lugar es (r. 2.5), en la que se libera hidrógeno y se llega a magnetita.

En la Figura 3.11, se puede observar el comportamiento del sólido durante la primera etapa de oxidación tras una reducción a 750 °C. La temperatura de oxidación fue siempre de 500 °C. Se observa que los caudales molares del hidrógeno son máximos al comienzo del proceso. Conforme llega el agua va reaccionando con el sólido y va formando hidrógeno. El frente de reacción va avanzando a lo largo del lecho de sólido hasta que éste finalmente alcanza la salida del reactor. En este momento se aprecia que el flujo molar de agua a la salida es coincidente con el de entrada. La conclusión es que el lecho se ha reoxidado durante los primeros 15-20 minutos.



**Figura 3.11** Primera etapa de oxidación tras una reducción con biogás a 750 °C

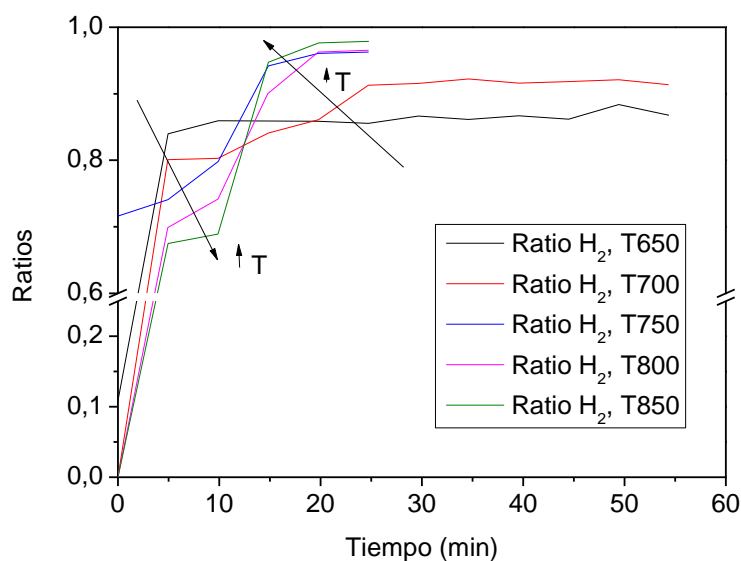
No se apreciaron en ningún caso cantidades significativas de especies carbonosas oxidadas ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ).

### 3.3 *Análisis de la influencia de la temperatura en la etapa de reducción con biogás*

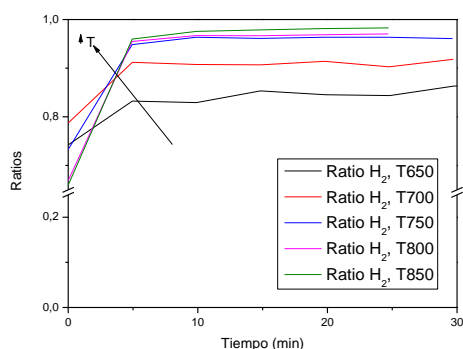
Con el objeto de determinar el efecto de la temperatura durante la etapa de reducción se han llevado a cabo los siguientes experimentos. Se ha trabajado a temperaturas entre 650 °C y 850 °C. Por debajo de estas temperaturas no se genera una composición capaz de reducir el óxido de hierro.

En la Figura 3.12, se puede apreciar como a medida que se aumenta la temperatura, la etapa de reducción finaliza y se completa en menos tiempo. Del mismo modo, aumenta la cantidad de gases mayoritarios en la reducción ( $H_2$  y  $CO$ ) en detrimento de las especies oxidantes ( $CO_2$  y  $H_2O$ ), consiguiendo reducciones completas en un tiempo de 15 a 20 minutos para temperaturas de 750 a 850 °C y mayores de 25 minutos para temperaturas más bajas.

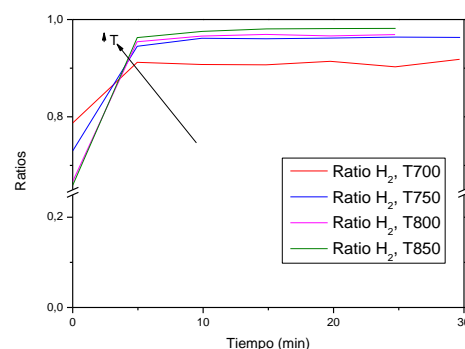
Las figuras de los flujos molares se pueden encontrar en los anexos A.5.1 – A.5.5.



**Figura 3.12** Etapa de reducción del primer ciclo con biogás a diferentes temperaturas.

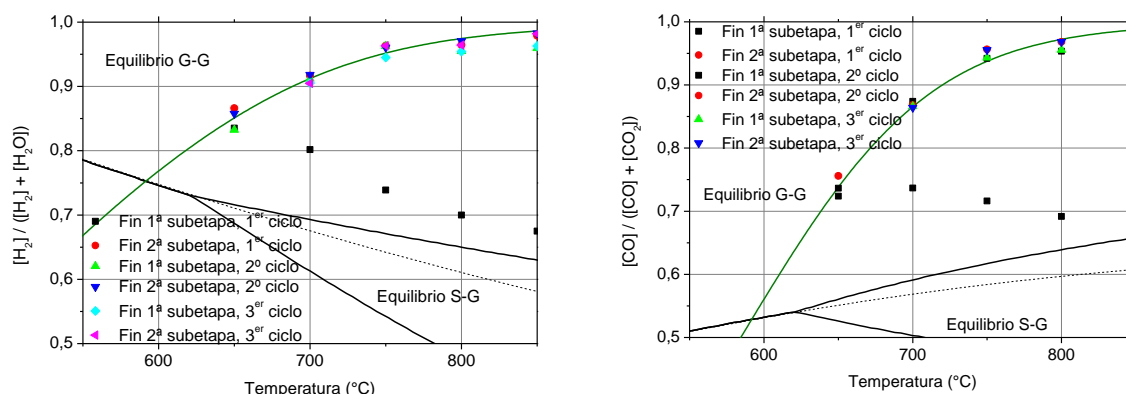


**Figura 3.13** Efecto de la temperatura en la etapa de reducción del segundo ciclo



**Figura 3.14** Efecto de la temperatura en la etapa de reducción del tercer ciclo

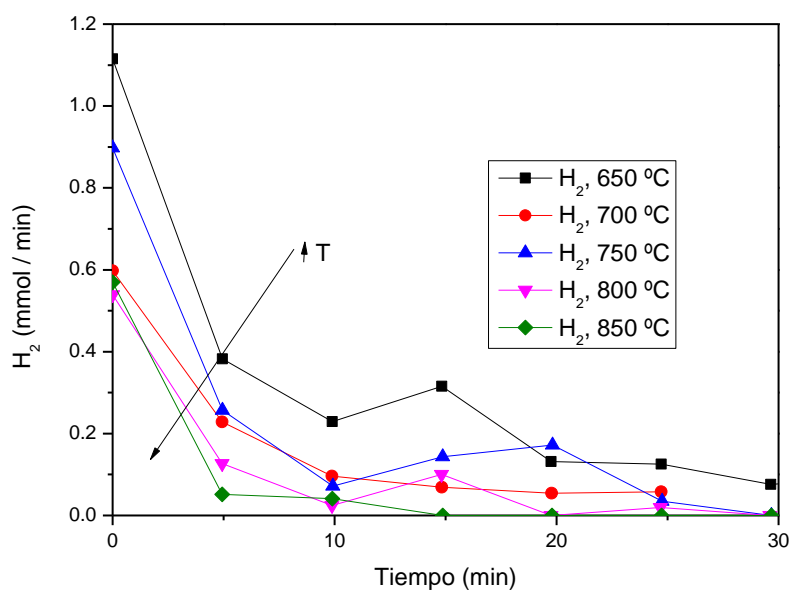
Para comprobar la bondad de los resultados obtenidos, se representa el conjunto de los ratios (los tres ciclos de reducción-oxidación) en el diagrama de Baur-Glaessner (Figura 3.15 y Figura 3.16). Estas ratios se obtienen con los valores de concentración de cada una de las especies (o flujos de éstas) calculados como  $H_2/(H_2+H_2O)$  para las especies con presencia de hidrógeno. Igualmente, se define la ratio  $CO/(CO+CO_2)$  para las especies con carbono, donde cada una de las especies representa al flujo de cada una de ellas. La línea negra representada entre el equilibrio G-G y el S-G es la línea teórica. Los puntos representados en la Figura 3.15 que siguen la línea anterior corresponden al fin de la primera subetapa y comienzo de la segunda. Aquellos puntos que siguen la línea verde se corresponden como el fin de la segunda etapa y comienzo de la tercera, en la que las ratios se mantienen constantes en el estado de oxidación final para la etapa de reducción. Se aprecia un comportamiento muy similar al teórico durante el primer ciclo, pero con un margen de distancia entre ambos. Durante los ciclos segundo y tercero no existe prácticamente reacción y por ello están mucho más alejados de la curva teórica que deberían alcanzar. Esto es debido a que la reacción es lenta y es incapaz de llegar.



**Figura 3.15** Diagrama de Baur-Glaessner junto a los resultados obtenidos en las etapas de reducción a las diferentes temperaturas estudiadas

### 3.4 Análisis de la influencia de la temperatura en la etapa de oxidación

Tras la reducción, se va a observar cómo afecta la temperatura de esta etapa a la siguiente fase del proceso: la oxidación. La etapa de oxidación siempre se llevó a cabo a una temperatura de 500 °C. No obstante, los resultados de esta etapa estaban claramente influenciados por la temperatura de la reducción inmediatamente anterior. Como en este estudio el elemento de mayor interés es el hidrógeno, éste es el que se ha escogido para seguir el efecto de la variable, y por tanto es el representado en la Figura 3.16. En ella se puede observar que conforme aumenta la temperatura el contenido de hidrógeno en la corriente de salida es menor. Esto es debido al estrés térmico al que ha sido sometido el sólido durante la etapa de reducción. El sólido tiene un “efecto memoria” consiguiendo que conforme aumenta la temperatura en la etapa de reducción la cantidad de hidrógeno producida en la etapa de oxidación disminuya, debido a la sinterización. Esto se ha visto anteriormente en los resultados de la superficie específica BET (tabla 2.2).



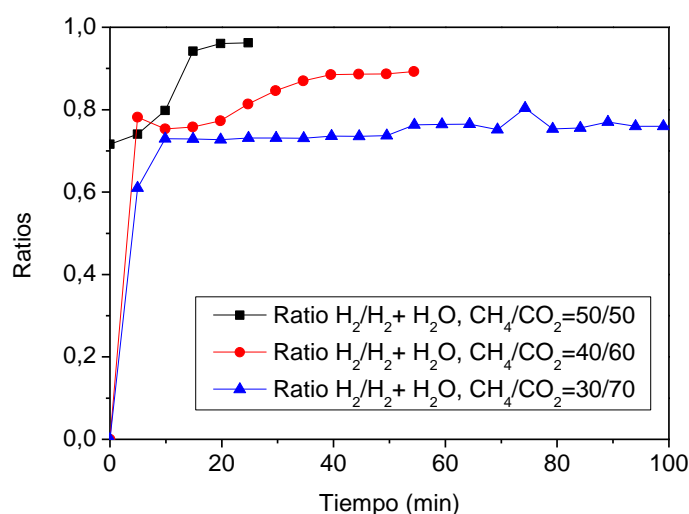
**Figura 3.16** Etapa de oxidación tras la etapa de reducción a diferentes temperaturas

### 3.5 Análisis de la influencia de la presión parcial de los componentes del biogás alimentado en la etapa de reducción

Para estudiar la influencia de la presión parcial en el proceso se han realizado tres experimentos, cuyas condiciones se recogen en las Tablas 3.1 y 3.2. Eligiendo relaciones de  $CH_4/CO_2$  en las que el contenido en  $CO_2$  sea mayor, se evita en gran medida la formación de residuos carbonosos tal y como se muestra en los apartados siguientes.

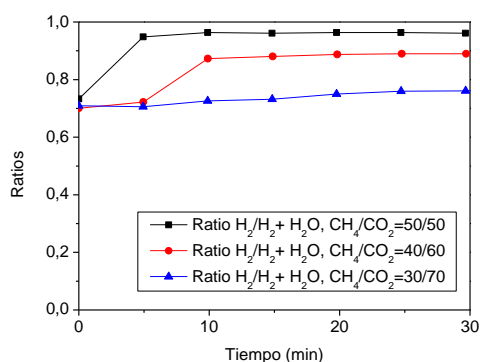
#### 3.5.1 Efecto de la presión parcial de los componentes del biogás en la etapa de reducción

La Figura 3.17 muestra el comportamiento que sufre la etapa de reducción con una variación en la composición del biogás alimentado.

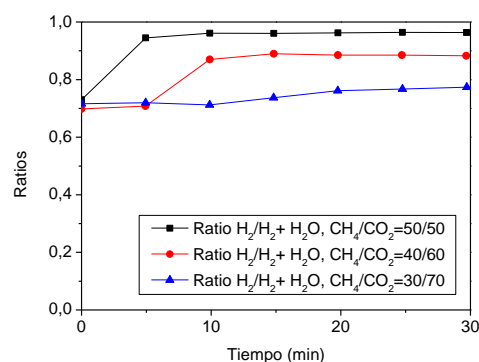


**Figura 3.17** Primera etapa de reducción a diferentes composiciones de biogás, T = 750 °C

Como se puede apreciar en la figura, al aumentar la presión parcial de metano la velocidad de la reacción que tiene lugar en la etapa de reducción es mayor. En el momento en el que se comienzan a bajar las concentraciones de este compuesto la velocidad disminuye, disminuyendo a su vez la aparición de coque y productos carbonosos, este efecto se puede observar en los Anexos A.7.1, A.7.2 y A.5.3. Cuanto más lenta es la velocidad de reacción más difícil es distinguir en los resultados cada uno de los mecanismos de la reacción. En las Figuras 3.18 y 3.19 se muestran los sucesivos ciclos a los que se ha sometido a la muestra.



**Figura 3.18** Segunda etapa de reducción a diferentes composiciones de biogás

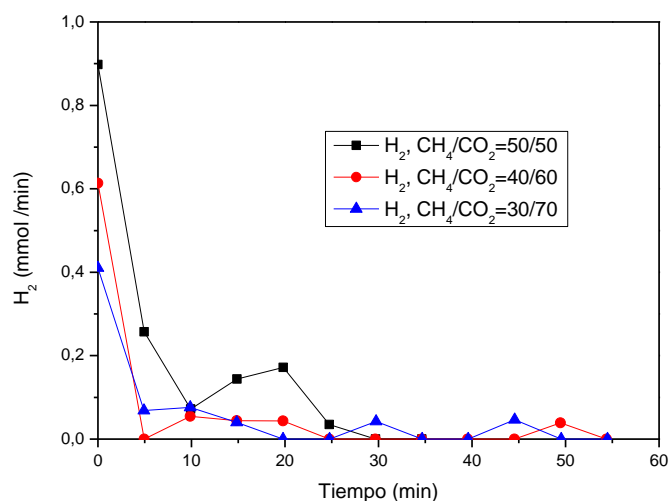


**Figura 3.19** Tercera etapa de reducción a diferentes composiciones de biogás

Como se puede apreciar en ambas figuras el comportamiento es similar en ambos ciclos. En ambas figuras todas las rectas comienzan desde un punto común, esto es debido a que los experimentos se están haciendo de un modo isotérmico y la ratio de hidrógeno G-G depende de la temperatura. Por otro lado, conforme aumenta la presión de metano se puede apreciar que las curvas tienden a subir. Esto es debido a que la ratio de hidrógeno G-S no depende de la temperatura.

### 3.5.2 Efecto de la presión parcial de los componentes del biogás en la etapa de oxidación

En la Figura 3.20 se han representado las ratios de hidrógeno en la etapa de oxidación  $H_2/(H_2+H_2O)$ , todas las curvas tienen una tendencia a disminuir conforme avanza la etapa. Debido a que tanto la temperatura de reducción como la oxidación han sido constantes e iguales para todos los experimentos, las curvas de hidrógeno representadas deberían ser iguales. Este cambio de dirección en todas ellas es debido al error de medida para este elemento, a su vez vinculado a la elección del gas portador (He) en beneficio de la medida de otras especies gaseosas carbonadas que de otro modo no serían visibles.



**Figura 3.20** Flujo de  $H_2$  a la salida del reactor a lo largo de la etapa de oxidación para distintos ratios de alimentación  $CH_4/CO_2$  (biogás de distintas composiciones).



## 4 Conclusiones

La necesidad hacia nuevas alternativas de consumo de combustible surge con el aumento de la industrialización y la monitorización. Un buen vector energético es el hidrógeno, puesto que se trata de una alternativa limpia y presenta un gran rendimiento energético en su aprovechamiento en pilas de combustible.

En este Trabajo Fin de Grado se ha propuesto la producción de hidrógeno de gran pureza (compatible con pilas de membrana de polielectrolito –PEMFC-), a partir de biogás purificado, mediante el proceso combinado de reformado seco de metano y “Steam-Iron” con óxidos de hierro naturales. El estudio se ha llevado a cabo con el objetivo de poder demostrar la influencia de la temperatura y la presión parcial del biogás alimentado.

Como se desprende de los resultados expuestos, el sólido introducido en el reactor de lecho fijo posee una baja reactividad, lo que se manifiesta en la escasa repetitividad de los ciclos de reducción y oxidación. Su composición es mayoritariamente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como se puede apreciar en los análisis XRD.

Para suplir esa falta de reactividad, el sólido ha sido mezclado con un catalizador basado en Al-Ni, que aporta un buen comportamiento para la reacción del reformado seco como ya se había comprobado en investigaciones anteriores del grupo de investigación. Este sólido es capaz de llegar a las conversiones de equilibrio ante las condiciones óptimas de trabajo.

A medida que se ha aumentado la temperatura, la velocidad de reacción en la etapa de reducción ha sido mayor y consecuentemente se puede asegurar que el sólido ha sido reducido completamente. Se ha comprobado que las ratios de hidrógeno ( $[\text{H}_2]/([\text{H}_2]+[\text{H}_2\text{O}])$ ) en los equilibrios de la fase gas G-G, y los equilibrios de la fase G-S (diagrama de Baur-Glaessner) son dependientes de la temperatura. Conforme ésta aumenta, las ratios tienden a aumentar su valor. Respecto a la variación de las presiones parciales de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  en la alimentación, se puede concluir que al aumentar la relación  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  en la alimentación al reactor se consigue un aumento en las curvas de las ratios de hidrógeno, aunque esto lleva emparejada la producción de una mayor cantidad de coque sobre el catalizador y el sólido redox (principalmente sobre el primero).

## 5 Referencias bibliográficas

- [1] Nick A.Owen, Oliver R. Inderwildi, David A. King. "The status of conventional world oil reserves — Hype or cause for concern?" *Energy Policy*, 38 (2010) 4743–4749.
- [2] W. Zittel ., J. Zerhusen ., M. Zerta . and N. Arnold . "Fossil and Nuclear Fuels - the Supply Outlook" *Energy Watch Group (EWG)* (2013).
- [3] Cristian Kunush, Paul F. Pulesto y Miguel A. Mayosky. "Estudio de Algoritmos 2-Deslizantes Aplicados al Control de Pilas de Combustible" *RIAI* 5 (2008) 48-53
- [4] Alfonso, David; Brines, Natalia; Peñalvo, Elisa; Vargas, Carlos A.; Pérez-Navarro, Ángel. "Cuantificación de materias primas para producción de biogás" *Probiogás* (2010)
- [5] D. Alfonso, N. Brines, E. Peñalvo, C.A. Vargas, A. Perez, P. Gómez, A. Pascual, B. Ruiz "Cuantificación de materias primas para producción de biogás". *PSE Probiogás* (2010)
- [6] Carlos Fúnez Guerra. "Hidrógeno. Almacenamiento y vector energético" *Centro nacional del hidrógeno* (2013)
- [7] Simon Koumi Ngoh y Donatien Njomo "An overview of hydrogen gas production from solar energy" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 6782-6792
- [8] Carolyn C. Elam, Catherine E. Gregoire Padró, Gary Sandrock, Andreas Luzzi, Peter Lindblad, Elisabet Fjermestad Hagen. "Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies" *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 601-607.
- [9] "Toyota opens up its patents to boost FCEV industry collaboration" *Fuel Cells Bulletin*, 1 (2015) 9–10
- [10] Michael Ball y Marcel Weeda "The hydrogen economy - Vision or reality?" *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 7903-7919
- [11] Kaveh Mazloomi y Chandima Gomes "Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 3024-3033
- [12] A. Messerschmitt "Process of producing hydrogen" *U.S. Patent*, (1910) 971-206
- [13] K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, S. Takenaka. "Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles" *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 335-342.

- [14] M. Bleeker, S. Gorter, S. Kersen, L. van der Ham, H. van der Berg, H. Veringa "Hydrogen Production from pyrolysis oil using the "Steam-Iron" process: a process design study" *Clean Technologies and Environmental Policy* 12 (2010) 125-135
- [15] M.F. Bleeker "Pure Hydrogen from pyrolysis oil by the Steam-Iron process" *PhD Tesis, University of Twente* (2009)
- [16] M.F. Bleeker, H.J. Veringa, Kersen S.R.A. "Desactivation of iron oxide used in the *Steam-Iron* process to produce hydrogen" *Applied Catalysis A* 357 (2009)5-17
- [17] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Iganczak, W. Maniukiewicz "Reduction behaviour of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres" *Applied Catalysis A* 326 (2007) 17-27
- [18] A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah. "Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>: Part 1: Low temperature reduction of hematite" *Thermochimica Acta*, 447 (2006)89-100
- [19] K. Yoshida, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, S. Ito, Kunimori K., Tomishige K. "Oxidative steam reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with trace Pd". *Applied Catalysis A: General*, 351 (2008) 217-225
- [20] Tang Yubao, Liu Jiang, "Effect of anode and Boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells" *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 20 (2010) 11188-11193
- E. Lorente, J. A. Peña y J. Herguido. "Cycle behaviour of iron ores in the "Steam-Iron" process" *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7043-7050
- [21] J.A Peña, E. Lorente, J Herguido. "Steam-Iron Process for Hydrogen Production" *Detlef Stolten, Thomas Grube (Eds.): 18th World Hydrogen Energy Conference* (2010) Parallel Sessions Book 2: Hydrogen Production Technologies, Part 1
- [22] David Hradil, Tomás Grygar, Janka Hradilánová y Petr Bezdička "Clay and iron oxide pigments in the history of painting" *Applied Clay Science* 22 (2003) 223-226.
- [23] Juan Adanez, Alberto Abad, Francisco Garcia-Labiano, Pilar Gayán, Luis F. de Diego. "Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies" *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 215-282
- [24] Magnus Rydén y Mehdi Armajani. "Continuous hydrogen production via the *Steam-Iron* reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor" *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012)4843-4854.

[25] J. Plou, P. Durán, J. Herguido y 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 (2014) 100-106

[26] J. Plou, P. Durán, J. Herguido y J.A. Peña “Hydrogen from synthetic biogas by catalyzed MDR and SIP: Screening of catalyst and iron oxides mixtures” *Fuel* 140 (2015) 470-476

[27] E. Lorente “Estudio de sólidos con propiedades redox en aplicaciones de aprovechamiento de hidrógeno” *Tesis Doctoral. Centro Politécnico Superior, Zaragoza* (2008)

[28] P. Pourghahramani, E. Forssberg” Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods”. *Thermochimica Acta*, 454 (2007) 69-77.

## 6 Referencias Webs

[Web 1] <https://www.americanbiogascouncil.org/> American Biogas Council (último acceso 10 de agosto de 2015)

[Web 2] [http://www.ine.es/ss/Satellite?L=es\\_ES&c=TFichaPROG\\_C&cid=1259946004556&p=1254735038414&pagename=IOEhist%2FIOEhistLayout&param1=2015](http://www.ine.es/ss/Satellite?L=es_ES&c=TFichaPROG_C&cid=1259946004556&p=1254735038414&pagename=IOEhist%2FIOEhistLayout&param1=2015) Instituto nacional de estadística (último acceso 17 de agosto de 2015)

[Web 3] <http://www.ciap.org.ar/ciap/Sitio/Materiales/Produccion/Medio%20Ambiente/Desafios%20y%20estrategias%20para%20implementar%20la%20digestion%20anaerobica%20en%20agroeco sistemas.pdf> Methane to Markets (último acceso 11 de Septiembre)

[Web 4] [https://www.larioja.org/npRioja/cache/documents/808461\\_5-ainia\\_andres\\_pascual\\_cita.pdf;jsessionid=EC8D16298D0013382ACDB0B921EA1726.jvm1](https://www.larioja.org/npRioja/cache/documents/808461_5-ainia_andres_pascual_cita.pdf;jsessionid=EC8D16298D0013382ACDB0B921EA1726.jvm1) Probiogás, 2009 (último acceso 12 Septiembre)

# ANEXOS

## A.1 Calibración de los medidores-controladores de flujo másico (gases) y de la bomba HPLC

Con objeto de cuantificar los caudales de gases introducidos al reactor se llevó a cabo la calibración de los medidores-controladores de flujo másico y de la bomba HPLC para todos los compuestos y elementos que participan en el proceso que se desarrolla, tanto reactivos como productos.

La alimentación de los gases a la planta se realizó con medidores-controladores de flujo másico *Brooks Instrument* (He, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) y *Alicat Scientific* (en el caso del Ar y CO). La alimentación a la planta para el calibrado se da a través de bombonas presurizadas de He, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar con alta pureza en estos compuestos o elementos. Sin embargo en el caso del CO y debido a su toxicidad la bombona que lo contiene tiene una pureza del 10% en volumen siendo el resto del contenido He.

Los medidores másicos *Brooks* dan como respuesta el % de apertura de válvula con respecto al total y la bomba HPLC el caudal de líquido. Por ello para cada gas se realizaron una serie de medidas de caudal correspondientes al rango en el que se iba a trabajar, lo mismo ocurre en el caso del H<sub>2</sub>O. La calibración de los gases se tomó con ayuda de un burbujímetro, mientras que en el caso del líquido se tomó por pesadas en un tiempo determinado. Estos caudales se normalizaron a condiciones estándar de 25 °C y 1 atm y de este modo se ha podido trabajar sin dependencia de la presión y temperatura del laboratorio. A continuación se muestran las rectas de calibrado obtenidas para cada caso.

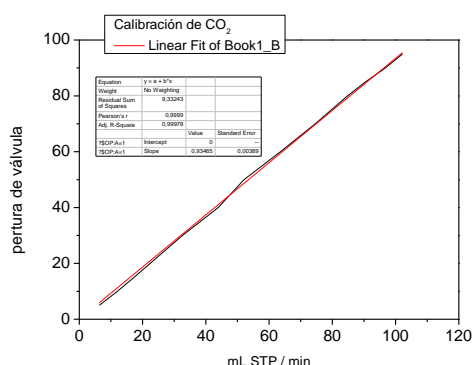
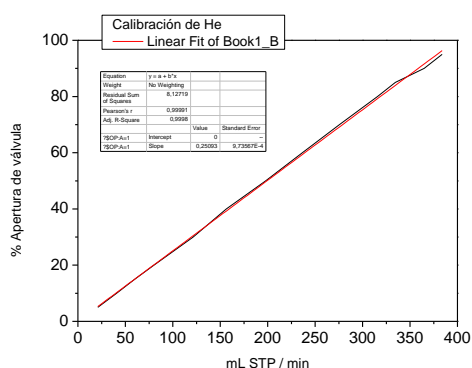


Figura A1. Recta de calibrado del medidor de He      Figura A2. Recta de calibrado del medidor de

CO<sub>2</sub>

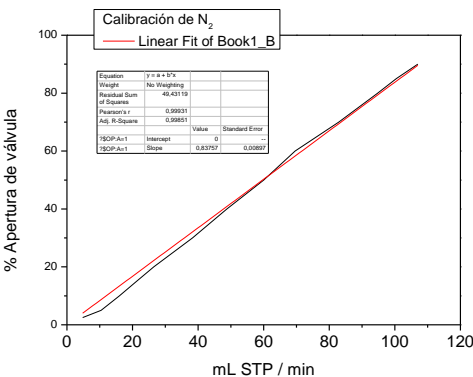
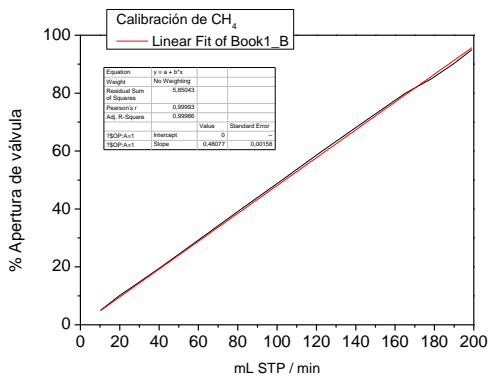


Figura A3. Recta de calibrado del medidor de CH<sub>4</sub>

Figura A4. Recta de calibrado del medidor de N<sub>2</sub>

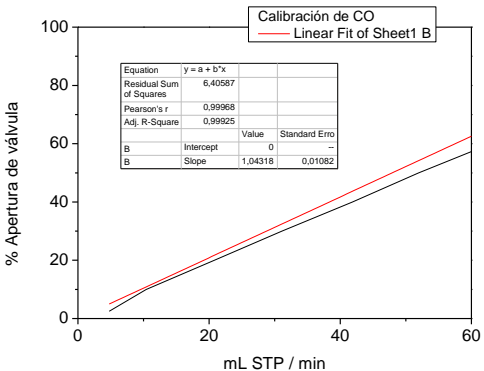
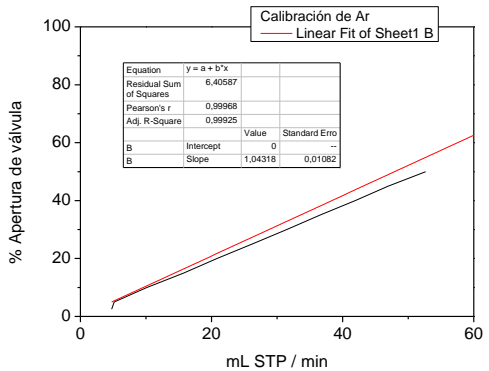


Figura A5. Recta de calibrado del medidor de Ar

Figura A6. Recta de calibrado del medidor de CO

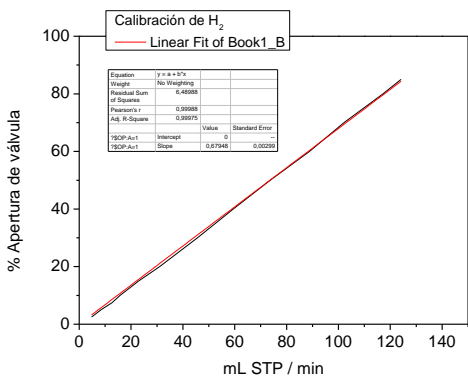


Figura A7. Recta de calibrado del medidor de H<sub>2</sub>

## A.2 Calibración del cromatógrafo

El análisis de los gases de salida del reactor se lleva a cabo con ayuda de un cromatógrafo de gases. El cromatógrafo está constituido por dos columnas en serie, a continuación de cada una de ellas hay un detector del tipo TCD. La primera columna, modelo *Agilent 19095P-Q03*, tiene unas dimensiones de 15 m x 530  $\mu$ m x 40  $\mu$ m y para conseguir un funcionamiento adecuado se debe trabajar entre +4 °C a 450 °C de temperatura. La fase estacionaria de esta columna está formada por polímeros porosos. En ella se conseguirán separar aquellos compuestos o elementos que son más lentos, en este caso se separarán el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O. La segunda columna, modelo *Agilent 19095P-MS5*, con dimensiones 15 m x 530  $\mu$ m x 50  $\mu$ m, consigue un funcionamiento óptimo con el horno trabajando en un intervalo de temperatura entre +4 y 350 °C. De este modo la columna consigue separar la mezcla de gases de He, H<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. La fase estacionaria de esta columna está compuesta por zeolitas. La presión de trabajo del cromatógrafo es 8,0599 psi para un flujo de 10 mL / min.

Trabajando en isoterma el tiempo de detección de cada compuesto, así como el volumen de muestreo siempre será el mismo. En este caso se fija la temperatura del horno a 70 °C para conseguir una buena separación entre el CO y el CO<sub>2</sub>. El funcionamiento del cromatógrafo con las dos columnas es el siguiente. Por un lado, en la Figura 8 se puede observar tanto el comportamiento de las válvulas de 6 vías como el funcionamiento de las columnas en la etapa de inyección. Por otro lado, en la Figura 9 se puede observar el comportamiento en la etapa de carga. La muestra se introduce a la primera columna del cromatógrafo a través de un “loop”, cuya carga es constante. En esta primera columna como se ha mencionado anteriormente se separarán CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Una vez que estos gases han sido retenidos por la columna, la siguiente válvula de 6 vías (localizada entre la segunda columna y TCD 2) dirigirá a los gases restantes a la segunda columna, dónde serán retenidos y analizados por TCD 1. El tiempo de giro de ésta segunda válvula ha sido fijado para la separación completa de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

El gas portador elegido es He porque presenta una conductividad térmica muy diferente al resto de los compuestos o elementos a analizar (a excepción del hidrógeno), dando lugar a una alta resolución de los picos de interés. En el caso del hidrógeno existe menor sensibilidad. Los valores de conductividad térmica se pueden observar en la Tabla 1.



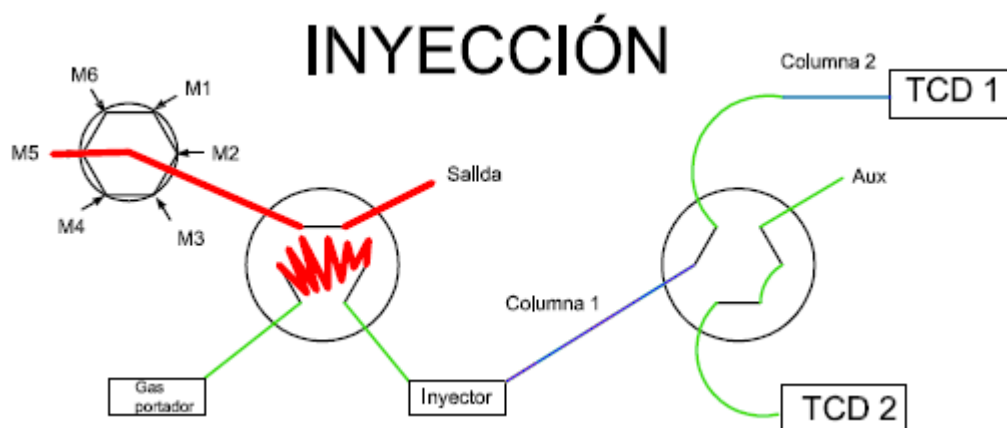


Figura A8. Inyección de muestra al cromatógrafo.

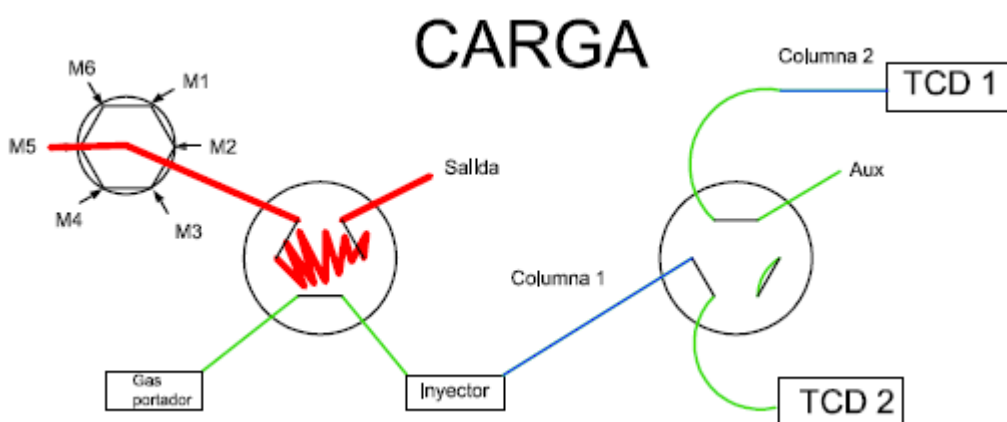


Figura A9. Carga en el cromatógrafo.

Tabla A1. Conductividades térmicas de los diferentes compuestos.

Gas	Conductividad térmica [mW/(K·m)] a 400 K
He	190,6
H <sub>2</sub>	230,4
Ar	22,6
CH <sub>4</sub>	49,1
CO	32,3
Aire	33,3
H <sub>2</sub> O	27,1
CO <sub>2</sub>	25,1

La calibración del cromatógrafo se desarrolla con una mezcla de gases, por un lado el gas que se va a calibrar y por otro lado el patrón interno, en este caso He, a diferentes

concentraciones. El % de apertura de válvula de los medidores se obtendrá a partir de los calibrados del apartado anterior.

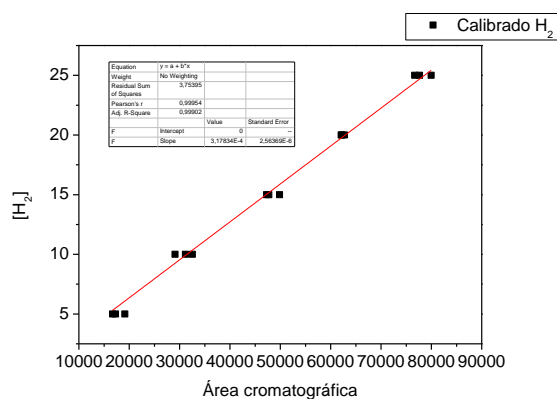


Figura A10. Recta de calibrado cromatográfica de  $H_2$

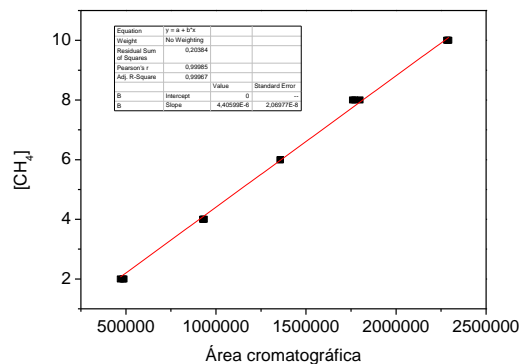


Figura A11. Recta de calibrado cromatográfica de  $CH_4$

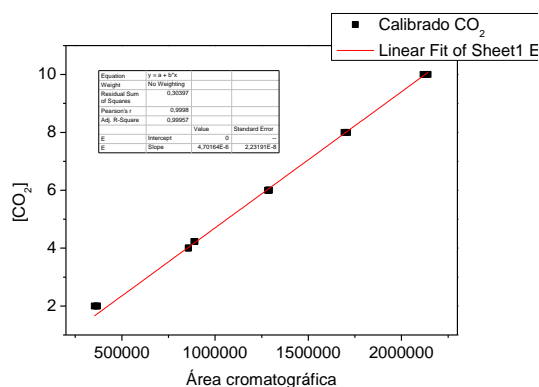


Figura A12. Recta de calibrado cromatográfico  $CO_2$

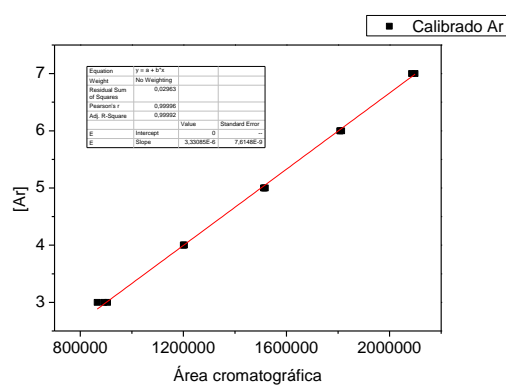


Figura A13. Recta de calibrado cromatográfico Ar

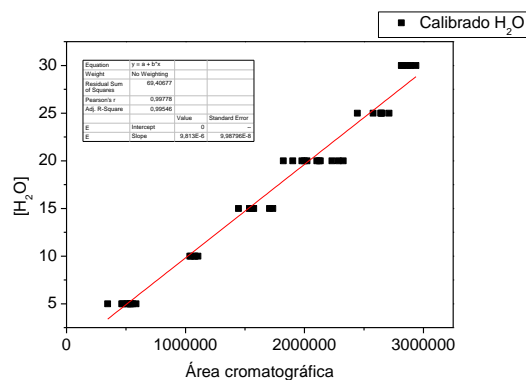
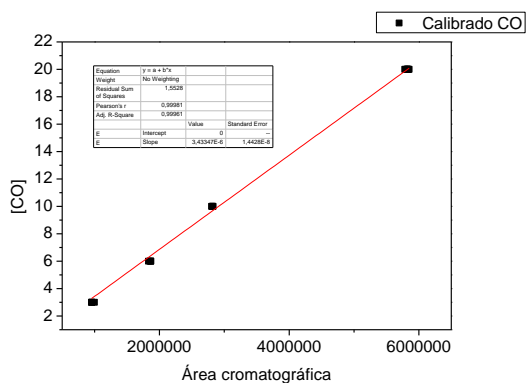


Figura A14. Recta de calibrado cromatográfica  
CO

Figura A15. Recta de calibrado cromatográfica  
H<sub>2</sub>O

### A.3 Síntesis catalizador Al/Ni

Esta síntesis se desarrolla mediante co-precipitación, es decir dos compuestos que reaccionan a la vez. En primer lugar, se lleva a cabo la preparación de una disolución de 200 mL que contenga por un lado 100 mL de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  con una concentración de 0,631 M y por otro lado 100 mL de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  con una concentración 1 M. [Al-Ubaid y Wolf, 1988]. Además, esta disolución debe contener un 10 % en peso de NiO. Una vez realizada esta disolución, se vierte en un recipiente con agitación y temperatura constante de 45 °C. Posteriormente se prepara una segunda disolución con volumen total de 500 mL que contenga  $\text{NH}_4\text{OH}$  /  $\text{NH}_3$  al 28 % con una relación 1:10. Esta disolución se preparará con 50 mL de  $\text{NH}_3$  y 450 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  para obtener las premisas anteriores. Una vez preparada la segunda disolución se comienza a verter sobre la primera, gota a gota con ayuda de un embudo de adición, hasta que se alcance un pH de 8 aproximadamente (se aprecia un cambio de color de verde a turquesa) y permanezca de 20 a 30 minutos. Este cambio de color a turquesa es producido porque los iones  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{NO}_3^{2-}$  al añadirles  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{OH}^-$  reaccionan formando puentes de hidrógeno dando lugar a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . El producto obtenido se filtra y se lava dos veces. Una vez filtrado se lleva a la estufa a 100 °C durante un día con el fin de retirar la humedad del producto obtenido. Seguidamente se calcina en la mufla con una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta 900 °C durante 3 h, con este paso lo que se consigue es que a altas temperaturas y en una atmósfera rica en oxígeno se forme  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y NiO. La relación entre estos dos nuevos compuestos será del 90 % en  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y el 10 % en NiO. Una vez obtenido el producto deseado se tritura y tamiza al tamaño deseado, en este caso entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ .

### A.4 Determinación del tiempo de retardo de la planta

Es necesario conocer la distribución de los tiempos de residencia para poder conocer con exactitud la cantidad de gases alimentados, conociendo el tiempo que cada uno de ellos permanece en el reactor.

Esta distribución de tiempos dentro de la instalación se obtiene experimentalmente introduciendo cantidades conocidas de una mezcla de gases (en este caso un 25 % de  $\text{CO}_2$  y un

75 % de He en 250 mL). El experimento terminará cuando la concentración sea constante e igual a la concentración de entrada.

Este experimento se lleva a cabo a dos temperaturas (500 y 700 °C) para poder analizar si existe una diferencia apreciable de flujo con el aumento de temperatura.

Para poder analizar eficazmente la señal escalón, se preparó un método cromatográfico con intervalos de muestreo de 30 s. Consecuentemente, a partir de las concentraciones de salida del trazador se obtiene la curva  $F(t)$  mediante la normalización de dichos valores con respecto al valor de concentración máxima. Esta curva permite el cálculo de la función  $E(t)$ , a la cual se lleva derivando la función  $F(t)$ . Finalmente, el tiempo de residencia se calcula como la integral bajo la curva de  $E(t)$  frente al tiempo. Los resultados a estos cálculos se pueden observar en la Figura 16, dónde al juntar los dos experimentos a las diferentes temperaturas se obtiene un tiempo de residencia de 1 minuto.

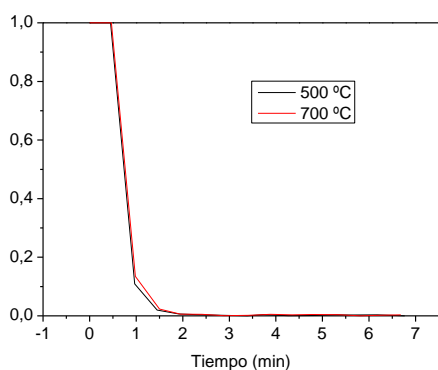


Figura A16. Tiempo de retardo de la planta.

## A.5 Experimento con biogás analizando el efecto de la temperatura en la etapa de reducción

### A.5.1 Experimento Temperatura = 650°C. Catalizador Al-Ni + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiC con biogás a 650 °C

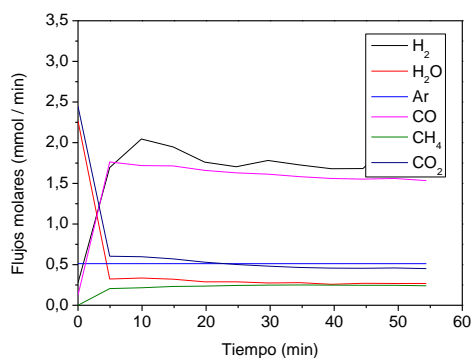


Figura A17. Flujos molares del primer ciclo de reducción con biogás a T = 650 °C

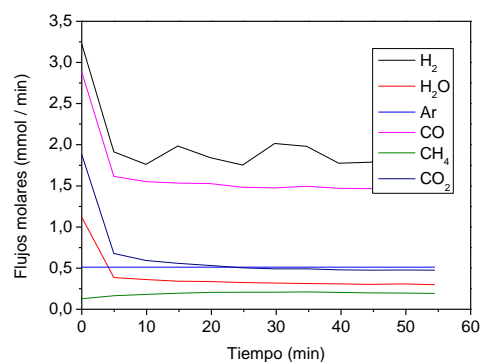


Figura A18. Flujos molares del segundo ciclo de reducción con biogás a T = 650 °C

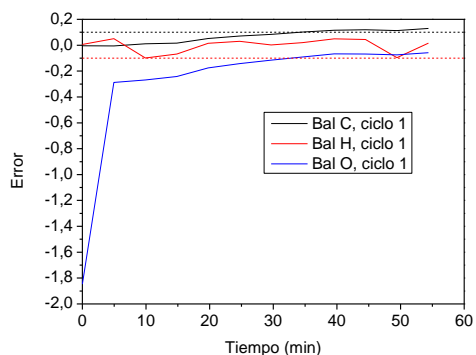


Figura A19. BM, 1ª reducción, T = 650 °C

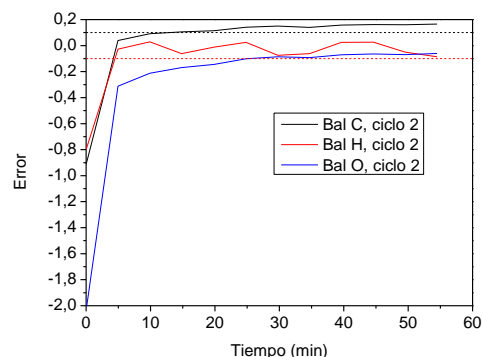


Figura A20. BM, 2ª reducción, T = 650 °C

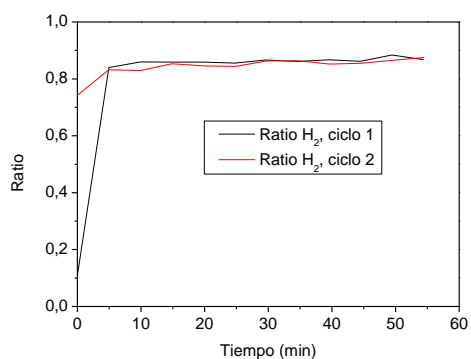


Figura A21. Ratios de  $H_2$ , reducción,  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$

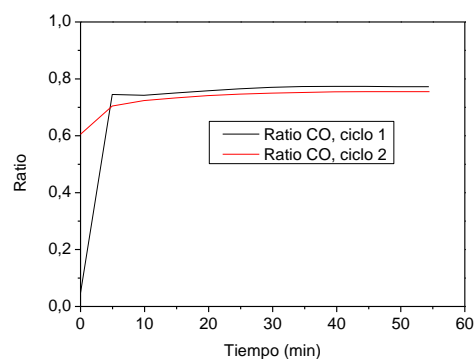


Figura A22. Ratios de CO, reducción,  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$

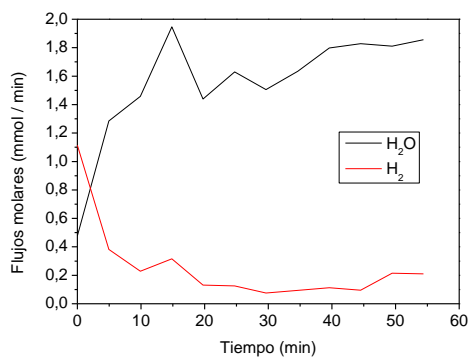


Figura A23. Flujos molares, 1ª oxidación,  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$

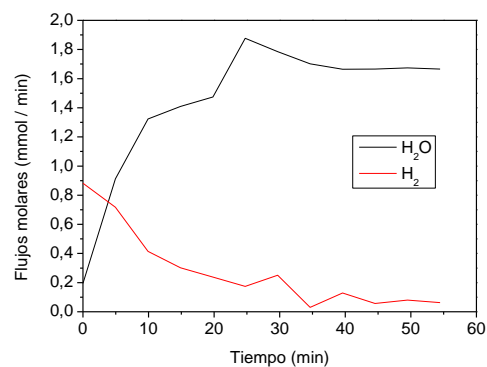


Figura A24. Flujos molares, 2ª oxidación,  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$

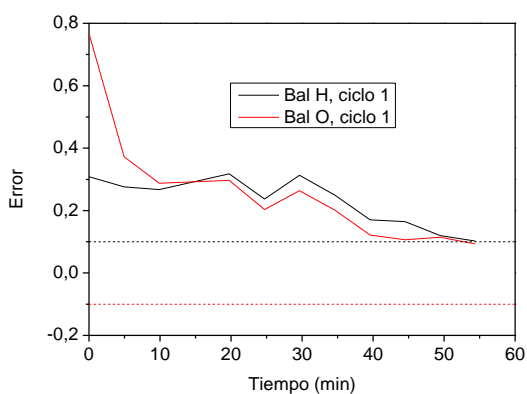


Figura A25. BM, 1ª oxidación,  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$

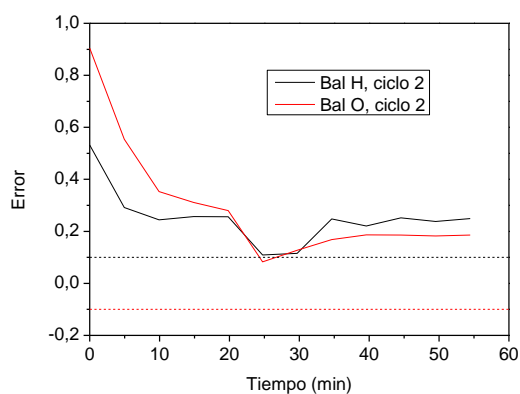


Figura A26. BM, 2ª oxidación,  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$

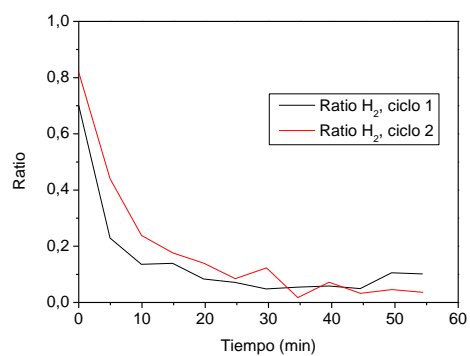


Figura A27. Ratios de oxidación,  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$

### A.5.2 Experimento Temperatura = 700°C. Catalizador Al-Ni+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiC con biogás a 700 °C

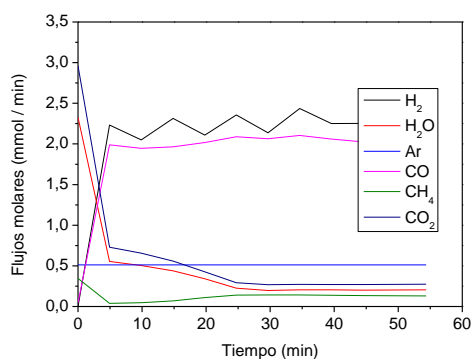


Figura A28. Flujos molares 1ª reducción, T = 700 °C

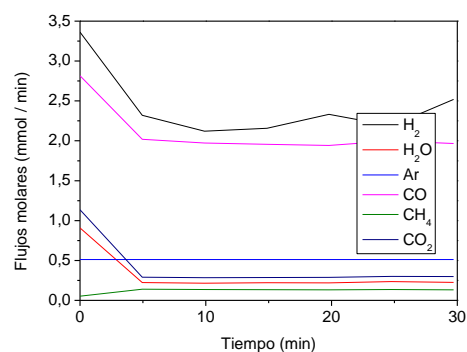


Figura A29. Flujos molares 2ª reducción, T = 700 °C

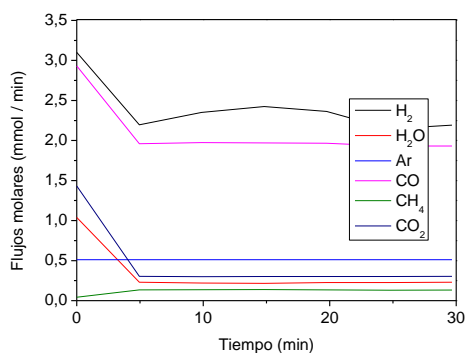


Figura A30. Flujos molares 3ª reducción, T = 700 °C

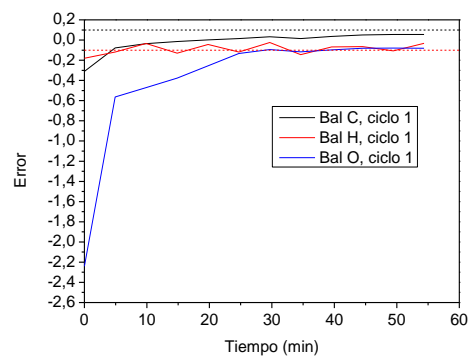


Figura A31. BM, 1ª reducción, T = 700 °C



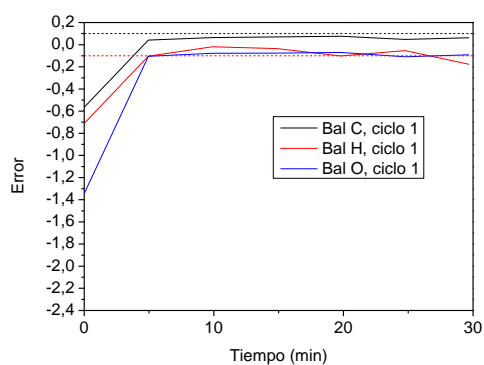


Figura A32. BM, 2ª reducción, T = 700 °C

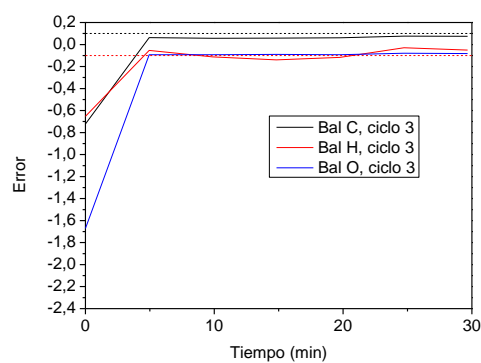


Figura A33. BM, 3ª reducción, T = 700 °C

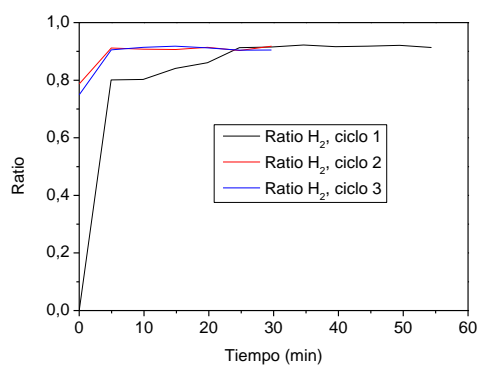


Figura A34. Ratios de H<sub>2</sub>, reducción, T = 700 °C

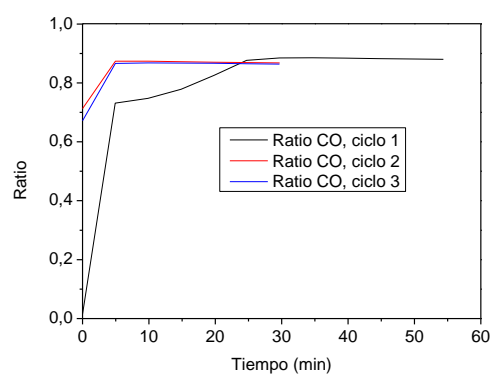


Figura A35. Ratios de CO, reducción, T = 700 °C

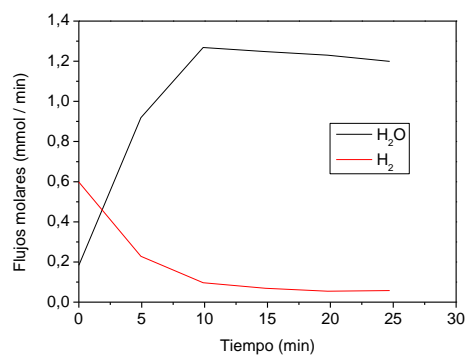


Figura A36. Flujos molares, 1ª oxidación, T = 700 °C

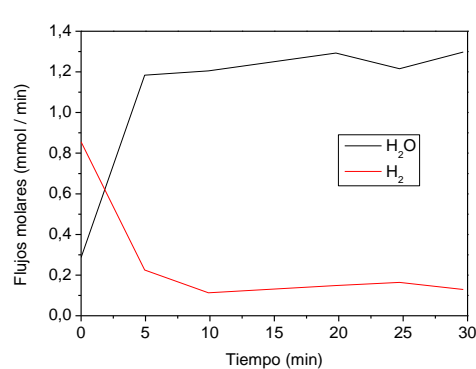
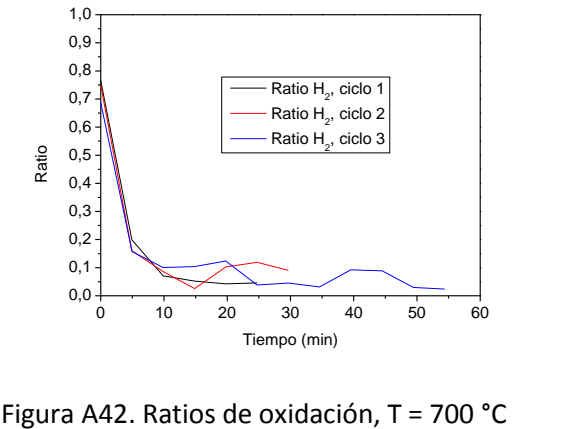
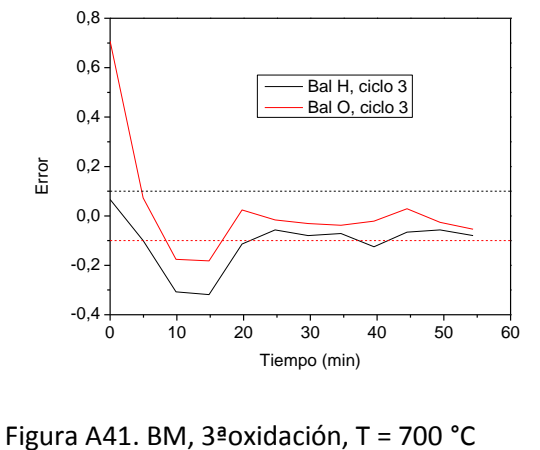
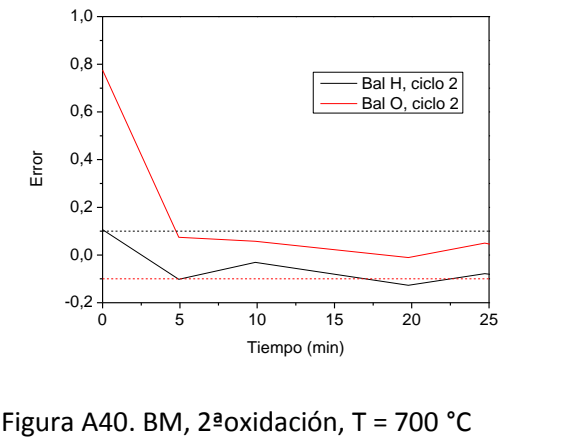
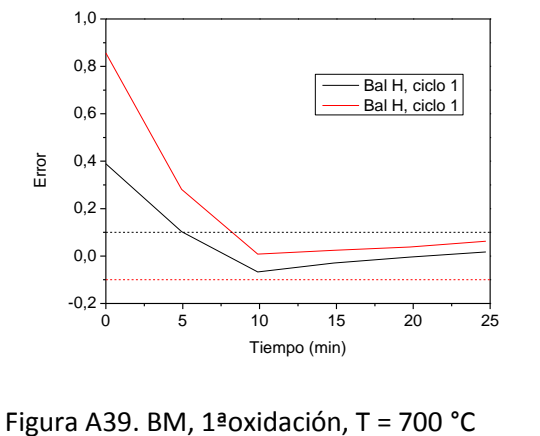
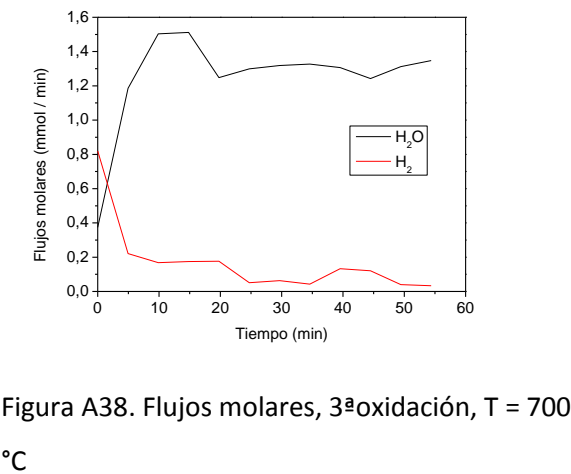


Figura A37. Flujos molares, 2ª oxidación, T = 700 °C



*A.5.3 Experimento Temperatura = 750°C y Presión parcial CH<sub>4</sub> = 125 NmL/min. Catalizador Al-Ni+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiC con biogás a 750 °C*

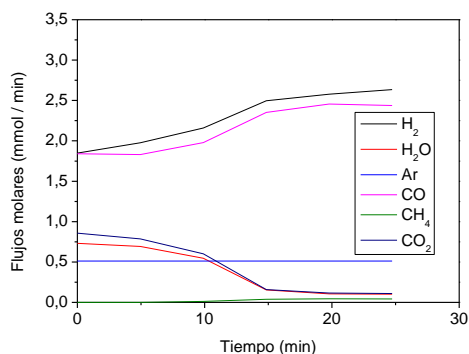


Figura A43. Flujos molares 1ª reducción, T = 750 °C

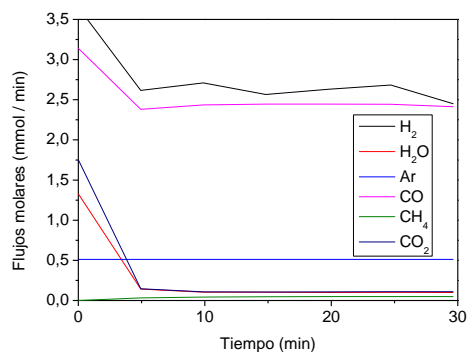


Figura A44. Flujos molares 2ª reducción, T = 750 °C

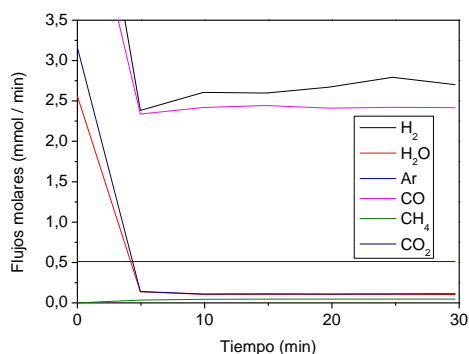


Figura A45. Flujos molares 3ª reducción, T = 750 °C

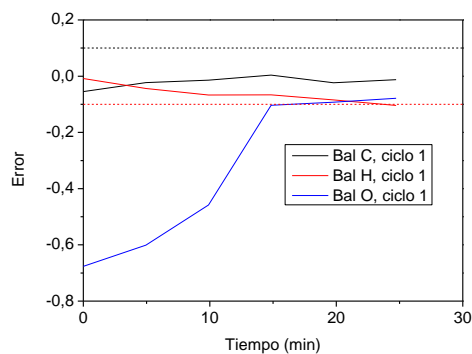


Figura A46. BM, 1ª reducción, T = 750 °C

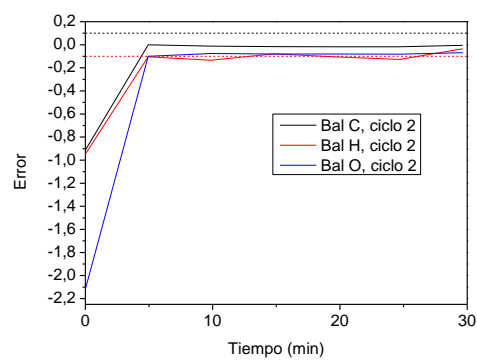


Figura A47. BM, 2ª reducción, T = 750 °C

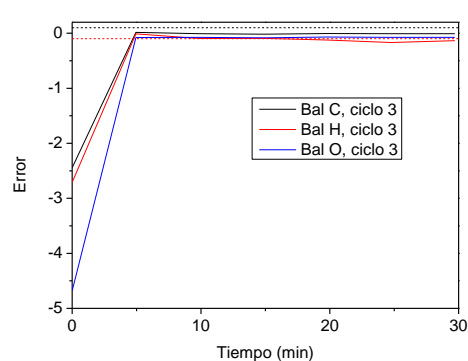


Figura A48. BM, 3ª reducción, T = 750 °C

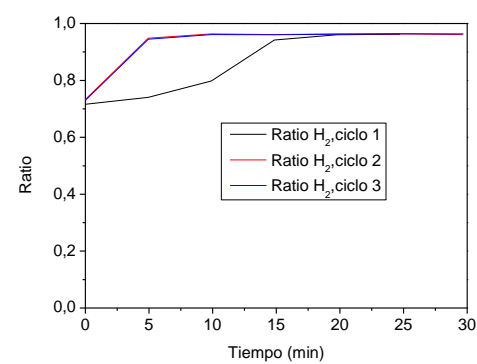


Figura A49. Ratios de H<sub>2</sub>, reducción, T = 750 °C

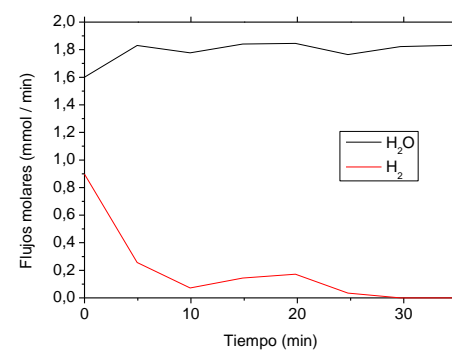


Figura A50. Flujos molares, 1ª oxidación, T = 750 °C

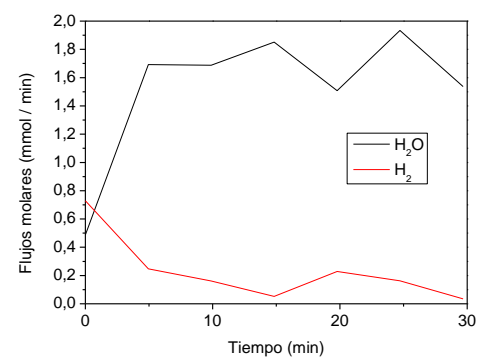


Figura A51. Flujos molares, 2ª oxidación, T = 750 °C

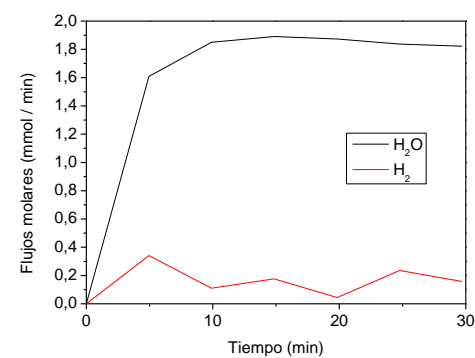


Figura A52. Flujos molares, 3ª oxidación, T = 750 °C

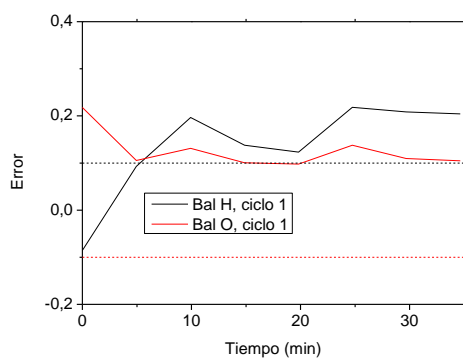


Figura A53. BM, 1ª oxidación, T = 750 °C

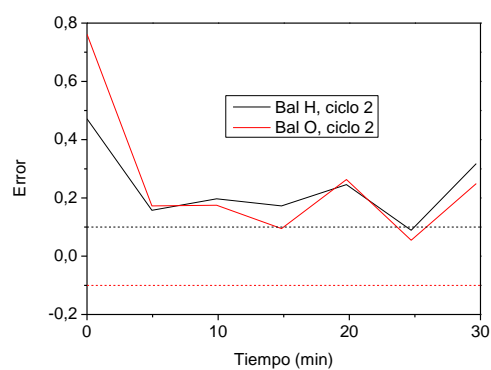


Figura A54. BM, 2ª oxidación, T = 750 °C

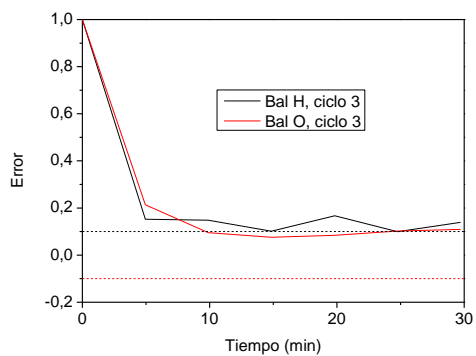


Figura A55. BM, 3ª oxidación, T = 750 °C

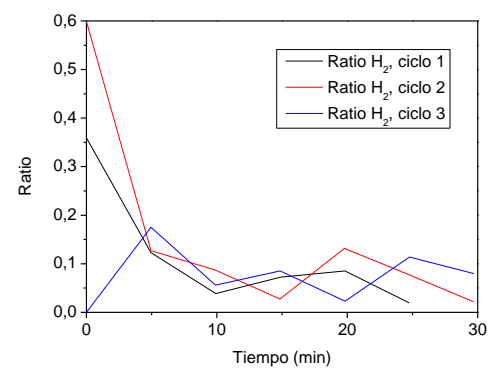


Figura A56. Ratios de H<sub>2</sub>, oxidación, T = 750 °C

#### A.5.4 Experimento Temperatura = 800°C. Catalizador Al-Ni+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiC con biogás a 800 °C

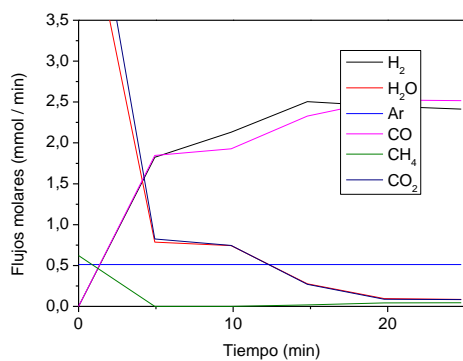


Figura A57. Flujos molares 1ª reducción, T = 800 °C

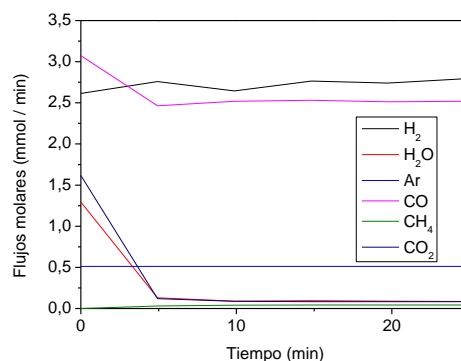


Figura A58. Flujos molares 2ª reducción, T = 800 °C

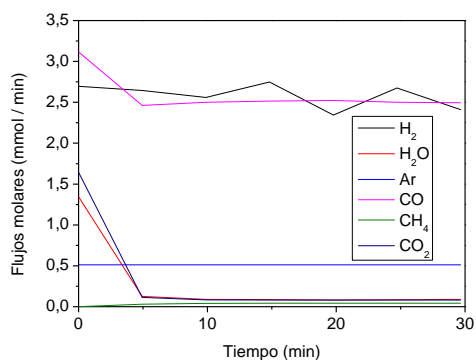


Figura A59. Flujos molares 3ª reducción, T = 800 °C

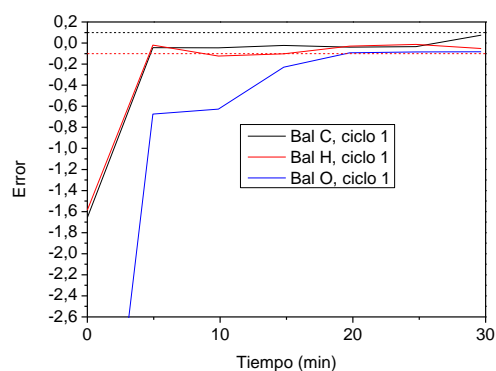


Figura A60. BM, 1ª reducción, T = 800 °C

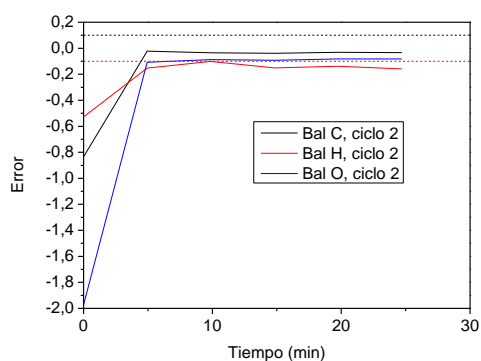


Figura A61. BM, 2ª reducción, T = 800 °C

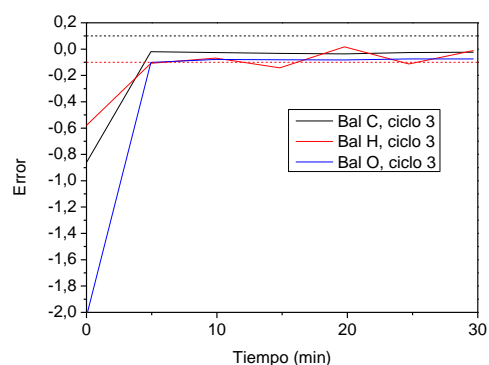


Figura A62. BM, 3ª reducción, T = 800 °C

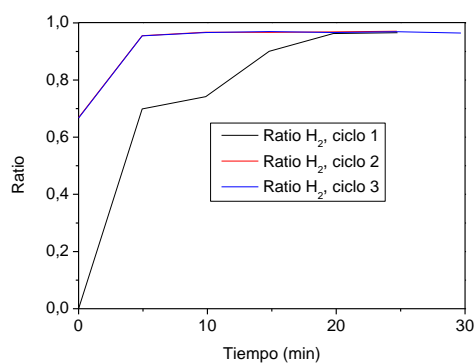


Figura A63. Ratios de H<sub>2</sub>, reducción, T = 800 °C

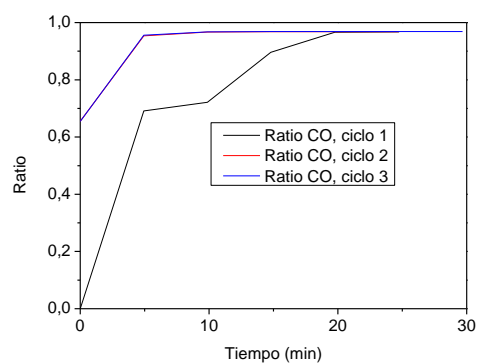


Figura A64. Ratios de CO reducción, T = 800 °C

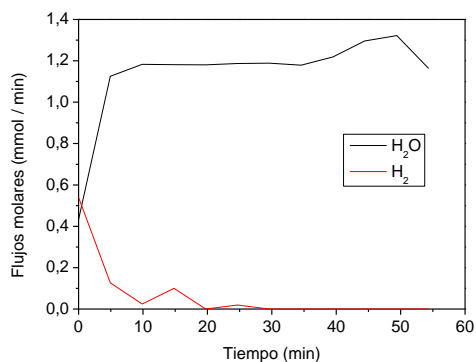


Figura A65. Flujos molares, 1ª oxidación, T = 800 °C

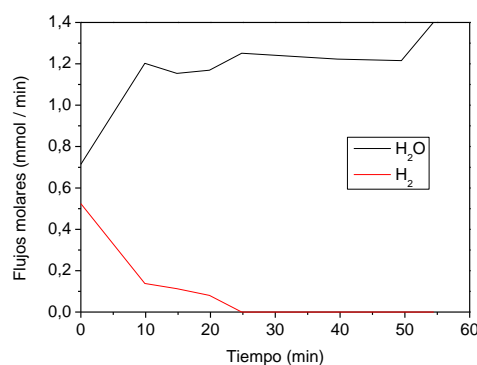


Figura A66. Flujos molares, 2ª oxidación, T = 800 °C

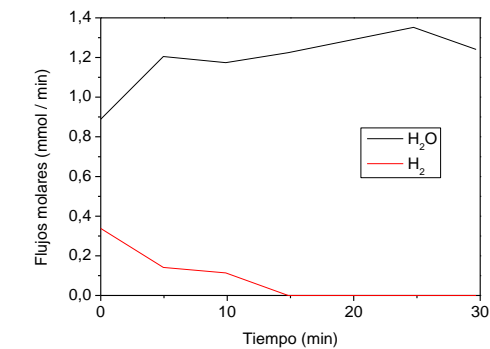


Figura A67. Flujos molares, 3ªoxidación, T = 800 °C

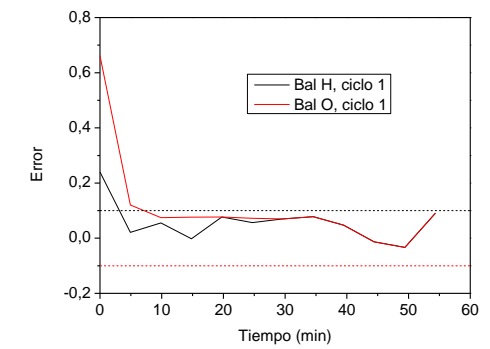


Figura A68. BM, 1ªoxidación, T = 800 °C

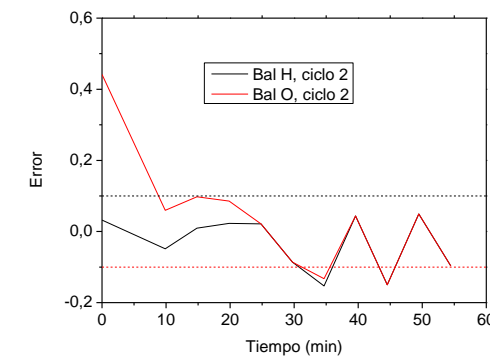


Figura A69. BM, 2ªoxidación, T = 800 °C

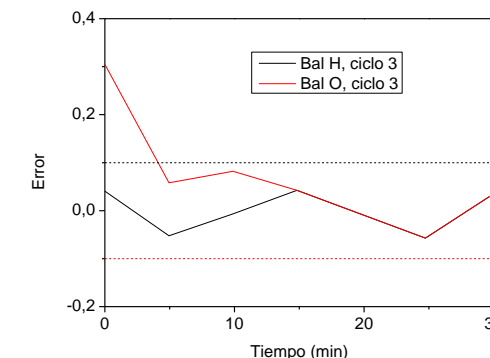


Figura A70. BM, 3ªoxidación, T = 800 °C

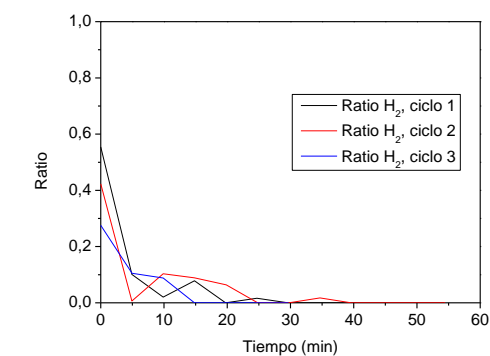


Figura A71. Ratios de H<sub>2</sub>, oxidación, T = 800 °C



### A.5.5 Experimento Temperatura = 850°C. Catalizador Al-Ni+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiC con biogás a 850 °C

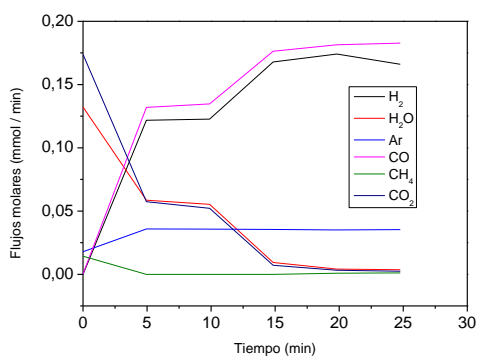


Figura A72. Flujos molares 1ª reducción, T = 850 °C

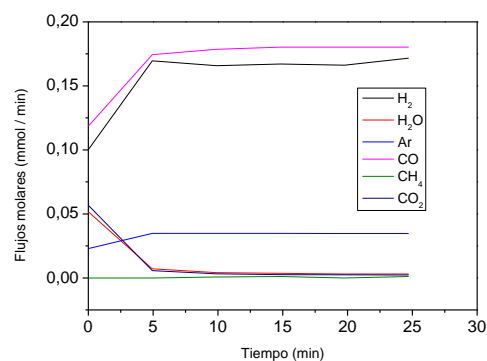


Figura A73. Flujos molares 2ª reducción, T = 850 °C

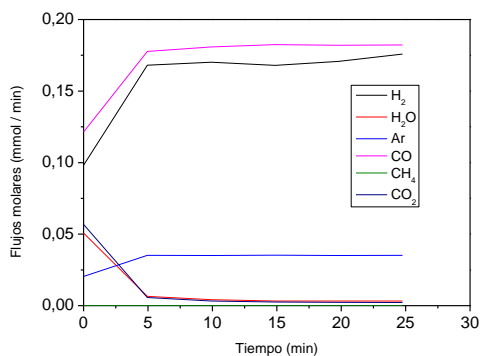


Figura A74. Flujos molares 3ª reducción, T = 850 °C

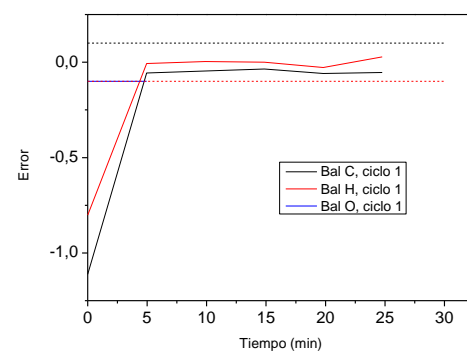


Figura A75. BM, 1ª reducción, T = 850 °C

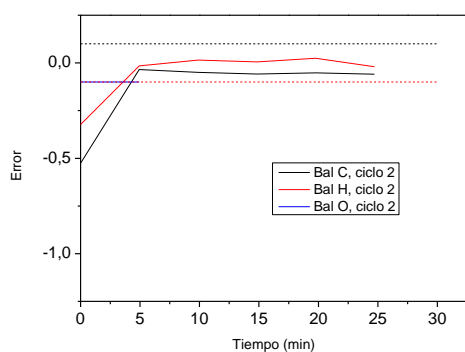


Figura A76. BM, 2ª reducción, T = 850 °C

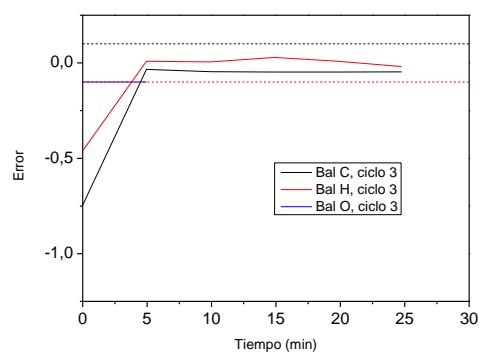


Figura A77. BM, 3ª reducción, T = 850 °C

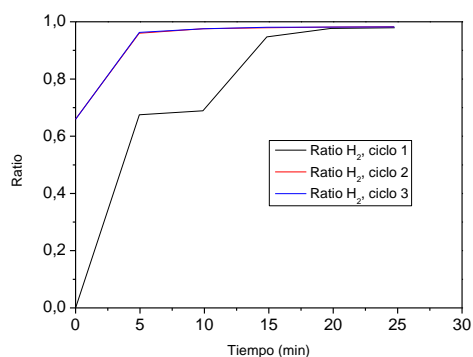


Figura A78. Ratios de H<sub>2</sub>, reducción, T = 850 °C

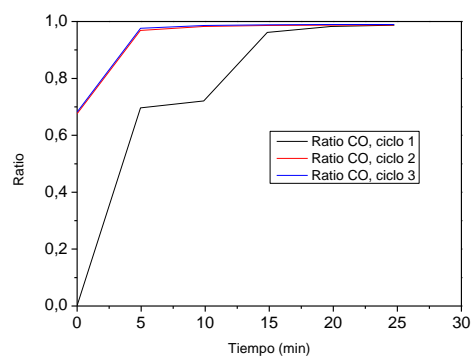


Figura A79. Ratios de CO, reducción, T = 850 °C

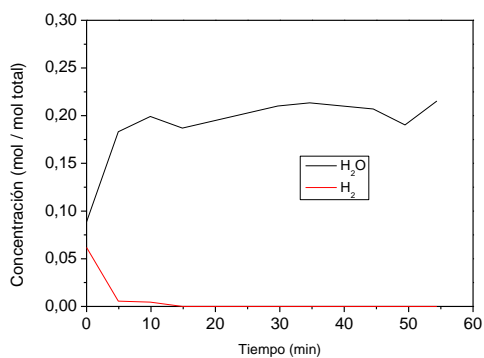


Figura A80. Flujos molares, 1ª oxidación, T = 850 °C

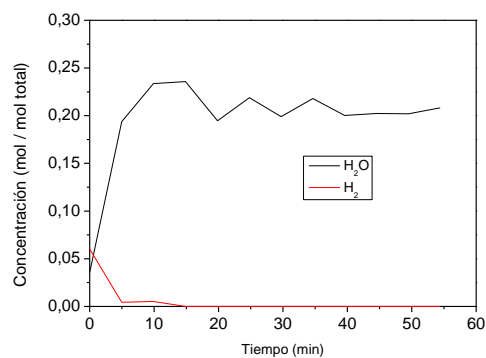


Figura A81. Flujos molares, 2ª oxidación, T = 850 °C

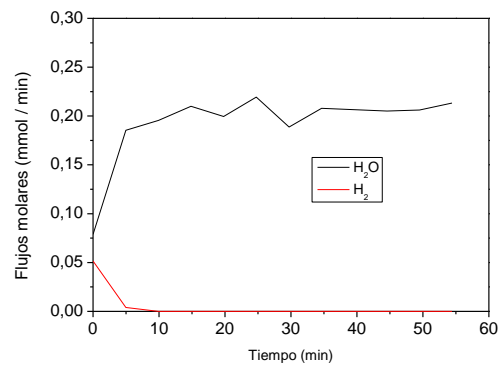


Figura A82. Flujos molares, 3ª oxidación, T = 850 °C

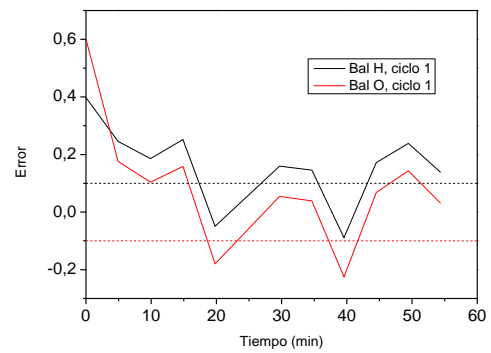


Figura A83. BM, 1ª oxidación, T = 850 °C

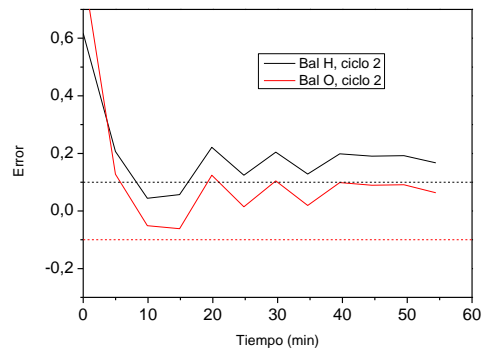


Figura A84. BM, 2ª oxidación, T = 850 °C

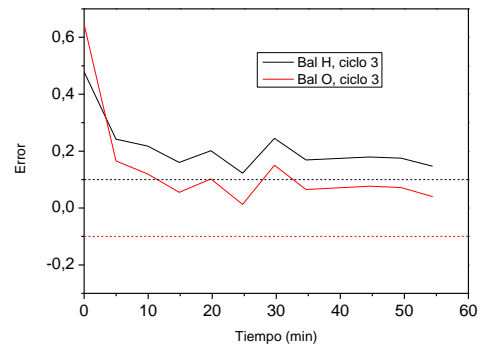


Figura A85. BM, 3ª oxidación, T = 850 °C

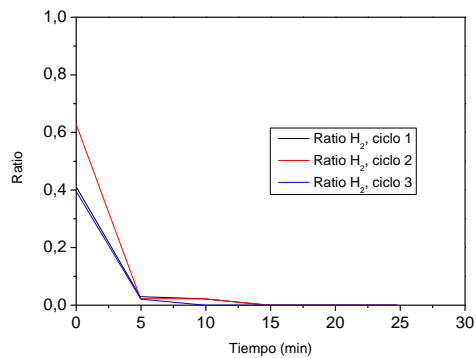


Figura A86. Ratios de H<sub>2</sub>, oxidación, T = 850 °C

## A.6 Experimentos previos

### A.6.1 Experimento sin catalizador, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiC con biogás a 700 °C

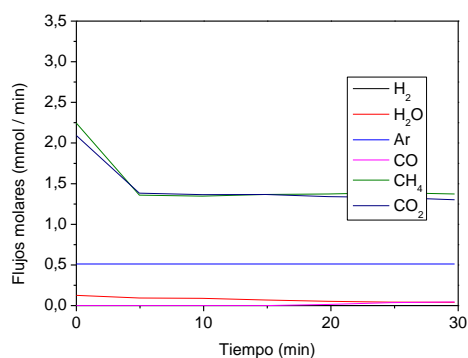


Figura A87. Flujos molares 1ª reducción blanco sólido, T = 700 °C

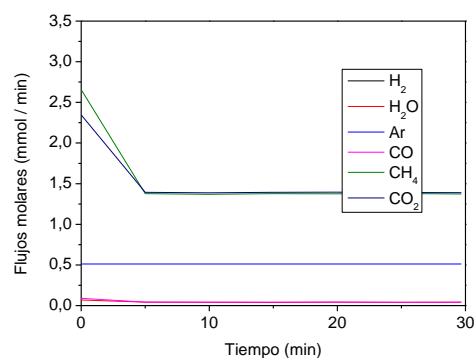


Figura A88. Flujos molares 2ª reducción blanco sólido, T = 700 °C

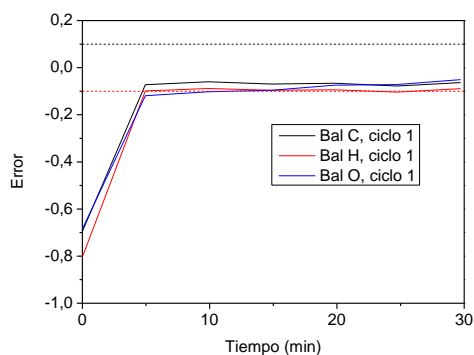


Figura A89. BM, 1ª reducción blanco sólido, T = 700 °C

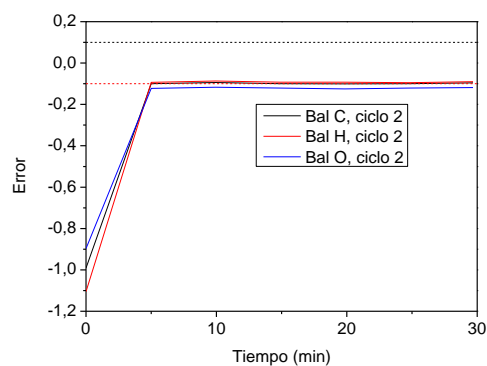


Figura A90. BM, 2ª reducción sólido blanco, T = 700 °C

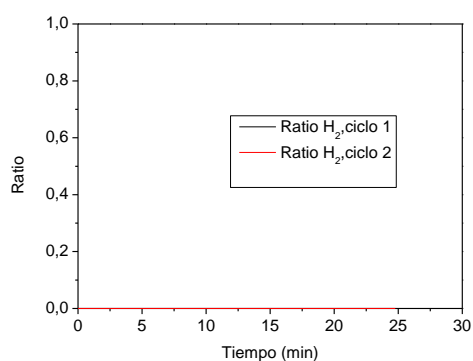


Figura A91. Ratios de  $H_2$ , reducción blanco sólido,  $T = 700\text{ °C}$

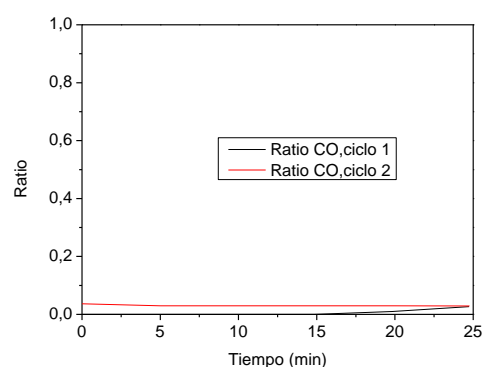


Figura A92. Ratios de  $CO$ , reducción blanco sólido,  $T = 700\text{ °C}$

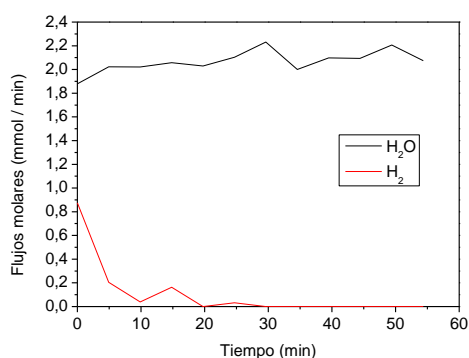


Figura A93. Flujos molares, 1ª oxidación blanco sólido,  $T = 700\text{ °C}$

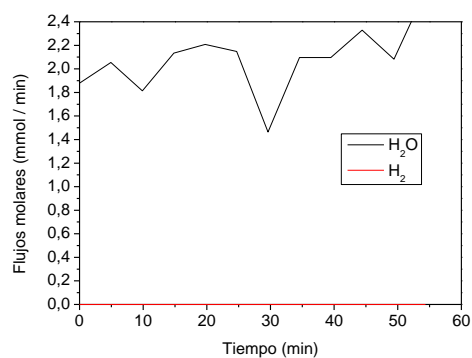


Figura A94. Flujos molares, 2ª oxidación blanco sólido,  $T = 700\text{ °C}$

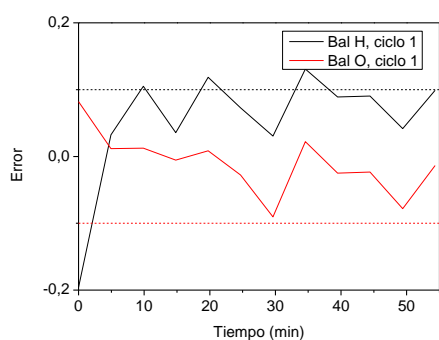


Figura A95. BM, 1ª oxidación blanco sólido,  $T = 700\text{ °C}$

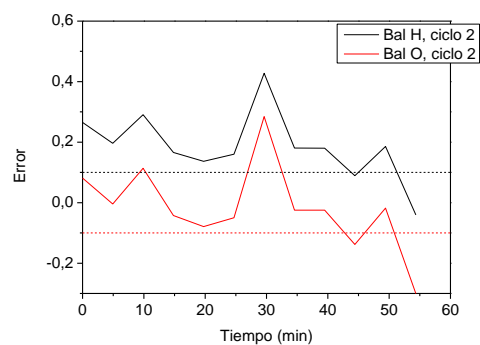


Figura A96. BM, 2ª oxidación blanco sólido,  $T = 700\text{ °C}$

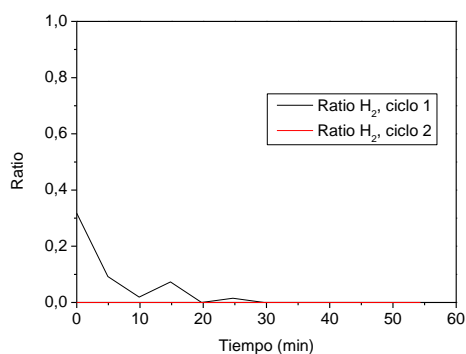


Figura A97. Ratios de  $H_2$ , reducción blanco sólido,  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

## A.6.2 Experimento sin sólido ( Cat + SiC) con biogás a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

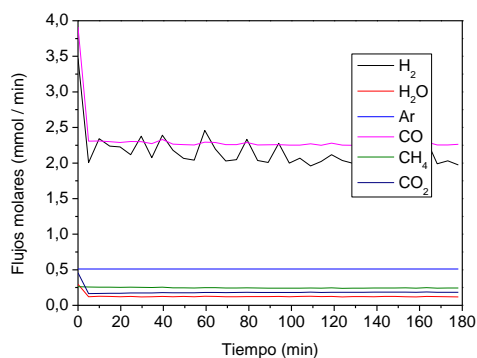


Figura A98. Flujos molares 1ª reducción blanco cat,  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

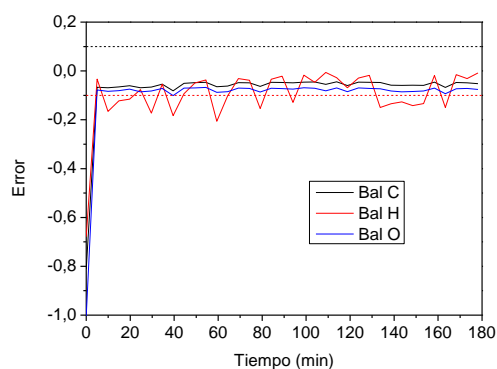


Figura A99. BM, 1ª reducción blanco cat,  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

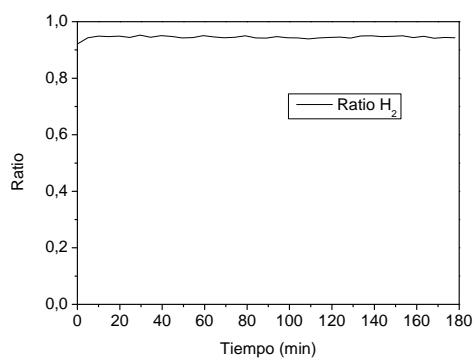


Figura A100. Ratios de  $H_2$ , reducción blanco cat,  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

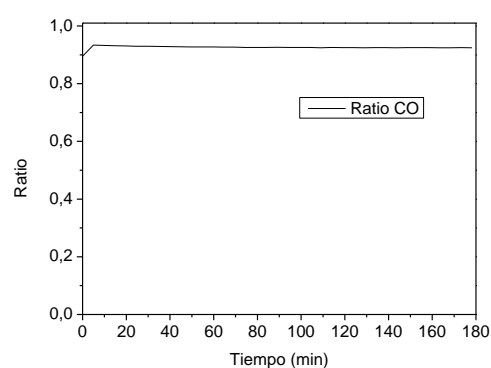


Figura A101. Ratios de  $CO$ , reducción blanco cat,  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

### A.6.3 Experimento con $H_2$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

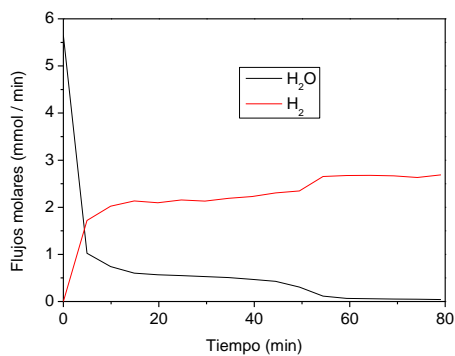


Figura A102. Flujos molares 1ª reducción  $H_2$ ,  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

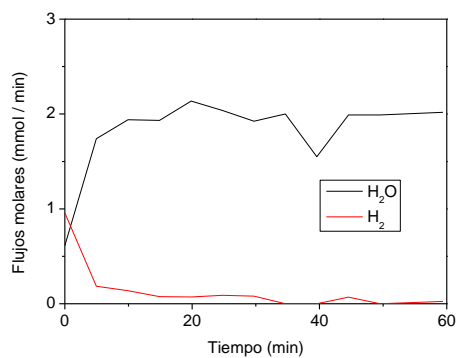


Figura A103. Flujos molares 2ª reducción  $H_2$ ,  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

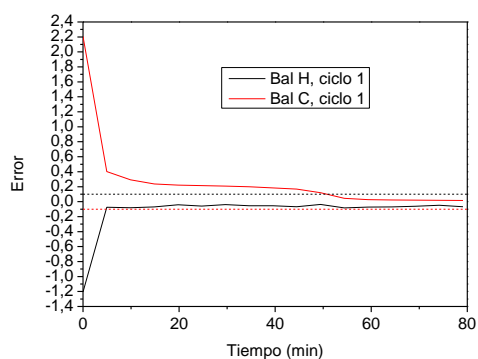


Figura A104. BM, 1ª reducción H<sub>2</sub>, T = 700 °C

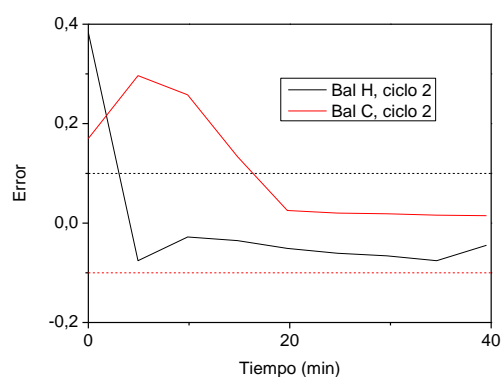


Figura A105. BM, 2ª reducción H<sub>2</sub>, T = 700 °C

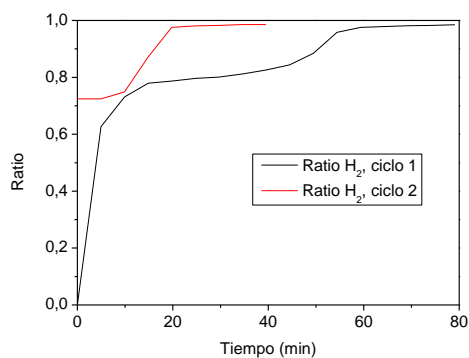


Figura A105. Ratios de H<sub>2</sub>, reducción H<sub>2</sub>, T = 700 °C

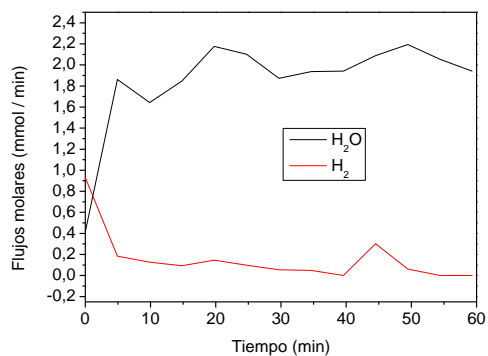


Figura A106. Flujos molares, 1ª oxidación H<sub>2</sub>, T = 700 °C

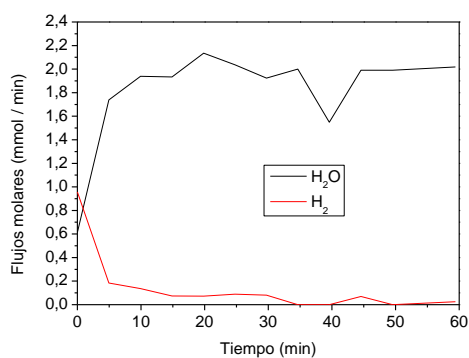


Figura A107. Flujos molares, 2ª oxidación H<sub>2</sub>, T = 700 °C

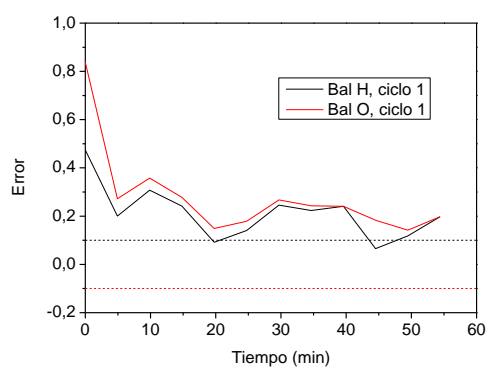


Figura A108. BM, 1ª oxidación H<sub>2</sub>, T = 700 °C



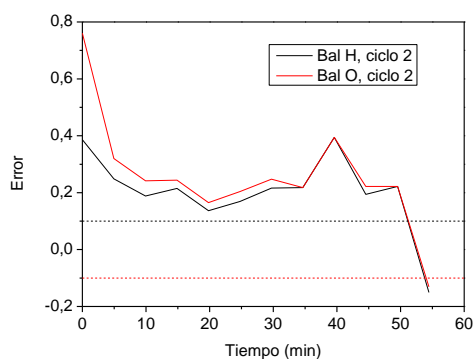


Figura A109. BM, 2ª oxidación H<sub>2</sub>, T = 700 °C

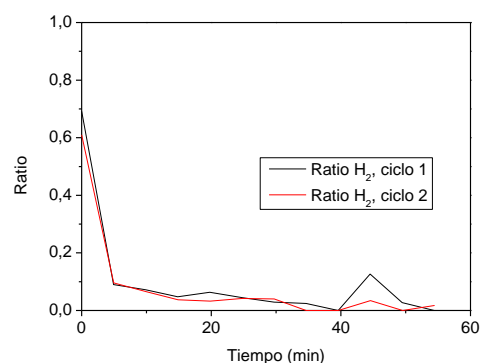


Figura A110. Ratios de H<sub>2</sub>, oxidación H<sub>2</sub>, T = 700 °C

## A.7 Experimentos con biogás analizando el efecto de la presión parcial de reactivos.

### A.7.1 Experimento Presión parcial = 100 NmL /min con relación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=40/60 con biogás a T=750 °C

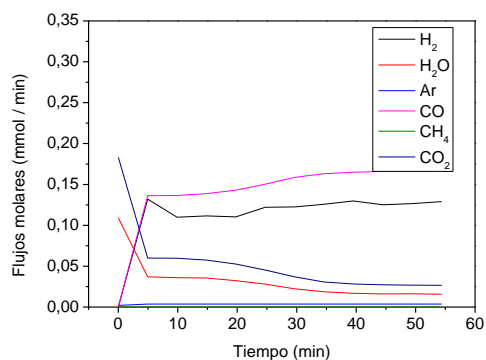


Figura A111. Flujos molares 1ª reducción P100, T = 750 °C

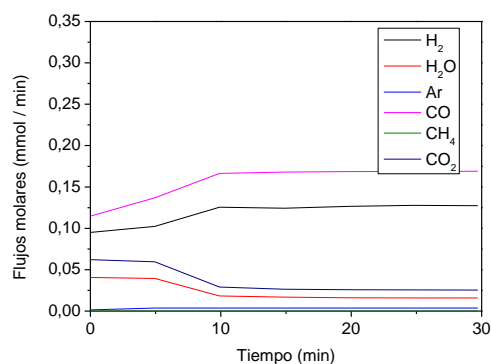


Figura A112. Flujos molares 2ª reducción P100, T = 750 °C

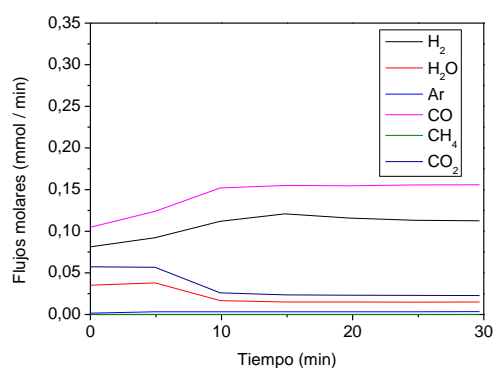


Figura A113. Flujos molares 3ª reducción P100, T = 750 °C

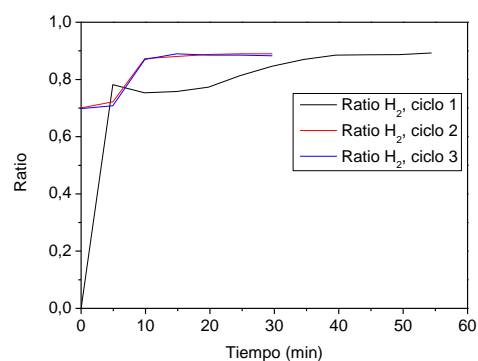


Figura A114. Ratios de H<sub>2</sub>, reducción P100, T = 750 °C

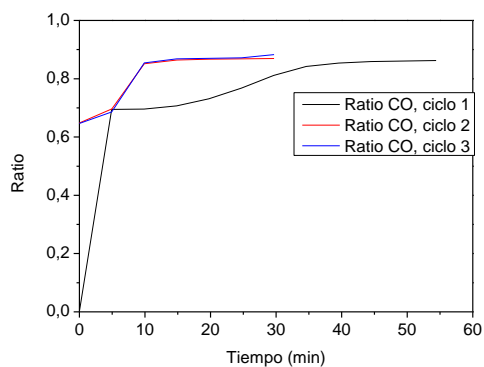


Figura A115. Ratios de CO, reducción P100, T = 750 °C

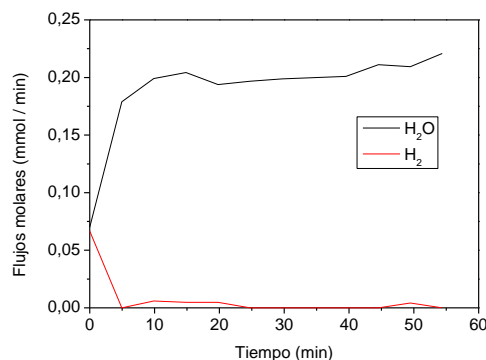


Figura A116. Flujos molares, 1ª oxidación P100, T = 750 °C

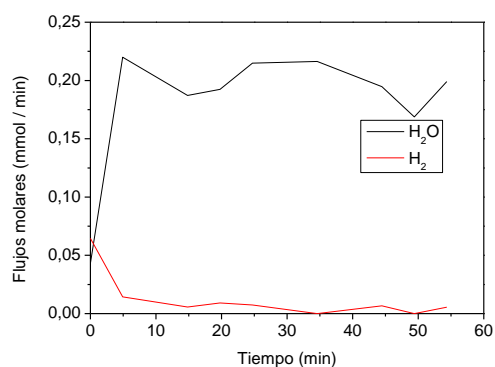


Figura A117. Flujos molares, 2ª oxidación P100, T = 750 °C

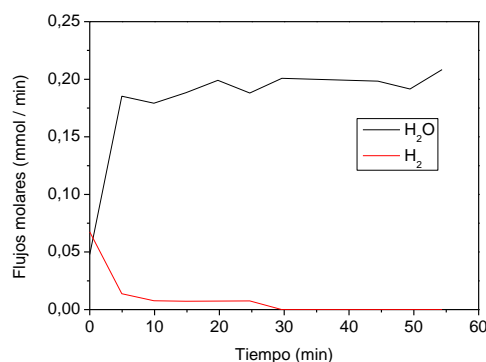


Figura A118. Flujos molares, 3ª oxidación P100, T = 750 °C

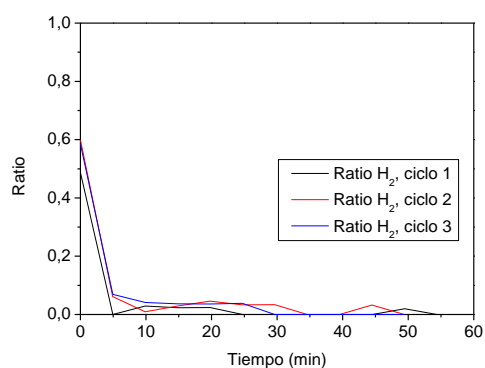


Figura A119. Ratios de  $H_2$ , oxidación P100, T = 750 °C

### A.7.2 Experimento P75 con relación $CH_4/CO_2=30/70$ con biogás a T=750 °C

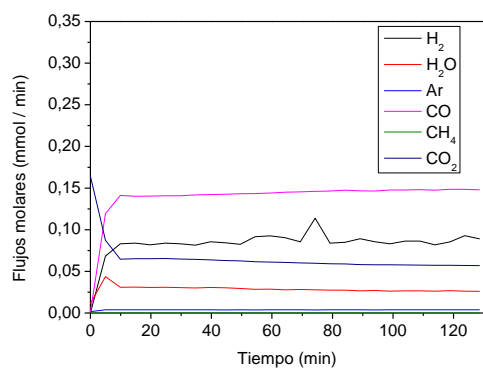


Figura A120. Flujos molares 1ª reducción P75, T = 750 °C

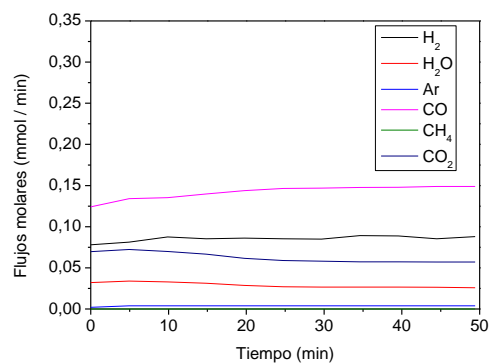


Figura A121. Flujos molares 2ª reducción P75, T = 750 °C

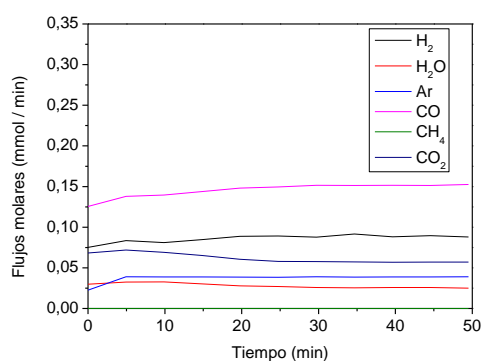


Figura A122. Flujos molares 3ª reducción P75, T = 750 °C

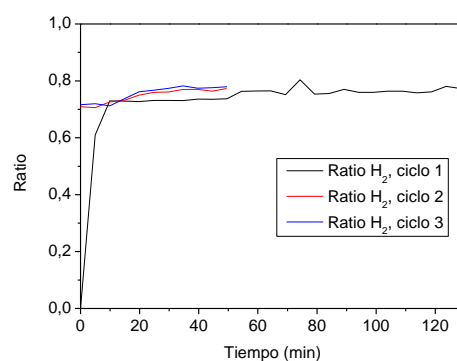


Figura A123. Ratios de H<sub>2</sub>, reducción P75, T = 750 °C

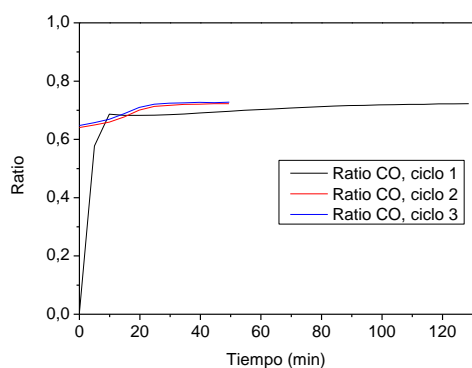


Figura A124. Ratios de CO, reducción P75, T = 750 °C

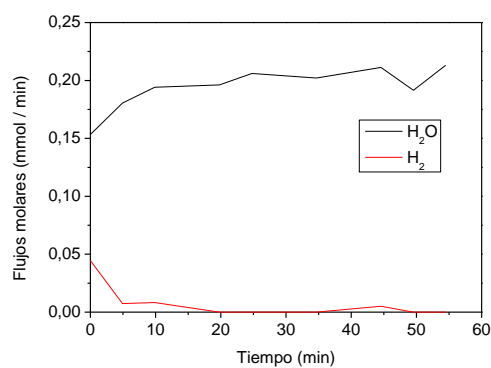


Figura A125. Flujos molares, 1ª oxidación P75, T = 750 °C

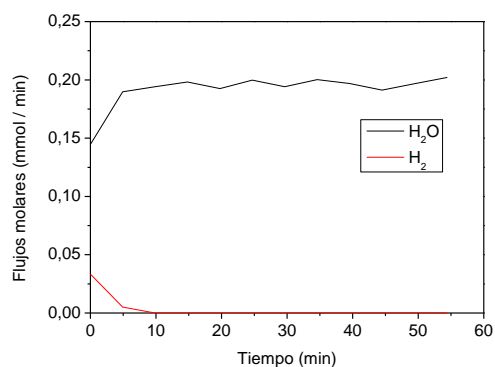


Figura A126. Flujos molares, 2ª oxidación P75, T = 750 °C

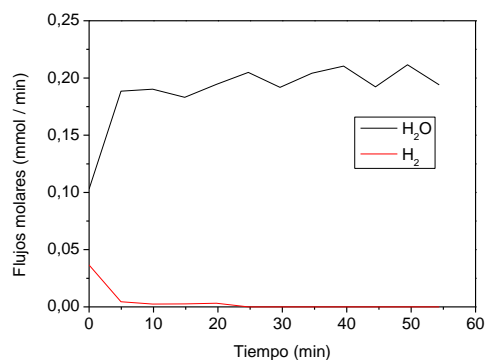


Figura A127. Flujos molares, 3ª oxidación P75, T = 750 °C

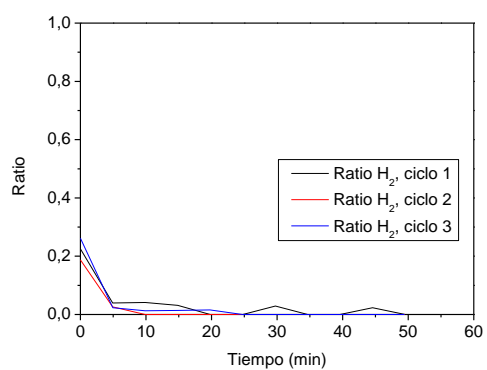


Figura A128. Ratios de  $H_2$ , oxidación P75, T = 750 °C