

Jorge Plou Gómez

Producción de hidrógeno de alta
pureza a partir de biocombustibles
mediante el proceso *steam-iron*

Departamento

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es

Herguido Huerta, Francisco Javier
Peña Llorente, José Ángel

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

1542

Tesis Doctoral

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DE
ALTA PUREZA A PARTIR DE
BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE EL
PROCESO *STEAM-IRON*

Autor

Jorge Plou Gómez

Director/es

Herguido Huerta, Francisco Javier
Peña Llorente, José Ángel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2016



**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente**
Universidad Zaragoza



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

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DE ALTA PUREZA A PARTIR DE BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE EL PROCESO 'STEAM-IRON'

Memoria que presenta JORGE PLOU GÓMEZ para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza.

Zaragoza, Diciembre de 2015

La presente Tesis Doctoral, que lleva por título "Producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biocombustibles mediante el proceso "steam-iron"", realizada por D. Jorge Plou Gómez y dirigida por D. Javier Herguido Huerta y D. José Ángel Peña Llorente, se presenta como compendio de publicaciones y mención internacional.

Los artículos que constituyen el compendio son:

- I. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Purified hydrogen from synthetic biogas by joint methane dry reforming and steam-iron process: Behaviour of metallic oxides and coke formation". *Fuel*, 118 (2014) 100-106.
- II. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Hydrogen from synthetic biogas by catalyzed MDR and SIP: Screening of catalyst and iron oxide mixtures". *Fuel*, 140 (2015) 470-476.
- III. M. Herrer, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Hydrogen from synthetic biogas via SIP using NiAl_2O_4 catalyst: Reduction stage". *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5244-5250.
- IV. R. Campo, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor". *Journal of Power Sources*, 242 (2013) 520-526.
- V. E. Hormilleja, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor". *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 5267-5273.
- VI. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Steam-iron process kinetic model using integral data regression". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 6995-7004.

De acuerdo con la normativa vigente relativa a la obtención de la mención internacional en el título de doctor, se anexa un resumen de la tesis en inglés.

Lo que se hace constar en cumplimiento del Reglamento sobre Tesis Doctorales de la Universidad de Zaragoza (artículo 20, apartado a), aprobado según el acuerdo de 20 de diciembre de 2013 del Consejo de Gobierno de la Universidad.

Además, se incluyen las comunicaciones a congresos internacionales en los que se completan los detalles no incluidos en los artículos. Estos se encuentran en fase de preparación para enviar como artículo a revistas indexadas en el JCR.

- I. J. Lachén, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "High-purity hydrogen from acidic fractions of bio-oil by "steam-iron". European Hydrogen Energy Conference 2014 (EHEC 2014), Sevilla (España).
- II. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "Producción de hidrógeno a partir de bio-oil sintético mediante el proceso "steam-iron". Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2014 (Iberconappice 2014), Barcelona (España).
- III. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "Hydrogen production from bio-fuel using the "steam-iron" process: Model and kinetics". Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium 2015 (Hypothesis 2015), Toledo (España).

D. Javier Herguido Huerta y D. José Ángel Peña Llorente

Catedrático y Profesor Titular de Universidad, respectivamente, de la Universidad de Zaragoza en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y miembros del Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) y del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada

“Producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biocombustibles mediante el proceso “steam-iron”

Ha sido realizada por D. Jorge Plou Gómez bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, y

AUTORIZAN su presentación como compendio de publicaciones con mención internacional

Y para que así conste, firmamos este informe en Zaragoza, a 16 de Diciembre de 2015

Fdo. Prof. Dr. Javier
Herguido Huerta

Fdo. Prof. Dr. José Ángel
Peña Llorente

ÍNDICE

1	Introducción y objetivos	1
1.1	Objetivos	7
2	Experimental	11
2.1	Transportador de oxígeno: óxido de hierro dopado	11
2.2	Catalizador: aluminato de níquel	13
2.3	Reactivos alimentados.....	15
2.4	Instalaciones experimentales.....	17
2.4.1	Condiciones experimentales	19
2.5	Termodinámica del proceso	20
2.5.1	Diagramas de Baur-Glaessner	21
3	Resultados experimentales.....	27
3.1	Termogravimetría.....	27
3.1.1	Termogravimetría con óxido de níquel.....	28
3.1.2	Termogravimetría con aluminato de níquel.....	33
3.1.3	Resumen de resultados en termogravimetría.....	40
3.2	Experimentos en lecho fijo.....	41
3.2.1	Biogás sintético	41
3.2.2	Metanol	49
3.2.3	Etanol	57
3.2.4	Ácido acético	65
3.2.5	Hidroxiacetona	72
3.2.6	Acetona	78
3.2.7	Bio-oil sintético	83
3.3	Conclusiones de los resultados experimentales	90
4	Modelado.....	101
4.1	Modelado de reactores de lecho fijo.....	101
4.2	Modelo básico	102

4.3	Modelo detallado.....	106
4.3.1	Explicación matemática.....	107
4.3.2	Explicación cinética.....	110
4.3.3	Validación del modelo.....	112
4.3.4	Ajuste integral de datos.....	113
4.3.5	Optimización del proceso.....	118
4.4	Conclusiones del modelado	121
5	Conclusiones y trabajo futuro.....	127
5.1	Trabajos futuros	134
	Bibliografía.....	137
	Referencias web.....	145
	Anexo I: Código del modelo.....	147
	Apéndice	155

1

1	Introducción y objetivos	1
1.1	Objetivos	7

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La actual situación socioeconómica y crisis medioambiental tienen como común denominador el uso de combustibles fósiles. Por un lado, la dependencia del PIB español respecto del barril de crudo es acusada debido a que España carece de reservas (Hernandez Martinez 2009). Por otro lado, el calentamiento global es generado principalmente por el aumento de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) al utilizar estos combustibles. Una vía de solución a ambos problemas puede ser el uso de biocombustibles combinado con la tecnología de hidrógeno y pilas de combustible. España, como país con una alta actividad agroforestal, ofrece grandes cantidades de biomasa susceptible de usarse como fuente de energía primaria y el hidrógeno puede ser producido no solo a partir de esta, sino también a partir de otras energías renovables como solar y eólica, las cuales también posee en abundancia (Gómez et al. 2011).

En esta tesis se expone la producción de hidrógeno de alta pureza mediante el proceso “steam-iron” (Steam-Iron Process o “SIP”) (Messerschmitt 1910; Hacker et al. 2000; Bleeker et al. 2007; Rydén and Arjmand 2012; Nestl et al. 2015; Sanz et al. 2015) utilizando subproductos del procesado de la biomasa como el biogás y el bio-oil. El 95% del hidrógeno producido en US [web 1] proviene del reformado con vapor de gas natural a consecuencia del reducido precio de la materia prima. Ya que es un combustible fósil, es preferible evitar este tipo de materia prima, pero es una solución a corto plazo que aún no tiene una alternativa económicamente atractiva. Para poder ser comercialmente competitivo frente a la gasolina y al diésel, el precio de hidrógeno ha de encontrarse en torno a 2-4 \$/kg y además evitar la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). Como consecuencia de estos condicionantes, la investigación actual en torno a las energías renovables se centra en objetivos a medio-largo plazo como los propuestos en el “portfolio” del Departamento de energía de los EE.UU. (DOE) [web 1] y en el programa europeo Horizonte 2020 [web 2].

La mayor parte de las emisiones generadas y la energía consumida son debidas al sector industrial y al sector transportes (EIA 2013). En el primero, al estar centralizadas en grandes fábricas, se puede actuar fácilmente por tratamiento de los gases, pero en el caso del transporte, los vehículos generan polución dispersa y es muy complicado actuar en cada uno de estos pequeños

focos. El hidrógeno y las pilas de combustible pueden ayudar a disminuir este efecto ya que la única emisión producida es vapor de agua. Para fomentar el avance de esta tecnología es necesario disponer de una red de distribución de hidrógeno y sustituir las actuales gasolineras por “hidrogeneras”. Este hidrógeno consumido por el transporte debe tener un origen renovable, un precio competitivo y estar adaptado a las necesidades locales (Gómez et al. 2011; McDowall 2012). En el caso de una ciudad que genera gran cantidad de residuos, el precio dependería exclusivamente del proceso de transformación de la biomasa en hidrógeno. Además existe la doble ventaja de la reducción implícita de la cantidad de residuos acumulados.

La biomasa tiene diferentes tratamientos posibles, entre los que se incluyen la gasificación, la combustión, la torrefacción, la pirólisis o la digestión (Bridgwater 2012). En la gasificación, junto a una fracción sólida (residuo carbonoso) y otra líquida (alquitranes), se obtiene una corriente de gas de síntesis a partir de la cual se podrían obtener hidrocarburos más pesados mediante el proceso Fischer-Tropsch (Tijmensen 2002; van Steen and Claeys 2008). La combustión directa genera calor pero de forma ineficiente debido a la humedad existente en la biomasa. Mediante la torrefacción se consigue una mejora de las propiedades (o “upgrading”) de la biomasa sólida en pellets con mayor capacidad calorífica. Sería similar a la obtención del tradicional carbón vegetal. La pirólisis consiste en someter la biomasa a alta temperatura en atmósfera inerte. Dependiendo del tiempo de residencia en el reactor y la temperatura de trabajo, es posible obtener un alto rendimiento a líquidos. Estos constituyen el denominado bio-oil que es una compleja mezcla de hidrocarburos oxigenados. Por otro lado, mediante la digestión de la biomasa se obtienen dos productos: compost que puede usarse como fertilizante y biogás (Berndes et al. 2003). Este gas constituye una mezcla mayoritaria de metano y dióxido de carbono con cantidades menores de hidrógeno, nitrógeno, amoníaco o sulfuro de hidrógeno (Vane 2005).

En este trabajo se pretende analizar el comportamiento de cada compuesto en el proceso SIP, y por tanto los estudios se realizan partiendo de reactivos, o mezclas, de composición definida. El biogás sintético será una mezcla de CH_4 y CO_2 sin ningún tipo de compuestos minoritarios. Entre ellos el más problemático sería el sulfuro de hidrógeno debido a que envenena el catalizador de la reacción de descomposición (Ashrafi et al. 2008). El bio-oil contiene centenares de compuestos y se han seleccionado entre ellos los más representativos de cada fracción mayoritaria.

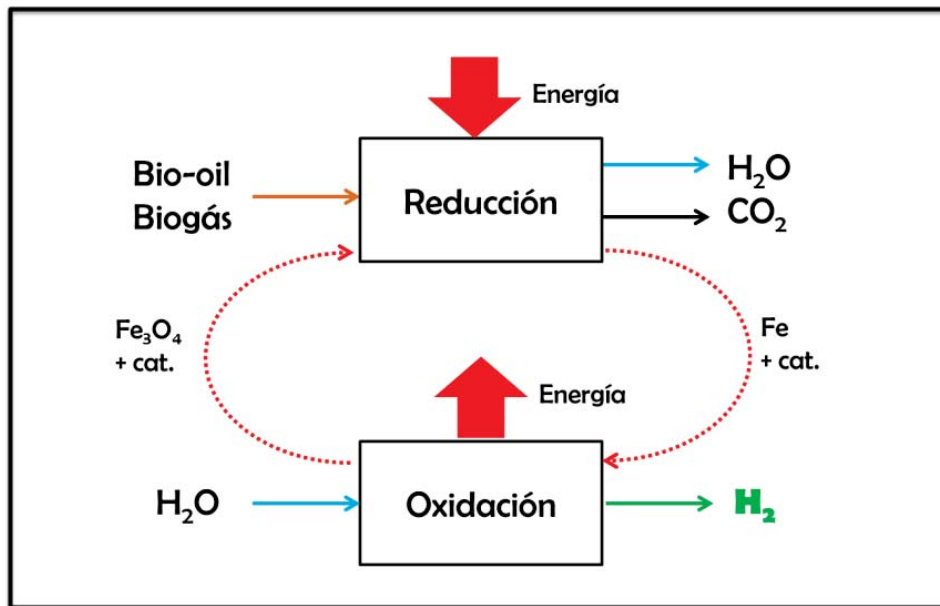


Figura 1.1 - Esquema del proceso SIP.

El proceso SIP está dividido en dos etapas: la reducción de óxido de hierro hasta hierro metálico mediante una corriente de gases, la cual puede contener hidrógeno, monóxido de carbono o hidrocarburos con carácter reductor. Una vez obtenido el hierro metálico, en una segunda etapa, se alimenta vapor de agua que oxida el hierro y se regenera el óxido de hierro, obteniendo hidrógeno junto con el agua no reaccionada. Esta última es fácilmente separable del hidrógeno por condensación. Otra forma de visualizar su funcionamiento es pensar en el sólido como un transportador de oxígeno entre las dos etapas en las que el oxígeno del agua es transportado a la corriente del combustible. Esta tecnología supone una intensificación de los procesos de producción y de purificación en la medida que ambos se realizan en el mismo reactor. El grupo de investigación CREG (Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores) tiene amplia experiencia en el proceso de separación de metano e hidrógeno de corrientes procedentes de la pirólisis de metano (Carazo 2008; Lorente 2008; Lorente et al. 2008, 2009; Herguido et al. 2014), lo que incluye un estudio amplio de la reducción con hidrógeno de óxidos de hierro dopados con pequeñas cantidades de diversos metales. Esos trabajos incluyen un estudio cinético en termobalanza del comportamiento de dichos óxidos, su estudio en reactor de lecho fijo y la operación en reactor de lecho fluidizado circulante ("Interconnected Circulating Fluidized Bed Reactor" o ICFBR). Dado que los dopantes fueron optimizados en naturaleza y proporción, se obtuvo un sólido de carácter

redox sin prácticamente pérdida de reactividad y resistencia a la temperatura. En este trabajo se utiliza este sólido para el proceso aun cuando se deba operar en condiciones de temperatura y reacción más agresivas que las previamente utilizadas en la purificación de corrientes de metano e hidrógeno como las provenientes de la pirólisis de gas natural.

Los experimentos preliminares con el óxido de hierro dopado mostraron que este no es capaz de ser reducido directamente por biogás desulfurado, por lo que la estrategia inicial de ensayar exclusivamente con óxido de hierro dopado cambió y el primer objetivo fue encontrar un sólido o mezcla de sólidos capaz de realizar la reducción. En los **artículos I y II** que componen esta tesis se buscó un catalizador que favoreciera la reacción de reformado seco de metano como fase inicial de la primera etapa del proceso SIP. Se ensayaron como especies catalíticas bien un catalizador sintetizado de forma conjunta con el óxido de hierro, o bien como una segunda especie sólida independiente del óxido reactivo. Una vez sintetizados, los sólidos se ensayaron en la reducción del óxido mixto o mezcla de óxido y catalizador, con corrientes equimolares de metano y dióxido de carbono. Estas mezclas pueden considerarse representativas de un biogás desulfurado con bajo poder calorífico (gas “pobre”). Además, el estudio incluye el análisis del comportamiento a diferentes temperaturas y la caracterización del residuo carbonoso producido.

Con la hipótesis de que las corrientes de hidrocarburos que constituyen el biocombustible a procesar se van a descomponer principalmente en gases y carbono sólido según la reacción (r 1.1), y que el metano es el hidrocarburo más estable, se asume que la mezcla de sólidos obtenida en el **artículo II** para la reacción de reformado seco va a ser adecuada para la descomposición del resto de compuestos líquidos ensayados.



En el caso del biogás, tras haber obtenido la mezcla de óxido de hierro dopado y catalizador óptima para el reformado seco, se aumentó ligeramente el escalado y se pasó del estudio termogravimétrico al análisis del comportamiento de un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. La cantidad de muestra aumentó de unas decenas de miligramos a unos pocos gramos, pasando de una baja conversión en la que se mantuvieron concentraciones casi contantes, a intentar obtener una conversión máxima de reactivos. En el **artículo III** se observan los resultados a diferentes temperaturas y composiciones de alimentación. El objetivo fue demostrar la

viabilidad y las condiciones de operación más adecuadas para el proceso SIP con biogás. Aparecieron tres etapas en la reducción que se repitieron en el resto de compuestos de partida. Estas son comunes a todos debido a que el proceso es controlado enteramente por la reacción del óxido de hierro. Inicialmente se parte de Fe_2O_3 y este se reduce pasando por Fe_3O_4 hasta Fe . Existe la posibilidad teórica de la formación de la fase FeO , pero en ninguno de los experimentos realizados en este trabajo aparecieron evidencias de ello. Cada fase de la reacción está fuertemente gobernada por equilibrios termodinámicos y cada uno de ellos supone una composición diferente.

El otro biocombustible utilizado, bio-oil, está compuesto por una mezcla de centenas de hidrocarburos oxigenados. Como compuestos modelo que asemejan las propiedades de un bio-oil real, se han utilizado metanol, etanol, ácido acético, acetona, hidroxiacetona (o acetol). Estos han sido elegidos como compuestos representativos de las fracciones alcohólica, ácida y cetónica, que son los mayoritarios en la composición estándar de un bio-oil (Oasmaa and Meier 2005; Bertero et al. 2012). Además, como aproximación a este, se han elaborado mezclas de estos tres componentes en proporción variable junto con agua. El estudio puede dividirse en tres apartados: reducción de óxido de hierro en ausencia de catalizador, reducción de sólido resultante de la mezcla de sólido reactivo y catalizador, y reducción de los mismos sólidos mediante mezclas semejantes a un bio-oil real.

Para la reducción de óxido de hierro en ausencia de catalizador se han utilizado los alcoholes metanol y etanol. Con estos se obtiene una conversión completa de reactivo líquido y pueden ser comparables a las reducciones observadas con sólido completo (óxido de hierro más catalizador), en las que el catalizador descompone completamente al reactivo correspondiente. El objetivo de los **artículos IV y V** es analizar el comportamiento de la reducción en ausencia de catalizador e identificar las diferencias con otros compuestos. Se encontraron posibles diferencias en la formación del residuo carbonoso en forma de fibras o coque amorfo, los cuales pueden perjudicar o favorecer el proceso SIP.

En el **resumen extenso I**, el objetivo ha sido analizar el comportamiento de la reducción con transportador y catalizador para el reactivo ácido acético. Además también se estudiaron los reactivos hidroxiacetona y acetona. Entre ellos existe semejanza en grupos funcionales y diferencia en la composición, expresable por ejemplo como la relación C/O. Todos ellos son capaces de ser vaporizados para su alimentación al reactor. En este estudio se pretende

comprobar si existe un comportamiento común respecto a los equilibrios con cada sustancia, o por el contrario depende de alguna característica propia de cada compuesto modelo.

Una vez conocido el comportamiento de todos los compuestos por separado, se quiso saber si existía algún tipo de dependencia cruzada cuando se mezclan los compuestos entre sí, ya que el comportamiento se podrá considerar más aproximado al que tendría un bio-oil real. Para ello, en el **resumen extenso II**, se ensayaron diferentes mezclas que se encuentran en el rango de las composiciones encontradas en bibliografía. El número de experimentos fue optimizado mediante un diseño de experimentos simple. Se usaron mezclas de metanol, ácido acético e hidroxiacetona como representantes de la fracción alcohólica, ácida y de las cetonas. Además se comprobó el efecto de la presencia de agua en las mezclas ya que es un componente mayoritario en el bio-oil real (15-30% en peso, (Czernik and Bridgwater 2004; Oasmaa and Meier 2005)) e importante en el proceso por su posible efecto negativo en la etapa de reducción del óxido de hierro. El agua por ser oxidante puede llegar a inhibir la reacción de reducción, la cual es limitante para el correcto funcionamiento del proceso.

El trabajo de esta Tesis se enfoca en mayor medida a la etapa de reducción porque es la etapa limitante y característica del proceso. La etapa de oxidación ya ha sido estudiada extensivamente en trabajos anteriores (Lorente et al. 2008) y también se ha comprobado en este trabajo que, dada su rapidez, se constituye en una medida cualitativa del grado de pérdida de reactividad del transportador de oxígeno a lo largo de los ciclos redox que se suceden en el proceso.

Tras toda la experimentación realizada, se conocerán todos los fenómenos que gobiernan el proceso y en ese caso es factible y útil realizar un modelado del mismo. Debido a las altas velocidades de reacción, fue necesario utilizar un modelo detallado minimizando las simplificaciones matemáticas asumidas de cara a obtener resultados más exactos. El modelado se realizó a escala de reactor. La cinética de reacción considerada asume el modelo de núcleo decreciente (Levenspiel 1999). La composición de la corriente que se genera en la descomposición del biogás y de los líquidos es muy diferente dependiendo del compuesto de partida, y se necesitaría gran número de experimentos en termobalanza para su caracterización cuantitativa. Para suplir esta carencia se ha optado por un ajuste integral de datos de los experimentos realizados en lecho fijo. Este se encuentra explicado en el

artículo VI, el cual tiene como objetivo obtener las cinéticas para la reducción de óxido de hierro con hidrógeno. En el **resumen extenso III**, se expone parte de la mejora del algoritmo realizado en código en Matlab® en la “Technische Universiteit de Eindhoven” (TUE) además de su validación con la reacción de oxidación de cobre en lecho fijo (Hamers et al. 2014). A partir de este modelado se puede extrapolar el comportamiento esperable a temperaturas y condiciones no ensayadas. También se presenta la optimización del proceso en el caso de utilizar recirculación de parte de los gases de salida.

1.1 OBJETIVOS

- Determinar el sólido o mezcla de sólidos óptima para la etapa de reducción del proceso SIP con biocombustibles (biogás y sustancias representativas de bio-oil).
- Estudio del comportamiento del sólido óptimo en lecho fijo en la reducción con biogás
- Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno en ausencia del catalizador para la etapa de reducción con alcoholes
- Estudio del comportamiento del sólido óptimo en la reducción con vapores de compuestos modelo de bio-oil y de bio-oil sintético
- Modelado del proceso a escala de reactor para la reducción y la oxidación y su dependencia respecto a las variables de operación

2

2	Experimental	11
2.1	Transportador de oxígeno: óxido de hierro dopado	11
2.2	Catalizador: aluminato de níquel	13
2.3	Reactivos alimentados.....	15
2.4	Instalaciones experimentales.....	17
2.4.1	Condiciones experimentales	19
2.5	Termodinámica del proceso	20
2.5.1	Diagramas de Baur-Glaessner	21

2 EXPERIMENTAL

El trabajo de esta tesis está realizado con dos sólidos con diferente función en el proceso. Uno es el transportador de oxígeno con base de hierro debido a la especificidad del proceso SIP. El otro es el catalizador con el que se favorece el reformado de los reactivos gaseosos o la descomposición de vapores de hidrocarburos. En este apartado se explicará en detalle cada sólido utilizado, su síntesis y los sistemas experimentales de laboratorio en las que se han realizado los ensayos, así como las técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 TRANSPORTADOR DE OXÍGENO: ÓXIDO DE HIERRO DOPADO

El sólido que va a promover el flujo de oxígeno molecular entre el vapor de agua y la corriente de combustible es el óxido de hierro dopado. Este es hematita, Fe_2O_3 , con pequeñas cantidades de dopantes introducidas en su síntesis. Tanto el sólido como las cantidades óptimas vienen determinadas a raíz de trabajos previos realizados en el grupo CREG relacionados con el estudio de almacenamiento de hidrógeno (Lorente 2008) y separación de mezclas H_2/CH_4 (Carazo 2008; Durán 2016). Se han utilizado sólidos dopados con cromo, cerio, aluminio, cobre, níquel (Lorente 2008; Lorente et al. 2009), cobalto (Plou 2011) y molibdeno (Romero et al. 2012). Los mejores resultados en las condiciones de operación escogidas para la separación de mezclas fueron obtenidos con el aluminio y el cerio (Escuer 2008).

La principal fuente de pérdida de reactividad a lo largo de los ciclos es la sinterización del sólido. Esta se produce de forma superficial a partir de la temperatura "Hüttig" ($0.3 T_f$ (K)) y aún con más agresividad a partir de su temperatura "Tamman" ($0.5 T_f$ (K)) (Moulijn et al. 2001), correspondiente a la mitad de la temperatura de fusión expresada en Kelvin. En el caso del óxido de hierro puro sería de 640°C (Perry and Green 2007). Para disminuir este efecto, la estrategia más adecuada es la de añadir material refractario al sólido, el cual evite la difusión del hierro dentro de la partícula. La alúmina tiene una temperatura "Tamman" en torno a 900°C , por lo que es capaz de mantener la micro-estructura. Otras ventajas son su bajo coste y sus propiedades estructurales. Como efecto adverso, además de incrementar la

masa de sólido no reducible/oxidable en las condiciones de operación, también evita la movilidad del oxígeno, y consecuentemente, la velocidad de reacción disminuye. Para mejorar las propiedades cinéticas del sólido se añade ceria, que además también tiene una alta temperatura Tamman de 840 °C. Se ha demostrado que la presencia de Ce en la matriz sólida es capaz de favorecer las reacciones redox en las que se involucra movilidad de oxígeno reticular, como es el caso del proceso SIP (Otsuka et al. 2003a, 2003b; Takenaka et al. 2004).

En la figura 2.1 se puede observar el comportamiento en reducción con hidrógeno y oxidación con vapor de agua del sólido dopado a 450 °C, en comparación con Fe_2O_3 sin ningún dopante en medidas realizadas en termobalanza. Se observa que el sólido óptimo (compuesto por un 98% de Fe_2O_3 , 1.75% de Al_2O_3 y 0.25% de CeO_2 -porcentajes en masa-), no tiene pérdida apreciable de reactividad a lo largo de 7 ciclos y que se alcanza rápidamente la conversión máxima (Escuer 2008). Mientras, en el caso de hematita pura, la pérdida de reactividad es acusada llegando a un 25% de la capacidad total de reducción.

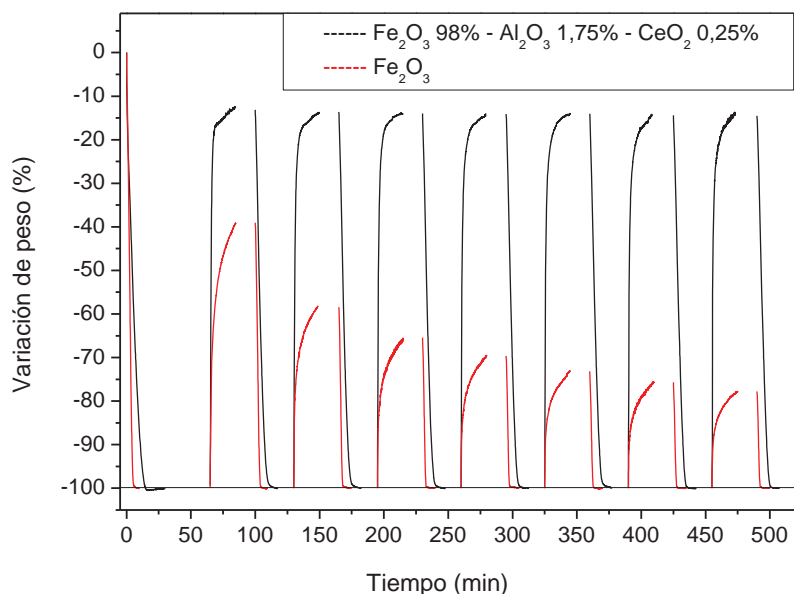


Figura 2.1 - 7 ciclos de reducción con hidrógeno y oxidación con vapor para hematita pura y óxido de hierro dopado (Adaptado de (Escuer 2008)). El porcentaje más bajo indica la máxima pérdida de masa estequiométrica.

El método de síntesis utilizado fue el de gel-citratos, que se ha encontrado como el más adecuado para obtener una composición homogénea de los óxidos por toda la partícula y el más repetitivo de los probados (Kirchnerova

et al. 2002; Alifanti et al. 2003). El primer paso es obtener una disolución con el complejo citrato de los metales que se van a utilizar. Se realizaron dos disoluciones: una disolución 1M con los nitratos de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en las proporciones adecuadas para obtener un 98% en peso de Fe_2O_3 , 1,75% de Al_2O_3 y 0,25% de CeO_2 en el sólido final. La otra disolución es 1,1M de ácido cítrico. El exceso es para asegurar que el complejo se forma. Ambos se mezclan y se calientan a una temperatura de 75 °C hasta que se forma un gel con una apariencia semejante al caramelo derretido. Se transfiere el líquido a crisoles planos tratando de extenderlo en la mayor superficie posible para que se seque en la estufa a 60 °C durante la noche. Al día siguiente se pasa a la mufla con una doble rampa de calcinación: la primera a 3 °C/min hasta 350 °C durante 2 horas, y la segunda hasta 800 °C durante 8 horas.

2.2 CATALIZADOR: ALUMINATO DE NÍQUEL

Debido a que el transportador de oxígeno no tiene suficiente actividad catalítica para descomponer o hacer reaccionar todos los reactivos ensayados, es necesario utilizar un catalizador que favorezca la descomposición de vapores de hidrocarburos oxigenados y catalizar el reformado seco de metano. Dado que la alimentación más estable en las condiciones de operación es el biogás, se ensayó con este en termobalanza para obtener el catalizador óptimo.

Previo a la utilización del aluminato de níquel, se probó óxido de níquel sintetizado con el mismo método que el óxido de hierro dopado: gel-citratos. Se obtuvo un sólido de color verde con fase única NiO. En el artículo I donde se revisa el trabajo preliminar a la utilización del catalizador final, se observó que a partir de 650 °C, una mezcla 50:50 de óxido de hierro dopado y óxido de níquel era capaz de ser reducido, pero no de ser reoxidado completamente. Termodinámicamente, el níquel no puede ser oxidado por el vapor de agua y por tanto se pierde mucha capacidad reductora. Además en el mismo, se comprueba como el óxido de hierro necesita del catalizador para poder reducirse a temperaturas menores. En otros resultados preliminares del trabajo de J. Berenguer (Berenguer 2011), se estudió paralelamente la viabilidad en lecho fijo.

Para atajar este problema se tuvo en cuenta tanto la reacción a tratar, el reformado seco de metano, como los problemas de sinterización. El reformado con vapor y el reformado con dióxido de carbono tienen el mismo mecanismo de reacción, ya que tanto el CO₂ como el agua siguen el mismo proceso de adsorción en el soporte o centros activos cercanos a donde se adsorbe el metano (Verykios 2003; Fan et al. 2009). El catalizador más habitualmente utilizado para el reformado es el de níquel soportado sobre alúmina, pero se ha reportado en bibliografía que este pierde actividad por reacción sólida entre metal activo y soporte formando aluminato de níquel (Gayán et al. 2008). La solución tomada es saturar el soporte de níquel formando NiAl₂O₄, y producir un exceso de níquel para obtener fase activa. El catalizador de aluminato de níquel presentado en el trabajo de Al-Ubaid (Al-Ubaid and Wolf 1988) acerca del reformado de metano con vapor se consideró el más adecuado para el objetivo de este trabajo. En el artículo II se optimizó tanto el exceso de fase activa como la proporción transportador/catalizador para el proceso. Una ventaja del proceso es que el catalizador no necesita una activación previa, ya que se reduce *in situ* con la corriente de entrada.

El método de síntesis es el explicado en (Al-Ubaid and Wolf 1988): coprecipitación a pH creciente. Se parte de una disolución de nitrato de aluminio y níquel 1M y se calienta a 45 °C en un baño termostaticado de agua. Una vez se alcanza la temperatura, se añade gota a gota amoníaco con agitación continua (1:10 de disolución de NH₄OH al 28% en agua destilada), tratando de mantener la temperatura constante hasta llegar a un pH de 7,9. Se obtiene un precipitado verde turquesa que corresponde al hidróxido de níquel y aluminio. Este se lava tres veces en abundante agua destilada con filtración a vacío. El secado se realiza durante la noche a 100 °C y se calcina a 900 °C durante 3 horas.

En la figura 2.2 está representado el difractograma de los sólidos que componen la mezcla óptima: el óxido de hierro dopado, el cual tiene una alta cristalinidad como indican los picos estrechos, y el catalizador de aluminato de níquel, en el que se observan los picos correspondientes a NiO debido al exceso de níquel en su síntesis.

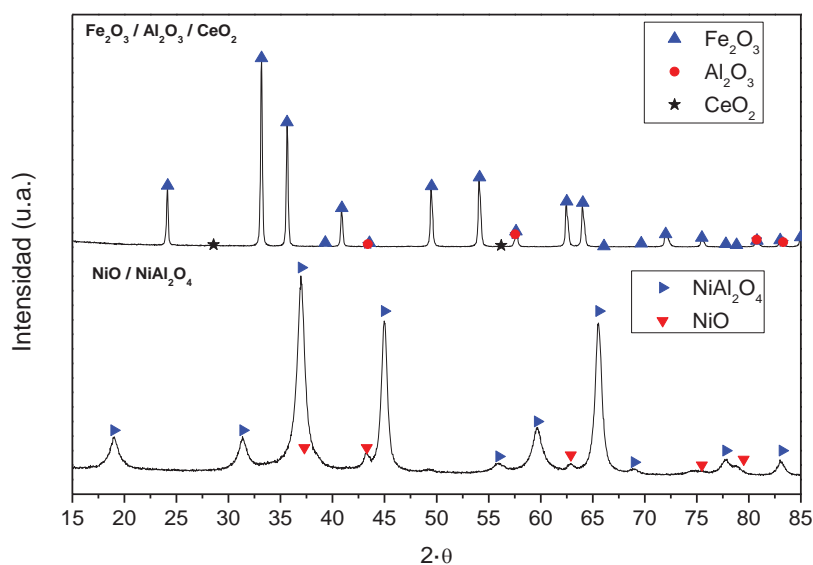


Figura 2.2 - Difractograma XRD del óxido de hierro dopado y el catalizador.

2.3 REACTIVOS ALIMENTADOS

En el caso de la alimentación de gases como reactivo, solo se ha utilizado mezclas de CH_4 y CO_2 . Para la calibración del cromatógrafo se han usado mezclas realizadas en proporciones controladas mediante el uso de caudales fijados a través de medidores máscicos de flujo. Las composiciones de los gases empleados han sido siempre como mínimo 99,5% de pureza.

La composición del bio-oil depende fuertemente de la materia prima de procedencia y del proceso pirolítico llevado a cabo. Habitualmente se realiza a temperaturas entre 450 °C y 550 °C con tiempos de residencia muy cortos, del orden de unos pocos segundos (Czernik and Bridgwater 2004; Mohan et al. 2006; Wang et al. 2013). A pesar de ello, las características y composiciones obtenidas varían en intervalos relativamente estrechos (tabla 2.1).

Los compuestos modelo utilizados como componentes mayoritarios y representativos de diferentes fracciones del bio-oil han sido seleccionados en base a la bibliografía (Oasmaa and Meier 2005; Rioche et al. 2005; Bimbela 2009; Graça et al. 2009; Wu and Liu 2010; Xie et al. 2011; Bertero et al. 2012; Trane et al. 2012; Zhang et al. 2013; Leng et al. 2013; Remón et al. 2015). Entre ellos destacan como compuestos modelo más utilizados el ácido acético, hidroxiacetona, metanol, fenol, etanol, acetona y ciertos azúcares, según

orden de importancia. En este estudio se obviarán los azúcares y el fenol ya que estos no son susceptibles de ser evaporados, condición esencial para las instalaciones de laboratorio utilizadas.

Tabla 2.1 – Características y propiedades del bio-oil. Adaptado de (Czernik and Bridgwater 2004; Oasmaa and Meier 2005; Ingram et al. 2007).

Propiedades (base húmeda)	Rango
Agua (% peso)	14 - 30
pH (-)	2,3 - 3,2
Densidad relativa (-)	1,19 - 1,22
Poder calorífico superior (MJ/kg)	16,0 - 23,1
C (% peso)	45,5 - 62,6
H (% peso)	4,5 - 7,5
O (% peso)	29 - 48
N (% peso)	0 - 0,2
Cenizas (% peso)	0 - 0,2
Cetonas (%peso)	17,6%
Ácidos (% peso)	9,8%
Alcoholes (% peso)	4,3%
Azúcares (% peso)	4,0%
Fenoles (% peso)	2,3%

La experimentación con un aceite pirolítico en las instalaciones de laboratorio disponibles, conllevaría una dificultad adicional porque al ser calentado, los componentes reaccionan entre sí formando un residuo carbonoso por la combinación de las cadenas de hidrocarburos, llegando a obstruir las vías de alimentación del reactivo (Czernik and Bridgwater 2004; Bimbela 2009; Westerhof et al. 2011). En instalaciones de mayor envergadura sería más fácilmente abordable este proceso de evaporación mediante una alimentación en spray directamente al reactor (Bleeker et al. 2007).

Además del uso de los componentes modelo por separado, se han estudiado mezclas sencillas que se asemejan lo máximo posible a las proporciones en un bio-oil real (excluyendo la presencia de los compuestos anteriormente mencionados). Para ello se realizó un diseño simple de experimentos minimizando el número total de experimentos y obteniendo 4 mezclas modelo (tabla 2.2). Se redujo la composición a la fracción ácida, aldehídica y alcohólica, representadas respectivamente por ácido acético,

hidroxiacetona y metanol. Aparte, se adicionó agua a la mezcla media modelo para analizar su comportamiento. Esta es importante ya que su proporción en un bio-oil “real” es alta, y además el proceso cambia de una descomposición catalítica de hidrocarburos oxigenados a un reformado con vapor. A pesar de ello, a priori no es un problema para el catalizador ya que es efectivo para ambos procesos.

Tabla 2.2 - Resumen de las mezclas seleccionadas para experimentación.

Fracción	Ácida	Aldehídica	Alcohólica	Total	
Conc. (%p)	15,1	13,4	5,4	33,9	
Mayoritario	Ác. acético	Hidroxiacetona	Metanol	Agua	
Rango	30-60	20-50	10-20	0-30	Fórmula
M#1	60	20	20	0	$C_{2,15}H_{4,52}O_{1,89}$
M#2	50	40	10	0	$C_{2,42}H_{4,94}O_{1,95}$
M#3	30	50	20	0	$C_{2,50}H_{5,21}O_{1,90}$
M#4	47,5	37,5	15	0	$C_{2,38}H_{4,91}O_{1,92}$
M#4+15	40,4	31,9	12,7	15	$C_{1,30}H_{3,66}O_{1,47}$
M#4+30	33,3	26,3	10,4	30	$C_{0,87}H_{3,10}O_{1,31}$

2.4 INSTALACIONES EXPERIMENTALES

Dentro de los experimentos se distinguen dos tipos: termogravimetrías en atmósfera reactiva y reacciones en lecho fijo.

Para el estudio y obtención de la mezcla óptima de catalizador y óxido de hierro dopado, se ha utilizado una termobalanza (Neztsch® STA Jupiter 449 J3 Jupiter). El tamaño de muestra típico fue en torno a 20 mg y se ha asegurado que existe control cinético y no difusional. Principalmente se ha utilizado con los reactivos gaseosos metano y dióxido de carbono para la reducción, y vapor de agua para la oxidación. El vapor se ha alimentado a través de un evaporador acoplado al sistema suministrado por Neztsch®. En algunos casos se realizaron experimentos con un micro-cromatógrafo (Agilent 490) y un espectrómetro de masas en línea (Pfeiffer, modelo Omnistar Prisma) para determinar el grado de conversión de los reactivos y su evolución a lo largo de las diferentes etapas.

Para los experimentos de lecho fijo se ha utilizado un esquema semejante para tres sistemas experimentales diferentes. Se componen de zona de alimentación, zona de reacción y zona de análisis. La zona de alimentación está formada por la sección correspondiente a los gases, con sus caudales controlados por medidores de flujo másico (Alicat o Brooks), y una bomba HPLC junto con un evaporador. Las bombas han sido el modelo Waters 515 y el modelo Shimadzu LC20AT dependiendo del sistema. La evaporación se ha realizado mediante un dispositivo diseñado por Tope®. Al evaporar los líquidos antes del reactor y no alimentar al reactor directamente, es posible que el residuo carbonoso que pueda formarse obstruya las líneas. La zona de reacción se compone del reactor, en el cual no varían las dimensiones en las que se encuentra el sólido, y el horno. Este, dependiendo del sistema experimental, es un horno eléctrico convencional (fabricado por TELLSA) o un horno de alta temperatura de la marca Nabertherm. El sistema de análisis varía en cada una de las 3 sistemas experimentales: cromatógrafo CE Instruments GC 8000, cromatógrafo Agilent 7890A, micro-cromatógrafo Agilent 490 y espectrómetro de masas Omnistar Prima de Pfeiffer. En el caso de utilizar el micro-cromatógrafo es necesario condensar el agua de forma previa a la toma de muestras por este y para ello se ha utilizado un módulo Peltier construido “ad-hoc” para esta instalación. En los casos en los que sea necesario indicar alguna peculiaridad del sistema, esta se realizará en la sección de resultados. En la figura 2.3 se puede ver un esquema general de las instalaciones.

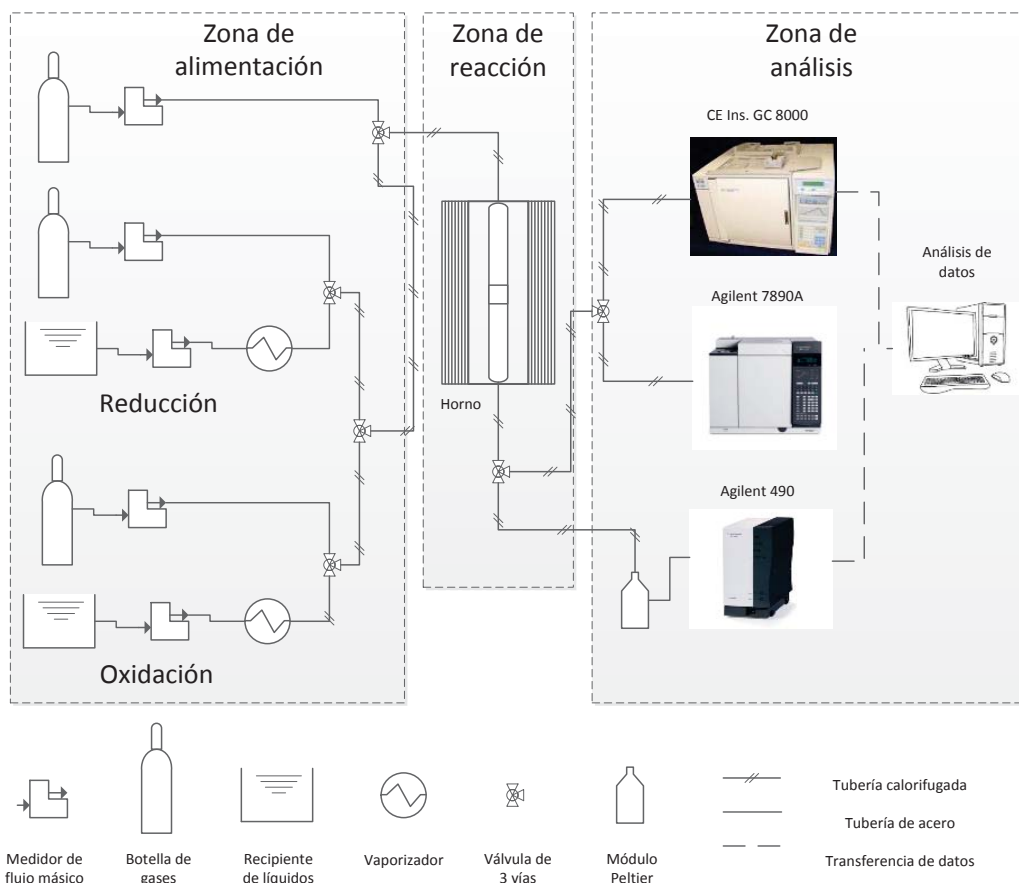


Figura 2.3 – Diagrama de las instalaciones de laboratorio.

2.4.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las temperaturas de operación oscilan entre 600 °C y 850 °C ya que son las adecuadas para que se descompongan o reaccionen los reactivos y que el proceso de reducción se produzca. Estas se determinaron a raíz del análisis de experimentos en rampa de temperatura en termobalanza. Para la oxidación se utilizó una temperatura de 500 °C ya que es la temperatura a la que el carbono no se gasifica con el vapor de agua ($\Delta G=0$ a partir de 675 °C), favoreciendo que no se produzca CO (Herguido et al. 2014).

La alimentación de reactivos gaseosos se centra exclusivamente en mezclas de CH_4 y CO_2 . La concentración de la corriente gaseosa en dicha mezcla es de un 25% y el resto inerte (He o N_2). Para los reactivos líquidos se utilizó un 10% de muestra diluida en inerte, bien sea del componente puro o de las mezclas, y de un 25% para el vapor de agua. De esta manera es más fácil

poder controlar una alimentación constante y estable, tanto de agua como de hidrocarburos oxigenados.

La muestra sólida está compuesta por 67,5% de óxido de hierro dopado, 7,5% de catalizador y 25% de sílice químicamente inerte con un peso total de 2,5 gramos. En los casos en los que no se ha incluido el catalizador (reducción con metanol y etanol), se han mantenido las cantidades absolutas de óxido y de arena.

2.5 TERMODINÁMICA DEL PROCESO

La reducción del sólido pasa por 3 fases de diferente grado de oxidación ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$) en dos etapas. En cambio, en la oxidación solo se es capaz de re-oxidar a la fase Fe_3O_4 desde hierro metálico en la (r 2.2) inversa con H_2O .



Las reacciones que tienen lugar dentro del reactor son muy rápidas dadas las condiciones de operación y los catalizadores utilizados. Por tanto, el grado de evolución de las reacciones solo está restringido por la termodinámica del proceso. La reacción gas-sólido más importante es el paso de magnetita (Fe_3O_4) a hierro y viceversa (r 2.2), porque tiene lugar tanto en la reducción como en la oxidación. Además, la reducción con monóxido de carbono también ocurre paralelamente. Estas controlan la conversión máxima de los gases que atraviesan el lecho y por ello es importante conocer en profundidad el mecanismo de reacción.

La termodinámica química dicta que si una reacción se encuentra en equilibrio, las reacciones que contienen uno de los reactivos o productos que intervienen en esa reacción han de estarlo también. En extensión, todos los componentes que conforman una mezcla en una fase han de estar en equilibrio y por tanto, la energía libre de Gibbs del sistema ha de ser mínima.

Aparte de las reacciones gas-sólido, también se lleva a cabo la descomposición de los reactivos líquidos. Los productos generados son H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 y coque. Estos también se encuentran en equilibrio, y dado que las reacciones involucradas son múltiples (reformado seco (r 2.3),

descomposición de metano (r 2.4), reformado con vapor (r 2.5), desproporción de CO (Boudouard) (r 2.6) y “water gas-shift” (r 2.7), es necesario calcular las composiciones finales por minimización de la energía libre de Gibbs. Para ello, se ha utilizado software comercial (HSC®) y código propio en el modelado con Matlab®.



La reacción más restrictiva desde el punto de vista térmico es la de reformado seco de metano (r 2.3). La espontaneidad de la reacción, marcada por el valor positivo de la energía libre de Gibbs, comienza a partir de 643 °C, por lo que esta temperatura marca un mínimo en las condiciones de operación necesarias.

2.5.1 DIAGRAMAS DE BAUR-GLAESSNER

En cada experimento de reducción se obtuvo la concentración de las 5 especies gaseosas involucradas y su evolución a lo largo del tiempo. A efectos comparativos entre experimentos llevados a cabo a distintas temperaturas es complicado discernir las diferencias entre ellos. Para solventar este problema se han utilizado los diagramas de Baur-Glaessner (BG) (Baur and Glaessner 1903). En estos se grafica la ratio de H₂ o la ratio de CO calculados como $[H_2]/([H_2]+[H_2O])$ o $[CO]/([CO]+[CO_2])$, respectivamente, donde la especie ente corchetes representa la concentración de dicha especie en el medio gaseoso. En la figura 2.4 se pueden observar las curvas teóricas de equilibrio de los diferentes estados de oxidación de los óxidos de hierro a distintas temperaturas. Cada zona indica las condiciones a las cuales cada fase es estable. Por ejemplo, en condiciones con altas concentraciones de hidrógeno

(valor alto de la ratio de hidrógeno), la fase estable es el hierro metálico a cualquier temperatura. En cambio, la fase wüstita solo es estable en unas condiciones específicas de concentración y a temperaturas superiores a 570 °C (Darken and Gurry 1945, 1946). En la zona más cercana al hierro metálico, la ratio de hidrógeno disminuye a lo largo de la temperatura (Figura 2.4.a) y la ratio de monóxido de carbono aumenta con la temperatura (Figura 2.4.b). Por ello al trabajar a menor temperatura en la oxidación que en la reducción, se favorece una conversión de equilibrio. Además en la figura 2.4 se muestra como referencia la curva teórica de equilibrio calculada por minimización de energía libre de Gibbs (discontinua) del reformado seco catalítico de biogás con una composición alimentada de 12,5% CH₄ y 12,5% de CO₂ (resto N₂), como en el caso de los experimentos realizados. A diferencia de las curvas de equilibrio sólido-gas, las curvas de equilibrio gas-gas cambian dependiendo de la dilución y la composición elemental del reactivo usado. El punto donde se cruza el equilibrio sólido-gas y gas-gas en el diagrama BG está en torno a 590 °C, así que existe una temperatura mínima de trabajo. A temperaturas inferiores a esta, el reformado de metano no es capaz de producir una composición gaseosa en la que el hierro sea la especie estable y la reducción se produzca.

Como se describirá en el capítulo 3 de resultados experimentales, la transformación de las diferentes especies sólidas se ve reflejada en la composición de la fase gaseosa a la salida del reactor. La composición en cada etapa puede ser representada en el diagrama BG.

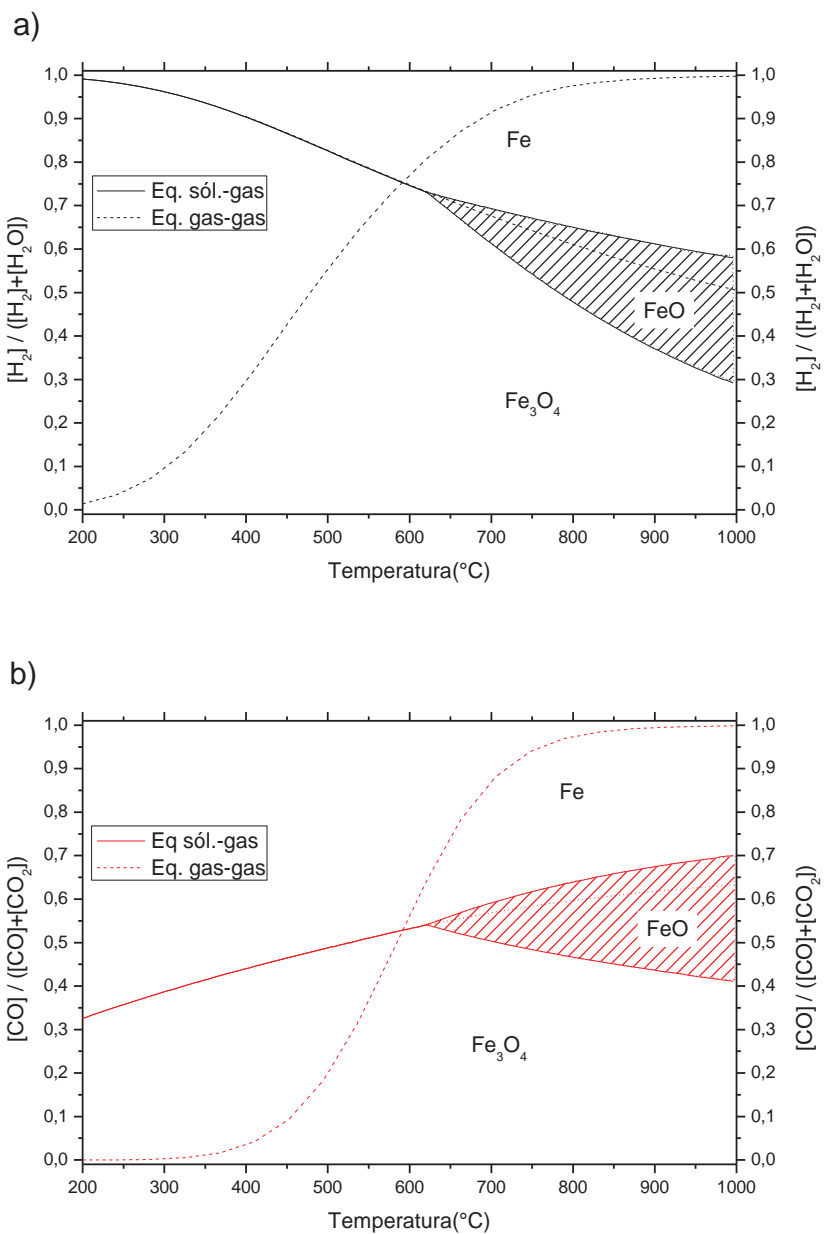


Figura 2.4 - Diagrama de Baur-Glaessner. Superior (a): Ratio de hidrógeno. Inferior (b): ratio de monóxido de carbono

3

3	Resultados experimentales.....	27
3.1	Termogravimetría.....	27
3.1.1	Termogravimetría con óxido de níquel.....	28
3.1.2	Termogravimetría con aluminato de níquel.....	33
3.1.3	Resumen de resultados en termogravimetría.....	40
3.2	Experimentos en lecho fijo.....	41
3.2.1	Biogás sintético	41
3.2.2	Metanol	49
3.2.3	Etanol	57
3.2.4	Ácido acético	65
3.2.5	Hidroxiacetona	72
3.2.6	Acetona	77
3.2.7	Bio-oil sintético	83
3.3	Conclusiones de los resultados experimentales	90

3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

El presente capítulo se divide en dos apartados: primeramente se explican los resultados obtenidos en termobalanza, en la cual se ha seleccionado el sólido más adecuado para el proceso. Después se observa el comportamiento del sólido y de los vapores/gases cuando entran en reacción en una instalación de lecho fijo a escala de laboratorio.

3.1 TERMOGRAVIMETRÍA

Las muestras ensayadas en primer lugar fueron mezclas de óxido de hierro dopado y óxido de níquel en forma "bulk" como catalizador. El óxido de hierro tiene pequeñas cantidades de cerio y aluminio. Este sólido se optimizó acorde con el proceso de separación de hidrógeno y metano a temperaturas en torno a 500 °C (Escuer 2008). A esta temperatura el metano actúa como inerte y no reacciona con el sólido. Por tanto, su validez para el proceso SIP es más que adecuada, ya que el hidrógeno que reacciona en la etapa de reducción reaparecerá en la etapa de oxidación con vapor de agua como producto según la reacción (r2.2) inversa. Los estudios de E. Lorente (Lorente 2008) y P. Durán (Durán 2016) demuestran su validez experimentalmente, tanto en termobalanza como en lecho fijo respectivamente.

Para la determinación de las cantidades óptimas de cada dopante, M. Escuer (Escuer 2008) realizó el trabajo experimental combinando distintos óxidos de metales y distinta proporción, y obtuvo un sólido con unas concentraciones de 98% Fe_2O_3 , 1,75% Al_2O_3 y 0,25% CeO_2 . La bondad del sólido se puede observar en la figura 2.1 ya mostrada en la sección experimental. Su reactividad no se ve alterada apreciablemente a lo largo de los ciclos sucesivos con reducción con hidrógeno y oxidación con vapor de agua a 450 °C. En el trabajo de P. Durán (Durán 2016) se comprobó su comportamiento en lecho fijo. En las reducciones se obtiene una baja conversión de hidrógeno debido a que la conversión de equilibrio a 550 °C está en torno a 20%; pero en cambio, en la oxidación, trabajando con presiones de vapor de agua altas, se invierte la reacción y la conversión alcanzada es del 80%. También se pudo observar una pérdida de reactividad durante la

sucesión de diversos ciclos de oxidación, lo que provoca la necesidad de oxidar durante más tiempo para convertir el sólido completamente. En lo que difiere un experimento de termobalanza respecto de uno en lecho fijo es la baja conversión que se obtiene en el primero respecto el lecho empaquetado.

Respecto al catalizador utilizado en primer lugar, óxido de níquel “bulk”, se sintetizó de la misma manera que el óxido de hierro, por lo que también actúa como transportador de oxígeno. Debido a que las reacciones de reformado de metano producen coque, se pretende minimizar este efecto por aumento de las partículas de catalizador involucradas. Según el trabajo de T. Chen (Chen et al. 2005), cuanto menor es el tamaño de las cristalitas de níquel, mayor es la formación de coque, y de hecho se utiliza esta característica para la obtención de nanotubos de carbono a partir de la descomposición de metano. Por lo tanto, inicialmente se experimentó con óxido de níquel de tamaño de cristalita del orden del de la partícula (100-160 micrómetros) para minimizar la formación de carbono.

Ya no como catalizador, sino su efecto como transportador de oxígeno ya ha sido revisado en trabajos de “Chemical Looping Combustion” (CLC), donde la oxidación se realiza con aire (Jerndal et al. 2006; Adanez et al. 2012). Termodinámicamente no es posible oxidarlo con vapor de agua, por lo que la fase de níquel se ha considerado constante durante todos los ciclos. Al igual que el óxido de hierro también sufre sinterización, e incluso cuando se usa soportado sobre alúmina, es capaz de reaccionar formando aluminato de níquel y por tanto perdiendo fase activa (Gayán et al. 2008).

Además de los sólidos por separado, también se testó la posibilidad de sintetizarlos conjuntamente obteniendo una ferrita de níquel, NiFe_2O_4 . Los experimentos realizados demostraron que eran necesarias temperaturas mayores para el mismo grado de conversión. Probablemente esto es causado por la menor movilidad del oxígeno reticular y la ausencia de fase catalítica activa para la reducción. En el trabajo de (Pans et al. 2013) también se llegó a la misma conclusión, teniendo que sintetizar transportador y catalizador por separado.

3.1.1 TERMOGRAVIMETRÍA CON ÓXIDO DE NÍQUEL

Los primeros experimentos realizados utilizó una rampa de calentamiento ($\beta=5$ °C/min) desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con mezclas 12%

(vol.) de metano y 12% (vol.) de dióxido de carbono. En la figura 3.1 se muestran los resultados del comportamiento del óxido de hierro, del óxido de níquel, de la mezcla de ambos y del sólido resultante de la síntesis conjunta de los dos (NiFe_2O_4). Como se ha mencionado, el Fe_2O_3 es capaz de reaccionar con metano a una temperatura de 550 °C, pero este es inerte cuando entra en contacto con Fe_3O_4 . A partir de 850 °C se reduce hasta la fase wüstita ($\text{Fe}_{0.89}\text{O}$). El estado de oxidación puede variar entre $\text{Fe}_{0.84}\text{O}$ a $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ (Redl et al. 2004). Esta reducción no es causada por el propio metano, sino que a esa temperatura comienza a producirse descomposición catalítica de metano produciendo hidrógeno capaz de reducir el óxido y carbono sólido (coque).

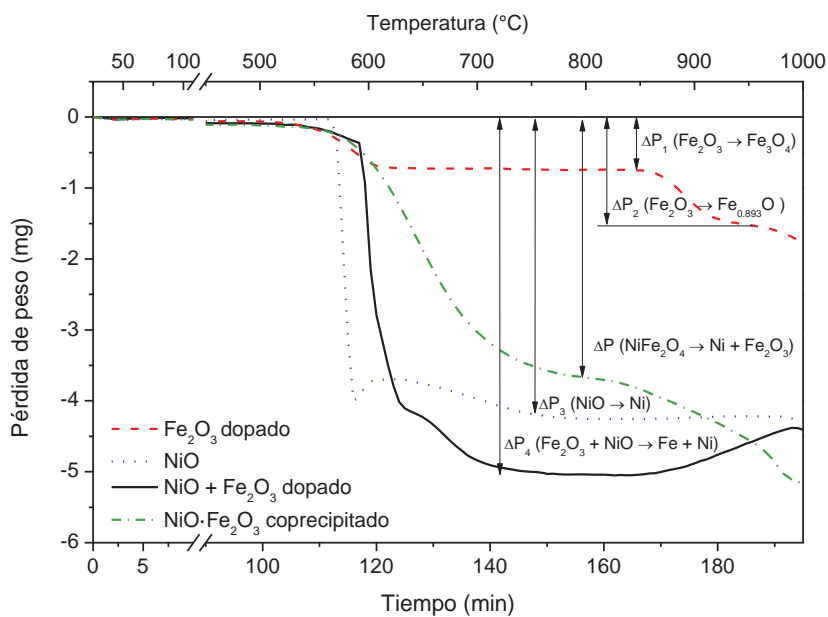


Figura 3.1 – Reducción en rampa de temperatura de los sólidos individuales, mezclados mecánicamente y sintetizados conjuntamente.

En el caso del óxido de níquel, la reacción con metano comienza a 560 °C y evoluciona rápidamente hasta llegar a un punto en el que el níquel comienza a actuar además de como reactivo, también como catalizador. El metano comienza a descomponerse y forma carbono sobre el níquel aumentando la masa de la muestra. En torno a 600 °C, la masa llega hasta un máximo local, a partir del cual la masa comienza a disminuir lentamente estabilizándose la masa en un valor aproximadamente constante. Finalmente a 800 °C se gasifica todo el carbono. De este comportamiento se desprende que la temperatura de operación debe de ser como mínimo de 700 °C para evitar una alta formación de coque.

Cuando los dos sólidos se encuentran juntos, el efecto no es aditivo sino que existe competencia entre las reacciones. Debido a que la reacción con el oxígeno del óxido de hierro comienza antes que la del óxido de níquel, esta última se ve desplazada a temperaturas mayores, ya que el metano disponible es consumido por el óxido de hierro. Tras la reducción del óxido de níquel, ya existe fase activa y comienza el reformado seco de metano (r 2.3), produciendo hidrógeno y monóxido de carbono. Éstos son capaces de reducir el Fe_3O_4 , y se observa cómo inmediatamente después de reducirse el níquel, la caída de peso prosigue (se observa un cambio de pendiente en torno a un peso de -2 mg). Antes de llegar a la conversión completa, se ve un “hombro” debido a la formación de carbono que se produce por el níquel. Esta formación-gasificación dura menos tiempo que en el caso de solo níquel, por lo que el hecho de mezclar los dos sólidos favorece la rápida desaparición de este carbono. Luego, a partir de 900 °C, vuelve a formarse carbono por acción de la descomposición térmica del metano.

Cuando se sintetizan conjuntamente los dos óxidos, la reducción necesita más temperatura en comparación con la mezcla mecánica. Por lo que se desecha la posibilidad de usar este óxido mixto. Tras este comportamiento de los sólidos se opta por utilizar la mezcla mecánica y ver su comportamiento a diferentes temperaturas en isoterma. El rango de temperaturas trabajado es de 600°C hasta 900°C.

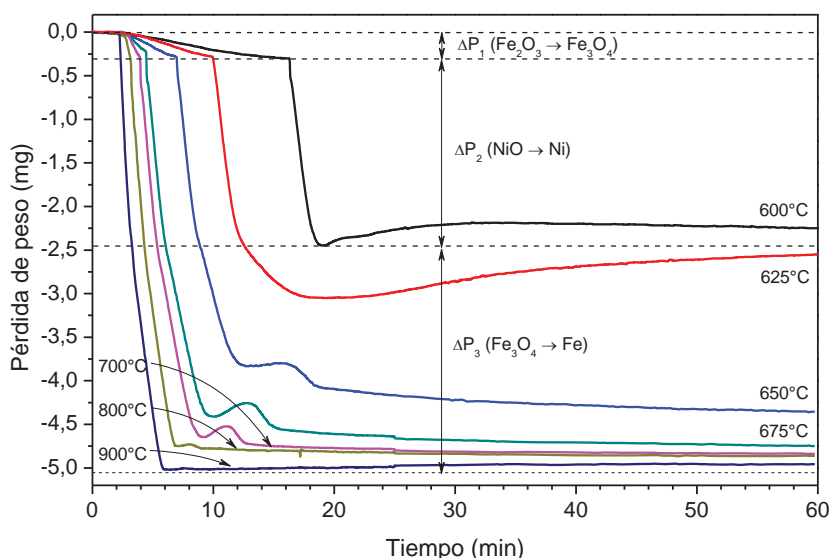
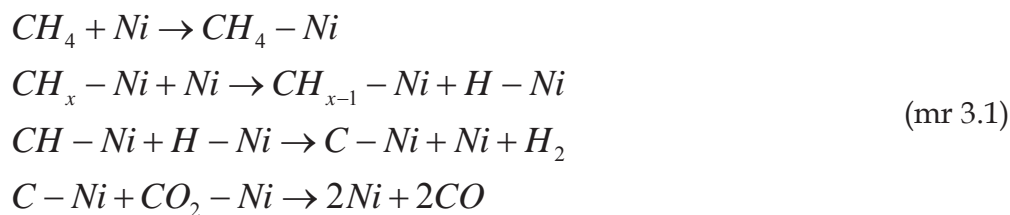


Figura 3.2 – Reducción isoterma de la mezcla mecánica 50% NiO y 50% Fe₂O₃ dopado (% masa).

La figura 3.2 muestra los resultados obtenidos en isoterma con la mezcla mecánica de óxido de hierro y óxido de níquel. Es posible observar como en casi todos los casos se repiten las mismas etapas, y que suceden consecutivamente. La reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 es la primera y cuanto mayor es la temperatura, menor es el tiempo de reducción. La pérdida de masa se identifica fácilmente por un brusco cambio de pendiente. La siguiente etapa es la reducción de NiO a níquel metálico y la velocidad de reacción es similar en todos los casos. Cuando sucede este tipo de comportamiento en el que no varía la velocidad de reacción con la temperatura, es debido a que se trata de una etapa de reacción controlada por la transferencia de materia intraparticular. La siguiente etapa es la reducción del Fe_3O_4 hasta hierro. A temperaturas inferiores a 650 °C esta no se produce en gran extensión. El punto donde se cruza el equilibrio sólido-gas y gas-gas está en torno a 590 °C (figura 2.4), así que la temperatura mínima de trabajo teórica es observada también experimentalmente. En el resto se puede observar el mismo comportamiento, cada vez más acentuado con la temperatura: Primero la pérdida de peso debido a la reducción del óxido de hierro y luego aparece un comportamiento inesperado en el que se forma carbono y tras pasar un tiempo se gasifica. Este fenómeno se justifica con una formación de carbono en la que la partícula se satura y tras esto la reacción de gasificación con CO_2 supera en velocidad a la de descomposición de metano. Remarcar que la suma de estas dos reacciones es el reformado seco de metano (r 2.3), mostrando que las dos etapas que proceden son el mecanismo de reacción propuesto en bibliografía (Verykios 2003; Fan et al. 2009).



Este mecanismo es el mismo que ocurre en el reformado con vapor de metano (Wang 1999; Verykios 2003) (mr 3.1). Primero, el metano es adsorbido en las partículas de catalizador procediendo a la deshidrogenación progresiva de la molécula hasta llegar a formar carbono. Mientras, el dióxido de carbono (o vapor de agua) se adsorbe en centros activos cercanos para reaccionar y formar monóxido de carbono. La etapa limitante es la descomposición del metano. También es aceptable asumir que el carbono formado en los experimentos isotermos no solo se gasifica por reacción con el CO_2 sino también con el oxígeno de red existente en los sólidos, ya que como no llega hasta el límite inferior, se asume que aún existe oxígeno en el sólido.



En la caracterización del sólido tras estos experimentos con espectroscopía Raman y microscopía SEM-EDS (figura 3.3) se observó que el carbono formado tras reducción se encontraba mayoritariamente en la partícula de níquel, por lo que se confirma que las zonas de adsorción y por tanto de catálisis son exclusivamente en el níquel. De encontrar carbono en las zonas donde hay hierro se podría confirmar que la catálisis sucede en ambas sólidos.

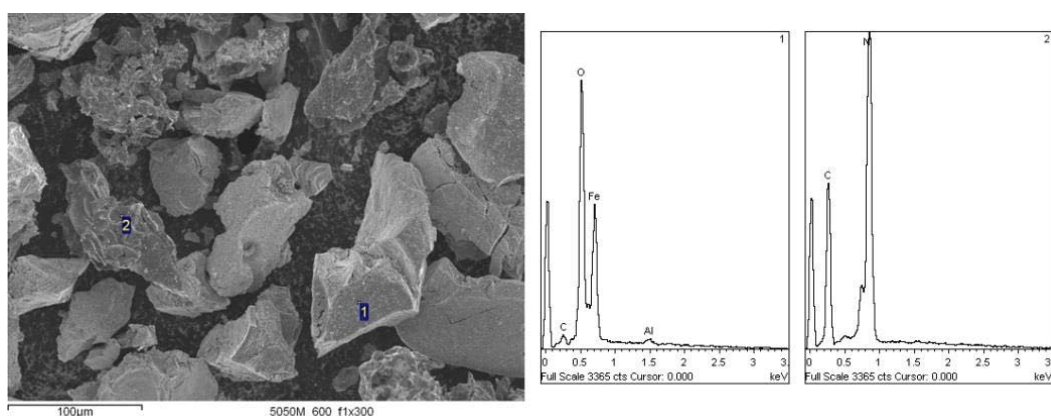


Figura 3.3 - Fotografía SEM (izquierda) y análisis EDS (derecha) de la mezcla de sólidos.

Tras la reducción es necesario oxidar la muestra para completar el ciclo. Esta se realizó siempre a 500 °C con vapor de agua. En estas condiciones el agua reacciona con el óxido de hierro dejando el carbono depositado sobre la partícula inalterado. Los gases a la salida de la termobalanza fueron analizados con micro-GC y espectrometría de masas y no se observaron cantidades de monóxido de carbono apreciables (límite de detección igual a 20 ppm). Para resumir, se ha comprobado cómo utilizando mezclas mecánicas de óxido de hierro y níquel para el SIP es posible producir hidrógeno de alta pureza ($[CO] < 20\text{ppm}$). Tras estos resultados es conveniente comprobar los efectos del número de ciclos y su uso en un reactor de lecho empacado.

En el trabajo de J. Berenguer (Berenguer 2011) se llevó a cabo la experimentación correspondiente a utilizar la mezcla de sólidos en un lecho fijo. En esta se observó cómo la descomposición del metano es más lenta que

la gasificación o combustión sólida del carbono cuando el catalizador pierde actividad por deposición de coque. A una temperatura de 700 °C, la conversión de metano es completa en los primeros 5 minutos y tras un breve periodo de tiempo comienza a disminuir la conversión rápidamente. La desactivación por saturación de la superficie del níquel con carbono es muy acusada y se hace inviable trabajar con este tipo de catalizadores "bulk". Además, al realizar la limpieza del reactor se obtuvo un sólido que se sinterizaba con mayor facilidad que los utilizados posteriormente y ya en el primer ciclo era inservible para el siguiente.

3.1.2 TERMOGRAVIMETRÍA CON ALUMINATO DE NÍQUEL

Se ha observado que tanto en termobalanza como en lecho fijo el óxido de hierro dopado funciona correctamente y el problema es el catalizador. A pesar de su mal funcionamiento, sí que se ha comprobado que el níquel es apto para la descomposición del metano, pero requiere un cambio en la estructura macromolecular de la partícula. Utilizando la misma filosofía que en el óxido de hierro dopado, es necesario utilizar un óxido refractario que disminuya considerablemente la sinterización del níquel. La alternativa pasaría por utilizar el aluminio en la síntesis del catalizador, pero utilizando un método probado para el reformado de metano con CO₂. El trabajo de Al-Ubaid (Al-Ubaid and Wolf 1988), refleja la bondad de utilizar aluminato de níquel no estequiométrico (exceso de níquel) en el reformado de metano con vapor sintetizándolo por un método de co-precipitación. Se obtienen altas superficies específicas, además de una buena dispersión de pequeñas cristalitas por la superficie. Su estructura cristalina es del tipo espinela, la cual es muy estable incluso a altas temperaturas. También se han realizado otros trabajos (Galdámez et al. 2005; Vagia and Lemonidou 2008; Bimbela 2009) que confirman la idoneidad de este catalizador para la etapa de reducción del SIP..

Una vez elegido el nuevo catalizador fue necesario encontrar las condiciones óptimas para operar cambiando variables como la proporción de NiO en el catalizador y la relación de peso de óxido de hierro respecto a catalizador necesaria. El objetivo era maximizar la producción de hidrógeno con una conversión máxima de metano.

En primer lugar se optimizó la composición del catalizador manteniendo constante su cantidad en un 15% en peso del total de la mezcla. Este porcentaje de partida se obtiene de trabajos anteriores con el catalizador "bulk" (Campos 2011). La cantidad de Fe_2O_3 es suficiente, por lo que se toma como punto de partida. Los porcentajes de NiO respecto al estequiométrico en peso del catalizador fueron 0% (NiAl_2O_4 estequiométrico), 10%, 20% y 40%. Se realizaron experimentos en termobalanza en rampa de temperatura ($\beta=5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$. La composición del gas reductor se mantuvo en 12% (vol.) de metano y 12% (vol.) de dióxido de carbono.

En la figura 3.4 se puede ver el comportamiento de los 4 catalizadores ensayados mediante medida indirecta de la pérdida de peso del óxido de hierro dopado. La curva identificada como C0 corresponde con la espínela estequiométrica. Se ve como no tiene ningún efecto catalítico en el reformado seco. De ser así, generaría suficiente hidrógeno y monóxido de carbono capaz de reducir el óxido de hierro. En cambio, la curva es idéntica a cuando no existe catalizador (figura 3.1). Por tanto esta funciona como soporte. Las curvas C10 y C20 son semejantes y se ve que en ambas existe efecto catalítico en la reacción por la pérdida de peso del óxido de hierro. En torno a $510\text{ }^\circ\text{C}$ comienza a reducirse el Fe_2O_3 , y presumiblemente también el NiO que se encuentra en exceso respecto al estequiométrico en el catalizador. Debido a que la cantidad respecto al total de muestra es mínima (1.5%(peso)), no se puede identificar con claridad. A $600\text{ }^\circ\text{C}$ el Fe_3O_4 se reduce finalizando a $700\text{ }^\circ\text{C}$ sin ninguna producción de coque que se identificaría con una subida de peso. Para la mezcla con mayor proporción de fase activa, C40, se observa como vuelve a perder peso a $510\text{ }^\circ\text{C}$ en la primera reducción y en la segunda se para bruscamente en una pérdida de peso de 17%. La formación de carbono es mayor en comparación con los catalizadores anteriores, ya que la proporción de fase activa es mayor. En torno a $750\text{ }^\circ\text{C}$ comienza a perder peso por gasificación del carbono formado. Este comportamiento ya se ha explicado en el caso de usar NiO "bulk". El mecanismo de reacción del reformado seco pasa por la descomposición catalítica de metano y la gasificación del carbono con CO_2 . Diferencias en la velocidad de reacción de ambas es lo que provocan que en ciertas condiciones preponderen una de otra, y por ello en el caso de 40/60, primeramente se produce con mayor velocidad la descomposición de metano y a partir de $750\text{ }^\circ\text{C}$ la gasificación se hace más importante. Finalmente, se escogió el catalizador 10/90 por mostrar

las mejores propiedades. A partir de ahora, el término **catalizador** se referirá exclusivamente a este: **10% NiO/NiAl₂O₄**.

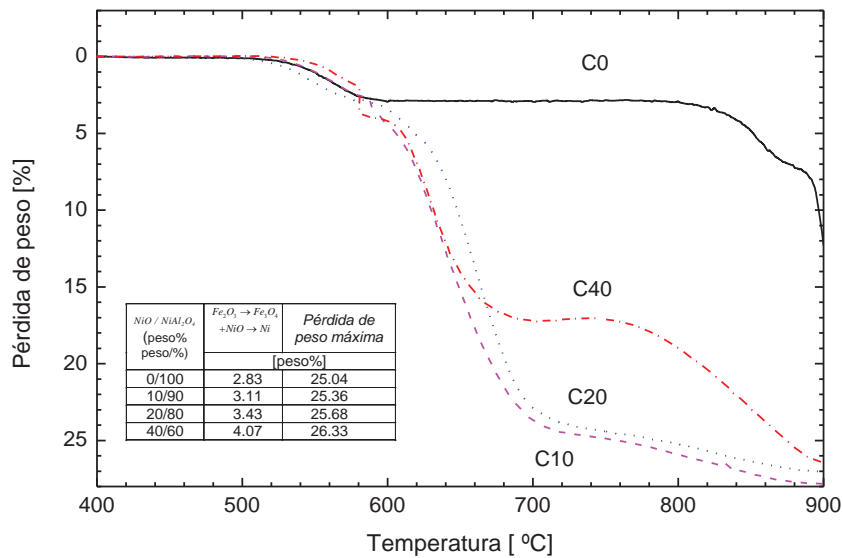


Figura 3.4 - Reducción en rampa de temperatura de mezclas de aluminato y óxido de hierro dopado con diferente cantidad de níquel en exceso.

El siguiente paso consistió en optimizar la relación entre la cantidad de óxido de hierro dopado y catalizador. Se probaron diferentes ratios óxido/catalizador (o/c): 100o/0c, 50o/50c, 70o/30c, 85o/15c y 90o/10c. Los resultados se pueden observar en la figura 3.5. Como referencia se puede comprobar que sin el catalizador en el sólido, el óxido de hierro solo reduce de hematita a magnetita. Posteriormente, en torno a 880 °C comienza una segunda reducción que podría ser hasta FeO o Fe. Cuando hay la misma cantidad de óxido que de catalizador, ocurre lo mismo que en el caso de 40% de catalizador anterior. Existe tanto catalizador que forma carbono que encapsula el sólido y no es capaz de seguir descomponiendo el metano, pero el CO₂ sí que gasifica el coque a partir de una temperatura de 750 °C, como se ve en el cambio de trayectoria en la pérdida de peso. El sólido 70o/30c en esencia es muy semejante al anterior, pero disminuye el efecto de formación de carbono y la gasificación también se produce a partir de 750 °C. En los dos casos con menos catalizador, 85o/15c y 90o/10c, se produce una reducción similar, aunque en el caso de menos catalizador de los dos, se retrasa 20 °C. La causa de este fenómeno es que la cantidad de hidrógeno formado no es suficiente para comenzarla a temperaturas menores. Por ello se ha elegido la relación **85o/15c** como la **mezcla óptima** para el reactor en el que la producción de hidrógeno y monóxido de carbono es suficiente para reducir el

sólido a las temperaturas más bajas posibles. A partir de ahora cuando se hable de sólido se referirá a esta mezcla. En caso de utilizar sólo óxido de hierro se indicará.

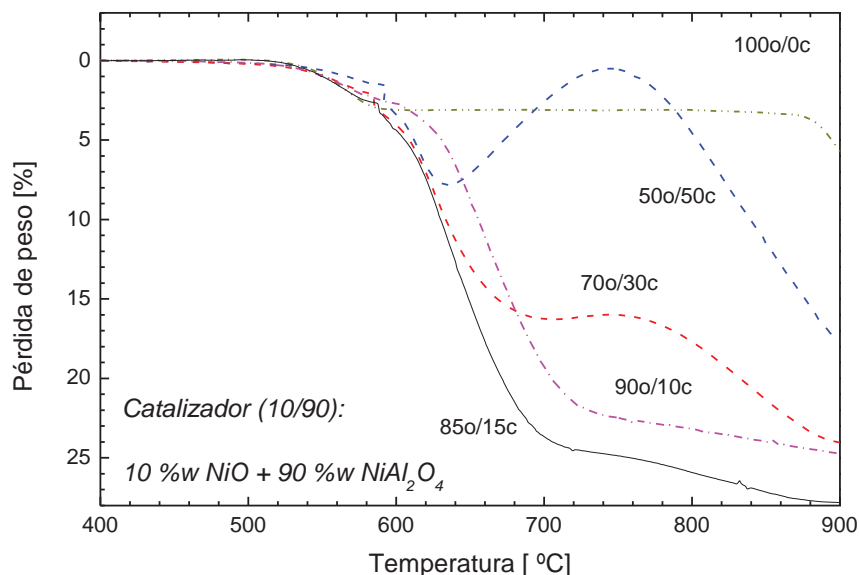


Figura 3.5 – Reducción en rampa de temperatura de la mezcla óptima con diferentes proporciones catalizador/óxido de hierro dopado

Tras observar el comportamiento en dinámico, se comprueba la evolución a lo largo de los ciclos trabajando en condiciones isoterma. En la figura 3.6 se muestran 4 ciclos de reducción-oxidación consecutivos. La reducción es a 700 °C (considerada temperatura suficiente según los resultados previos, Fig. 3.4), y la oxidación a 500 °C. En los 4 ciclos se observa como las reducciones son muy rápidas y en menos de 5 minutos se es capaz de reducir todo el sólido. Tras esto, la formación de carbono se ve como un crecimiento aproximadamente lineal con el tiempo. Este tipo de crecimiento es característico de reacciones en las que controla la difusión (Chen et al. 2005). La velocidad de producción de carbono, identificada como la pendiente de crecimiento del peso de la muestra en la gráfica, disminuye para cada ciclo respecto al anterior. Esto puede explicarse atendiendo a que cada vez el catalizador contiene más carbono sobre su superficie y la actividad catalítica disminuye por bloqueo de los centros activos. Se espera que cuanto mayor sea el número de ciclo, menos carbono se forme, llegando a un punto de formación nula de carbono. A pesar de ello, la reducción sigue siendo rápida en el cuarto ciclo, por lo que la actividad catalítica es suficiente. El hierro podría actuar como catalizador para la descomposición de metano, causante de la formación de carbono, pero las temperaturas necesarias para este

proceso son superiores a 800 °C (Fan et al. 2009), por lo que se atribuye toda la actividad catalítica al níquel. Este efecto provoca que el coque formado se encuentre principalmente en el níquel, como se detecta mediante caracterización en Raman.

En las oxidaciones se aprecia una ganancia de peso casi completa, que disminuye con el número de ciclo. Principalmente se debe a la sinterización del óxido de hierro. Las condiciones de operación son suficientes para producir una pérdida de capacidad reductora por colapso de la estructura metálica y una consecuente pérdida de superficie específica (Bleeker et al. 2009).

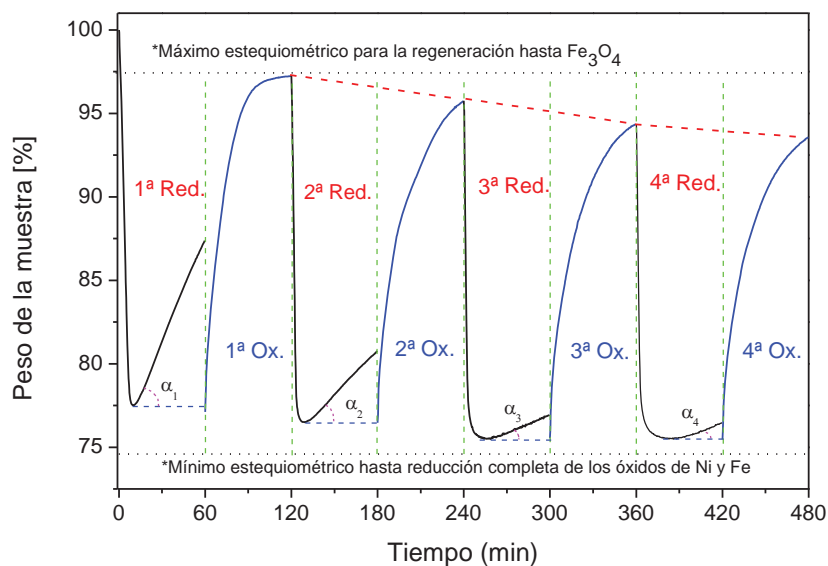


Figura 3.6 - Evolución del peso de muestra a lo largo de 4 ciclos consecutivos de reducción y oxidación a temperatura de 700 °C en la reducción y 500 °C en la oxidación (El peso del coque es obviado al fijar el peso inicial en la oxidación)

Si se comparan las reducciones a diferentes temperaturas, desde 650 °C a 800 °C (figura 3.7.a), se puede identificar fácilmente cómo al aumentar la temperatura la reducción se produce en menos tiempo y la formación de carbono es menor. Mientras a 650 °C el sólido demuestra que no es capaz de perder todo el oxígeno posible y tarda en torno a 30 minutos, a 800 °C solo dura 5 minutos, reduciéndose al máximo y formando poco carbono. Tanto la descomposición catalítica de metano, como la gasificación se ven favorecidas por la temperatura. En cambio, en las oxidaciones (figura 3.7.b), se ve el efecto totalmente contrario. Cuanto mayor es la temperatura de la reducción, la velocidad de oxidación disminuye. Aquí es patente la pérdida de reactividad

que sufre con la temperatura, ya que aun siendo la misma temperatura para todas las oxidaciones, esta se ve afectada por las condiciones de la reducción anterior, y por tanto de la estructura macro y microcristalina al inicio de la oxidación.

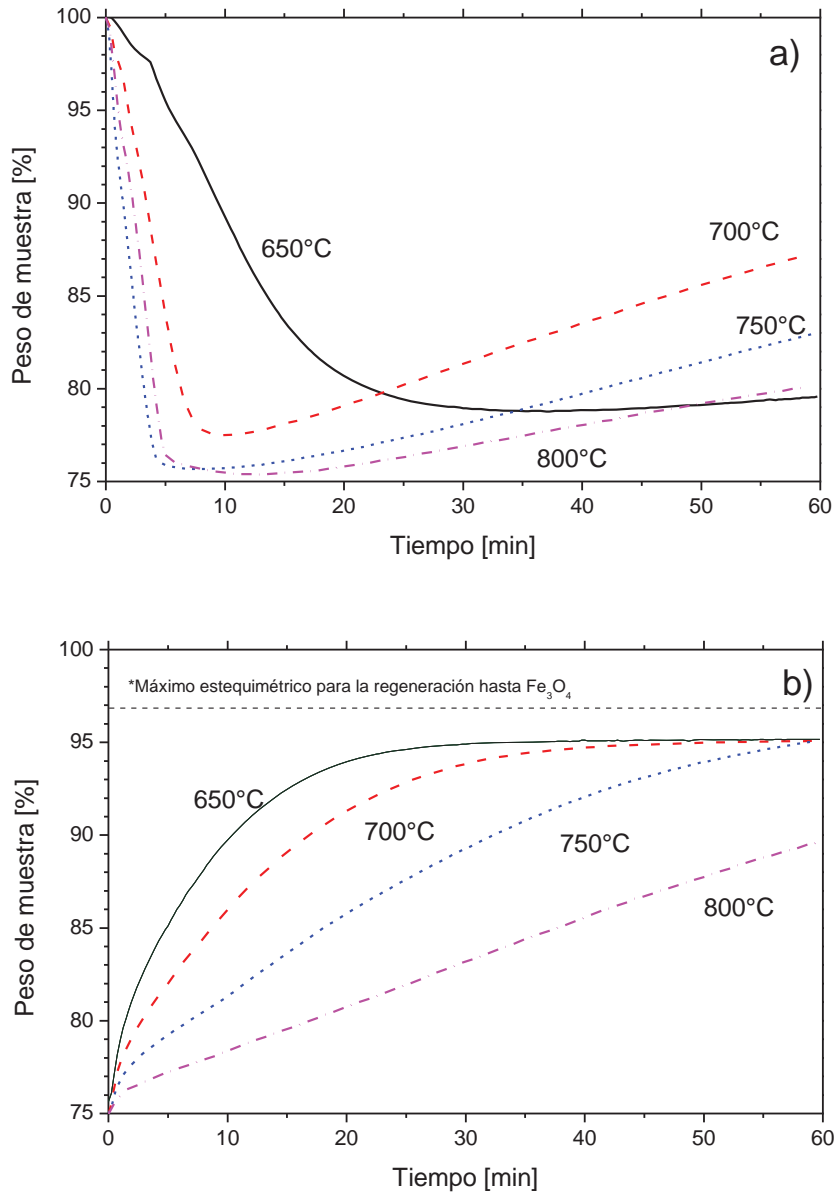


Figura 3.7 - Reducciones a diferentes temperaturas (a) y oxidaciones (b) a 500 °C con la mezcla óptima en condiciones isoterma.

Durante la inertización entre etapas, necesaria para los cambios de temperatura, cuando se pasa de 500 °C de la oxidación, a las temperaturas superiores de reducción, se produce la reacción del carbono existente en contacto con las partículas de óxido de hierro. Esta reacción sólido-sólido se

produce a partir de 750 °C, aumentando la conversión cuanto mayor es la temperatura. En trabajos de otros grupos se utilizan temperaturas constantes tanto para reducción como para oxidación (Hacker et al. 2000; Adanez et al. 2012; Thaler and Hacker 2012), pero de esa manera en la oxidación están perdiendo eficiencia en el proceso. Por un lado, la conversión es mayor a menores temperaturas y por otro lado, la energía que demanda el reactor para estar a temperaturas superiores a 500 °C es mayor.

Volviendo a realizar la caracterización del sólido después de una reducción con el objetivo de favorecer la aparición de carbono, los espectros Raman de los sólidos (figura 3.8), demuestran nuevamente que la descomposición del carbono se realiza exclusivamente en la partícula de catalizador y que no existe carbono apreciable sobre la partícula de óxido de hierro. La partícula de hierro por exposición al ambiente, tiene facilidad extrema por reoxidarse con el aire en una pequeña capa superficial de Fe_2O_3 y gracias a ello es posible identificarla (hierro metálico es indetectable en Raman). A pesar de ello, no existe ningún indicio de que la reacción entre óxido de hierro y un posible carbono en la superficie, puesto que la temperatura ambiente es demasiado baja para que una reacción sólido-sólido se lleve a cabo.

El espectro del residuo carbonoso muestra dos bandas características: la banda D (1350 cm^{-1}) que se relaciona con el grado de defectos del carbono y la banda G (1580 cm^{-1}), indicador del grado de grafitización. A la vista del análisis, el carbono tiene un alto grado de desorden y por tanto la proporción de carbono amorfo es apreciable.

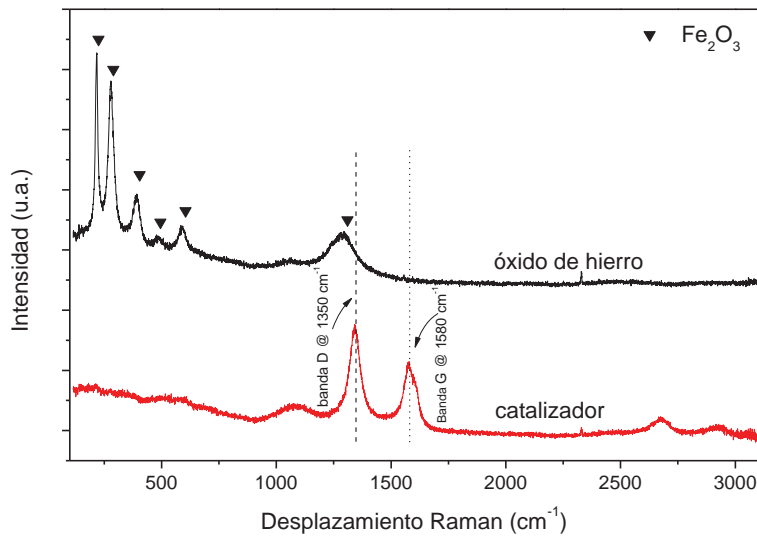


Figura 3.8 - Espectro Raman de la mezcla óptima después de 4 ciclos a 700 °C en la reducción y 500 °C en la oxidación

3.1.3 RESUMEN DE RESULTADOS EN TERMOGRAVIMETRÍA

Como resumen del capítulo correspondiente a los experimentos termogravimétricos, se puede afirmar que:

- el catalizador de NiO “bulk” no cumple las características necesarias para el proceso debido a su alta formación de carbono y consecuente encapsulación de la partícula disminuyendo gravemente su actividad;
- el catalizador obtenido de aluminato de níquel con exceso de la fase óxido de níquel en un 10% (10%NiO/NiAl₂O₄) es adecuado para el reformado seco de metano, produciendo cantidad suficiente para la reducción del óxido de hierro presente en la mezcla de sólido;
- el carbono formado se encuentra principalmente en la partícula de níquel, confirmando que la reacción de descomposición de metano se produce exclusivamente en esta y el óxido de hierro reacciona con el gas producto del reformado seco;
- existe una situación de compromiso entre una baja temperatura en la que la formación de carbono es demasiado alta y la velocidad de reacción baja, y una temperatura alta en la que la pérdida de capacidad reductora se manifiesta en una velocidad de oxidación baja causada por la sinterización de las partículas.

3.2 EXPERIMENTOS EN LECHO FIJO

Tras encontrar las condiciones experimentales óptimas y el sólido adecuado en el que el proceso SIP funciona, se aumentó la escala de trabajo a un lecho fijo a escala de laboratorio. Para ello en esta sección se va a estudiar el comportamiento de diferentes compuestos pertenecientes a un bio-oil o un biogás para confirmar su viabilidad.

Primeramente se expondrá el comportamiento de un biogás con la mezcla sólida completa. Posteriormente se estudiará la fracción alcohólica sin utilizar catalizador y como componentes modelo metanol y etanol. Tras esto, con catalizador y transportador de oxígeno, se revisará el comportamiento de vapores de diferentes compuestos modelos. Finalmente se hará una comprobación con una mezcla que asemeja un bio-oil real.

3.2.1 BIOGÁS SINTÉTICO

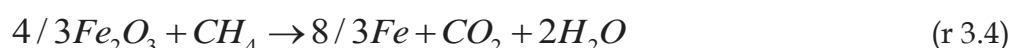
El biogás proviene de la fermentación anaerobia de residuos y tiene una composición que está constituida mayoritariamente por metano y dióxido de carbono. Tiene trazas de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno e hidrógeno pero los experimentos realizados en este apartado los obvian de la mezcla gaseosa. La cantidad de metano varía entre 50 y 70 %vol. del total, siendo el resto CO₂. Como se ha visto en el capítulo de termogravimetría, el metano es un compuesto inerte en las condiciones de trabajo y con sólo óxido de hierro dopado no es posible la reacción. La mezcla sólida utilizada estará constituida por el transportador de oxígeno, el catalizador y la arena.

En la instalación de laboratorio utilizada, se analizan los gases de salida con un cromatógrafo CE Instruments, modelo GC 8000. Este es un instrumento antiguo que permite medidas de muestras cada 20 minutos. Debido a la dinamicidad del proceso, fue necesario obtener más puntos para observar en más detalle la evolución de la reacción. Para ello se acopló en paralelo un espectrómetro de masas en continuo, modelo Pfeiffer Omnistar. Con este sistema de medición se consigue una lectura en tiempo real de la evolución en la composición de los gases mediante la adopción de especies característica de una determinada masa atómica (p.ej. masa 15 para los productos de descomposición del CH₄). Es necesaria la presencia de ambos

equipos porque el espectrómetro de masas varía mucho su señal de un día a otro debido a varios factores externos (Turner et al. 2004). Por ello la señal es calibrada “in situ” con los análisis del cromatógrafo, que son cuantitativos. El resto de elementos de la instalación como el sistema de alimentación y el horno son comunes a las otras instalaciones.

En este caso no se muestra experimentos sin sólido (blanco de sólido) o con sólo óxido de hierro (blanco de catalizador) debido a que no tiene ninguna actividad. Esto verifica lo ya visto en los experimentos de termogravimetría. Uno de los factores más importantes del proceso es la composición elemental del reactivo o reactivos y no su naturaleza. Consecuentemente, se observarán 3 etapas de reducción pasando por los estados de oxidación propios del óxido de hierro: hematita, magnetita y hierro.

Se han ensayado temperaturas desde 600 °C hasta 750 °C. Los resultados de conversión de CH₄ y de CO₂, junto con los flujos de hidrógeno y agua como productos, se representan en la figura 3.9. Si se presta atención a la conversión de metano, mientras a temperaturas altas la conversión es prácticamente completa, a temperaturas bajas tarda unos 10 minutos en aumentar la conversión. Esto es debido al hecho de que al inicio, el óxido de níquel del catalizador no está en su fase activa, níquel metálico, y se produce la reacción de combustión entre metano y óxido de níquel (r 3.3). Esta reducción del óxido es más lenta que la que se produce directamente con hidrógeno (Tokuda et al. 1973; Piotrowski et al. 2005). Como durante la combustión no se produce hidrógeno, la duración de la reacción es más larga que el resto, en cambio a temperaturas más altas, el hidrógeno producido es mayor y la velocidad con la que aparece níquel metálico es también mayor. Además, tiene lugar la combustión del metano con Fe₂O₃ (r 3.4). Al entrar en competencia tanto la reducción del catalizador como la del transportador, el óxido de hierro reacciona preferentemente por su mayor concentración en la mezcla sólida. Consecuentemente se reafirma el hecho de que la fase activa tarde más en aparecer.



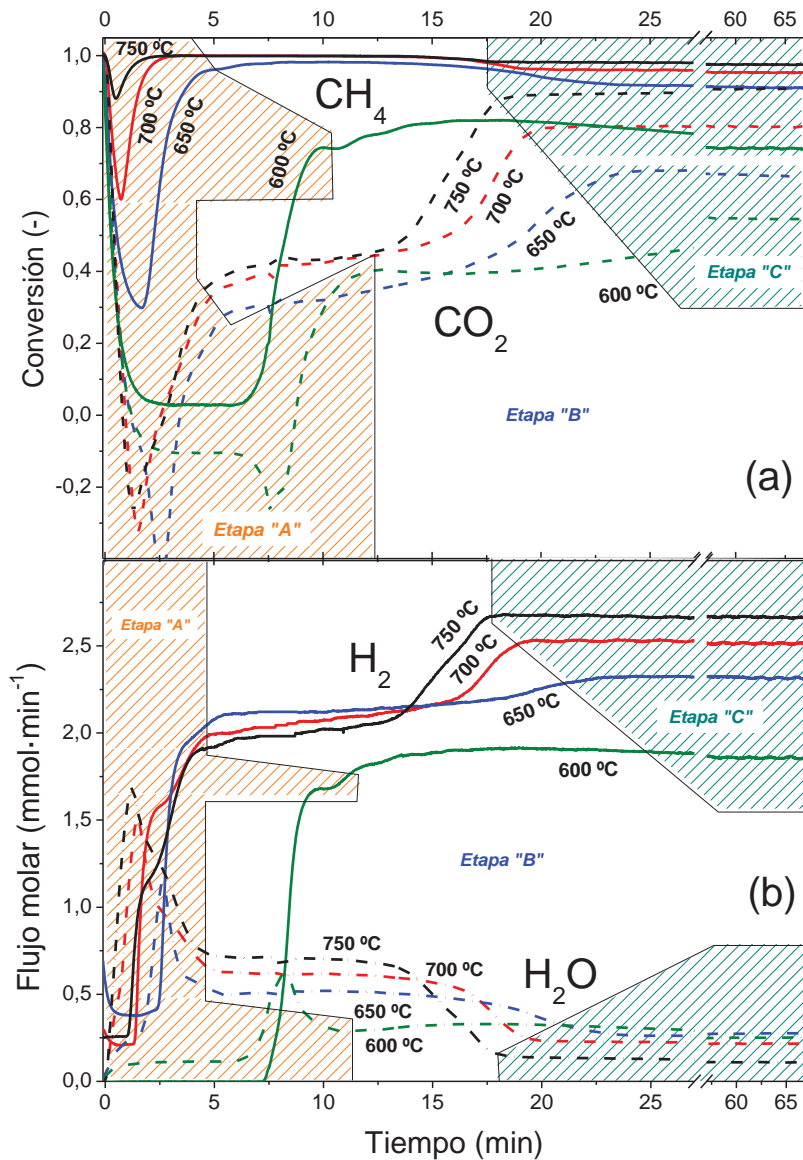


Figura 3.9 – Conversiones de reactivos (a) y flujos molares de H_2 y H_2O (b) en las reducciones con biogás a diferentes temperaturas.

Una vez se asegura la actividad catalítica, la conversión de metano es máxima y la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 ya ha ocurrido: la siguiente etapa de reducción es el paso de magnetita a hierro (etapa "B"). Como es previsible, cuanto mayor es la temperatura, la etapa de reducción dura menos. A $750\text{ }^\circ\text{C}$ y 17 minutos de reacción ya se tiene todo el transportador convertido, mientras que a $600\text{ }^\circ\text{C}$ no queda del todo claro por el pequeño salto que hay entre la segunda etapa y la última. En la etapa final (etapa "C") se produce exclusivamente reformado seco de metano. La composición corresponde con la del equilibrio en el caso de temperaturas más altas. A bajas temperaturas

no se alcanza la conversión de equilibrio del metano, pero no es del todo influyente ya que esas condiciones no son las óptimas para el proceso.

Si se representan los puntos de equilibrio en el diagrama BG (figura 3.10), se puede observar como los puntos correspondientes al equilibrio gas-gas experimental, se separan de los teóricos a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas son coincidentes. El hecho de que la conversión de metano no sea la máxima, provoca un pseudo-equilibrio que se aleja de la línea teórica. Consecuentemente, en el equilibrio sólido-gas también se presenta un comportamiento diferente del resto: a temperaturas más altas, las reducciones se encuentran alejadas de la línea teórica de equilibrio entre Fe_3O_4 y Fe un valor constante (representado por una banda rayada en la Figura 3.9), pero ahora esta separación se hace más evidente. Se mantiene la idea de restricción difusional de los reductores, hidrógeno y monóxido de carbono, para llegar al núcleo reaccionante de la partícula de óxido de hierro, y de los oxidantes, vapor de agua y el dióxido de carbono, para abandonar la partícula.

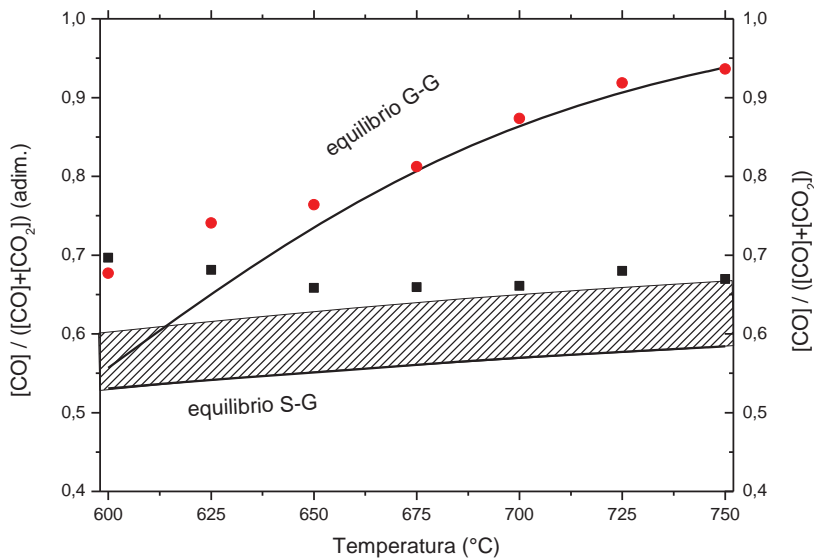


Figura 3.10 – Diagrama BG con los resultados experimentales del biogás y equilibrios teóricos en la reducción.

Si se varía la composición del biogás aumentando la proporción de metano en la mezcla gaseosa (figura 3.11), se consigue que los tiempos de reacción se hagan menores, ya que la cantidad de hidrógeno producida es mayor. Entre el metano y el dióxido de carbono, el primero es del que se obtiene mayor número de reductores (2H_2 y C(s)) moles por cada uno de CH_4). Desafortunadamente, también se provoca un aumento de la formación de

carbono. En la primera etapa de la reducción no se aprecian diferencias debido a la rapidez de la reacción. En la segunda etapa los tiempos varían de uno a otro. Finalmente, en la tercera etapa, cada mezcla tiene su propio equilibrio gas-gas. Por un lado, la diferencia del equilibrio gas-gas en el diagrama es muy pequeña y en el sólido-gas son los mismos valores, porque las líneas teóricas no dependen de la composición, sino solo de la temperatura. Es muy importante este hecho para la simplificación del modelado del proceso SIP.

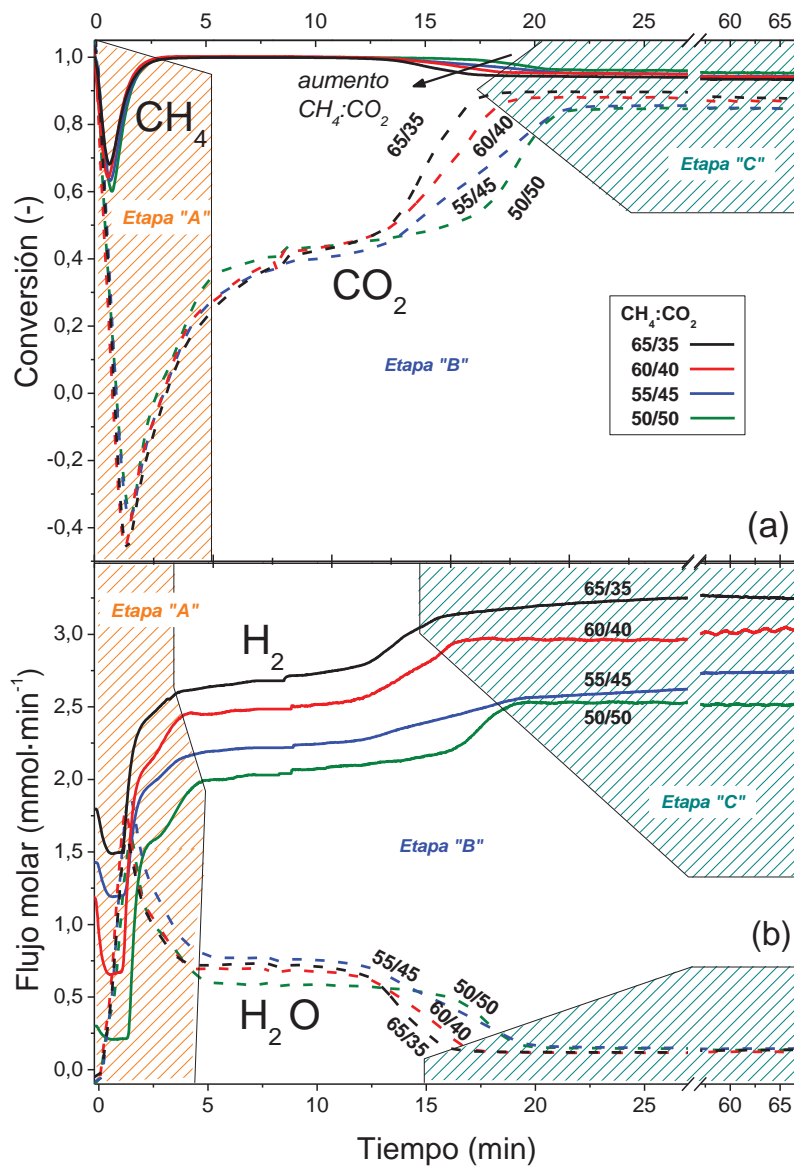


Figura 3.11 - Conversiones de reactivos (a) y flujos molares de H₂ y H₂O (b) en las reducciones con biogás a diferentes composiciones de alimentación.

Durante la evolución a lo largo de los ciclos (figura 3.12), hay una pérdida de reactividad significativa debido a la sinterización que se produce en esta mezcla de sólidos. El níquel del catalizador no es capaz de ser reoxidado por el vapor de agua y como sucede con el Fe_2O_3 , solo existe al principio de la primera reducción. Por tanto, en el primer ciclo aparece un mínimo en la conversión de metano porque el catalizador aún no está activo y en cambio en el resto de ciclos la conversión es máxima desde el principio. Igualmente, la conversión de CO_2 indica que hay formación por encima del alimentado en el primer ciclo proveniente de la reducción del Fe_2O_3 , pero en los siguientes ciclos la conversión comienza desde aproximadamente 45%, correspondiente a la conversión de equilibrio en la segunda etapa.

Respecto a la oxidación, se muestra como ejemplo la figura 3.13. Dado que las oxidaciones no son la etapa limitante en este caso, no se ha hecho énfasis en los resultados de estas. Además, los valores obtenidos por el espectrómetro de masas oscilaban debido a variaciones de presión en las líneas y no ha sido posible obtener un estudio de rendimiento a hidrógeno como en los casos anteriores. Las concentraciones de CO_2 obtenidas en las oxidaciones se sitúan por debajo del límite del instrumento ($[\text{CO}_2] < 0.28\% \text{vol}$ y $[\text{CO}] < 0.21\% \text{vol}$). No se detectó CO , por lo que la calidad del hidrógeno producido es adecuada para su aplicación en pilas de combustible de tipo PEM, pero no se puede afirmar categóricamente ya que el instrumento no es suficientemente sensible para detectar por debajo del límite admisible para las pilas, en torno a 20 ppm de CO .

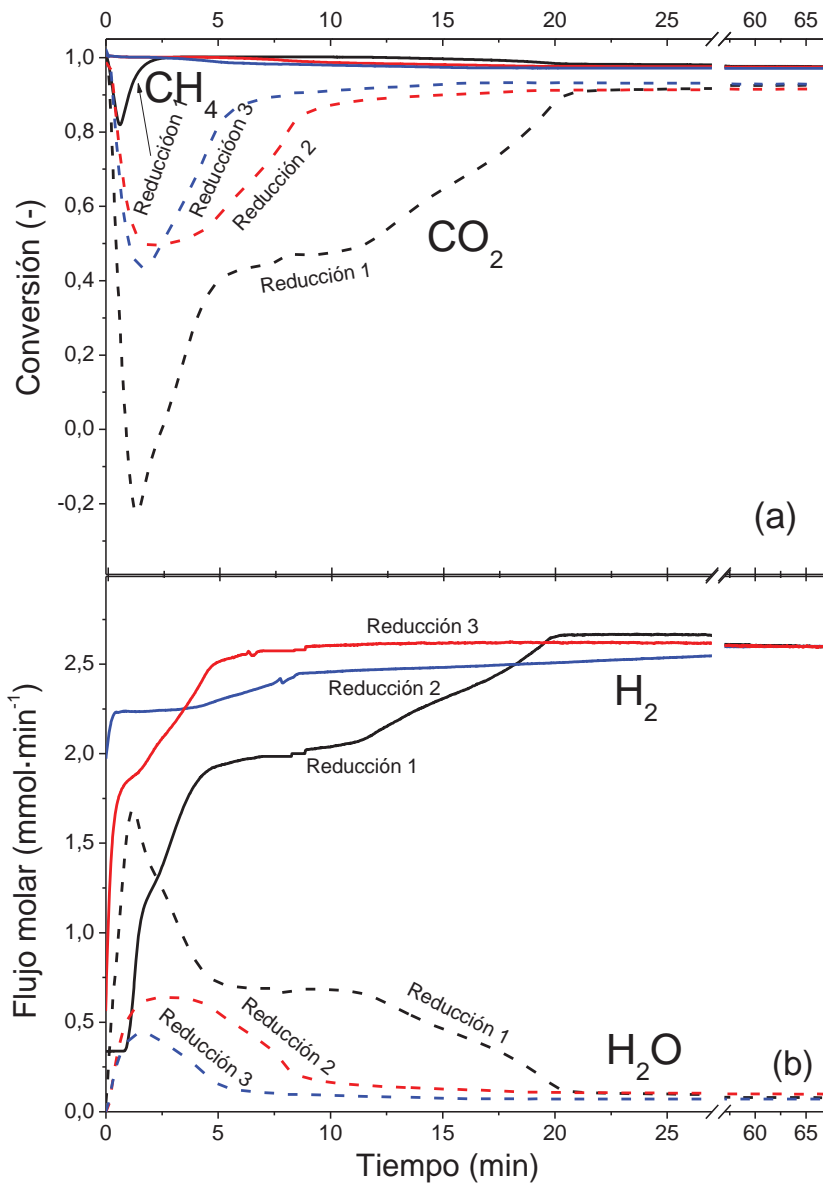


Figura 3.12 - Conversiones de reactivos (a) y flujos molares de H₂ y H₂O (b) en las reducciones con biogás a lo largo de tres ciclos a 750 °C.

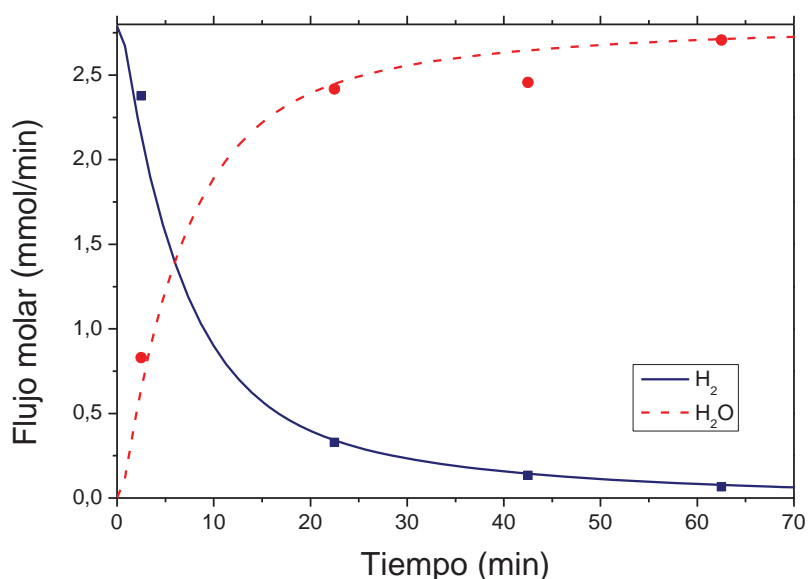


Figura 3.13 - Oxidación a 500 °C tras la reducción a 700 °C

Como los reactivos son los mismos que en el caso de la termogravimetría, se esperan resultados similares y se opta por verificar los resultados mediante espectroscopía Raman. En la termogravimetría se comprobó que el carbón se depositaba exclusivamente sobre el níquel y no en el hierro. El espectro Raman verifica este hecho, ya que en las partículas de óxido de hierro no se detectan picos de carbono (no mostrado) al contrario que en los espectros correspondientes al catalizador (figura 3.14). En esta, se observan los picos de las bandas D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}). La primera está relacionada con el número de defectos que presenta el carbono analizado y varía con la cantidad de coque amorfo presente. La segunda representa el grado de grafitización del carbono y es proporcional a la cantidad de carbono estructurado existente.

Comparando los espectros antes y después de la oxidación, no existe ninguna diferencia en la relación de picos D y G, verificando que el carbono permanece inerte sin variar su estructura o la relación de carbono amorfo (banda D) y estructurado (banda G).

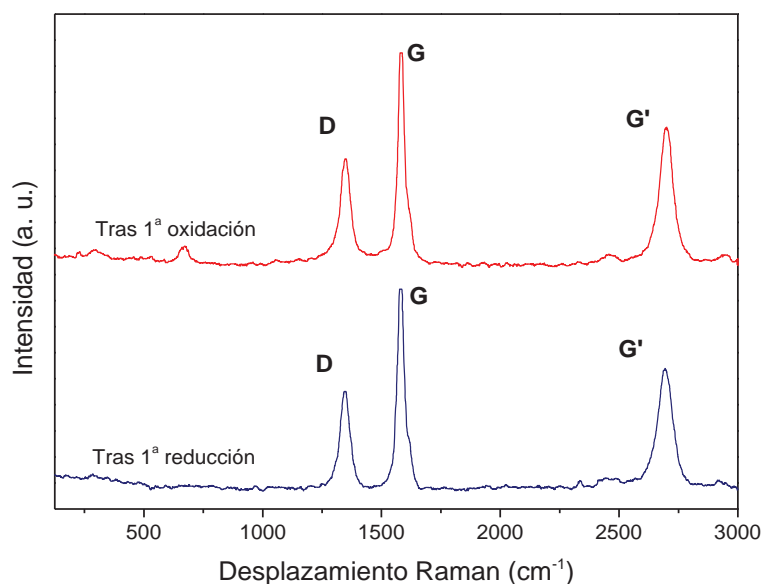


Figura 3.14 - Espectro Raman de la muestra antes y después de la primera oxidación en la reducción a 700°C.

3.2.2 METANOL

El metanol es el alcohol más simple y su producción proviene de la reacción entre hidrógeno y monóxido de carbono a temperatura moderada (250 °C) y alta presión (100 bar). En nuestro reactor se va a perseguir exactamente la reacción inversa, ya que tanto H₂ como CO serán los responsables de la reducción del óxido de hierro.

La instalación experimental utilizada en este caso es la que tiene como cromatógrafo un Agilent 7890A. La característica especial de este es que se puede alimentar vapores y gases pudiendo analizar todos los productos sin necesidad de condensar previamente. El tiempo de análisis es de aproximadamente 6 minutos. Para ello también se calorifuga toda la instalación con una temperatura mínima de 150 °C. Es también importante que no aumente en puntos clave como válvulas para evitar que los asientos poliméricos se degraden. Además, debido a la naturaleza del reactivo, es posible que se descomponga antes de llegar al reactor formando residuos en las tuberías llegando eventualmente a taponarlas y que la cantidad de reactivo que llegue al reactor sea menor que la alimentada invalidando el experimento.

Se han ensayado desde 600 C hasta 800°C en la reducción y a 500 °C en la oxidación. Previamente a estos experimentos, se ha analizado la descomposición térmica y la descomposición catalítica cuando todo el óxido de hierro está reducido y por tanto todo es fase activa (hierro metálico "bulk"). La descomposición térmica se comprobó con un lecho de arena químicamente inerte para tener un tiempo y tipo de contacto similar al que se tendrá con el sólido reactivo. Debido a que se realizó a 400 °C por encima de la temperatura a la que es posible la descomposición catalítica, se espera una conversión completa ya que el efecto del tipo de catalizador es marginal.

Con el lecho de arena se ha encontrado una conversión de ~10% produciendo en su mayoría agua y metano, es decir, térmicamente se produce una deshidratación y en baja extensión. En cambio, cuando se utiliza el transportador de oxígeno previamente reducido con hidrógeno, la conversión es completa y los productos mayoritarios son hidrógeno y monóxido de carbono. También hay pequeñas cantidades de agua, CO₂ y metano con rendimientos por debajo del 10% debido a reacciones paralelas como la "water gas-shift" (r 2.7) y la desproporción de Boudouard (r 2.6). También se produce residuo carbonoso que se ha cuantificado por descuadre de balance elemental de carbono en torno a un 18% $((C_{\text{salida}} - C_{\text{entrada}}) / C_{\text{entrada}} \cdot 100)$. Estas concentraciones son prácticamente las de equilibrio y esto ocurrirá recurrentemente con todos los reactivos utilizados.

Como ejemplo de un comportamiento habitual en el que se puede discernir cada etapa de la reducción, se ha llevado a cabo la reducción a 700 °C. En la figura 3.15 se observan los flujos molares de cada producto y los balances elementales de C, H y O. Se pueden distinguir las tres etapas correspondientes a los cambios de estado de oxidación del óxido de hierro. Los primeros 6 minutos corresponden al paso de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (etapa A). Este es rápido y la cantidad de compuestos reductores producidos es suficiente para esta primera fase de reducción.

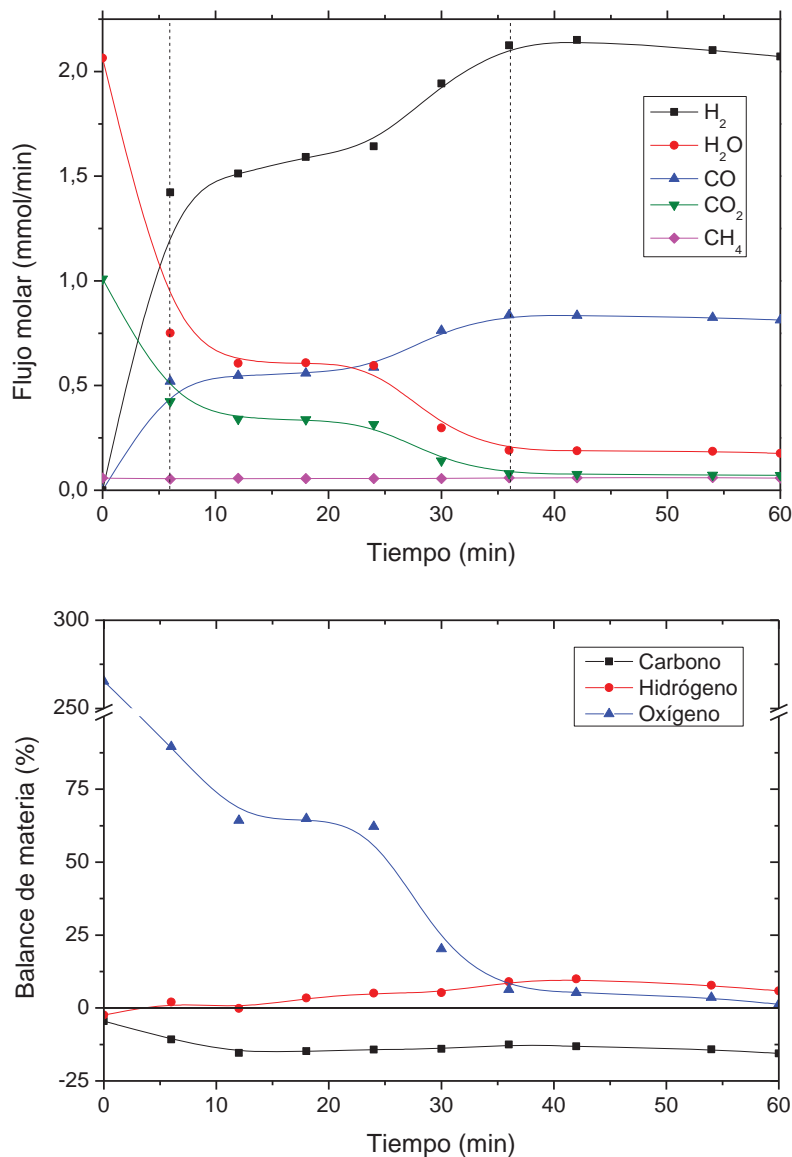


Figura 3.15 – Superior: Flujos molares de la reducción a 700 °C. Inferior: balances de materia (salida-entrada).

La etapa B comprende desde los 6 minutos hasta 36 minutos. Es el paso de Fe_3O_4 a Fe . Los productos presentan una meseta correspondiente a la conversión de equilibrio entre gases y sólidos. En la reacción, parte del oxígeno del sólido se transfiere a la corriente gaseosa y se refleja en el descuadre de balance molar del oxígeno. Los gases abandonan el reactor con un 65% más de oxígeno ($((C_{\text{salida}} - C_{\text{entrada}})/C_{\text{entrada}}) \cdot 100$). Finalmente, a partir de los 36 minutos, la única reacción que se produce es la de descomposición catalítica siendo el hierro metálico el único sólido presente. Como en el caso del óxido pre-reducido con hidrógeno, la composición es muy semejante a la

de equilibrio gas-gas. El carbono que se genera es sólido y se mantiene dentro del reactor, de modo que el balance es negativo. Además, el descuadre es contante durante la segunda y tercera etapa lo que implica que la velocidad de deposición es aproximadamente constante a lo largo del tiempo.

En la figura 3.16 se representan las ratios de CO a lo largo del tiempo a diferentes temperaturas. A mayor temperatura, la diferencia de ratios entre los equilibrios gas-gas (composición tras la descomposición) y sólido-gas (composición que abandona el reactor) son mayores; por lo tanto, el tiempo que tarda el sólido en ser reducido es cada vez menor. Mientras a 800 °C tarda en torno a 30 minutos, a 600 °C la duración se incrementa hasta 60 minutos. Además, el residuo carbonoso formado a alta temperatura es de 30% y a la menor de 7,5%. Según los resultados de la reducción, puede parecer que altas temperaturas favorecen la disminución de los tiempos de reacción, pero por el contrario, la sinterización es alta y se ve reflejada en las oxidaciones (figura 3.17). Tras la reacción a alta temperatura, la conversión del vapor de agua es baja y contante a lo largo del tiempo. Mientras, a baja temperatura, la oxidación comienza con conversiones altas y el sólido es reoxidado a tiempos bajos, en torno a 35 minutos.

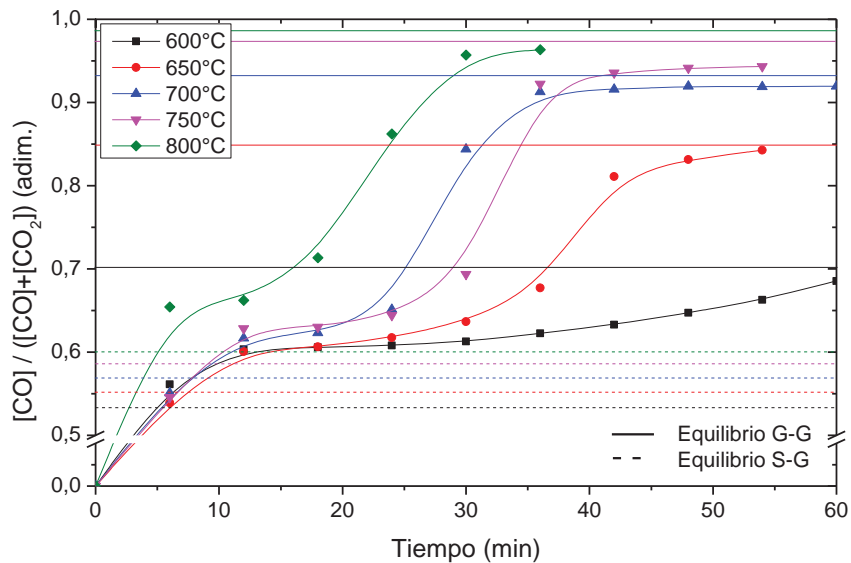


Figura 3.16 - Evolución temporal de las ratios de CO para las reducciones a diferentes temperaturas junto con las líneas de equilibrio gas-gas (línea continua) y equilibrio sólido-gas (línea discontinua).

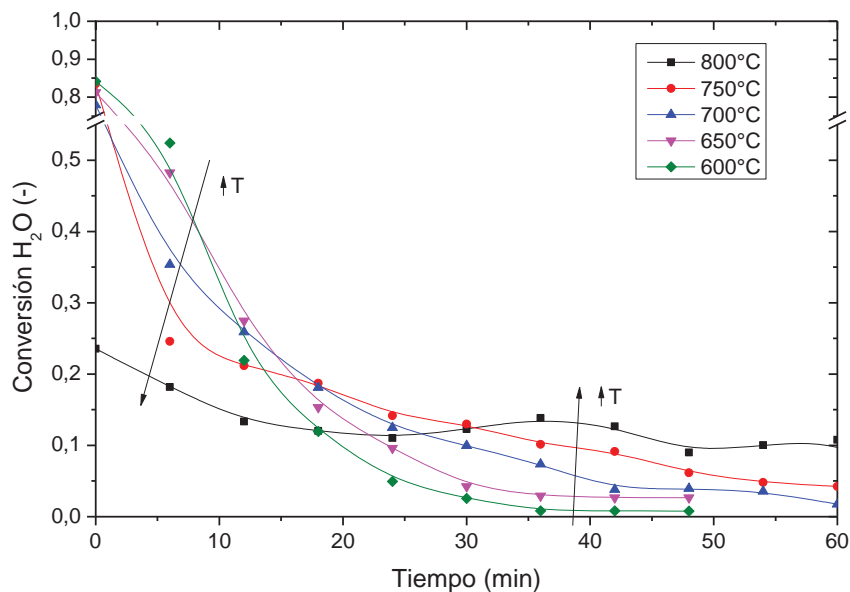


Figura 3.17 - Evolución temporal de la conversión de agua en la oxidación (500 °C) a diferentes temperaturas de reducción previa.

Si se trasladan los datos de la etapa "B" y "C" al diagrama BG (figura 3.18), se puede observar como en todos los casos los resultados experimentales se separan ligeramente respecto al equilibrio teórico, tanto en la zona del equilibrio gas-gas (correspondiente con la etapa "C") como las del sólido-gas (etapa "B"). Durante la reducción del sólido, esta separación puede ser debida a una restricción difusional del hidrógeno o del monóxido de carbono hacia la superficie interna de la partícula, o del vapor de agua o el dióxido de carbono difundiéndose desde la partícula hacia el seno del gas. Tanto en la dificultad de reactivos para entrar, como de productos para salir de la partícula, el efecto observable es un desplazamiento hacia valores superiores al punto de equilibrio. En el caso del equilibrio gas-gas, los valores empíricos obtenidos en la etapa "C" se aproximan razonablemente a los teóricos, aunque se producen diferencias apreciables a partir de los 750 °C. En estos experimentos no se utiliza catalizador y el hierro es suficiente para lograr una descomposición completa del alcohol.

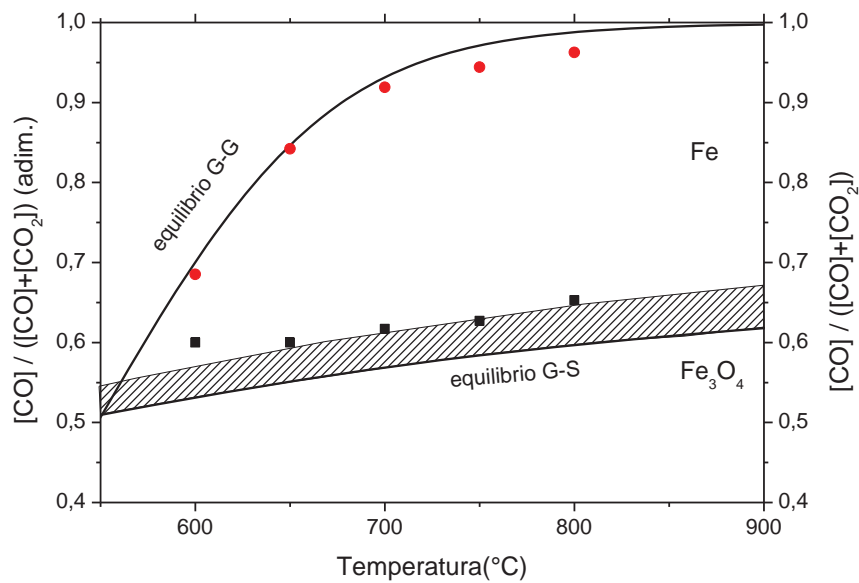


Figura 3.18 - Diagrama BG para las reducciones a diferentes temperaturas.

A pesar que la temperatura de las etapas de oxidación fue siempre de 500 °C, cuando las temperaturas de la reducción previa son altas, la conversión de vapor de agua en la oxidación subsiguiente se encuentra en torno a un 15%, muy lejos del máximo posible que es 83% ($X_{eq,500^{\circ}C}$). En cambio a 600 °C es posible llegar a esta conversión y disminuir los tiempos a prácticamente la mitad. La pérdida de reactividad del sólido a altas temperaturas involucra una oxidación más lenta debido a la sinterización producida en el ciclo anterior. Esta historia térmica, que es función de la temperatura de operación durante la reducción y del tiempo que transcurre, es muy importante para el transportador de oxígeno. Consecuencia directa es la cantidad de hidrógeno producido como se muestra en la gráfica 3.19. Además también se puede ver el efecto de los ciclos en el sólido, el cual es muy acusado tras sólo 3 ciclos redox consecutivos. Además, también es posible afirmar que el hidrógeno es de alta pureza, ya que la cantidad de CO se encuentra por debajo de las 50 ppm. Esto es causado por el carácter inerte del carbono depositado durante la reducción a las temperaturas de trabajo en la oxidación (500 °C).

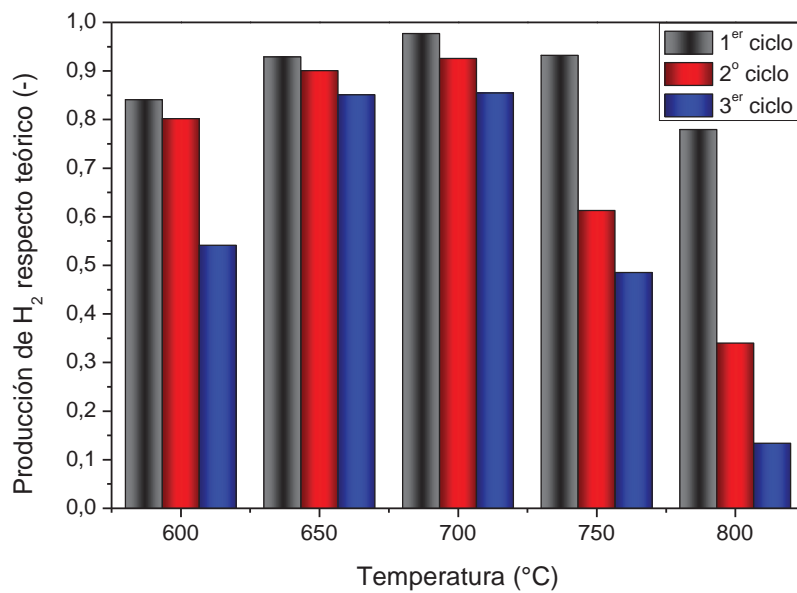


Figura 3.19 - Hidrógeno producido en las oxidaciones normalizado respecto al máximo teórico.

A 600 °C el hidrógeno producido en el ciclo disminuye debido a que en la reducción precedente no se ha podido llegar a conversión completa de sólido por aumento de presión en la línea por acumulación de coque. A 800 °C en cambio, se produce una pérdida muy acusada del hidrógeno generado por sinterización del sólido. Las oxidaciones están fijadas en un máximo de 60 minutos y durante este tiempo la conversión obtenida es muy baja (15% o inferior). Consecuentemente, la solución es utilizar una temperatura intermedia de 700 °C, en la que la cantidad de carbono producido está en torno a un 15%, pero no se produce una severa pérdida de capacidad para generar hidrógeno.

En el caso que la acumulación de carbono pueda llegar a ser un problema, es recomendable introducir un paso intermedio de eliminación del coque depositado en el sólido. Con la idea de tener un rendimiento energético lo más alto posible, existen dos vías para utilizar el carbono favorablemente. Una sería alimentando una corriente de inerte en el calentamiento desde 500 °C hasta la temperatura de trabajo de la reducción, esperando a que el carbono sufra la reacción sólido-sólido entre carbono y Fe_3O_4 en una pre-reducción. La segunda vía, sería alimentar pequeñas cantidades de oxígeno para producir una oxidación parcial del carbono formando monóxido de carbono y teniendo nuevamente una pre-reducción del óxido. Indirectamente, ambas opciones son reacciones exotérmicas y parte de esa energía se puede utilizar para el calentamiento del reactor.

Se realizó una caracterización de las deposiciones de carbono mediante SEM y TEM, que se puede observar en las fotografías de la figura 3.20. Se producen nanotubos de carbono como producto secundario. Éstos tienen un valor añadido alto, pero en este proceso no son el objetivo y las condiciones para su formación no están optimizadas. Habitualmente el mecanismo de formación de éstos sigue una serie de pasos. Primero se descompone el gas depositando carbono sobre una partícula o cristalita del sólido. Después este carbono difunde a través de la partícula o se desplaza por su superficie hasta la base. Una vez allí comienza a precipitar continuamente en la forma que tiene la cristalita y comienza a crecer con el mismo patrón. Finalmente la cristalita se separa de la base por acción de la formación del nanotubo de carbono. Si se observa la imagen 3.20, se distingue claramente la partícula de entre 20 y 50 nanómetros como precursor de la formación del tubo.

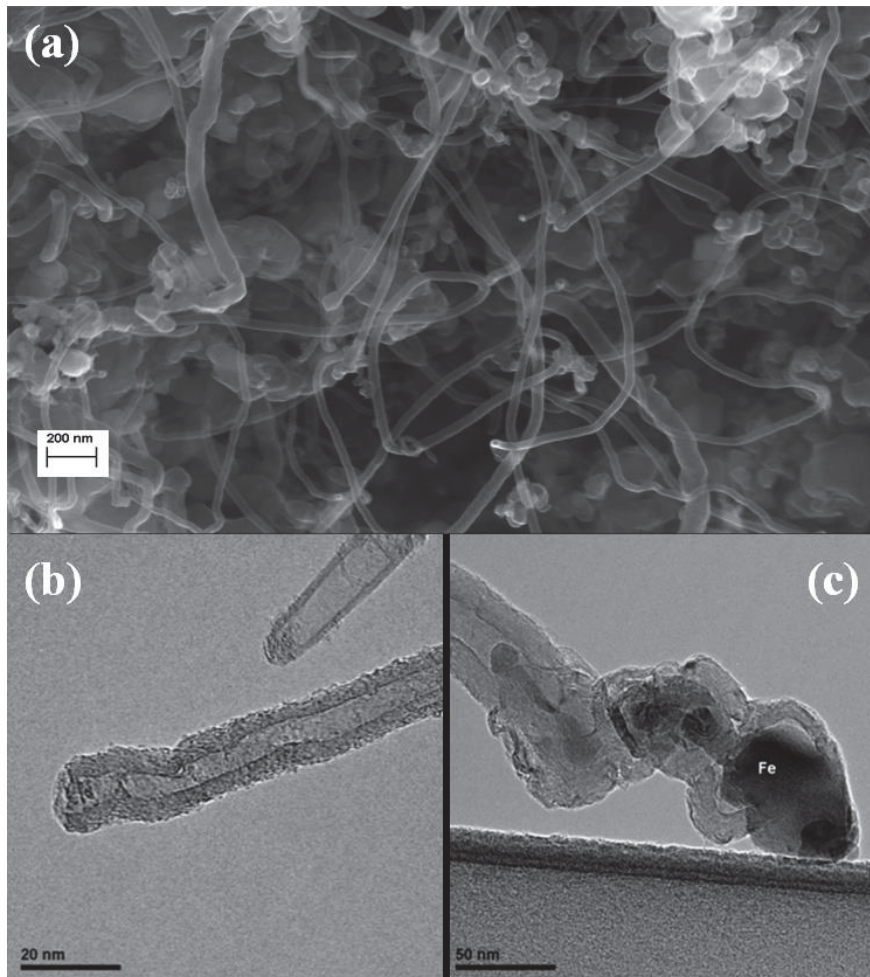


Figura 3.20 - Fotografía TEM del residuo carbonoso formado.

A pesar de tener el óxido de hierro de un tamaño de entre 160 y 200 micrómetros, se conoce que el óxido de hierro tiene propiedades cohesivas y

es posible que el tamizado no haya sido suficiente para separar estas pequeñas partículas de la superficie del óxido "bulk". La aparición de los nanotubos de carbono es indeseable para el proceso global, ya que estos no entran en reacción con el sólido ni en la reducción ni en la oxidación y se acumulan continuamente, disminuyendo la eficiencia total. Para su eliminación sería necesaria una temperatura de combustión mayor que la que necesitaría el coque debido a que son más estables por su estructura molecular (Bartholomew 2007).

3.2.3 ETANOL

El etanol es el siguiente alcohol que existe en longitud de cadena respecto al metanol. Su principal producción proviene de procesos biológicos de fermentación de azúcares debido a su uso en alimentación y de la hidratación de etileno a 300 °C y a una presión de 80 bar (Ramachandran and Dao 1996). Otra vía coincide con la de producción de metanol a partir de gas de síntesis, añadiendo un carbono adicional a la cadena para producir alcoholes superiores (Spivey and Egbebi 2007).

Además de ser uno de los componentes del bio-oil, también es producto final de la fermentación de varias plantas existiendo un actual auge en la producción de bio-etanol como combustible alternativo (Kim and Dale 2004). El problema que conlleva utilizarlo es que existe una confrontación entre utilizar las materias primas para alimentación o para combustible. Consecuentemente, es posible que se produzca una guerra de precios que provoque inestabilidad en productos alimenticios básicos como la harina. Por ello es fundamental que este tipo de cultivos se regularice mediante leyes y haya distinciones entre cultivos energéticos y cultivos alimenticios. En esa dirección existen varios proyectos de investigación enfocados a aumentar la eficiencia en el proceso de obtención de energía a partir de cultivos [web 3]. La diferencia es que la materia prima cambia de ser azúcares de los frutos a ser la lignocelulosa de especies herbáceas, arbustos y árboles.

A partir de la descomposición del etanol es posible obtener hidrógeno y monóxido de carbono en una relación como máximo de 3 a 1 (r 3.5), y por tanto se tendrá una corriente reductora favorable para el proceso SIP. Debido a otras reacciones paralelas no se alcanzan estos 4 moles de gases reductores

por mol de reactivo. Además se tendrá una formación de carbono elevada debido a que el ratio C/O del reactivo es bajo.



Los experimentos se han realizado en la misma instalación experimental que con el metanol. El cromatógrafo Agilent 7890A dará resultados cuantitativos tanto de los gases como de los vapores de agua, de etanol sin reaccionar o del posible metanol formado. Las líneas de transferencia de la instalación también fueron calorifugadas. Su temperatura fue sometida a un control exhaustivo para evitar descomposición parcial antes de llegar al reactor.

El sólido introducido al reactor fue solo óxido de hierro dopado como en el caso del metanol debido a su facilidad para la descomposición. Las temperaturas de operación seleccionadas han sido desde 600 °C hasta 750 °C. En el caso de 600 °C no existen datos para mostrar, ya que la formación de carbono era tan alta que la operación terminaba rápidamente por obstrucción del lecho fijo y un consiguiente aumento súbito de presión por encima del límite operacional de la instalación.

Para conocer la extensión que tiene la descomposición térmica, se realizó un experimento sin sólido a 700 °C. Los productos mayoritarios obtenidos fueron metanol e hidrógeno, seguidos de CO y vapor de agua. La conversión del etanol fue de aproximadamente 46%. También se obtuvieron pequeñas cantidades de etano y etileno (sin cuantificar). Las reacciones más importantes son la descomposición térmica y la deshidratación (r 3.6 y r 3.7). Además, en parte de la placa porosa se observó un color oscuro debido al coque formado (r 3.7).



Como no había sólido, se asumió que la superficie presente en el lecho es muy baja (la ofrecida por la placa porosa y las paredes del reactor), y que por tanto estas reacciones son muy rápidas y se encuentran favorecidas

En una reducción con etanol se encuentran las mismas etapas que en el caso del metanol: una reducción escalonada de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (etapa A) y de Fe₃O₄ a hierro (etapa B), finalizando con la descomposición catalítica en ausencia de oxígeno de red en el sólido (etapa C). En la figura 3.21 se ven los

resultados a una temperatura de operación de 675 °C. En este caso en la segunda zona donde la conversión cabría esperar que fuera constante por analogía con el comportamiento del metanol, se observa una disminución progresiva de los productos y aumento de los reactivos, por lo que la conversión va disminuyendo. Este efecto se observa en todas las temperaturas como se verá más adelante. Esta pérdida progresiva de reactividad puede ser debida al bloqueo de la superficie y los poros por el carbón formado. Este dificultaría la difusión de los reactivos intermedios (H_2 y CO) hacia las zonas donde aún hubiera magnetita sin reaccionar. A pesar de la cantidad de residuo carbonoso formado, la sobrepresión de trabajo no supera el límite.

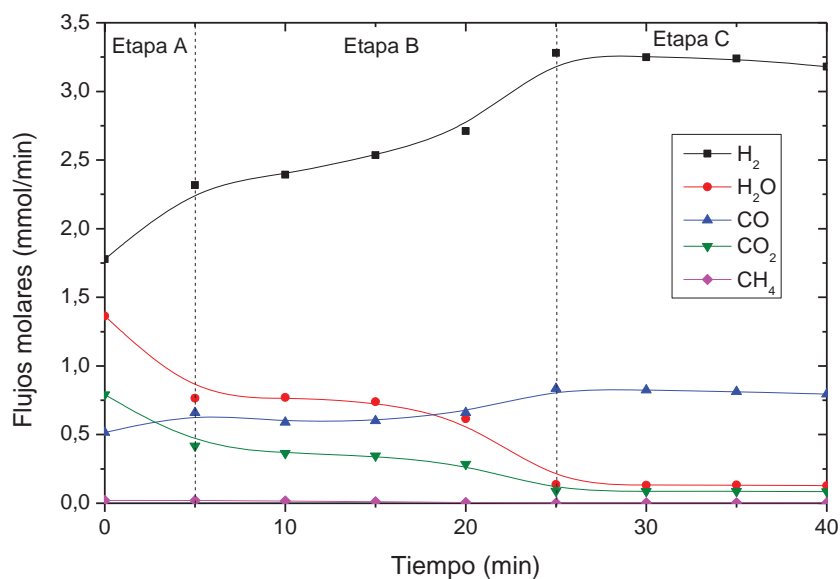


Figura 3.21 - Flujos molares de los gases de salida. Temperatura de reducción de 675 °C.

Si se calculan los balances atómicos de C, H y O a lo largo del tiempo como caudal molar de salida menos caudal molar de entrada, se obtiene la figura 3.22. El oxígeno tiene un balance positivo por la cantidad tomada del sólido durante el tiempo que dura la reacción. Mientras que el hidrógeno no se acumula y la desviación del cierre de balance corresponde exclusivamente a errores de medida. El carbono formado en el lecho produce un balance negativo en torno a un valor de 50% (valor teórico=56%), correspondiendo a la suma de reacciones de descomposición r 3.6 y r 3.7, según las cuales por cada 2 átomos de carbono del etanol se forma otro de coque. Durante los primeros minutos sucede lo mismo que con el metanol, observándose una menor formación de carbono debido a la fase hematita, más reactiva con el

coque (más oxígeno fácilmente extraíble de la red cristalina) que en el caso de la magnetita.

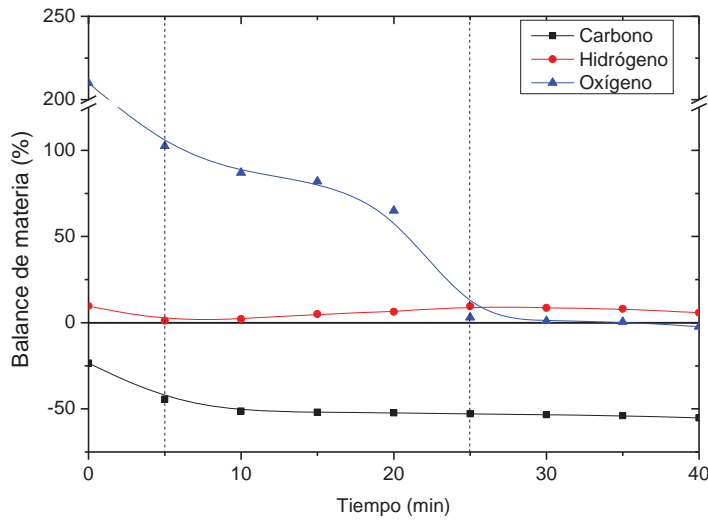


Figura 3.22 - Balances atómicos para la reducción a 675 °C ($C_{salida} - C_{entrada} / C_{entrada} \cdot 100$).

Si se cambia la presión parcial de reactivo alimentado, se obtienen los resultados de la figura 3.23. En los 3 casos, la cantidad de hidrógeno generado en la descomposición (etapa C), llega hasta su máximo. Evidentemente, al alimentar más cantidad, la reducción dura menos tiempo ya que hay más cantidad de flujo de gases reductores.

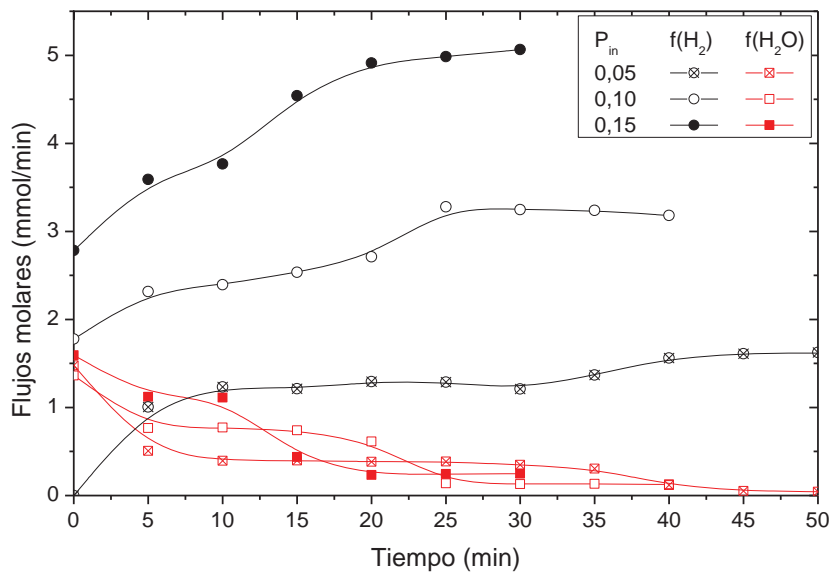


Figura 3.23 - Reducciones a 675 °C variando la presión parcial de etanol en el flujo de entrada.

Si se varía la temperatura de reducción y se observa el ratio de CO como testigo de las etapas de la reducción, se tiene la figura 3.24. A mayor temperatura, los tiempos de reacción completa son menores. En cambio a la menor temperatura, 625 °C, el salto es de aproximadamente 0,25 y el tiempo es de 35 minutos. El salto entre equilibrios, representados por líneas discontinuas del color correspondiente a su temperatura, es en torno a 0,4 unidades de ratio a alta temperatura y 0,2 a baja temperatura. Por tanto hay mayor cantidad de reductores disponibles a 750 °C, siendo el tiempo de reducción de 20 minutos.

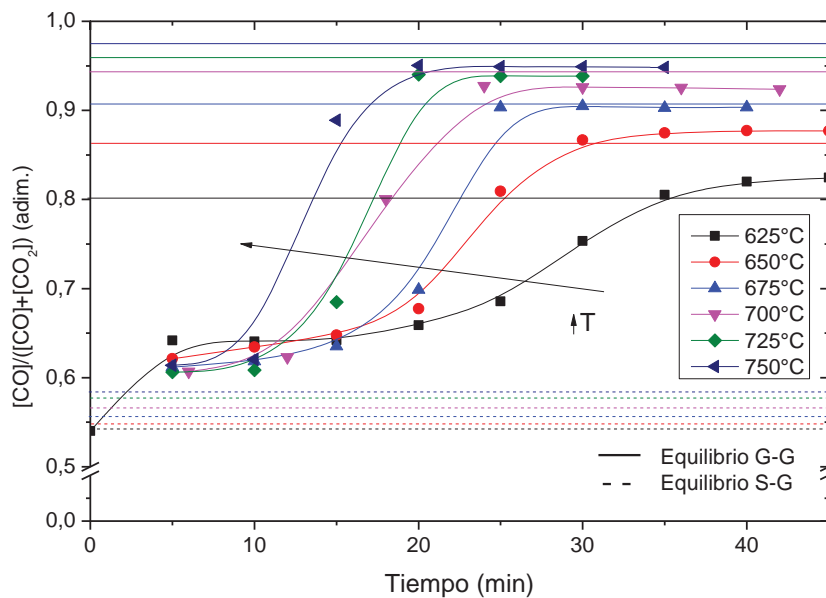


Figura 3.24 - Evolución temporal de los ratios de CO en la reducción con etanol a diferentes temperaturas.

A la luz de los resultados de la reducción, se podría elegir como adecuada una temperatura elevada para disminuir los tiempos de reacción y disminuir el carbono formado, pero como ya se ha visto en el caso del metanol, la oxidación tras una reducción a alta temperatura es lenta y la conversión media disminuye. En la figura 3.25 se ve la variación que sufre la oxidación al aumentar la temperatura de la reducción. A la temperatura más baja, se tienen las conversiones más altas al inicio, obteniendo más hidrógeno en menor tiempo. Mientras a la temperatura más alta, la conversión de la que se parte es un 35% y tarda 4 veces más que la de 625 °C en obtener la misma cantidad de hidrógeno obtenido al oxidar todo el hierro. El valor de t^* es el tiempo mínimo teórico de oxidación cuando la velocidad de reacción es máxima. Según la teoría de distribución de tiempos de residencia en reactores reales de lecho fijo, tiene similitud a lo que le sucede al flujo cuando se

alimenta una señal en forma de escalón. Este sufre dispersión al atravesar el reactor, que en el caso de la oxidación corresponde a la limitación ofrecida por la reacción química.

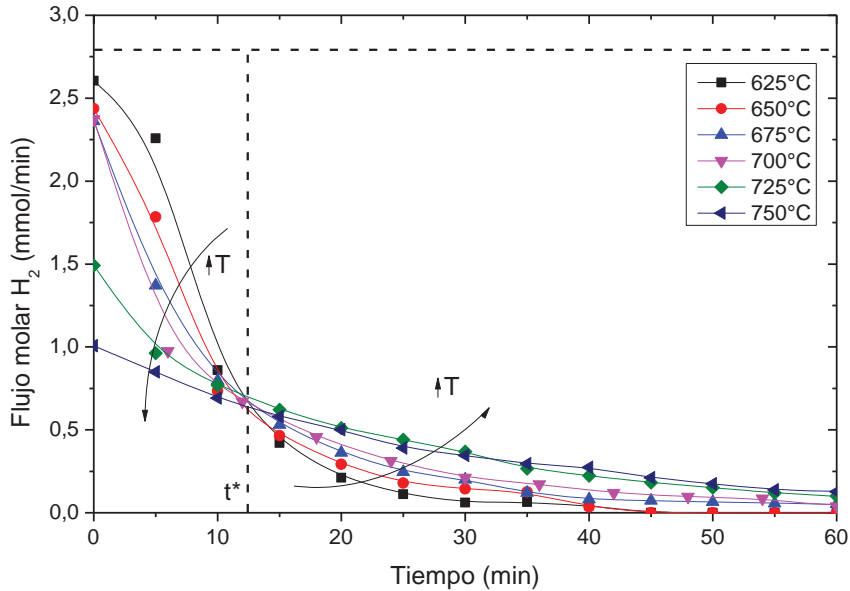


Figura 3.25 - Flujo molar de hidrógeno en las oxidaciones a 500 °C variando la temperatura de reducción previa.

Si se grafican los puntos de conversión estable correspondiente a los diferentes equilibrios en el diagrama BG, se llega a la figura 3.26. En el equilibrio gas-gas (curva superior), los puntos experimentales están muy próximos al equilibrio teórico (composiciones como las mostradas en la etapa C de la Figura 3.21), verificando que el hierro del lecho es capaz de descomponer completamente la corriente gaseosa que atraviesa el lecho y llegar a conversión máxima. En el caso del equilibrio sólido-gas (banda inferior) (composiciones como las mostradas en la etapa B de la Figura 3.20), los valores se separan de las líneas teóricas como sucedía en el caso del metanol. Se puede observar una tendencia en el ratio de CO en el que sigue una línea que se separa a temperaturas más bajas. Se mantiene la hipótesis de la restricción difusional de los gases para atravesar la capa externa de las partículas, más probablemente del agua producida para atravesar la partícula hasta la zona más externa.

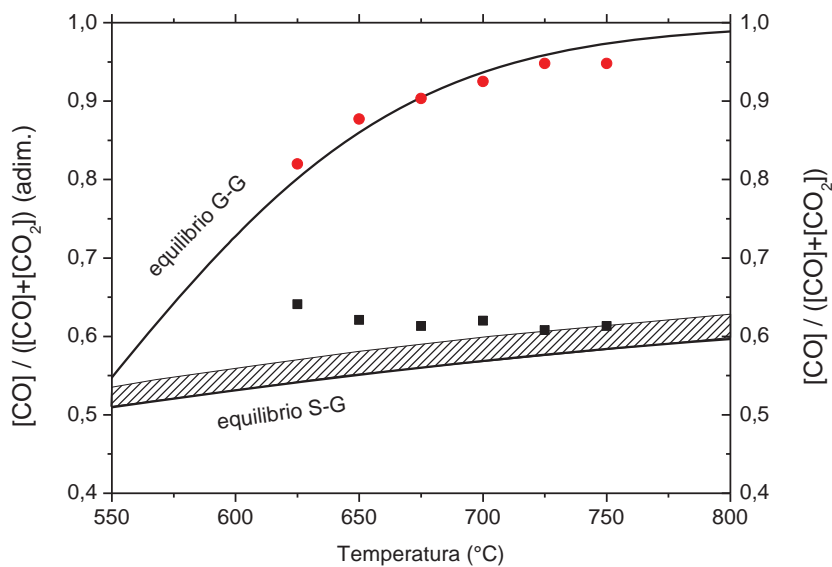


Figura 3.26 - Ratios de monóxido de carbono a diferentes temperaturas en los dos equilibrios existentes en la reducción.

Además del efecto de la temperatura, también se distingue el efecto del número de ciclo en el que cada vez el ratio aumenta mostrando una pérdida de reactividad. Las causas son que tanto el carbono formado como la historia térmica del sólido son efectos acumulables en cada ciclo y entonces la difusión de reductores se ve dificultada. Así pues, la velocidad de reacción disminuye y no se es capaz de llegar al equilibrio teórico.

Completando el estudio con la producción media de hidrógeno que se obtiene en cada ciclo (reducción y oxidación) a diferentes temperaturas (figura 3.27), se puede observar como a bajas temperaturas la caída de la producción de hidrógeno es acusada debido a tiempos mayores de reducción hasta conversión completa del óxido y a altas temperaturas debido a tiempos de oxidación más altos por el estrés térmico que soporta. Por tanto existe un punto óptimo correspondiente a 675 °C donde los tiempos para la producción de hidrógeno son los más cortos. A altas temperaturas no se han podido testear los 3 ciclos como en el resto debido a la deposición de residuo carbonoso sobre el lecho. En todos los casos se asegura una pureza de hidrógeno alta con concentraciones de CO_x por debajo del nivel de detección del cromatógrafo, en torno a 50ppm.

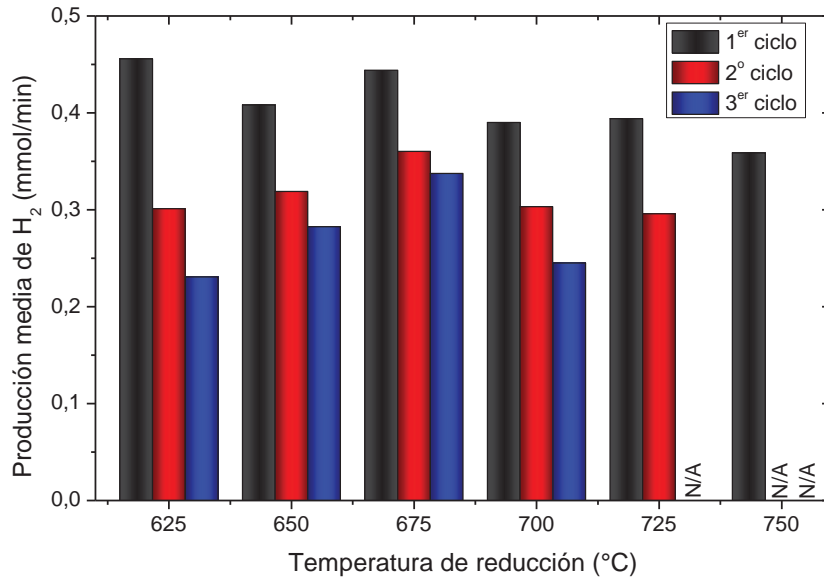


Figura 3.27 - Producción de hidrógeno en la oxidación según ciclo y temperatura

Finalmente, las deposiciones carbonosas son caracterizadas mediante imágenes TEM después de 3 ciclos a 700 °C en la reducción (figura 3.28). Como en el caso anterior del metanol, se puede ver cómo se forman nanotubos de carbono debido a la existencia de estas pequeñas cristalitas de aproximadamente 20 nanómetros en torno al sólido que no ha sido posible eliminar con el tamizado previo. La ventaja de la formación de nanotubos es que su estructura estable favorece la no gasificación del carbono en la oxidación, y por tanto obtener un hidrógeno de la pureza deseada.

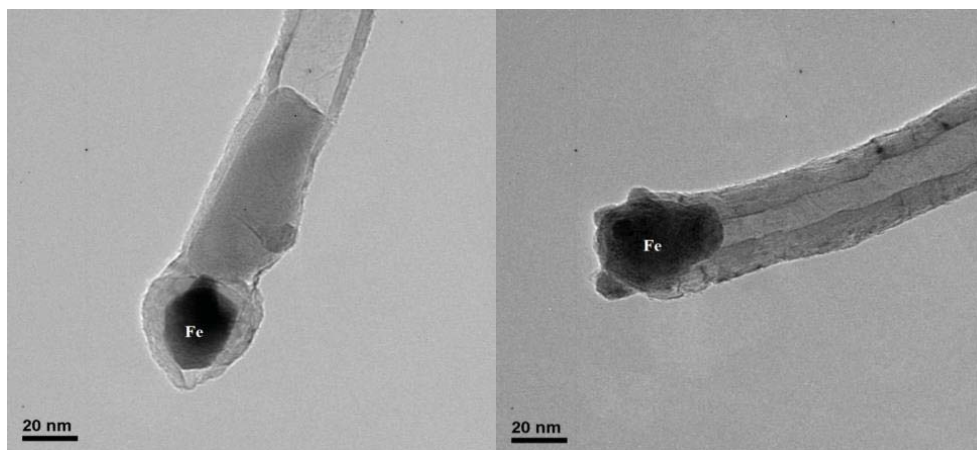


Figura 3.28 - Fotografía TEM de los extremos de los nanotubos de carbono formados en la reducción a 700°C.

La presencia de este tipo de estructuras en las que los procesos difusivos de carbono tienen una presencia muy destacada, confirma asimismo la velocidad de deposición de coque que se aprecia en los balances atómicos mostrados en la Figura 3.21.

3.2.4 ÁCIDO ACÉTICO

El siguiente reactivo es uno de los componentes mayoritarios del bio-oil. Es uno de los más utilizados como compuesto modelo porque representa bien las características propias de un bio-oil real en cuanto a que su composición elemental es parecida y la acidez de ambos se asemeja (Wang et al. 1996, 2014; Takanabe et al. 2004; Hu and Lu 2007; Vagia and Lemonidou 2007; Zhang et al. 2014; Gil et al. 2015; Li et al. 2015). Las vías de producción posibles son a través de la carbonilación de metanol o mediante procesos biológicos por oxidación del grupo alcohólico del etanol.

Al contrario que los alcoholes, este no se descompone tan fácilmente y es necesario el uso de catalizador. Adicionalmente, en las líneas de transferencia de la instalación experimental es necesario trabajar con temperaturas superiores a 120 °C para evitar una posible condensación.

En la instalación de laboratorio en la que se han realizado las medidas, los gases a la salida se analizan mediante un micro-GC Agilent 490. La ventaja de utilizar este instrumento es que se obtienen medidas cada 2 minutos, permitiendo un buen seguimiento de la evolución temporal de la composición del gas producto, pero es obligatorio condensar el agua en un módulo Peltier previo a la toma de muestra del micro-GC. La presencia de este dispositivo en la línea añade un efecto de dilución en los gases de salida debido a su volumen muerto, homogeneizando la concentración ligeramente, y suavizando los saltos existentes al inicio de la reacción o en los cambios de etapas. Se ha calculado un volumen aproximado del módulo de unos 100 cm³. Esto supone un tiempo de residencia medio de unos 2 minutos para el flujo que se desvía hacia el instrumento, en torno a unos 50 NmL /min.

Se realizaron experimentos en blanco, sin catalizador y con catalizador para conocer la descomposición térmica que se produce y el efecto catalítico que pudiera tener el óxido de hierro. Las temperaturas fueron de 700 °C y 800 °C cuando el reactor se encuentra vacío. Los resultados muestran que la conversión es muy baja y los productos mayoritarios que aparecen junto con

el acético sin reaccionar son metano, dióxido de carbono, etano, etileno y acetona. Además también se observó la aparición de un depósito carbonoso en la placa porosa del reactor. La única diferencia al aumentar la temperatura fue que se producía una mayor conversión de reactivo y la concentración de productos aumentaba. Como se ha visto que la descomposición térmica favorece la formación de metano, se verificó que se necesita catalizador para una descomposición completa de este. No obstante, se realizaron los experimentos con sólo óxido de hierro y se vio que al aumentar la temperatura, aumentaba la cantidad de metano formado (figura 3.29). Lo esperable es que a mayor temperatura, esté más favorecida la descomposición tanto del acético como del metano. Este efecto es explicado mediante la sinterización que sufre el óxido de hierro, el cual lleva a una menor reactividad (reacción gas-sólido) y a una menor actividad (efecto catalítico).

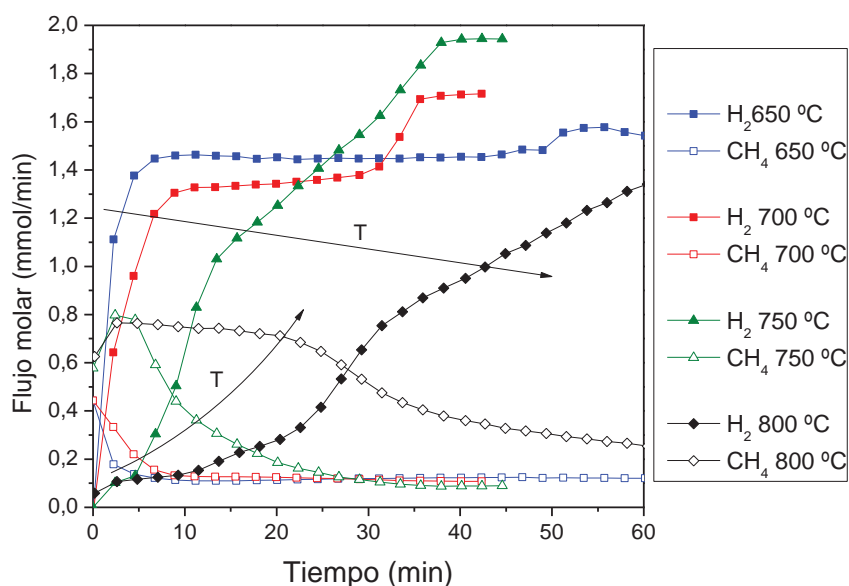


Figura 3.29 - Flujos molares en las reducciones a diferentes temperaturas sin catalizador.

A modo de comparativa, en la figura 3.30 se pueden observar las diferencias al usar catalizador a una temperatura de 700 °C. La cantidad de metano formada se reduce al mínimo y consecuentemente la de hidrógeno y de monóxido generado son superiores. Como hay mayor presión parcial de reductores, el tiempo de conversión completa del sólido se reduce de 36 a 27 minutos.

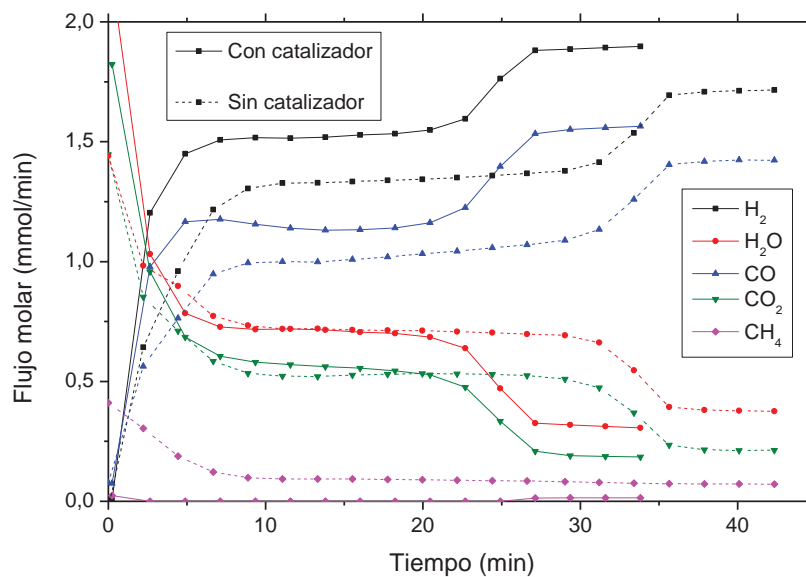


Figura 3.30 – Comparativa de los flujos molares en la reducción con ácido acético con catalizador (línea continua) y sin catalizador (línea discontinua) a una temperatura de 700 °C.

Los resultados obtenidos añadiendo catalizador a la mezcla sólida se representan en la figura 3.31. La primera etapa es muy rápida en todos los casos, teniendo una duración de solo 5 minutos. Luego, mientras a alta temperatura se obtienen conversiones completas a los 25 minutos, para temperaturas inferiores son necesarios casi 45 minutos. La cantidad de metano que se genera a todas las temperaturas es muy baja, siendo despreciable, por lo que el catalizador cumple su función y se asegura que todo el reactivo entra en reacción con el óxido de hierro. En este caso, como en los anteriores, se ve cómo se cumple que la cantidad de hidrógeno o monóxido de carbono que reacciona por unidad de tiempo se incrementa al aumentar la temperatura. Otro efecto indirecto que se aprecia es que a 800 °C el cambio de la segunda etapa (etapa B) a la tercera (etapa C) es más suavizado que a 750 °C y supone un problema, porque implica que la velocidad de reacción dentro del lecho disminuye.

Atendiendo al diagrama BG (figura 3.32), el comportamiento sigue siendo el mismo que en casos anteriores en los que en la tercera etapa (etapa C) se cumple el equilibrio gas-gas y consecuentemente el catalizador funciona correctamente descomponiendo el reactivo y favoreciendo las reacciones paralelas, principalmente la de “water gas-shift”, entre otras. En la zona de reacción gas-sólido (etapa B), la separación entre el equilibrio teórico y el experimental sigue manteniéndose a una distancia constante a lo largo de la

temperatura. Sin conocer una hipótesis mejor, se sigue postulando la difusión: por ejemplo del vapor de agua desde el interior al exterior de la partícula, se encuentra dificultada y por tanto desplaza el equilibrio por acumulación de agua en la zona de reacción.

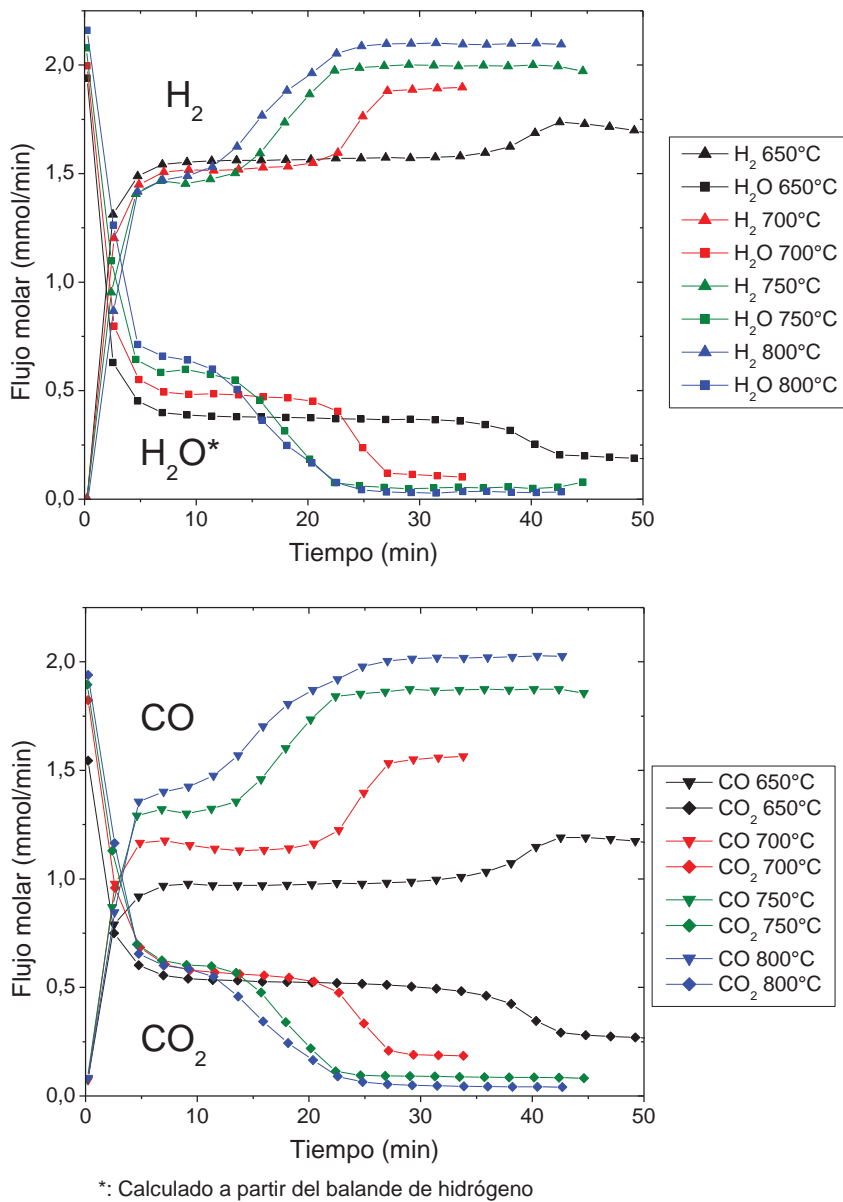


Figura 3.31 - Flujos molares en las reducciones a diferentes temperaturas con catalizador.

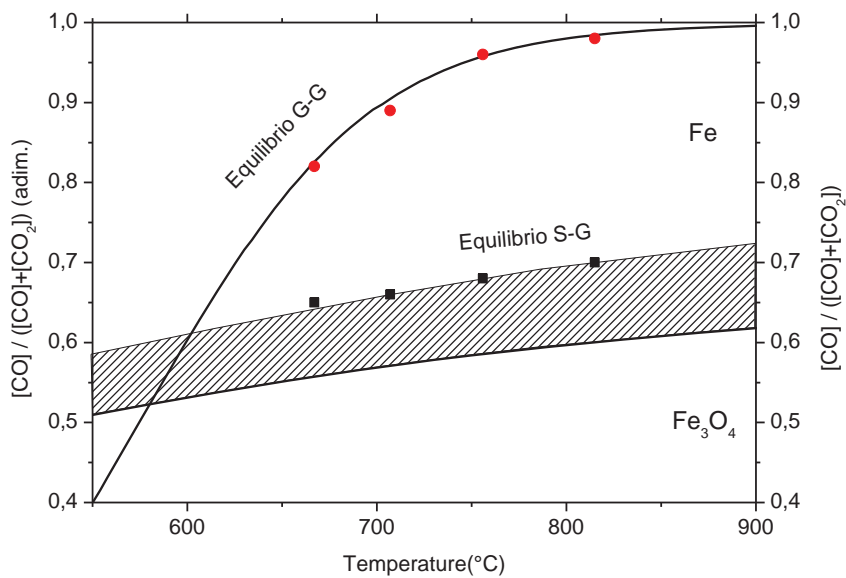


Figura 3.32 - Ratios experimentales de equilibrio de monóxido de carbono en el diagrama BG para las reducciones a diferentes temperaturas.

Al alimentar diferentes fracciones molares de reactivo en la corriente de entrada al reactor, los tiempos de conversión del transportador varían, siendo menores cuanto menos ácido contiene la alimentación (figura 3.33). Un elemento que sigue inalterable, es que al mantener la misma temperatura para las cuatro composiciones, el desplazamiento del equilibrio experimental respecto al teórico es el mismo. Este punto experimental solo depende de la temperatura y el equilibrio de la reacción, al ser siempre la mezcla $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ alimentada equimolar, es independiente de la cantidad de inerte que hay. En cambio, para la tercera etapa, existe expansión volumétrica y la composición de equilibrio varía con la cantidad de inerte que existe.

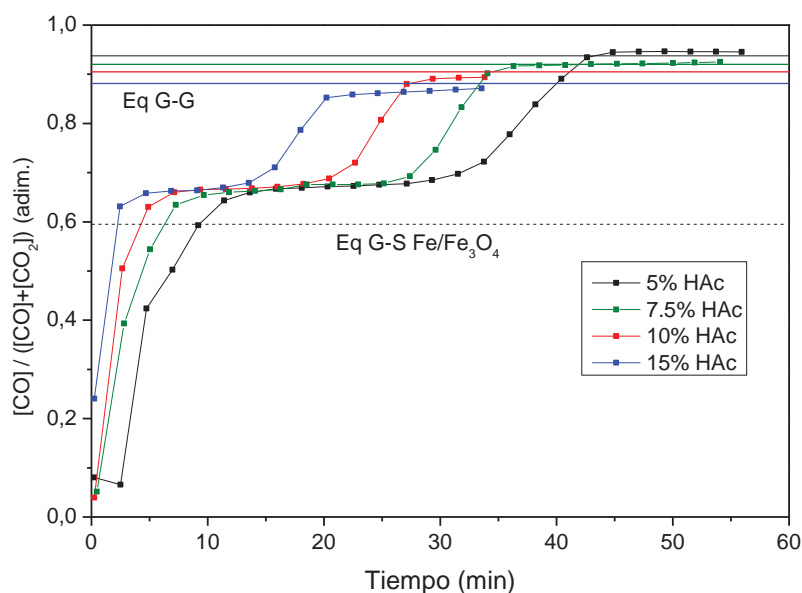


Figura 3.33 - Ratios experimentales de monóxido de carbono a diferentes concentraciones de alimentación.

En las oxidaciones, en este caso a 550 °C (figura 3.34), se observa el mismo comportamiento que en casos anteriores: a mayor temperatura, se obtiene menor conversión media de vapor de agua debido a la sinterización. Trabajando a 800 °C en la reducción previa, la conversión en la oxidación se encuentra entre unos valores de 20% y 15% a lo largo de la reacción. Tras 60 minutos de reacción, el sólido aún no se ha convertido completamente. En cambio, con la muestra reducida a 650 °C, la conversión comienza en un 70% y en 30 minutos ha finalizado la reacción. Si se calcula la cantidad de hidrógeno generado a partir de las curvas a diferentes temperaturas de reducción y número de ciclo (figura 3.35), se sigue obteniendo una temperatura óptima entre 700 °C y 750 °C. A baja temperatura solo se puede realizar un ciclo (una reducción) debido a la gran cantidad de coque formado, mientras que a alta temperatura se llega al tercer ciclo con una pérdida de capacidad del sólido hasta del 25% del máximo posible causada por la sinterización.

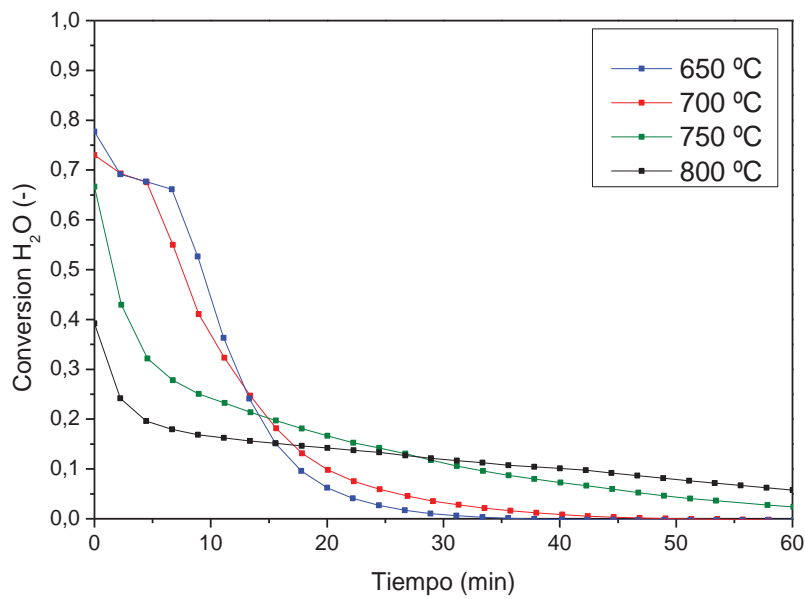


Figura 3.34 - Oxidación a 550 °C variando la temperatura de la reducción previa.

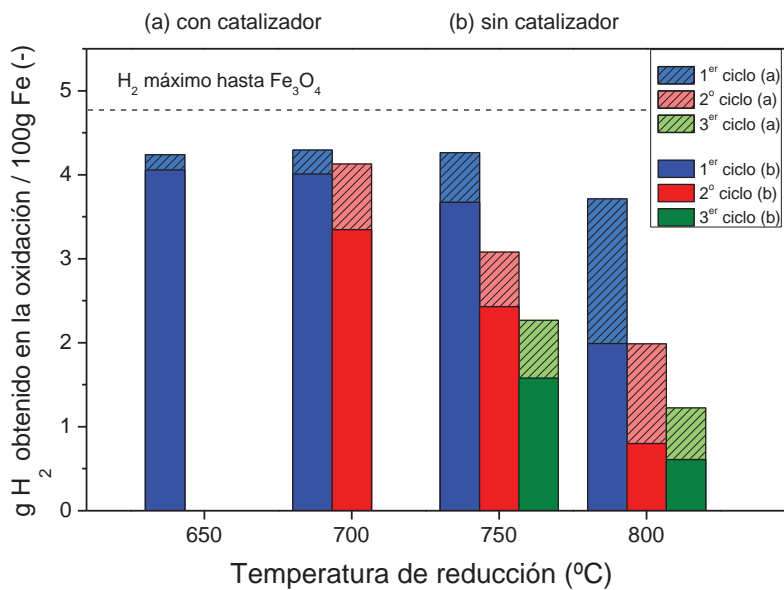


Figura 3.35 - Cantidad de hidrógeno obtenido por cada 100 g de sólido en las oxidaciones variando la temperatura de reducción, la existencia de catalizador y el número de ciclo.

Al analizar las deposiciones carbonosas del sólido mediante fotografía TEM y espectroscopía Raman (figura 3.36), se ha visto que se forman nanotubos de carbono como en el caso de los alcoholes. Dado que el metano es un posible intermediario en el proceso de descomposición del ácido acético, existe bibliografía extensa que apoya la formación de nanotubos a

partir de metano en catalizadores de níquel (Chen et al. 2005; Li et al. 2011). El diámetro medio de los tubos es de 11 nanómetros, que a su vez es el tamaño de las cristalitas del catalizador. A pesar de ser arrancadas del catalizador, a lo largo de los ciclos se observa una actividad catalítica constante, ya que siempre se llega a la descomposición completa en ciclos sucesivos, por lo que la vida del catalizador está asegurada hasta 6 horas, tiempo correspondiente a 3 ciclos. Otro efecto observado en el espectro Raman es que la estructura del carbono se mantiene constante tras la oxidación, por lo que se sigue verificando la baja reactividad del carbono en las etapas de oxidación.

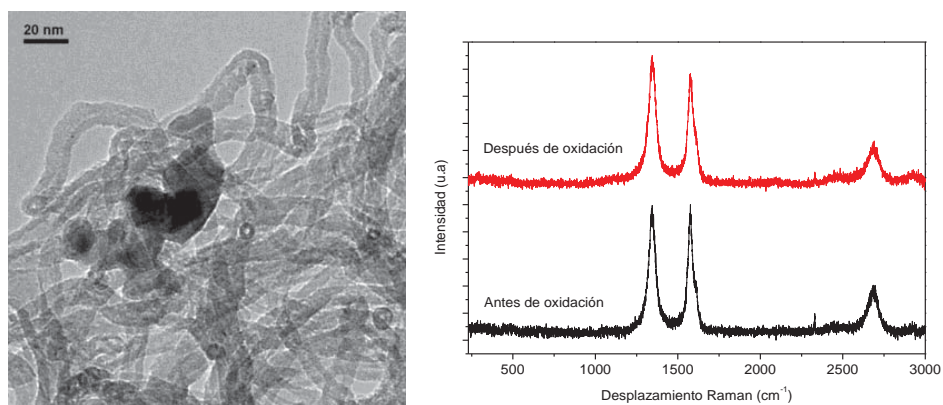


Figura 3.36 - (Izquierda) Fotografía TEM de las deposiciones de coque. (Derecha) Espectro Raman del carbono antes y después de la oxidación ($T_{red}=650\text{ °C}$)

3.2.5 HIDROXIACETONA

La hidroxiacetona, o también llamado acetol, es un compuesto muy reactivo y su composición puede variar con el tiempo en condiciones ambiente, siendo necesario su almacenamiento refrigerado. Además es muy hidrofílico, por lo que la pureza del reactivo es de 96,1%, el resto agua. Es uno de los compuestos mayoritarios del bio-oil como se puede ver en bibliografía (Oasmaa and Meier 2005; Bertero et al. 2012; Remón et al. 2015), donde se observa que es el de mayor proporción y el que más incertidumbre tiene, es decir, que las medidas a lo largo del tiempo varían debido a su inestabilidad.

Existen problemas en el manejo de este ya que la ventana de trabajo entre la temperatura de evaporación y la de descomposición es muy pequeña, siendo la temperatura óptima 175 °C. Cuando se supera la temperatura de

descomposición, tiende a formar un hidrocarburo de mayor cadena con apariencia de alquitrán debido a su polimerización.

El equipo utilizado para su análisis fue el mismo que en el caso de los alcoholes, el cromatógrafo Agilent 7890A. Para el estudio de la descomposición térmica del reactivo ha sido necesario un programa de análisis más complicado debido al número de diferentes compuestos que aparecen. Se ha utilizado una rampa de temperatura de 120 °C/min desde 70 °C a 200 °C para favorecer la elución de los compuestos más pesados.

El primer paso fue comprobar la descomposición térmica del reactivo a la temperatura de 700 °C para conocer la reactividad y la conversión. También en función de la cantidad de metano producido se valoró la necesidad de utilizar catalizador. En la figura 3.37 se muestran los productos ordenados por abundancia. El compuesto mayoritario es el monóxido de carbono, lo cual es bueno ya que es un reductor del óxido de hierro. Además ya indica que el potencial reductor de la corriente de gases es alto. Tras este, en orden de abundancia, se encuentran los compuestos metanol, metano, acetaldehído e hidroxiacetona sin reaccionar, dando una conversión de 62%. Debido a la aparición de metano entre las primeras especies mayoritarias, fue necesario el uso de catalizador. Además de los compuestos que aparecen en la figura, también se observó residuo carbonoso en la placa porosa.

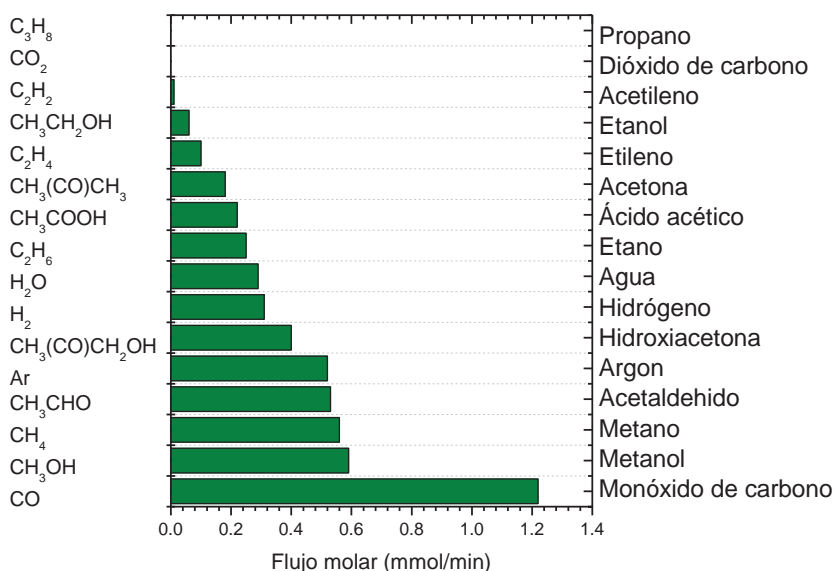


Figura 3.37 - Descomposición térmica en ausencia de reactivos sólidos. Flujo de alimentación = 1.117 mmol/min.

Se realizó una prueba en ausencia de catalizador para observar el efecto catalítico y reactivo del óxido de hierro. Se observó que la hidroxiacetona se convierte completamente y como en el caso del ácido acético, las cantidades de metano son apreciables e incluso aparece etano en muy baja proporción. En consecuencia, el hierro tiene suficiente efecto catalítico como para conseguir la descomposición de la hidroxiacetona, pero no para la del metano. Los resultados obtenidos tras añadir el catalizador, se observan en la figura 3.38. La primera etapa (etapa A) de reducción dura apenas 5 minutos y en menos de 25 minutos el óxido de hierro ha sido reducido completamente. Luego hasta más allá de los 40 minutos se produce la descomposición catalítica sin aparecer desactivación y con una formación de carbono que no provoca una sobrepresión que supere el límite operacional de la instalación experimental. En este caso también se cumple el equilibrio gas-gas gracias al catalizador.

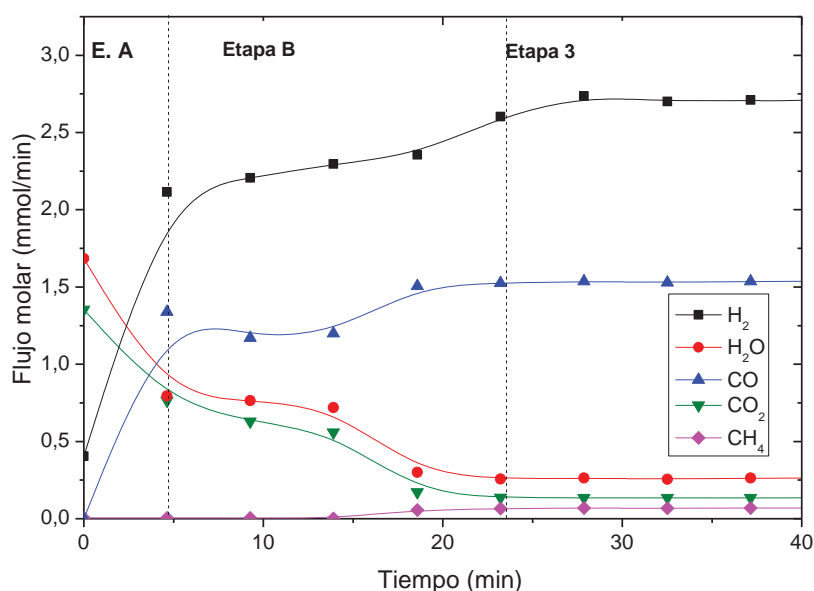


Figura 3.38 - Reducción con hidroxiacetona a 700 °C.

En la figura 3.39 se observa como la evolución temporal de la composición experimental muestra la transición entre los dos equilibrios de la segunda (etapa B) y la tercera etapa (etapa C). A la temperatura de 600 °C no se produce reacción debido a que los puntos de los equilibrios convergen y no hay margen para poder reaccionar el óxido con el gas. A 800 °C debería de reducirse en menos tiempo que para el resto de temperaturas, pero la transición dura más tiempo que en los casos de temperatura intermedias. Trasladado a la cinética del proceso, esto supone que va a haber un máximo de velocidad de reacción en el tramo de temperaturas entre 700 y 750 °C, no siguiendo un

comportamiento Arrhenius en el que a mayor temperatura, mayor velocidad de reacción. En este caso la sinterización es muy marcada.

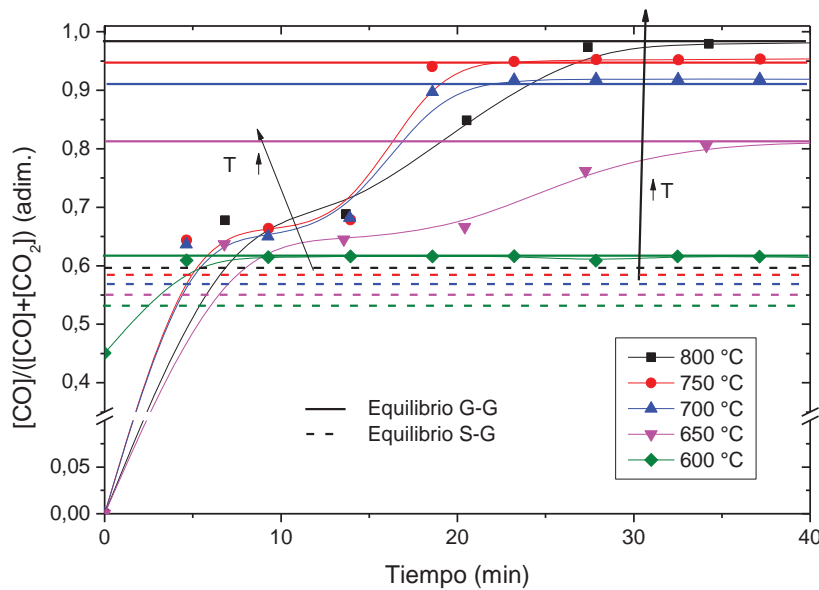


Figura 3.39 - Evolución temporal de las ratios de CO a diferentes temperaturas de operación en la reducción con hidroxiacetona junto a equilibrio gas-gas (línea discontinua) y equilibrio sólido-gas (línea continua).

En el diagrama BG (figura 3.40), se observa cómo se cumple el equilibrio gas-gas en todos los experimentos y en el equilibrio sólido-gas sigue existiendo el desplazamiento de la línea teórica ya observado en casos anteriores. También se ha podido observar de los balances de materia como la tasa de deposición de carbono a 700 °C es de 15 mg/min, correspondiente a un 50% del carbono alimentado (no mostrado). Este es inevitable a no ser que se alimente junto con un oxidante que reduzca la cantidad de carbono formado.

Si se comparan las oxidaciones a diferentes temperaturas (figura 3.41), de menor a mayor temperatura se consigue una menor conversión media, la cual es causada por estrés térmico. Este fenómeno se repite al igual que para los anteriores reactivos. A 800 °C solo es posible una conversión media y constante de un 15% aproximadamente, muy por debajo del máximo teórico de 83%.

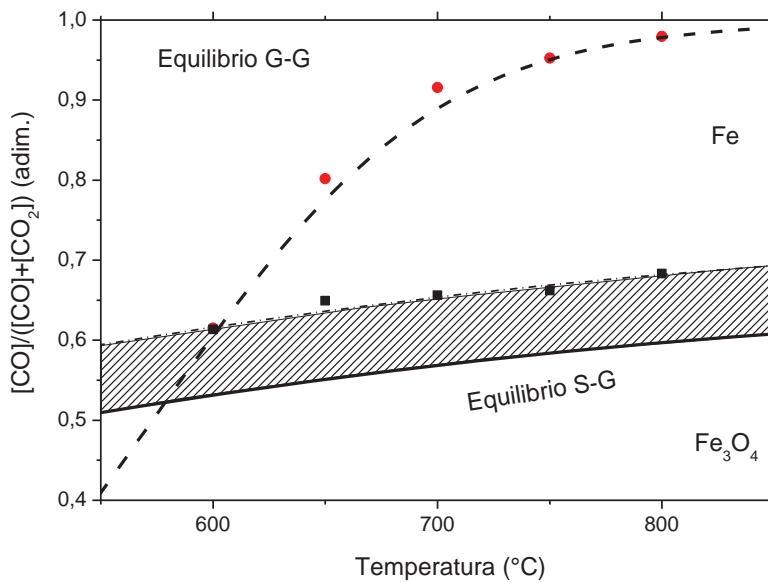


Figura 3.40 - Diagrama BG con los dos equilibrios en las reducciones con hidroxiacetona a diferentes temperaturas.

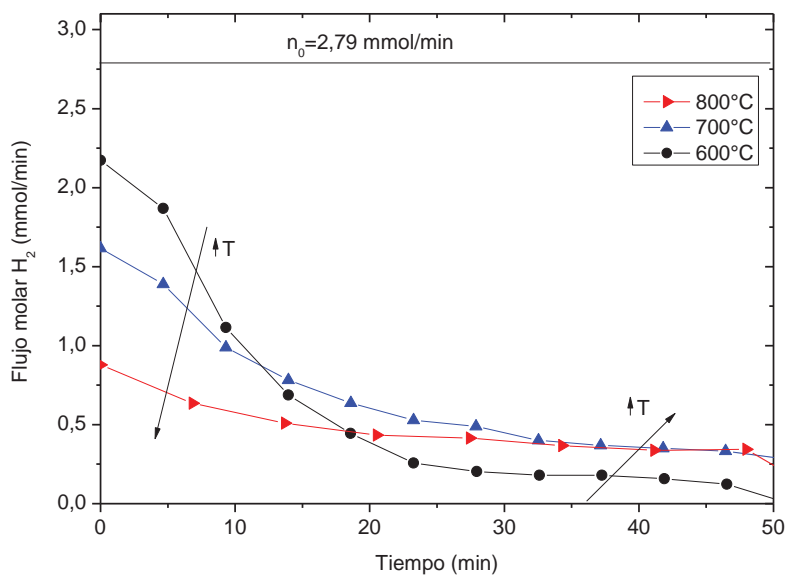


Figura 3.41 - Oxidaciones a $500^{\circ}C$ después de la reducción a diferentes temperaturas. La recta horizontal muestra el caudal de alimentación.

Dada la alta cantidad de carbono formado causado por la composición elemental del reactivo, solo se lograron realizar dos ciclos. A pesar de ello, de un ciclo al siguiente se pierde capacidad reductora como ya se ha observado con el resto de reactivos.

Caracterizando el residuo carbonoso mediante TEM (figura 3.42), se observan dos tipos de tubos asociados a los dos sólidos. En la prueba en la que no se introduce catalizador, se vio como la hidroxiacetona se convertía completamente, por lo que el efecto catalítico del hierro se confirma. Consecuentemente, como en el caso de los alcoholes, se observan estas pequeñas partículas de óxido de hierro que rodean a las partículas de mayor tamaño, las cuales son las culpables de la formación de los nanotubos de un diámetro de unos 20 nanómetros. El catalizador de níquel también es capaz de producir nanotubos de carbono con el metano como se observa en la figura 3.42. El tamaño del nanotubo no queda claro, pero la cristalita es de un tamaño semejante a la del hierro.

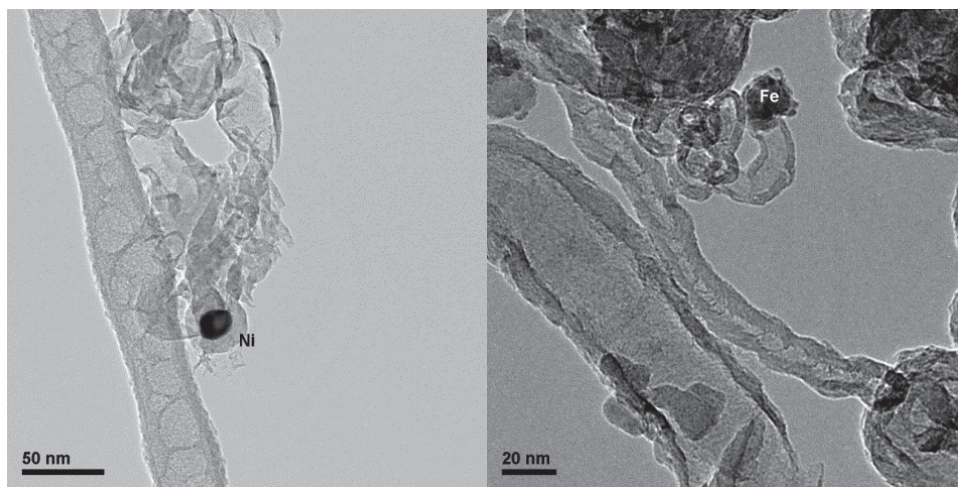


Figura 3.42 -Fotografías TEM después de la reducción a 650 °C. (Izquierda) Zoom en una partícula de catalizador. (Derecha) Zoom sobre una partícula de óxido de hierro dopado.

La aparición de las tres etapas, las conversiones hasta equilibrio y el comportamiento de las oxidaciones reflejan la similitud en resultados con los obtenidos para los reactivos anteriormente analizados y justifican la no necesidad de realizar espectroscopía Raman.

3.2.6 ACETONA

Aun no siendo la acetona un compuesto mayoritario en el bio-oil, es la cetona de cadena más corta, por lo que se la puede testear como representativa del grupo funcional de estas. Normalmente se utiliza como solvente de compuestos orgánicos y es utilizado en síntesis química. La vía de producción usual es mediante el proceso del cumeno (Hock and Lang 1944). Una de las características más remarcables es su facilidad para ser evaporado o su volatilidad.

El sistema de análisis fue el que utilizó el cromatógrafo Agilent 7890A. Las líneas de transferencia fueron calorifugadas a una temperatura de 130 °C debido al bajo punto de ebullición que tiene (56 °C). Durante la operación, las complicaciones provinieron de la formación de depósitos carbonosos, mucho mayor que en casos anteriores por la elevada relación C/O (3). Como ventaja, es que se favorece la formación de reductores y por tanto la reacción durará menos.

No se testó la descomposición térmica ni el no usar catalizador, por lo que los experimentos se realizaron con la mezcla de catalizador y transportador de oxígeno. Se varió la temperatura de 650 °C a 800 °C en la reducción, manteniendo en la oxidación la temperatura de 500 °C. A 600 °C se intentó realizar la reducción, pero el aumento de presión por la formación de carbono era tan intenso que no se conseguía observar el proceso antes de que la presión sobrepasara la máxima posible de la instalación experimental, en torno a 1,5 bar. En la figura 3.43 es posible observar el comportamiento de la reducción a 700 °C. El transportador se convierte en hierro metálico en menos de 27 minutos y tras esto la descomposición catalítica sigue su curso. La cantidad de depósito carbonoso formado por unidad de tiempo casi duplica el formado en el caso de utilizar hidroxiacetona, teniendo el descuadre de balance al carbono un valor constante de un 25% (no mostrado).

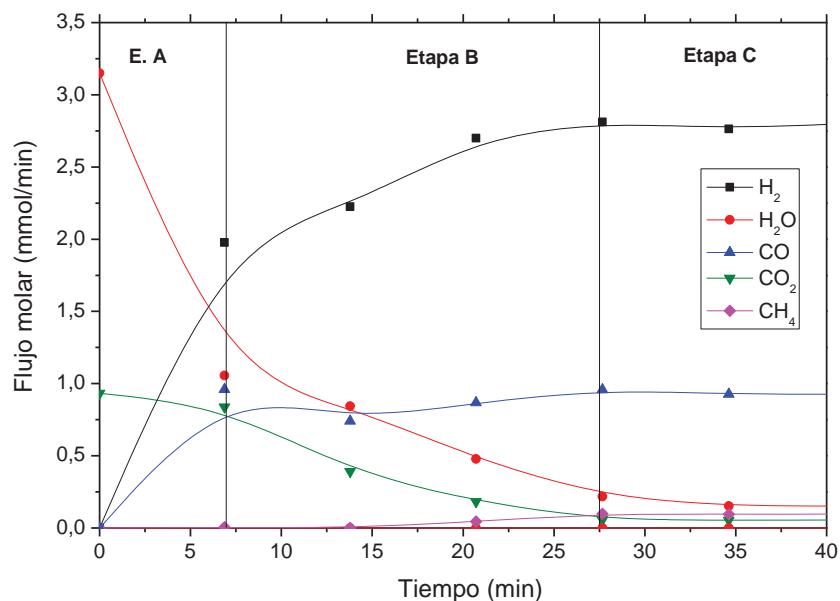


Figura 3.43 – Flujos molares en la reducción a 700 °C con acetona.

Si se compara la reducción a diferentes temperaturas (figura 3.44), se puede comprobar el mismo fenómeno que con el resto de componentes. En la etapa C se cumplen los equilibrios teóricos gas-gas sin observar una apreciable pérdida de actividad. Respecto a los valores del equilibrio sólido-gas correspondientes a la etapa B, se separan hacia valores de ratio de CO mayor del teórico (figura 3.45). Los resultados de los dos experimentos de alta temperatura y los dos de baja temperatura se encuentran agrupados entre sí. Este fenómeno es casual ya que no se ha visto en otros compuestos. La difusión del vapor de agua también se impide en estos experimentos en los que se ha utilizado acetona como reactivo, por lo que se puede decir que el fenómeno está más asociado al comportamiento (difusión-reacción) de los intermedios de reacción, hidrógeno y monóxido de carbono, que al de los componentes del bio-oil.

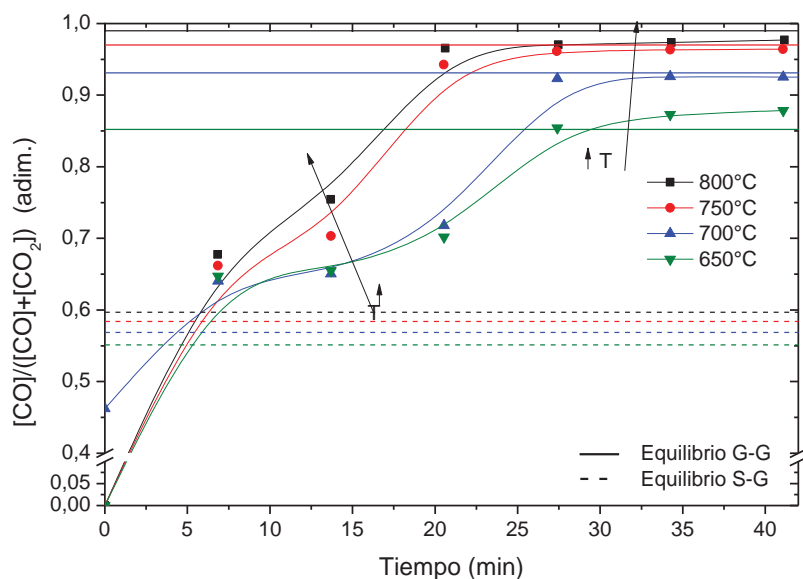


Figura 3.44 - Evolución temporal de las ratios de CO a diferentes temperaturas de operación en la reducción con acetona junto a equilibrio gas-gas teórico (línea continua) y equilibrio sólido-gas (línea discontinua).

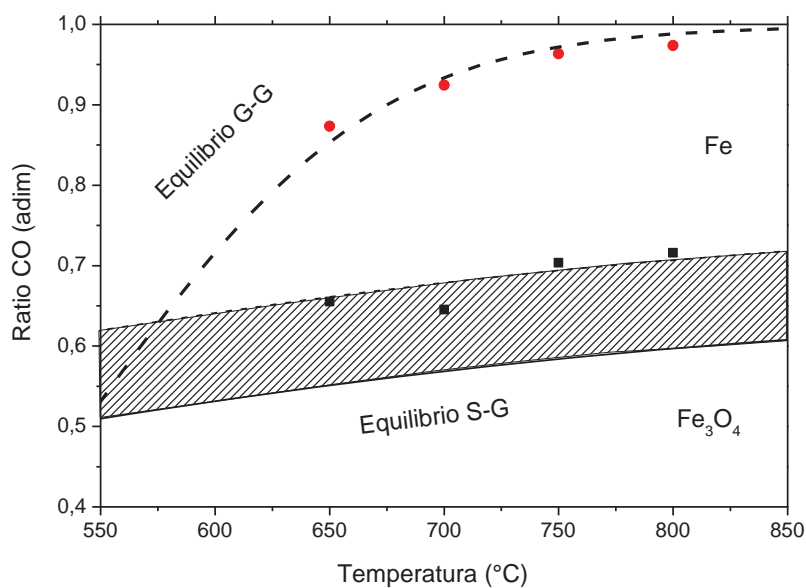


Figura 3.45 - Diagrama BG a diferentes temperaturas de reducción con acetona.

Si se varía el flujo relativo de reactivo obteniendo presiones parciales de entrada de 5%, 10% y 15%, se comprueba que al disminuir su fracción en la alimentación, aumenta el tiempo requerido para la reducción y viceversa (figura 3.46). Las conversiones finales no cambian y se sigue cumpliendo el equilibrio en la descomposición catalítica, cuyos valores son muy próximos

entre sí. En el punto del equilibrio sólido-gas no queda claro por la escasez de puntos, pero se asume que en todos los casos se mantiene el valor de la ratio de CO. Utilizando el de menor fracción de reactivo se ha visto que la ratio se mantiene constante durante un tiempo, por lo que se verifica que sí que es el valor límite.

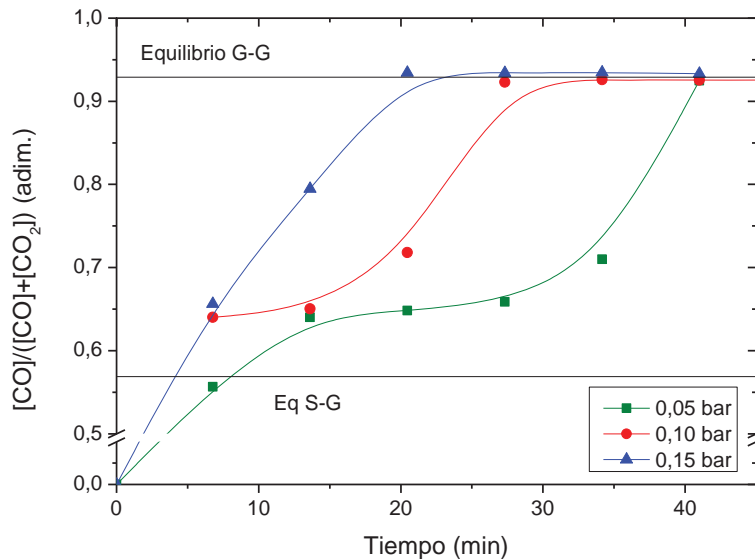


Figura 3.46 - Ratio de CO en la reducción a diferente concentración de acetona en la alimentación.

La oxidación tras la reducción con acetona se observa en la figura 3.47. Existe un salto grande de comportamiento entre las temperaturas de 700 °C y 750 °C. Mientras a bajas temperaturas se tiene una conversión alta en los primeros instantes, a altas temperaturas hay una conversión baja durante más tiempo, lo que disminuye la eficiencia total del proceso ya que requiere más tiempo y mayor uso de vapor de agua, siendo la evaporación del agua uno de los mayores consumidores de energía del proceso global. Comparando la oxidación cuando se usan diferentes presiones parciales de reactivo en la reducción (figura 3.48), se observa una evolución semejante, indicando que el mayor causante de los cambios en la reactividad es la temperatura y el estrés térmico que esta conlleva.

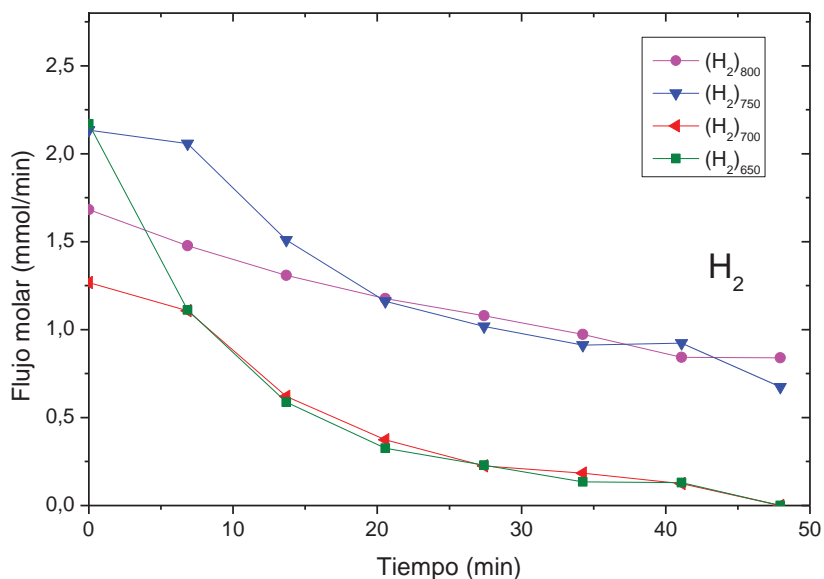


Figura 3.47 - Oxidaciones tras reducciones con acetona a diferentes temperaturas.

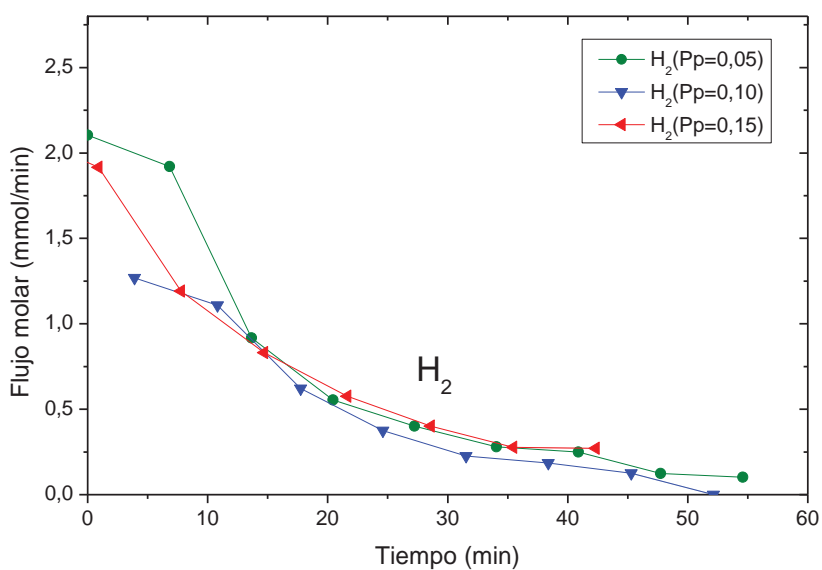


Figura 3.48 - Oxidaciones a 500°C tras reducciones a 700°C con diferente concentración de acetona en la alimentación.

Observando las deposiciones de carbono en una fotografía TEM (figura 3.49), solo se encontraron nanofibras con níquel en la punta (no mostrado) y otros nanotubos (zona superior de la fotografía). Esto no excluye que hayan podido producirse otras a partir de hierro. El diámetro de la nanofibra es de 15 nanómetros, el mismo tamaño de la cristalita de níquel. También se desprende de aquí que la síntesis de catalizador es capaz de producir

pequeñas nanopartículas en la superficie del aluminato de níquel que tienen una alta actividad catalítica. El cúmulo que se observa en la fotografía es el catalizador.

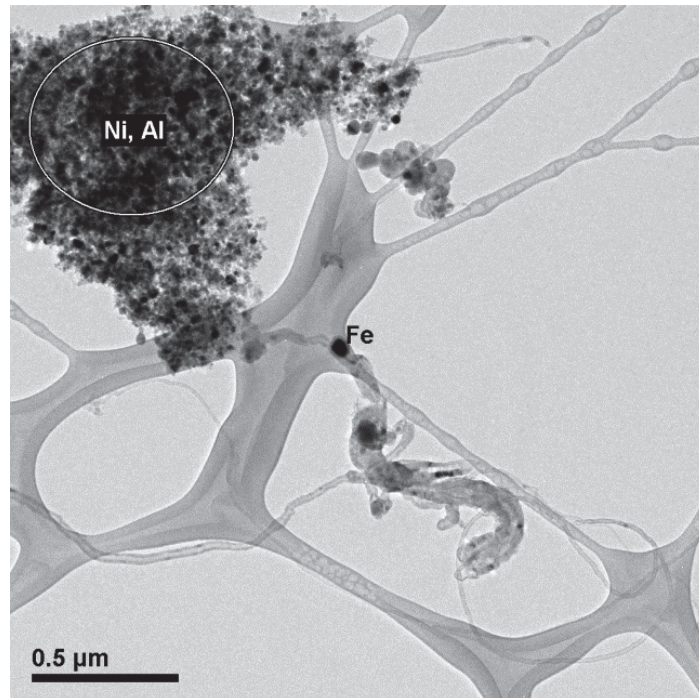


Figura 3.49 – Fotografía TEM del sólido después de la reducción a 650 °C y oxidación a 500 °C.

3.2.7 BIO-OIL SINTÉTICO

Como se ha venido indicando, el bio-oil es una compleja mezcla de componentes, principalmente hidrocarburos oxigenados, en los que se incluyen todos los compuestos anteriores. Hasta ahora se ha analizado el comportamiento individual de cada uno de ellos pero se desconoce la existencia o no de efectos cruzados.

La mezcla utilizada en este sentido contenía metanol, ácido acético e hidroxiacetona. Además también se añadió agua ya que es uno de los compuestos mayoritarios pero a su vez representa un proceso diferente. Pasaría de ser una descomposición catalítica a un reformado con vapor. Como el catalizador se ha seleccionado por su uso en el reformado con vapor de hidrocarburos, se esperaba que el comportamiento no difiriera.

Una de las características principales que ha de tener el reactivo alimentado debido a la configuración de la instalación experimental es que pueda ser evaporado. Consecuentemente, los azúcares o compuestos orgánicos que puedan polimerizar, quedan descartados a pesar de ser un porcentaje alto del bio-oil. En este caso, las mezclas utilizadas tras pasar la noche en la estufa no dejaron residuos, verificando que pueden ser alimentados sin problemas a la instalación. Como ya se ha comentado en el apartado experimental, excluyendo el agua y los azúcares, la composición elemental no varía sustancialmente cambiando el tipo de reactor o el tipo de materia prima utilizados en la generación del bio-oil, pero sí lo hacen la cantidad de los diferentes compuestos generados. Por ello, en las diferentes mezclas se varió la composición del contenido relativo en los diferentes compuestos entre los límites encontrados en bibliografía (Tabla 2.2).

En total fueron 6 mezclas diferentes a ensayar, por lo que se redujo el número de experimentos variando parámetros de operación. Para ello se trabajó a tres temperaturas de reducción (650 °C, 750 °C y 850 °C) y a 500 °C en la oxidación. Los gases de salida se analizaron mediante el micro-GC Agilent 490 y los vapores se condensaron previamente con un módulo Peltier.

Como estos experimentos son una extensión de los ya realizados, no se contempló realizar un blanco sin sólido o con sólo transportador de oxígeno. Así pues, en el reactor se introdujo la mezcla habitual de catalizador y óxido de hierro dopado.

En la figura 3.50 se muestran los resultados a baja temperatura (650 °C) con las mezclas M#1, M#2 y M#3. No se pudo acabar el primer ciclo debido a la gran formación de carbono que se producía. La cantidad de residuo teórico que se produjo fue 34,4%, 40,2% y 43,4% para las mezclas M#1, M#2 y M#3, respectivamente. No se pudo distinguir que el aumento de presión fuera función de la composición de las mezclas; no obstante, la dependencia respecto al empaquetamiento inicial del lecho pudo ser la causante de las diferencias de velocidad de aumento de la sobrepresión en el lecho, entre experimentos. En la segunda etapa se ve como la separación respecto del equilibrio teórico existe, al igual que en los experimentos con los reactivos individuales y es muy próxima entre sí.

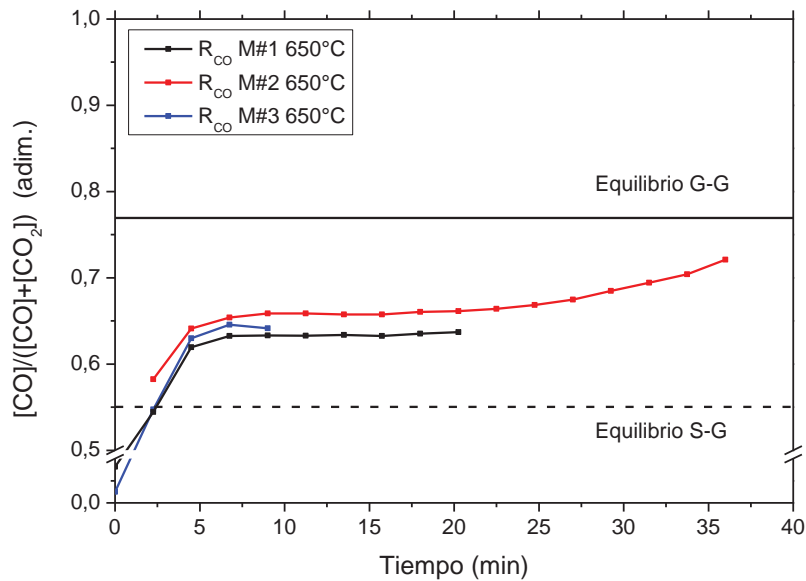


Figura 3.50 - Evolución temporal de las ratios de CO en las reducciones a 650 °C con diferentes composiciones de las mezclas de bio-oil sintético.

A la temperatura de 850 °C el comportamiento observado es coincidente entre las diferentes muestras (M#1 a M#3), habiendo algunos cambios en el tercer ciclo (figura 3.51). La conversión del sólido en el primer ciclo acaba en 30 minutos. La primera etapa dura tan solo 5 minutos y tras este tiempo la reacción con el óxido de hierro no sigue una conversión constante, sino que va disminuyendo poco a poco. Esto es debido a una pérdida de reactividad causada por la alta temperatura. En el segundo ciclo, el primer punto correspondería con la conversión desde Fe_3O_4 a hierro, el cual tiene la separación respecto del teórico que se ha estado viendo con todos los componentes individualmente procesados. Tras 15 minutos de reducción, el óxido de hierro ya no se reduce más, indicando una pérdida de capacidad reductora del sólido. Las 3 mezclas hasta ahora tienen un comportamiento coincidente que refleja una dependencia con los componentes muy baja, siendo más importante la composición elemental de la mezcla, la cual es muy similar. Las diferencias del tercer ciclo pueden ser causadas por error experimental, pero a pesar de ello, la disminución de capacidad reductora es patente. Algo común en todos los ciclos y con todas las mezclas es que en la tercera etapa siempre se llega a equilibrio termodinámico y sin ningún tipo de pérdida de actividad. A estas temperaturas el hierro ya reducido funciona como catalizador, por lo que podría estar aumentando la cantidad de especie activa total. Por tanto no es posible afirmar que el catalizador no se desactive, pero sí que la descomposición está siendo completa en todos los casos.

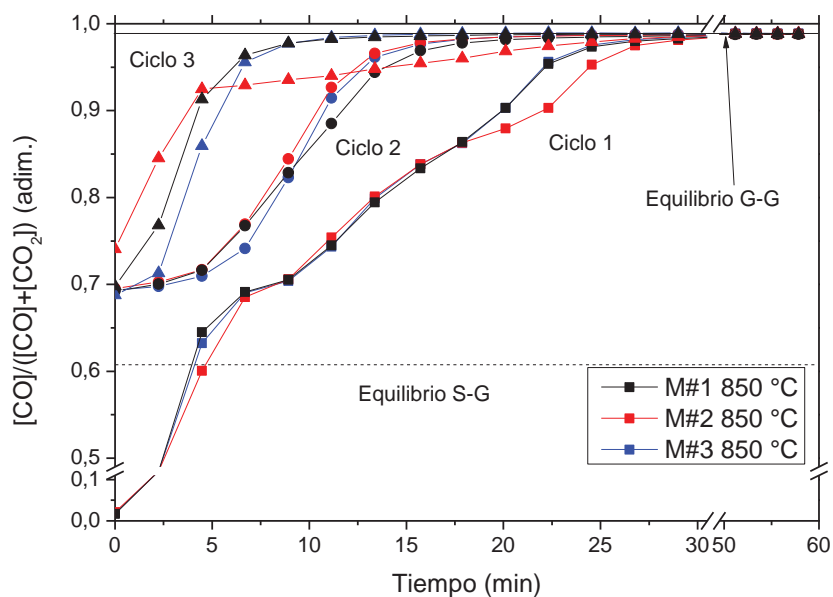


Figura 3.51 - Evolución temporal de los ratios de CO en las reducciones a 850 °C con diferentes composiciones de las mezclas de bio-oil sintético.

A temperatura intermedia se testaron las mezclas #4 y las obtenidas a partir de esta al añadir agua. La consecuencia de añadir agua es que la capacidad reductora disminuye y se refleja en que las ratios de H₂ y CO en el diagrama BG disminuyen. Como la diferencia entre las dos líneas (la correspondiente al equilibrio S-G y la del equilibrio G-G) es menor, los tiempos de reducción aumentan ya que los reductores generados por unidad de tiempo son menores. Así queda reflejado en los resultados en la figura 3.52. Mientras la mezcla sin agua (M#4) ha finalizado de reducir el óxido en menos de 25 minutos, la de menor cantidad de agua (M#4+15) necesita 35 minutos y la de mayor (M#4+30) en torno a los 100 minutos. Por otro lado, cuanto mayor es la cantidad de oxígeno en la composición elemental de entrada, menor cantidad de residuo carbonoso se produce, y por tanto es posible realizar mayor número de ciclos sin necesidad de eliminarlo. La cantidad teórica de formación de carbono es nula para los dos casos en los que se añade agua a la mezcla M#4, mientras que para esta se parte de un 25% del carbono alimentado que se deposita sobre el lecho. De hecho, trabajando con las mezclas con agua fue posible llegar al tercer ciclo, mientras que la que no tiene no permitió llegar al tercer ciclo. Otro efecto que se observa es que la pérdida de reactividad es muy acusada en el caso de la mezcla #4 y en el resto las conversiones medias disminuyen, pero se tarda el mismo tiempo en alcanzar la conversión final de equilibrio G-G. La eficiencia de los ciclos se comprobará en el hidrógeno generado en las oxidaciones posteriores. En la tercera etapa se consigue llegar hasta la línea teórica de

equilibrio gas-gas con cierta discrepancia en los casos que hay agua. Como las mezclas son más complejas que en los casos anteriores, puede ser que hubiera cierta separación de fases (orgánica y acuosa) en el recipiente donde se almacena la mezcla líquida, provocando una composición diferente a la inicial.

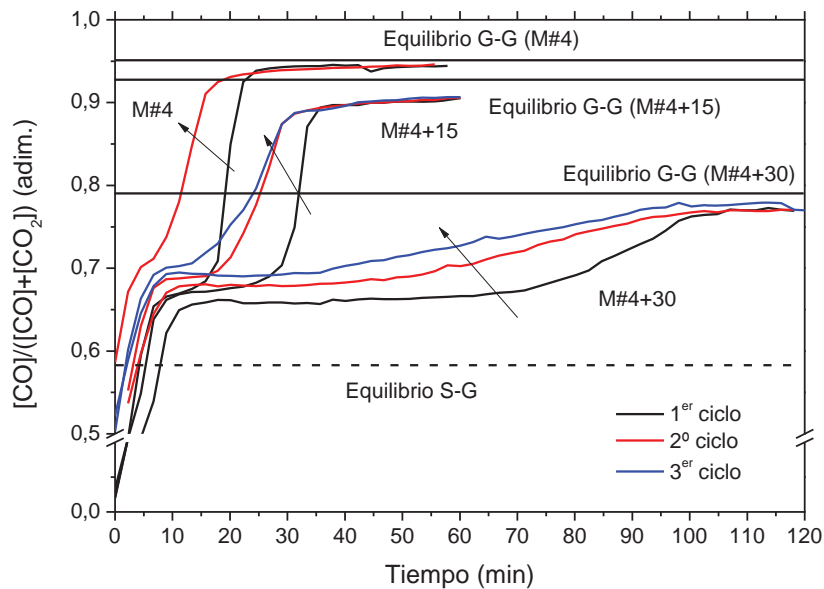


Figura 3.52 - Evolución temporal de las ratios de CO en las reducciones a 750 °C con diferente cantidad de agua en la mezcla sintética de bio-oil.

El comportamiento a lo largo de un número más alto de ciclos se comprobó con la mezcla #4 y trabajando a una temperatura de 750 °C, pero parando de alimentar reactivo una vez había acabado la etapa B. Con ello se disminuye la formación adicional e innecesaria de carbono, que es constante a lo largo del tiempo, y así se puede trabajar durante más ciclos. En la aplicación práctica del proceso, en caso de llegar al máximo posible de presión de operación, se realizaría un ciclo intermedio de oxidación con aire. La figura 3.53 muestra los resultados obtenidos a lo largo de 10 ciclos consecutivos de reducción y oxidación sin necesidad de realizar intermedios de combustión de carbono con aire. El resultado más visible es que con el aumento del número de ciclo disminuye la capacidad reductora del sólido. También es visible cómo la conversión del gas en la segunda etapa disminuye por efecto cinético. Al ser cada vez menor la cantidad efectiva de reactivo activo, este no es capaz de llegar al máximo posible de conversión que se observa en el primer ciclo. Otro resultado es que en la tercera etapa siempre se llega al valor teórico, por lo que tras 10 ciclos el catalizador o el posible efecto catalítico del transportador no refleja ninguna desactivación. El tiempo

de reacción corresponde a más de 4 horas de reducción y 10 horas de oxidación. Si se observan las oxidaciones (figura 3.54), se comprueba una pérdida progresiva de reactividad del sólido debido al estrés térmico acumulado. En este caso, a partir del tercer ciclo se observa prácticamente la misma curva, donde la conversión máxima se produce al principio de la etapa de oxidación y corresponde a un valor de 35%.

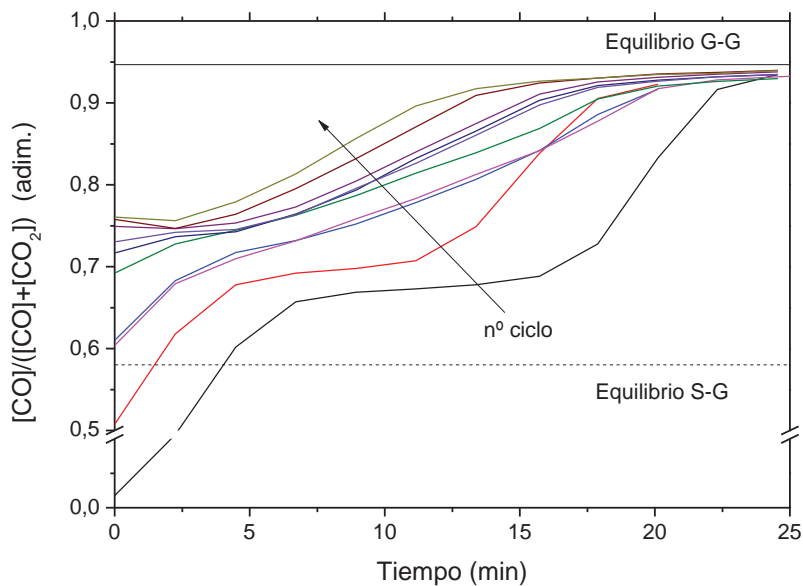


Figura 3.53 – Evolución temporal de las ratios de CO en la reducción a $750^\circ C$ con la mezcla M#4 sin agua variando el número de ciclo.

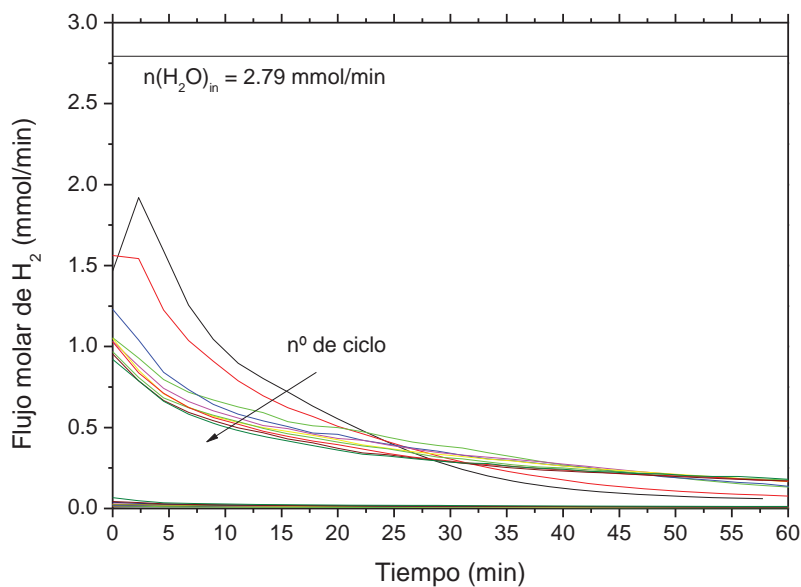


Figura 3.54 – Oxidaciones a $500^\circ C$ después de las reducciones a $750^\circ C$ variando el número de ciclos.

Como resumen de todos los experimentos realizados con las mezclas líquidas, se valoran las mejores condiciones en base al rendimiento de hidrógeno obtenido en las oxidaciones. La figura 3.55 muestra la cantidad de hidrógeno producido, normalizado respecto al máximo posible en cada experimento y agrupado por temperaturas. Mientras a baja temperatura se forma tanto carbono que no es posible realizar ni un ciclo completo, a alta temperatura se puede llevar a cabo pero con un rendimiento a hidrógeno bajo, si se compara con los de temperatura intermedia de 750 °C. Cuando se utiliza la mezcla #4 sin agua, se observan solo dos ciclos pero con un rendimiento mayor que el de las muestras con un 15% y 30% de agua. Mientras en el caso del de mayor cantidad de agua, la pérdida de rendimientos se achaca a que la duración de la etapa de reducción es mucho mayor y por tanto tiene un mayor castigo térmico, en el de menor cantidad de agua que tiene la misma duración se ve una pérdida más marcada. Puede ser debido a que una mayor cantidad de oxidante en la mezcla provoca algún tipo de pasivación; no obstante, la mezcla #4 con 15% de agua (M#4+15) es lo más similar a un bio-oil real con una cantidad baja de agua y sería inherente al proceso el uso de este reactivo. Cuando se utiliza la mezcla sin agua (M#4) durante 10 ciclos (Figura 3.54 derecha) con la duración reducida exclusivamente a la etapa B, el rendimiento que se obtiene es de un 68%, un valor mejorable mediante un adecuado estudio del transportador de oxígeno. Los errores que provocan valores por encima de 1 son inferiores a un 5% y se consideran dentro del rango admisible.

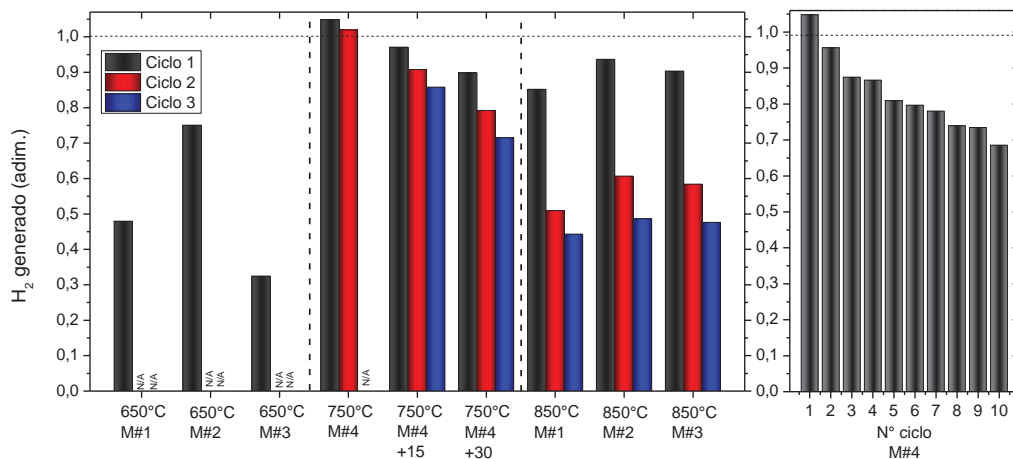


Figura 3.55 – Comparativa de rendimientos a hidrógeno en las oxidaciones respecto a todas las variables ensayadas.

Como conclusión se puede decir que las condiciones óptimas de trabajo son temperaturas en la etapa de reducción en torno a 750 °C en las que se

evite la sinterización del transportador que se produce a altas temperaturas, y la formación de carbono elevada que se produce a bajas temperaturas. Atendiendo al rango de composiciones encontrado en bibliografía, se prefiere una mezcla líquida en la que la cantidad de agua sea baja (p.ej. 15%) y para la cual la formación de residuo carbonoso es prácticamente nula.

3.3 CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este sub-apartado se plasman los resultados más relevantes de todo el trabajo experimental realizado en lecho fijo con diferentes reactivo, tanto de un solo componente, como en mezclas líquidas; y a diferentes temperaturas, normalmente en el rango entre 600 °C y 850 °C. De los 6 compuestos testeados, solo los alcoholes fueron procesados sin el uso de un catalizador, pero a pesar de ello, la cantidad de transportador de oxígeno utilizada en el lecho es la misma. También, una condición fundamental del proceso, que era la descomposición completa del reactivo hasta la composición correspondiente al equilibrio G-G (etapa C), se cumplía tanto en los casos con catalizador como sin él, por lo que los resultados son extensibles al resto de reactivos en los que se utilizaba catalizador.

En el proceso de reducción con todos los reactivos se han observado las tres etapas por las que pasa el transportador de oxígeno al disminuir su estado de oxidación. La primera etapa (etapa A) dura apenas 5 minutos en todos los casos y corresponde a la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . No está limitada por ningún equilibrio y las conversiones son completas hasta CO_2 y H_2O al igual que una combustión con aire, pero en este caso se utiliza el oxígeno de red del sólido. En este periodo también se produce la reducción del NiO en exceso del catalizador permitiendo aflorar la especie catalítica activa (Ni^0). El único caso excepcional se produce con el biogás con el que a la temperatura más baja, el catalizador necesitaba más tiempo para activarse (reducción de la fase activa) y la etapa se alargaba 5 minutos más.

La segunda etapa (etapa B) consiste en la reducción de Fe_3O_4 a Fe y es la más importante del proceso. Se puede decir que es la limitante para la obtención de hidrógeno, ya que la extensión de la conversión del transportador es directamente proporcional a la cantidad de hidrógeno que se produce en la posterior oxidación. Se ha observado que para todos los casos

se produce la reducción procede y los tiempos de reacción se acortan cuando la temperatura es mayor. Al inicio de la etapa, la conversión es la mayor posible ya que sigue una reacción de núcleo decreciente y es máxima al inicio de la reacción, justo cuando la superficie de reacción es superior. A partir de ahí la reacción disminuye lentamente hasta que llega el punto en el que el sólido está convertido a hierro metálico.

Cuando se realiza más de un ciclo sobre el mismo sólido, se puede observar como la capacidad de reducción del sólido se va perdiendo progresivamente. El caso más favorable se ha producido cuando se ha utilizado la mezcla M#4. Las condiciones de operación son las óptimas para el proceso y tras 10 ciclos se ha llegado a mantener un 68% de la capacidad inicial. El objetivo de este trabajo no ha consistido en la optimización del transportador de oxígeno, pero se ha observado que una modificación en las cantidades de dopantes en el óxido de hierro mejoraría estas características.

Se quieren distinguir dos conceptos en el caso de las reacciones gas-sólido como las producidas en este estudio. La velocidad de reacción se corresponde con la de la reacción entre el óxido de hierro y el reductor (hidrógeno o monóxido de carbono). En la figura 3.56a se representa como aumenta la longitud del frente de reacción (f) cuando la velocidad de reacción disminuye. Los gases tras pasar por esta zona abandonan el reactor convertidos hasta su máximo posible. Debido al comportamiento dinámico de la reacción, solo será posible apreciar en los datos resultantes el efecto de la velocidad de reacción cuando el frente llegue al final del reactor y se pueda ver la evolución de la conversión entre los dos puntos de equilibrio. No se debe confundir este concepto con el tiempo de reacción que corresponde con la duración de la reacción total. En la figura 3.56b se observa como el frente de reacción avanza a lo largo del reactor hasta el final del lecho. Debido a los límites termodinámicos, este depende de la diferencia que existe entre los equilibrios, que con la temperatura aumenta y por tanto la capacidad de reducción de los gases aumenta. La cantidad de gases reductores generados por unidad de tiempo y reactivo alimentado es mayor a temperaturas altas que a bajas. Por tanto la extensión de la reacción entre el óxido de hierro y el reactivo aumenta y la duración de las reacciones disminuye.

Se quiere hacer hincapié en este comportamiento porque velocidades de reacción alta no siempre corresponden con tiempos de reacción más cortos. Esto es lo que sucede a temperaturas bajas. Por debajo de 750 °C, la velocidad de reducción es alta pero los tiempos de reacción son mayores que en el caso

de temperaturas altas. Esto indica una disminución de la velocidad de reducción provocado por la agresividad de las condiciones experimentales que causan sinterización en el sólido.

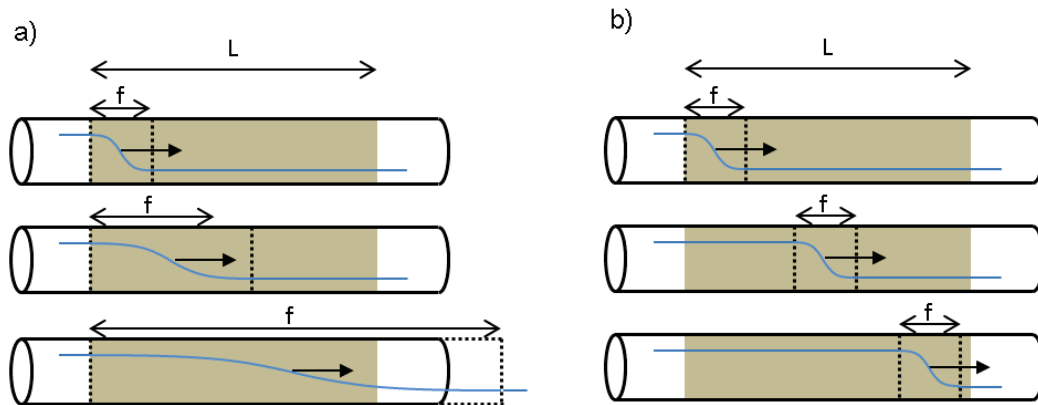


Figura 3.56 -Concentración de reactivo en el frente de reacción respecto diferentes velocidades de reacción (a) y frente de reacción viajando a lo largo del reactor (b) (f: frente de reacción y L: longitud del lecho)

Una vez el sólido ya se encuentra reducido, la etapa C comienza y la composición del gas se corresponde con la de la descomposición catalítica de los reactivos. Se asume que esta es la composición con la que reacciona el óxido de hierro. Todos los reactivos, a excepción del biogás, son capaces de descomponerse hasta la composición de equilibrio. Por debajo de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ el biogás no es capaz de descomponerse hasta el límite, por lo que es posible que sea necesario una mayor proporción de catalizador. La descomposición catalítica del metano formado o alimentado es crucial para la conversión completa de los reactivos líquidos o gaseosos. Consecuentemente, cuando esta es máxima, también lo es la formación de reductores y entonces el tiempo de reacción es mínimo. Así, suponiendo una distribución semejante de productos, la selección de un catalizador adecuado repercute directamente en la eficiencia del proceso, reduciendo el sólido en tiempos mínimos y aumentando la cantidad de hidrógeno producido por ciclo de reducción y oxidación. Además, indirectamente, cuanto menor sea el tiempo, el posible carbono depositado en el sólido también disminuirá y aumentará la vida del transportador de oxígeno y la pureza del hidrógeno.

Una forma de describir todos los resultados de las etapas de reducción, sabiendo que están más controlados por la termodinámica que por la cinética, es representar todos los puntos de equilibrio en un diagrama BG (figura 3.57). Las líneas teóricas de equilibrio sólido-gas (S-G) son constantes para todos los casos ya que es una reacción equimolar respecto a los gases, no hay expansión

molar. En cambio para las curvas de equilibrio gas-gas (G-G) varía dependiendo del reactivo y la dilución. En la descomposición catalítica (símbolos), se obtienen valores muy próximos a los de equilibrio teóricos representados por curvas de trazo continuo, estando dentro del rango de error de medida. Al ser valores muy cercanos a la unidad, las cantidades de H_2O y CO_2 son muy bajas y los aparatos de medida tienen más error en su determinación. En la segunda etapa de la reducción (etapa B) se observa una separación constante respecto del valor teórico a lo largo de todas las temperaturas. Los valores con mayor incertidumbre son los que se realizaron sin catalizador ya que no queda claro el comportamiento. Con el etanol tiene una separación constante para la ratio de hidrógeno (no mostrado) y para la ratio de CO disminuye con al aumentar la temperatura, cuando en realidad solo debe existir un efecto conjunto entre los dos. Con el metanol en cambio se está más próximo a la línea teórica sólido-gas. A diferencia del resto de reactivos, los alcoholes tienen una relación alta de H_2/CO y una cantidad de carbono depositado baja (figura 3.58). Esto puede provocar que la velocidad de reacción sea superior al resto. La visión conjunta de los resultados muestra que lo más plausible es que esta separación sea constante y en el peor de los casos cercana a 0,1 veces la teórica.

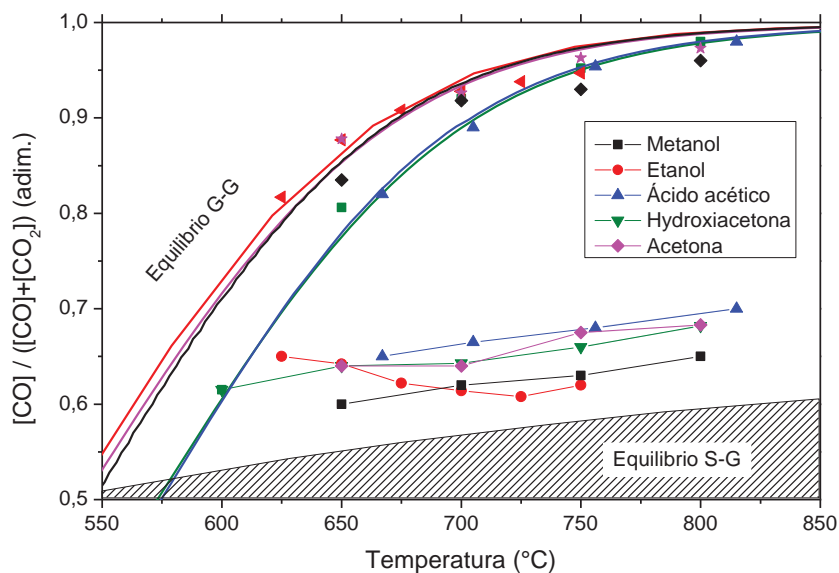


Figura 3.57 - Ratios de CO del primer ciclo con diferentes reactivos líquidos.

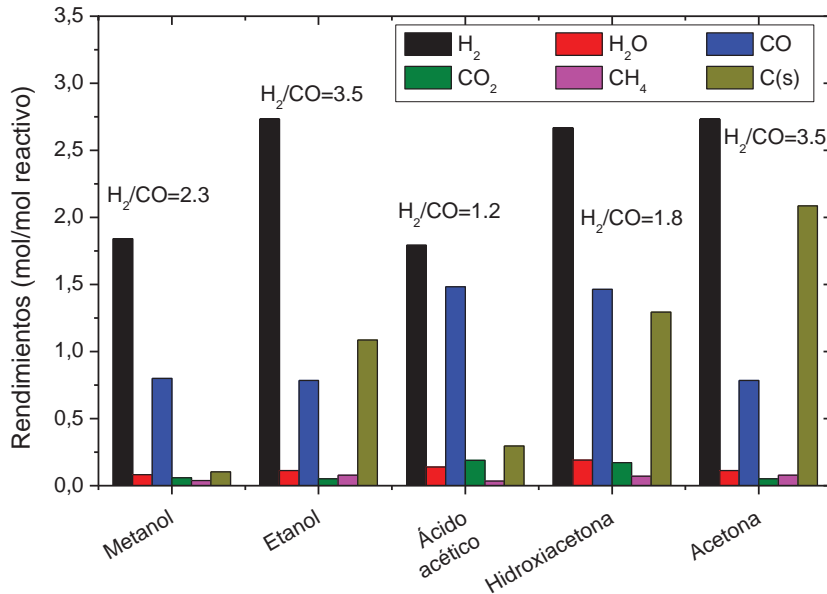


Figura 3.58 – Rendimiento de descomposición de los reactivos líquidos dependiendo de la materia prima utilizada durante la reducción.

Se barajan varias hipótesis para la separación entre equilibrio S-G experimental y teórico, basadas en tres puntos clave:

- Los óxidos de hierro, aparte de tener diferentes estados de oxidación también pueden presentar diferentes fases. A las temperaturas de trabajo el hierro se presenta en fase α , pero también existen la fase γ , que aparece a partir de 912 °C (Darken and Gurry 1945, 1946). La magnetita, en cambio, no sufre cambio alguno de fase cristalina. Los valores de entalpía de reacción solo dependen de la especie, pero su evolución con la temperatura depende del calor específico y este varía según la fase. En las tablas termodinámicas hay diferentes valores para cada una de ellas y consecuentemente existe un cambio de energía de Gibbs que depende de la estructura cristalina. Esta hipótesis es la menos factible dado que el sistema estudiado, la reducción de óxidos de hierro, es un sistema investigado desde hace mucho tiempo y las bases de datos están actualizadas y son precisas.
- Respecto a la cinética, la ecuación de velocidad se compone del producto de tres factores (ec 3.1): la constante cinética que depende solo de la temperatura, la conversión del gas que está limitada por la constante de equilibrio sólido-gas ($K_{obs}(T)$) y la conversión del sólido (X_{sol}) en el que se adopta el modelo de núcleo decreciente como el más factible. De éstos, el único que tiene relación con la conversión de equilibrio es el segundo, por lo que tendría que ser modificado de

forma que la relación entre reductores y oxidantes (H_2/H_2O y CO/CO_2) fuera mayor y existiera una constante de equilibrio aparente diferente de la teórica. Este efecto se explicaría mediante la acumulación de agua en la zona de reacción debido a una difusión a menor velocidad que la difusión del hidrógeno hacia el frente de reacción en la partícula (Gupta 2006). Dado que a estas temperaturas se llega al equilibrio entre especies gaseosas, el resto de gases estarían vinculados. El punto débil de esta hipótesis es que si existiera esta acumulación de agua en la partícula, se vería una evolución que variaría con el discurso de la reacción. Esto ocurre, pero entra en conflicto con el tipo de reacción sólido-gas, por lo que no se puede inferir de la forma de la curva a qué efecto corresponden los resultados observados durante los experimentos realizados.

$$(-r_i) = k(T) \cdot \left(P_i - \frac{P_i^*}{K_{obs}(T)} \right) \cdot (1 - X_{sol})^{2/3} \quad (\text{ec 3.1})$$

- Otra suposición es que la temperatura de trabajo en el lecho fuera inferior a la fijada para la operación. Esto podría verificarse en los experimentos con ácido acético en donde se observa una evolución de la temperatura en la que al principio de la reacción baja 30-50 °C y luego vuelve al valor de operación establecido. De esta manera, la conversión de hidrógeno límite aumenta y la de monóxido de carbono disminuye. Una bajada en el diagrama BG corresponde a un aumento de oxígeno en la composición elemental de los gases. Una vez los gases pasen estos "cold spots" situados en la zona de reacción, volverían a valores de conversión a la temperatura de operación que se alejan de la línea de equilibrio una distancia constante (línea de iso-composición). En la gráfica 3.58 se representa este camino tomando como ejemplo el etanol. El punto A corresponde con la descomposición del reactivo. Luego pasaría al punto B, en equilibrio a un valor inferior de temperatura y una cantidad mayor de oxígeno debido a la reacción en la que se capta oxígeno del óxido de hierro (de C_2H_6O a $C_{0,91}H_6O_{2,1}$). Finalmente iría al punto C a la temperatura de operación por la línea de composición elemental constante, ya que supuestamente no habría más reacción y es un sistema cerrado. Este último punto es el conflictivo de esta teoría, ya que si la composición del gas se encuentra en la zona en la que el hierro metálico es el estable, debería seguir reduciendo el transportador. Además, los

cálculos teóricos realizados a temperaturas de 800 °C indican que la temperatura de los “cold spots” para explicar la discrepancia teoría-experimentación debería ser de 600 °C: demasiado baja, ya que la temperatura adiabática es superior, en torno a 740 °C, teniendo en cuenta la dilución del gas, del sólido y conversión del 100%.

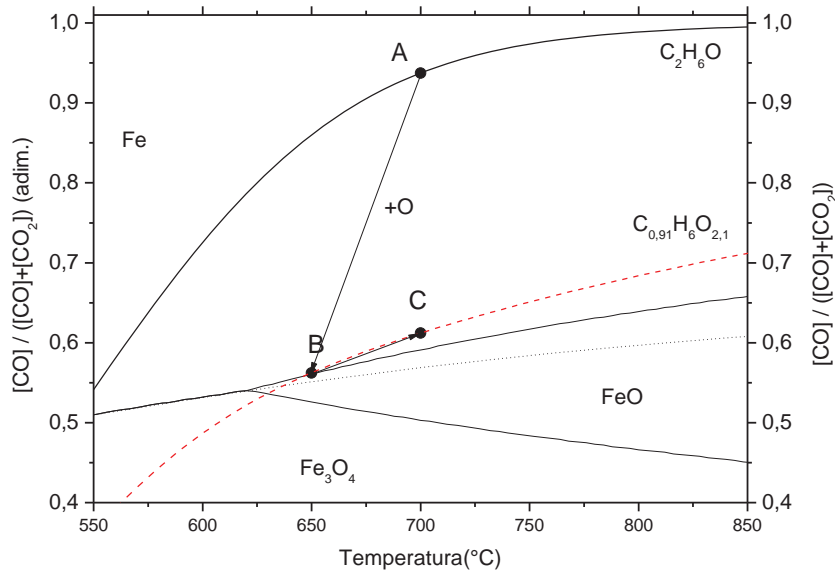


Figura 3.59 - Interpretación gráfica del mecanismo propuesto para justificar la hipótesis de los “cold spots”

Todas las hipótesis expuestas tienen algún inconveniente ya que no justifican todos los requisitos, por lo que es posible que se cumpla una combinación de todas ellas. Tanto la aparición de “cold spots”, como la acumulación de agua en la zona de reacción (interior de la partícula) son factibles.

Una de las variables importantes testadas era la cantidad de agua del posible bio-oil. Se comprobó añadiendo agua a la mezcla #4 hasta llegar a un 15% (M#4+15) y un 30% en peso (M#4+30). Ya que se está añadiendo un oxidante a la composición elemental total, era esperable que la reducción completa durara más tiempo, ya que la proporción de reductores generados era menor que para el caso base. Para el 15% de agua, el tiempo de reacción aumentó en 10 minutos respecto a su equivalente sin agua. Para el 30% de agua llegó a aumentar 100 minutos. Siendo que no es viable eliminar el agua del bio-oil, una cantidad baja eleva el tiempo de reacción pero por otro lado evita añadir un paso extra de combustión del carbono formado, ya que evita la formación de este. En base a la teoría de la acumulación de agua, la cuantía de la diferencia en el equilibrio sólido-gas se tendría que haber visto afectada;

por el contrario, el punto de equilibrio es común en el caso sin agua y con un 15%.

Una vez se ha completado la reducción del sólido, la segunda etapa del proceso es la oxidación del sólido con vapor de agua. La temperatura de operación ha sido mayoritariamente 500 °C, por lo que fijada la temperatura, la velocidad de reacción debería ser la misma. No es así, ya que la pérdida de reactividad sufrida por el sólido debido al historial térmico previo aumenta con la temperatura y el tiempo de exposición. Así, las condiciones más favorables encontradas son temperaturas intermedias entre 700 y 750 °C que aseguran una baja deposición de residuo carbonoso sobre el sólido y una pérdida de reactividad mínima. En la oxidación, la zona de reacción es virtualmente mayor que la longitud del lecho (tercer caso en la figura 3.56a) y como en las reducciones, se puede tomar la pendiente de la evolución temporal de la composición de los gases que abandonen el reactor como una medida de la velocidad de reacción. En el caso del experimento con 10 ciclos, la oxidación a partir del 4º ciclo llegaba a una asíntota de comportamiento y el resto de ciclos eran muy semejantes (ver Figura 3.53 a modo de ejemplo). Sin poder confirmarlo experimentalmente, podría existir un valor residual de conversión en torno a 60% del sólido total que se mantuviera constante a lo largo de los ciclos. Como se ha expuesto anteriormente, una optimización del sólido añadiendo más aluminio que evite el colapso de la partícula y complementándolo con cerio que evite la disminución de la reactividad del sólido, sería una posible vía para elevar el valor de esta asíntota más allá del 60%.

La cantidad de residuo carbonoso formado se ha verificado mediante la medida indirecta de los balances atómicos de carbono y cuadran con el teórico. La cantidad de residuo carbonoso en el sólido al final de los experimentos depende de varios factores, como la cantidad acumulada en las reducciones, la posible gasificación durante los cambios de temperatura en las inertizaciones, o la existencia de pérdidas durante la oxidación en pequeñas cantidades, por lo que no se han tomado como resultado experimental a contrastar por su incertidumbre. Para reactivos con composiciones elementales en las que las ratios carbono/hidrógeno y carbono/oxígeno son altos, la formación de residuo carbonoso está muy favorecida. Por ejemplo, el reactivo más desfavorable es la acetona (C_3H_6O) en el que se forma un residuo carbonoso con casi un 70% del carbono alimentado, que corresponde a 28 mg/min en el experimento. Por el contrario, el metanol solo genera 1,4 mg/min. En el caso de un bio-oil real sin tener en cuenta el agua, la cantidad

de carbono teórica formada es de 11,9 mg/min, y con un 15% de agua, más acorde a la realidad, es de 0.26 mg/min.

Algo que se observó durante los experimentos es que el residuo carbonoso se formaba especialmente en la parte superior del lecho, coincidiendo con la zona de alimentación de la corriente de reactivos. La descomposición catalítica que se produce ocurre principalmente al principio del lecho ya que es muy rápida. Una vez se deposita carbono sólido, este actúa como punto de nucleación favoreciendo el crecimiento de los nanotubos o nanofibras a costa de más reactivos para seguir creciendo. Este fenómeno favorece que la descomposición se produzca donde ya existe carbono. En el caso del etanol se llegaba a observar un crecimiento muy por encima del lecho. Esto apoya la teoría de que los reactivos se descomponen rápidamente al inicio del reactor, llegando a la zona de reacción los gases producto de dicha descomposición: hidrógeno y monóxido de carbono fundamentalmente.

Al caracterizar el residuo carbonoso formado, se observan en TEM dos tipos de estructuras que dependen del metal. El óxido de hierro, una vez se reduce, es capaz de formar estructuras carbonosas huecas de un diámetro entre 20 y 50 nanómetros. El catalizador de níquel forma nanotubos de dimensiones menores, en torno a 20 nanómetros. La diferencia radica en el tamaño de la cristalita. Además, los nanotubos formados a partir del catalizador tienen una forma más definida que en el caso del hierro. Al profundizar en la caracterización del depósito carbonoso mediante espectroscopía Raman, se puede ver que antes y después de las oxidaciones se mantienen la forma e intensidad de las bandas características del carbono, la D (1350 cm^{-1}) y la G (1580 cm^{-1}). Así se verifica la naturaleza inerte del residuo carbonoso. Debido a que los metales son transparentes a la espectroscopía Raman, no es posible observar si el carbono corresponde al hierro o al níquel. Independientemente de este hecho, existe actividad catalítica en ambos sólidos, pero el objetivo primordial del catalizador de níquel es eliminar el máximo posible de metano en la corriente de gases de salida mediante la promoción de su reformado.

4

4	Modelado.....	103
4.1	Modelado de reactores de lecho fijo.....	103
4.2	Modelo básico	104
4.3	Modelo detallado	108
4.3.1	Explicación matemática	109
4.3.2	Explicación cinética	112
4.3.3	Validación del modelo.....	114
4.3.4	Ajuste integral de datos	115
4.3.5	Optimización del proceso.....	120
4.4	Conclusiones del modelado	123

4 MODELADO

En este capítulo se van a estudiar en más profundidad los fenómenos que ocurren durante la reducción y la oxidación del sólido en el reactor de lecho fijo. Se van a usar dos niveles de aproximación extremos para el análisis de la reacción en lecho fijo en varias etapas: un método simple, basado en la estequiometría del proceso, y otro basado en un modelo más riguroso del reactor de lecho fijo. A partir de estos se van a obtener constantes cinéticas que se adecuen a los tiempos y concentraciones observadas y a su vez sean capaces de predecir el comportamiento del reactor en condiciones distintas a las utilizadas para su determinación.

4.1 MODELADO DE REACTORES DE LECHO FIJO

Se han seleccionado dos métodos para el análisis del comportamiento del reactor de lecho fijo en estado no estacionario:

- Equilibrio y reacción máxima: solo se tienen en cuenta la estequiometría de los compuestos y los equilibrios termodinámicos entre especies. Se pueden calcular aproximadamente los tiempos de reacción y las temperaturas máximas adiabáticas de reacción. Este se explicará en la primera parte del capítulo.
- Balances de materia en reactor de lecho fijo: Mediante modelado matemático se obtiene una solución numérica basada en diferencias finitas, pero con ciertas simplificaciones como temperatura y presión constantes. Dado el grado de dilución de los reactivos alimentados, estas suposiciones pueden ser utilizadas sin menoscabo de la precisión requerida. Este será el modelo más riguroso utilizado que se explicará posteriormente.

Según los datos experimentales obtenidos en termobalanza y en reactor de lecho fijo, solo es posible comparar los resultados a nivel de balance de materia. Para los balances de energía es necesaria una medición de temperatura con termopares en diferentes zonas del lecho. Debido al pequeño tamaño del reactor, no es posible obtener estas medidas para verificar un modelo completo.

Por otro lado, las reacciones que ocurren simultáneamente son múltiples, y con los datos de termobalanza no es posible dilucidar las reacciones elementales que componen el mecanismo completo de la reducción. Además, a las temperaturas de operación el criterio que controla la composición de los gases es el termodinámico, y esta a su vez está limitado por la velocidad de transferencia de oxígeno entre el gas y el sólido. En ese proceso, las dos reacciones principales son la reducción de Fe_3O_4 con H_2 y CO . De estas dos, la reacción más rápida será la que tenga mayor influencia en la reducción completa del sólido y en la composición de los gases ya que actúan en paralelo y compiten entre ellas. En este caso la reducción con hidrógeno es la más rápida (Tokuda et al. 1973; Jozwiak et al. 2007) y ambas dos están relacionadas por la reacción de “water gas-shift” (r 2.7).

4.2 MODELO BÁSICO

Las reacciones dentro del reactor son múltiples y todas ellas pueden ser englobadas mediante reactores de equilibrio con la asunción de minimización de energía libre de Gibbs. Las tres etapas en la primera reducción y dos en las reducciones siguientes, pueden ser explicadas mediante una “onda” de frente de reacción instantánea que se desplaza a lo largo del reactor en la dirección del flujo.

La primera suposición en el modelo estequiométrico es que el reactivo de entrada se descompone totalmente en H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 y C en el primer elemento de volumen infinitesimal del lecho. Dado que en ninguno de los experimentos realizados se encuentran vapores de biocombustible sin reaccionar a la salida del reactor, aun cuando el óxido de hierro está totalmente convertido, se asume que el catalizador es suficientemente activo para la descomposición, al menos hasta la zona de reacción sólido-gas (etapa B).

En la primera etapa en la que el Fe_2O_3 es convertido en Fe_3O_4 (etapa A), la reacción es total e irreversible y los reductores hidrógeno, monóxido de carbono y metano son convertidos en dióxido de carbono y agua. Dado que la conversión es del 100% y la cantidad de oxígeno retirado es solo del 11% del total, la duración es muy corta y solo se dispone en la mayoría de los casos de un punto experimental.

Si se calculan los tiempos relativos entre la etapa de reducción de Fe_3O_4 a hierro (t_b), y la de reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 (t_a) (ec 4.1), suponiendo una temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$, una alimentación de hidrógeno puro y la conversión correspondiente de equilibrio más el desplazamiento observado experimentalmente ($X_{eq,obs,b}=25,78\%$), la relación es de aproximadamente 30 veces más.

$$\frac{t_b}{t_a} = \frac{0,89 \cdot n_{O_{total,sol}} / \dot{n}_{H_2} \cdot X_{eq,obs,b}}{0,11 \cdot n_{O_{total,sol}} / \dot{n}_{H_2} \cdot X_{eq,obs,a}} = \frac{0,89 / 0.258}{0,11} = 31,4 \quad (\text{ec 4.1})$$

donde

t_i : tiempo de conversión completa de la etapa i

$n_{O_{total,sol}}$: moles de oxígeno totales en el óxido

\dot{n}_{H_2} : flujo molar de hidrógeno

$X_{eq,obs,i}$: Conversión de equilibrio observable en la etapa i

La segunda etapa (etapa B) es la más importante dado que es la que se repite continuamente de forma cíclica y en ambos sentidos de reacción. Algunas referencias indican que su etapa limitante es el paso de FeO a Fe (Tokuda et al. 1973; Gupta 2006; Pineau et al. 2007), pero experimentalmente solo se ha observado un cambio de Fe_3O_4 a Fe como en el caso de H. Lin (Lin et al. 2003). Como tal, la línea teórica que se ha considerado es la correspondiente a las reacciones de equilibrio entre las dos especies sólidas. La conversión de equilibrio observada experimentalmente no corresponde con la teórica, sino que está desplazada un valor de 0,1 como máximo (figura 3.56). Este valor es conservador puesto que realmente se han visto separaciones ligeramente menores. En esta etapa se elimina el 89% del oxígeno restante del transportador y está limitada por la conversión de equilibrio, que es la misma independientemente del reactivo y de la presión del reactor. Gracias a la equimolaridad de las reacciones de reducción con hidrógeno y monóxido de carbono, la suposición de trabajar a presión constante no provoca variaciones significativas en los resultados tanto experimentales como simulados.

La tercera etapa (etapa C), corresponde al momento a partir del que ya no existe óxido de hierro y todo el transportador ha sido convertido en la especie reducida, por lo que la composición es igual a la correspondiente a la descomposición catalítica. Aquí en todos los casos, excepto a bajas

temperaturas trabajando con el biogás, se confirma que no existe ningún tipo de separación del equilibrio y concuerdan las composiciones experimentales y teóricas.

En la figura 4.1 se puede observar una representación conceptual de cómo es la evolución de la ratio de hidrógeno en el reactor con el tiempo en la reducción con hidrógeno. Una vez el sólido sin reaccionar y el gas entran en contacto, reaccionan de manera pseudo-instantánea y la producción de vapor de agua generado disminuye la ratio de hidrógeno hasta su valor de equilibrio. Este perfil es el que se denomina frente de reacción y se desplaza a lo largo del reactor a una velocidad que depende de la cantidad de sólido que hay en el reactor y de la presión parcial de reactivo. Al ser un modelo básico, la velocidad de reacción se supone máxima y tiene forma de frente en escalón que viaja en dirección axial.

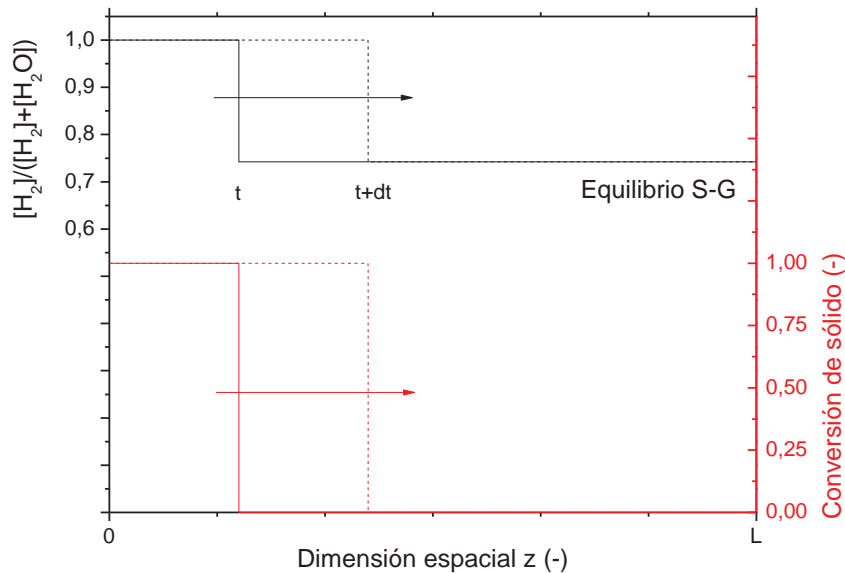


Figura 4.1 - Esquema de la evolución de la ratio de hidrógeno (en negro) y de la fracción de sólido reducido (en rojo) dentro del reactor durante la reducción con hidrógeno.

En el caso en que se alimentan biocombustibles, teniendo en cuenta solo su composición elemental, el comportamiento es totalmente similar, estribando la única diferencia en los tiempos totales de reacción, ya que la capacidad de captar oxígeno del transportador es mayor. Los hidrocarburos son capaces de obtener más oxígeno del sólido que el hidrógeno puro por mol alimentado, ya que por cada mol es capaz de descomponerse en más de un mol de hidrógeno y monóxido de carbono. Por ejemplo, la relación entre el oxígeno captado con

la mezcla M#4+15 (sin inerte) respecto a alimentar hidrógeno puro es de 2,3 veces según minimización de la energía libre de Gibbs.

En los balances de energía para el reactor se tuvo en cuenta conversión completa de Fe_3O_4 a Fe metálico, la correspondiente composición de la descomposición catalítica de M#4+15 a 750 °C a la entrada, y a la salida la composición correspondiente a la de equilibrio pero con la desviación del 10% encontrada experimentalmente. Los cálculos se realizaron con el software HSC 5.1. En los experimentos, tanto sólido como gas se diluían en sílice y gas inerte, respectivamente. Con inertes, la temperatura correspondiente aplicando el detrimento de temperatura máximo adiabático es de 687 °C, por lo que disminuye debido a la endotermicidad de la reducción. En una situación más cercana a la que correspondería a la aplicación real del proceso, sin inertes, la temperatura bajaría hasta 542 °C. En el caso de no haber flujos externos de calor ni resistencias en la transferencia de energía entre gas y sólido, el frente de temperatura viajaría paralelamente al de reacción. Antes del punto de reacción la temperatura sería la del gas, y tras pasar la zona de reacción la temperatura disminuiría a la temperatura correspondiente aplicando el detrimento de temperatura máximo adiabático (figura 4.2). Luego, progresivamente, el gas se volvería a calentar al pasar por el lecho donde aún no ha reaccionado y por el aporte que realiza el horno eléctrico externo al reactor.

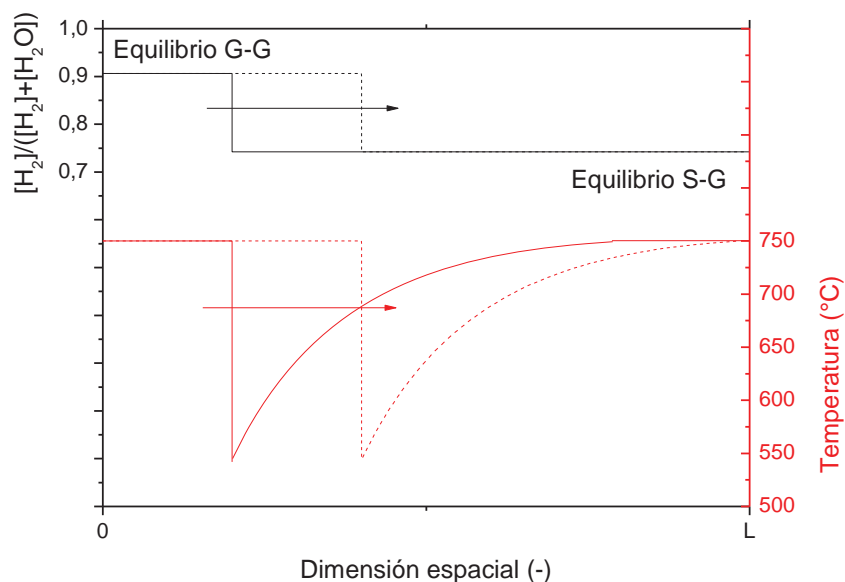


Figura 4.2 – Esquema de la evolución de la ratio de hidrógeno dentro del reactor (en negro) durante la reducción con bio-oil sintético (mezcla M#4+15) junto con un hipotético perfil de temperatura (en rojo).

La oxidación ocurre de manera semejante, tanto en lo referente al frente de reacción como al de la temperatura; pero debido a que se produce calor (reacción exotérmica), la temperatura adiabática será mayor que la de consigna: 500 °C. En este caso las temperaturas calculadas con inerte son de 615 °C, y en el caso sin inertes llega hasta 790 °C. La generación de puntos calientes en el reactor podría generar la gasificación del coque y por tanto disminuir la pureza del hidrógeno. En términos de aumento de eficiencia, el calor generado podría utilizarse para precalentar las corrientes de vapor que entran al reactor en la etapa de oxidación, o de reactivos que entran en reactores paralelos donde se realizará simultáneamente la reducción.

Para la justificación del desplazamiento en la composición de la mezcla gaseosa respecto del equilibrio, una de las hipótesis es que la temperatura en la zona de reacción era menor que la de consigna. Observando el posible perfil de temperatura, se sustenta parcialmente esta hipótesis. Además de esta, es necesario algún efecto cinético que inhiba la reacción cuando el sistema reaccionante se encuentra cercano al equilibrio. Utilizando una constante de equilibrio observada en vez de utilizar la teórica, se solventa este problema. La inhibición cinética viene de la suposición de cierto control difusional que conlleva la formación de gradientes de concentración en la película de la partícula externa al núcleo reaccionante. Así por ejemplo, se tiene una acumulación de agua en la partícula y por tanto un aumento de la concentración real en la interfase, la zona de reacción.

4.3 MODELO DETALLADO

En un reactor real no se producen frentes de reacción en forma de escalón como los mostrados en las figuras precedentes. Por el contrario, cuando el frente de reacción llega al final del reactor, se verifica un cambio de composición de forma más suavizada, casi sigmoidea. En una operación a escala mayor es preferible que la longitud relativa de esa zona de cambio de composición sea lo más delgada posible para mantener una conversión estable a lo largo del tiempo y tener un mayor control del proceso. Además, modelizando el reactor con más nivel de detalle se puede llegar a un conocimiento más profundo de la cinética que ocurre en el interior, así como una estimación precisa del perfil de temperatura.

Consecuentemente con esta explicación, las simplificaciones realizadas en el reactor fueron:

- Dispersión másica radial despreciable debido a la escala del reactor.
- Dispersión másica axial incluida para aproximar el modelo teórico a los resultados empíricos.
- Reactor isoterma, ya que no se tienen perfiles de temperatura significativos.
- Presión constante, ya que tanto por el tamaño del reactor como por la dilución de los reactivos la presión es cercana a 1 bar.

4.3.1 EXPLICACIÓN MATEMÁTICA

Las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de una especie en un reactor de lecho fijo isoterma, con dispersión másica axial (radial inexistente) y reacción sólido-gas, son las descritas en su forma canónica en la tabla 4.1.

Para hallar la solución a este sistema de ecuaciones algebraicas y en derivadas parciales, es necesario utilizar algoritmos de cálculo numérico en dimensión espacial y temporal. Existen dos grandes metodologías para resolver ecuaciones en derivadas parciales: elementos finitos y diferencias finitas. De los dos, se ha escogido el segundo por su simplicidad en la implementación.

A partir de la discretización de las ecuaciones aparecen los métodos explícitos y los métodos implícitos. En los métodos explícitos el cálculo es iterativo a lo largo del eje espacial y directo a partir de valores previos conocidos. En cambio en los métodos implícitos, es necesario resolver un sistema de ecuaciones lineales en cada intervalo de tiempo. Cada método tiene sus puntos fuertes y sus puntos débiles. En el caso del explícito, son muy fáciles de implementar y son estables (no generan soluciones oscilatorias), pero tienen unas condiciones muy restrictivas de mallado que provocan tiempos de cálculo muy altos. Por el otro lado, los implícitos son más complicados de implementar por el uso de matrices grandes, pero a cambio dan unas soluciones mucho más exactas con unas restricciones de mallado mucho menores. Por lo que se escoge el método implícito para la resolución de las ecuaciones.

Tabla 4.1 - Ecuaciones del modelo detallado

Balance de materia para la fase gaseosa	
$\frac{\partial \dot{n}_i}{\partial t} + u_s \cdot \frac{\partial \dot{n}_i}{\partial z} - D_{eff} \frac{\partial^2 \dot{n}_i}{\partial z^2} = \dot{V} \cdot r_i$	(ec 4.2)
Balance de materia para la fase sólida	
$\frac{\partial n_{sol}}{\partial t} = V \cdot r_i$	(ec 4.3)
Ecuación cinética	
$r_i = 3 \cdot b \cdot k \cdot (C_i - C_i^* / K_{eq}) \cdot (1 - X)^{2/3}$	(ec 4.4)
Dispersión axial (Edwards and Richardson 1970)	
$D_{eff} = \left(\frac{0.73}{Re \cdot Sc} + \frac{0.5}{\varepsilon + \frac{9.7 \cdot \varepsilon^2}{Re \cdot Sc}} \right) u_s \cdot d_p$	(ec 4.5)

donde

\dot{n}_i : flujo molar de la especie i (mmol/min)

u_s : velocidad espacial (cm/s)

D_{eff} : coeficiente de difusión (cm²/s)

\dot{V} : caudal volumétrico de gases (cm³/s)

V : volumen de reactor (cm³)

r_i : velocidad de reacción (mmol/s · cm³)

n_{sol} : cantidad de sólido inicial (mmol)

b : coeficiente estequiométrico (-)

k : constante cinética (s⁻¹)

C_i : concentración de la especie i (mmol/cm³)

C_i^* : concentración de la especie i en el equilibrio (mmol/cm³)

K_{eq} : constante de equilibrio (-)

X : conversión de sólido (-)

Re : Número de Reynolds (-)

Sc : Número de Schmidt (-)

ε : porosidad (-)

d_p : diámetro de partícula (cm)

El método de resolución implícito escogido es el de Crank-Nicolson (Crank and Nicolson 1947). Este tiene una precisión de orden 2 respecto al tiempo y al espacio, mientras que los métodos de Euler hacia atrás y hacia delante solo son de orden 1. La discretización espacial se realiza con las diferencias respecto el punto anterior y el siguiente (j en la figura 4.3) y ambos tienen el mismo peso. La discretización temporal, por motivos de estabilidad, solo puede ser con la diferencia respecto al siguiente punto de malla en la dimensión temporal (n en la figura 4.3). Una vez sustituidas las derivadas parciales por las diferencias finitas oportunas, es necesario aplicar las condiciones del contorno al problema. Al inicio del reactor se tendrá condiciones del tipo Dirichlet, en las que se fijan las concentraciones de entrada al reactor, y al final del tipo Neumann en el que los flujos son constantes. Se utiliza una discretización de orden 2 para la condición de contorno al final del reactor. En el momento de inicio el reactor se encuentra vacío.

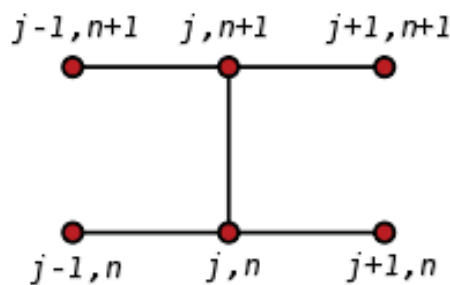


Figura 4.3 - Esquema del mallado del método Crank-Nicolson

Habitualmente se chequea la condición de Courant-Friedrichs-Lewy ($CFL = u_s \cdot (\Delta z / \Delta t)$) para conocer como de restrictivo es el método numérico. En la fórmula “ u_s ” es la velocidad espacial, “ Δz ” el paso espacial y “ Δt ” el paso temporal. Una visión simplificada de esta última, es que corresponde una relación entre la velocidad del flujo del reactor y la velocidad numérica del flujo. Para un método explícito es condición necesaria que la velocidad con la que viaja la información numérica sea mayor que la de la velocidad de la ecuación a resolver. En el caso de los métodos implícitos no es necesario, y se puede trabajar a valores mayores. En el caso estudiado es importante, ya que el mallado en la dimensión temporal (t) es mucho mayor que en dimensión espacial (z).

Otra condición necesaria para la estabilidad, debido al uso del método Crank-Nicolson, es que el número de diferenciales espaciales sea mayor a

$n_{\min} = u_s \cdot L / 2 \cdot D_{\text{eff}}$ o Δz menor que $2 \cdot D_{\text{eff}} / u_s$. Con esta condición se asegura que la difusión másica sea mayor que la difusión numérica, y que el número de diferenciales espaciales sea suficiente para tener una solución estable y precisa.

Debido a que el modelo utilizado para la reacción sólido-gas es el de núcleo decreciente (término de conversión del sólido elevado a 2/3), las ecuaciones a resolver tienen que ser linealizadas. Para ello, dentro de cada iteración temporal se añade un "sub-loop" para calcular la velocidad de reacción en todo el reactor por debajo de un error fijado. En general este bucle es útil en transiciones fuertes, como puede ser al inicio de la reacción (zona inicial del lecho), o en reacciones con constantes cinéticas elevadas. En el resto del reactor no es necesario, ya que el término de difusión suaviza los perfiles. Para una mayor velocidad y precisión en el cálculo, se ha incluido la Jacobiana a partir de las derivadas analíticas dentro de la matriz másica principal.

4.3.2 EXPLICACIÓN CINÉTICA

Las simplificaciones adoptadas en el modelo, que ya se han comentado, son la descomposición catalítica completa al principio del reactor y la adopción del modelo de núcleo decreciente.

Para la primera se ha realizado un algoritmo de cálculo de composiciones por minimización de energía libre de Gibbs, utilizando un cálculo iterativo descrito en el Perry's Chemical Engineers' Handbook (Perry and Green 2007), que utiliza multiplicadores de Lagrange.

Una aproximación para la rápida obtención de la composición de equilibrio consiste en realizar el cálculo con composiciones elementales tales, que la cantidad de oxígeno se aumente desde 0 hasta el valor de la alimentación. Además se utilizan como valores iniciales concentraciones cercanas a las esperables, es decir, valores altos de hidrógeno y monóxido de carbono y por el contrario valores muy bajos para el dióxido de carbono, metano y vapor de agua.

Una vez se obtiene la composición de equilibrio con la composición elemental del reactivo y del inerte, se introduce al modelo como composición de entrada. De esta manera se está realizando un diferencial de tiempo en la

posición “-1” de la malla, en el que se supone descomposición catalítica completa e instantánea. De la misma manera se está suponiendo que los grupos funcionales del reactivo no afectan a los resultados.

El modelo de reacción sólido-gas que se ha seleccionado es el de núcleo decreciente modificado para que tenga en cuenta los sucesivos estados de oxidación del sólido y sus posibles equilibrios. Tanto el término cinético como el de equilibrio están basados en datos experimentales y no en los teóricos. Por un lado, la constante cinética global depende de la difusión externa de los gases a la partícula, de la difusión interna del reactivo a la zona de reacción, y de la reacción química, datos que son en principio desconocidos. De estos se puede descartar el término de difusión externa, pero tanto la difusión interna de reactivos como la reacción química se encuentran inherentes en la ecuación de la velocidad de reacción. Por otro lado, en lo referente a la constante de equilibrio se ha constatado empíricamente que existe un desplazamiento constante respecto del teórico de como máximo 0,1 (ver figura 3.55). Entonces se utiliza una pseudo-constante de equilibrio observable y acorde con lo encontrado en los experimentos.

Otras cinéticas descartadas y susceptibles de poder ser usadas son las de orden 1 para el sólido, orden 1/2 que corresponde al de cilindro decreciente o las de nucleación correspondientes al modelo de Avrami o Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). Como la comparativa se realiza en los resultados de lecho fijo, no se tiene suficiente resolución para ver la forma de la curva ni para detectar posibles diferencias. En trabajos anteriores (Plou et al. 2012), se observó que el modelo JMAK explicaba los resultados en reducción y oxidación con óxido de hierro dopado, pero a temperaturas mucho menores que las de reducción empleadas con los biocombustibles procesados en este trabajo.

Para obtener rigurosamente las constantes cinéticas y las de equilibrio es necesario co-alimentar los 5 gases reactivos a diferentes concentraciones a lo largo de un rango de temperaturas. Este análisis experimental que se debería ser realizado en termobalanza queda propuesto para trabajos futuros. Como solución actual se realiza un ajuste integral de datos a partir de los resultados obtenidos en el reactor de lecho fijo.

4.3.3 VALIDACIÓN DEL MODELO

Una vez construido el modelo de reactor de lecho fijo mediante código en Matlab®, y tras constatar que no existen problemas de tipo numérico en su resolución, es necesario comprobar mediante resultados externos que el modelo implementado es fiel a la realidad que pretende describir. Se eligió como prueba de contraste el trabajo experimental de P. Hamers (Hamers et al. 2014), cuyo modelado es avalado por trabajos anteriores en el mismo grupo (Smit et al. 2005; Noorman and van Sint Annaland 2007; Tiemersma 2010). La reacción es la de oxidación de cobre para el proceso de “Chemical Looping Combustion” (CLC) en lecho fijo (r 4.1). Este trabajo incluye el modelado con balances de materia y energía ya que el reactor es de dimensiones mayores, y dada su aplicación en CLC, es necesario conocer la evolución de la temperatura a lo largo del reactor. A efectos de validación solo se tuvieron en cuenta los resultados de estos autores relativos al balance de materia.



La cinética de la reacción es la misma que la utilizada en trabajos del mismo grupo (Smit et al. 2005; Noorman and van Sint Annaland 2007; Tiemersma 2010). Por simplicidad, tanto la velocidad como la derivada necesaria para la construcción de la Jacobiana han sido obtenidas a partir de la interpolación de datos discretos, ya que no se ha podido obtener una curva que ajuste correctamente.

En la figura 4.4 se puede ver la comparativa entre los datos obtenidos experimentalmente en el trabajo de P. Hamers, su simulación, y la obtenida con el modelo propio. Los datos de la simulación están obtenidos a partir de la cinética calculada a partir de análisis experimental en termobalanza (García-Labiano et al. 2004, 2006; Medrano et al. 2014), y luego implementada en el modelo de lecho fijo. Como se puede ver, discrepan en la velocidad con la que acaba la reacción, y esto está relacionado con el efecto diluyente del módulo Peltier que tiene el sistema experimental. A pesar de ello, su modelo es validado porque los valores de temperatura coinciden de acuerdo a varios termopares dispuestos a lo largo del reactor. Entonces, el modelo que aquí se propone es validado con el modelo externo. Si se comparan las curvas de ambos, la discrepancia es mínima y las causas principales son que el modelo externo se basa en cinéticas que varían con la temperatura y además existe contracción volumétrica, la cual no está implementada en el modelo propio.

Por tanto, el modelo es adecuado para explicar el comportamiento del reactor de lecho fijo en estado no estacionario. La diferencia de tiempo hasta que el sólido es convertido completamente es de menos de un 5%.

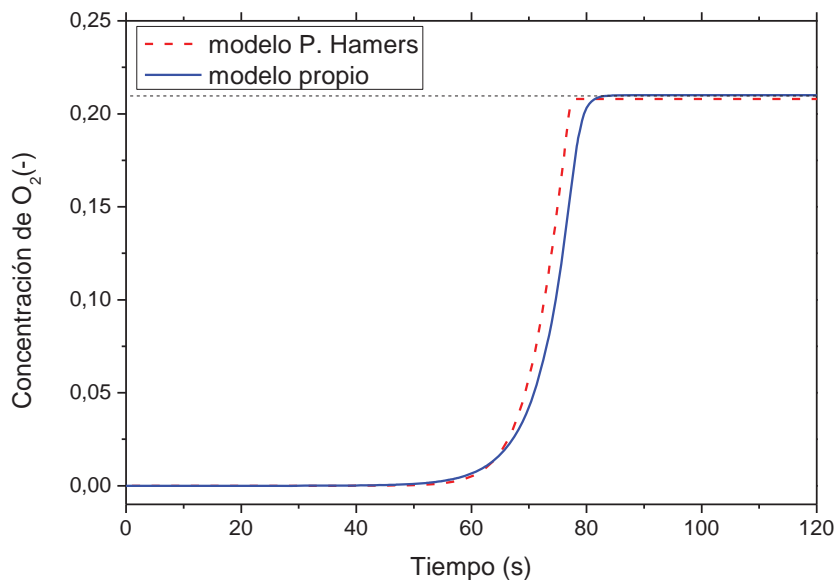


Figura 4.4 -Comparativa de los resultados obtenidos mediante el modelo de P. Hamers (Hamers et al. 2014) y los obtenidos con el modelo propio.

4.3.4 AJUSTE INTEGRAL DE DATOS

Debido a que no es posible obtener constantes cinéticas a partir de medidas en termobalanza que sean acordes con las condiciones de operación utilizadas en el lecho fijo, se obtuvieron constantes cinéticas comparando los resultados del modelado y los resultados experimentales con los diferentes reactivos.

Es inherente a este método de ajuste, que solo es posible obtener una constante cinética global observable y común para todas las reacciones de reducción que será igual a la de la reacción más influyente, es decir, la más rápida porque las reacciones sólido-gas con hidrógeno y monóxido de carbono son competitivas. Según bibliografía (Tokuda et al. 1973; Jozwiak et al. 2007), la reacción más rápida es la reducción con hidrógeno. Además, existe un límite inferior en el que si la reacción es muy rápida, produce un cambio súbito de composición, que se verá afectado por la velocidad de difusión de los gases, que puede ser controlante y generará una curva que

corresponde a una cinética ficticia menor de la real. La mayor ventaja de usar este método de ajuste es que no es necesario realizar un estudio completo en termobalanza disminuyendo los tiempos para obtener una cinética del SIP. Por ello se ha hecho hincapié en obtener una resolución numérica en la que la mayor parte de los errores provengan de la parte experimental, y no del cálculo matemático.

En la figura 4.5 se observa un ejemplo de cómo varía la ratio de CO respecto a la constante cinética a la temperatura de 750 °C. Como se ha ido repitiendo, cuanto mayor es la velocidad de la reacción, más abrupto es el cambio entre los dos estados de equilibrio y viceversa. Cuanto más suavizado es este cambio, menor es la velocidad de reacción. Experimentalmente ya se ha observado que los cambios más abruptos suceden a temperaturas bajas, por lo que sus velocidades de reacción serán más altas.

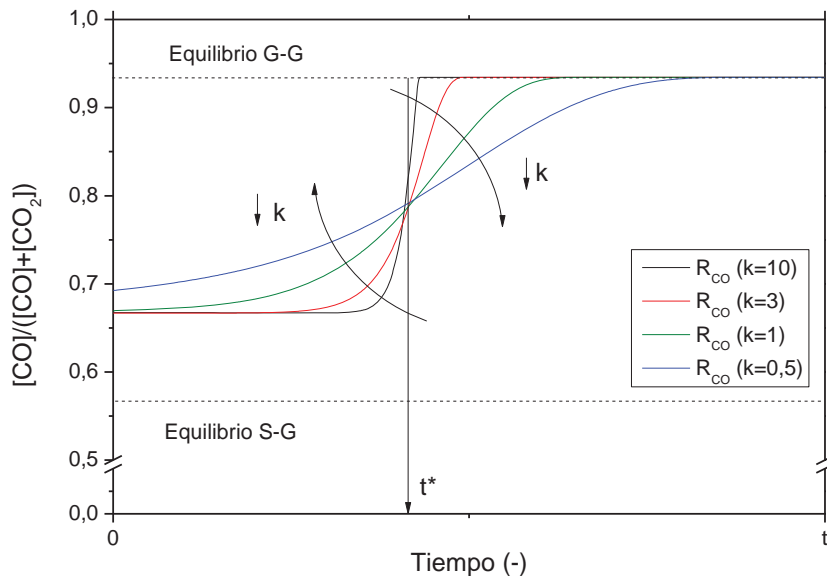


Figura 4.5 – Estudio paramétrico del efecto de la constante cinética en la evolución de la ratio de CO en la reducción. Alimentación: 10% M#4+15

Para el ajuste y obtención de constantes cinéticas se ha utilizado un paso intermedio que no afecta a la solución final. Las curvas simuladas de ratio de hidrógeno y de monóxido de carbono, han sido ajustadas con una distribución normal acumulada que tiene forma sigmoidea. Para cada valor de constante cinética se asocia un valor de desviación estándar en la distribución. Luego, los datos experimentales se han ajustado a otra distribución normal acumulativa, y las desviaciones estándar obtenidas se han comparado con las correspondientes a las de la simulación, finalmente

obteniendo la constante cinética observable. El ajuste no se enfoca en la obtención de tiempos de conversión total porque este parámetro se ve afectado por errores en la obtención de datos, como es el cálculo del tiempo de retardo. Como no se puede cuantificar la conversión de Fe_3O_4 durante la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , el tiempo de conversión completa también se ve afectado por este desconocimiento. En resumen, de la primera reducción solo es posible obtener constantes cinéticas y no información de cómo varía la conversión máxima del sólido según reactivo o temperatura.

En la figura 4.6 se muestra un ejemplo de comparativa de los datos simulados y los experimentales. La primera reacción (reducción de hematita a magnetita) (etapa A), es obviada (valores constantes de flujo de especies) y el resultado es un modelado con errores mínimos en el comportamiento de la segunda etapa (etapa B) y tercera etapa (etapa C).

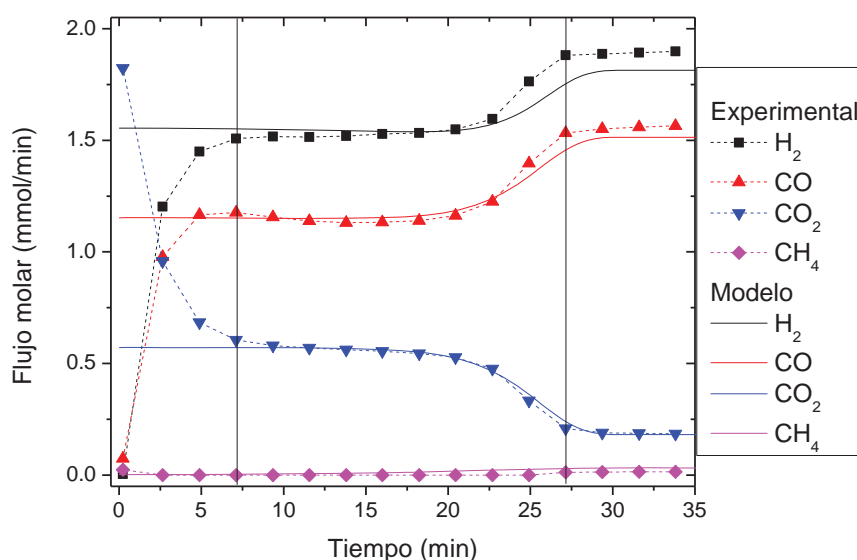


Figura 4.6 - Comparativa entre resultados experimentales y los del modelo con 10% ácido acético como reactivo y una temperatura de 700 °C.

En la figura 4.7 es posible ver los valores de las constantes cinéticas. Algunos de estos valores tienen una alta indeterminación causada por el escaso número de puntos experimentales. Se procede de manera que se supone que la reacción que controla es la misma para todas las alimentaciones, y por tanto la constante cinética es independiente del reactivo utilizado. Por la tendencia de los valores, se observa que se obtiene una energía de activación negativa. Esto, lejos de corresponder con un comportamiento inexplicable, responde con muy posiblemente a que el efecto de pérdida de reactividad del sólido por sinterización es mucho mayor que el

aumento de reactividad debido a la temperatura. Este fenómeno de inversión de la energía de activación también se observa en otros trabajos, como por ejemplo el de Pineau y cols. (Pineau et al. 2007) (figura 4.8) donde se testea la reducción con hidrógeno.

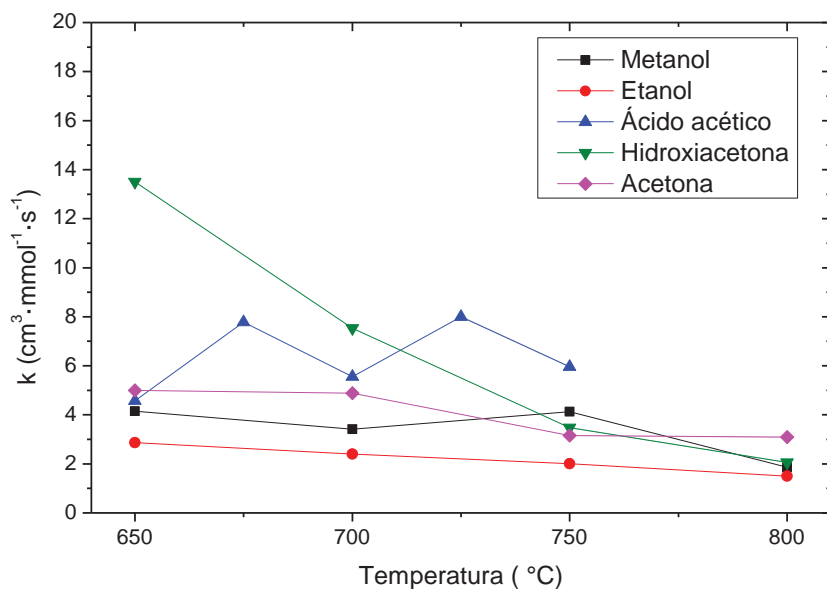


Figura 4.7 - Constantes cinéticas obtenidas para el procesamiento de los diferentes reactivos líquidos en la etapa de reducción.

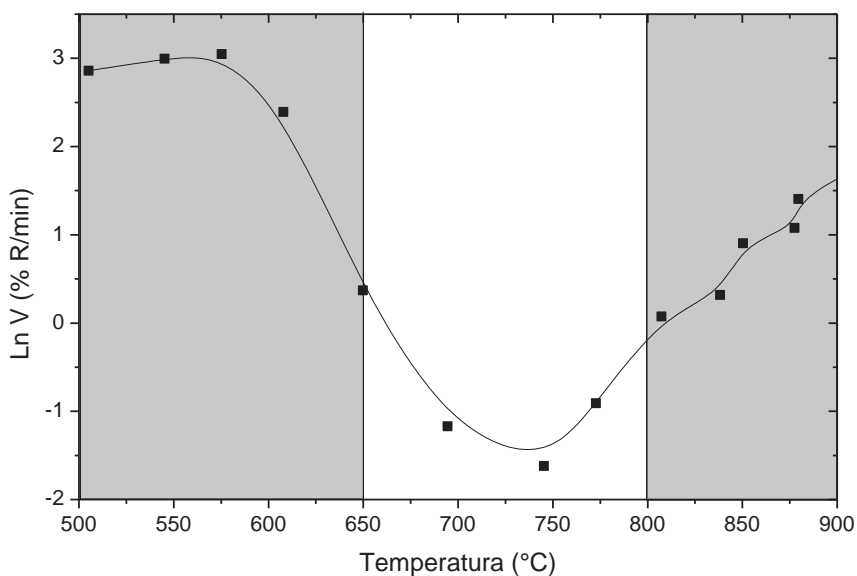


Figura 4.8 - Velocidad de reducción según temperatura (Adaptado de (Pineau et al. 2007)).

La constante cinética observable se ve afectada por dos efectos en la pérdida de reactividad: una debida a temperatura y otra debida al tiempo de reacción total. Para cuantificar esta pérdida, se utilizan las constantes cinéticas obtenidas en la oxidación, ya que todas ellas se obtienen a la temperatura de 500 °C y la constante cinética elemental de la reacción es la misma. El coeficiente de pérdida de reactividad o función de sinterización $S(c,T)$, está acotado entre 0 y 1 y se calcula en base a la referencia que a 670 °C no existe pérdida y tendrá un valor de 1. Para la obtención de los parámetros se ajustaron los experimentos con el ácido acético y los 10 ciclos obtenidos con la mezcla de bio-oil sintético M#4 (figura 4.9).

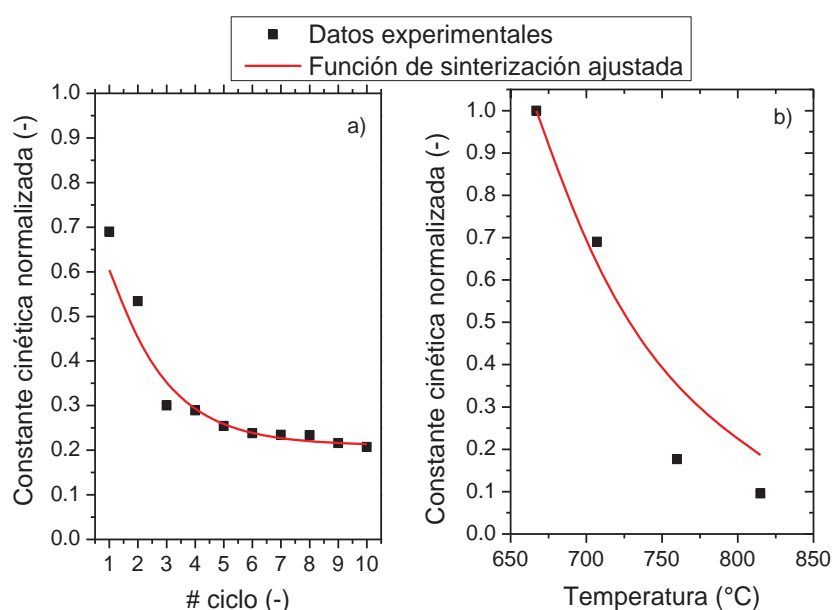


Figura 4.9 - Constantes cinéticas normalizadas en función de la temperatura de la reducción previa y del número de ciclo.

La función que describe el efecto de la sinterización es el producto de los dos factores. Ambos se corresponden con decaimientos exponenciales. A la parte asociada a la temperatura se asigna una energía de activación de pérdida de reactividad E_d ; para la correspondiente a los ciclos (c), una constante de pérdida de reactividad σ (ec 4.6). También se ha observado una velocidad de reacción residual definida por la constante k_{∞} , como en trabajos anteriores del grupo de investigación (Lorente et al. 2008; Romero et al. 2012). Los valores de la función se encuentran en la tabla 4.2.

$$S(c,T) = \frac{k}{k_{ref}} = \left[k_{\infty} + (1 - k_{\infty}) \cdot \exp(-\sigma \cdot (c - 1)) \right] \left[\exp\left(-E_d / R \cdot (1/T_{ref} - 1/T)\right) \right] \quad (\text{ec 4.6})$$

Tabla 4.2 - Valores obtenidos para la función de sinterización.

k_{∞} (-)	σ (-)	E_d (kJ/mol)	Adj-R ²
0.348±0.16	0.535±0.49	96.62±23.5	0.922

donde,

k_{∞} : constante cinética residual (-)

σ : constante de pérdida de reactividad asociada al número de ciclo (-)

E_d : energía de activación de pérdida de reactividad (kJ/mol)

4.3.5 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO

Se proponen varias soluciones para aumentar la capacidad de producción de hidrógeno del proceso en un planteamiento de aplicación práctica: trabajar con recirculación y trabajar en modo dinámico con optimización de la duración de las etapas de reducción y oxidación en los ciclos redox del SIP. Además, sería necesario estudiar la separación encontrada respecto del equilibrio teórico G-S (etapa B) para aumentar la eficiencia. De eliminar esta separación, se ganaría un 10% más de conversión, que corresponde a una disminución de un 35% de los tiempos de reacción.

Con el modelo básico es posible obtener una estimación de la conversión global respecto de la conversión del reactor. En la figura 4.10 se muestra el esquema del reactor con reciclo y en la figura 4.11 se representan las ratios de hidrógeno a la salida del reactor incluido el reciclo. Como se condensa el vapor de agua, el reductor potencial es el hidrógeno, ya que el monóxido de carbono se encuentra ya en equilibrio a la entrada del reactor. El caso base es un cambio de ratio de hidrógeno del 16.4%. Con un reciclo del 60% de la corriente de salida se puede llegar a aumentar la ratio de hidrógeno al doble, hasta 31.5%, pasando el límite termodinámico. Este se consigue pasar a partir de un reciclo del 45%. El condensador se encuentra en torno a 33 °C para obtener una presión parcial de saturación del 5%. Cuanto mayor sea el reciclo, mayor conversión se obtendrá. En contrapartida, en condiciones de reactor real, es necesario aumentar el tamaño del reactor para que dada la cinética del proceso sea capaz de reaccionar con todo el flujo de reactivo y por tanto existe un flujo de recirculación óptimo. En términos adimensionales, el

número de Damkhöler, que compara la reacción respecto a la convección, disminuye. Esto causa que el tamaño de la zona de reacción se incremente por encima del tamaño del lecho y se incurra en una conversión baja.

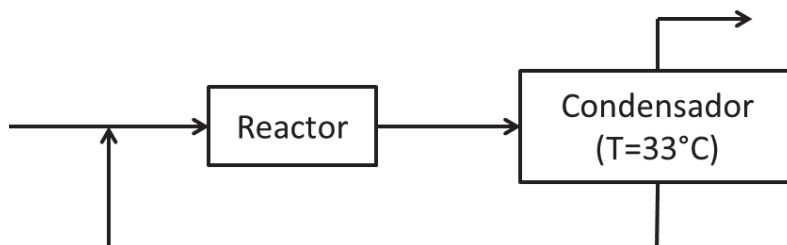


Figura 4.10 - Esquema del reactor con reciclo.

Otros efectos favorables con la recirculación sería una mayor cantidad de oxígeno en la corriente que evitaría la formación de carbono en el lecho. Este oxígeno extra proviene del sólido reducido en los gases de salida del reactor. Con ello se favorece la pureza del hidrógeno, ya que no habría una posible gasificación en la oxidación.

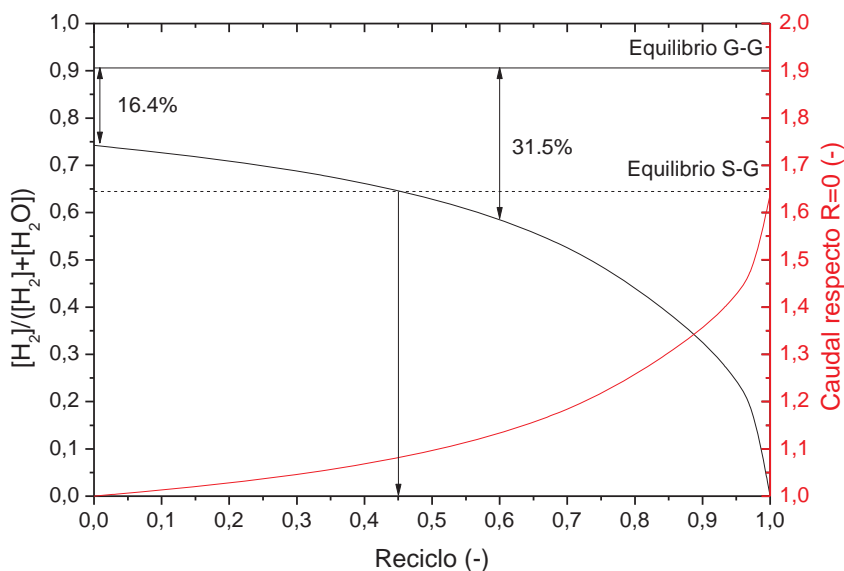


Figura 4.11 - Ratio de hidrógeno global respecto al reciclo utilizado (en negro) y aumento relativo del caudal de hidrógeno obtenido (en rojo).

Para la optimización del tiempo, dado el carácter no estacionario del proceso, se pueden calcular los tiempos óptimos para maximizar el hidrógeno producido por cantidad de biocombustible alimentado. Si se considera la idealidad del modelo básico, el hidrógeno producido es proporcional a la cantidad de sólido oxidado, y por tanto permanece constante si se supone

conversión completa. Los tiempos de reacción dependen de la cantidad de reactivo alimentado, por lo que se va a suponer el mismo flujo total, tanto en la etapa de oxidación como en la de reducción. Los tiempos de reacción de la reducción se calculan como la cantidad de oxígeno en la muestra dividido por la cantidad de oxígeno que es capaz de desalojar del sólido determinado por la diferencia de los equilibrios entre las etapas segunda y tercera. Además, los tiempos corresponden al punto en que se alcanza conversión completa. Idealmente, si los tiempos son menores a estos pero se llega a la misma conversión tanto en reducción como en oxidación, sigue estando maximizada la cantidad de hidrógeno producido. El valor máximo que se alcanza es de 3,24 g H₂ / 100g bio-oil (M#4+15) utilizando una cantidad de Fe₃O₄ de 87 g. Esto es debido a que se consigue llegar a la máxima conversión posible por unidad de tiempo tanto en reducción como en oxidación (figura 4.12). La oxidación se produce siempre a 500 °C, por lo que el tiempo necesario para la oxidación permanece constante. Si se considera el modelo completo y se maximiza la cantidad de hidrógeno, es preferible trabajar con tiempos cercanos a conversión completa para obtener un mayor rendimiento del sólido. De esta manera se consigue realizar mayor número de ciclos con un desgaste menor. La cantidad obtenida es la máxima, 3,24 g H₂/ 100g bio-oil, y la conversión del sólido es de 95%. El tiempo de ciclo es 54 minutos, un 15% por encima del valor obtenido a partir del modelo básico (línea discontinua en rojo en la figura 4.12).

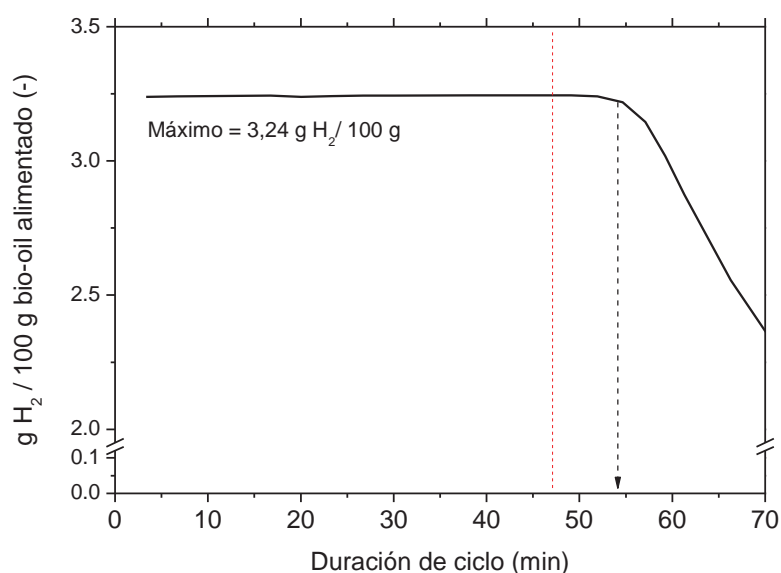


Figura 4.12 - Optimización de tiempos de ciclo maximizando la cantidad de hidrógeno generado.

Para optimizar la temperatura de trabajo respecto al modelo básico, la función objetivo sería la suma de la diferencia de ratios entre el equilibrio gas-gas y sólido-gas. Este factor solo depende de la termodinámica y consecuentemente de la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la cantidad de oxígeno elemental que se es capaz de sustraer del sólido aumentando monotónicamente. Como conclusión, al no existir un punto óptimo, es preferible trabajar a temperaturas lo más altas posibles, pero en estas condiciones aparece la pérdida de reactividad por sinterización.

4.4 CONCLUSIONES DEL MODELADO

Existen varios tipos de modelado de un reactor en base a su complejidad. Desde un modelo basado en la estequiometría de la reacción y los equilibrios, hasta un modelo que comprende balance de materia y de energía a nivel de reactor y de partícula. En esta tesis se ha querido explicar el comportamiento del reactor utilizando el más sencillo por un lado, y un modelo que se centra en los balances de materia a nivel de reactor teniendo en cuenta la difusión axial másica de los gases por otro.

Del modelo básico se desprende que la reacción de reducción de Fe_3O_4 a Fe metálico dura 30 veces más que la de Fe_2O_3 en el caso de utilizar la mezcla M#4+15, la mezcla más similar a un bio-oil. Además, los balances de energía estiman que la temperatura mínima adiabática es de 542 °C en el caso de utilizar la mezcla sin dilución. La posibilidad de “cold spots” en zonas del reactor donde cambie la composición de equilibrio, junto con cinéticas desfavorecidas debido a la formación de agua, justifican la separación de los valores teóricos respecto a los obtenidos experimentalmente.

Tras el análisis mediante el modelo básico, se presenta el modelo realizado en Matlab®, en el que se incluyen las cinéticas de reducción de la magnetita con hidrógeno, monóxido de carbono y metano. La cinética utilizada es la del “modelo de núcleo decreciente”, en la que controla la reacción química. La forma de las curvas en lecho fijo no tiene la suficiente resolución para discernir si es la cinética correcta, pero en bibliografía es una de las más usadas para este tipo de reacciones sólido-gas. La ecuación incluye el efecto de los productos generados junto con una constante de equilibrio observable en vez de la teórica.

El modelo ha sido validado por comparación con los resultados del trabajo de P. Hamers (Hamers et al. 2014), en un reactor de lecho empacado de mayor envergadura. La reacción testeada es la de oxidación de cobre para su aplicación en CLC en lecho fijo. Se encuentran diferencias menores achacables a variaciones en el caudal del reactor tras oxidación, el cual no está contemplado en el modelo propio. A pesar de ello, los tiempos de conversión completa difieren por debajo de un 5%, con una forma de curva muy semejante, lo cual confirma la adecuada implementación de la cinética.

Dada la complejidad del esquema de reacción y la imposibilidad de realizar un estudio completo de cinéticas en termobalanza, se optó por la solución de obtener las constantes cinéticas a partir de los resultados de lecho fijo mediante un ajuste integral de datos. Por simplificación y aumento de velocidad en obtención de resultados, se utilizó un paso intermedio en el que se usó una curva de distribución normal acumulada para comparar resultados experimentales y predichos.

Las constantes cinéticas obtenidas no siguen un comportamiento de Arrhenius en el que su valor aumenta con la temperatura. En general mantienen un valor constante con la temperatura. Se encuentra la excepción de los resultados obtenidos a partir de las curvas de reducción con ácido acético en el que el comportamiento es claramente "anti-Arrhenius". Esto es achacado a la sinterización, la cual es muy acusada en este sólido a estas temperaturas. Además es acumulativo, y a mayor número de ciclos también es mayor la pérdida de reactividad.

Para cuantificar la sinterización se ha propuesto una función de sinterización a partir de los resultados de oxidación. La elección de una misma temperatura permite comparar entre sí los experimentos, y achacar toda la pérdida de reactividad a fenómenos de estrés térmico en la reducción previa. Tras 10 ciclos se observó que el sólido llega a un valor asintótico de reactividad residual igual a un 30% respecto al que presentaba en el primer ciclo.

A partir de los modelos básico y completo se ha realizado una optimización del proceso en base a la recirculación de parte del flujo de salida tras condensación, y en base a los tiempos de ciclo. En el caso de la recirculación se observa que se puede llegar a cruzar el límite termodinámico a costa de tener que tratar mayor caudal de entrada en el reactor. Por lo que existe una recirculación óptima que dependería del tamaño del reactor deseado. Por otro lado, se ha obtenido un valor de tiempo de ciclo óptimo que

corresponde a una conversión del 95% del sólido con un valor de producción de hidrógeno igual a 3,24 g H₂ /100g bio-oil y un inventario de Fe₃O₄ de 87 g. Este está basado en maximizar la producción de hidrógeno y el uso del sólido.

5

5	Conclusiones y trabajo futuro.....	129
5.1	Trabajos futuros	136

5 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Se exponen las principales conclusiones en relación a los objetivos descritos en el capítulo 1 de esta Tesis Doctoral.

- **Obtención del sólido o mezcla de sólidos óptima para la etapa de reducción del proceso SIP: papel del catalizador.**

La mezcla sólida idónea para el proceso debe tener una alta carga de transportador de oxígeno (óxido u óxidos metálicos), junto con la cantidad de catalizador mínima para la descomposición de los reactivos. La especie menos reactiva, en comparación con el resto de alimentaciones, es el metano que se alimenta en el biogás, o que el que pudiera formarse por la descomposición de los vapores de los compuestos orgánicos de un bio-oil, por lo que el catalizador escogido deberá mostrar un buen comportamiento en reacciones de reformado de metano (seco o con vapor de agua). En este proceso la etapa limitante es la deshidrogenación paulatina de la molécula de metano. El aluminato de níquel no estequiométrico con exceso de óxido de níquel ha sido el catalizador escogido. Se testeó el uso de óxido de níquel másico, que cumplía la doble función, catalítica y de transporte de oxígeno, pero los resultados no fueron favorables debido a una alta sinterización del catalizador (óxido de níquel reducido).

Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos: optimización de la proporción de fase activa (óxido de níquel) en el catalizador (aluminato de níquel), y optimización de la proporción de catalizador (óxido de níquel en exceso respecto al aluminato de níquel estequiométrico) en la mezcla con transportador de oxígeno (óxido de hierro dopado con alúmina y ceria). Respecto al transportador de oxígeno no se realizó ningún cambio en su composición o su síntesis, ya que se basaba en estudios anteriores de almacenamiento y separación de hidrógeno. La carga de catalizador óptima resultó ser del 10% de NiO en peso debido a que no forma apenas carbono y es capaz de descomponer el metano para la reducción del óxido de hierro. La proporción de catalizador en la mezcla con transportador seleccionada en termogravimetría fue de 15% en peso. Para los experimentos en lecho fijo se seleccionó una cantidad menor de catalizador, 10%, ya que no suponía un

empeoramiento. Se obtuvieron resultados semejantes con una cantidad mayor de óxido de hierro.

- **Estudio del comportamiento del sólido de composición óptima en lecho fijo en la reducción con biogás**

El biogás sintético, entendido como mezcla de metano y dióxido de carbono, necesita del uso de catalizador para su transformación en gas de síntesis por reformado seco de metano. Tanto el monóxido de carbono como el hidrógeno que constituyen el gas de síntesis (proporción teórica 1:1), son especies reductoras que reaccionan con el sólido siguiendo tres etapas: En la primera (etapa A), se produce la reducción del óxido de níquel en exceso a níquel metálico, lo que constituye en sí misma una activación “in-situ” del catalizador. Simultáneamente, y en esta primera etapa se produce también la reducción de hematita (Fe_2O_3) a magnetita (Fe_3O_4). A esta le sigue una etapa (etapa B), cuya velocidad está limitada por el equilibrio entre especies gaseosas reductoras (hidrógeno y monóxido de carbono), oxidantes (agua y dióxido de carbono procedentes de la reducción del propio óxido de hierro) y el propio óxido de hierro. Durante esta etapa la magnetita se transforma en hierro metálico. Finalmente, una vez todo el óxido se ha transformado en hierro reducido (etapa C), los gases reactivos siguen transformándose en gas de síntesis. La composición de estos coincide con la correspondiente al equilibrio de la reacción “water gas-shift”.

A las temperaturas más bajas la reacción de transformación de magnetita en hierro no alcanza conversiones de equilibrio. Además los tiempos de reacción aumentan debido a que el catalizador se activa *in-situ* y a la temperatura más baja llega a tardar 7 minutos. En el resto de temperaturas se llega a equilibrio gas-gas (etapa C) y la separación entre los valores experimentales y la curva teórica del equilibrio sólido-gas durante la etapa B está en torno a un 10% en el valor de la ratio de hidrógeno ($[\text{H}_2]/([\text{H}_2]+[\text{H}_2\text{O}])$).

También se testaron otras proporciones de metano y dióxido de carbono, aumentando la cantidad de metano. Los tiempos de reducción se redujeron debido a que el culpable de la formación de mayor número de reductores es el metano. En contrapartida, la cantidad de residuo carbonoso formado fue superior, poniendo en riesgo el funcionamiento de la instalación experimental por taponamiento y aumento de la presión. La caracterización de este residuo

mediante espectroscopía Raman puso de manifiesto que el grado de grafitización es el mismo tanto antes como después de la oxidación con vapor de agua a las temperaturas empleadas, revelando que permanece inerte durante este paso del proceso.

- **Estudio del comportamiento del óxido de hierro en ausencia del catalizador para la etapa de reducción con alcoholes**

En comparación con el resto de reactivos utilizados en esta tesis, los alcoholes (metanol y etanol), mostraron una capacidad para poder descomponerse completamente sin necesidad de catalizador. Por tanto, el óxido de hierro, además de actuar como reactivo, también tiene capacidad catalítica de descomposición de los alcoholes. La temperatura a la que el hierro actúa como catalizador es superior a la del níquel en el caso del reformado de metano, pero el hecho de que sea completamente hierro, ofrece una cantidad de fase activa muy alta.

La reducción procede a través de las tres fases habituales (etapas A y B) de la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y luego hasta hierro metálico. Al final de la reducción, los valores experimentales se encuentran muy cercanos a los valores teóricos del equilibrio gas-gas calculados mediante minimización de la energía libre de Gibbs del sistema. Las composiciones observadas a lo largo de la segunda etapa, reducción de Fe_3O_4 a Fe, se encuentran separados en torno a un 5% del equilibrio sólido-gas (medidas como separación de los valores empíricos ($[\text{H}_2]/([\text{H}_2]+[\text{H}_2\text{O}])$) respecto a la teórica). Esta separación es mayor en el caso de utilizar etanol a temperaturas bajas debido a una significativa disminución de la velocidad de reacción.

En la oxidación se observa que a mayores temperaturas de reducción, la conversión media de vapor de agua disminuye. El efecto de sinterización en el sólido es muy acusado y evita conversiones altas de hierro. El hidrógeno producido es de una pureza alta debido al comportamiento inerte del residuo carbonoso depositado sobre el sólido en la etapa de reducción a las temperaturas de trabajo en la oxidación, 500 °C.

El residuo carbonoso observado mediante TEM muestra nanofibras de carbono huecas de un diámetro entre 20 y 50 nanómetros. Al ser carbono grafitizado, estos tienen más dificultad para ser gasificados que el coque amorfo, y por tanto se sigue asegurando la pureza del hidrógeno producido, al menos dentro de los límites de detección de especies carbonadas de los

instrumentos (por ejemplo, en torno a 20 ppm para el caso del microcromatógrafo de gases). No obstante, y en contrapartida, dichos depósitos de carbono se mantienen sobre el sólido acumulándose a lo largo de los ciclos, lo que lleva a prever una estrategia de regeneración con aire cada cierto número de ciclos con el objetivo de regenerar el óxido de hierro original.

- **Estudio del comportamiento del sólido de composición óptima en la reducción con vapores de compuestos modelo y bio-oil sintético**

Los reactivos líquidos utilizados con la mezcla de catalizador y óxido de hierro dopado fueron ácido acético, hidroxiacetona y acetona. Al igual que el biogás sintético, estos necesitan del catalizador para ser descompuestos completamente.

En el caso del ácido acético el uso de catalizador es muy importante, ya que de todos los reactivos es con el que mayor selectividad a metano produce. Con la mezcla óptima de sólido se consigue llegar al comportamiento habitual descrito en apartados anteriores, con las tres etapas (A a C), de la reducción del Fe_2O_3 . Los puntos de equilibrio dispuestos sobre el diagrama de Baur-Glaessner (BG), concuerdan con los esperados: en la curva de equilibrio gas-gas las ratios empíricas obtenidas durante la etapa C, coinciden con las predichas mediante minimización de la energía libre de Gibbs. En la curva de sólido-gas, los valores empíricos se separan en torno al 9% en el valor de la ratio de CO ($[\text{CO}]/([\text{CO}]+[\text{CO}_2])$) respecto a la teórica.

También se varió la cantidad de reactivo alimentado del 5% al 15% (vol.), obteniendo puntos coincidentes, tanto en el equilibrio sólido-gas como en el equilibrio gas-gas. Estos experimentos también demuestran que los resultados empíricos y experimentales difieren independientemente de la concentración de reductores y de la temperatura.

De los resultados obtenidos en las etapas de oxidación se desprende que la conversión media disminuye ciclo a ciclo con la temperatura motivada por la sinterización del sólido, y que la cantidad de hidrógeno producida tiene un óptimo en torno las temperaturas de entre 700 y 750 °C.

El residuo carbonoso formado tiene aspecto de nanofibras huecas y su diámetro es inferior que en el caso del procesado de los alcoholes. Además, según espectroscopía Raman, se ve que la banda D (indicador del grado de defectos) es ligeramente menor, mostrando que el coque está más estructurado.

Alimentando hidroxiacetona o acetol, se comprobó que su descomposición térmica produce un número elevado de compuestos. Se obtienen tiempos de reducción más cortos ya que la cantidad de reductores generados por mol de reactivo es mayor que en los casos anteriores. Se presentan las tres etapas de reducción características en todas las temperaturas ensayadas con una conversión completa.

Al disponer los puntos empíricos sobre el diagrama BG, se observa una buena coincidencia respecto a las predicciones termodinámicas de los equilibrios gas-gas. La separación respecto del equilibrio sólido-gas de la etapa B supone en torno a un 8% en la ratio de CO.

En las oxidaciones se observa la pérdida de reactividad del sólido por sinterización cuando se somete a reducciones cíclicas a alta temperatura.

Al caracterizar el residuo carbonoso formado se ha observado la presencia de nanofibras, tanto a partir de partículas de hierro como de níquel. En ambos casos han seguido el mismo proceso de separación de la cristalita de la superficie formando un tubo o fibra que crece a partir de la base del tubo.

La acetona como reactivo presenta también las tres etapas de reducción y la variación respecto de la temperatura es similar al resto. Cuanto mayor es la temperatura la separación entre curvas de equilibrio es mayor, y por tanto tiene más capacidad para captar oxígeno molecular del óxido de hierro. En el diagrama BG los puntos experimentales y teóricos coinciden en el equilibrio gas-gas y para el caso del equilibrio sólido-gas (etapa B), la separación es del 10% para la ratio de CO.

Utilizando diferentes concentraciones de alimentación se observa el mismo comportamiento que en el caso del ácido acético. Los tiempos se reducen con mayor porcentaje y en las oxidaciones posteriores las curvas son muy semejantes. En este caso, el sólido es mucho más sensible a las temperaturas de reducción que a la concentración de alimentación. Por tanto la sinterización es el mayor causante de las pérdidas de capacidad del transportador de oxígeno.

Además del estudio por separado de las distintas especies características de las distintas fracciones de un bio-oil (compuesto "modelo"), se llevó a cabo un estudio complementario variando las proporciones de estos, con el objetivo de estudiar el comportamiento de un bio-oil sintético. A esta mezcla de compuestos mayoritarios y en la proporción adecuada a la descrita en la bibliografía se le dio el nombre de "bio-oil sintético". Los reactivos utilizados

fueron: metanol (representante de la fracción alcohólica), ácido acético (fracción ácida), hidroxiacetona (fracción aldehídica/cetónica) y agua (fracción acuosa). La composición varió entre los límites de varios trabajos y se realizó un diseño simple de experimentos para minimizar el número de experimentos y obtener la mayor información posible. Las tres mezclas utilizadas para temperatura mínima y máxima dieron el mismo comportamiento con cambios menores sin relación alguna con ningún parámetro de operación. A baja temperatura la muy elevada formación de carbono no permitió finalizar los experimentos, y a alta temperatura aparecieron las tres etapas anteriormente descritas para los compuestos modelo con curvas muy semejantes entre sí. En este caso la separación del equilibrio sólido-gas respecto al teórico durante la etapa B fue en torno al 9%. La tercera etapa finalizó en el equilibrio gas-gas.

En la temperatura intermedia, 750 °C, próxima a la óptima de operación, se utilizó una mezcla promedio de las anteriores y se obtuvo una reducción rápida con las tres etapas. Al testar la cantidad de agua en el bio-oil sintético, cuanto mayor es su cantidad, el tiempo de reducción aumenta enormemente. Por tanto, es deseable utilizar bio-oil con una cantidad mínima de agua. La capacidad reductora del combustible disminuye, pero por otro lado es posible evitar la formación de carbono a costa de aumentar los tiempos de reducción. También se realizó un número largo de ciclos redox con la mezcla de composición intermedia M#4 y se obtuvo una pérdida progresiva de capacidad reductora. Al cuantificar la cantidad de hidrógeno generado en la oxidación se observó que las condiciones óptimas eran 750 °C con la mezcla M#4+15 (15% en peso de agua).

- **Modelado del proceso a escala de reactor de laboratorio para la reducción y la oxidación, y su dependencia respecto a las variables de operación**

Se ha construido un modelo para explicar el comportamiento de la reducción y de la oxidación del proceso SIP en lecho fijo. Se ha basado en la aproximación por diferencias finitas aplicando el método de resolución numérica de Crank-Nicolson, el cual da una precisión de orden 2. Para la cinética se ha optado por adoptar el modelo de “núcleo decreciente” por ser el más utilizado en bibliografía para las reacciones sólido-gas, ya que no es posible obtenerlo mediante medias termogravimétricas o experimentos en lecho fijo. El modelo fue validado mediante resultados externos de la

oxidación de cobre en el proceso de “Chemical Looping Combustion” en lecho empacado.

El estudio de la cinética de reacción se ha realizado mediante el ajuste integral de las curvas de lecho fijo. Se obtiene una única constante cinética correspondiente a la reacción más rápida, en este caso la reducción con hidrógeno. No se observa un comportamiento Arrhenius y los valores de las constantes son aproximadamente constantes a lo largo de la temperatura. En base a la bibliografía, en las condiciones de trabajo utilizadas, la velocidad de reacción disminuye teniendo un mínimo en torno a 750 °C. Si se comparan los valores en la oxidación, debido a que se utiliza la misma temperatura de operación, las pérdidas de velocidad son directamente achacables a las condiciones previas de la reducción. Para cuantificar este efecto de sinterización se ha propuesto una función de pérdida de reactividad la cual aproxima el efecto de la temperatura y del tiempo de operación, constituyendo ambas una exponencial decreciente, es decir, se llega a un valor asintótico y constante en torno a un 30% de la constante cinética inicial.

Con el modelo resuelto y utilizando las constantes del ajuste, se han optimizado dos variables de proceso: el caudal de reciclo y el tiempo de ciclo. Si se reutiliza la corriente de salida con condensación previa del vapor de agua, es posible obtener una corriente de gases capaz de reducir el sólido. El reciclo óptimo se encontrara en un punto de compromiso entre la conversión global ganada y el tamaño del reactor para poder obtener conversiones altas de gas. La parte positiva es que se puede cruzar la línea teórica de equilibrio mediante este reciclo y condensado. En el caso de los tiempos de ciclo, se ha obtenido una duración óptima que corresponde a una conversión del 95% del sólido. En este se ha maximizado la producción de hidrógeno por cantidad de biocombustible alimentado con el mayor tiempo posible para reducir el número de ciclos. Por cada 100 g de bio-oil se obtendrían 3,24 g de H₂, utilizando 87 g de Fe₃O₄.

5.1 TRABAJOS FUTUROS

Se proponen diferentes vías de mejora del estudio actual, y otras como continuación del trabajo ya realizado.

La cinética propuesta puede mejorar en precisión. La forma más adecuada para obtener una cinética es mediante la reducción del óxido de hierro con mezclas semejantes a las obtenidas de la descomposición de hidrocarburos. Además, mediante este método, se puede obtener el comportamiento bajo diferentes concentraciones de oxidantes, los cuales se tienen sospechas de que tienen un efecto inhibitor más allá del meramente de equilibrio. El ajuste de los resultados mediante una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) podría resultar en una cinética más precisa con valores de constantes cinéticas y de adsorción acordes a la realidad; es decir: constante cinética de tipo Arrhenius y constantes de adsorción mayores que cero.

Si se quisiera seguir en la línea de obtener cinéticas a partir de lechos empaquetados, sería necesario realizar medidas con diferentes tiempos espaciales y un rango mayor de concentraciones de entrada, ya que los realizados en esta tesis son muy restrictivos. Además, sería necesaria una frecuencia de muestreo alto en el análisis de gases para obtener con una incertidumbre baja en las formas de las curvas.

La escala utilizada es de apenas unos gramos; un aumento de escala proporcionaría una visión más cercana a un proceso industrial. Además sería necesario un nuevo proceso de mejora y optimización del sólido para conseguir un óxido de hierro estable a las temperaturas de trabajo mediante una síntesis con lotes más grandes de los realizados. Para continuar con la idea de obtener un proceso más aplicable a gran escala, sería necesario alimentar un bio-oil real. Para ello hay que tener en cuenta que no es posible destilarlo sin que se forme un residuo carbonoso, y sería necesario alimentarlo directamente al reactor mediante un nebulizador (en forma de "spray"). Junto con la alimentación de un bio-oil real es probable que el aporte de vapor de agua favorezca el proceso, pero siempre sin llegar a sobrepasar la cantidad de agua impuesta por el límite termodinámico del reducción del óxido de hierro por parte de los gases.

Utilizando lechos empaquetados de mayor envergadura, los efectos de dispersión radial y perfiles de temperatura serán más acusados. Sería además

necesario aumentar la complejidad del modelo para introducir los balances de energía. Junto con ello, habría que introducir termopares a diferentes alturas para verificar los previsibles perfiles de temperatura a lo largo del eje axial y radial, y observar la evolución de la reacción.

En una vista mucho más amplia de proceso completo (perspectiva económica del proceso), las partidas de costes vinculadas con la evaporación y condensación de agua en la oxidación del hierro metálico suponen necesariamente un factor a tener en cuenta. Una recomendación sería la de obtener una conversión cercana a la de equilibrio para aumentar la eficiencia y disminuir el coste del hidrógeno producido.

BIBLIOGRAFÍA

- Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayan P, de Diego LF. "Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies". *Prog Energy Combust Sci.* (2012);38(2):215-82.
- Alifanti M, Baps B, Blangenois N, Naud J, Grange P, Delmon B. "Characterization of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods". *Chem Mater.* ACS Publications; (2003);15(2):395-403.
- Al-Ubaid A, Wolf EE. "Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts". *Appl Catal.* (1988);40:73-85.
- Ashrafi M, Pfeifer C, Proill T, Hofbauer H. "Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: 2. Impact of sulfur on the deactivation and regeneration of Ni-based catalysts". *Energy & Fuels.* ACS Publications; (2008);22(6):4190-5.
- Bartholomew CH. "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation". *Catal Rev.* Taylor & Francis Group; (2007);24(1):67-112.
- Baur E, Glaessner A. "Gleichgewicht der Eisenoxide mit Kohlenoxid und Kohlensäure". *Z phys Chemie.* (1903);43:354-68.
- Berenguer J. "Estudio preliminar de la producción de hidrógeno a partir de biogás en reactor de lecho fijo". Universidad de Zaragoza; 2011.
- Berndes G, Hoogwijk M, van den Broek R. "The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies". *Biomass and Bioenergy.* (2003);25(1):1-28.
- Bertero M, de la Puente G, Sedran U. "Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning". *Fuel.* (2012);95:263-71.
- Bimbela F. "Catalytic steam reforming of model compounds of the aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids in fixed bed". Universidad de Zaragoza; 2009.
- Bleeker MF, Kersten SRA, Veringa HJ. "Pure hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process". *Catal Today.* (2007);127(1-4):278-90.
- Bleeker MF, Veringa HJ, Kersten SRA. "Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen". *Appl Catal A Gen.* (2009);357(1):5-17.
- Bridgwater AV. "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading". *Biomass and Bioenergy.* (2012);38:68-94.

- Campos D. "Producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco de metano y "steam-iron". Influencia de la composición del sólido y las variables de operación". Universidad de Zaragoza; 2011.
- Carazo E. "Obtención de hidrogeno en un reactor de lecho fluidizado con circulación interna (ICFBR) mediante separación de mezclas H₂/CH₄". Universidad de Zaragoza; 2008.
- Chen D, Christensen K, Ochoa Fernández E, Yu Z, Totdal B, Latorre N, et al. "Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition". *J Catal.* (2005);229(1):82-96.
- Crank J, Nicolson P. "A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type". *Math Proc Cambridge Philos Soc.* Cambridge Univ Press; 1947. p. 50-67.
- Czernik S, Bridgwater A V. "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil". *Energy & Fuels.* ACS Publications; (2004);18(2):590-8.
- Darken LS, Gurry RW. "The System Iron-Oxygen. I. The Wüstite Field and Related Equilibria". *J Am Chem Soc.* American Chemical Society; (1945);67(8):1398-412.
- Darken LS, Gurry RW. "The System Iron-Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases". *J Am Chem Soc.* American Chemical Society; (1946);68(5):798-816.
- Durán P. "Separación y almacenamiento de hidrógeno por procesos redox en reactor de lecho fijo". Universidad de Zaragoza; 2016.
- Edwards MF, Richardson JF. "The correlation of axial dispersion data". *Can J Chem Eng.* Wiley Online Library; (1970);48(4):466-7.
- EIA US. "International Energy Outlook 2013 with Projections to 2040". Washington, US. (2013);
- Escuer M. "Proceso "steam-iron". Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas". Universidad de Zaragoza; 2008.
- Fan M, Abdullah AZ, Bhatia S. "Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas". *ChemCatChem.* Wiley Online Library; (2009);1(2):192-208.
- Galdámez JR, García L, Bilbao R. "Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Using Coprecipitated Ni-Al Catalysts. Acetic Acid as a Model Compound". *Energy & Fuels.* American Chemical Society; (2005);19(3):1133-42.
- García-Labiano F, Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Abad A. "Effect of Pressure on the Behavior of Copper-, Iron-, and Nickel-Based Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion". *Energy & Fuels.* American Chemical Society; (2006);20(1):26-33.

- García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Abad A, Gayán P. "Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion". *Ind Eng Chem Res. American Chemical Society*; (2004);43(26):8168-77.
- Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Abad A, Dueso C. "Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". *Fuel*. (2008);87(12):2641-50.
- Gil M V., Feroso J, Pevida C, Chen D, Rubiera F. "Production of fuel-cell grade H₂ by sorption enhanced steam reforming of acetic acid as a model compound of biomass-derived bio-oil". *Appl Catal B Environ*. (2015);
- Gómez A, Zubizarreta J, Dopazo C, Fueyo N. "Spanish energy roadmap to 2020: Socioeconomic implications of renewable targets". *Energy*. (2011);36(4):1973-85.
- Graça I, Ribeiro FR, Cerqueira HS, Lam YL, de Almeida MBB. "Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil". *Appl Catal B Environ*. (2009);90(3-4):556-63.
- Gupta CK. "Chemical metallurgy: principles and practice". John Wiley & Sons; 2006.
- Hacker V, Fankhauser R, Faleschini G, Fuchs H, Friedrich K, Muhr M, et al. "Hydrogen production by steam-iron process". *J Power Sources*. (2000);86(1-2):531-5.
- Hamers HP, Gallucci F, Cobden PD, Kimball E, Van Sint Annaland M. "CLC in packed beds using syngas and CuO/Al₂O₃: Model description and experimental validation". *Appl Energy. Elsevier Ltd*; (2014);119:163-72.
- Herguido J, Peña JA, Carazo E. "Experimental assessment of hydrogen separation from H₂/CH₄ mixtures by the "steam-iron process" in an interconnected circulating fluidized bed reactor". *Int J Hydrogen Energy*. (2014);39(26):14050-60.
- Hernandez Martinez F. "Efectos del incremento del precio del petróleo en la economía española: Análisis de cointegración y de la política monetaria mediante reglas de Taylor". (2009);
- Hock H, Lang S. "Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, IX. Mitteil.: Über Peroxyde von Benzol-Derivaten". *Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft (A B Ser)*. (1944);77(3-4):257-64.
- Hu X, Lu G. "Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni-Co metal catalyst". *J Mol Catal A Chem*. (2007);261(1):43-8.
- Ingram L, Mohan D, Bricka M, Steele P, Strobel D, Crocker D, et al. "Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils". *Energy & Fuels. ACS Publications*;

- (2007);22(1):614–25.
- Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. "Thermal Analysis of Chemical-Looping Combustion". *Chem Eng Res Des.* (2006);84(9):795–806.
- Jozwiak WK, Kaczmarek E, Maniecki TP, Ignaczak W, Maniukiewicz W. "Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres". *Appl Catal A Gen.* (2007);326(1):17–27.
- Kim S, Dale BE. "Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues". *Biomass and Bioenergy.* (2004);26(4):361–75.
- Kirchnerova J, Alifanti M, Delmon B. "Evidence of phase cooperation in the $\text{LaCoO}_3\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalytic system in relation to activity in methane combustion". *Appl Catal A Gen.* (2002);231(1-2):65–80.
- Leng S, Wang X, He X, Liu L, Liu Y, Zhong X, et al. "NiFe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: A universal catalyst for the hydrodeoxygenation of bio-oil and its model compounds". *Catal Commun.* (2013);41:34–7.
- Levenspiel O. "Chemical reaction engineering". *Ind Eng Chem Res. ACS Publications;* (1999);38(11):4140–3.
- Li X, Wang S, Zhu Y, Yang G, Zheng P. "DFT study of bio-oil decomposition mechanism on a Co stepped surface: Acetic acid as a model compound". *Int J Hydrogen Energy.* (2015);40(1):330–9.
- Li Y, Li D, Wang G. "Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review". *Catal Today.* (2011);162(1):1–48.
- Lin H-Y, Chen Y-W, Li C. "The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen". *Thermochim Acta.* (2003);400(1-2):61–7.
- Lorente E. "Estudio de sólidos con propiedades redox en aplicaciones de aprovechamiento de hidrógeno". Universidad de Zaragoza; 2008.
- Lorente E, Peña JA, Herguido J. "Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid". *Int J Hydrogen Energy.* (2008);33(2):615–26.
- Lorente E, Peña JA, Herguido J. "Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability". *J Power Sources.* (2009);192(1):224–9.
- McDowall W. "Technology roadmaps for transition management: The case of hydrogen energy". *Technol Forecast Soc Change.* Elsevier; (2012);79(3):530–42.
- Medrano JA, Hamers HP, Ortiz M, Ramirez A, Van Sint Annaland M, Williams G, et al. "NiO/ CaAl_2O_4 as active oxygen carrier for low temperature chemical looping applications". 3rd Int Conf Chem Looping. 2014.

- Messerschmitt A. "Process of producing hydrogen". U. S.: Google Patents; 1910.
- Mohan D, Pittman CU, Steele PH. "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review". *Energy & Fuels*. ACS Publications; (2006);20(3):848–89.
- Moulijn J., van Diepen A., Kapteijn F. "Catalyst deactivation: is it predictable?". *Appl Catal A Gen*. (2001);212(1-2):3–16.
- Nestl S, Voitic G, Lammer M, Marius B, Wagner J, Hacker V. "The production of pure pressurised hydrogen by the reformer-steam iron process in a fixed bed reactor system". *J Power Sources*. (2015);280:57–65.
- Noorman S, van Sint Annaland M. "Packed Bed Reactor Technology for Chemical-Looping Combustion". *Ind Eng Chem Res*. American Chemical Society; (2007);46(12):4212–20.
- Oasmaa A, Meier D. "Norms and standards for fast pyrolysis liquids". *J Anal Appl Pyrolysis*. (2005);73(2):323–34.
- Otsuka K, Kaburagi T, Yamada C, Takenaka S. "Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides". *J Power Sources*. (2003a);122(2):111–21.
- Otsuka K, Yamada C, Kaburagi T, Takenaka S. "Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles". *Int J Hydrogen Energy*. (2003b);28(3):335–42.
- Pans MA, Gayán P, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J. "Use of chemically and physically mixed iron and nickel oxides as oxygen carriers for gas combustion in a CLC process". *Fuel Process Technol*. (2013);115:152–63.
- Perry RH, Green DW. "Chemical engineers' handbook". McGraw-Hill Education; 2007.
- Pineau A, Kanari N, Gaballah I. "Kinetics of reduction of iron oxides by H₂". *Thermochim Acta*. (2007);456(2):75–88.
- Piotrowski K, Mondal K, Lorethova H, Stonawski L, Szymanski T, Wiltowski T. "Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process". *Int J Hydrogen Energy*. (2005);30(15):1543–54.
- Plou J. "Selección de sólidos destinados a la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biogás por combinación de reformado seco y "steam-iron"". Universidad de Zaragoza; 2011.
- Plou J, Duran P, Herguido J, Peña JA. "Steam-iron process kinetic model using integral data regression". *Int J Hydrogen Energy*. (2012);37(8):6995–7004.
- Ramachandran R, Dao LH. "Hydration of ethene to form ethanol, adsorption of unreacted ethene then desorption". Google Patents; 1996.

- Redl FX, Black CT, Papaefthymiou GC, Sandstrom RL, Yin M, Zeng H, et al. "Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale". *J Am Chem Soc. American Chemical Society*; (2004);126(44):14583–99.
- Remón J, Broust F, Volle G, García L, Arauzo J. "Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process". *Int J Hydrogen Energy*. (2015);40(16):5593–608.
- Rioche C, Kulkarni S, Meunier FC, Breen JP, Burch R. "Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts". *Appl Catal B Environ*. (2005);61(1-2):130–9.
- Romero E, Soto R, Durán P, Herguido J, Peña JA. "Molybdenum addition to modified iron oxides for improving hydrogen separation in fixed bed by redox processes". *Int J Hydrogen Energy*. (2012);37(8):6978–84.
- Rydén M, Arjmand M. "Continuous hydrogen production via the steam-iron reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor". *Int J Hydrogen Energy*. (2012);37(6):4843–54.
- Sanz A, Nieva D, Dufour J. "Steam-Iron process as an alternative to Water Gas Shift reaction in biomass gasification". *Int J Hydrogen Energy*. (2015);
- Smit J, van Sint Annaland M, Kuipers JAM. "Grid adaptation with WENO schemes for non-uniform grids to solve convection-dominated partial differential equations". *Chem Eng Sci*. (2005);60(10):2609–19.
- Spivey JJ, Egbebi A. "Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas.". *Chem Soc Rev. Royal Society of Chemistry*; (2007);36(9):1514–28.
- van Steen E, Claeys M. "Fischer-Tropsch Catalysts for the Biomass-to-Liquid (BTL)-Process". *Chem Eng Technol*. (2008);31(5):655–66.
- Takanabe K, Aika K, Seshan K, Lefferts L. "Sustainable hydrogen from bio-oil—Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate". *J Catal*. (2004);227(1):101–8.
- Takenaka S, Kaburagi T, Yamada C, Nomura K, Otsuka K. "Storage and supply of hydrogen by means of the redox of the iron oxides modified with Mo and Rh species". *J Catal*. (2004);228(1):66–74.
- Thaler M, Hacker V. "Storage and separation of hydrogen with the metal steam process". *Int J Hydrogen Energy*. (2012);37(3):2800–6.
- Tiemersma TP. "Integrated autothermal reactor concepts for oxidative coupling and reforming of methane". University of Twente; 2010.
- Tijmensen M. "Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification". Biomass and

- Bioenergy. (2002);23(2):129-52.
- Tokuda M, Yoshikoshi H, Ohtani M. "Kinetics of the Reduction of Fe Ore". *Trans Iron Steel Inst Jap.* (1973);13(5):350-63.
- Trane R, Dahl S, Skjøth-Rasmussen MS, Jensen AD. "Catalytic steam reforming of bio-oil". *Int J Hydrogen Energy.* (2012);37(8):6447-72.
- Turner P, Taylor S, Clarke E, Harwood C, Cooke K, Frampton H. "Calibration effects during natural gas analysis using a quadrupole mass spectrometer". *TrAC Trends Anal Chem.* (2004);23(4):281-7.
- Vagia E, Lemonidou A. "Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction". *Int J Hydrogen Energy.* (2007);32(2):212-23.
- Vagia EC, Lemonidou AA. "Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts". *Appl Catal A Gen.* (2008);351(1):111-21.
- Vane LM. "A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes". *J Chem Technol Biotechnol.* (2005);80(6):603-29.
- Verykios X. "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen". *Int J Hydrogen Energy.* (2003);28(10):1045-63.
- Wang D, Montané D, Chornet E. "Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde". *Appl Catal A Gen.* (1996);143(2):245-70.
- Wang S. "A Comprehensive Study on Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts". *Ind Eng Chem Res. American Chemical Society;* (1999);38(7):2615-25.
- Wang S, Li X, Zhang F, Cai Q, Wang Y, Luo Z. "Bio-oil catalytic reforming without steam addition: Application to hydrogen production and studies on its mechanism". *Int J Hydrogen Energy.* (2013);38(36):16038-47.
- Wang S, Zhang F, Cai Q, Li X, Zhu L, Wang Q, et al. "Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen production over coal ash supported Ni catalyst". *Int J Hydrogen Energy.* (2014);39(5):2018-25.
- Westerhof RJM, Brilman DWF, Garcia-Perez M, Wang Z, Oudenhoven SRG, van Swaaij WPM, et al. "Fractional condensation of biomass pyrolysis vapors". *Energy & Fuels. ACS Publications;* (2011);25(4):1817-29.
- Wu C, Liu R. "Carbon deposition behavior in steam reforming of bio-oil model compound for hydrogen production". *Int J Hydrogen Energy.* (2010);35(14):7386-98.
- Xie J, Su D, Yin X, Wu C, Zhu J. "Thermodynamic analysis of aqueous phase

reforming of three model compounds in bio-oil for hydrogen production". *Int J Hydrogen Energy*. (2011);36(24):15561-72.

Zhang F, Wang N, Yang L, Li M, Huang L. "Ni-Co bimetallic MgO-based catalysts for hydrogen production via steam reforming of acetic acid from bio-oil". *Int J Hydrogen Energy*. (2014);39(32):18688-94.

Zhang Z-J, Sui S-J, Tan S, Wang Q-W, Pittman CU. "Catalytic conversion of bio-oil to oxygen-containing fuels by simultaneous reactions with 1-butanol and 1-octene over solid acids: Model compound studies and reaction pathways.". *Bioresour Technol*. (2013);130:789-92.

REFERENCIAS WEB

[web 1] Departamento de Energía de EEUU (Fecha de consulta: Noviembre de 2015)

(<http://www.energy.gov/>)

[web 2] Programa Marco Europeo para la Investigación y la Innovación (Fecha de consulta: Noviembre de 2015)

(<http://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/>)

[web 3] Proyecto para la producción y utilización de cultivos energéticos en Europa (Fecha de consulta: Noviembre de 2015)

(<http://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/en/projects/encrop>)

ANEXO I: CÓDIGO DEL MODELO

```
function ReduccionNT
warning on all;
% Sistema CGS

clc; % Limpia la pantalla
waitbarL=1; % Valor 1 para mostrar la barra de espera
figureOK=1; % Valor 1 para mostrar la figura de flujos molares

RC=2.38; % Carbono elemental en el reactivo
RH=4.91; % Hidrógeno elemental en el reactivo
RO=1.92; % Oxígeno elemental en el reactivo
errorLin=1e-4; % Error dentro de la linealización [-]

P=1; %Presion del sistema [atm]
nT=250/22.386/60*P; %Flujo molar total [mmol/s]
n0aux=0.1; %Fracción de reactivo
n0=nT*n0aux; %Flujo de reactivo [mmol/s]
nInert=nT-n0; %Flujo de inerte [mmol/s]
T=730; %Temperatura del reactor [°C]
nex=1; %Fracción de masa inicial y tamaño de lecho
Xdesp=0.09;
comp=calculoWGS(n0*RC*60,n0*RH*60,n0*RO*60,nInert*2*60,273+T,1)./60;
% Calculo de la composicion inicial
if comp(9)==comp(10)
    disp('Problema con minimizacion de Gibbs');
    return
end
nTr=sum(comp(1:6));
expansion=nTr/nT;
nT=nTr;
    % Definicion del problema (masa, volumen)
tmax=60*60; %Tiempo total de reaccion [s]
L=2.5*nex; %Longitud del solido [cm]
ms0=nex*2.5; %Cantidad de muestra [g]
ros=2.5; %Densidad de la muestra [g/cm3]
Vsol=ms0/ros; %Volumen de la muestra [cm3]
por=0.4; % Porosidad del lecho
ns0=ms0*0.75*0.9*0.98*1000*2/3/(55.85*2+16*3); % Cantidad de Fe3O4 en
la muestra [mmol]
dp=180e-4; % Diametro de particula [cm]
Xs0=0; % Conversión inicial de sólido [-]
    % Constantes cineticas
k1=3; % Constante cinetica [m3/mmol min]
k=[k1,k1,k1]; %[cm3/mmol s]
N=2/3; % Coeficiente cinetico que determina el tipo de reaccion (2/3
MND, 0.5 MCD, 1 orden 1) en este caso no sirve para Avrami
    % Geometria fija del problema
R1=0.65; % Radio externo del reactor [cm]
Rint=0.2; %Radio interno del reactor [cm]
V=L*pi*(R1^2-Rint^2); %Volumen de la muestra en el reactor [cm3]
Qreal=250*(T+273)/273/60*expansion; %Caudal volumetrico total [cm3/s]
Cs0=ns0/V; % Concentracion de Fe3O4 [mmol/cm3]
u=L*Qreal/V; % Velocidad del fluido [cm/s]
us=u/(por); % Velocidad del fluido al pasar por el lecho [cm/s]
Qreal=Qreal/por; % $ Caudal volumetrico total al pasar por el lecho
[cm3/s]
```

```

    fi=Vsol/V; % Relacion volumen ocupado por el solido en relacion con
    el vloumen del lecho. Deberia ser un valor semejante a la porosidad

    % deltat=5e-2; %s
    deltax=0.05; %Diferencial de espacio [cm] (optimo malo 0.05)
    CFLaux=10; %Condicion CFL fija (cuanto menos mejor pero mas tiempo)
    [-] (optimo malo 10)
    deltax=CFLaux*deltax/u; %Calculo del diferencial de tiempo [s]
    m=round(tmax/deltax); %Cantidad de diferenciales de tiempo [-]
    n=round(L/deltax); %Cantidad de diferenciales de espacio [-]
    ti=linspace(0,tmax,m); %Construccion del vector tiempo [s]
    zi=linspace(0,L,n); %Construccion del vector espacio [cm]
    deltax=ti(2)-ti(1); %Recalculo de diferenciales [s]
    deltax=zi(2)-zi(1); % [cm]
    if n>100
        disp('Mallado demasiado grande');
        return
    end
    Tempx=[400,450,500,550,600,650,700,750,800,850,900,950,1000]; %
    Vector temperatura para el calculo de Keq [°C]
    KeqSIPH2=[1.255e-4,5.543e-4,1.917e-3,5.414e-3,1.294e-2,2.745e-
    2,5.326e-2,9.64e-2,1.654e-1,2.6984e-1,4.2034e-1,6.341e-1,9.216e-1]; %
    Keq para la reaccion Fe3O4 + 4H2 -> 3Fe + 4H2O
    KeqSIPCO=[2.643,1.784,1.23,0.8588,0.606,0.4402,0.3309,0.2579,0.2083,1
    .728e-1,1.464e-1,1.272e-1,1.121e-1]; % Keq para la reaccion Fe3O4 + 4CO
    -> 3Fe + 4CO2
    Keq=(interp1(Tempx,KeqSIPH2,T)).^(0.25),(interp1(Tempx,KeqSIPCO,T)).
    ^ (0.25)]; % Calculo de la Keq de las reacciones a la temperatura de
    reaccion
    Xeq=1-Keq./(1+Keq);
    Xeq=Xeq+Xdesp;
    Keq=(1-Xeq)./Xeq;
    D=diffu(comp,T); % Calculo del coeficiente de difusion masica [cm2/s]
    % Calculo de las constantes adimensionales que definen el
    problema y la resolucio de las ecuaciones
    CFL=deltax*u/deltax;
    PMm=sum([2,18,28,44,16,28].*comp(1:6))/nT; % Peso molecular medio
    [g/mol]
    viscom=sum(viscosity(T+273).*([2,18,28,44,16,28].*comp(1:6))./(PMm*nT
    )); % Viscosidad media [g/cm.s]
    Re=us*180e-4*rog*PMm/viscom; % Numero de Reynolds: Conveccion vs
    viscosidad
    Pe=us*dp/D; %Número de Peclet:conv vs diff [-]
    Deff=(0.73/Pe+0.5/(por+9.7*(por)/Pe))*us*180e-4; % Ecuacion Edwards
    and Richarson 1968
    % Creacion de las matrices de calculo. Reservando la memoria
    previamente agiliza el calculo
    nH2=zeros(n,m); %m=tiempo,n=espacio
    nH2O=zeros(n,m); %m=tiempo,n=espacio
    nCO=zeros(n,m); %m=tiempo,n=espacio
    nCO2=zeros(n,m); %m=tiempo,n=espacio
    nCH4=zeros(n,m); %m=tiempo,n=espacio
    nC=zeros(n,m); %m=tiempo,n=espacio
    ns=zeros(n,m); %m=tiempo,n=espacio
    % Condicion de contorno a la entrada del reactor tras la
    dHdescosicion inicial
    nH2(1,:)=comp(1); %z=0; n=n0;
    nH2O(1,:)=comp(2); %z=0; n=n0;
    nCO(1,:)=comp(3); %z=0; n=n0;
    nCO2(1,:)=comp(4); %z=0; n=n0;
    nCH4(1,:)=comp(5); %z=0; n=n0;
    dcdt=comp(7); %z=0; n=n0;
    ns(:,1)=(1-Xs0)*ns0; %t=0; ns=ns0;

```

```

% Restricciones debido a la resolucio de la ecuacion con
difusion
disp(['nmin=', num2str(u*L/2/D), ' (actual:', num2str(n), ')']);
disp(['nmin(r)=' , num2str(us*L/2/Deff), ' (actual:', num2str(n), ')']);
disp(['modulo de dispersion=' , num2str(Deff/us/L)]);
% Creacion de la matriz para resolver las ecuaciones
landa=Deff*deltat/2/(deltaz^2); % Término difusivo masico para la
resolucio de EDP[-]
alpha=us*deltat/4/deltaz; % Término convectivo masico para la
resolucio de EDP [-]
% Matrices para la resolucio de EDP masico
AI=gallery('tridiag',5*(n-1),-(landa+alpha),+2*landa,-(landa-alpha));
AD=gallery('tridiag',5*(n-1), (landa+alpha),-2*landa, (landa-alpha));
I=sparse(eye(7*(n-1)));
AI(7*(n-1),7*(n-1))=0;
AD(7*(n-1),7*(n-1))=0;
AI=I+AI;
AD=I+AD;
% AI(1,2)=-2*landa; %condición Neumann al inicio
% AD(1,2)= 2*landa; %condición Neumann al inicio
% AI(n-1, (n-1)-1)=-2*landa; %condición Neumann al final de orden 1
% AD(n-1, (n-1)-1)= 2*landa; %condición Neumann al final de orden 1
for i=1:5
    AI((i*(n-1)), (i*(n-1))-1)=-2/3*landa-4/3*alpha; %condición
Neumann al final de orden 2
    AI((i*(n-1)), i*(n-1))=1+2/3*landa+4/3*alpha; %condición
Neumann al final de orden 2
    AD((i*(n-1)), (i*(n-1))-1)= 2/3*landa+4/3*alpha; %condición
Neumann al final de orden 2
    AD((i*(n-1)), i*(n-1))=1-2/3*landa-4/3*alpha; %condición
Neumann al final de orden 2
    AD(i*(n-1),i*(n-1)+1)=0;
    AD(i*(n-1)+1,i*(n-1))=0;
    AI(i*(n-1),i*(n-1)+1)=0;
    AI(i*(n-1)+1,i*(n-1))=0;
end
% Condiciones de contorno
b=zeros(7*(n-1),1);
b(1,1)=(landa+alpha)*2*comp(1); %condición Dirichlet al inicio
b(1*(n-1)+1,1)=(landa+alpha)*2*comp(2); %condición Dirichlet al
inicio
b(2*(n-1)+1,1)=(landa+alpha)*2*comp(3); %condición Dirichlet al
inicio
b(3*(n-1)+1,1)=(landa+alpha)*2*comp(4); %condición Dirichlet al
inicio
b(4*(n-1)+1,1)=(landa+alpha)*2*comp(5); %condición Dirichlet al
inicio
b=sparse(b);
auxnew=[nH2(2:end,1);nH2O(2:end,1);nCO(2:end,1);nCO2(2:end,1);nCH4(2:
end,1);nC(2:end,1);ns(2:end,1)];
dof=7*n; % Grados de libertad del problema. Numero de puntos a
resolver
jmax=1; % Inicializacion del contador de iteraciones para llegar a la
solucio en cada loop
emax=0; % Error maximo encontrado en el loop
if waitbarL==1
% nwait=1; % Contador de la barra waitbar
% tes=0; % Tiempo estimado inicial
h=waitbar(0); % Creacion de la barra
end
jmedio=0;
% Inicio del loop for para al resolucio de las ecuaciones EDP
for i=1:m-1
    auxold=auxnew; % Actualizacion del vector solucio

```

```

% Si hay algun valor negativo avisa con un mensaje
if min(auxold) < 0
%   disp('Deteccion de un valor negativo en los flujos');
%   disp('dif<0');
%   for i2=1:(7*(n-1))
%       if auxold(i2) < 0
%           auxold(i2)=eps;
%       end
%   end
    auxnew=auxold;
end
error=1; % Inicializacion del error para cada loop temporal
j=0; % Inicializacion del contador del loop de linealizacion
% Loop para la resolucio de la linealizacion
while error>errorLin
    J=jacrate(k,Keq,Qreal,V,ns0,nex,muA,muB,N,auxnew); % Calculo
de la Jacobiana
    AIt=AI-(0.5*deltat*J); % Calculo de la matriz izquierda con
la Jacobiana actualizada
    r1=rate(k,Keq,Qreal,V,ns0,nex,dcdt,muA,muB,N,auxold); %
Calculo del termino de reaccion en la rodaja anterior
    r2=rate(k,Keq,Qreal,V,ns0,nex,dcdt,muA,muB,N,auxnew); %
Calculo del termino de reaccion en la rodaja actual
    ADt=AD*auxold+0.5*deltat*(r1+r2-J*auxnew); % Calculo de la
matriz derecha con la Jacobiana actualizada
    aux2=auxnew; % Vector auxiliar para calcular el error
    % Uno de los posibles problemas es que la matriz se hay
aconstruido
    % mal y no pueda resolverla. Activar esta condicion si eso
ocurre.
    % Sino obviarlo porque consume recursos
    %   if det(AIt)==0
    %       disp('Singular matrix');
    %   end
    auxnew=AIt\ (ADt+b(1:end,1)); % Resolucio PDE
AIt·u(i+1)=ADt·u(i)+b
    %   auxnew=AI\ (AD*auxold+r1*deltat++b(1:end,1)); % Resolucio
PDE sin Jacobiana
    error=sum(abs(aux2-auxnew))/dof; % Calculo del error de la
linearizacion
    %   disp(error);
    j=j+1; % Actualizacion del contador de iteraciones para el
error
end
    % Comprobacion de la iteracion y el error maximo
if emax<error
    emax=error;
end
if j>jmax
    jmax=j;
end
jmedio=((i-1)*jmedio+j)/i;

    nH2(2:end,i+1) =auxnew(1:n-1); % Guarda en la matriz de
resultados
    nH2O(2:end,i+1)=auxnew((n-1)+1:2*(n-1)); % Guarda en la matriz de
resultados
    nCO(2:end,i+1) =auxnew(2*(n-1)+1:3*(n-1)); % Guarda en la matriz
de resultados
    nCO2(2:end,i+1)=auxnew(3*(n-1)+1:4*(n-1)); % Guarda en la matriz
de resultados
    nCH4(2:end,i+1)=auxnew(4*(n-1)+1:5*(n-1)); % Guarda en la matriz
de resultados

```

```

        nC(2:end,i+1) =auxnew(5*(n-1)+1:6*(n-1)); % Guarda en la matriz
de resultados
        ns(2:end,i+1) =auxnew(6*(n-1)+1:7*(n-1)); % Guarda en la matriz
de resultado

        % Actualiza la barra waitbar
        if (ti(i)>(2*deltat) && mod(ti(i),(tmax/100))<deltat) &&
waitbarL==1;
            tes=(cputime-time)/(i/m); % Calculo del tiempo estimado como
promedio de todos los tiempos de forma iterativa
            ts=round(time+tes-cputime); % Tiempo que queda para acabar la
simulacion
            waitbar(i/m,h,['Tiempo restante (de ',num2str(round(tes)),
's): ',num2str(ts),' s']); % Actualizacion de la barra waitbar

        end
        % Cierra la waitbar
        if waitbarL==1
            close(h);
        end
        % Dibuja la grafica de flujos si se ha indicado
        if figureOK==1

figure(2);plot(ti./60,[nH2(n,:);nH2O(n,:);nCO(n,:);nCO2(n,:);nCH4(n,:)].
*60);hold on;legend('H_2','H_2O','CO','CO_2','CH_4');
        end
        disp(['Carbono (mg) = ',num2str(12*max(max(nC)))]); % Calculo de la
cantidad de carbono formada en el reactor
        end

```

```

function y=rate(k,Keq,Qreal,V,ns0,nex,dcdt,muA,muB,N,c)
    n=length(c)/7;
    if min(c)<=0
        % disp('dif<0');
        for i=1:(7*n)
            if c(i) < 0 || abs(c(i))<0.01
                c(i)=eps;
            end
        end
    end
    k=k.*ns0./V./nex;
    b=[4*3,4*3,3];
    k=k.*b;
    rx=realpow(c(6*n+1:7*n,1)./ns0,N);
    r1=k(1)*(c(1:n,1)-c(n+1:2*n,1)/Keq(1)).*rx./Qreal;
    r2=k(2)*(c(2*n+1:3*n,1)-c(3*n+1:4*n,1)/Keq(2)).*rx./Qreal;
    r3=k(3)*(c(4*n+1:5*n,1)).*rx./Qreal;
    if (min(r1)<0) || (min(r2)<0) || (min(r3)<0)
        % disp('stop!');
    end
    y=[Qreal*(-r1);Qreal*(r1+2*r3);Qreal*(-r2);Qreal*(r2+r3);Qreal*(-
r3);dcdt*ones(n,1);V*(-0.25*r1-0.25*r2-r3)];
    y=sparse(y);
end

```

```

function y=jacrate(k,Keq,Qreal,V,ns0,nex,muA,muB,N,c)
    n=length(c)/7;
    Aaux=zeros(22*n,3);
    if min(c)<0
        % disp('dif<0');
        for i=1:(7*n)
            if c(i) < 0 || abs(c(i))<0.01
                c(i)=eps;
            end
        end
    end

```

```

        end
    end
end
k=k.*ns0./V./nex;
b=[4*3,4*3,3];
k=k.*b;
cx=c(6*n+1:end)./ns0;
cx2=realpow(cx,N-1);
cx=realpow(cx,N);
cH=(muA.*c(1:n)-c(n+1:2*n)/Keq(1))./Qreal;
cCO=(muB.*c(2*n+1:3*n)-c(3*n+1:4*n)/Keq(2))./Qreal;
cCH4=c(4*n+1:5*n)./Qreal;
for i=1:n

    Aaux(i,:)=[i,i,-Qreal*k(1)*muA*(cx(i))];
    Aaux(n+i,:)=[i,n+i,Qreal*k(1)/Keq(1)*(cx(i))];
    Aaux(2*n+i,:)=[i,6*n+i,-Qreal*k(1)*cH(i)*cx2(i)*N/ns0];

    Aaux(3*n+i,:)=[n+i,i,Qreal*k(1)*muA*(cx(i))];
    Aaux(4*n+i,:)=[n+i,n+i,-Qreal*k(1)/Keq(1)*(cx(i))];
    Aaux(5*n+i,:)=[n+i,4*n+i,Qreal*2*k(3)*cx(i)];

Aaux(6*n+i,:)=[n+i,6*n+i,Qreal*(k(1)*cH(i)+2*k(3)*cCH4(i))*cx2(i)*N/ns0];
;

    Aaux(7*n+i,:)=[2*n+i,2*n+i,-Qreal*k(2)*muB*(cx(i))];
    Aaux(8*n+i,:)=[2*n+i,3*n+i,Qreal*k(2)/Keq(2)*(cx(i))];
    Aaux(9*n+i,:)=[2*n+i,6*n+i,Qreal*k(2)*cCO(i)*cx2(i)*N/ns0];

    Aaux(10*n+i,:)=[3*n+i,2*n+i,Qreal*k(2)*muB*(cx(i))];
    Aaux(11*n+i,:)=[3*n+i,3*n+i,-Qreal*k(2)/Keq(2)*(cx(i))];
    Aaux(12*n+i,:)=[3*n+i,4*n+i,Qreal*k(3)*cx(i)];

Aaux(13*n+i,:)=[3*n+i,6*n+i,Qreal*(k(2)*cCO(i)+k(3)*cCH4(i))*cx2(i)*N/ns0];
;

    Aaux(14*n+i,:)=[4*n+i,4*n+i,-Qreal*k(3)*cx(i)];
    Aaux(15*n+i,:)=[4*n+i,6*n+i,-
Qreal*k(3)*cCH4(i)*cx2(i)*N/ns0];

    Aaux(16*n+i,:)=[6*n+i,i,-0.25*V*k(1)*muA*cx(i)];
    Aaux(17*n+i,:)=[6*n+i,n+i,0.25*V*k(1)/Keq(1)*cx(i)];
    Aaux(18*n+i,:)=[6*n+i,2*n+i,-0.25*V*k(2)*muB*cx(i)];
    Aaux(19*n+i,:)=[6*n+i,3*n+i,0.25*V*k(2)/Keq(2)*cx(i)];
    Aaux(20*n+i,:)=[6*n+i,3*n+i,-V*k(3)*cx(i)];
    Aaux(21*n+i,:)=[6*n+i,6*n+i,V*(-0.25*k(1)*cH(i)-
0.25*k(2)*cCO(i)-k(3)*cCH4(i))*cx2(i)*N/ns0];
    end
    y=sparse(Aaux(:,1),Aaux(:,2),Aaux(:,3));
end

```

```

function xt=calculoWGS(Cini,Hini,Oini,Nini,Temp,P)
if (Cini*0.5-Oini)<0.1
    aux=linspace(Cini*0.3,Oini,10);
else
    aux=linspace(Cini*0.5,Oini,10);
end
beta=mean([Cini,Hini,Oini]).*ones(1,11);
beta(1)=Hini/2;
beta(2)=beta(1)*0.1;
beta(3)=Cini;
beta(4)=beta(3)*0.1;

```

```

beta(5)=0.01;
beta(6)=Nini/2;
beta(7)=abs(Cini-Oini);
for k=1:length(aux)
    [beta,error]=calculoWGShandy(Cini,Hini,aux(k),Nini,P,beta(1:11));
end
xt=beta;

function [beta,error]=calculoWGShandy(Ci,Hi,Oi,Ni,P,beta0) %Temp en K
options=optimset('Display','off','Algorithm','levenberg-marquardt');
[beta,error]=fsolve(@(x) fsol(x,1,Ci,Hi,Oi,Ni,P),beta0,options);
error=sum(abs(real(error)));
if (isnegative(beta))
    beta0(7)=0;
    [beta,error]=fsolve(@(x) fsol(x,0,Ci,Hi,Oi,Ni,P),beta0,options);
    error=sum(abs(real(error)));
    if (isnegative(beta))
        beta=ones(1,11);
    end
end
end
beta=real(beta);
end

function F=fsol(x,carbon,Ci,Hi,Oi,Ni,P)
% 1=H2, 2=H2O, 3=CO, 4=CO2, 5=CH4, 6=N2, 7=C, 8=landaC, 9=landaH,
% 10=landaO, 11=landaN
MatrizGibbs=[4.9583e-3,4.3409e1,-2.4122e5;... %H2O
9.7415e-4,-8.9509e1,-1.1141e5;... %CO
1.0225e-3,-3.4615,-3.9344e5;... %CO2
8.5947e-3,8.7738e1,-7.7196e4]; %CH4
Ggases=[0;polyval(MatrizGibbs(1,:),Temp);polyval(MatrizGibbs(2,:),Temp);
polyval(MatrizGibbs(3,:),Temp);polyval(MatrizGibbs(4,:),Temp)];
%G(H2),G(H2O),G(CO),G(CO2)
tot=sum(x(1:6));
lc=x(8);
if carbon
    lc=0; %carbono puro no gaseoso, término de Gibbs y de comp
desaparece
end
lh=x(9);
lo=x(10);
ln=x(11);
if carbon
    F=[log(P*x(1)/tot)+2*lh; %H2
Ggases(2)/8.314/Temp+log(P*x(2)/tot)+2*lh+lo; %H2O
Ggases(3)/8.314/Temp+log(P*x(3)/tot)+lc+lo; %CO
Ggases(4)/8.314/Temp+log(P*x(4)/tot)+lc+lo*2; %CO2
Ggases(5)/8.314/Temp+log(P*x(5)/tot)+lc+lh*4; %CH4
log(P*x(6)/tot)+2*ln; %N2
Ci-x(3)-x(4)-x(5)-x(7);
Hi-2*x(1)-2*x(2)-4*x(5);
Oi-x(2)-x(3)-2*x(4);
Ni-x(6)*2];
else
    F=[log(P*x(1)/tot)+2*lh; %H2
Ggases(2)/8.314/Temp+log(P*x(2)/tot)+2*lh+lo; %H2O
Ggases(3)/8.314/Temp+log(P*x(3)/tot)+lc+lo; %CO
Ggases(4)/8.314/Temp+log(P*x(4)/tot)+lc+lo*2; %CO2
Ggases(5)/8.314/Temp+log(P*x(5)/tot)+lc+lh*4; %CH4
log(P*x(6)/tot)+2*ln; %N2
Ci-x(3)-x(4)-x(5);
Hi-2*x(1)-2*x(2)-4*x(5);
Oi-x(2)-x(3)-2*x(4);
Ni-x(6)*2];
end

```

```

end
end

function a=isnegative(x)
    a=0;
    for i=1:7
        if x(i)<0
            a=1;
        end
    end
end
end
end

```

```

function D=diffu(comp,T)

    % Coeficientes de difusion segun la ecuacion de Fuller-Schettler-
    Giddings
    % (Perry pag 599)
    P=1;
    PM=[2,18,28,44,16,28,40]; % Pesos moleculares [g/mol]
    volAtom=[7.07,12.7,18.9,26.9,14.9,17.9,16.1]; % Volumenes atomicos
    [cm3/mol]
    D=(0.001*sqrt(1./PM+1/PM(7))./(volAtom.^(1/3)+volAtom(7)^(1/3)).^2)/P
    *(T+273)^1.75; % Difusividades [cm2/s]
    D=1/sum(comp(1:6)./D(1:6))*(sum(comp(1:6))); % D media y constante
    [cm2/s]
end

```


APÉNDICE

Esta tesis doctoral se presenta en la modalidad de compendio de publicaciones. En cada revista se ha indicado el factor de impacto, obtenido del “Journal of Citation Reports” (JCR), así como el correspondiente a la actualidad, como año de referencia para todas las publicaciones.

La relación de publicaciones es la siguiente:

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

Revista: *Fuel*

Factor de impacto 2014: 3.52

Áreas temáticas:

Energy & Fuels: Posición 19 de 89 (Q1)

Engineering, Chemical: Posición 13 de 135 (Q1)

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

Revista: *Fuel*

Factor de impacto 2014: 3.52

Áreas temáticas:

Energy & Fuels: Posición 19 de 89 (Q1)

Engineering, Chemical: Posición 13 de 135 (Q1)

- III. M. Herrero, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. “Hydrogen from synthetic biogas via SIP using NiAl_2O_4 catalyst: Reduction stage”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5244-5250.

Revista: *International Journal of Hydrogen Energy*

Factor de impacto 2014: 3.313

Áreas temáticas:

Energy & Fuels: Posición 25 de 89 (Q2)

Chemistry, Physical: Posición 43 de 139 (Q1)

Electrochemistry: Posición 7 de 28

- IV. R. Campo, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor". *Journal of Power Sources*, 242 (2013) 520-526.

Revista: *Journal of Power Sources*

Factor de impacto 2013: 5.211

Factor de impacto 2014: 6.217

Áreas temáticas:

Energy & Fuels: Posición 8 de 83 (Q1)

Electrochemistry: Posición 2 de 27 (Q1)

- V. E. Hormilleja, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor". *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 5267-5273.

Revista: *International Journal of Hydrogen Energy*

Factor de impacto 2014: 3.313

Áreas temáticas:

Energy & Fuels: Posición 25 de 89 (Q2)

Chemistry, Physical: Posición 43 de 139 (Q2)

Electrochemistry: Posición 7 de 28 (Q1)

- VI. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Steam-iron process kinetic model using integral data regression". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 6995-7004.

Revista: *International Journal of Hydrogen Energy*

Factor de impacto 2012: 3.548

Factor de impacto 2014: 3.313

Áreas temáticas:

Energy & Fuels: Posición 16 de 81 (Q1)

Chemistry, Physical: Posición 38 de 135 (Q2)

Electrochemistry: Posición 7 de 26 (Q2)

La contribución del doctorando en las publicaciones en las que aparece como primer autor han sido la realización de la experimentación y la escritura de la publicación. En aquellas en las que aparece como segundo autor, la experimentación ha sido dirigida mediante la dirección de los proyectos fin de carrera de los primeros autores.

Además de los artículos ya publicados, se anexionan las comunicaciones presentadas en congresos internacionales que completan el estudio. Estos se encuentran en fase de preparación para publicar en revistas indexadas en el JCR. La comunicación III ha sido seleccionada para su envío a la revista International Journal of Hydrogen Energy (IJHE).

- I. J. Lachén, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "High-purity hydrogen from acidic fractions of bio-oil by "steam-iron". European Hydrogen Energy Conference 2014 (EHEC 2014), Sevilla (España).
- II. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "Producción de hidrógeno a partir de bio-oil sintético mediante el proceso "steam-iron". Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2014 (Iberconappice 2014), Barcelona (España).
- III. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "Hydrogen production from bio-fuel using the "steam-iron" process: Model and kinetics". Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium 2015 (Hypothesis 2015), Toledo (España).

Artículo I

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



Purified hydrogen from synthetic biogas by joint methane dry reforming and steam-iron process: Behaviour of metallic oxides and coke formation



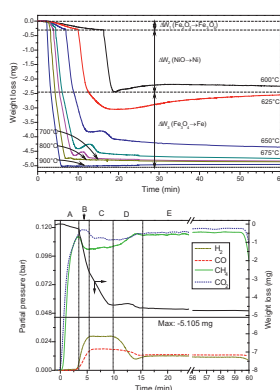
J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña*

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, Ed. "I+D", 50018 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- Production of purified hydrogen starting from synthetic biogas by joint MDR and steam-iron.
- Low heating power biogas has been simulated by equimolar mixtures of CH₄ and CO₂.
- Solid composed of nickel catalyst and doped iron ores as reactive material.
- TG + MS to determine relation between exhaust gas and mass gain/loss of solid.
- Insight over reactions sequence, carbon deposition and self-gasification.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 July 2013

Received in revised form 18 October 2013

Accepted 29 October 2013

Available online 8 November 2013

Keywords:

Biogas
Dry-reforming
Steam-iron
Hydrogen
Chemical-looping

ABSTRACT

Mechanical mixtures of nickel oxide and iron oxide doped with small quantities of ceria and alumina (2 wt%), have been tested as suitable solids to jointly produce and purify hydrogen from an equimolar mixture of CH₄ and CO₂ simulating a desulfurized biogas. Since the solid mixture constitutes a reactant within the system, most part of the experiments has been carried out in a thermogravimetric system acting as a differential reactor. Exhaust gases were continuously monitored by mass spectrometry at the exit of the thermobalance. The apparent reaction mechanism consists of a first stage in which CH₄ reduces Fe₂O₃ (hematite) to Fe₃O₄ (magnetite) and NiO to metallic Ni. This newly formed metallic nickel adopts a catalytic role promoting the methane dry reforming (MDR) reaction between CH₄ and CO₂. Fe₃O₄ reduces to metallic iron (Fe⁰) at the expense of H₂ and CO (products of MDR), that transform in the oxidized species H₂O and CO₂ respectively. This reaction displaces dry reforming towards products what avoids carbon formation at some extent. Carbon deposition has been detected at temperatures lower than 900 °C. These deposits were partially removed along isothermal experiments, probably by CO₂ (Boudouard), and/or newly formed H₂ and CO (MDR). EDS analysis demonstrated that carbon is mostly formed on the surface of nickel particles, while Raman spectroscopy shows that this carbon was highly graphitized. Metallic iron can be reoxidized with steam in a subsequent stage releasing high purity hydrogen.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

As time goes by energy supply becomes an issue of capital importance worldwide. Currently, most of the energy around the

world is still produced from fossil fuels, constituting a non-suitable environmental choice and a questionable bet in a mid and long term future. In this context, hydrogen is rising as a promising alternative to diminish greenhouse emissions and accordingly the climate change; not only because it does not contribute to the carbon fingerprint if produced from renewable sources, but

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762390; fax: +34 976 762043.

E-mail address: jap@unizar.es (J.A. Peña).

because if fed to fuel cells, constitutes an energy vector in transport, one of the most polluting sectors [1].

Several methods are being employed in current hydrogen production. Steam reforming of natural gas followed by purification by pressure or temperature swing adsorption (PSA and TSA) is widely used due to the fact that it is a cheap and mature technology [2]. Coal gasification also falls in the category of proven technologies but with an important drawback regarding its polluting effect [2].

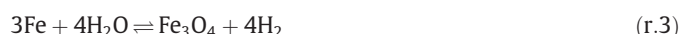
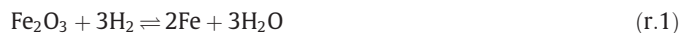
Water electrolysis seems to be a promising alternative provided that electricity needs are covered by renewable sources like solar or wind mill farms during off-peak times. Although the high purity achievable by this method makes it very suitable for PEMFC (e.g. transport and allocated applications), its high price makes this alternative uncertain up to date [2–4].

Thermocatalytic decomposition of methane (natural gas), is another alternative with which high value by-products like carbon nanofibers and nanotubes are foreseen to be co-produced [5]. Other alternatives plan obtaining hydrogen starting from biomass via gasification or pyrolysis [2,6–8]. All of these promising options bear in mind two important aspects: the renewable origin of the source, and the high purity of hydrogen to be achieved. In this sense, the present work is intended for exploring new ways of generation of pure hydrogen starting from another alternative biomass source: biogas [9].

Biogas is produced by the anaerobic digestion of organic matter, such as biomass, municipal solids, and industrial or livestock wastes [10]. Its composition includes mainly CH₄ and CO₂ which accounts for up to 98(vol%) depending on the source [11]. Nitrogen, hydrogen sulphide, siloxanes and steam are also present but in minor proportions [10–12]. Currently the most used method to take profit from this gas consists of burning it in internal combustion engines producing electricity and heat by cogeneration. Taking apart minor components like H₂S and siloxanes that must be removed prior to almost any further treatment, among the main drawbacks for such use can be mentioned the low heating value of the biogas [10] and the knocking properties that might mechanically damage the engines depending on the CH₄/CO₂ ratio [13]. On the other side, methane dry reforming (MDR) seems to be an interesting alternative since taking apart the above mentioned contaminants, the CH₄/CO₂ ratio of the mix can be profitable for producing rich mixtures of H₂ and CO. In this case, an unavoidable task is the further purification of the hydrogen contained in the mixture if it is going to be post-processed in a PEMFC. Moreover, an important drawback of this reaction, pointed out recently by Oyama et al. [14], is that carrying out the reaction at pressures only slightly above atmospheric (5 bar), reverse water gas shift can be drastically promoted, consuming the incipient hydrogen and carbon dioxide to produce carbon monoxide and water. An ideal solution would consist of removing hydrogen as soon as it is produced, substituting it by steam.

To cope with these issues, two coupled processes are being proposed in this work: on the one hand, the catalytic dry reforming of methane [15]. On the other, the steam-iron process originally devoted to produce pure hydrogen for aerial navigation in the early XX century from mixtures resulting from coal gasification [16,17].

Steam-iron process consists ideally of two steps occurring in a cyclic and discontinuous manner. The reduction of iron oxides with a reductive gas to obtain metallic iron or iron in a lower oxidation state (r.1) and (r.2) constitutes the first stage. The second stage consists of the reoxidation of the previously reduced iron with steam (r.3). Hydrogen is then released and iron oxide is regenerated completing the cycle. Several applications as hydrogen production [18,19], hydrogen purification [20,21] and hydrogen storage [22] are possible depending on the composition of the reductive gas.



In this context, sweetened biogas can behave as reductive source depending on its CH₄ to CO₂ proportion. Nevertheless, methane alone is not able to reduce iron oxide to metallic iron at moderate temperatures (e.g. 500–650 °C) because of thermodynamic limitations [23]. To afford this task it is necessary to favour methane dry reforming (r.4) with the aid of a catalyst which produces H₂ and CO that actually are the potential reducers of iron oxides [24,25]. Since this reaction follows a comparable path to that of steam reforming, same kind of catalysts can be considered to undertake this job [26].



According to these authors, the reaction mechanism consists of two steps. The first one corresponds to methane dehydrogenation (r.5), being the second one the gasification of the previously deposited coke by CO₂ (r.6). In both cases the reaction takes place in the surface of the metallic nickel [27].



The most widely used catalyst to carry out this task is nickel supported on alumina. Although metallic iron from reactive solid could act as catalyst, its effect is negligible at the temperature range tested [5]. Nickel crystallites size and dispersion degree along the catalyst surface are key factors in its performance [28]. These characteristics also influence the type and reactivity of the coke eventually formed. Chen et al. [29] established that the higher the size of crystallites, the less probable is the formation of carbon nanotubes or nanofibers, allowing on such way the appearance of important quantities of amorphous carbon that could be more easily gasified than those highly structured. An adequate control of the size of nickel crystallites can lead to a convenient balance between simultaneous coke production and gasification, during dry reforming of biogas. Bulk catalyst based in nickel oxides, with crystallites in the order of hundred microns can be a good candidate.

The main objective of this work has been testing the feasibility of producing as purer hydrogen from a sweetened biogas as could be achieved, by the joint action of two processes taking place in the same reactor. Catalytic methane dry reforming – MDR – (r.4) produces hydrogen which is sequestered by reducing an iron based oxide (steam-iron) (r.1). Same role plays CO co-produced with H₂ (r.2). After reduction, hydrogen can be released in a further stage by reaction of the metallic iron with steam according to reaction (r.3).

2. Experimental

2.1. Materials

Solid was composed of a mechanical mixture of a reactive one (iron oxide plus additives) and a catalyst (nickel oxide). The composition of the first is the result of a previous research focused on purification of methane pyrolysis gases by the steam-iron process [30,31]. Its main component is Fe₂O₃ (hematite) (98 wt%) which is doped with 1.75(wt%) of Al₂O₃, that stabilizes its mechanical properties and 0.25(wt%) of CeO₂ that promotes its reactivity.

Solids were synthesized separately according to a precipitation method based on citrates [32]. The starting materials were

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for iron oxide and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ for the catalyst, at least 99% purity, all of them from Sigma-Aldrich. A metallic nitrate solution (1 M) was heated to 80 °C and then citric acid solution (1 M) was poured into the beaker. After 2 h stirring, the gel was formed. Then it was dried at 60 °C for 12 h and calcined in two steps: 350 °C for 2 h, and 800 °C for 8 h. Finally, it was crushed and sieved. The selected particle size was 100–160 μm . BET surface was measured for the samples, being 13.7 m^2/g for the doped iron oxide, and as low as 1.2 m^2/g for the NiO.

2.2. Methods

The thermogravimetric analyses (TG) were performed on a STA 449 F3 Jupiter of Netzsch® using alumina crucibles as support for the solid. It was operated in stationary and dynamic regime of thermal conditions. In isothermal mode at temperatures ranging from 600 °C to 900 °C and in dynamic conditions from room temperature up to 1000 °C, at a rate of 5 °C/min. It was fed with a reductive atmosphere simulating and ideal composition of biogas of equimolar CH_4/CO_2 ratio diluted in argon. Initial sample weight was 20 mg in all cases, corresponding to a space velocity (WHSV) of 100 h^{-1} . A mass spectrometer (Pfeiffer, model Omnistar Prisma) and a μGC (Agilent 490) connected to the TG were used to follow up the evolution of composition of the exhaust gases exiting from the TG system.

XRD analyses of both, fresh and reduced oxides were carried out in a D-Max Rigaku diffractometer with Cu anode and graphite monochromator. The range used for the measurements was from 5° to 80°.

SEM images were obtained by a field emission scanning electronic microscopy (FESEM), Carl Zeiss Merlin model operating with 5 kV. In addition, the instrument was able to detect the composition of the surface through the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The Raman analyses were carried out in a Horiba JobinYvon, LabRAM HR UV-VIS NIR. Raman spectra were recorded with an Ar-ion laser beam at an exciting radiation wavelength of 532 nm.

3. Results and discussion

3.1. Reduction in TG

3.1.1. Non-isothermal reductions

Fig. 1 shows the different behaviours of doped iron oxide, nickel oxide, 50:50 (wt%) mechanical mixture and co-precipitated oxides

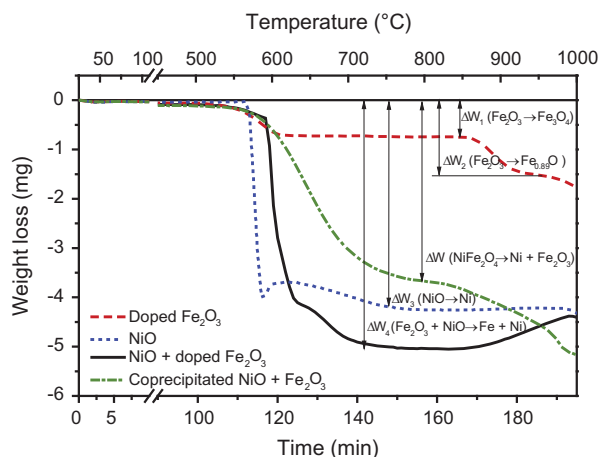


Fig. 1. Weight loss by reduction of species (co-precipitated nickel ferrite, nickel oxide, doped iron oxide and a 50:50 wt%-mixture of both) at a constant heating rate ($\beta = 5$ °C/min). A $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$ stoichiometry has been used in ΔW_2 according to empirical results.

(also 50:50 wt%) when they are subjected to a typical weight loss experiment. The composition of the gas fed was 12% $\text{CH}_4 + 12\%$ CO_2 (vol%) diluted in argon at atmospheric pressure. The heating rate adopted in these experiments was 5 °C/min and the sample mass was 20 mg.

As seen in this figure, no significant weight loss or gain was recorded in the range of temperatures below 550 °C. Doped iron oxide reduction begins at 550 °C and continues its transformation into magnetite up to 640 °C. The weight loss according to this step agrees well with the stoichiometric proportion between hematite (Fe_2O_3) and magnetite (Fe_3O_4) (ΔW_1 in Fig. 1). At 865 °C, magnetite reduction progress to wüstite (FeO) ($\Delta W_1 + \Delta W_2$). This sample is unable to reach total reduction ($\Delta W = -6$ mg) even at high temperatures (1000 °C). No evidences of reduction of the minor constituents doping the iron oxide were detected by TGA or XRD.

Pure nickel oxide is reduced to Ni^0 at 586 °C in a single sharp step. After that drop, a weight gain is recorded, probably due to carbonaceous residue formation according to catalytic methane decomposition [5]. This residue is completely gasified afterwards ($\Delta W_3 = -4.3$ mg), probably by CO_2 present in the feed at 800 °C, according to reverse Boudouard reaction (r.6), or by hydrogen according to reverse (r.5). This issue regarding the formation of carbonaceous deposits will be revisited later in this paper.

The behaviour of the mechanical mix of both solids (50:50 wt%) does not represent the sum of both constituents. The mixture reduces first to magnetite and then continues into nickel (Ni^0) and iron (Fe^0) ($\Delta W_4 = -5.1$ mg). As weight loss slows down (something less than -4 mg) it can be observed an unusual change in the slope (small shoulder). This is primarily attributed to carbonaceous residue formation which disappears faster than in the pure nickel oxide reduction experiment. In addition, there is no evidence of wüstite presence as was confirmed by XRD (Fig. 5). Around 855 °C it is produced an increasing weight gain, probably due to the decomposition of methane catalysed by metallic iron [33]. As consequence of the above described phenomena, a synergistic effect was observed in the event of mixtures that cannot be attributed to its constituents separately. For example, carbon deposited at a given temperature in unmixed solids disappears faster or even has no opportunity to be deposited in the mixture. In addition, it is important to note that the doped iron oxide in the mixture can be reduced not only in a greater extent but also at lower temperatures than iron oxide alone. Just for comparison purposes, equivalent analysis was performed on a sample of co-precipitated nickel and iron oxides (nickel ferrite) maintaining the same proportion of metallic oxides than in the experiments performed with mechanical mixtures. Although the sample was

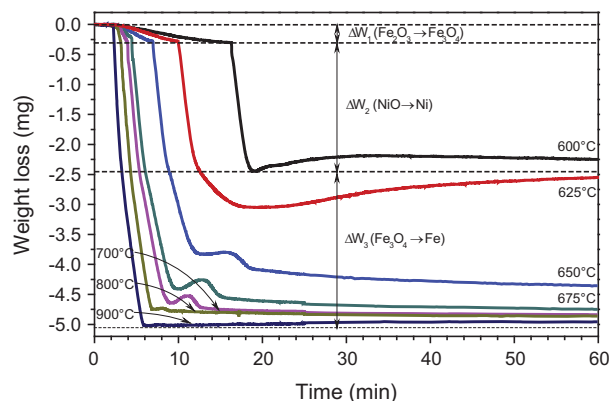


Fig. 2. Weight loss during reduction in isothermal conditions of a mix (50:50 wt%) NiO + doped Fe_2O_3 at several temperatures.

completely reduced, it only could be achieved at temperatures as high as 1000 °C.

3.1.2. Isothermal reductions

The reduction of the mechanical mixture doped $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ has been tested in isothermal conditions at different temperatures from 600 °C to 900 °C (see Fig. 2).

All curves show a similar behaviour: a first step corresponding to the reduction from hematite to magnetite (ΔW_1), and a second that agrees well with the reduction of NiO to metallic nickel (ΔW_2). Finally, during the last step, magnetite is reduced to metallic iron (ΔW_3). How these steps follow each other strongly varies depending on temperature. At 900 °C, the highest temperature tested, a complete reduction up to stoichiometric weight loss can be recorded. The weight drops almost vertically suggesting that the reduction reaction is so fast that the three above mentioned steps are overlapped. No other phenomena different from the global reduction can be distinguished. On the contrary, when temperature undergoes a slight lowering (e.g. 800 °C), reduction is almost as fast as the one at 900 °C, but when weight is approaching its lowest admissible value, the weight loss suddenly slows down and an incipient slope can be noticed between minutes 6 and 9. Although this prominence disappears after this short period (3 min), the stoichiometric weight floor is never recovered again.

As temperature is diminished, this behaviour is accentuated: the “hill” begins to grow up, being the protuberance taller and wider as long as temperature decreases. The lower the temperature, the slower is the reduction reaction rate, the bigger is the protuberance and the farther is the final weight from the stoichiometric limit.

In the experiment at lowest temperature, the minimum weight observed (around 19 min) coincides with the accumulative weight loss of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 transition and the reduction of NiO to Ni^0 .

The hypothesis to explain this behaviour could be found in the formation and regasification (total or partial) of carbonaceous deposits over the solid by the reverse Boudouard reaction, which is thermodynamically favoured at temperatures above 400 °C. This issue was also observed in the above mentioned non-isothermal experiments (Fig. 1).

To corroborate this hypothesis, a temperature of 650 °C was selected as standard temperature to obtain more information about the steps proceeding to the complete reduction (Fig. 3). The constituent oxides (NiO and doped iron oxides) were subjected to isothermal experiments separately and compared with the mixture 50:50 (shown in Fig. 2). The behaviour is very close to that found in experiments subjected to a temperature ramp (see Fig. 1): at that temperature, Fe_2O_3 can only be reduced to Fe_3O_4 ($\Delta W = -0.7$ mg), while NiO is reduced to Ni^0 ($\Delta W = -4.3$ mg) through deposition-gasification of carbon.

Exhaust gases of the reduction experiment carried out at 650 °C with the mix of oxides, were analysed in parallel by both, on-line mass spectrometry and gas chromatography (μGC). Fig. 4 shows the evolution of the gaseous species as well as the weight lost by the solid. It has been segmented in several periods labelled from A to E. During period A, reactive gases enter the reaction chamber (at time zero) beginning the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 . During this period partial pressures corresponding to CO_2 and CH_4 grow due to flooding of the experimental system previously filled with inert gas (Ar). CH_4 partial pressure always remains lower than that of CO_2 during this period. A local maximum of CH_4 partial pressure agrees well with the beginning of the sharp drop of the sample weight ($t = 5.4$ min), which starts reducing NiO to Ni^0 and which marks the transition between stage A and B. Note also that H_2 presence has only been detected, as well as that of CO, at the end of period A. An explanation for such behaviour could be that CH_4 is

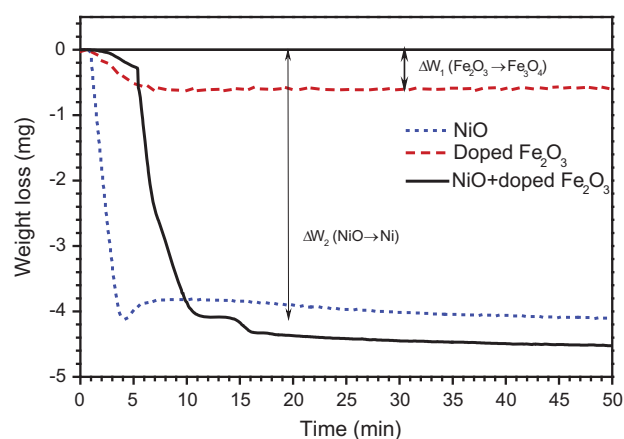


Fig. 3. Reduction of a sample of mixed NiO and doped Fe_2O_3 and its separate components in isothermal conditions (650 °C) with a gaseous equimolar mix (0.24 bar) of CH_4/CO_2 (diluted in Ar).

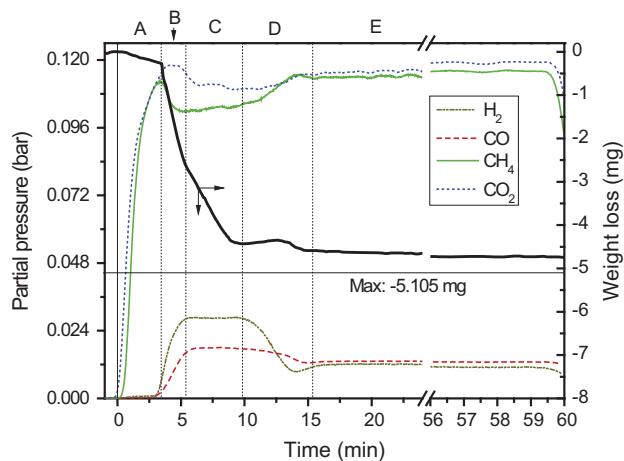


Fig. 4. Partial pressures of gaseous species and weight lost by the solid along time during a reduction at 650 °C of a mix 50:50 (wt%) of NiO + doped Fe_2O_3 .

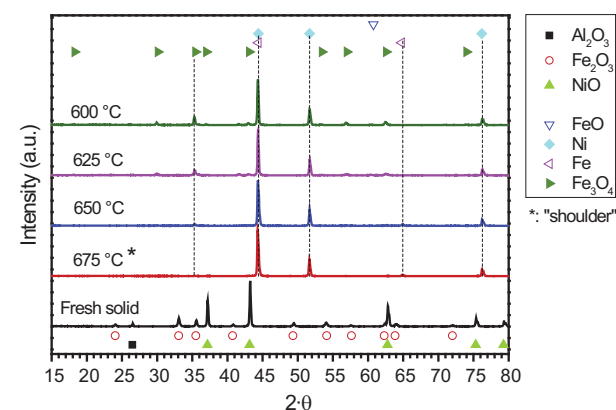


Fig. 5. XRD diffractograms of fresh solid (NiO + doped Fe_2O_3), after reduction at different temperatures (600, 625 and 650 °C) and at the “shoulder” ($t = 13$ min of Fig. 2) at 675 °C.

mainly being burnt with the lattice oxygen of Fe_2O_3 which reduces to Fe_3O_4 producing CO_2 as gaseous species.

Period B is characterized by an almost linear weight loss where NiO is reduced to Ni^0 . In this case, CO and H_2 signals pass from an almost constant null value to an intense rise. Again, CH_4

combustion by the oxygen of NiO seems to be the most likely reason. Simultaneously, CH₄ partial pressure decreases because it is consumed in the reaction while CO₂ stabilizes. The reason might be found in the fact that along this period, newly formed Ni⁰ promotes the formation of CO and H₂ by methane dry reforming (r.4).

Along period C it seems probable that the reduction of the magnetite to metallic iron is taking place at the expense of hydrogen and probably also from CO. Both components exhibit constant partial pressures as consequence of the catalytic MDR.

Period D begins with the stabilization of the weight and with the fall of H₂ signal. CO partial pressure also falls but in a slowly manner. Catalytic MDR is slowing down, probably because a carbonaceous residue is covering the active sites of nickel crystallites reducing its catalytic activity. Also a gasification of the previously deposited coke takes place in this period, as evidenced by the elimination of the protuberance exhibited from minutes 11 to 15 in the weight loss curve.

Period E corresponds to a stable regime where partial pressures of CH₄ and CO₂ are almost constant, with a residual activity which generates a low but stable concentration of H₂ and CO. Finally, inert gas was commuted (at around 60 min) being all signals reduced to zero (not shown).

It is necessary to clarify at this point that the main scope of this isothermal experiment was to show the behaviour of the different gaseous species rather than maximize the reactants conversion. In this context, the TG apparatus is being operated as a differential reactor what explains the low conversion of reactives.

3.2. Solids characterization

3.2.1. XRD analysis

Diffraction patterns for fresh solid mixtures and for solid after the first reduction run are shown in Fig. 5. For fresh solid, it has been identified the presence of peaks corresponding to Fe₂O₃, NiO and Al₂O₃. No ceria signal was observed probably due to the small mass fraction content in the oxide (0.25 wt%).

Samples of solid previously reduced at temperatures of 600 °C, 625 °C and 650 °C were also analysed. At these temperatures, metallic Ni and Fe are the main species detected verifying that the reduction has taken effect. This fact is especially evident at the highest temperature (650 °C), where no other oxides were detected. On the other side, as long as temperature is decreased, the presence of oxidized iron (Fe₃O₄) becomes patent. No evidences of crystalline carbon (26° pattern) or FeO (wüstite) have been detected. This fact might be attributed to a limited crystallization (amorphous carbon), a small content in the sample or to both reasons.

Diffraction pattern labelled as 675 °C was carried out over a sample stopped at the local maximum weight at such temperature (e.g. at a time $t = 13$ min in Fig. 2) in order to detect possible coke formation. No evidences of such carbon were either detected by this method.

3.2.2. SEM–EDS analysis

Samples of solid after reduction at 600 °C can be visualized in Fig. 6. The main purpose for this analysis consisted of determining if significant amounts of carbon could be detected by EDS in samples of solids subjected to regular isothermal conditions at the above mentioned temperature. This last was selected according to the behaviour shown in Fig. 2, trying to capture the shoulder at 60 min produced during the reduction process. Since the mixing method for the production of the final solid is a mere mechanical mixture, images could be focused on particles of different composition (iron based or nickel based) within the sample. Thus, EDS analysis was performed in two points labelled as Point 1 and Point 2 at Fig. 6. Both have been selected as representatives of iron and

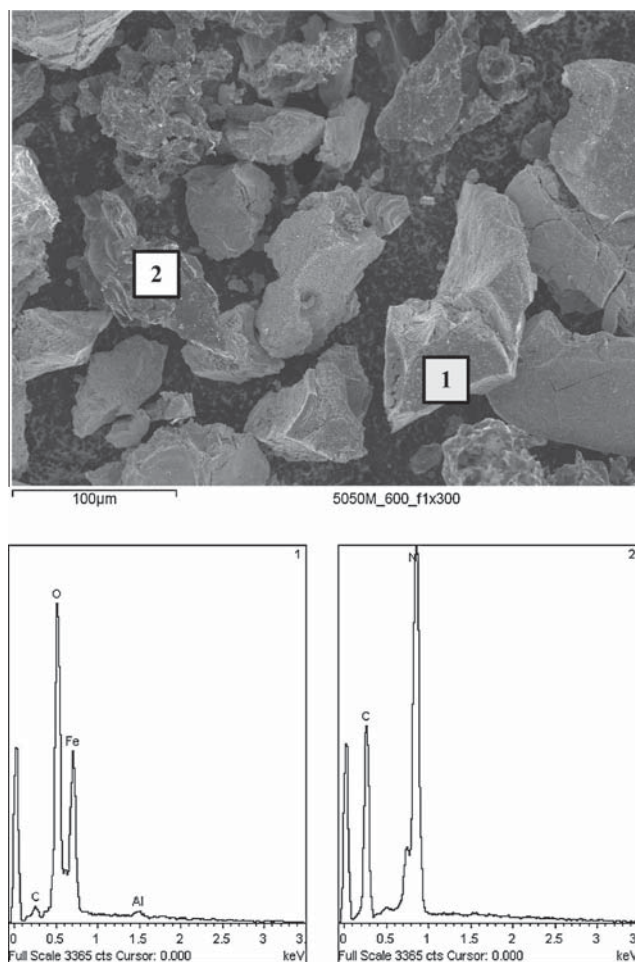


Fig. 6. FESEM image and EDS analysis of solid mix after reduction (60 min) at 600 °C.

nickel oxide particles respectively after sampling several points with almost identical values.

Point 1 corresponds to an iron oxide particle. Oxygen, iron and aluminium presence was detected. Also a carbon signal attributed to an interference of the instrument could be envisaged with a maximum between 0.2 and 0.3 keV. Point 2 refers to a nickel oxide particle. Main elements detected are nickel and a higher carbon signal than that found in point 1. It can be concluded that carbon deposition mainly occurs on nickel surface, according to typical deactivation of nickel catalyst on reforming processes [34]. In order to determine the quality of the carbon deposited, Raman analysis were also performed on the samples.

3.2.3. Raman analysis

Although EDS evidenced the presence of carbon deposits associated to particles of nickel (Fig. 6), XRD analysis could not confirm the presence of crystalline carbon (see Fig. 5). Raman analysis has been used to this point to determine the nature of the carbon deposited on the sample. Since it is composed of a mechanical mixture of different solids (nickel oxide + doped iron oxide), this kind of analysis could evidence a heterogeneous distribution of the carbon deposited on the constituent solids.

Fig. 7 shows the results of Raman analysis performed on a solid that was reduced at 650 °C with the regular mixture of CH₄/CO₂ equimolar ratio. Such reduction was stopped at the maximum carbon content (at 16 min in Fig. 2). Upper curve shows the spectra of an iron oxide particle with characteristic peaks (marked with

triangles) corresponding to α -Fe₂O₃ [35,36]. Although Fe₂O₃ should not be present in the sample due to the high degree of reduction achieved, its presence could be justified by the post-treatment after cooling and the manipulation in air at ambient temperature prior to the Raman analysis that could lead to a superficial oxidation of the sample. No presence of carbon was evidenced in this particle in any case.

The lower curve in the same figure represents the spectra of a nickel particle. In contrast with that of iron oxide, this clearly shows the presence of carbon with its characteristic D (1353 cm⁻¹) and G (1581 cm⁻¹) bands. The relatively low value of the D respecting G band implies a high degree of graphitization [37]. This fact, joined to the inexistence of XRD peaks related to graphitic carbon lead to conclude that carbon might only be deposited in an outer layer of the nickel particle, forming a kind of encapsulating structure along the nickel surface. Thus, coke would be responsible of deactivating the catalytic effect of the nickel particles by fouling of their active sites. This eventual decrease in the number of available active sites could lead to a slowdown in the CH₄ decomposition and dry reforming rates, as well as to increase the Boudouard reaction rate, responsible for the regasification of the carbon deposits.

3.3. Oxidation with steam

Non-isothermal oxidations with steam (H₂O diluted in Ar at 50vol%), were performed over samples previously subjected to an isothermal reduction stage. Pressure was always atmospheric. The reduction, prior to the oxidation stage, consisted of the exposition of the regular solid sample (50:50 wt% NiO + doped Fe₂O₃) to a reductive atmosphere composed of 12% CH₄, 12% CO₂, 76% Ar (vol%) at a temperature of 650 °C for 1 h.

Fig. 8 shows the weight increase of the solid (right axis) and the hydrogen partial pressure in the stream coming out from the thermogravimetric system (left axis) along time or temperature. The weight of the solid mixture exhibits an inflection point (maximum weight increase rate) at a temperature of 500 °C. This maximum agrees well with the maximum value achieved in the H₂ partial pressure. It has also been calculated that the area under the peak of hydrogen production agrees well (5% error) with the corresponding amount of iron oxide (Fe₃O₄) produced by reaction (r.3). Although CO₂ and CO were detected by MS, their content was well below the detection limit of the μ GC (lower than 5 ppm and 7 ppm for CO₂ and CO respectively) used to calibrate the concentration of gaseous species, so they have not been included in the figure. As consequence, although there is evidence of the carbonaceous deposits generated during the previous reduction step

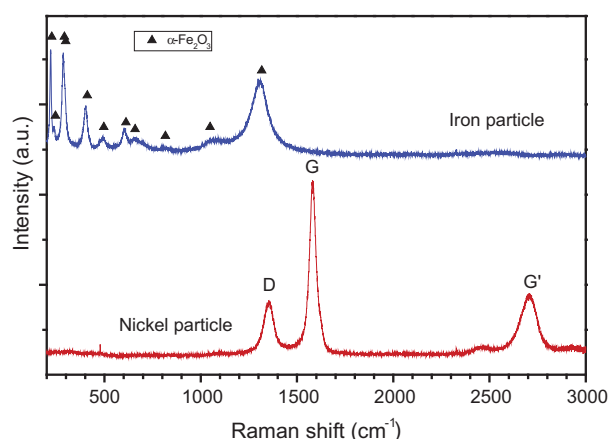


Fig. 7. Raman spectra of solid (nickel and iron particles) after reduction at 650 °C.

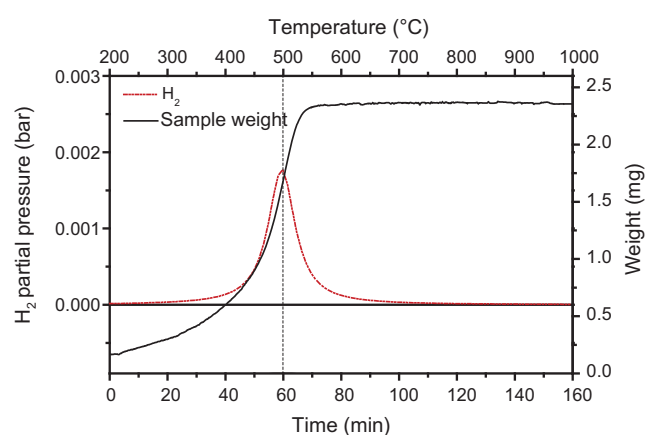


Fig. 8. Solid weight gain (continuous line) and hydrogen partial pressure (dotted line) during the oxidation with steam in a temperature ramp ($\beta = 5$ °C) after previous reduction at 650 °C.

(roughly 6% of the sample weight @ 700 °C), the oxidation reaction (r.3) produces a stream of hydrogen pure enough to be fed to a PEMFC.

4. Conclusions

Mechanical mixtures of nickel oxide and iron oxide doped with ceria and alumina have been tested in order to produce rich hydrogen streams starting from mixtures of CH₄ and CO₂. The main goal was producing as purer hydrogen as possible from a biogas from which sulphur and siloxanes have been conveniently removed. Equimolar mixtures of CH₄ and CO₂ were selected for such purpose.

Nickel oxide acts as catalyst for the dry reforming of methane by carbon dioxide, while doped iron oxide adopts a role of hydrogen and carbon monoxide consumer as long as these reductive species are produced. In a subsequent stage, the previously reduced iron oxide can be regenerated by oxidation with steam, producing high purity hydrogen with low proportions (not appreciable by μ GC) of contaminants like CO_x. Additionally, the result of this combination of solids is the displacement of the equilibrium reaction of dry reforming towards products (hydrogen and carbon monoxide), and the inhibition of coke deposits formation to a certain extent.

The use of non-isothermal thermogravimetry over the solid sample, coupled to mass spectrometry for the analysis of the exhaust gases suggests that the most probable sequence of stages consists of the reduction of hematite to magnetite by combustion of methane with the lattice oxygen of the solid, followed by the reduction of nickel oxide by the same mechanism. The appearance of the resulting metallic nickel plays an active role in the reaction of dry reforming of methane which generates reductive species (H₂ and CO) capable of reducing magnetite to metallic iron through wüstite.

Carbon deposition followed by gasification has been observed during the reduction steps in isothermal experiments carried out by thermogravimetry at temperatures up to 900 °C. At this temperature also a complete reduction of the solids (up to stoichiometric limit) has been achieved. For lower temperatures (from 800 °C down), growing amounts of carbon deposits have been noticed followed by subsequent gasification. The greater is the amount of carbon deposited on the solid surface, the further is the final weight of the iron oxide sample from that of the theoretical (stoichiometric) maximum weight loss achievable by reduction. Coke formed, which has a high degree of graphitization as evidenced by Raman

spectroscopy, is mainly deposited over nickel particles producing some deactivation on the dry reforming reaction along time.

Reduced samples with appreciable quantities of coke were subjected to an oxidation step with steam showing that maximum rates of hydrogen release can be measured at temperatures around 500 °C. Carbon dioxide and carbon monoxide were detected at these temperatures by MS but not by μ GC (below its detection limit), concluding that the coke formed behaves as inert respecting steam at this temperature.

It can be stated that results concerning this process are promising, and that more experiments must be carried out in order to determine reaction kinetics and finally the economic balance of the whole process. Preliminary ones foresee a certain margin for the exploitation of poor biogas (e.g. low CH_4/CO_2 ratio) as hydrogen source.

Acknowledgments

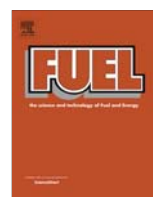
Financial support for this research has been provided by the Spanish *Ministerio de Ciencia e Innovación* (MICINN) through project ENE2010-16789. J. Plou also thanks the same institution for the grant BES-2011-045092. Financial aid for the maintenance of the consolidated research group CREG has been provided by the *Fondo Social Europeo* (FSE) through the *Gobierno de Aragón* (Aragón, Spain).

References

- [1] U.S. DOE. An integrated strategic plan for the research, development and demonstration of hydrogen and fuel cell technologies. U.S. Department of Energy; 2011.
- [2] Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today* 2009;139(4):244–60.
- [3] Bartels JR, Pate MB, Olson NK. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(16):8371–84.
- [4] Lattin WC, Utgikar VP. Transition to hydrogen economy in the United States: a 2006 status report. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(15):3230–7.
- [5] Li Y, Li D, Wang G. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: a review. *Catal Today* 2011;162(1):1–48.
- [6] Bohn CD, Muller CR, Cleeton JP, Hayhurst AN, Davidson JF, Scott SA, et al. Production of very pure hydrogen with simultaneous capture of carbon dioxide using the redox reactions of iron oxides in packed beds. *Ind Eng Chem Res* 2008;47(20):7623–30.
- [7] Bertero M, de la Puente G, Sedran U. Fuels from bio-oils: bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel* 2012;95(1):263–71.
- [8] National Renewable Energy Laboratory. Hydrogen production cost estimate using biomass gasification. 2011 [Contract No.: NREL/BK-6A10-51726].
- [9] Alves HJ, Bley Junior C, Niklevic RR, Frigo EP, Frigo MS, Coimbra-Araújo CH. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(13):5215–25.
- [10] Deublein D, Steinhauser A. Biogas from waste and renewable resources. An introduction. Wiley VCH; 2008.
- [11] Wellinberg A, Lindberg A. Biogas upgrading and utilisation. International Energy Agency; 2001.
- [12] Demirbas A. Biohydrogen for future engine fuel demands. Springer Verlag; 2009.
- [13] Sahoo BB, Sahoo N, Saha UK. Effect of engine parameters and type of gaseous fuel on the performance of dual-fuel gas diesel engines – a critical review. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2009;13(6–7).
- [14] Oyama ST, Hacıoğlu P, Gu Y, Lee D. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(13).
- [15] Fan M-S, Abdullah AZ, Bhatia S. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *Chem Cat Chem* 2009;1(2).
- [16] Messerschmitt A. Process of producing hydrogen. U.S. Patent 971; 1910.
- [17] Hacker V, Fankhauser R, Faleschini G, Fuchs H, Friedrich K, Muhr M, et al. Hydrogen production by steam-iron process. *J Power Sources* 2000;86(1–2).
- [18] Hacker V, Faleschini G, Fuchs H, Fankhauser R, Simader G, Ghaemi M, et al. Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process. *J Power Sources* 1998;71(1–2).
- [19] Hacker V, Fuchs H, Fankhauser R, Spreitz B, Friedrich K, Faleschini G. Hydrogen production from gasified biomass by sponge iron reactor (SIR). *Hydrogen Energy Progress XII* 1998:1–3.
- [20] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: oxidation stage and ageing of solid. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(2):615–26.
- [21] Lorente E, Cai Q, Peña JA, Herguido J, Brandon NP. Conceptual design and modeling of the steam-iron process and fuel cell integrated system. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(13):5554–62.
- [22] Thaler M, Hacker V. Storage and separation of hydrogen with the metal steam process. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(3):2800–6.
- [23] Peña JA, Ferreira V, Marin A, Durán P, Romero E, Herguido J. Obtaining pure hydrogen from natural gas pyrolysis by redox processes. In: 18th World hydrogen energy conference (WHEC2010). Essen (Germany); 2010.
- [24] Jozwiak WK, Kaczmarek E, Maniecki TP, Ignaczak W, Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl Catal A-Gen* 2007;326(1):17–27.
- [25] Pineau A, Kanari N, Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H-2 - Part I: low temperature reduction of hematite. *Thermochim Acta* 2006;447(1):89–100.
- [26] Wei JM, Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *J Catal* 2004;224(2):370–83.
- [27] Vervikios XE. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28(10):1045–63.
- [28] Rostrup-Nielsen JR. Catalytic Steam Reforming. J.R. Anderson MB, editor. Berlin: Springer Verlag; 1984.
- [29] Chen D, Christensen KO, Ochoa-Fernandez E, Yu ZX, Totdal B, Latorre N, et al. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *J Catal* 2005;229(1).
- [30] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *J Power Sources* 2009;192(1):224–9.
- [31] Peña JA, Palacios A, Martínez L, Romero E, Durán P, Herguido J, editors. Effect of impurities of the solid on the subsequent hydrogen release in steam-iron process. In: 18th World hydrogen energy conference 2010 - WHEC 2010. Essen (Germany): Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag; 2010.
- [32] Kirchnerova J, Alifanti M, Delmon B. Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃-CeO₂-Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion. *Appl Catal A-Gen* 2002;231(1–2):65–80.
- [33] Pinilla JL, de Llobet S, Suelves I, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R. Catalytic decomposition of methane and methane/CO₂ mixtures to produce synthesis gas and nanostructured carbonaceous material. *Fuel* 2011;90(6):2245–53.
- [34] Peña JA, Herguido J, Guimon C, Monzon A, Santamaria J. Hydrogenation of acetylene over Ni/NiAl₂O₄ catalyst: characterization, coking, and reaction studies. *J Catal* 1996;159(2).
- [35] Luebke M, Migler AM, Stark RW, Moritz W. Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃ (0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Surf Sci* 2010;604(7–8).
- [36] Caudron E, Tfayli A, Monnier C, Manfait M, Pradeau D. Identification of hematite particles in sealed glass containers for pharmaceutical uses by Raman microspectroscopy. *J Pharm Biomed Anal* 2011;54(4).
- [37] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B* 2000;61(20).

Artículo II

J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Hydrogen from synthetic biogas by catalyzed MDR and SIP: Screening of catalyst and iron oxide mixtures". *Fuel*, 140 (2015) 470-476



Hydrogen from synthetic biogas by catalyzed MDR and SIP: Screening of catalyst and iron oxide mixtures



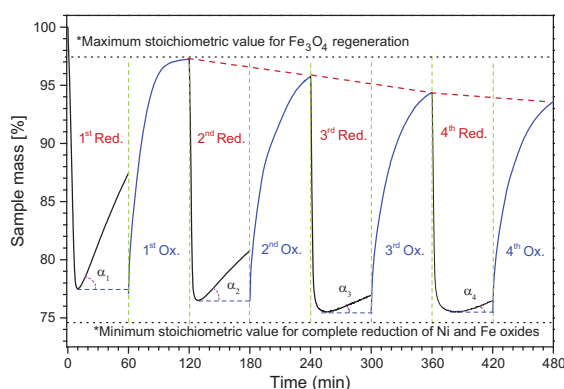
J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña*

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, Ed. I+D, 50018 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- Production of purified hydrogen departing from synthetic biogas by joint MDR and steam-iron.
- Low heating power biogas has been simulated by equimolar mixtures of CH₄ and CO₂.
- Solid composed of Ni/NiAl₂O₄ catalyst and doped iron oxides as reactive material.
- TG + MS to determine relation between exhaust gas and mass gain/loss of solid.
- Insight over reactions sequence, carbon deposition and self-gasification.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2014

Received in revised form 21 August 2014

Accepted 30 September 2014

Available online 11 October 2014

Keywords:

Biogas
Hydrogen production
Dry reforming
Steam iron
Iron oxides

ABSTRACT

Hydrogen production plus purification has been studied by the joint use of methane dry reforming (MDR) and the reduction–oxidation of iron oxides (Steam-Iron Process or SIP) within the same reactor. The raw material studied has been an equimolar mixture of CH₄ and CO₂ simulating the composition of a biogas exempt of any other contaminant. The study has been mainly carried out by thermogravimetry, using mixtures of a catalyst and a doped iron oxide both synthesized in laboratory. The catalyst has been based in a nickel aluminate with nickel oxide in excess above its stoichiometric composition. The iron oxide indirectly “stores” the hydrogen produced by MDR by becoming into its metallic state during the reduction step. This hydrogen is released later on during the oxidation step of the metal with steam. On this way, dry reforming reaction is displaced towards products (H₂ and CO) which are consumed “on site” by the oxide. This cyclic process has demonstrated that the key issue to achieve the goal of hydrogen purity enough to be consumed in a PEMFC, is producing a metallic iron with low coke deposition and an acceptable inert role. The nature of the coke and the way in which it is deposited, have also been studied in this work.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The current model of energy production based on conventional fossil fuels is becoming unsustainable because of the increment of

energy consumption, the depletion of oil reserves and the environmental debate due to the greenhouse effect. Avoiding these problems requires a change in the global energy scene, and hydrogen has been proposed as an alternative clean energy vector. However, to find a safe and environmentally clean alternative, almost every suitable energy source must be investigated to determine the best conditions for its use. Biogas is one of these possible sources. It is

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762390; fax: +34 976 762043.

E-mail address: jap@unizar.es (J.A. Peña).

produced by the anaerobic decomposition of organic wastes, and it is composed mainly of methane and carbon dioxide as well as small amounts of other gases such as hydrogen sulfide and siloxanes. Due to its high content in CH₄ and CO₂, biogas can produce hydrogen through dry reforming of methane (DMR) [1]. This reaction produces a mixture of carbon monoxide and hydrogen, which constitutes an interesting, though difficult to separate, mixture for the chemical industry. The hydrogen generated on this way inevitably contains CO impurities which act as catalyst poison that must be removed prior to be fed to a PEMFC [2]. Although there exist industrial methods to achieve this goal [3–5], they are still expensive and with a broad margin for improvement.

On the other hand, the Steam-Iron Process (SIP) [6], consists of a looping process based on the reduction and oxidation of metal oxides (i.e. iron oxides). It has been proposed to purify hydrogen from natural gas pyrolysis mixtures [7,8] or even to produce it from raw materials like biomass [9,10] or bio-oils [11–15]. It is one of the few methods that do not require subsequent separation or purification for small-scale hydrogen production [16]. It consists of a two-stage cyclic process involving the reduction of iron oxides to metallic iron and the subsequent oxidation of the iron with steam, releasing pure hydrogen.

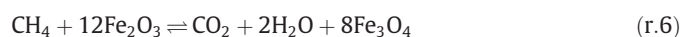
This work explores the possibility of producing hydrogen starting from a synthetic sweetened biogas made of an equimolar mixture of methane and carbon dioxide, by the joint combination of the above described processes: catalytic dry reforming of methane and steam-iron. Thus, hydrogen can be produced and purified within the same vessel in a cyclic process without requiring any further purification process such as Pressure Swing Adsorption (PSA).

A rather simple description of the complex processes taking place within the reactor consists in the following: hydrogen and carbon monoxide produced by catalytic methane dry reforming are able to reduce iron oxides to metallic iron. Afterwards, the subsequent oxidation of this metal by steam releases a stream of high purity hydrogen.

The basic reactions comprising the whole process can be described as follows:



These reactions: dry reforming of methane (r.1), reduction of hematite to magnetite ((r.2) and (r.4)), and reduction of magnetite to metallic iron ((r.3) and (r.5)) constitute the main reaction network occurring during the reduction step. Also the reactions of reduction of nickel oxide and combustion of methane with Fe₂O₃ must be taken into account. Thus, methane can be oxidized by the lattice oxygen of the nickel oxide or hematite, following the reactions (r.6) and (r.7).



The oxidation stage releases hydrogen through the reverse third reaction (r.3).

However, the use of methane and carbon dioxide involves a significant number of complexities derived from other possible reactions taking place in parallel. These include: steam reforming

of methane (r.8), water gas shift (WGS) reaction (r.9), reverse Boudouard equilibrium (r.10) and methane decomposition (r.11):



The solid used throughout this work has been a mixture of an active catalyst based in non-stoichiometric nickel oxide/nickel aluminate for MDR, and a doped iron oxide for SIP. Both were synthesized in laboratory.

Nickel is the most widely used catalyst in reforming processes but the deposition of carbon on the metal surface and relatively high temperatures cause catalyst deactivation and sintering of support and active metal particles [17]. Also, the interaction between metal and support produces loss of active phase, as in the formation of NiAl₂O₄ in catalyst of nickel supported on γ-Al₂O₃ [18]. A proposal for working out this issue consists of producing a layer of nickel aluminate between the support and the metal particle through double impregnation and calcination [19,20]. Another alternative involves the synthesis of a non-stoichiometric NiAl₂O₄. To attain this, nickel in excess produces an active phase of NiO in a support of NiAl₂O₄ that actually constitutes a reservoir of metallic nickel [21–23], that will be reduced prior or during the first minutes of reaction. This catalyst has many applications in reactions involving hydrocarbons or CO₂ [24]. Also the nickel spinel, which is not catalytically active, favors a good dispersion on the surface of the active metal (nickel) [22,25,26].

On the other hand, the iron oxide contained in the mixture of solids consists of hematite (Fe₂O₃) and other minor components as alumina (Al₂O₃) and ceria (CeO₂). Details about the appropriate effects of the composition can be found elsewhere [8]. Basically, alumina improves the mechanical and thermal stability of the solid [26,27], whereas ceria enhances the redox reactions by improvement of the mobility of oxygen atoms within the atomic structure [16,28].

This paper focuses on testing the MDR + SIP combined process, and determining the effect of some operating parameters (i.e. nature of the catalyst, catalyst/reactive solid ratio, and temperature) on the generation of hydrogen free of impurities, during production and purification, within the same vessel.

2. Experimental

2.1. Experimental system

Series of experiments accounting for the mass variation of the solid samples were performed in a thermobalance (Netzsch® STA 449 F3 Jupiter). A reactive atmosphere consisting of reductive mixtures of CH₄ + CO₂, or alternatively oxidizing streams of vaporized H₂O, were allowed to react with solid samples like those described below. Working temperatures were varied between 650 °C and 800 °C during isothermal reduction stages. 500 °C was always the temperature selected for the oxidation ones.

All supplied gases had a purity equal to or higher than 99.99 (v%) and were fed through mass flow meters. During experiments, equimolar mixtures of methane and carbon dioxide were fed to the thermobalance simulating a desulfurized, poor heating power biogas. Steam addition was accomplished through a direct evaporator (ASTEAM DV2) attached to the STA 449 F3 Jupiter device described above. Reactive gases, as well as steam, were diluted in nitrogen achieving a total flow of 100 N mL/min.

2.2. Solids

The solid used consisted of a mechanical mixture of catalyst and doped iron oxide (reactive solid). Both were synthesized in laboratory by different methods.

The catalyst was a non-stoichiometric nickel aluminate with nickel oxide excess. Nickel aluminate increases the mechanical and structural resistance with respect to nickel oxide, but confers a poorer catalytic activity. The excess of nickel oxide generates metallic nickel upon reduction which is catalytically active for reforming reactions. Synthesis was carried out using a co-precipitation method with increasing pH [21]. Several nitrates dissolutions were prepared in order to obtain nickel oxide in excess (respecting nickel aluminate) of 0% (stoichiometric), 10%, 20% and 40% (wt.%) fixing the aluminum nitrate in 0.5 M. The solution was stirred at 45 °C and ammonia was added dropwise until a constant pH of 7.9 was achieved. The precipitated solid was washed, filtered and dried at 100 °C overnight. Finally, the solid was calcined at 900 °C for 3 h and crushed to the appropriate size.

The iron oxide (Fe_2O_3) accounted for 98 wt.% and was doped with Al_2O_3 (1.75 wt.%) and CeO_2 (0.25 wt.%). The works leading to this optimized composition have been described elsewhere [8,29]. The synthesis of the solid was carried out using a citrates-gel method based on the metallic citrates joint decomposition [30]. The solid was calcined at 350 °C for 2 h and then left at 800 °C for 8 h.

For both solids, a particle size between 100 μm and 160 μm was selected. These two different solids were mechanically mixed until a homogeneous mixture was accomplished.

Characterization of the crystalline phases of the different oxides and their supports were performed by XRD with a *D-Max2500-PC*, Rigaku using the Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) operated at 60 kV and 300 mA. Likewise, Raman analyses were carried out in a *Horiba JobinYvon, LabRAM HR UV-VIS NIR*. Raman spectra were recorded with an Ar-ion laser beam at an exciting radiation wavelength of 532 nm.

3. Results and discussions

3.1. Selection of the solid

In order to determine the best formulation for the solid mixture to be used (i.e. catalyst + doped iron oxide), a series of experiments were performed in a thermogravimetric system imposing a constant heating rate of 5 °C/min, from ambient temperature up to 900 °C. The reductive gas fed to the reaction chamber where the solid was suspended, was an equimolar mixture of CH_4 and CO_2 diluted in N_2 (12/12/76 v%). These kind of experiments covered two purposes: on the one hand, the determination of the optimal proportion of active catalytic species (metallic Ni) to be present in the formulation of the solid; and on the other hand, choosing the best mass ratio between catalyst and doped iron oxide that facilitates the fastest oxide reduction to the maximum extent (as closer to the maximum stoichiometric weight loss as possible). In both cases, keeping the lower possible coke deposition was also a primary goal to be achieved.

Fig. 1 shows the weight loss during a dynamic experiment in thermobalance ($\beta = 5 \text{ °C/min}$) for catalysts with different NiO mass in excess respecting NiAl_2O_4 (NiO mass/ NiAl_2O_4 mass, both in wt.%). The catalyst was mechanically mixed up with the doped iron oxide mentioned in the experimental section up to achieve a mass ratio of 85/15 (doped iron oxide mass wt./catalyst mass wt.%). Curve 0/100 shows the behavior of the solid with a stoichiometric composition of NiAl_2O_4 (no NiO excess above the stoichiometric). The weight loss achieved (2.8 wt.%), corresponds to the reduction

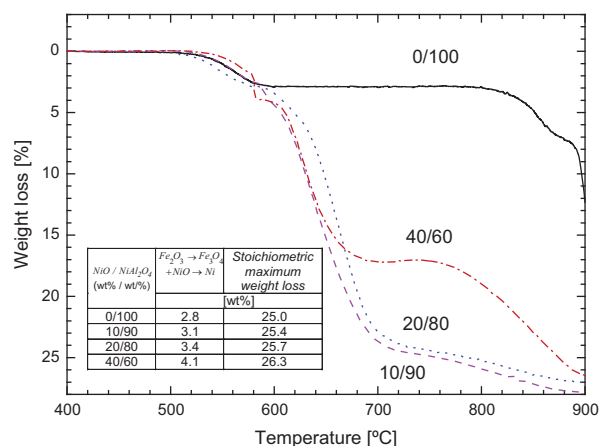


Fig. 1. Weight loss during reduction of a mixture of catalyst (15 wt.%) + doped iron oxide (85 wt.%) in thermobalance ($\beta = 5 \text{ °C/min}$). Each curve represents a sample with a given NiO in excess (wt.%) above the stoichiometric NiAl_2O_4 for the catalyst.

of hematite to magnetite at around 600 °C. The reduction agent in this case is methane which oxidizes by consumption of lattice oxygen of the solid as described by reaction (r.6). Since no metallic nickel is present at these temperatures, the catalytic promotion of MDR reaction (r.1) is inhibited. Later on, at temperatures above 810 °C, the solid continues losing mass by reaction of methane with magnetite to produce wustite and finally metallic iron. The completion of this process was not recorded since these temperatures were above the range in which this study was going to be performed, and consequently out of the scope of this work.

The curve corresponding to 10/90 (i.e. 10 wt.% NiO in excess above 90 wt.% stoichiometric NiAl_2O_4) constitutes a good example of the reduction process. At temperatures above 510 °C it begins the effective reduction of the sample. The first weight drop agrees quite well with the reduction of hematite (Fe_2O_3) to magnetite (Fe_3O_4) by methane (r.6), which for this specific case should be equal to 3.1 wt.%. This weight drop includes also the reduction (r.7) of NiO to metallic nickel (Ni^0). Nevertheless, this loss cannot be clearly noted because of the small mass of NiO involved (0.32 wt.% of the sample). The appearance of metallic nickel, known by its catalytic effect in reforming reactions, favors the production of hydrogen and carbon monoxide (r.1), that reduce the just recently formed magnetite into metallic iron ((r.3) and (r.5)). This process slows down considerably when approaching a temperature of around 700 °C.

The other curves shown in Fig. 1 correspond to 20 and 40 wt.% in excess of nickel oxide catalyst respectively. Again, the steps involved can be identified by their weight losses. The sample with 20/80 proportion of NiO to NiAl_2O_4 shows similar behavior to that of 10/90. In this case, the reduction begins at a temperature slightly lower, finally stabilizing at a weight loss slightly below its stoichiometric maximum loss (27.0 wt.% instead of 25.7 wt.%). The curve for 40/60 proportion clearly shows different behavior from that of the two previous. After reduction of Fe_2O_3 – Fe_3O_4 and NiO – Ni^0 , the weight quickly drops up to a point (17.2 wt.%), in which the weight increases again, probably due to carbon deposition, showing a maximum at a temperature of 750 °C. Finally, it drops quickly to a stable value close to the maximum stoichiometric loss (26.5 wt.% instead of the stoichiometric 26.3 wt.%) at the right end of the abscissa. The reasons argued for understanding this evidence are discussed below although they have been reported yet in literature [31]. At this point it can be stated that the 10/90 proportion (10 wt.% NiO + 90 wt.% NiAl_2O_4) shows the best behavior among all tested. Now on, for the sake of clarity, the term “catalyst” will be applied to a solid consisting of 10 wt.% NiO plus 90 wt.% NiAl_2O_4 (i.e. 10/90).

After the determination of the best catalyst (10/90), the focus was located on the proportion of doped iron oxide to catalyst mass. The goal to be sought consisted of determining the ratio between mass of doped iron oxide to mass of catalyst leading to the fastest reduction, avoiding coke formation to the maximum extent.

Fig. 2 shows the results for several compositions of mixtures of solids. Each curve is labeled with two numbers. The first one represents the wt.% of doped iron oxide, while the second corresponds to the wt.% of catalyst, being always the composition of this last of 10 wt.% NiO in excess over 90 wt.% NiAl₂O₄. The presence of doped iron oxide without catalyst (100/0) shows that only reduction of Fe₂O₃–Fe₃O₄ is possible due to the combustion of methane with lattice oxygen from the solid (r.6), following similar behavior to that observed for 0 wt.% excess of NiO in Fig. 1. After that, no more activity is observed up to 875 °C, when begins the reduction of magnetite, probably by emerging hydrogen from pyrolysis of methane. The 50/50 curve shows a sample containing too much catalyst (i.e. much active species) what turns into a short fast reduction followed by a vigorous weight increase due to coke formation, which is later on regasified from around 750 °C. This behavior agrees well with the mechanism proposed by Verykios [32] for the reaction of dry reforming of methane over nickel catalysts. Having a greater number of active nucleation species (Ni⁰), CH₄ decomposes quicker forming a carbon skeleton. Meanwhile, CO₂ adsorbed on the nickel aluminate support is not able to withdraw the deposited carbon to form CO at the same extent (r.10). Other curves show an intermediate behavior: 70/30 shows a small “hill” with a local maximum at around the same temperature than that in the case of 50/50, while the curve with proportions 90/10 adopts a role similar to that of 85/15. Finally, the solids mixture 85/15 (e.g. with a proportion of 85 wt.% of doped iron oxide and a 15 wt.% of catalyst) has been selected as the most adequate, being the catalyst composed of NiAl₂O₄ (90 wt.%) with an excess of 10 wt.% of NiO. These results lead to the conclusion that the new solid composition and the new “triple” iron oxide to catalyst ratio significantly enhance the preliminary results shown in previous works [31].

3.2. Behavior along redox cycles

As it has been described before, the Steam-Iron Process consists of series of alternating reduction and oxidation stages conforming redox cycles. During reduction, metallic iron is obtained from the former doped iron oxide. Further reoxidation of this iron with

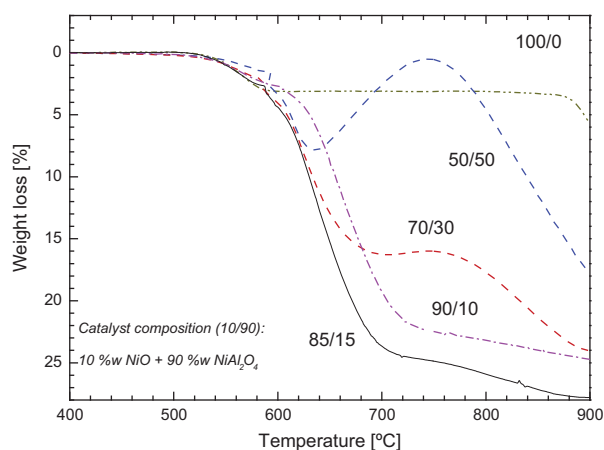


Fig. 2. Weight loss evolution during reduction of mixtures of catalyst and doped iron oxide at different proportions (%w doped iron oxide/%w catalyst) in thermobalance ($\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$). Catalyst was always 10 %w NiO in excess above the stoichiometric NiAl₂O₄ (90 %w).

steam produces high purity hydrogen. Reduction stages were carried out isothermally at temperatures ranging from 650 °C to 800 °C feeding to the thermogravimetric system an equimolar CH₄ + CO₂ mixture with 100 N mL/min total flow rate. Nitrogen was used as inert in a proportion of 76 v%. Oxidations were always performed at 500 °C with a partial pressure of steam of 0.124 bar diluted in nitrogen. The temperature for oxidations was selected according to previous experience in such systems [7]. Total pressure in the reaction chamber was always close to atmospheric.

Fig. 3 shows four consecutive reduction–oxidation cycles at the above mentioned conditions and temperatures of 700 °C for reductions and 500 °C for oxidations. The time span selected for every single reduction or oxidation was fixed to 60 min irrespective of the kinetic behavior of the sample. An inerting period was allowed between stages although it is not shown. The values of mass percentage in the graph stand for the proportion of the initial sample mass remaining each time. For sake of comparison, the maximum stoichiometric values for Fe₃O₄ regeneration (up), as well as the minimum for complete stoichiometric reduction of Ni and Fe oxides (down) have been depicted as horizontal dotted lines. Note that these theoretical (i.e. stoichiometric) limits only take into account the iron oxide mass loss or gain, neglecting an eventual carbon deposition. The beginning of every oxidation stage has been forced to agree with the lower proportion of sample mass remaining in the previous reduction, since the mass increase must only be attributed to carbon deposition as has been established before.

First reduction is the only experiment which starts from hematite (Fe₂O₃). Following oxidations can only regenerate up to magnetite (Fe₃O₄) due to thermodynamic limitations related to temperature and partial pressures of reactants and products [31]. All reduction stages follow a similar trend: when reactants are allowed to enter the reaction chamber, the reduction is almost instantaneous (sharp drop) irrespective of the number of cycle. Also in this step NiO is reduced to Ni⁰. The presence of emerging metallic nickel engages the MDR reaction (r.1), which generates hydrogen and carbon monoxide enough to reduce Fe₃O₄ to metallic iron (r.3) and (r.5)). This stage extends up to a 77.5 wt.% for the first reduction, close to the minimum stoichiometric limit located at roughly 75%w. After that, but still during the first reduction, the trend reverts increasing almost linearly the weight of the sample. This fact can only be attributed to carbon formation following the reaction (r.11).

The higher the cycle number (i), the lower the slope (α_i) of sample mass increase in the final stage of every reduction step. Thus, the apparent carbon formation rate decreases along the cycles.

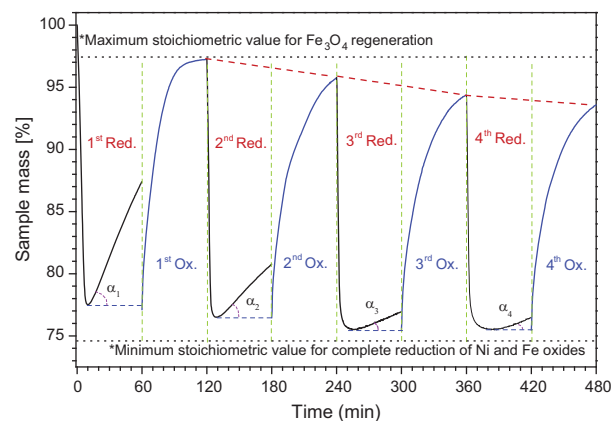


Fig. 3. Sample mass evolution along four consecutive redox isothermal cycles at 700 °C for reduction and 500 °C for oxidation with a 85/15 (%w doped oxide/%w catalyst) and 10/90 (%w NiO/%w NiAl₂O₄) (*only iron oxide mass is taken into account; eventual coke formation is neglected).

According to previous results [31], gasification of the deposited carbon is not expected operating at temperatures at or below 700 °C, concluding that the higher the cycle number, the higher the coverage by coke and consequently, the lower the number of accessible catalytic active sites. Accordingly, the weight gain perceived in reduction steps decreases with the cycle number.

Regarding the oxidation stages, and in spite of coke deposition, the iron of the sample can achieve a conversion degree into Fe_3O_4 close to the maximum (see Fig. 3, first oxidation at 120 min). As it has been demonstrated in a previous work [31], a high purity hydrogen stream (i.e. $\text{CO}_x \leq 7$ ppm), is obtained from oxidation steps because of the mild temperature used (500 °C), and the inert role of the carbon deposits facing the gasification. The effect of the accumulative cycles can be confirmed in the decrease of the mass gain along the oxidation steps through the cycles. This reduction of capacity for hydrogen production has been previously reported as due to sintering of the solid material [7].

Fig. 4 represents the first cycle at different reduction temperatures, from 650 °C to 800 °C, in isothermal mode (Fig. 4a), as well as their subsequent oxidation steps at 500 °C (Fig. 4b). In both cases (reduction and oxidation), the samples were allowed to react for 60 min. Reductions at temperatures from 700 to 800 °C show two marked periods (Fig. 4a): for the first 10 min, sample mass decreases as a consequence of the reductive atmosphere generated by CH_4 and the products resulting from MDR (r.1). This period is followed by a weight increase resulting from carbon deposition over the sample (r.11). As it could be expected, reduction rates are higher as higher are the temperatures at which they are performed. Likewise, the higher is the temperature, the closer is the minimum weight to its stoichiometric value for complete

reduction (74.6 wt.%). Reduction at 650 °C shows a slightly different behavior. For the first 4 min (note the change in slope), it takes place the reduction of hematite to magnetite and NiO to metallic nickel (96.9 wt.%). This period is followed by the reduction of magnetite to metallic iron. The minimum sample mass is far away from its stoichiometric minimum (78.8 vs 74.6 wt.%). From this point on, the weight increases as a consequence of carbon deposition following a similar trend than that seen for the other temperatures but at a significantly lower rate.

The corresponding oxidation steps with steam following reverse (r.3) reaction (Fig. 4b) were performed at 500 °C (labels indicate the temperature of the prior reduction). Every curve has been forced to agree on a common origin for comparison purposes regardless of the different conversions achieved in the previous reduction step. It can be observed that, the higher the previous reduction temperature, the lower the subsequent oxidation rate. The cause could be found in the larger thermal stress suffered by solid samples working at higher temperatures in the previous reduction step. Moreover, the maximum mass achieved is always lower than that of the theoretical maximum value (96.9 wt.% for oxidation up to magnetite). Longer times do not ensure full conversion as it can be observed in the curve corresponding to previous reductions at 650 and 700 °C. All this, has led to conclude that carbon deposits are not being gasified by steam releasing CO and/or CO_2 . This fact has also corroborated by on-line MS at the exit of the thermogravimetric system accounting for less than 7 ppm of CO_x [31].

An interesting issue has arisen along the inertization periods incorporated between an oxidation and its subsequent reduction steps. Part of the coke deposited along a reduction, and not gasified in the subsequent oxidation, has exhibited certain reactive role respecting the lattice oxygen of iron oxide when it is exposed to inert gas at high temperatures. Fig. 5 shows the behavior of samples in inert atmosphere after a reoxidation step. Each one of the curves is labeled with the temperature at which the prior reduction was carried out (all the oxidations were performed at 500 °C). Once steam was interchanged by inert gas, all samples were heated up at a constant heating rate of $\beta = 5$ °C/min, always in inert flow (see temperature profiles in the upper right hand side of Fig. 5). Low part, left axis of Fig. 5 shows the mass lost by these samples during the thermogravimetric runs in inert atmosphere. For experiments carried out over samples reduced at temperatures ranging from 650 and 700 °C, no reaction was observed along these experiments. Nevertheless, over samples reduced at a temperature of 750 °C, a

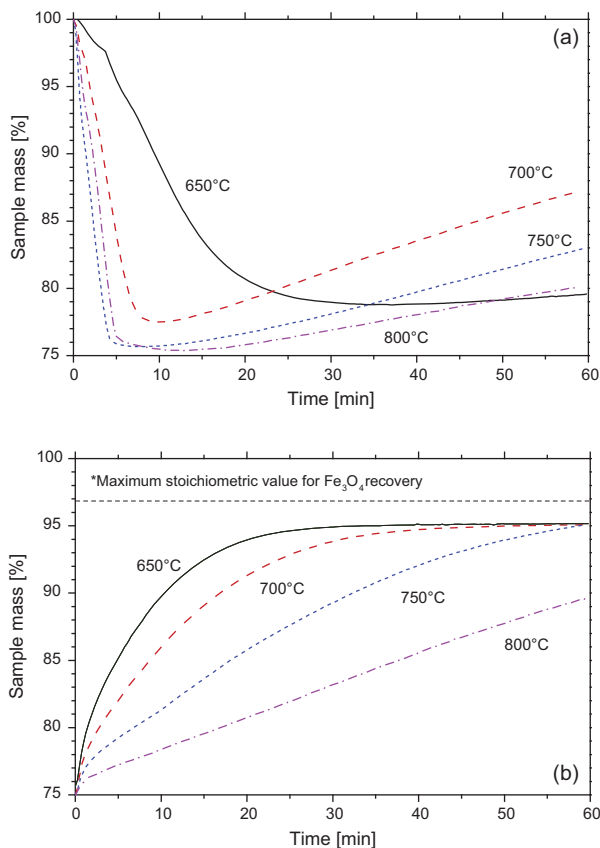


Fig. 4. Sample mass evolution for the first reduction at different temperatures (a) and their subsequent oxidation at 500 °C (b) (*only iron oxide mass is taken into account; eventual coke formation is neglected).

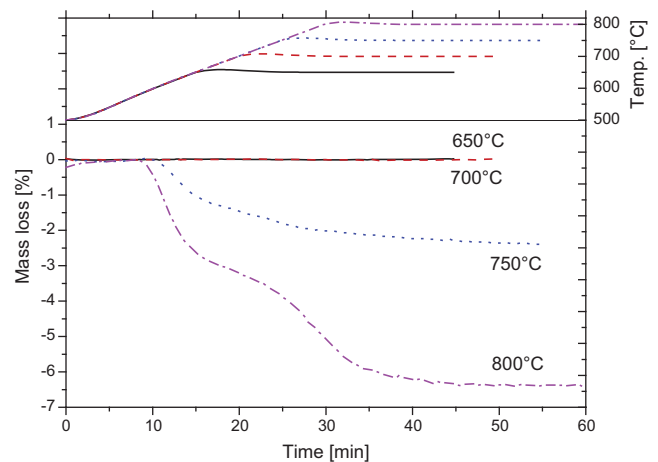


Fig. 5. Weight loss during the inertization steps (between oxidation and its subsequent reduction) at different reduction temperatures. Performed in a thermogravimetric system ($\beta = 5$ °C/min).

noticeable weight loss attributable to a solid–solid reaction between coke and Fe_3O_4 takes place in the sample. This phenomenon has also been described by Bleeker et al. [11]. Finally, for the case of samples whose temperature in the reduction step was 800°C , the weight loss exhibits two perceptible stages with an inflexion point at around 12 and 28 min (i.e. at 650°C and 780°C respectively). The hypothesis is that they could be attributable to the reaction of different kind of carbons, probably associated to amorphous and graphitic structures.

3.3. Carbon residue analysis

In order to corroborate or refute the above mentioned hypothesis of having cokes of two natures, a solid sample of reduced solid was taken after the third reduction step (reductions at 700°C and oxidation at 500°C -see Fig. 3 at 300 min-). It has been characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The first technique has been used for crystalline phase identification and the second one for the eventual determination of the carbon nature.

The diffractogram in Fig. 6 shows a main peak at $2\theta = 44.5^\circ$, corresponding to metallic iron. At this same angle and overlapping, it could be detected a possible graphitic carbon. Also little peaks of nickel and nickel aluminate and magnetite phases can be observed. Around $2\theta = 26^\circ$, it appears a characteristic peak of graphitic carbon of low intensity, which would corroborate the small amount of this kind of carbon present in the sample.

Fig. 7 shows Raman spectra for two different solid particles chosen as representatives of a reacted sample. The upper curve

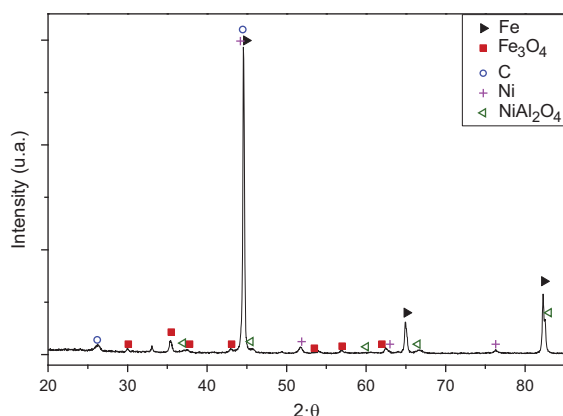


Fig. 6. XRD diffractogram of an iron and a catalyst particle of spent solid after the third reduction (reductions at 700°C and oxidations at 500°C).

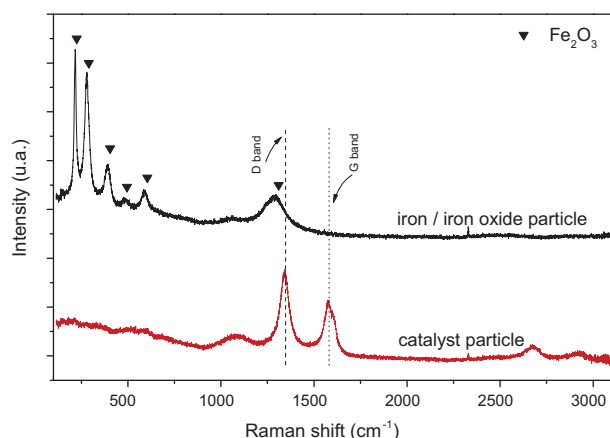


Fig. 7. Raman spectra of spent mixture (reduced iron oxide and catalyst) after the third reduction (at 700°C for reductions and 500°C for oxidations).

corresponds to an iron particle (reduced iron oxide after the third reduction step). It can be observed several peaks corresponding to the hematite phase [33]. Its presence might be attributed to a limited accidental oxidation of iron in the superficial layer (e.g. local heating by laser beam). The lower curve corresponds to a catalyst particle. The main peaks are typical of carbon samples with *D* (1350 cm^{-1}) and *G* (1580 cm^{-1}) bands. The existence of a *D* band higher than the *G* one is representative of the presence of an unstructured carbon. It is noticeable that in the iron oxide sample (upper curve) there is no presence of carbon peaks. This implies that all the carbon is deposited on the catalyst surface and this probably means that in the surface of the iron oxide any eventual deposit of carbon has reacted with lattice oxygen.

4. Conclusions

The catalyst based in nickel aluminate with an excess of 10 wt.% of NiO over the stoichiometric (90 wt.% NiAl_2O_4), has demonstrated an adequate behavior for the methane dry reforming reaction, with synthetic sweetened biogas (molar ratio $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) as raw material, being able to produce hydrogen and carbon monoxide enough to reduce the iron oxide to metallic iron without affecting the hydrogen production in the oxidation step of the Steam-Iron Process.

The solid mixture selected (85 wt.% doped iron oxide and 15 wt.% of catalyst) has shown a repetitive behavior along the cycles (up to four): reduction of iron oxide, carbon deposition and oxidation. Carbon (coke) formation rate diminishes from cycle to cycle, likely due to deposition on the active sites of the catalyst. Nevertheless, they remain still actives to maintain a high reactivity along the reduction steps. Depending on the experiments carried out, the optimum operating conditions have been established between 700°C and 750°C , where the main drawbacks (carbon formation and reactivity decrease) are minimized.

Finally, the analysis performed on a spent sample has demonstrated a high concentration of metallic iron. Coke deposits have been exclusively located on the catalyst particles, mainly as high amorphous carbon.

Acknowledgements

Financial support for this research has been provided by the Spanish *Ministerio de Economía y Competitividad* (MINECO), through project ENE2010-16789. J. Plou also thanks the same institution for the Grant BES-2011-045092. Financial aid for the maintenance of the consolidated research group CREG has been provided by the *Fondo Social Europeo* (FSE) through the *Gobierno de Aragón* (Aragón, Spain).

References

- [1] Lau CS, Tsolakis A, Wyszynski ML. Biogas upgrade to syn-gas ($\text{H}_2\text{-CO}$) via dry and oxidative reforming. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(1):397–404.
- [2] Takenaka S, Nomura K, Hanaizumi N, Otsuka K. Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides. *Appl Catal A-Gen* 2005;282(1–2):333–41.
- [3] Sircar S, Golden TC. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. *Sep Sci Technol* 2000;35(5):667–87.
- [4] Knaebel KS, Reinhold HE. Landfill gas: from rubbish to resource. *Adsorpt-J Int Adsorpt Soc* 2003;9(1):87–94.
- [5] Ritter JA, Ebner AD. State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries. *Sep Sci Technol* 2007;42(6):1123–93.
- [6] Hacker V, Fankhauser R, Faleschini G, Fuchs H, Friedrich K, Muhr M, et al. Hydrogen production by steam-iron process. *J Power Sources* 2000;86(1–2):531–5.
- [7] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: oxidation stage and ageing of solid. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(2):615–26.

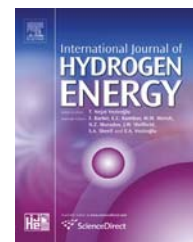
- [8] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *J Power Sources* 2009;192(1):224–9.
- [9] Hacker V, Fuchs H, Fankhauser R, Spreitz B, Friedrich K, Faleschini G. Hydrogen production from gasified biomass by sponge iron reactor (SIR). *Hydrogen Energy Progress XII* 1998;1–3:543–50.
- [10] Hacker V, Faleschini G, Fuchs H, Fankhauser R, Simader G, Ghaemi M, et al. Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process. *J Power Sources* 1998;71(1–2):226–30.
- [11] Bleeker MF, Kersten SRA, Veringa HJ. Pure hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process. *Catal Today* 2007;127(1–4):278–90.
- [12] Bleeker MF, Veringa HJ, Kersten SRA. Pure hydrogen production from pyrolysis oil using the steam-iron process: effects of temperature and iron oxide conversion in the reduction. *Ind Eng Chem Res* 2010;49(1):53–64.
- [13] Campo R, Durán P, Plou J, Herguido J, Peña JA. Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor. *J Power Sources* 2013;242:520–6.
- [14] Hormilleja E, Durán P, Plou J, Herguido J, Peña JA. Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:5267–73.
- [15] Cocchi S, Mari M, Cavani F, Millet JMM. Chemical and physical behavior of CoFe_2O_4 in steam-iron process with methanol. *Appl Catal B: Environ* 2014;152–3:250–61.
- [16] Yamaguchi D, Tang L, Wong L, Burke N, Trimm D, Nguyen K, et al. Hydrogen production through methane-steam cyclic redox processes with iron-based metal oxides. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(11):6646–56.
- [17] Guo JJ, Lou H, Zhao H, Chai DF, Zheng XM. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Appl Catal A-Gen* 2004;273(1–2):75–82.
- [18] Forzatti P, Lietti L. Catalyst deactivation. *Catal Today* 1999;52(2–3):165–81.
- [19] Bolt PH, Lobner SF, Geus JW, Habraken F. Interfacial reaction of NiO with Al_2O_3 and polycrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Appl Surf Sci* 1995;89(4):339–49.
- [20] Lif J, Skoglundh M, Lowendahl L. Stabilising alumina supported nickel particles against sintering in ammonia/hydrogen atmosphere. *Appl Catal A-Gen* 2004;274(1–2):61–9.
- [21] Alubaid A, Wolf EE. Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Appl Catal* 1988;40(1–2):73–85.
- [22] Barroso-Quiroga MM, Castro-Luna AE. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(11):6052–6.
- [23] Peña JA, Herguido J, Guimon C, Monzon A, Santamaria J. Hydrogenation of acetylene over Ni/NiAl₂O₄ catalyst: characterization, coking, and reaction studies. *J Catal* 1996;159(2):313–22.
- [24] Pinheiro AL, Pinheiro AN, Valentini A, Mendes J, de Sousa FF, de Sousa JR, et al. Analysis of coke deposition and study of the structural features of MAl_2O_4 catalysts for the dry reforming of methane. *Catal Commun* 2009;11(1):11–4.
- [25] Martha Barroso-Quiroga M, Eduardo Castro-Luna A. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(11).
- [26] Otsuka K, Kaburagi T, Yamada C, Takenaka S. Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides. *J Power Sources* 2003;122(2):111–21.
- [27] Ryu JC, Lee DH, Kang KS, Park CS, Kim JW, Kim YH. Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage. *J Ind Eng Chem* 2008;14(2):252–60.
- [28] Lee DH, Cha KS, Lee YS, Kang KS, Park CS, Kim YH. Effects of CeO_2 additive on redox characteristics of Fe-based mixed oxide mediums for storage and production of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(3):1417–22.
- [29] Peña JA, Palacios A, Martínez L, Romero E, Durán P, Herguido J. Effect of impurities of the solid on the subsequent hydrogen release in steam-iron process. In: 18th World hydrogen energy conference 2010 – WHEC 2010. Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, Essen, Germany; 2010.
- [30] Kirchnerova J, Alifanti M, Delmon B. Evidence of phase cooperation in the $\text{LaCoO}_3\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalytic system in relation to activity in methane combustion. *Appl Catal A-Gen* 2002;231(1–2):65–80.
- [31] Plou J, Duran P, Herguido J, Peña JA. Purified hydrogen from synthetic biogas by joint methane dry reforming and steam-iron process: Behaviour of metallic oxides and coke formation. *Fuel* 2014;118:100–6.
- [32] Verykios XE. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28(10):1045–63.
- [33] Caudron E, Tfayli A, Monnier C, Manfait M, Prognon P, Pradeau D. Identification of hematite particles in sealed glass containers for pharmaceutical uses by Raman microspectroscopy. *J Pharm Biomed Anal* 2011;54(4):866–8.

Artículo III

M. Herrer, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Hydrogen from synthetic biogas via SIP using NiAl_2O_4 catalyst: Reduction stage". *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5244-5250

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ije

Hydrogen from synthetic biogas via SIP using NiAl_2O_4 catalyst: Reduction stage

M. Herrer, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña*

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, Ed. I+D, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 July 2014

Received in revised form

5 December 2014

Accepted 12 January 2015

Available online 7 February 2015

Keywords:

Biogas

Steam-iron

Redox

Hydrogen

Iron oxide

Dry reforming

ABSTRACT

A mechanical mixture of doped iron oxide and non-stoichiometric nickel aluminate (NiO in excess over stoichiometric NiAl_2O_4) acting as catalyst, was tested for producing purified hydrogen by *methane dry reforming* reaction (MDR) in combination with *steam-iron* process (SIP). For such purpose a mixture of CH_4 and CO_2 was used simulating as sweetened biogas as reducing raw material. Both processes were carried out simultaneously within the same reactor (PFR) seeking the intensification of the whole process (production + purification of hydrogen in the same vessel). SIP is a cyclic redox process consisting of two consecutive steps. In the reduction step haematite converts into metallic iron by reaction with syngas produced from biogas dry reforming, which is catalysed by nickel present in the solid bed. In the subsequent oxidation step, steam oxidizes iron releasing high purity hydrogen while recovering iron oxide (magnetite). Lower reduction temperatures favour coking limiting the performance of the experimental set-up. On the other hand, working at high temperature could cause severe sintering which diminishes the efficiency of the oxidation and therefore hydrogen yield. Besides the effect of temperature, several ratios CH_4/CO_2 have been checked in order to determine the effect of the composition of biogases from different origins. The higher the methane partial pressure, the shorter is the time needed to reduce the solid mixture, but also higher is the amount of carbon deposited along the bed. Also the effect of several repetitive redox cycles (up to 3) has been part of the study showing that there is a significant loss of reducing capacity of the solid mixture from one cycle to the next. Raman spectroscopy ensures that carbon residue acts as inert during oxidation steps with steam.

Copyright © 2015, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

To date, steam reforming of methane is the most extended technology for hydrogen production [1,2]. This is a mature technology which uses natural gas (NG) as feedstock, a fossil

fuel that increases the amount of greenhouse gases (GHG). In order to diminish global warming, GHG should be reduced by substituting raw materials and energy sources taking into account their renewable origin. A palliative way to progressively achieve this goal consists of reducing the current use of natural gas in favour of biogas.

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762390; fax: +34 976762043.

E-mail address: jap@unizar.es (J.A. Peña).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.063>

0360-3199/Copyright © 2015, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Biogas is the product of the anaerobic fermentation of organic residues from several origins and it is basically composed of methane, carbon dioxide and minor but problematic species such as hydrogen sulphide and siloxanes [3]. Due to the natural origin of biogas, it cannot be considered a GHG, and its carbon footprint is almost null [4].

Similarity between NG and rich methane biogases favours that natural gas reforming technologies are also applicable to biogas [4]. Problems arise when dealing with a poor CH_4/CO_2 ratio biogas. In these cases, dry reforming can be a suitable way to produce hydrogen without the need of separating the excess of CO_2 prior to methane exploitation. The reaction mechanism proposed for methane steam reforming (MSR) is similar to that proposed for dry reforming of methane (DRM) [5–9], being the catalysts in this reaction of the same type than that used for steam reforming.

Since stoichiometry of DRM imposes a ratio H_2/CO (products) of 1, hydrogen obtained from dry reforming of biogas is inevitably contaminated with CO; consequently, further purification is mandatory in order to use it as fuel in PEMFC. A way to intensify the process of production and/or purification of hydrogen that has been explored by our research group consists of using the *steam-iron* process (SIP). This is a redox process that can be performed in one single reactor in a cyclic manner. The first step consists of the reduction of an iron oxide by a reductive stream like hydrogen coming from natural gas pyrolysis [10], biogas [11] or different fractions of bio-oil [12–14]. After metallic iron is obtained, the next step consists of the oxidation of the metal with steam, obtaining a mixture of hydrogen and unreacted water. This cycle can be repeated several times in one single vessel acting alternatively as reduction or oxidation reactor [15,16]. The process can also be performed in a battery of separate reactors conforming a continuous cycle as in *chemical looping processes* substituting the “air reactor” by a “steam reactor” [17–19].

In previous works [11] it was found that at reaction conditions, iron oxide alone is unable to convert an equimolar mixture of methane and carbon dioxide into hydrogen and carbon monoxide. Use of a catalyst that enhance dry reforming rate is therefore mandatory. Various catalysts based on nickel were tested (NiO and NiAl_2O_4) mixed up mechanically with the reactive iron oxide. Preliminary experiments concluded that NiO exhibited high trend towards sintering; therefore, next steps headed towards non-stoichiometric NiAl_2O_4 with excess of NiO . On the one hand, use of NiO dispersed in NiAl_2O_4 instead of Al_2O_3 reduces catalyst deactivation by formation of NiAl_2O_4 [20]; on the other, the presence of aluminium in the metallic framework helps to increase the thermal stability of the crystalline structure [21].

In this work, it has been tested the effect of several operating conditions over the performance of a small scale fixed bed reactor in which a synthetic sweetened biogas (mixtures of CH_4 and CO_2 of variable composition) has been forced to react with a doped iron oxide mechanically mixed up with a catalyst based in $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (excess of NiO over its stoichiometric limit in NiAl_2O_4). The main focus has been put in the reduction step, although some comments regarding the subsequent oxidation with steam to release high purity hydrogen will also be explained.

Experimental

The study has been carried out in a lab-scale reactor with a solid consisting of a mechanical mixture of additivated iron oxide, catalyst and silica.

Solids preparation

Solid samples either catalyst or reactive solid were prepared in laboratory. Reactive solid (“triple”), was an additivated iron oxide which contained alumina (Al_2O_3) and ceria (CeO_2) in nominal proportions of 98 wt% (Fe_2O_3), 1.75 wt% (Al_2O_3) and 0.25 wt% (CeO_2). Alumina provides a higher structural stability that the original iron oxide and ceria is able to enhance redox reactions favouring lattice oxygen mobility. The synthesis followed a gel-citrates method that has revealed as adequate for a homogeneous dispersion of the additives within the particles [22]. It starts from 1 M dissolution of the metal nitrates ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, at least 99% purity, supplied by Sigma–Aldrich) and 1.1 M of citric acid (citric acid monohydrated, ACS reagent supplied by Sigma–Aldrich). They are mixed up and stirred at 70 °C until a gel is formed; during 3 h approximately. Then, the gel is dried overnight and calcined in a double ramp; first up to 350 °C and second from 350 to 850 °C.

The catalyst was a non-stoichiometric nickel aluminate with nickel oxide in excess of 10 wt% over the stoichiometric. The NiO percentage excess used in the catalyst and the mixture composition were optimised in a previous work [23]. It was synthesized by co-precipitation at increasing pH as described elsewhere [24]. The starting dissolution was a mixture of nickel nitrate (98.6%) and aluminium nitrate (99.3%), both from Sigma–Aldrich, and the precipitating agent was ammonium hydroxide (28–30% (w) diluted ten times). The final pH is 7.9; higher pH could cause re-dissolution of nickel ammonia complexes. After precipitation was finished, it was filtered, washed two times with distilled water and dried overnight at 100 °C. Last step consisted of the calcination at 900 °C, crushed and sieved to a selected particle size between 160 and 200 μm .

A mechanical mixture of 67.5 wt% of “triple” oxide, 7.5 wt% of catalyst and 25 wt% of silica was prepared and loaded to the reactor.

Experimental setup

The experimental tests were carried out in a lab scale set-up equipped with three main sections: feeding system, reactor and analysis devices. The feeding system consists of mass flowmetres for gases (Brooks 5850) and a steam generator formed by an HPLC pump (Waters 515) and evaporator (Tope). Gaseous mixtures were prepared “in situ” with the aid of the above mentioned mass flowmetres from cylinders of different purities ($\text{CH}_4 = 99.5 \text{ v\%}$; $\text{CO}_2 = 99.98 \text{ v\%}$; Ar and He = 99.999 v%), all of them from Air Liquide. Reaction zone was composed of an electric oven (3.1 kW_e by Telsa) and the reactor made out of quartz. The dimensions were an internal diameter of 1.3 cm and a length of 80 cm, but the solid bed was only 2 cm high.

The temperature was controlled in the centre of the solid bed by a thermocouple inserted in a quartz sheath.

Analysis of gases was performed in parallel by a gas chromatograph (CE Instruments GC 8000) and a mass spectrometer (Pfeiffer Omnistar). The reason to justify these parallel devices can be found in the fact that mass spectrometer is not able to quantify correctly the concentration of some gaseous species [25] and that sampling frequency determined by GC was 20 min⁻¹. On this way, an “in-situ” calibration of the mass signal with GC concentrations was the solution to obtain an almost continuous quantification of the exhaust gases concentration along time.

Results and discussion

Biogas thermal decomposition and reference conditions

Once discarded the non-catalytic gas phase reaction (i.e. blank experiments without solid did not show any activity), and ensured kinetic experimental conditions (i.e. absence of control due to diffusional limitations), reference conditions were chosen according to previous works [23]: $T_{\text{reduction}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$; methane and carbon dioxide flows (equimolar) were 1.396 mmol min⁻¹. Ar was used as inert gas and He as internal standard (5 v%) up to 11.17 mmol min⁻¹ (250 NmL min⁻¹).

Effect of temperature over reduction

The reactor was loaded with 2.5 g of the mixture consisting of “triple” oxide, catalyst and silica (67.5, 7.5 and 25 wt% respectively). This last was used to prevent agglomeration of the solid and to enhance thermal conductivity avoiding temperature profiles across the solid bed. The operating conditions included a temperature ranging from 600 °C to 750 °C, ambient pressure and a total flow of 250 NmL min⁻¹ (11.17 mmol min⁻¹). For these reference experiments an equimolar mixture of CH₄ and CO₂ diluted in He (0.125/0.125/0.75 bar of CH₄/CO₂/He) was selected.

Fig. 1a shows the conversion of reactants (CH₄ and CO₂) and Fig. 1b the molar flow of H₂ and H₂O along time for several temperatures. CO profile is always qualitatively similar than that of H₂ and it has been omitted for the sake of clarity. In the very first minutes (“Stage A”), it is evidenced a high conversion of CH₄ (solid curves) which passes through a minimum starting from full conversion (i.e. at the beginning, CH₄ flow has not arrived at the exit of the reactor). This is the result of the dilution of reactants flowing through the bed of solid. After this minimum, conversion undertakes an upward path until achieving maximum values. On the other hand, conversion of CO₂ (dashed curves) follow a similar trend with minima slightly delayed respecting those of CH₄ but with even negative values. Both facts evidence that along “Stage A”, CH₄ is being consumed by lattice oxygen of the iron oxide (i.e. Fe₂O₃ – haematite- transforms in Fe₃O₄ – magnetite-), releasing CO₂ according to (r.1), what explains negative conversions well below zero (e.g. $X_{\text{CO}_2} < -40\%$ at 2.5 min and 650 °C). Also during these first minutes it takes place the consumption by CH₄ of the oxygen from NiO (10 wt% in excess above the

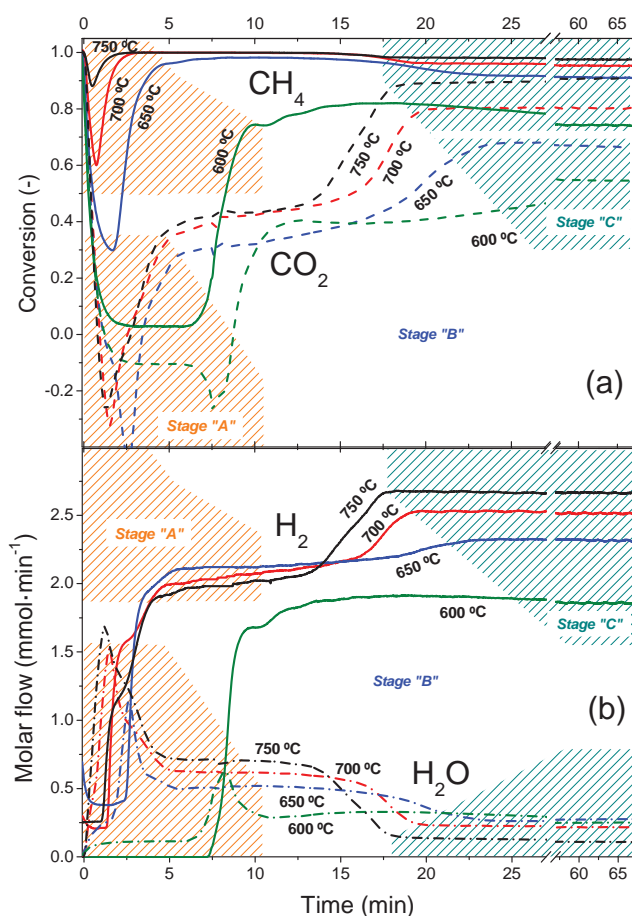
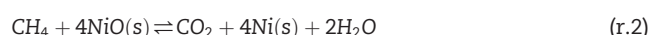
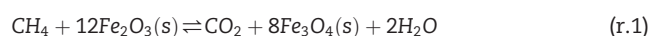


Fig. 1 – Reduction at different temperatures. (a) conversion of reactants. (b) molar flow of H₂ and H₂O.

stoichiometric NiAl₂O₄) (r.2). As consequence, metallic nickel emerges as an active catalyst for dry reforming (r.3).



Along “Stage B”, H₂ and CO produced by dry reforming begin to reduce Fe₃O₄ into Fe according to (r.4) and (r.5).



Although this phenomenon is more appreciable for some temperatures than others, note that for all of them (Fig. 1b), flows of H₂O and H₂ show a plateau related with the equilibrium of reactants and their corresponding products as described reactions (r.4) and (r.5). It must be taken into account also that other reactions such as methane steam reforming, water gas shift, methane decomposition and Boudouard (not shown) are necessarily present.

The lowest temperature tested (600 °C) shows a singular behaviour. After an almost constant low conversion for

around 6 min, conversion of methane begins to grow up to conversions of 0.75 (Fig. 1a). Conversion of CO_2 also exhibit a constant behaviour but with negative values ($X_{\text{CO}_2} \approx -10\%$), indicating production instead of consumption of this reactant. This behaviour might be related to the reduction of NiO to metallic nickel by CH_4 (r.2) at low rate due to the relatively low temperature (600 °C). Once metallic nickel (active catalytic species) is present, DRM can proceed to “Stage B” in a similar fashion as other temperatures do earlier.

Once the reduction is complete and no iron oxide remains in the bed, conversion of reactants as well as molar flows of products remain constant, indicating that the solid is completely reduced (“Stage C”). These compositions agree very well with those calculated for equilibrium by minimization of the Gibbs free energy.

Formation of H_2 and CO is favoured with increasing temperatures. On the contrary, H_2O , CO_2 and CH_4 flows, and solid carbon deposition decrease for higher temperatures.

Equilibria at different temperatures can be better envisaged with the aid of a Baur-Glaessner diagram (Fig. 2) [26]. This diagram shows the calculated ratio between H_2 and H_2O (eq. 1) for different temperatures (abscissa) at different stages.

$$\text{H}_2 \text{ ratio} = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{eq. 1})$$

Solid curve represents the gas–solid equilibrium according to reaction (r.4), while dashed curve represents gas–gas equilibrium. Both were calculated by minimization of the Gibbs free energy (HSC[®] 5.11). Hollow circles represent measured compositions of exhaust gases during “Stage C” at different temperatures (eq. 1). Total agreement is present for temperatures above 675 °C. At lower temperatures, a small difference can be noticed, probably due to a too low activity of the catalyst to achieve full equilibrium. Solid triangles represent average H_2 ratios (eq. 1) along “Stage B” at a given temperature. These data show a significant difference with their theoretical values (represented by the gas–solid curve). Reaction (r.4) is not able to achieve the equilibrium due to a too short contact time and there emerges a gap of almost constant

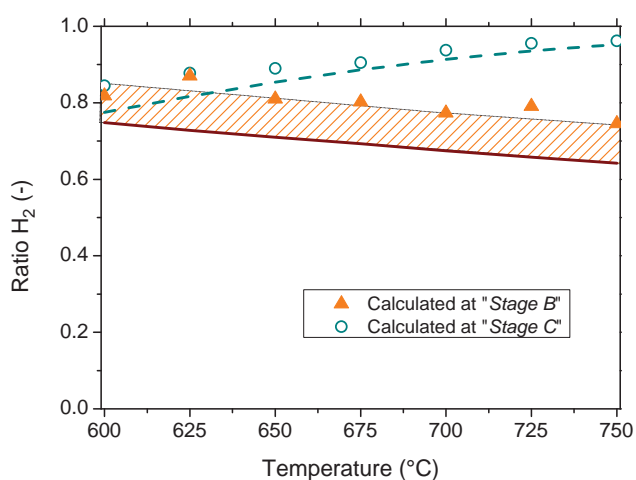


Fig. 2 – Empirical H_2 ratios (eq. 1) vs temperatures compared to predicted solid–gas (solid curve) and gas–gas (dashed) equilibria.

width between experimental and theoretical values. It is also noticeable that at lower temperatures, the experimental points separate from the constant gap. The reason could be diffusional restrictions of hydrogen penetrating inside the iron oxide particle as it has been described in literature [27,28].

Effect of the composition of biogas

In order to check the effect of the composition of biogas on reduction steps, several experiments were carried out varying the ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ from 50:50 to 65:35. Temperature in this series of experiments was held at 700 °C being the total flow 250 NmL min^{-1} , being the partial pressures of both reactants 0.125 bar and 0.75 bar for He (inert).

Methane conversion shows similar behaviour in spite of the different $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ ratios in the feed (Fig. 3a). Only small differences can be detected in the transition from “Stage B” to “Stage C” (between 12.5 and 22 min). The higher the $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ ratio, the shortest is this transition. Equivalent behaviour is seen for CO_2 conversions.

As it could be foreseen, H_2 production is higher when greater is the $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ ratio, and in general shorter is the time to achieve “Stage C” (Fig. 3b). Regarding H_2O formation, sequence of stages “A” to “C” is also verified as has been previously described. The lower is the $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ ratio, the longer it

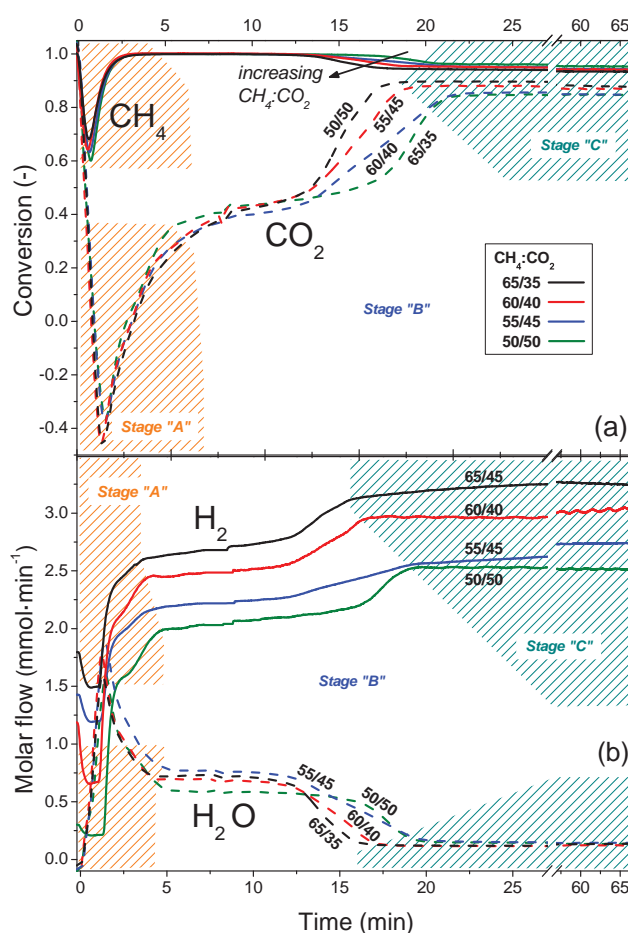


Fig. 3 – Reduction steps for different $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ ratios. (a) conversion of reactants. (b) molar flow of H_2 and H_2O .

takes to achieve a constant flow of H₂O in “Stage C”, consequence of a lower reduction rate (r.4) than for richer biogases. Also relating to “Stage C”, it is important to note that not even for stoichiometric proportion of reactants in DRM (r.3) (i.e. ratio 50:50), conversions of CH₄ and CO₂ are not equal (Fig. 3a), as could be resulting from reaction (r.3). The reason must be related to the decomposition of CH₄, which forms carbonaceous species over the solid releasing extra H₂. Also the Water Gas Shift and Boudouard reactions could be affecting this equilibrium in “Stage C” increasing the molar flow of CO₂ in the exhaust gases and lowering slightly its conversion. All these render a higher H₂ proportion to CO than expected, advancing that carbon deposits are forming, probably at a constant rate, on the surface of the solid.

H₂O profiles are directly related with the consumption of CH₄ in reactions (r.1) and (r.2) and H₂ in reaction (r.4) by lattice oxygen. Its production, accounts very well for the amount of reactive solid present in the reactor, and is very similar for the different CH₄:CO₂ ratios.

Effect of redox cycles

The effect of up to three consecutive alternating reduction and oxidation steps (i.e. redox cycles) was tested at a constant temperature of 750 °C keeping all other variables in their reference values (CH₄:CO₂ ratio = 50:50, 250 NmL min⁻¹, partial pressures of 0.125/0.125/0.75 bar of CH₄/CO₂/He). Oxidations were always performed with steam (p_{H₂O} = 0.25 bar) diluted in Ar at 500 °C. Pressure was always atmospheric.

Fig. 4 represents conversion of reactants (Fig. 4a) and molar flows of gaseous products (Fig. 4b) along time for three consecutive redox cycles. Apart from the first reduction, which is the only one reduction that starts from haematite, subsequent reductions start from magnetite due to thermodynamic restrictions in the oxidation steps. Methane conversion is always high along cycles, reaching similar stable values in all of them (Fig. 4a). Only for first reduction a minimum value of CH₄ conversion can be found in the first minute. It can be attributed to the fact that while at the first reduction, no metallic nickel is still present in the solid; for this reason DRM reaction (r.3) is inhibited. In subsequent reductions nickel is present favouring DRM and allowing a full conversion of CH₄ from the very beginning.

CO₂ conversion varies from cycle to cycle showing a progressive diminution of iron oxide converted on each cycle. Same behaviour can also be noticed seeing the profiles of H₂O generated from reaction (r.4) (Fig. 4b). Loss of redox capacity is caused mainly by swallowing of “triple” oxide grains as consequence of temperature and severe reaction (mainly oxidation) conditions [29,30].

Once stable flows of reactants and products have been achieved along “Stage C”, a high and constant conversion for both CH₄ and CO₂ is kept. The carbon deposited over the surface of the solid (see epigraph below) does not seem to affect the catalyst performance of biogas conversion to syngas. At the experimental conditions used in this test, nickel behaves as an optimal catalyst, although the catalytic effect of metallic iron at these temperatures [31] must also be taken into account.

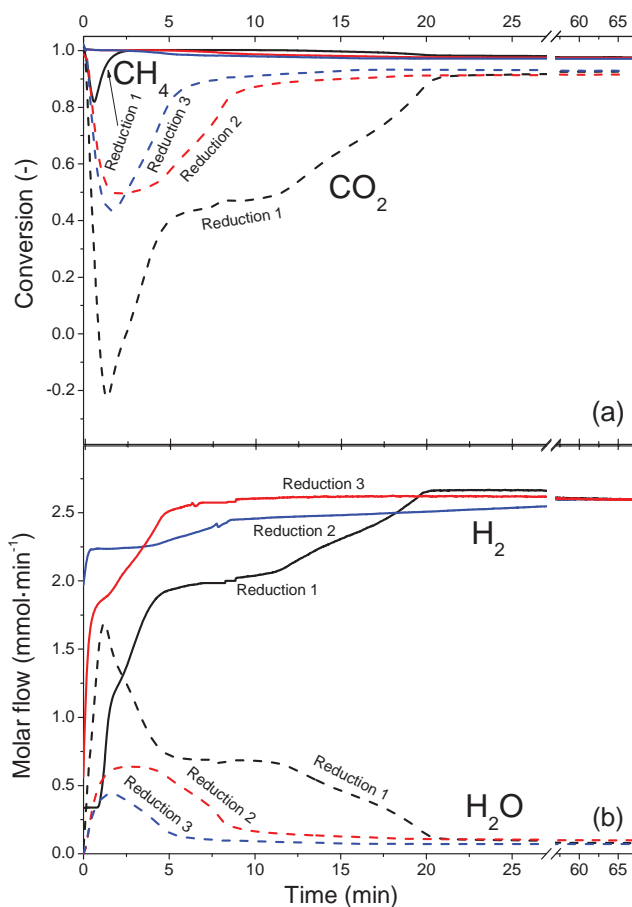


Fig. 4 – Reduction steps at 700 °C along up to three consecutive cycles. (a) conversion of reactants. (b) molar flow of H₂ and H₂O.

Oxidation stages

Complete cycles comprise a reduction and an oxidation step. Although reduction is the bottleneck of the process, oxidation is important for studying the hydrogen production. This step has been extensively studied by our research group [11,16]. Metallic iron reacts with steam to produce Fe₃O₄ and a high purity hydrogen stream.

Fig. 5, shows the molar flow of H₂ and H₂O for an oxidation step along time at the reference operational conditions (see above). While hydrogen shows an exponential decay, steam has its complementary evolution by reverse reaction (r.4). Only minor amounts of CO₂ have been detected ([CO₂] < 0.28 v % and [CO] < 0.21 v %) as consequence of gasification of carbon by steam. Neither CH₄ nor CO were detected by GC at any studied temperature. Thus, the obtained hydrogen is pure enough to be used for instance in PEM fuel cells applications.

Characterization of carbonaceous residue by Raman spectroscopy

Carbon formation was detected for all reductions and conditions tested. Its content was different depending basically on the temperature and methane proportion. Apparently, carbon

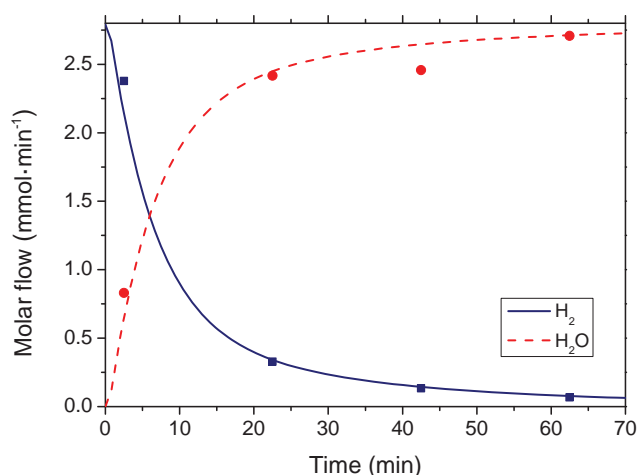


Fig. 5 – Oxidation step following a reduction at 700 °C. MS signal (lines) and GC data (scatter).

deposits behave as inert in the subsequent oxidation step; consequently two samples of solid were selected in order to gain more insight about the nature of carbon: the first after the first reduction at a temperature of 700 °C, and the second after the subsequent oxidation. An analysis of the deposits was carried out in order to determine the nature of these deposits.

Fig. 6 shows the results of Raman spectroscopy performed on the two samples. Both are similar exhibiting the characteristic peaks of carbon with a D band (1350 cm⁻¹), G band (1550 cm⁻¹) and G' band (2800 cm⁻¹). A high intensity of G band corresponds to a graphitic carbon, but linked to a D band half the size, add some disorder to the structure. This result agrees with a structure of carbon nanofiber, what is also consistent with that found in other reactions with similar catalysts and processing temperature [31], confirming the results obtained in a previous work [12] in which nanofibers of this kind were observed by SEM and TEM techniques.

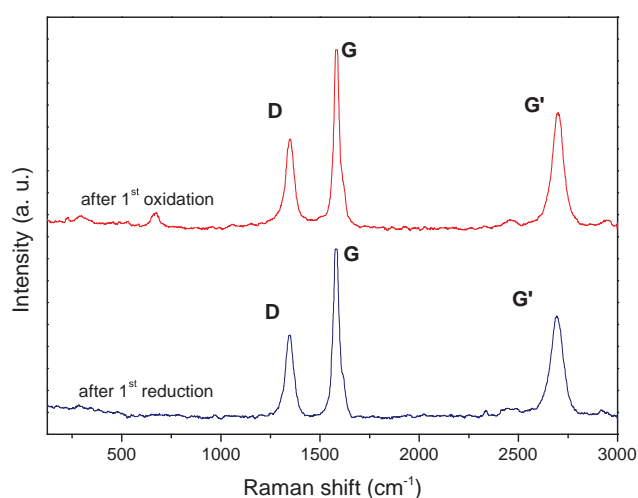


Fig. 6 – Raman spectra of samples after first reduction at 700 °C and after first oxidation at 500 °C (with previous reduction at 700 °C).

Conclusions

A mixture consisting of additivated iron oxide (“triple”) used as reactive solid, and NiAl₂O₄ with 10 wt% NiO excess above stoichiometric used as catalyst, has been tested in a fixed bed reactor with the aim of producing high purity hydrogen from biogas by SIP process. Sweetened biogas was simulated by a mixture of CH₄ and CO₂ in different proportions.

All experiments evidenced the same pattern with up to three different stages. First stage (Stage “A”) corresponds to the reduction from Fe₂O₃ to Fe₃O₄ and NiO to metallic nickel. The exhaust gases consisted mainly in CO₂ and H₂O. In this stage CH₄ oxidizes with lattice oxygen of nickel and iron oxide. Along second stage (“Stage B”) it verifies the reduction of Fe₃O₄ up to metallic iron by H₂ and CO resulting from methane dry reforming mediated by metallic nickel. A thermodynamic pseudo-equilibrium caused by diffusion impediments is established between gaseous and solid species. In third stage (“Stage C”), gaseous species reach gas–gas equilibrium at almost all the temperatures. At lower temperatures, CH₄ conversion does not reach the possible maximum, so the amount of catalyst is not enough or is impeded by the carbon deposited over the particle.

Molar ratio CH₄:CO₂ was varied from a poor biogas (50:50) to a rich biogas (65:35). As it could be expected, richer biogas produces more hydrogen and diminishes the reduction time.

Increasing the number of redox cycles diminishes the mass of iron oxide accessible because of sintering. Consequently, less hydrogen is produced along the subsequent oxidation step.

The oxidation step was always easily carried out and the products were H₂ and unreacted H₂O. Only CO₂ was detected in the exhaust gases in proportions lower than 0.59 v%. No CO evidence was detected, so H₂ purity was extremely high.

Nature of carbon produced after reduction and after re-oxidation was determined by Raman spectroscopy. It was observed that both spectra correspond to structured carbon and are very similar what explains its inert behaviour against the gasifying agent during oxidation steps.

Acknowledgements

Financial support for this research has been provided by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), through project ENE2010-16789 and Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), through project ENE2013-44350-R. J. Plou also thanks MICINN for the grant BES-2011-045092. Financial aid for the maintenance of the consolidated research group CREG has been provided by the Fondo Social Europeo (FSE) through the Gobierno de Aragón (Aragón, Spain).

REFERENCES

- [1] Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Servili S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review. *Energy* 2008;33(4):554–70.

- [2] Simpson AP, Lutz AE. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(18):4811–20.
- [3] Deublein D, Steinhauser A. Biogas from waste and renewable resources. An introduction. Wiley VCH; 2008.
- [4] Braga LB, Silveira JL, da Silva ME, Tuna CE, Machin EB, et al. Hydrogen production by biogas steam reforming: a technical, economic and ecological analysis. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;28(0):166–73.
- [5] Fan MS, Abdullah AZ, Bhatia S. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *Chem Cat Chem* 2009;1(2):192–208.
- [6] Verykios XE. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28(10):1045–63.
- [7] Rostrup-Nielsen JR. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane. *J Catal* 1984;85(1):31–43.
- [8] Bengaard HS, Nørskov JK, Sehested J, Clausen BS, Nielsen LP, Molenbroek AM, et al. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *J Catal* 2002;209(2):365–84.
- [9] Avetisov AK, Rostrup-Nielsen JR, Kuchaev VL, Bak Hansen JH, Zyskin AG, et al. Steady-state kinetics and mechanism of methane reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst. *J Mol Catal A Chem* 2010;315(2):155–62.
- [10] Lorente E, Peña J, Herguido J. Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *J Power Sources* 2009;192(1):224–9.
- [11] Plou J, Durán P, Herguido J, Peña JA. Purified hydrogen from synthetic biogas by joint methane dry reforming and steam-iron process: behaviour of metallic oxides and coke formation. *Fuel* 2014;118(0):100–6.
- [12] Campo R, Durán P, Plou J, Herguido J, Peña JA. Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor. *J Power Sources* 2013;242(0):520–6.
- [13] Hormilleja E, Durán P, Plou J, Herguido J, Peña JA. Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(10):5267–73.
- [14] Lachen J, Plou J, Durán P, Herguido J, Peña J. In: High-purity hydrogen from acidic fractions of bio-oil by “steam-iron”, European hydrogen energy conference (EHEC 2014), Seville (Spain), 2014. Seville (Spain): Spanish Hydrogen Association; 2014. p. 595–8.
- [15] Hacker V, Fankhauser R, Faleschini G, Fuchs H, Friedrich K, Muhr M, et al. Hydrogen production by steam-iron process. *J Power Sources* 2000;86(1–2):531–5.
- [16] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: oxidation stage and ageing of solid. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(2):615–26.
- [17] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Johansson M. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel* 2007;86(7–8):1021–35.
- [18] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2001;56(10):3101–13.
- [19] Herguido J, Peña J, Carazo E. Experimental assessment of hydrogen separation from H₂/CH₄ mixtures by the “Steam-Iron Process” in an interconnected circulating fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:14050–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.006>.
- [20] Jiménez-González C, Boukha Z, de Rivas B, Delgado JJ, Cauqui MÁ, González-Velasco JR, et al. Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures. *Appl Catal A General* 2013;466(0):9–20.
- [21] Otsuka K, Kaburagi T, Yamada C, Takenaka S. Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides. *J Power Sources* 2003;122(2):111–21.
- [22] Kirchnerova J, Alifanti M, Delmon B. Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃–CeO₂–Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion. *Appl Catal A: General* 2002;231(1–2):65–80.
- [23] Plou J, Durán P, Herguido J, Peña JA. Hydrogen from synthetic biogas by catalyzed MDR and SIP: screening of catalyst and iron oxide mixtures. *Fuel* 2015;140:470–6.
- [24] Al-Ubaid A, Wolf EE. Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Appl Catal* 1988;40(0):73–85.
- [25] Turner P, Taylor S, Clarke E, Harwood C, Cooke K, Frampton H. Calibration effects during natural gas analysis using a quadrupole mass spectrometer. *TrAC Trends Anal Chem* 2004;23(4):281–7.
- [26] Baur E, Glaessner A. Equilibria of iron oxide with carbon Monoxide and carbon dioxide. *Z Phys Chem* 1903;43:354–68.
- [27] Turkdogan E, Vinters J. Gaseous reduction of iron oxides: part I. Reduction of hematite in hydrogen. *Metall Mater Trans B* 1971;2(11):3175–88.
- [28] Turkdogan E, Olsson R, Vinters J. Gaseous reduction of iron oxides: part II. Pore characteristics of iron reduced from hematite in hydrogen. *Metall Mater Trans B* 1971;2(11):3189–96.
- [29] Bleeker MF, Veringa HJ, Kersten SRA. Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen. *Appl Catal A General* 2009;357(1):5–17.
- [30] Song L, Kang HW, Park SB. Thermally stable iron based redox catalysts for the thermo-chemical hydrogen generation from water. *Energy* 2012;42(0):313–20.
- [31] Li Y, Li D, Wang G. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: a review 2011;162(1):1–48.

Artículo IV

R. Campo, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor". *Journal of Power Sources*, 242 (2013) 520-526.



Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor



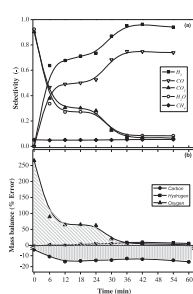
R. Campo, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña*

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, Ed. I+D, 50018 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- Production and purification of hydrogen departing from methanol by steam–iron.
- Methanol as featured compound of alcoholic fraction of bio-oil for reductions.
- Doped iron oxide as reactive material.
- Steam as oxidative agent to generate purified hydrogen.
- Highly structured carbon deposits act as inert during oxidation stages.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 January 2013

Received in revised form

8 May 2013

Accepted 27 May 2013

Available online 5 June 2013

Keywords:

Bio-oil
Hydrogen
Production
Methanol
Steam–iron
Redox

ABSTRACT

A research work is being conducted to study the combined production and purification of hydrogen by means of redox processes departing from biomass fast pyrolysis oils (bio-oils). To achieve that goal, methanol has been used as featured material because it is the most representative compound of the alcoholic fraction of bio-oils. The study has been carried out in a fixed bed reactor where methanol decomposes in H_2 and CO when gets in contact with a reactive solid based in an iron oxide at temperatures above $600\text{ }^\circ\text{C}$. During the first stage of the “steam–iron” process, reactive gases reduce the iron oxide to metallic iron. Afterward, in a following step, the previously reduced iron is reoxidized by steam producing a high purity hydrogen stream. Although coke deposition does exist during the reducing stage, this behaves as inert during the reoxidation process. Coke inert role has been corroborated by GC, SEM and TEM techniques, showing that carbon deposits were constituted by ordered structures (carbon nanotubes). The determination of the hydrogen production along successive cycles allowed the evaluation of the effect of temperature and alternating reactive atmospheres on the stability of the solid, as well as the optimum conditions for such purpose.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

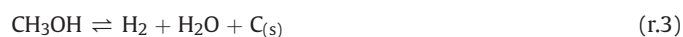
Nowadays, there exists a growing need for developing renewable energy sources apart from the traditional fossil fuels. In this context, fuels obtained from the pyrolysis of biomass (e.g., forest, crop and industrial wastes) represent an interesting choice due to

the renewability and low cost of these raw materials. Bio-oil is the liquid phase generated in the biomass fast pyrolysis. It is a complex mixture of oxygenated organic compounds with a very different composition from that of petroleum derived fuels. The mixture can be very different according to biomass feedstock or pyrolytic process conditions used [1]. Its constituents are normally grouped in four main fractions, classified by its chemical functional groups and its solubility in water and diethyl ether. They are often labeled as alcoholic, acidic, aldehydic and phenolic fractions. In particular, the

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762390; fax: +34 976762043.
E-mail address: jap@unizar.es (J.A. Peña).

bio-oil alcoholic fraction might be present in percentages close to 10% (w), being methanol the major compound within this phase [2]. Bio-oil shows a high reductive potential, but its characteristics strongly depend on its composition. Several authors have devoted efforts in the near past to determine the feasibility of using bio-oils as renewable sources in hydrogen production by means of redox processes, and specifically by the *steam–iron process* (SIP) [3–5]. All these meritorious works were performed using bio-oils derived from different feedstock, not taking into account the variations in behavior that could arise from the differences in composition depending on the source and thermal treatment. In this context, an attempt to systematically study the redox power of the different fractions of the bio-oil is being carried out in our laboratory. Accordingly, methanol has been chosen as a model compound for representing the alcoholic fraction of bio-oil.

At temperatures above 500 °C, methanol is unstable and decomposes to formaldehyde, syngas (CO and H₂), or filamentous carbon, hydrogen and steam [6]. The decomposition of methanol according to these reactions (r.1)–(r.3) results in a product gas stream with reducing properties.



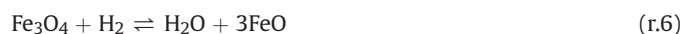
Due to these gas stream characteristics, it might be used as a reducer feed in the *Steam Iron Process* (SIP) [7]. SIP is one of the oldest methods for producing purified hydrogen departing from the exhaust gases of coal gasification processes. This gas reacts with iron oxides to produce a reduced form of the solid. The reduced iron oxide is later on re-oxidized with steam to form magnetite and hydrogen.

The SIP usage proposed in this work has two consecutive steps. In the first one (reduction), both H₂ and CO (and eventually formaldehyde) from the methanol decomposition will reduce a hematite bed to metallic iron. In this way, CO₂ and water will be obtained as major gaseous products. In a subsequent step (oxidation), metallic iron will be oxidized using steam to generate hydrogen [8].

The first step, comprising iron oxides reduction to metallic iron, is mediated by the presence of H₂ and CO. Reduction of hematite to magnetite can be described by reactions (r.4) and (r.5):



Accordingly, (r.6)–(r.9) describe the reduction of magnetite to metallic iron:



Others reactions such as methanation (r.10), water gas shift reaction (r.11) or reverse *Boudouard* reaction (r.12) could take place as well:



In the subsequent oxidation step, steam is fed to the solids bed resulting from the previous reduction stage. Steam oxidizes metallic iron (r.13) accomplishing reactions (r.8) and (r.6) in its reverse direction. Reverse reaction (r.4) is not attained because steam is not able to regenerate iron to hematite due to thermodynamic restrictions at the experimental conditions tested [9].



At the same time, carbonaceous deposits in the solid bed might be eventually gasified by the water fed to the reactor (r.14).



In several previous works of our research group, the SIP feasibility has been analyzed using H₂ + CH₄ streams coming from natural gas thermal decomposition [10–12] or synthetic biogas (CH₄ + CO₂) streams [13–15] as reducing raw materials. Although good results were obtained, a problem arose related to the stability of iron oxides along several reduction + oxidation cycles [16]. The addition of small quantities of Al, Cr and Ce to the iron oxides, greatly improved the stability and oxidation activity of the solids during the repeated reduction–oxidation cycles [17]. Following this pace, an optimum percentage of metal additives was found for which the maximum amount of hydrogen storage density (i.e. mg H₂ released by 100 mg of iron), was kept practically constant along cycles.

In this context, the main objective of this work has been to analyze the feasibility of producing pure hydrogen from a methanol stream, considered as a prominent part of bio-oil composition. To this end, previously optimized solid has been used in a fixed bed reactor configuration, analyzing both its performance for the steam iron process and its stability after several reduction–oxidation cycles, paying special attention to the problem of coke deposition on the solid surface during the reduction step and a possible phenomenon of hydrogen contamination by gaseous carbonaceous species upon reoxidation of the solid.

2. Experimental

The solid used as reactant was a lab made iron oxide (hematite) doped with alumina and ceria, having the following composition as weight percentages: Fe₂O₃ 98%; Al₂O₃ 1.75%; CeO₂ 0.25%. This oxide will be called '*triple oxide*' from now on. The additives were included in order to improve pure hematite redox characteristics [18–20]. Thus, alumina addition decreases sintering effects over the iron oxide, while ceria is used as a promoter in redox reactions where atomic oxygen is involved [21]. This formula was previously tested and validated as optimal for high performance and stability in hydrogen purification using gas mixtures from natural gas pyrolysis and redox processes [22,23].

The oxide was synthesized by a sol–gel method based in the precipitation of citrates [24]. The departing materials were Fe(NO₃)₃·9H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O and Ce(NO₃)₄·6H₂O, at least 99% purity, all of them from *Sigma–Aldrich*. A metallic nitrate solution (1 M) was heated to 80 °C and then citric acid solution (1 M) was poured into the beaker. After 2 h stirring, the gel was formed. It was later dried at 60 °C for 12 h and calcined in two steps at 350 °C for 2 h and 800 °C for 8 h. The final solid was sieved to a particle diameter of 160–200 μm. Its BET surface was determined to be around 15 m² g⁻¹.

The experimental device used for reaction tests consisted of a cylindrical quartz reactor (inner diameter of 13 mm). A fixed bed of solid was introduced inside the reactor with a load of 2.5 g of a

mixture 63.75%w triple oxide and 36.25%w inert oxide (SiO₂). Silica was added to keep a minimum temperature profile along the bed and to diminish preferential pathways of the gas stream in its cross-sectional distribution.

In both reduction and oxidation experiments, the reaction system was operated at room pressure and a 250 N mL min⁻¹ total gas flow was fed into the top inlet of the reactor. This flowrate has been proven large enough to avoid external diffusional control. Gas feed composition was different depending on the reaction step being tested: reduction steps consisted of methanol streams (partial pressure of 0.1 bar) diluted in He, while in oxidation steps the feed consisted of steam (partial pressure of 0.25 bar) diluted in He. Argon (partial pressure of 0.05 bar) was used as internal standard in order to facilitate the quantification of products from outgoing gas streams analysis. Flowrates for both methanol and water were dosed as liquid phases, using HPLC pumps *Shimadzu LC20AT*. The liquids were thereafter vaporized and fed to the reactor incoming gas stream. Inert gases (He and Ar) were added using mass flow meters *Brooks 5850*.

The reactor was contained inside an electric oven. Temperature for reduction experiments ranged from 600 to 800 °C according to thermogravimetric measurements performed on the solid with methanol diluted in nitrogen as reductive gas (*Netzsch STA 449F3 JUPITER*). Temperature limits were selected based on the reduction temperature of hematite to metallic iron (weight losses attributed to Fe₂O₃ to Fe₃O₄ transformation – from 340 to 383 °C, and Fe₃O₄ to Fe – 600–720 °C – respectively) and avoiding sintering as far as possible. The oxidation step was always performed at 500 °C according to the previous experience of the subscribing research group [11,16].

The exhaust gases, including steam and eventually remaining methanol were analyzed using a gas chromatograph (TCD) *Agilent 7890A*.

The surface morphology of fresh and used solids was analyzed by field emission scanning electronic microscopy (FESEM), on a *Carl Zeiss Merlin* model operating with 5 kV, and by transmission electron microscopy (TEM) on a *JEOL 2000 FXII* (200kV) unit. XRD diffractograms were performed with a *Rigaku D/Max 2500/PC* using the Cu-K α radiation ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) operated at 60 kV and 300 mA. The measurements ranged from 15° to 85°.

3. Results

3.1. Methanol decomposition on triple oxide

Working at the above mentioned conditions, a complete methanol conversion has always been verified during reduction steps regardless of the initial oxidation state of the triple oxide. In order to elucidate the effect of this solid on the decomposition of methanol, two different trials were carried out and compared. On the one hand, blank experiments in which silica was the only solid in the bed, and on the other hand, experiments with triple oxide (plus silica as solid diluent) previously reduced with H₂ up to achieve complete reduction of the iron oxide to metallic iron.

In both cases a stable behavior was observed along time with constant methanol conversion and products distribution. Table 1 shows the values of conversion of methanol and yields toward products achieved at 700 °C and a partial pressure of methanol of 0.1 bar. Methanol decomposition seems to be only thermic when using silica bed; its conversion roughly reaches 9.7% and there is a small generation of H₂O and CH₄ as primary products. Also a minimum quantity of CO was generated. However, it does not exist generation of H₂ and/or CO₂. Apparently, a slight methanol decomposition (r.2) and (r.3) followed by methanation reaction (r.10) takes place. When triple oxide previously reduced is used instead (no lattice oxygen coming from the oxide contributes to the

Table 1

Comparison of conversion of methanol (%) and yields to different products (%) using a blank bed (SiO₂) and a triple oxide bed. $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.1 \text{ bar}$.

	$X_{\text{CH}_3\text{OH}}$	Y_{CO}	Y_{H_2}	Y_{CO_2}	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$	Y_{CH_4}
SiO ₂	9.7	0.9	0.0	0.0	6.4	3.6
Triple oxide	100.0	74.7	95.0	7.2	8.3	5.4

reactions), the decomposition is mainly described by reaction (r.2) producing high yields of hydrogen and carbon monoxide (H₂ yield ~ 95%, CO yield ~ 74.7%), being this an indicator of the catalytic role of the triple oxide. Thus, minimum quantities of H₂O and CH₄ from methanation reaction (r.10) were detected, being results in accordance with the previous ones. Also CO₂ is obtained. It might be produced from WGS reaction and *Boudouard's* disproportionation (r.11) and (r.12). The explanation for this behavior can be found in the fact that iron oxides exert a strong catalytic effect favoring the instantaneous decomposition of methanol, mainly to CO and H₂ [25–27].

Fig. 1 shows an XRD diffractogram depicting the evolution of crystalline species present in the solid along alternated (up to three) reduction–oxidation cycles. Fig. 1a shows the diffractogram of a fresh solid sample prior to any reaction. It exhibits the characteristic peaks of Fe₂O₃. Since Al₂O₃ and CeO₂ are present in a low proportion (1.75 and 0.25%w respectively) their presence is not detected.

3.2. Triple oxide reduction by methanol

In order to describe the distribution of reactants and products along time, a standard reduction experiment was conducted at 700 °C, $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.1 \text{ bar}$, $Q = 250 \text{ N mL min}^{-1}$, $W_0 = 2.5 \text{ g}$. Since methanol was not detected in the exhaust gases of the experiment with triple oxide, it seems reasonable that decomposition reactions (r.1)–(r.3) totally displace reactants to H₂ and CO formation.

Fig. 2a shows the selectivity toward products obtained for fresh triple oxide reduction at 700 °C. During the first stage (around 6 min), hematite to magnetite reduction occurs according to reactions (r.4) and (r.5) by means of emerging H₂ and CO provided by catalytic decomposition of methanol. Thus, selectivity to H₂ and CO at the beginning is low because of quick depletion of the reduction stream by the quick reduction of hematite to magnetite. Meanwhile, selectivity to their oxidized products (H₂O and CO₂) achieves

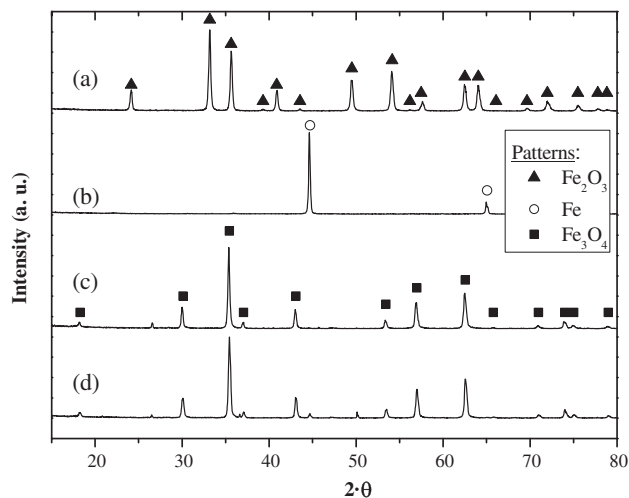


Fig. 1. XRD stacked diffractograms of solid samples after different reduction–oxidation cycles (reduction @700 °C, oxidation @500 °C): (a) fresh solid; (b) after first reduction with methanol; (c) after first reoxidation with steam; (d) after three redox cycles (three times reduced with methanol and reoxidized with steam).

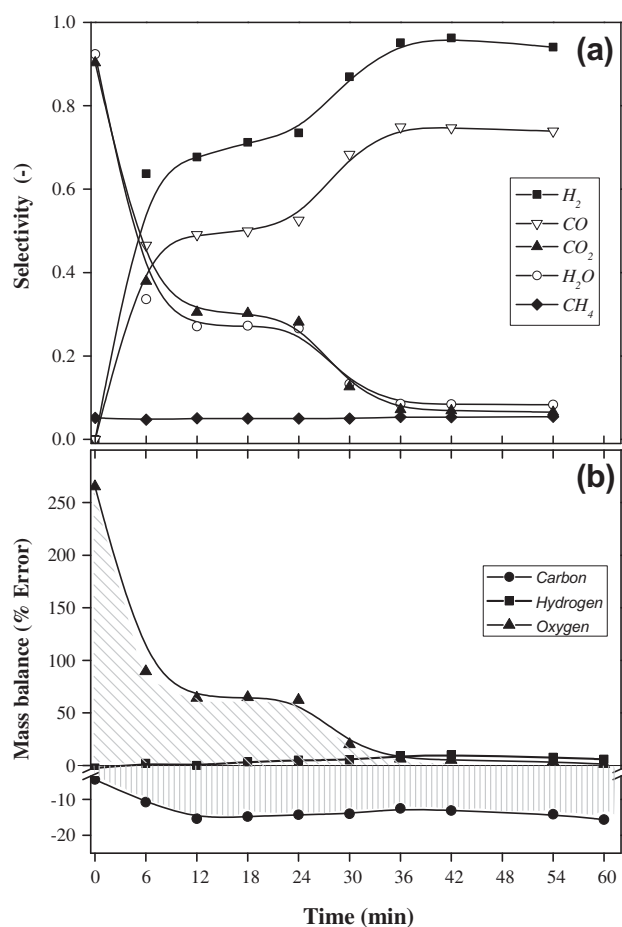


Fig. 2. (a) Temporal evolution of selectivity toward products in the reduction step of fresh triple oxide with methanol. (b) Atomic mass balance closures. $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$.

high values. This behavior indicates the fast reduction rate for this reduction step.

During the second stage, solid reduces from magnetite to metallic iron (up to 24 min) owing to reactions (r.6)–(r.9). Reaction rate is clearly lower than in the previous stage and there is a slight increase in selectivity toward H_2 and CO . The reason for this rate detriment could be the thermodynamic pseudoequilibrium between reductive species (H_2 and CO) and their corresponding oxidized species (H_2O and CO_2). Small amounts of these products present in the reactive atmosphere can slow down the reduction itself [28,29].

The end of solid reduction occurs at around 36 min. From this moment on, the gas selectivity curves show a stable behavior with high values for H_2 and CO and consequently low values (lower than 10%) for oxidized species (H_2O and CO_2) according to reactions (r.2) and (r.3). Regarding to the solid, its lattice oxygen contribution is null since it has been completely reduced. This fact has been corroborated by XRD analysis (see Fig. 1b), where no other peaks different from metallic iron, are present. Therefore from this point, product selectivity is only due to gas interactions and where metallic iron behaves only as catalyst of methanol decomposition. In fact, yields to different gas products remain constant after 36 min (Fig. 2a), and similar to the values previously shown in Table 1.

The deviation in the elemental mass balance for C, H and O is represented in Fig. 2b as the difference between the output and input molar flow streams for these elements, given in a percentile basis. A good balance closure can be observed for hydrogen; however, a very high excess of oxygen is obtained during the first reduction minutes. The curve of oxygen excess matches very well

with those of CO_2 and H_2O , as species produced in the reduction of the triple oxide (see Fig. 2a). The oxygen contribution from the solid along the experiment can be calculated from the area under the curve representing the mass balance (i.e., oblique lines filled area in Fig. 2b). The comparison between the obtained value and the theoretical one (i.e., the oxygen content in the triple oxide solid loaded in the bed) agrees very well at all tested temperatures with errors lower than 2% in mass. Regarding carbon curve, a deficit is always perceived. It increases with time-on-stream reaching a nearly constant value around -18% from approximately 12 min on. It can be established that carbon deposition is continuously produced over solid particle surface, causing a decrease in selectivity toward carbonaceous products in exhaust gases.

3.3. Temperature effect over reduction stage

Temperature influence in the solid reduction step was studied by means of experiments performed between 600 and 800 $^\circ\text{C}$. Fig. 3 presents the evolution with the time-on-stream of the water selectivity, which has been selected as variable to analyze the redox solid behavior in this step.

At 800 $^\circ\text{C}$, around 30 min are required to achieve complete solid reduction. At this temperature, generation of carbonaceous material over solid surface was discarded because it was not detected by carbon mass balance closure deficit. Due to the high reduction rate, the restrictions imposed by H_2/H_2O and CO/CO_2 equilibriums (shown by a short plateau from 12 to 18 min), are not as significant as at lower temperatures. Temperature affects inhibition of the reduction reaction because water content in the stream is so high that pseudo-equilibrium between reactants and product is achieved. This fact is particularly visible for experiments at 600 $^\circ\text{C}$ for which a plateau zone extends from around 6 min to up to 48 min. At this moment selectivity drops to minimum values according to lower proportions of water in the products stream.

The lower is the reduction temperature the higher is the time to obtain complete reduction of the solid (36 min at 700 $^\circ\text{C}$, 42 min at 650 $^\circ\text{C}$, and more than 60 min at 600 $^\circ\text{C}$). Additionally, as temperature is diminished, coke deposition becomes more appreciable. This has been contrasted by carbon mass balance closure deficit. The lower the temperatures, the higher the deficit in carbon balance: around 30% at 600 $^\circ\text{C}$, 19% at 650 $^\circ\text{C}$, 15% at 700 $^\circ\text{C}$ and only around 7.5% for 800 $^\circ\text{C}$.

Therefore, reduction temperature greatly influences how methanol is decomposed. It affects the products distribution, in such a way that low temperatures generate more CH_4 , H_2O , CO_2 and $C_{(s)}$.

3.4. Oxidation step with steam

After the reduction step in which the triple oxide is transformed into metallic iron, the next step consists of an oxidation with steam [11], according to reaction (r.13). This oxidation step was always carried out at 500 $^\circ\text{C}$ regardless of the temperature used during the previous reduction. In Fig. 4, temporal evolution of steam conversion is shown for fixed beds of solids coming from previous reduction step at different temperatures. As it is shown, reduction step temperature greatly affects solid regeneration degree during the subsequent oxidation step. The initial conversion obtained is slightly higher than 80% for solids with low temperature reductions. Higher conversion is not achieved due to thermodynamic restrictions involved in steam conversion [30]. Fig. 1c and d shows the XRD diffractograms of re-oxidized solid samples after the first cycle and after three consecutive cycles. It seems clear that the crystalline structure corresponds to Fe_3O_4 . As with the fresh sample, no peaks attributed to alumina or ceria were detected. No significant differences are perceived between the one cycle (Fig. 1c)

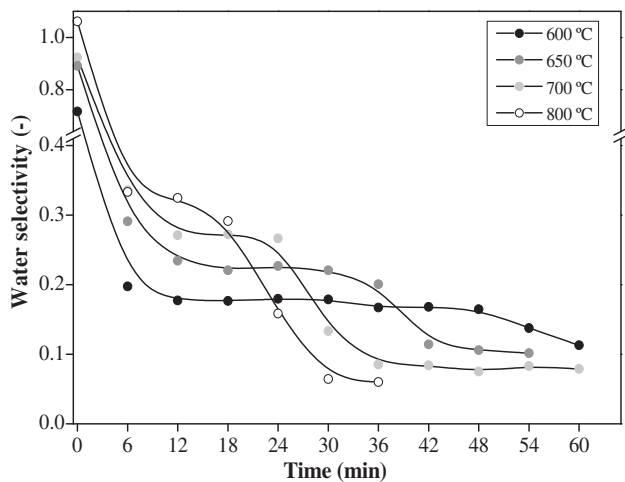


Fig. 3. Temporal evolution of selectivity toward H_2O during the reduction step of fresh triple oxide with methanol: effect of temperature.

and three cycles (Fig. 1d) diffractograms, supporting the thesis that although carbon deposition is clearly present, the crystalline structure has not substantially been changed even after three cycles. This is consistent with the distribution of products during the three consecutive reductions shown in Fig. 5.

At higher reduction temperatures (800 °C), water conversion is remarkably lower during the first minutes and its consumption period lasts longer than for solids coming from lower reduction temperatures. This drop in solid activity must be attributed to the thermal sintering supported by the solid during the reduction step. The lower is the reduction temperature, the higher is the kinetics and consequently the lower is the time to obtain complete oxidation of the solid.

It is important to notice that, regardless of the temperature used in previous reduction, coke deposited is not gasified appreciably during the oxidation step in the above mentioned experimental conditions. Neither CO nor CO_2 were detected in exhaust gases by GC. These products should be formed in the gasification with steam of carbonaceous deposits, and they should be detectable by gas chromatography whereof detection limits were measured at 50 ppm for CO and CO_2 in the outlet gas stream. In summary, carbonaceous depositions are behaving as inert, and the obtained hydrogen maintains high purity standards to be used in PEM fuel cells (CO_x concentration < 50 ppm). This can be a good result for the possible

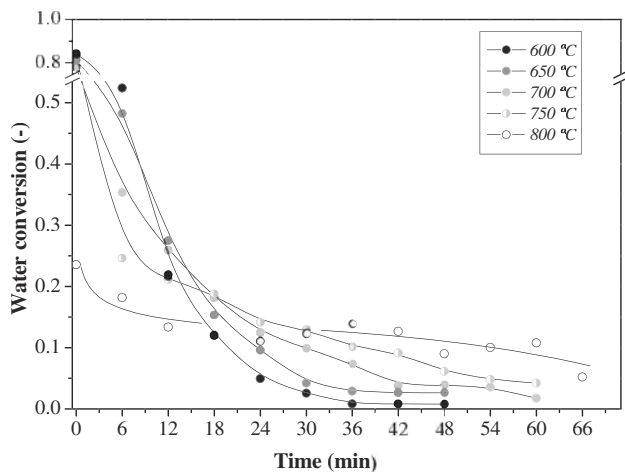


Fig. 4. Temporal evolution of water conversion in the oxidation step at 500 °C as a function of the temperature in the previous reduction step.

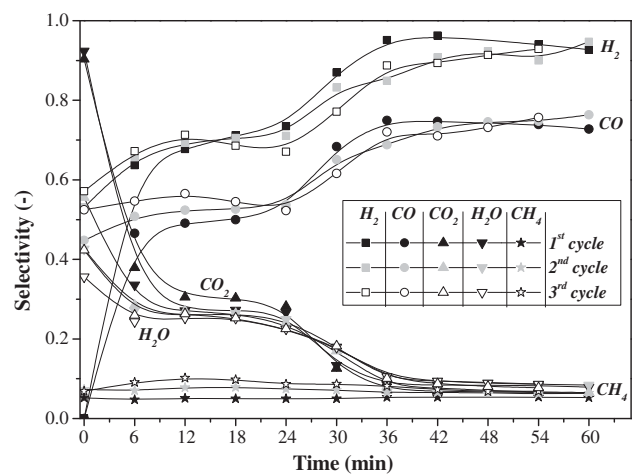


Fig. 5. Temporal evolution of products selectivity in the reduction step of fresh triple oxide with methanol, as a function of the cycle number. $T = 700$ °C.

practical application of the process, but at that point arises the problem of the possible accumulation of coke in successive redox cycles.

3.5. Successive redox cycles

An experiment consisting of several redox cycles was conducted in order to determine the decay in activity of the iron oxide after each reduction and oxidation step. This behavior might be due to the alteration of the solid structure with alternated atmospheres (methanol and water) [11], thermal sintering and increasing coke deposition.

Fig. 5 shows the selectivity toward products during the reduction step at 700 °C of three successive redox cycles. As it can be seen, selectivity toward each product has similar tendency along solid reduction time. Moreover, when the solid is completely reduced (i.e., up to about 36 min), selectivities reach the same level irrespective of the cycle number.

The global performance for each cycle (i.e., after reduction plus oxidation steps), is clearly identified from Fig. 6. This figure represents the relative value of hydrogen storage density (H_2SD) obtained after each redox cycle, expressed as the ratio of the actual volume of hydrogen released to the theoretical stoichiometric maximum expected for magnetite when reoxidized by steam (r.13) (i.e., 419 N mL g^{-1}). It is classified by cycle number and reduction temperature tested [16].

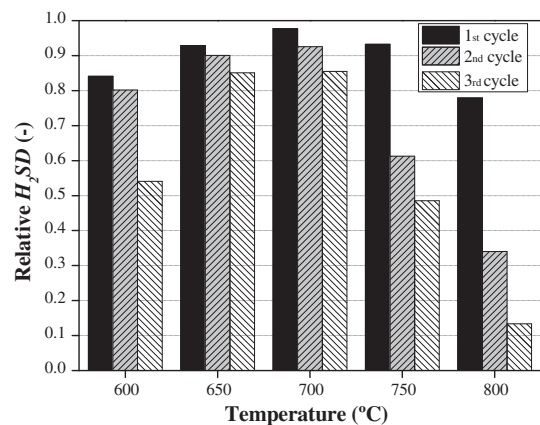


Fig. 6. Hydrogen storage density (H_2SD) relative to the theoretical one for hematite, as a function of cycle number and reduction temperature.

Optimal hydrogen generation was obtained for reduction steps performed at 700 °C. Even though metallic iron shows some wear degree, as it could be expected in view of the behavior of reduction step (Fig. 5), hydrogen release after the third cycle is up to 85% of H_2SD maximum value (to magnetite). In experiments performed with reduction temperatures below 700 °C, hydrogen storage density is lower. This effect is intensified along the cycles (from the first to the third cycle), and it might be associated with coke accumulation over the solid bed surface, which affects solid reactivity by fouling of active sites. In experiments with reduction temperatures above 700 °C, thermal sintering is an important factor of iron exhaustion also leading to lower values of relative hydrogen storage density. This issue is intensified in second and third cycle.

3.6. Carbonaceous depositions

Coke deposited over the solid bed during reduction step with methanol does not react with steam during the oxidation step at 500 °C. Iron oxides (Fe_xO_y) or Fe exert a role as promoters of methanol decomposition, which would produce carbonaceous deposition (r.3) at mild temperatures [6]. At the same time, iron oxides allow CO disproportionation (r.12) at temperatures around 600 °C. As result, carbon filaments are formed [31]. Filamentous depositions are unstable at experimental temperatures (~ 600 °C),

and tend to turn into graphitized structures [6]. When the oxidation step is carried out, the presence of water besides the release of hydrogen (r.13), can promote structured or graphitized growing of coke by adsorption and diffusion effect over iron metallic particles. In this sense, Nasibulin et al. [32] have demonstrated that H_2O and CO_2 , fed to the reactor or formed upstream on the bed, can play an important role downstream in the single-walled carbon nanotubes (CNTs) growth. This hypothesis is also supported by the work of Hata et al. [33], who have recently demonstrated the importance of water vapor in providing conditions for efficient growth of CNT forests from methane.

In order to verify the structure of carbon deposits, several essays were performed using SEM and TEM. Fig. 7a shows SEM analysis of a coked sample, taken after the oxidation step of a series of three redox cycles (reductions of triple oxide by methanol at 650 °C and reductions with steam at 500 °C). Depositions have filamentous structure, with space random arrangement and variable dimensions (nanotube diameters from 20 to 50 nm and length between 200 nm and close to 1 μm). Inner structure was identified by TEM technique (Fig. 7b and c). The picture on the left, (Fig. 7b) shows one of the filaments as a hollow structure with straight walls. In order to explain the formation of these tubes, the right picture (Fig. 7c) indicates that the generation of these nanotubes is promoted from metallic particles (Fe) found in the tip of the structure.

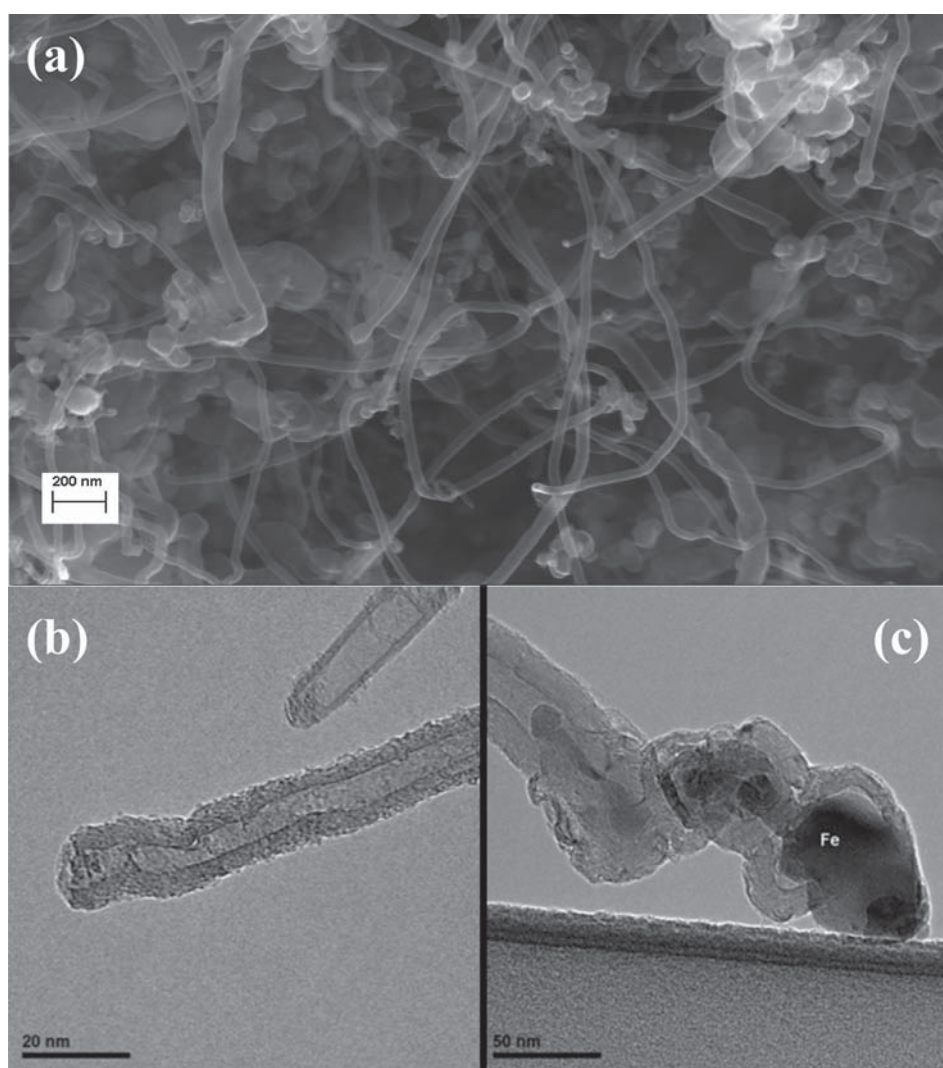


Fig. 7. (a) SEM image of coke and (b, c) TEM images of carbon filaments after three redox cycles (reduction steps at 650 °C, oxidation steps at 500 °C).

Since the accumulated coke is not removed by the oxidation steps with steam, an efficient removal method for carbonaceous deposits is needed in order to allow continuous application of the SIP process. In this sense, combustion experiments were carried out with diluted air in a thermobalance. Results (not shown) indicate that coke can be removed by combustion in air from 450 to 650 °C. Thus, periodic inclusion of a decoking stage in the SIP process would allow carbon removal in a separate stream apart from that where hydrogen is obtained.

On this way, the steam–iron process with methanol as reducing agent, and unlike simple catalytic decomposition, allows obtaining a hydrogen stream free of CO or CO₂. These species could be separated as a stream coming from reduction step (mainly CO mixed with H₂), and a coke combustion exhaust stream (CO_x).

4. Conclusions

The use of doped iron oxides supposes an alternative to simultaneous production and purification of hydrogen using redox processes. This system could be used in exploitation of bio-oils from agro-wood wastes. Iron oxides act as catalysts and decompose methanol completely into CO and H₂. Although coke is formed over solid bed during the reduction step, this deposition is constituted by filaments with high graphitization level. This coke adopts an inert role during oxidation steps with steam at 500 °C. On this way, carbon is preserved and hydrogen released keeps its purity with CO_x species below 50 ppm. Optimum temperature scheme for the process was found to be 700 °C for reductions and subsequent oxidations at 500 °C. These allow a minimum solid exhaustion and high hydrogen release (up to 85% of the theoretical maximum) along cycles. Further investigations should be focused on strategies to increase the hydrogen storage capacity from the first cycle, approaching to the stoichiometric theoretical value, and therefore improving the stability of the process along cycles.

Acknowledgments

Financial support for this research has been provided by the Spanish *Ministerio de Ciencia e Innovación* (MICINN), through project ENE2010-16789. J. Plou also thanks the same institution for the grant BES-2011-045092. Financial aid for the maintenance of the consolidated research group CREG has been provided by the *Fondo Social Europeo* (FSE) through the *Gobierno de Aragón* (Aragón, Spain).

References

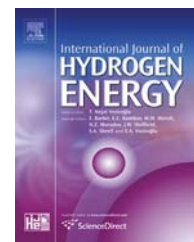
- [1] M. Bertero, F. de la Puente, U. Sedran, *Fuel* 95 (2012) 263–271.
- [2] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, *Biomass Bioenergy* 14 (1998) 103–113.
- [3] S. Fukase, T. Suzuka, *Can. J. Chem. Eng.* 72 (1994) 272–278.
- [4] F. Gong, T. Ye, L. Yuan, T. Kan, Y. Torimoto, M. Yamamoto, Q. Li, *Green Chem.* 11 (2009) 2001–2012.
- [5] M.F. Bleeker, H.J. Veringa, S.R.A. Kersten, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 53–64.
- [6] W.L. Holstein, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1363–1372.
- [7] V. Hacker, R. Frankhauser, G. Falsechini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr, K. Koldesch, *J. Power Sources* 86 (2000) 531–535.
- [8] S.J. Gasior, A. Forney, J. Field, D. Bienstock, H. Benson, Report of Investigations 5911, United States Department of Interior, Bureau of Mines, 1961.
- [9] M.F. Bleeker, S.R.A. Kersten, H.J. Veringa, *Catal. Today* 127 (2007) 278–290.
- [10] J.A. Peña, E. Lorente, E. Romero, J. Herguido, *Catal. Today* 116 (2006) 439–444.
- [11] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 615–626.
- [12] E. Lorente, Q. Cai, J.A. Peña, J. Herguido, N.P. Brandon, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5554–5562.
- [13] C. Sanz, J. Plou, P. Durán, J.A. Herguido, J.A. Peña, Hydrogen from synthetic biogas by dry reforming and steam–iron; reaction mechanism. I. International Congress of Chemical Engineering (ICCE 2012), Conference Book of Abstracts, T8-016, Sevilla (Spain), ISBN 988-84-695-3536-3.
- [14] J. Berenguer, P. Duran, E. Romero, J. Herguido, J.A. Peña, Hydrogen production from biogas using redox oxides in a fixed bed reactor, World Hydrogen Energy Conference WHEC – Toronto, 2012, p. A97.
- [15] J. Plou, P. Duran, E. Romero, J. Herguido, J.A. Peña, Modified metal oxides for energy and hydrogen production from biogas. STA thermogravimetric study of the reduction step, in: 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA – Prague 2012, ISBN 978-80-905035-1-9.
- [16] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7043–7050.
- [17] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, *J. Power Sources* 192 (2009) 224–229.
- [18] S. Takenaka, K. Nomura, N. Hanaizumi, K. Otsuka, *Appl. Catal. A: Gen.* 282 (2005) 333–341.
- [19] K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, S. Takenaka, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 335–342.
- [20] J.C. Ryu, D.H. Lee, K.S. Kang, C.S. Park, J.W. Kim, Y.H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 252–260.
- [21] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M.V. Martínez Huerta, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 337 (2008) 86–96.
- [22] A. Palacios, L. Martínez, E. Romero, P. Duran, J. Herguido, J.A. Peña, Effect of impurities of the solid on the subsequent hydrogen release in steam–iron process, in: D. Stolten, T.E. Grube (Eds.), 18th World Hydrogen Energy Conference – Essen (Germany), Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, Essen, 2010, p. 379.
- [23] P. Duran, E. Romero, J. Herguido, J.A. Peña, Separation and storage of hydrogen by redox process using modified iron oxides in a fixed bed reactor. I. Symposium Ibérico de Hidrógeno, Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas, HYCELTEC – Bilbao (Spain), 2008, ISBN 978-84-9860-101-5.
- [24] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Appl. Catal. A: Gen.* 231 (2002) 65–80.
- [25] M.P. Kapoor, A. Raj, Y. Matsumura, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44–45 (2001) 565–572.
- [26] S.D. Jackson, D.S. Anderson, G.J. Kelly, T. Lear, D. Lennon, S.R. Watson, *Top. Catal.* 22 (2003) 173–182.
- [27] E. Manova, T. Tsoncheva, C.L. Estournès, D. Paneva, K. Tenchev, I. Mitov, L. Petrov, *Appl. Catal. A: Gen.* 300 (2006) 170–180.
- [28] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 13425–13434.
- [29] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 17–27.
- [30] J. Plou, P. Duran, J. Herguido, J.A. Peña, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 6995–7004.
- [31] A.S. Anisimov, A.G. Nasibulin, H. Jiang, P. Launois, J. Cambedouzou, S.D. Shandakov, E.I. Kaupinnen, *Carbon* 48 (2009) 380–388.
- [32] A.G. Nasibulin, D.P. Brown, P. Queipo, D. Gonzalez, H. Jiang, E.I. Kaupinnen, *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 179–184.
- [33] K. Hata, D.N. Futaba, K. Minuzo, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* 306 (2004) 1362–1364.

Artículo V

E. Hormilleja, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor". *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 5267-5273

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor

E. Hormilleja, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña*

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, Ed. I+D, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 September 2013

Received in revised form

18 December 2013

Accepted 1 January 2014

Available online 1 February 2014

Keywords:

Bio-ethanol

Hydrogen

Steam-Iron

Redox

Chemical looping

ABSTRACT

This research is devoted to the use of ethanol (i.e. bio-ethanol) in the combined production and purification of hydrogen by redox processes. The process has been studied in a single lab scale fixed bed reactor. Iron oxides, apart from their remarked redox behavior, exert an important catalytic role allowing the complete decomposition of ethanol at temperatures in the range from 625 to 750 °C. The resulting gas stream (mainly H₂ and CO) reduces the solid to metallic iron. During a subsequent oxidation with steam, the solid can be regenerated to magnetite producing high purity hydrogen (suitable to be used in PEM fuel cells). Even though small amounts of coke are deposited during the reduction step, this is barely gasified by steam during the oxidation step (detection of CO_x in concentrations lower than 1 ppm). Influence of parameters like temperature, ethanol partial pressure and alternate cycles' effect has been studied in order to maximize the production of pure hydrogen.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The present study is focused in the joint production and purification of hydrogen from renewable ethanol. Ethanol is a great option which can be converted into hydrogen due to its relative low-toxicity (lesser than that of methanol), easy-generation from renewable sources, and low production costs [1].

Nowadays, most ethanol is produced by fermentation processes using raw materials like sugar cane, cereal grain and other materials with high starch content [2]. This way, biomass has produced up to 85.2 million cubic meters per year of bio-ethanol in 2012 all over the world [3], being currently the most used biofuel in transportation [4]. To refer to this

commodity the term “bio-ethanol” has been adopted not only to specify its biological origin but also or primarily as a marketing resource. During the last decade, ethanol has attracted considerable attention given that its research has achieved interesting improvements through the so called sustainable 2nd generation bio-fuels (ethanol obtained from lignocellulosic materials) [5]. This research has been the consequence of trying to avoid the drawbacks derived from the use of agro-food assets in the production of fuels, and to confer added value to crops and lands of low productivity [6].

The main process to produce hydrogen from ethanol involves steam reforming [7]. Nevertheless, an original method has been proposed in the near past that consists in its thermal catalytic decomposition [1]. This method takes advantage not only of the hydrogen production itself, but also of the

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762390; fax: +34 976 762043.
E-mail address: jap@unizar.es (J.A. Peña).

coproduction of carbon nanostructured materials (carbon nanofibers – CNF and nanotubes – CNT). Although, it has been studied by several research groups [1,8], the drawback of low hydrogen purity by significant presence of CO and CO₂ still remains.

The goal sought in this work tries to cope with this problem through the simultaneous production and purification of hydrogen from ethanol by the steam iron process (SIP) [9,10], in a fixed bed reactor. This process is based on alternate cycles of solid reduction and oxidation. During reduction steps, a highly reductive stream (ethanol) reacts with iron oxides to produce a reduced form of the solid and variable compositions of the exhaust gases. On a later step, the previously reduced iron is re-oxidized with steam to form magnetite and a high purity hydrogen stream [4]. This process is closely related also to the chemical looping reduction, a variant of the chemical looping combustion using steam to re-oxidized the solid and releasing hydrogen [11].

1.1. Reaction network

Based on literature [1,8,12], the reactions that probably better describe the process of ethanol decomposition along the experiments are the following:

Thermal decomposition:



Ethanol dehydration:



Besides, these products could generate the following reactions:



The sum of reactions (r.1) plus (r.3), and (r.2) plus (r.4), would conform the *ethanol decomposition* reactions (r.5) and (r.6):



On the other hand ethylene from (r.2) could be *hydrogenated* as shown in (r.7):



Methanol could come from the *carbonylation* of ethanol to ethyl formate, followed by *catalytic hydrogenolysis* of the ethyl formate to methanol and ethanol [12] resulting in:



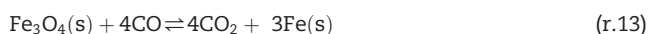
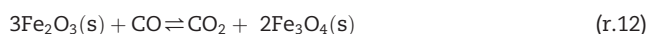
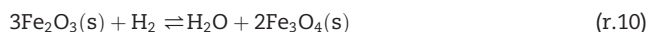
The presence of CO₂ could result also from *steam reforming* of ethanol if water can be present in the reacting atmosphere:



Ethanol decomposition, as described by (r.1), (r.5) and (r.6) generates a gas stream rich in hydrogen and carbon monoxide with a considerable reductive potential that could allow

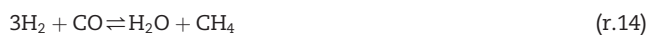
the reduction of the solid starting from hematite up to metallic iron. This would constitute the first step of the above mentioned SIP.

At the experimental conditions used throughout this work (600–750 °C and 1 bar), iron oxide reduction by hydrogen exhibits two stages [9,13]: The first one consists in the reduction from hematite (Fe₂O₃) to magnetite (Fe₃O₄) (r.10). The second is the reduction from magnetite to metallic iron (r.11). Similar behavior can be attained when CO is the reducer gas (r.12) and (r.13). Although reduction of intermediate wustite was expected at temperature higher than 570 °C [14] according to thermodynamic solid phase diagrams [15], it was not empirically evidenced.



During the second step of steam iron process, the reduced iron is oxidized by steam producing pure hydrogen. The former solid is regenerated only to intermediate magnetite due to thermodynamic restrictions at experimental temperatures and partial pressures (reverse of r.11, now on labeled as r.11*).

It is important to note that also reactions between gaseous reactants and products can take place within the reactor. These could produce reactions such as *methanation* (r.14), *Water Gas Shift* (r.15) or *Boudouard* reaction (r.16).



Finally, deposited coke during the reduction step could be gasified during the subsequent oxidation step, as shown in (r.17).



2. Experimental

2.1. Experimental setup

The experimental system consisted of a cylindrical fixed bed reactor made out of quartz ($\varnothing_i = 13$ mm, $L = 420$ mm). The solid bed is constituted by 2.125 g: 75%w “triple” oxide (Fe₂O₃, Al₂O₃ and CeO₂). Its length is roughly 2 cm. The usage of an additivated solid (cerium and aluminum oxides), $\varnothing_{\text{particle}} = 160\text{--}200$ μm, has been proposed in order to improve the stability to sintering of the solid [16]. The other 25%w is SiO₂ of same diameter acting as inert. Silica is added to avoid agglomeration of the reacting solid upon reoxidation and to decrease preferential pathways of the gas stream in its cross-sectional distribution. No temperature profiles greater than

Table 1 – Molar flow ratios of different species at the exit vs. ethanol feed at the entrance of the reactor for a blank (without solid) and with a sample of “triple” oxide in the reduction step.

[Adim]	$\frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}}$	$\frac{\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}}$	$\frac{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}}$	$\frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}}$	$\frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}}$	$\frac{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}}$	$\frac{\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}}$	$\frac{\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{in}}}$
Blank	0.133	0.180	0.184	0	0.364	0.327	0.087	0.005
Triple oxide	0.119	0.107	0.734	0.784	0	2.899	0	0.004

2 °C were detected along the bed in any of the steps (reduction or oxidation) ensuring an isothermal behavior. The solid bed is settled over a quartz porous plate ($\phi_{\text{mesh}} = 90 \mu\text{m}$).

In both reduction and oxidation experiments, the reaction system was operated at atmospheric pressure. Total gas flow (250 NmL min⁻¹, large enough to avoid external diffusional control) was fed from top of the reactor (WHSV = 2.0 h⁻¹; GHSV = $5.7 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$). Ethanol was used in the reduction steps (partial pressure of 0.05, 0.1 and 0.15 bar; $\dot{n}_{\text{in}}^{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 1.12 \text{ mmol min}^{-1}$ for 0.1 bar) diluted in He, while water was fed in the oxidation steps (partial pressure of 0.25 bar; $\dot{n}_{\text{in}}^{\text{H}_2\text{O}} = 2.79 \text{ mmol min}^{-1}$) also diluted in He. Ar (partial pressure of 0.05 bar) was used as internal standard. Ethanol and water were dosed by respective HPLC pumps Shimadzu LC-20AT. After that, the liquids were vaporized and fed to the reactor. Inert gases (He and Ar) were added through mass flow meters Brooks 5850 and Alicat Scientific.

The reactor was contained inside an electric oven. Temperature interval for reduction experiments was set from 625 °C to 750 °C, while the oxidation step was always performed at 500 °C. The experiments at different reduction temperatures were carried out along three successive reduction and oxidation cycles, while the analysis of the influence of ethanol partial pressure was conducted through one redox cycle.

Exhaust gases (including steam and ethanol) were analyzed using a gas chromatograph (TCD) Agilent 7890A.

2.2. Solid preparation

The reactive solid (“triple”) was a mixture of 98%w Fe₂O₃, with two additives: 1.75%w Al₂O₃ and 0.25%w CeO₂. Alumina decreases sintering effects over the iron oxide, which results in a higher efficiency and stability [16]. Ceria promotes and increases redox reaction rates. This formula was previously tested and validated as optimal for high performance in hydrogen purification from methanol decomposition [17].

The synthesis of the triple oxide was carried out by a method based in the precipitation of citrates from metallic nitrates. Obtained gel was dried at 60 °C (12 h), then calcined to 800 °C ($\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$) and finally sieved to 160–200 μm particle diameter. More details about the synthesis route and proportions of reagents can be found in literature [17,18].

3. Results

3.1. Thermal decomposition of ethanol

Thermal decomposition of ethanol was checked out in absence of solid at 700 °C. Stable conversion of ca. 46% was

achieved along the time (for more than 3 h of time on stream). Methanol and hydrogen were the majority products, followed by a smaller generation of CO, CH₄ and H₂O. In addition, a minimum quantity of ethylene and ethane (selectivities in the order of 1%) were observed. CO₂ presence was not figured out, but a little deposition of coke over the porous plate was visually detected after the experiment.

Table 1 includes the major species for a blank experiment (thermal decomposition without solid), as well as the results obtained using the same processing conditions with “triple” oxide during the reduction step. Ethanol molar feed was always 1.12 mmol min⁻¹ for a partial pressure of 0.1 bar.

3.2. Solid reduction with ethanol

Fig. 1 shows the composition of the exhaust gases during the first reduction step at 675 °C. Since no ethanol was detected at the exit, it might be concluded that the solid plays an active role, probably through decomposition reactions (r.5) and (r.6), and by consumption of lattice oxygen of Fe₂O₃. During a first stage (labeled as Stage “A” in Fig. 1) and for 5 min, reduction of hematite to magnetite follows reactions (r.10) and (r.12) through emerging H₂ and CO. This point will be documented later on.

During the following stage (Stage “B” in Fig. 1), solid is progressively being reduced from magnetite to metallic iron as described by reactions (r.11) and (r.13). Reaction rates are quite lower than in the previous stage, showing a slight increase in selectivity towards H₂ and CO along time. Both stages extend up to the first 25 min (end of solid reduction).

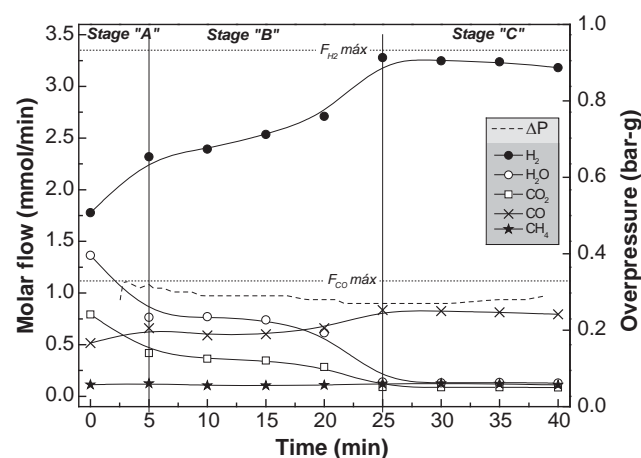


Fig. 1 – Product distribution and overpressure profile along time for the reduction of fresh iron oxide with ethanol (1.12 mmol min⁻¹, 0.1 bar) at 675 °C.

From this time on, molar flows show a stable behavior with high values for H_2 and CO , very close to the stoichiometric values ($3.36 \text{ mmol min}^{-1}$ and $1.12 \text{ mmol min}^{-1}$, respectively, at the operating conditions) provided by the decomposition of ethanol according to reaction (r.5) (Stage “C” in Fig. 1). Consequently low selectivities (ca. 3%) towards oxidized species (H_2O and CO_2) were observed in this same period.

The deviation in the elemental balance (e.g. relative difference between output molar flow and input molar flow for each component) for C, H and O performed at the exit of the reactor on gas phase during a reduction experiment (Fig. 2), shows that a good balance closure has been achieved for hydrogen. However, high excess of oxygen is obtained during the first reduction minutes due to the oxygen contribution coming from the solid. Carbon shows an important deficit (e.g. carbon accumulation within the reactor) from the very beginning, stabilizing at constant closure deviation from 10 min on. This indicates that carbon deposition proceeds at an almost constant rate over solid particle surface. Presence of amorphous as well as structured nanotubes has been evidenced by TEM after each cycle (not shown), being of similar characteristics as those found in analogous studies using methanol as test reagent [17]. Although iron carbides were sought by XRD of coked samples after reduction, they were never detected.

This coke deposition causes a slight overpressure increase in the bed (dashed curve in Fig. 1) during the first minutes of reaction, stabilizing later on with inconsequential values (close to 0.3 bar-g at experimental conditions corresponding to Fig. 1). Only for longer times on stream, and always within Stage “C” would be found a deviation from this behavior, showing an abrupt increase in pressure drop (not presented here) that could jeopardize the operation of the reactor. Nevertheless, it should be noted that actually Stage “C” is not necessary for the steam iron process performance; therefore the reduction step should be interrupted when reaching this Stage “C” in order to avoid overpressure problems.

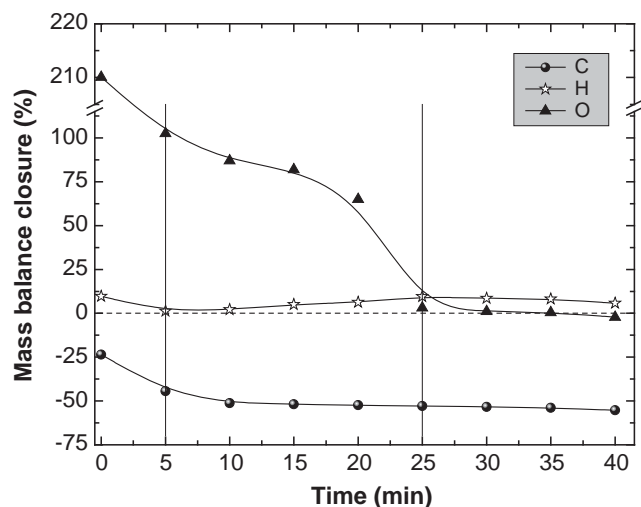


Fig. 2 – Elemental mass balance closures (output over input molar flows) for reduction of fresh iron oxide with ethanol (0.1 bar) at 675 °C.

3.3. Solid reoxidation with steam and H_2 generation

After the reduction step in which iron oxide is transformed into metallic iron, the next step consists of an oxidation with steam [19], according to reaction (r.11*). Fig. 3 shows the temporal evolution of steam and products (H_2 and CO_x) at 500 °C after the reduction step shown in Fig. 1 (675 °C). As time goes by, H_2 production decreases while steam rises in the same proportion. At the end of the experiment, the maximum theoretical value of hydrogen production is almost reached ($26.20 \text{ mmol } H_2$ vs $26.24 \text{ mmol } H_2$). In addition, only a minimal amount of CO and CO_2 was detected in exhaust gases by GC (concentrations always lower than 1 ppm), which maintains by far the purity standards required for the application of hydrogen in PEMFC, and reflects the inert character of the coke produced in the reduction step. Carbon gasification by reaction (r.17) results to be minimum.

3.4. Influence of partial pressure of ethanol

Fig. 4 shows the influence of ethanol partial pressure (0.05, 0.10 and 0.15 bar) over hydrogen and water molar flows during the reduction of fresh solid along time ($T_{\text{red}} = 675 \text{ °C}$). The three characteristic stages of fresh solid reduction (Stages “A”, “B” and “C” in Fig. 1) can be distinguished each one with their own values but showing the same trend. As it could be foreseeable, the higher the ethanol partial pressure, the higher the reduction rate. The stable behavior correspondent to Stage “C” in Fig. 1 also depends on the reactant partial pressure, taking longer to reach it for those experiments with lower ethanol partial pressures at the entrance.

3.5. Influence of reduction temperature

The complete reduction of fresh solid is reached in a shorter time by increasing its temperature. This effect is shown in Fig. 5, where it is represented the effect of temperature on the temporal evolution of water molar flow at the exit of the reactor during the reduction step of fresh triple oxide with

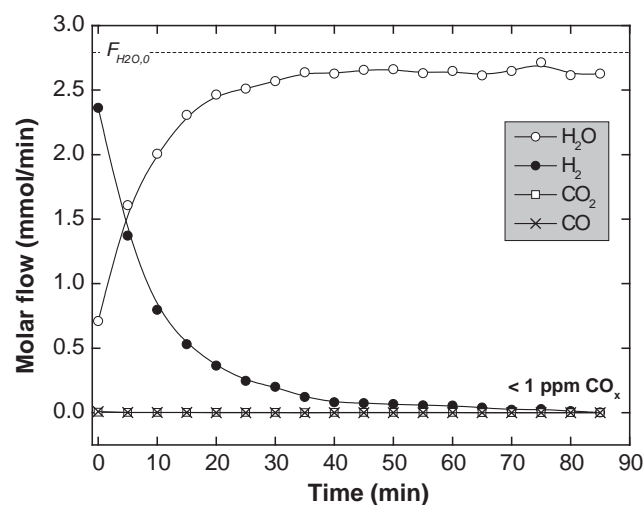


Fig. 3 – Reactive and products distribution during the first oxidation step at 500 °C (previous reduction step at 675 °C).

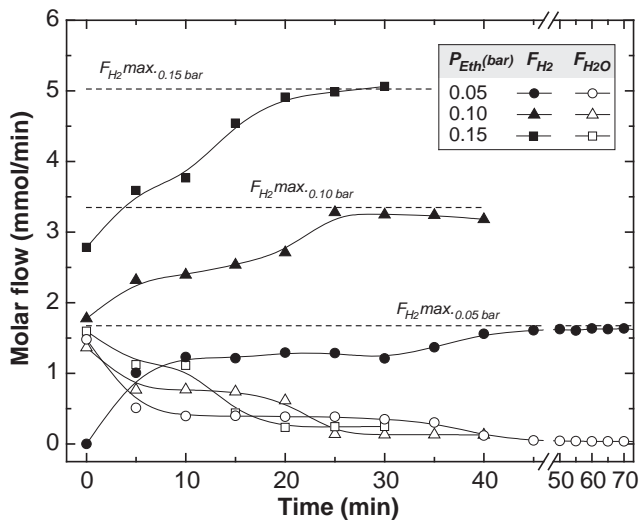


Fig. 4 – Effect of the variation of ethanol partial pressure on the reduction of fresh iron oxide at 675 °C.

ethanol. At the same time, the graph shows in dashed lines the thermodynamic theoretical values corresponding to ethanol catalytic decomposition equilibrium corresponding to Stage “C” in Fig. 1. This way, the proximity between experimental curves and theoretical equilibrium values is verified.

Nevertheless, reaction rates during the oxidation step become slower by increasing the temperature of the previous reduction step. This fact is a consequence of sintering, which results in a decrease of the solid reactivity. This is shown in Fig. 6 where it is represented the temporal evolution of hydrogen molar flow during the oxidation step (500 °C). Furthermore, it has been found that all curves in Fig. 6 present a coincident molar flow value at approximately 10 min of reaction. This time (t^*) corresponds to the minimum theoretical time to attain the complete oxidation of the solid, which would be achieved if reaction rate were maximum.

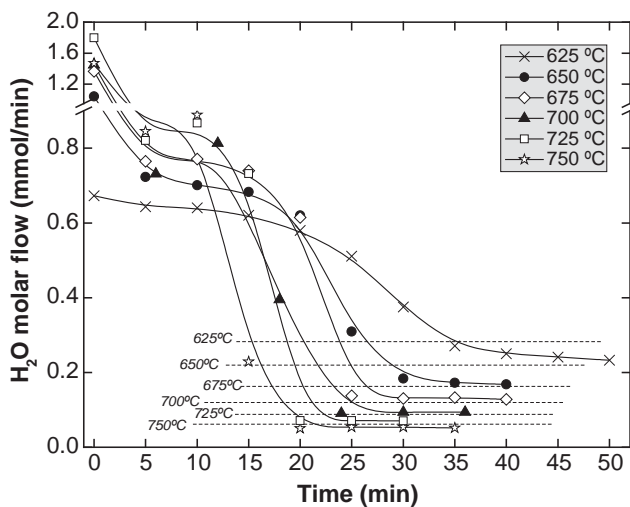


Fig. 5 – Effect of temperature variation on the temporal evolution of water molar flow during the reduction step ($p_{\text{ethanol}} = 0.1$ bar).

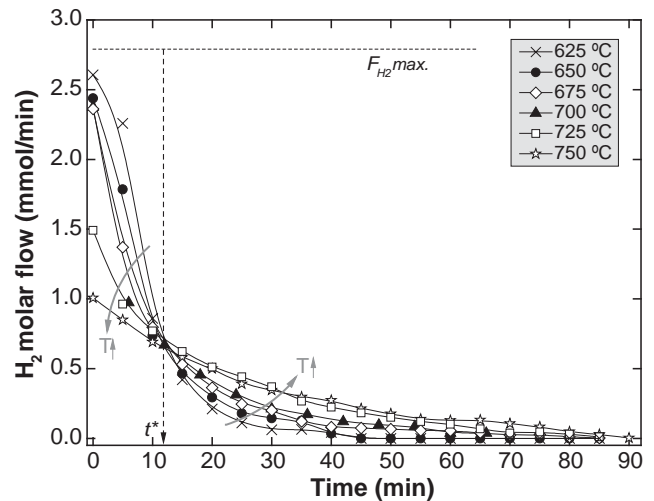


Fig. 6 – Influence of reduction temperature on hydrogen produced during the subsequent oxidation step with steam at 500 °C.

3.6. Influence of redox cycles

Experimental series consisting of three consecutive redox cycles were conducted at different temperatures for reductions ($p_{\text{ethanol}} = 0.10$ bar) and oxidations (fixed at 500 °C and $p_{\text{water}} = 0.25$ bar) in order to determine the redox decay capacity of the iron oxide after each reduction and oxidation cycle.

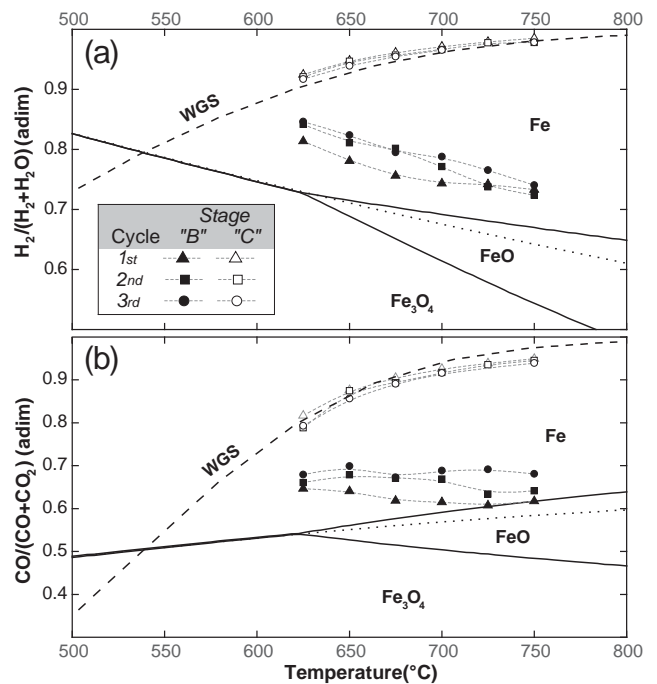


Fig. 7 – Baur–Glaessner and Water Gas Shift theoretical equilibrium diagram and (a) ratio $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$ and (b) ratio $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ in the exit gas stream along three successive redox cycles.

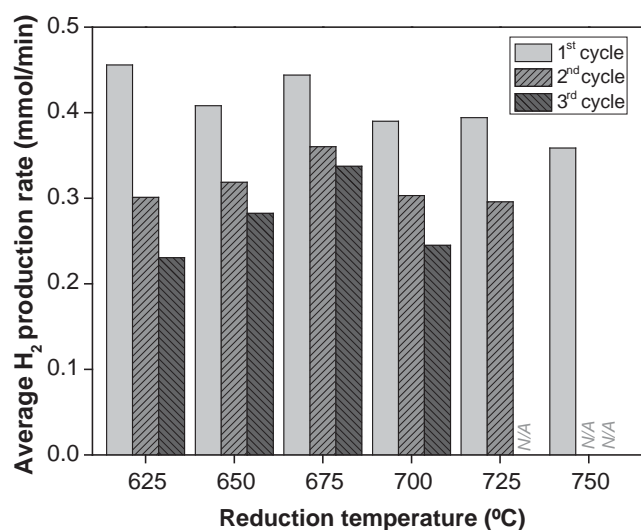


Fig. 8 – Average hydrogen production rate per cycle (reduction + oxidation time) for 3 consecutive redox cycles and different temperatures.

Results are shown in Fig. 7 where ratios corresponding to a Baur–Glaessner diagram [15] were calculated. This diagram exposes the existing thermodynamic equilibrium between solid phases depending on the partial pressures of the reducer (H_2 and CO) and oxidant (CO_2 and H_2O) species. This way, the pertinent $H_2/(H_2 + H_2O)$ (Fig. 7(a)) and $CO/(CO + CO_2)$ (Fig. 7(b)) ratios were obtained for both magnetite–iron (Stage “B” in Fig. 1) and ethanol catalytic decomposition equilibria (Stage “C” in Fig. 1). A similar behavior was found between $H_2/(H_2 + H_2O)$ and $CO/(CO + CO_2)$ ratios. Experimental ratios at tested temperatures are indicated over the theoretical curves. Ratios corresponding to magnetite–iron equilibrium (Stage “B”) are represented with black symbols, whereas the ones related to ethanol catalytic decomposition (Stage “C”) are symbolized by white symbols. There is no superposition of the ratios obtained along Stage “B” over any of the curves exhibited in the diagram. The reason for this behavior is that reduction from Fe_3O_4 to Fe through FeO consists of a solid–gas reaction with slow kinetics compared to that of gas–gas reactions, so that apparently the gas stream residence time in the bed is not long enough to reach the equilibrium. Thus, the reducing potential of the gas stream leaving the reactor is higher than that corresponding to the equilibrium condition (i.e., higher H_2 and CO contents than actual). On the contrary, ethanol decomposition equilibrium perfectly overlaps with the predicted equilibrium for the Water Gas Shift reaction (r.15), clearly implying that this reaction controls the composition of the gases exiting the reactor once the iron oxide has transformed in metallic iron during the reduction step.

On the other hand, time needed to oxidize the solid is found to increase with the number of redox cycles. What is more, a slight degradation of the structure due to the operation at high reduction temperatures is added to the mentioned thermal ageing because of conducting experimental series of successive redox cycles: the higher the number of cycle, the more distant is the gas composition respecting that of the magnetite–iron equilibrium (Fig. 7).

3.7. Optimal condition parametric study

Various factors must be considered in order to decide the optimal reduction temperature among those tested (625–750 °C). Hydrogen average production rate increases as it does the reduction temperature (Fig. 5); therefore lower ethanol flow is necessary to completely reduce the solid at higher temperatures. In turn, the lower the reduction temperature, the higher the hydrogen production rate during the subsequent oxidation step, probably due to a lower thermal stress. Taking into account the tradeoff between these opposite trends, a maximum is found around 675 °C for hydrogen production rate per total cycle time (reduction – up to the beginning of “Stage C” – plus oxidation times) as shown in Fig. 8. This graph exhibits a very similar average value of hydrogen production rate between 625 °C and 675 °C for the first redox cycle, nevertheless the production rate is clearly higher at 675 °C for both, second and third cycles, in the operation at 675 °C. Thus, the optimum behavior regarding temperature is more clearly identified in subsequent cycles after the first one. Values for 2nd cycle at 725 °C and 2nd and 3rd cycles at 750 °C are not available (N.A. in Fig. 8) due to the intense pressure drop experimented by the solid bed by coke deposition.

Although coke is formed during the reduction step, it adopts an inert role during oxidation steps at 500 °C, keeping the purity of the hydrogen stream released. Consequently, the periodic inclusion of a decoking step in the process should be needed in order to remove periodically the deposited carbon in a separate stream apart from that where hydrogen is obtained.

4. Conclusions

The tested oxide (“triple” oxide based in hematite, alumina and ceria) has proved to be able to decompose an ethanol stream at temperatures above 625 °C. Main gaseous products released from this decomposition (hydrogen and carbon monoxide) can reduce the oxide in three marked stages: “A”, from hematite to magnetite consuming lattice oxygen from the iron oxide; “B”, from magnetite to metallic iron (probably through wustite although it was never detected), a stage mostly governed by a pseudo-equilibrium between solid phases and gas atmosphere, and finally a third stage “C”, clearly governed by the Water Gas Shift equilibrium. These stages have been checked out in several conditions (temperatures and ethanol partial pressures). A hypothetical reaction network that describes appropriately the reduction process has been identified as well.

Coke formation has also been evidenced during the reduction step following an almost linear trend along time. Once the iron oxide has been completely reduced, reoxidation to magnetite by steam at 500 °C releases hydrogen of high purity with CO_x species content lower than 1 ppm. This fact allows concluding that at these temperatures, coke behaves as an inert material for steam gasification.

Also the effect of consecutive redox cycles has been tested, concluding that reduction temperature has a significant effect

in the behavior of the subsequent steps: the higher the temperature, the greater the sintering of the solid, but also the lower the content of carbon deposited on its surface. Thus, a tradeoff between temperature and coke deposition along cycles has concluded that an optimum temperature of 675 °C should be employed.

Acknowledgments

Financial support for this research has been provided by the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), through project ENE2010-16789. J. Plou also thanks the same institution for the grant BES-2011-045092. Financial aid for the maintenance of the consolidated research group CREG has been provided by the *Fondo Social Europeo* (FSE) through the Gobierno de Aragón (Aragón, Spain).

REFERENCES

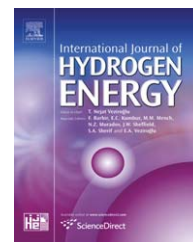
- [1] Li W, Wang H, Ren Z, Wang G, Bai J. Co-production of hydrogen and multi-wall carbon nanotubes from ethanol decomposition over Fe/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal B Environ* 2008;84(3–4):433–9.
- [2] Jørgensen H, Kristensen JB, Felby C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels Bioprod Biorefining* 2007;1(2):119–34.
- [3] Global Renewable Fuels Alliance (GRFA). Global ethanol production to reach 85.2 billion liters in 2012. *World Grain*; August 2012.
- [4] Balat M, Balat H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Appl Energy* 2009;86(11):2273–82.
- [5] Evans G, Smith C. 5.11-Biomass to liquids technology. In: Ali S, editor. *Comprehensive renewable energy*. Oxford: Elsevier; 2012. pp. 155–204.
- [6] Mattos LV, Jacobs G, Davis BH, Noronha FB. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chem Rev* 2012;112(7):4094–123.
- [7] Chaubey R, Sahu S, James OO, Maity S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;23(0):443–62.
- [8] Mezalira DZ, Probst LD, Pronier S, Batonneau Y, Batiot-Dupeyrat C. Decomposition of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts to produce hydrogen and carbon nanostructured materials. *J Mol Catal a Chem* 2011;340(1–2):15–23.
- [9] Hacker V, Fankhauser R, Faleschini G, Fuchs H, Friedrich K, Muhr M, et al. Hydrogen production by steam-iron process. *J Power Sources* 2000;86(1–2).
- [10] Otsuka K, Kaburagi T, Yamada C, Takenaka S. Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides. *J Power Sources* 2003;122(2).
- [11] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayan P, de Diego LF. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38(2):215–82.
- [12] Hu B, Yamaguchi Y, Fujimoto K. Low temperature methanol synthesis in alcohol solvent over copper-based catalyst. *Catal Commun* 2009;10(12):1620–4.
- [13] Peña JA, Lorente E, Romero E, Herguido J. Kinetic study of the redox process for storing hydrogen reduction stage. *Catal Today* 2006;116(3):439–44.
- [14] Jozwiak WK, Kaczmarek E, Maniecki TP, Ignaczak W, Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl Catal a Gen* 2007;326(1):17–27.
- [15] Baur E, Glaessner A. Equilibrium between iron oxides and carbon monoxide and carbon dioxide. *J Chem Soc* 1903;84(2):423.
- [16] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *J Power Sources* 2009;192(1):224–9.
- [17] Campo R, Durán P, Plou J, Herguido J, Peña JA. Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor. *J Power Sources* 2013;242:520–6.
- [18] Kirchnerova J, Alifanti M, Delmon B. Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃–CeO₂–Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion. *Appl Catal a Gen* 2002;231(1–2):65–80.
- [19] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: oxidation stage and ageing of solid. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(2):615–26.

Artículo VI

J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. "Steam-iron process kinetic model using integral data regression". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 6995-7004

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Steam-iron process kinetic model using integral data regression

J. Plou, P. Duran, J. Herguido, J.A. Peña*

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 September 2011

Received in revised form

11 October 2011

Accepted 31 October 2011

Available online 29 November 2011

Keywords:

Hydrogen

Redox cycles

Steam-iron

Avrami

Simulation

ABSTRACT

A kinetic model describing the gas–solid non-catalytic reaction between iron oxides and hydrogen/methane gas mixtures has been proposed. This steam-iron process constitutes an interesting alternative in order to produce hydrogen without CO₂ generation, purifying streams of thermocatalytically decomposed natural gas. The study departed from a kinetic model obtained from differential regression of data acquired by thermogravimetry. This differential model (Avrami type) did not take into account some effects regarding the chemical equilibrium between reactants and products, neither those provided by the solid bed. To cope with this problem, some parameters were introduced in the kinetic model and experiments were performed in order to test the validity of the changes. These consisted of reduction steps with hydrogen and oxidations with steam along five alternated cycles in a fixed bed reactor. The refurbished reactor model (including kinetic model) consisted of a mono-dimensional fixed bed reactor working in non-stationary state. Initial parameter values were taken from the former kinetic model and later optimized with the aid of a Levenberg–Marquardt algorithm. The new model is able to predict with great accuracy the behaviour of the fixed bed reactor and represents an interesting tool for scale-up and process design.

Copyright © 2011, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen and fuel cells research became important issues during the last decade, as a promising way to replace fossil fuels [1]. Hydrogen is an energetic vector capable of transporting energy generated from renewable sources. Nowadays, the scientific efforts are focused on the improvement of hydrogen aspects as its production, separation and storage technologies. These areas though, still require an important research effort with the goal of a short term, ubiquitous application.

Currently, most of the hydrogen production (up to 80%) is performed by steam reforming of natural gas [2] because it is a low cost and relatively simple technology. The

thermocatalytic decomposition of methane is a promising alternative due to the co-production of carbon nanofibers, a smart material with high added value [3,4]. This process produces gas mixtures with high hydrogen content. Due to the fact that the reaction is limited by the thermodynamic equilibrium (methane equilibrium conversion around 90% at 800 °C) the use of a method to separate hydrogen and unreacted methane is required.

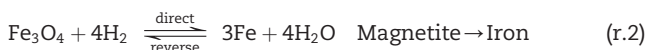
A possible solution to afford this separation could be the steam-iron process. This is a method developed at early 20th century [5], and later proposed to purify hydrogen enriched streams from biomass gasification processes among others [6]. It briefly consists of alternated reduction and oxidation

* Corresponding author. Tel.: +34 976762390; fax: +34 976762043.

E-mail address: jap@unizar.es (J.A. Peña).

cycles over iron oxides. In our case, reduction of hematite is carried out by hydrogen, while methane maintains unreacted. During the oxidation stage, hydrogen is produced by steam reacting over previously reduced iron. The steam in exhausted gases can easily be separated by condensation.

The main reactions describing the process are:



Reaction (r.1) is produced only during the first cycle (first reduction). After that, it is not possible to re-oxidize magnetite to hematite due to thermodynamic restrictions at the experimental conditions tested in this research ($T \leq 600^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1$ bar). Therefore “steam-iron” cycles throughout this work, were based exclusively on the reversibility of the second reaction (r.2).

Gas mixtures of hydrogen and methane as those obtained in a thermocatalytic decomposition of methane [7] were employed throughout this study. At low temperatures (above 450°C), hydrogen is able to reduce iron oxide (Fe_2O_3 or Fe_3O_4), while methane remains as inert [8]. As a result of hydrogen consumption, methane concentration in gas stream is increased. Hydrogen can be obtained further by oxidation of metallic iron with steam. On this way, the cyclic process is complete: hydrogen is consumed during the reduction step of the solid, as described by reaction (r.1) and/or direct (r.2), and can be reversely regenerated through the oxidation step, reverse (r.2).

Gas–solid reactions are mostly modelled by the “Shrinking Core” model of Yagi and Kunii [9] and later generalized by Levenspiel [10], and “Avrami” type models like the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov Model (JMAK) [11–15]. The first one is based on contracting geometries while the second one is based on nucleation kinetics. The Avrami model equation is very similar to a Weibull distribution function and can be interpreted as the probability of reaction inside the solid [16].

Kinetic description of the reaction system is complex and is restricted to experimental conditions on each laboratory, so there is uncertainty in characterizing the mechanism of gas–solid reactions [17]. Thus, the reaction mechanism is determined by the kinetic equation which could better explain the reaction behaviour and produces minimum error and minimum deviation in a non-linear regression. In the same way, the procedure to choose the best simulation model (reactor model plus kinetic model) will need similar error minimization.

The main objective of this work was the creation of a kinetic and reactor model suitable to predict the behaviour of a fixed bed reactor where steam-iron process is taking place, beyond the experimental conditions tested. To achieve

this goal, kinetics of the process were determined empirically using a thermogravimetric system acting as differential reactor [18,19], and a mono-dimensional, non-stationary reactor model programmed in MATLAB® [20]. On the other hand, the same process was carried out in a lab scale fixed bed reactor, which was used to check the validity of predictions and helped to modify the former kinetics including thermodynamic equilibrium and an integral fit analysis. It has allowed increasing the prediction capacity of the reactor as well as the kinetic model, using it as a tool for scale-up and economic projections, and opening the possibility to integrate it in a production and purification process at a greater scale.

2. Experimental

Experimental system is described in Fig. 1. It has three main sections: feeding, reaction and analysis zones.

The feeding zone consists in mass flow meters to control gas addition (A). Mixtures of hydrogen and methane were used in the reduction stages while argon was used as inert. Steam was used during the oxidation steps. Its flow was controlled as liquid by a HPLC pump (B) and then vaporized in a heater device (C). Inert as well as reactive gases including steam were properly mixed prior to their entrance to the reactor.

The reaction zone consists of a reactor made out of quartz (diameter 1.6×10^{-2} m; solid bed height 4.5×10^{-2} m; solid weight ~ 3.75 g). Experimental tests were carried out in isothermal mode. Temperature was controlled by five thermocouples along the bed (axial position). The temperature interval ranged from 450°C to 600°C .

Exhaust gases concentration (including steam), were evaluated by a GC equipped with a TCD detector and two packed columns (HP-PLOT MoleSieve and HP-PLOT Q). These constitute the key piece of the analysis device (E).

The solid used throughout the study was an iron oxide doped with alumina and ceria (98% Fe_2O_3 , 1.5% Al_2O_3 and 0.5% CeO by weight). This solid was synthesized by the “citrate” method and calcined at 620°C [21]. This oxide, with improved characteristics compared to pure hematite was obtained as result of previous studies where Fe_2O_3 was doped with small quantities of several metallic oxides in order to stabilize the iron oxide [22,23]. Alumina provides structural stability and diminishes the sintering effect, while ceria acts as promoter in redox reactions [24].

3. Kinetic and reactor model

Kinetics for gas–solid, non-catalytic reactions could be classified according to several types of mathematical models:

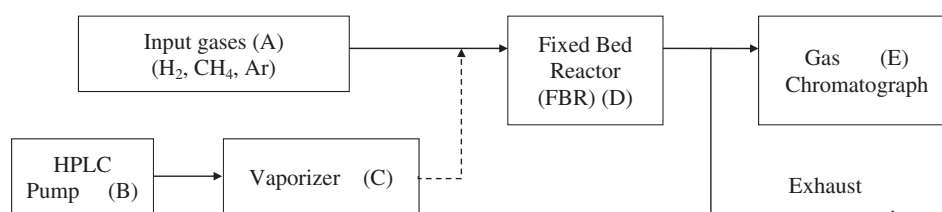


Fig. 1 – Block diagram of the experimental system.

nucleation models, decreasing geometry models, diffusion models and reaction order models (see Appendix I).

A preliminary kinetic model was obtained from experiments carried out in a thermogravimetric system acting as differential reactor for gases [25]. In these experiments, data of weight loss vs. time were recorded for several temperatures and partial pressures of reactive gases. The fitting of these data to a shrinking core model was capable to predict the experimental reduction steps, while oxidation stages adjust better to an Avrami type model (Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov or JMAK) [11–15].

The equation system based on the shrinking core model, for spherical particles of unchanging size, and with chemical reaction as rate-controlling step, which describes the solid behaviour is [8]:

$$X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \quad (1)$$

$$(-r_A) = \gamma_r^{-1} \cdot C_{B0} \cdot \frac{\partial X_B}{\partial t} = \gamma_r^{-1} \cdot C_{B0} \cdot \left[\frac{k'}{\rho_B \cdot (r_p)} (C_A^n) \right] \cdot (1 - X_B)^{2/3} \quad (2)$$

Oxidation steps follow the pattern of the JMAK model:

$$X_B = 1 - \exp(-M \cdot t^N) \quad (3)$$

$$M = k \cdot (C_A)^n \quad (4)$$

$$(-r_A) = \gamma_0^{-1} \cdot C_{B0} \cdot N \cdot M^{1/N} \cdot (1 - X_B) \cdot [-\ln(1 - X_B)]^{(N-1)/N} \quad (5)$$

In spite of the good adjustment of experimental data obtained by TGA to these models, these did not allow predicting effects detected in the fixed bed reactor experiments. The reason for this fact can be found in the thermobalance configuration: it acts as a differential reactor (for gases) with immediate gas evacuation of products and non-reacted gases. Thus, products (e.g. water formed in the reduction steps) are flushed immediately from the reaction chamber keeping always a low partial pressure of products, and reducing the effect of hypothetical reverse reaction in the event of reaction equilibrium. Since this phenomenon is not present in the operation of a fixed bed reactor, the behaviour of this last differs significantly from the one predicted by the models obtained in thermobalance. As example of these remarkable differences can be noted the deceleration rate effect present in the reactor due to steam accumulation in the reaction zone. It can be justified by the approach of the gas atmosphere to thermodynamic near-equilibrium composition. In order to include this effect in the fixed bed reactor model, the chemical equilibrium between reactants and products was considered. It was included within the kinetic model using an approach to a Langmuir–Hinshelwood expression [10]. Thus Eq. (4) is converted into Eq. (6):

$$M' = k \cdot \left(C_A - \frac{C_A^*}{R_{eq}} \right)^n \quad (6)$$

With such modification, reaction equilibrium could be described with the inclusion of R_{eq} parameter (see Eq. (7)), which represents the ratio between product and reactive concentration to the fourth power (stoichiometric ratio). Numerical values for this ratio could be properly obtained through the Gibbs free energy (ΔG°) tabulated ones for reactants and products.

Using reaction (r.2), thermodynamic constant and theoretical equilibrium ratio could be expressed in (Eq. (7)):

$$K_{eq,red} = \frac{[H_2O]^4}{[H_2]^4} = R_{eq,red}^4 \quad (7)$$

During the oxidation step, the equilibrium constant will be redefined as the inverse of the reduction one:

$$K_{eq,red}^{-1} = K_{eq,ox} \quad (8)$$

In addition, derivative form for the kinetic equations could be expressed in a generalized form as follows [26]:

$$\frac{dX_B}{dt} = k \cdot X_B^\omega \cdot (1 - X_B)^\pi \cdot [-\ln(1 - X_B)]^\theta \quad (9)$$

In order to checkout different suitable kinetic models, constant values of exponents ω , π and θ were tried in Eq. (9). These values depend on the model to be tested (see Appendix I).

The simulated reactor attends to an ideal fixed bed (plug flow for input gases), where a gas–solid, non-catalytic reaction is performed. Due to the simulation complexity of this kind of models, previous hypotheses were made:

- In spite of the endothermic (reduction), or exothermic (oxidation) behaviour of the reactions implied in the process, and due to the small dimensions of the solid bed, there were empirical evidences of the isothermicity of the whole solid bed, being the thermal gradient between entrance and exit comparable to the maximum precision of the thermocouples disposed along the bed.
- Small reactor diameter guarantees that temperature and concentration radial profiles are negligible. Consequently, the reactor model can be considered as mono-dimensional (z-axis) without diffusional effects.
- The system operates in a non-stationary state, due to the gas–solid reaction along time and position.

According to these hypotheses, the behaviour of the reactor can be described by (Eqs. (10) and (11)):

$$u \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} + (-r_A) = 0 \quad (10)$$

$$b \cdot (-r_A) = (C_{B0}) \cdot \left(\frac{\partial X_B}{\partial t} \right) \quad (11)$$

Finally, adding the rate equations (Eqs. (2) and (5)) the necessary equation system for the reactor simulation is completed. However, the use of the generalized form (Eq. (9)) allows testing simulations with several kinetic models.

Partial derivative equation calculations were carried out by a finite difference method based on a backward-time backward-space scheme (Eqs. (12) and (13)). This mathematical method, not too sophisticated, is capable to generate results in great accordance with empirical data, provided that the step size is small enough.

$$C_A^{z,t} = \frac{C_A^{z,t-1} + u(\Delta t/\Delta z) \cdot C_A^{z-1,t} - \Delta t \cdot (-r_A)^{z,t-1}}{1 + u(\Delta t/\Delta z)} \quad (12)$$

$$X_B^{z,t} = X_B^{z,t-1} + \frac{\Delta t \cdot \gamma \cdot (-r_A)}{C_{B0}} \quad (13)$$

The simulation algorithm which describes the reactor behaviour was programmed using MATLAB®.

4. Integral data fit

4.1. Results with differential kinetics

The first approximation to the simulation of the reactor performance consisted of using differential kinetics determined by TGA experiments. In these experiments carried out in thermobalance, the weight loss of solid sample was measured while reactive atmospheres of reducing (hydrogen plus methane) or oxidative (steam) were fed to the system. Suitable kinetics was determined by variation of reactive partial pressures and temperature. This kinetics that fitted properly the empirical data, did not offer though adequate results compared to the empirical ones obtained with the fixed bed reactor. As example, Figs. 2 and 3 show the comparison between empirical and simulated steam conversion versus time for an oxidation step taken at different gas partial pressures.

Fig. 2 describes the steam conversion at three different partial pressures of steam fed (0.25 bar, 0.50 bar and 0.75 bar). Two significant problems were detected between model predictions (curves) and experimental data (symbols). First, during the initial reaction minutes, theoretical curves show a full steam conversion. This parameter does not depend on steam partial pressure added. Due to the fact that the kinetic model was obtained in a TGA system where reaction products are evacuated immediately, reaction equilibrium between gases (detected only in fixed bed reactor experiments) was not taken into account. In thermobalance operation, reaction products are evacuated immediately. Therefore, hydrogen/water equilibrium is never reached. Second, mathematical stability problems are detected in the simulated curves in the “curly” zone prior to the sharp conversion drop.

Similar effects were identified in Fig. 3. This shows the steam conversion versus time for the oxidation step at

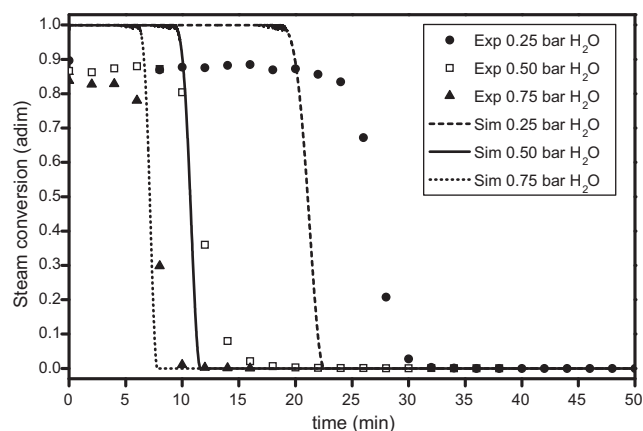


Fig. 2 – Steam conversion versus time at several steam partial pressures for oxidation process. Comparison between empirical data and simulated curves using kinetics determined by TGA. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, first redox cycle.

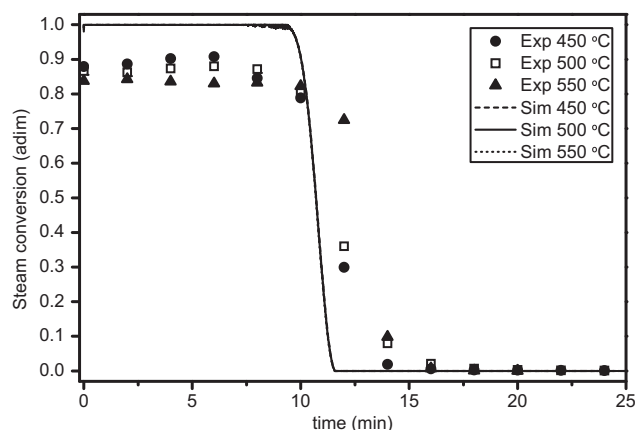


Fig. 3 – Steam conversion versus time at several operation temperatures for oxidation process. Comparison between empirical data and simulated curves using kinetics determined by TGA. $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5\text{ bar}$, first redox cycle.

different operation temperatures (450, 500 and 550 °C). The simulated curves present similar problems than curves in Fig. 2, because thermodynamic equilibrium is not taken into account (differential kinetic parameters showed in Table 1). There is an instability period prior to the first 10 min and a higher slope than that corresponding to experimental data.

In these conditions, activation energy values (E) for oxidation process are null, hence the three theoretic curves are coincident. However, experimental curves (symbols) show slight differences. It could be due to the different equilibrium conversion at each temperature. This behaviour was not detected either by the differential model predictions.

4.2. Algorithm of integral data fit

Considering these deficiencies in the predictive capacity of the differential kinetic model, a new kinetic model was proposed. This last is based on an integral data fitting from the empirical analysis of exhaust gases coming from the fixed bed reactor. The algorithm considered (Fig. 4) offers the advantage of simulating the fixed bed reactor and consequently the solid bed effect. Hence, its influence over kinetics is already included. In addition, the improvements introduced in Eq. (6) respecting Eq. (4) assume the $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas reaction equilibrium.

Another parameter “ n_{ex} ”, has been introduced in the algorithm in order to include the error in the determination of the initial reactive solid concentration. This last depends on the solid density and the bed porosity. The application of a model selection criterion (MSC) [27] justifies the use of this parameter (best model generates highest MSC value). Table 2 shows that even the addition of R_{eq} as an adjustable parameter (five parameters instead of four or three) would be the best option. Nevertheless, this has not been modified in order to preserve its thermodynamic meaning.

Since the main error sources are the kinetic parameters assigned by the differential kinetic analysis, it was proposed a new parameter calculation. This approach implies that the previously mentioned parameters are recalculated by an

Table 1 – Parameters obtained for differential (TGA) and integral (fixed bed reactor) kinetics.

Kinetic parameter	Units	Differential kinetics (individual)	Integral kinetics (global)
Reductions			
Pre-exponential factor	k_{0r} ($\text{bar}^{-n} \text{min}^{-N}$)	4×10^4	20.04 ± 14.13
Activation energy	E_{ar} (kJ/kmol)	7.5×10^4	47710 ± 4596
Reaction gas order (n)	n_r (adim)	1.19	1.27 ± 0.07
Avrami constant (N)	N_r (adim)	1.39	1.26 ± 0.02
Equilibrium conversion origin ordinate	b_r (adim)	–	–0.3497
Equilibrium conversion slope	m_r (K^{-1})	–	0.4908
Initial conc. correction	n_{ex} (adim)	–	1.05 ± 0.02
Oxidations			
Pre-exponential factor	k_{0o} ($\text{bar}^{-n} \text{min}^{-N}$)	3.02	0.81 ± 0.12 (standard conditions)
Activation energy	E_{ao} (kJ/kmol)	0	0
Reaction gas order (n)	n_o (adim)	0.68	0.57 ± 0.05
Avrami constant (N)	N_o (adim)	0.95	1.10 ± 0.06
Equilibrium conversion origin ordinate	b_o (adim)	–	1.35
Equilibrium conversion slope	m_o (K^{-1})	–	–0.49
Reactivity loss coefficient	σ	–	0.84 ± 0.19
Pre-exponential residual factor	k_∞	–	0.18 ± 0.03
Initial conc. correction	n_{ex}	–	1.10 ± 0.02

integral fit method over the experimental data obtained with the fixed bed reactor. Additionally, the parameters that conformed to the previous kinetic model based in JMAK [25] are suitable to describe the behaviour of the reduction and

oxidation reactions with the addition of some parameters that take into account the above mentioned equilibrium effect.

The program written in MATLAB[®] carries out the simulation of the reduction or oxidation of the bed of solids. It takes

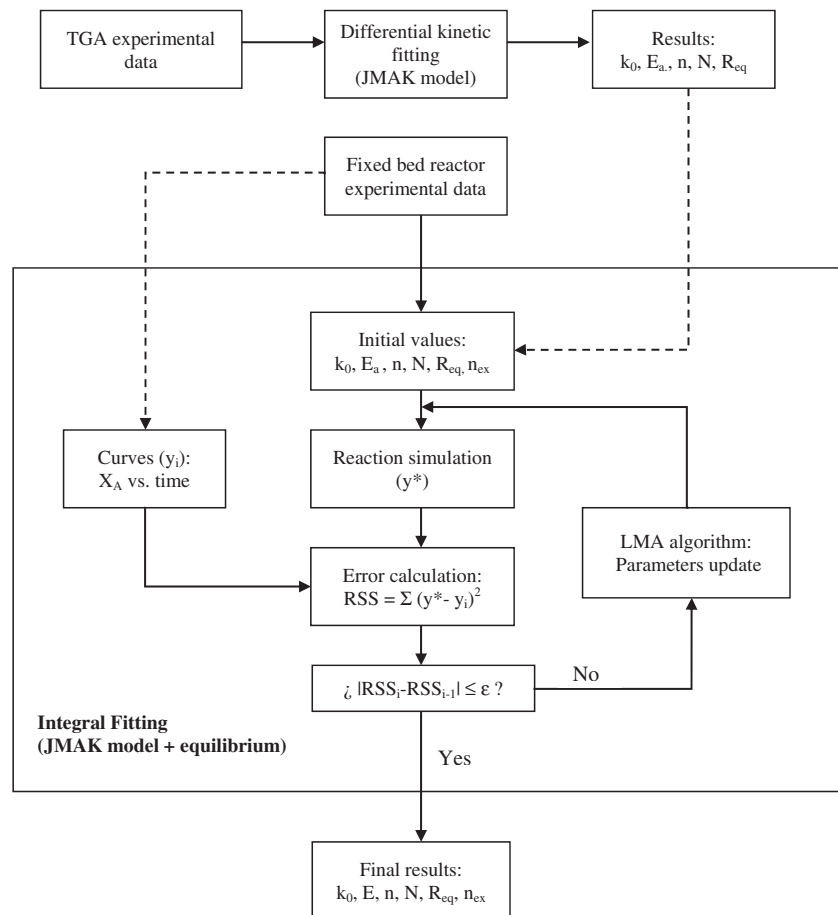


Fig. 4 – Algorithm diagram for the optimization of kinetic parameters using JMAK model and chemical equilibrium in the fixed bed reactor.

as departing point the values of the kinetic parameters obtained for the differential kinetic analysis and estimates the composition of the exhaust gases at the reactor exit. The so obtained results are compared with the empirical ones. From the difference between simulated and empirical results it can be generated the value of the attained error (sum of squares deviation), which is minimized by an optimization algorithm based on the *Levenberg–Marquardt* algorithm (LMA) [28,29]. This method was chosen for being robust and by its high effectiveness and low number of iterations to achieve the solution.

The optimization process to determine the best values for the kinetic parameters in conventional computers resulted unaffordable, due to the time necessary to compare the high volume of experimental data and the simulation of each one of the proposed conditions (temperature and partial pressures). To solve this inconvenience, the algorithm was adapted to run in the high throughput supercomputation cluster *Hermes* [30]. Thus, the running time was reduced by a factor of 50.

In optimization problems implying high non-linearity as is the case, the choice of an adequate set of initial values is highly important. In order to achieve the best solution, the strategy consisted of fitting each empirical curve separately, maintaining the feed partial pressures and temperature constant (individual differential fitting). Subsequently, average values of these parameters (reductions and oxidations) were used as initial values with the purpose of fitting all curves in a single set of kinetic parameters (integral global fitting). It is relevant to take notice at this point that the kinetic model must be unique (reductions on one side and oxidation on the other must fit separately).

5. Results and discussion

Following the strategy described above (global fitting after individual fitting), it has been studied the variations produced in the behaviour of the solid bed when the operation conditions (e.g. temperature and partial pressures at the entrance) are changed. The quantity of data was considerable. For each experimental condition, five consecutive redox cycles were simulated. The group of experiments was constituted by 45 reduction curves and 50 oxidation curves (four temperatures and five reactant partial pressures).

Fig. 5 shows the comparison between empirical and simulated hydrogen conversion along time for the second reduction cycle. The enhancement provided by the integral fitting is not clearly noticed at normal scale. However, a zoom over the first 150 min (right frame) indicates important improvements. It

has been observed that no appreciable deceleration exists along cycles, and that reaction time for complete reductions is an order of magnitude greater than that for oxidation stages. Moreover, reduction rates are much lower than oxidation rates, and gases (reactants and products) do not reach the equilibrium, although they are very close to it.

Integral fit improvements are easily detected in the oxidation steps. Fig. 6 plots pre-exponential factors (k_0), divided by pre-exponential factor at standard conditions (500 °C, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$ bar) for the first cycle (k_0^1), versus number of cycles. It can be appreciated a loss of reactivity of the solid during oxidation stages. This effect has an exponential decay tendency along cycles with a residual value approximately constant (k_∞), which could be explained with Eqs. (14) and (15) [31].

$$\frac{dk_0^{\text{cycle}}}{d(\text{cycle})} = \sigma \cdot (k_0^{\text{cycle}} - k_\infty) \quad (14)$$

$$\frac{k_0^{\text{cycle}}/k_0^1 - k_\infty}{1 - k_\infty} = \exp(-\sigma \cdot (\text{cycle} - 1)) \quad (15)$$

After the fifth cycle, this factor (k_∞) diminishes to 0.18 becoming a constant asymptotic value (see Fig. 6).

Fig. 7 shows steam conversions vs. time during oxidation steps at standard conditions and for cycles 1st, 3rd and 5th. A comparison between Figs. 6 and 7, points out that Eq. (15) implemented in the simulation, is able to predict reasonably the behaviour of steam conversion for oxidation steps along several cycles.

Fig. 8 displays the comparison between experimental data (symbols) and simulated curves (lines) at different inlet partial pressures of steam. One of the main improvements of the integral fit is that initial values of conversion agree very well with the corresponding equilibrium conversions shown by the empirical data. Predicted reaction rates have decreased enough to accommodate a smooth decay effect according to empirical results unlike those shown in Figs. 2 and 3, with the differential model fitting.

The effect of the reaction temperature can be observed in Fig. 9. The integral model is capable of predicting initial conversions, which are limited by the thermodynamic equilibrium between steam (reactant) and hydrogen (product). The differences among the initial values of the steam conversion for different temperatures are only due to the different values of the equilibrium conversion at these temperatures. Likewise, apparent activation energy for the oxidation reaction is null from the numerical point of view (kinetic constant equals its pre-exponential factor). This phenomenon can be explained, as has been previously reported [19], by the isokinetic regime of two mechanistic stages which ratio actually determines the oxidation rate: oxide grains generation from one side, and growth of them from the other. Since their dependence versus temperature is rather similar, the global behaviour of the oxidation process exhibits small differences against temperature. This apparent independency of temperature has also been tested by thermogravimetry [25].

The main differences between the former model (differential) and the new one (integral) and their significance can be checked in Table 1. The value of the kinetic constant (k) in the integral model for the first reduction stage is an order and

Table 2 – Model selection criterion (MSC) values for different models.

Model	Parameters	R ² (std. condition)	MSC
Avrami + n_{ex} + R_{eq}	K, n, N, n_{ex} , R_{eq}	0.9957	5.25
Avrami + n_{ex}	K, n, N, n_{ex}	0.9940	4.96
Avrami	K, n, N	0.9909	4.58

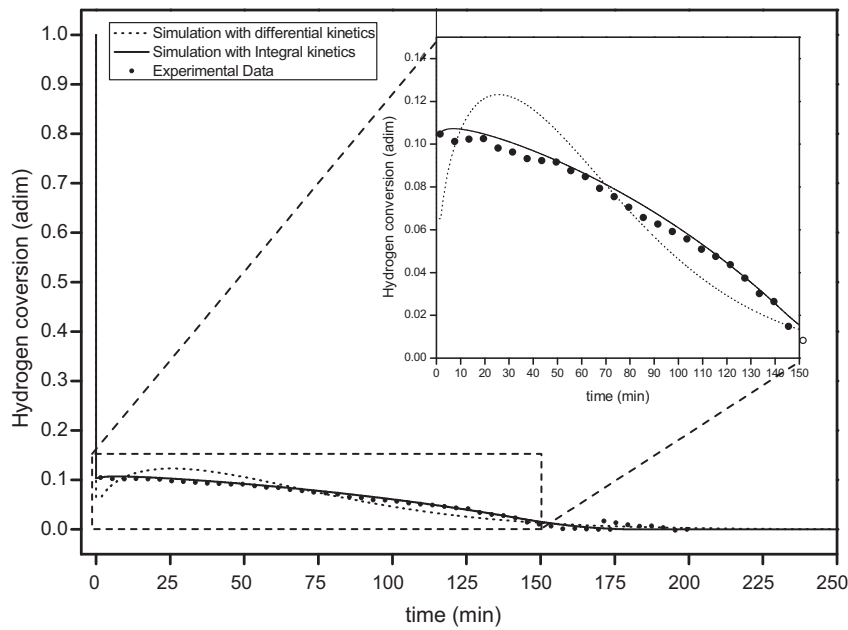


Fig. 5 – Comparison between empirical results and the simulated differential and integral kinetics in a reduction step at 500 °C, $p_{H_2} = 0.5$ bar, 2nd cycle.

a half lower (calculated from k_0 and E , following an Arrhenius expression $k = k_0 \exp(-E/RT)$ at 773 K) than that found with the differential model. On the one hand, this could explain the smoothness in the reduction behaviour and its better adequacy to experimental data (see the right above zoom in Fig. 5) of the new model. On the other hand, the equivalent parameter for oxidation (k_0) in the new model is almost four times lower than the one found with the differential model. These significant differences can be appreciated comparing Figs. 2 and 8 for which experimental points are common.

Another issue that arises from the comparison between differential and integral models is the value of the Avrami constant “N” for the oxidation stages. For the integral model, it offers a value of 1.10 ± 0.06 , which in fact shows no significant differences with a value of 1.08. Thus, the

behaviour of the Avrami model could well be interpreted as being close to a shrinking core reaction model (see Appendix I).

Finally, equilibrium was fitted to a linear function with temperature dependence (Eq. (16)).

$$X_{eq} = b + m(T/773) \quad (16)$$

being temperature T in Kelvin.

The deviations of the experimental equilibrium conversions from the theoretical ones can be explained as experimental errors. Fig. 10 depicts the comparison between these theoretical values and the corresponding experimental data taken at 0 and 2 min as illustrative examples.

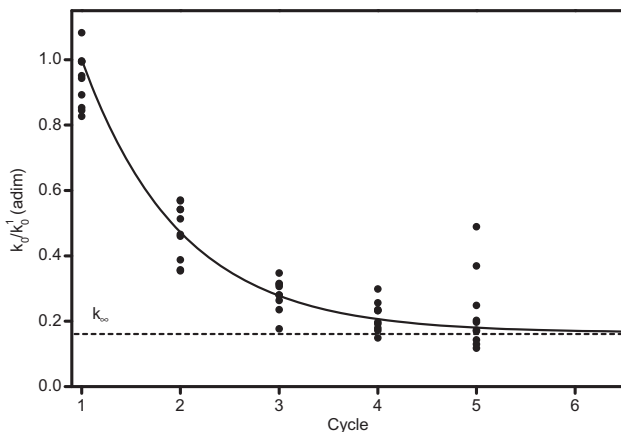


Fig. 6 – Variation along cycles of the pre-exponential factors relative to first cycle oxidation step at $T = 500$ °C, $p_{H_2O} = 0.5$ bar.

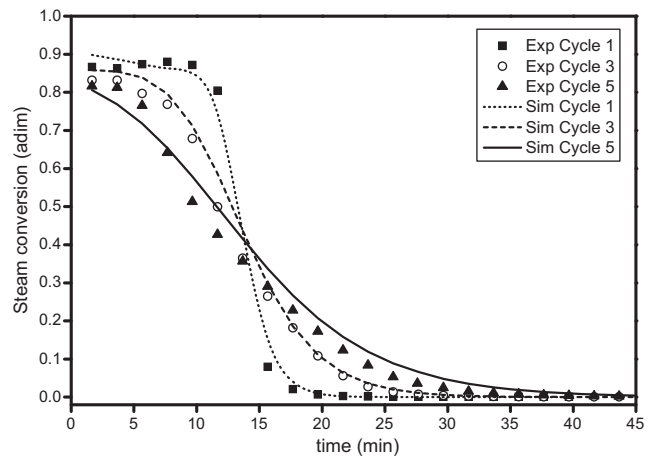


Fig. 7 – Steam conversion comparison between experimental data and integral fit simulations for odd oxidation steps along time. $T = 500$ °C, $p_{H_2O} = 0.5$ bar.

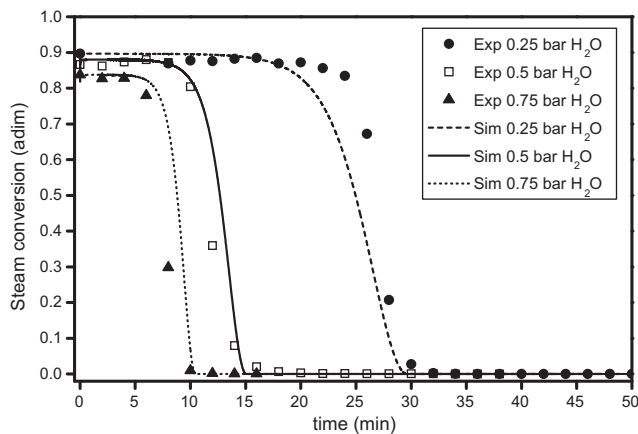


Fig. 8 – Steam conversion for several partial pressures of gas fed during an oxidation step. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, first cycle.

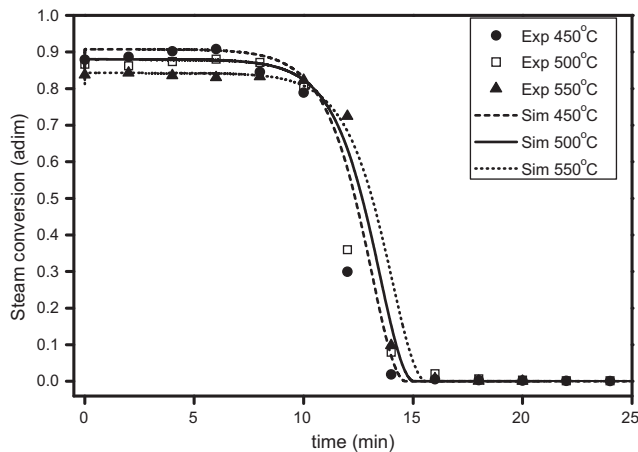


Fig. 9 – Steam conversion along time at different operation temperatures in an oxidation step. $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5\text{ bar}$, first cycle.

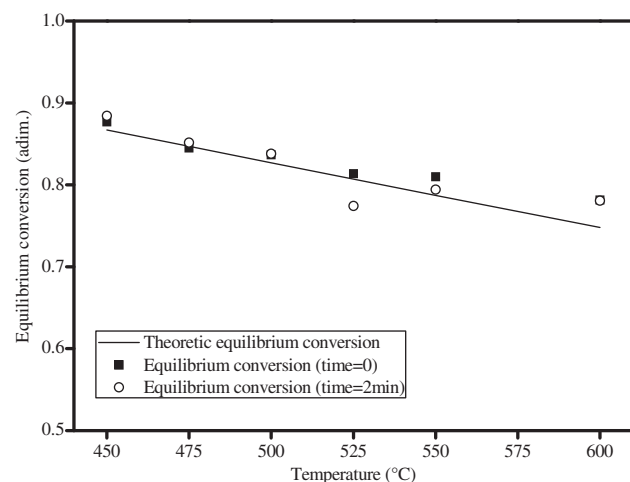


Fig. 10 – Theoretical (straight line) and experimental equilibrium conversion (symbols) for the first oxidation at $t = 0$ and 2 min.

From the statistical point of view, although the fit is better for oxidations (Adjusted- $R^2 = 0.9796$) than for reductions (Adjusted- $R^2 = 0.8818$), the mean squared error of the variance in reductions is fairly low ($\text{MSE} = 1.27 \times 10^{-4}$ for reductions and 0.23×10^{-2} for oxidations). Both parameters quantify the goodness of the fitting independently of the volume of data or the number of parameters.

6. Conclusions

The steam-iron process for producing and separating hydrogen from enriched mixtures of hydrogen and methane has been simulated and experimentally tested in a fixed bed reactor. Prior to this work, differential kinetics had been determined by thermogravimetry. The use of the fixed bed reactor and its model, introduce effects that had not been taken into account in the previous kinetic model, such as the chemical equilibrium between reactants and products (hydrogen and steam principally), and the effect of the solid bed. These parameters have been introduced in a new model (reactor + integral kinetic model) that reflects these phenomena. To carry out this important improvement in the predicting capacities of the simulation, the kinetic parameters have been optimized by an algorithm based on the Levenberg–Marquardt method.

As a consequence of the high quantity of experimental data and operation conditions used throughout this study, it can be concluded that the results obtained represent thoroughly the studied process.

By means of the individual data fit it has been possible to predict the effect caused by the temperature, the partial pressure of reactive material and the number of cycles. During the oxidation steps it has been observed, and so predicted, that reactivity diminishes in a potential fashion along the redox cycles, and that oxidation kinetics dependence on temperature is negligible. On the contrary, the reduction steps do not decrease their activity along cycles. This behaviour indicates that is the oxidation process the one which limits the solid lifetime.

Concluding, the reactor model based in the integral kinetics is suitable to describe the steam-iron process for purification of hydrogen and methane streams. This model could be used to perform scale-ups of the process, or to predict the effect of reactant partial pressures and temperature variations.

Also, this model can be envisaged as an ideal platform to afford the calculation of foreseeable axial and radial temperature and concentration profiles, which would be produced in larger reactors at an industrial scale.

Acknowledgments

One of the authors (J. Plou) thanks the grant received from the “13A Fellowship Program” (13A, Universidad de Zaragoza, Spain). Funds supporting this research have been provided by the project ENE2010-16789 (MICINN, Spain) and CENIT-SPHERA (CDTI, Spain) Project, of which Gas Natural SDG was the leader company.

Appendix I.

Model		Differential form ^b : $f(\alpha) = (1/k) \cdot (d\alpha/dt)$	ω^c	π^c	θ^c	Integral form ^b : $g(\alpha) = kt$
Nucleation models						
Power law (P2)		$2\alpha^{1/2}$	1/2	0	0	$\alpha^{1/2}$
Power law (P3)		$3\alpha^{2/3}$	2/3	0	0	$\alpha^{1/3}$
Power law (P4)	m^a	$4\alpha^{3/4}$	3/4	0	0	$\alpha^{1/4}$
Avrami (JMAK or A–E) (A2)	2.00	$2 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	0	1	1/2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami (JMAK or A–E) (A3)	3.00	$3 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	0	1	2/3	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami (JMAK or A–E) (A4)	4.00	$4 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	0	1	3/4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Avrami (JMAK or A–E) (AN)	N	$N \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{(N-1)/N}$	0	1	$(N-1)/N$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/N}$
Prout–Tompkins (B1)		$\alpha \cdot (1 - \alpha)$	1	1	0	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$
Decreasing geometry model						
Contracting area (R2)	1.04	$2 \cdot (1 - \alpha)^{1/2}$	0	1/2	0	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
Contracting volume (R3)	1.08	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$	0	2/3	0	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Diffusion mechanisms models						
1-D diffusion (D1)	0.62	$(1/2)\alpha$	1	0	0	α^2
2-D diffusion (D2)		$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	0	0	-1	$[(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)] + \alpha$
3-D diffusion–Jander ec. (D3)	0.57	$\frac{3}{2} \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot (1 - (1 - \alpha)^{1/3})$	–	–	–	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling–Bronshtein (D4)		$\frac{3}{2} \cdot ((1 - \alpha)^{1/3} - 1)$	–	–	–	$1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
Reaction order model						
Zero order (F0/R1)		1	0	0	0	α
First order (F1)	1.00	$(1 - \alpha)$	0	1	0	$-\ln(1 - \alpha)$
Second order (F2)		$(1 - \alpha)^2$	0	2	0	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Third order (F3)		$(1 - \alpha)^3$	0	3	0	$\frac{1}{2} \cdot ((1 - \alpha)^{-2} - 1)$
a Plotting $\ln(-\ln(1-\alpha)) = m \cdot \ln(t) + \ln(k)$, the slope “m” is the “N” constant of Avrami.						
b Occasionally, notation of $f(\alpha)$ and $g(\alpha)$ are inverted, depending on authors.						
c Values corresponding to generic equation: $d\alpha/dt = k \cdot \alpha^\omega \cdot (1 - \alpha)^\pi \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^\theta$.						

Nomenclature

b	Equilibrium conversion origin ordinate, adim
C_A	Reactant gas concentration, mol m^{-3}
C_A^*	Product gas concentration, mol m^{-3}
C_{B0}	Initial solid conversion, mol m^{-3}
K_{eq}	Thermodynamic equilibrium constant, adim
k	Kinetic constant of JMAK model, $\text{bar}^{-n} \text{min}^{-N}$
k'	Kinetic constant of MND model, $\text{mol}^n \text{min}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{m}^{-1}$
k_0^{cycle}	Pre-exponential constant in cycle i, $\text{bar}^{-n} \text{min}^{-N}$
k_∞	Pre-exponential residual constant, adim
M	Modified kinetic constant, min^{-N}
M'	Modified kinetic constant + equilibrium, min^{-N}
m	Equilibrium conversion slope, K^{-1}
N	Avrami constant, adim
n	Gas reaction order, adim
n_{ex}	Correction parameter, adim
R_{eq}	Equilibrium ratio, adim
r_p	Particle radius, m
r_A	Gas reaction rate, $\text{mol m}^{-3} \text{min}^{-1}$
T	Temperature, K

t	Time, min
u	Space velocity, m/min
X_B	Solid conversion, adim

Greek letters

α	Solid conversion, adim
γ	Stoichiometric ratio, adim
σ	Constant of activity decrement, adim
ρ_B	Solid density, kg m^{-3}
τ	Time to complete particle conversion, min
ω, π, θ	Generic equation parameters, adim

Superscripts

t	Time position
z	Axial position
*	Product

Subscripts

A	Referring to gas
B	referring to solid
o	Oxidation step
r	Reduction step
∞	At infinite time

REFERENCES

- [1] Helmont R, Eberle U. Fuel cell vehicles: status. *J Power Sources* 2007;165:833–43.
- [2] Winter CJ. Hydrogen energy – abundant, efficient, clean: a debate over the energy-system-of-change. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:S1–52.
- [3] Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Echegoyen Y, Palacios M. Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4821–9.
- [4] Chai Siang-Piao, Zein Sharif Hussein Sharif, Mohamed Abdul Rahman. CO_x-free hydrogen and carbon nanofibers produced from direct decomposition of methane on nickel-based catalysts. *J Nat Gas Chem* 2006;15:253–8.
- [5] Messerschmitt A. Process of producing hydrogen. U.S. patent 971; 1910. p. 206.
- [6] Heinzl A, Friedrich K, Hacker V, Fuchs H, Fankhauser R, Simon O, et al. Solid biomass gasification for fuel cells. Contract JOR3-CT96-0105, publishable report; 1 September 1996–18 February 1999. Available from: <http://cordis.europa.eu/documents/documentlibrary/47698321EN6.pdf>.
- [7] Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Moreno O. Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry. *Int J Hydrogen Energy* 2004;30:293–300.
- [8] Peña JA, Lorente E, Romero E, Herguido J. Kinetic study of the redox process for storing hydrogen: reduction stage. *Catal Today* 2006;116:439–44.
- [9] Yagi S, Kunii D. Fluidized-solids reactors with continuous feed. 1. Residence time of particles in fluidized beds. *Chem Eng Sci* 1961;16:364–71.
- [10] Levenspiel O. Chemical reaction engineering. *Ind Eng Chem Res* 1999;38:4140–3.
- [11] Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory. *J Chem Phys* 1939;7(12):1103–12.
- [12] Avrami M. Kinetics of phase change. II Transformation – time relations for random distribution of nuclei. *J Chem Phys* 1940;8:212–24.
- [13] Avrami M. Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change and microstructure. *J Chem Phys* 1941;9:177–84.
- [14] Johnson WA, Mehl RF. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans AIME* 1939;135:416–42.
- [15] Kolmogorov AN. On statistical theory of metal crystallisation. *Izv Akad Nauk SSSR Ser Matem* 1937;3:355–9.
- [16] Erofe'ev BV. Generalized equation of chemical kinetics and its application in reaction involving solids. *Izv Akad Nauk SSSR Matem* 1946;52:511–8.
- [17] Manning FS, Philbrook WO. Rate phenomena. In: Strassburger JH, editor. *Blast furnace, theory and practice*. New York: Gordon-Breach; 1969. p. 839–928. Chap. XVII.
- [18] Peña JA, Palacios A, Martínez L, Romero E, Durán P, Herguido J. Effect of impurities of the solid on the subsequent hydrogen release in steam-iron process. Proceedings of the 18th world hydrogen energy conference, Essen Germany; 2010. p. 379–82.
- [19] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: oxidation stage and ageing of solid. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:615–26.
- [20] Adánez I, Durán P, Romero E, Herguido J, Peña JA. Fixed bed reactor simulation for the steam-iron process. Book of abstracts TP13-032, XI Mediterranean congress of chemical engineering, Barcelona; 2008.
- [21] Kirchnerova J, Alifanti M, Delmon B. Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃–CeO₂–Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion. *Appl Catal A* 2002;231:65–80.
- [22] Duran P, Romero E, Herguido J, Peña JA. Separation and storage of hydrogen by redox process using modified iron oxides in fixed bed reactor. Proceedings of the I Simposio Ibérico de Hidrógeno: Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas (Hyceltec), Bilbao; 2008.
- [23] Lorente E, Peña JA, Herguido J. Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *J Power Sources* 2009;192:224–9.
- [24] Pérez-Alonso FJ, Melian-Cabrera I, Granados ML, Kapteijn F, Fierro JLG. Synergy of Fe_xCe_{1-x}O₂ mixed oxides for N₂O decomposition. *J Catal* 2006;239:340–6.
- [25] Palacios A. Estudio cinético y de estabilidad de óxidos de hierro aditivados para purificación de corrientes ricas en hidrógeno. Master thesis, Universidad de Zaragoza; 2009.
- [26] Sestak J, Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochim Acta* 1971;3:1–12.
- [27] Akaike H. An information criterion (AIC). *Math Sci* 1976;14:5–9.
- [28] Levenberg K. A method for solution of certain problems in least squares. *Q Appl Math* 1944;2:164–8.
- [29] Marquardt DW. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J Appl Math* 1963;11(2):431–41.
- [30] HERMES. High throughput supercomputation cluster. Aragon Institute of Engineering Research, Universidad de Zaragoza. Available from: <http://web.hermes.cps.unizar.es/wiki/index.php/principio>.
- [31] Corella J, Adanez J, Monzón A. Some intrinsic kinetic equations and deactivation mechanisms leading to deactivation curves with residual activity. *Ind Eng Chem Res* 1988;27:375–81.

Comunicación a congreso I

J. Lachén, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "High-purity hydrogen from acidic fractions of bio-oil by "steam-iron". European Hydrogen Energy Conference 2014 (EHEC 2014), Sevilla (España).

HIGH-PURITY HYDROGEN FROM ACIDIC FRACTIONS OF BIO-OIL BY "STEAM-IRON"

J. Lachén, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG).
Aragón Institute of Engineering Research (I3A). Universidad Zaragoza.
Zaragoza. 50018 Spain. E-mail: jap@unizar.es

INTRODUCTION

Bio-oil is one of the fuels embracing the philosophy of “*Waste to Wheels*” [1]. This is the liquid resulting from the fast pyrolysis of biomass. It is composed of a vast variety of hydrocarbons in different proportions; nevertheless there exist a general agreement in describing four different fractions according to its solubility in water and diethyl ether. These are labelled as alcoholic, aldehydic, phenolic and acidic fractions, being acetic acid the most abundant compound in the last of the above mentioned [2].

Present work explores the feasibility of simultaneously obtaining and purifying hydrogen (up to PEMFC quality) from the acidic fraction of a hypothetical bio-oil. For such purpose, acetic acid has been chosen as the most representative compound. The main novelty compared to other traditional methods such as steam reforming is that to carry out this task, it will be performed through the steam-iron process (or SIP) [3]. SIP is a cyclic process consisting of the reduction of an iron oxide to a lower oxidation state solid (e.g. metallic iron) by a reductive agent (e.g. acetic acid). The subsequent reoxidation of this metal with steam produces hydrogen as main gaseous product and the former iron oxide completing the cycle.

Previous works of this research group have demonstrated positively that the reduction of the iron oxide can be carried out with other components present in different fractions of bio-oil like methanol [4] and ethanol. In contrast with these alcoholic species, where iron oxide can be reduced with no extra aid at the reaction conditions, the reduction with acetic acid makes it necessary the presence of a catalyst in order to improve the reaction rate and adequate the distribution of products to maximize the yield to hydrogen minimizing the amount of coke deposited over the solid.

EXPERIMENTAL

The process has been carried out in a tubular lab-scale fixed bed reactor machined in quartz. The solid (see below), is supported in a porous plate made out of the same material than that of the reactor. During the reduction step, acetic acid is fed by a HPLC pump *Shimadzu LC-20AT* and vaporized by a 400W evaporator *Tope*[®]. Same equipment is used during the oxidation steps, in this case dosing water that enters the reactor as steam. At the exit of the reactor, a cold trap consisting in a *Peltier cell* operating at 10 °C retains the condensable species (mainly water and non-reacted acetic acid). Non-condensable gases are sampled by a micro-GC *Agilent 490*. The reactor operates at temperatures ranging from 550 to 800 °C heated up by a 10 kW oven *Nabertherm (RHTV 120-300/16)* that works at nearly isothermal conditions.

The solid, synthesized in our laboratory is composed of a mechanical mixture of iron oxide (reactant) and catalyst. Iron oxide is doped with minor quantities of ceria (1.75%w CeO₂) and alumina (0.25%w Al₂O₃) with the purpose of respectively, improving reaction rate and lower

sintering. This solid accounts for the 90%w of the *catalyst+oxide* sample. Synthesis of the oxide is based in a sol-gel method (citrate) [5]. The catalyst is a non-stoichiometric nickel aluminate (NiO/NiAl₂O₄) with an excess of 10%w of NiO, precursor of the active metallic nickel. Synthesis of the catalyst is carried out by a co-precipitation method [6].

Once synthesized separately both solids are mixed up with silica (75:25 %w *oxide+catalyst:silica*) in order to reduce radial gradients of temperature inside the packed bed. The particle diameter is 160-200 µm for all the compounds.

RESULTS

Reduction Step

The reduction step experiments were carried out at temperatures ranging from 650°C to 800°C. WHSV is approximately 1.6 g_{acetic acid} / (g_{solid}·h) and the total flow is 250 NmL/min.

Figure 1, shows the molar flows in the exhaust gases of H₂, CO and CO₂ coming out from the reactor for the reduction step. Methane was never detected and the acetic acid fed was fully converted into products.

The behaviour of the reaction can be divided into three stages:

- Stage A: for the first 5 minutes the activation of the catalyst is accomplished through reduction of NiO to Ni. Also the reduction from Fe₂O₃ to Fe₃O₄ takes place during this stage, probably by means of hydrogen or carbon monoxide generated from acetic acid decomposition.



- Stage B: The mix of gases is highly reductive during this stage. Reactions (r.7) and (r.8) are possible due to the high concentration of H₂ and CO. At 700°C, thermodynamic equilibrium (from the decomposition reactions, r.1, r.2 and r.3) predicts that the concentrations of gases are roughly [H₂] ~50%, [CO] ~40%, [H₂O] ~5%, [CO₂] ~5% and a very low quantity of CH₄. Also carbon is deposited on the solid but in a low extent. Along this step, the iron oxide continues being reduced to metallic iron and an increment of H₂O and CO₂ is produced.



- Stage C: The last period is easily noticed by a change in the gases distribution (e. g., from 25 minutes at 700°C). At this moment, the solid is mainly composed of Fe, Ni and SiO₂, so there is no possible reduction of any oxide. In parallel, gases distribution is governed by the *Water Gas Shift* equilibrium (r.4).

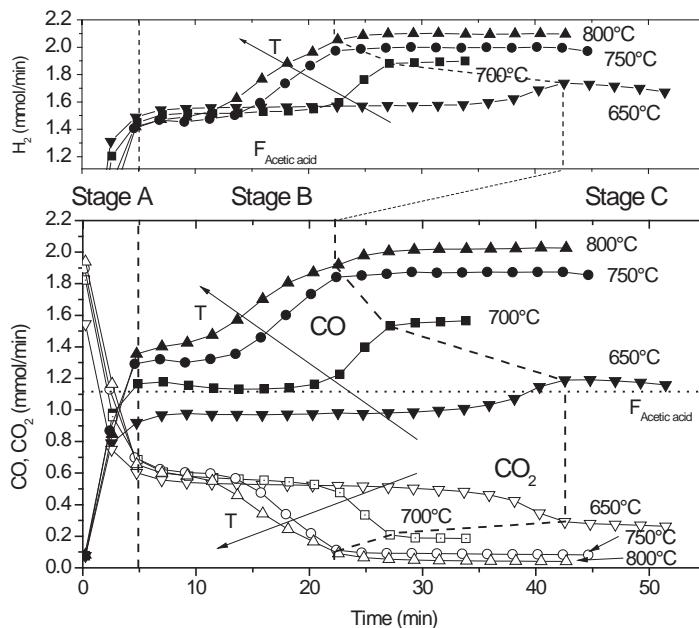


Figure 1 – Gaseous species distribution during a reduction step from 650°C to 800°C ($F_{\text{Acetic acid}} = 1.117$ mmol/min).

Oxidation Step

After the reduction described in the preceding section, and once the solid has been completely reduced to its metallic state, the following step of the process consists of the oxidation with steam to release high purity hydrogen and reoxidize the metal to a former oxidation state. To carry out this reaction, a working temperature of 550°C has been selected based on previous experience [7].

Figure 2 shows the amount of hydrogen released per 100 grams of iron depending on some operational variables such as the presence of catalyst and the number of redox cycles. It is remarkable that neither CO nor CO₂ were detected by μ GC. Consequently, high purity hydrogen (CO_x content lower than 1ppm) was obtained.

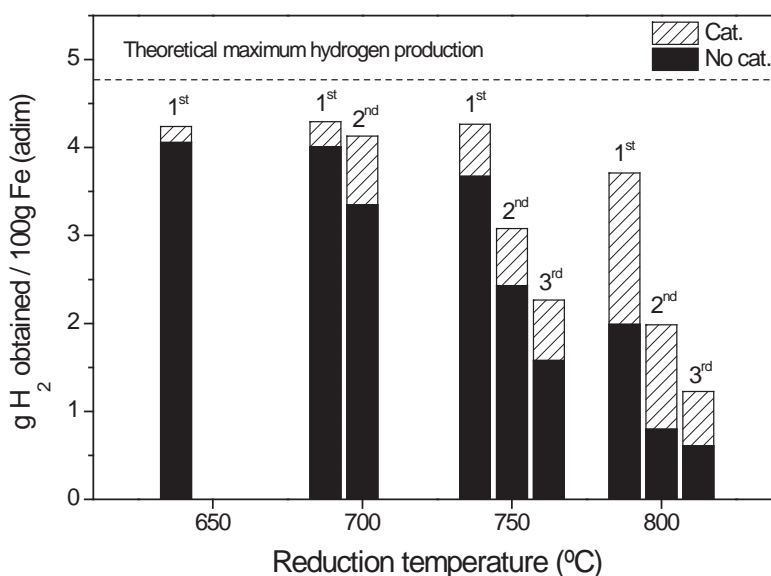


Figure 2 – Hydrogen obtained in the oxidation step for different operational variables (temperature and catalyst presence).

At low temperature only one cycle is evidenced because the amount of carbon deposited on the surface of the solid is too high. Consequently this favours the overpressure increase along the reactor up to a point in which it does not permit continuing the experiment. At high temperature the amount of carbon is lower but sintering reduces significantly the efficiency of the oxidation. As it can be evidenced, the presence of catalyst is positive because it not only reduces the time for complete reaction but because it also increases the amount of hydrogen produced (different product distribution).

CONCLUSIONS

It has been demonstrated the feasibility to produce high-purity hydrogen from acetic acid by steam-iron process. This information together with that obtained for other compounds also present in the organic fractions of a bio-oil (methanol, ethanol, acetaldehyde, phenol, etc.) could be used to determine a mathematical model capable of predicting the behaviour of a given bio-oil knowing only its composition.

During the reduction step there are two opposing effects: carbon deposition and thermal degradation of the solid (sintering). The first one is favoured with low temperatures not presenting an important effect on the stability of the solid along cycles. On the contrary, high temperatures inhibit the formation of significant amounts of coke, but inevitable provoke an important degradation of the solid that shorten its duty. As a consequence, an optimal reduction temperature of around 750 °C has been determined that favours the operation.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support for this research has been provided by the Spanish *Ministerio de Ciencia e Innovación* (MICINN), through project ENE2010-16789. J. Plou also thanks the same institution for the grant BES-2011-045092. Financial aid for the maintenance of the consolidated research group CREG has been provided by the *Fondo Social Europeo* (FSE) through the *Gobierno de Aragón* (Aragón, Spain).

REFERENCES

- [1] Argonne National Laboratory, “*Waste-to-Wheel Analysis of Anaerobic-Digestion-Based Renewable Natural Gas Pathways with the GREET Model*”. Energy Systems Division. ANL/ESD/11-6, 2011.
- [2] M.Bertero, G. de la Puente, U. Sedran. *Fuel*. 95 (2012) 263.
- [3] A. Messerschmitt. Process of producing hydrogen. U.S. Patent 971,206 (1910).
- [4] R. Campos, P. Duran, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña. *Journal of Power Sources*. 242 (2013) 520.
- [5] J.Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General*. 231 (2002) 65.
- [6] A. Al-Ubaid., E.E. Wolf. *Applied Catalysis*, 40 (1988) 73.
- [7] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, *Int. J. Hydro. Energy* 33 (2008) 615.

Comunicación a congreso II

J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "Producción de hidrógeno a partir de bio-oil sintético mediante el proceso "steam-iron". Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2014 (Iberconappice 2014), Barcelona (España).

Producción de hidrógeno a partir de bio-oil sintético mediante el proceso “steam-iron”

J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña

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

RESUMEN: Se ha producido hidrógeno de alta pureza a partir de bio-oils sintéticos utilizando el proceso “steam-iron”. Los bio-oils sintéticos son mezclas, en proporciones adecuadas, de hidrocarburos característicos de sus distintas fracciones constitutivas. El estudio se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. La primera etapa del proceso consiste en la reducción del óxido de hierro mediante los gases de descomposición de la mezcla. La descomposición precisa de un catalizador ($\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$) para la conversión completa en las condiciones de trabajo. Los experimentos han mostrado que la temperatura óptima de trabajo está en torno a 750 °C, ya que reduce la formación de carbono que se genera a bajas temperaturas y la pronunciada sinterización que se produce a altas temperaturas. También se ha observado que a lo largo de los ciclos, la capacidad reductora del sólido va disminuyendo y ésta se hace aún más patente en altas temperaturas debido a la sinterización de los granos. Cuando se representan los datos experimentales en un diagrama de Baur-Glaessner se puede observar que no se alcanza la conversión de equilibrio en la reacción gas-sólido. En las muestras de bio-oil con agua (simulando la presencia de fase acuosa), el sólido produce menos residuo carbonoso y es capaz de trabajar durante un número mayor de ciclos, aunque la capacidad reductora del bio-oil disminuye, por lo que los tiempos de reducción aumentan. La etapa de oxidación no supone ninguna complicación en el proceso.

ABSTRACT: High purity hydrogen has been produced from synthetic bio-oils using the “steam-iron” process. Synthetic bio-oils are mixtures in adequate proportions of featured hydrocarbons of the different constitutive fractions of bio-oils. The study has been carried out in a lab scale fixed bed reactor. The first step consists of the reduction of iron oxide by decomposition gases from the mixture. Decomposition needs a catalyst ($\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$) to achieve full conversion at working conditions. Experiments have shown that the optimum working temperature is around 750 °C. At this condition, both lower temperature carbon formation, and sintering which occurs at higher temperatures are minimized. It has also been observed that along cycles, the reducing capacity of the solid decreases and becomes even more apparent at high temperatures due to the sintering of the grains. When experimental data are plotted in a Baur-Glaessner diagram it is detected that equilibrium conversion in the gas-solid reaction is not reached. The effect of water addition to the synthetic bio-oil (simulating the aqueous fraction) in reduction step shows that its presence diminishes the carbon deposition and allows to operate for more cycles, due to the decrease of coke formed, but on the other hand, water diminishes the reducing capacity of the liquid so that reduction time increased. Oxidation step is a straight forward step which does not introduce any extra difficulty to the process.

Palabras clave: hidrógeno, proceso “steam-iron”, bio-oil, catalizador, NiAl_2O_4 .

Keywords: hydrogen, steam-iron process, bio-oil, catalyst, NiAl_2O_4 .

1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno se está postulando como una alternativa limpia a los combustibles fósiles, y como tal, la demanda de hidrógeno está aumentando continuamente. Para suplir dicha necesidad es importante ofrecer diferentes vías de producción de hidrógeno que se adapten a las condiciones locales. Una de estas posibilidades es utilizar la biomasa, más concretamente los residuos producidos en entornos rurales, o la procedente de cultivos puramente energéticos, y utilizarlos como fuente de combustible. El biocombustible seleccionado para este estudio es el bio-oil: producto de la pirólisis rápida de la biomasa. Éste consiste en una mezcla de

hidrocarburos oxigenados agrupados en fracciones ácidas, cetónicas, alcohólicas y fenólicas [1,2].

El proceso “steam-iron” (SIP) [3] está basado en ciclos de dos etapas: la reducción de un óxido de hierro mediante un agente reductor, en este caso bio-oil sintético, hasta hierro metálico, y luego la oxidación con vapor de agua para generar hidrógeno de alta pureza. Este proceso se puede considerar como una intensificación de la producción y la purificación de hidrógeno debido a que ambos procesos se efectúan en el mismo reactor.

Para favorecer la descomposición completa de los distintos constituyentes del bio-oil, resulta necesario utilizar un catalizador. Estudios previos han revelado que la mejor opción de entre las

probadas es un aluminato de níquel no-estequiométrico con exceso de níquel, que favorezca la aparición de NiO. Este catalizador evita la desactivación típica del catalizador Ni/Al₂O₃ por formación del aluminato ya que se encuentra saturado de esta fase. Otra ventaja es que en las condiciones de trabajo, el NiO es capaz de reducirse *in-situ*, y no necesita etapa previa de acondicionamiento de catalizador.

En este trabajo se propone el uso de un bio-oil sintético como materia prima para la producción de hidrógeno mediante el proceso “*steam-iron*”. Se describirá su comportamiento y las condiciones óptimas para la generación de hidrógeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Sólidos

Los sólidos utilizados han sido tres; cada uno con una función específica. El mayoritario es óxido de hierro (Fe₂O₃) aditivado con pequeñas cantidades de alúmina (Al₂O₃) y ceria (CeO₂). Éste es el sólido reactivo y actúa como transportador de oxígeno entre las fases de reducción y de oxidación. La alúmina añadida a la red cristalina de óxido de hierro le procura un aumento de la estabilidad estructural y mecánica. Por otro lado, la ceria mejora la velocidad de las reacciones en las que se involucra movimiento de oxígeno molecular. La síntesis se basa en el método de gel-citratos [4]. Mediante éste se consiguen granos homogéneos de las tres fases y por tanto un comportamiento estable y reproducible.

El catalizador es necesario para la descomposición de los reactivos utilizados. Es un aluminato de níquel con una cantidad extra de níquel en su síntesis para favorecer la aparición de un 10%w en exceso de NiO [5]. Esta proporción parte de un estudio previo de optimización de la composición de la mezcla [6]. Finalmente, se utilizó sílice como diluyente térmico en la mezcla mecánica final. El tamaño de partícula seleccionado para los experimentos es entre 160 y 200 micras.

2.2 Reactivos líquidos

Para la mezcla de compuestos que simulen el comportamiento de un *bio-oil* se han seleccionado 4 compuestos presentes en el bio-oil real: *hidroxiacetona* (HAcet.) (96.1% Sigma-Aldrich), *metanol* (MeOH) (99.8% Sigma-Aldrich), *ácido acético* (ÁcAcét.) (>99.7 % Sigma-Aldrich) y *agua*. Cada uno de ellos se considera como compuesto modelo de la fracción cetónica, alcohólica, ácida y acuosa, respectivamente [1,2]. Debido al gran número de variables que contiene el problema, se optimizó el número de mezclas a experimentar al

mínimo mediante DOE. Las composiciones se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las mezclas ensayadas. Valores expresados en porcentaje en peso.

Nombre	HAcet. (%peso)	ÁcAcét. (%peso)	MeOH (%peso)	H ₂ O (%peso)
M#1	20	60	20	0
M#2	40	50	10	0
M#3	50	30	20	0
M#4	37.5	47.5	15	0
M#4+15	31.9	40.3	12.8	15
M#4+30	26.3	33.2	10.5	30

La mezcla M#4 es un valor promedio de las 3 mezclas anteriores. Con ésta, se ha variado la cantidad de agua entre los valores típicos encontrados en bibliografía.

2.3 Instalación experimental

Los experimentos se han realizado en una instalación a escala de laboratorio consistente en un reactor de cuarzo ($L_{bed}=20$ mm, $\Phi_i=13$). La cantidad es 2.5 g. La alimentación de los reactivos se realiza mediante bomba HPLC seguida de un evaporador. Los gases, que actúan de trazador y diluyente se adicionan con medidores-controladores de flujo. Todas las líneas aguas arriba del reactor están calorifugadas a una temperatura constante de 170 °C para evitar la condensación de los líquidos vaporizados. El reactor está inserto en un horno que permite trabajar hasta 1500 °C. La temperatura en el sólido es medida con un termopar tipo K colocado en una vaina de cuarzo. El sistema de análisis de los gases de salida se realiza mediante un microGC previa condensación de la posible fase líquida (agua).

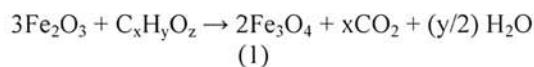
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las condiciones de operación que se han variado son el número de ciclo, la temperatura y el efecto del agua en el bio-oil sobre la etapa de reducción.

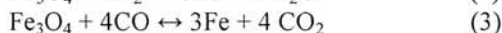
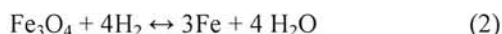
3.1. Comportamiento de la reducción

El objetivo en la etapa de reducción es que el óxido de hierro sea capaz de convertirse en hierro metálico al contacto con los vapores de las mezclas sintéticas. Previamente, se realizaron estudios con cada compuesto por separado [7,8], y se verificó que con el catalizador utilizado, hay conversión completa. Los únicos productos obtenidos son H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄ y residuo carbonoso (coque). En todos se comprobó que se repiten siempre las mismas etapas de reacción: en primer lugar y solo en el primer ciclo, se produce la reducción de Fe₂O₃

hasta Fe_3O_4 y la reducción del NiO a Ni metálico en menos de 5 minutos. Durante ésta, las cantidades de H_2O y CO_2 son máximas y las de H_2 y CO prácticamente nulas (Reacción (1)).



En la siguiente secuencia, se produce la reducción de Fe_3O_4 a Fe . Durante esta etapa se produce la descomposición completa de los reactivos en una mezcla formada mayoritariamente por H_2 y CO . Este gas de síntesis, que se forma con una pequeña cantidad de CO_2 , H_2O y CH_4 , es capaz de reducir el óxido de hierro hasta hierro metálico (Reacción (2) y (3)). Estas reacciones tienen la desventaja de presentar un equilibrio termodinámico entre especies gaseosas y sólidas, por lo que su conversión está limitada.



Una vez se ha reducido el sólido, la etapa de reducción podría considerarse terminada. En una posterior oxidación con vapor de agua se generará hidrógeno de muy alta pureza.

En la Fig. 1, se representan los ratios de CO ($\text{Ratio CO} = [CO]/([CO]+[CO_2])$) para la temperatura mayor de las ensayadas ($850^\circ C$ en el sólido) con las 3 primeras mezclas (M#1- 3) a lo largo de 3 ciclos.

Durante los primeros 5 minutos se observa la primera fase ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) con un cambio de ratio de 0 a 0.65 que no ocurre en el segundo y tercer ciclo debido a que en estos se comienza a partir de la fase Fe_3O_4 por limitaciones termodinámicas. Posteriormente la evolución de la 2ª etapa es casi coincidente para los 3 experimentos y dura aproximadamente hasta los 30 minutos. Esto es debido a que la composición elemental de la mezcla es muy parecida, y su descomposición genera una composición de gases similar.

El resultado más interesante es que a lo largo de los ciclos, se pierde capacidad reductora, ya que la cantidad de sólido disponible para la reducción va disminuyendo. Este efecto también es reseñable en las oxidaciones, donde la conversión de vapor de agua es baja.

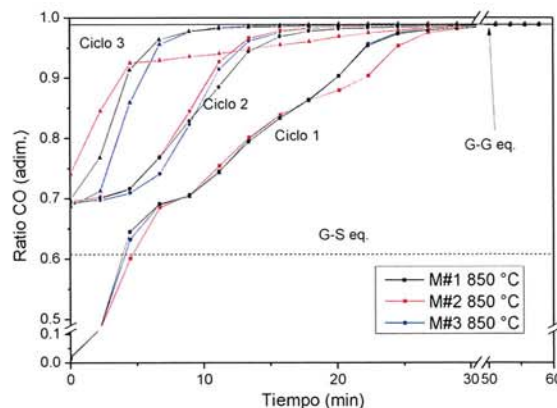


Fig. 8. Reducción con las mezclas M#1, M#2 y M#3 a $850^\circ C$ a lo largo de los 3 primeros ciclos.

3.2 Efecto de la presencia de agua en el bio-oil

Una variable importante a estudiar es el efecto de la cantidad de agua en el bio-oil. Los resultados obtenidos en la experimentación tienen dos efectos contrapuestos: el hecho de que haya vapor de agua en la mezcla produce una composición de productos con un valor mucho más bajo de coque. Por otro lado, el agua disminuye el efecto reductor de la mezcla.

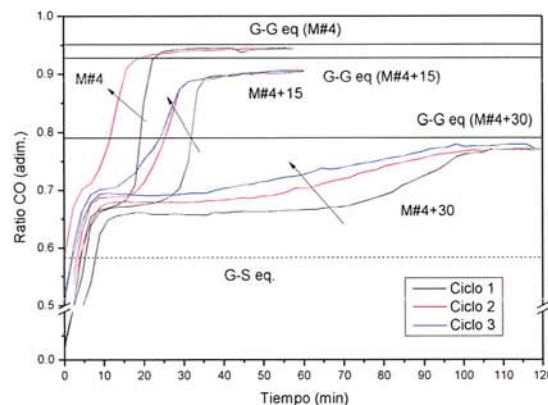


Fig. 9. Reducción con las mezclas M#4, M#4+15 y M#4+30 a $750^\circ C$ a lo largo de los 3 primeros ciclos.

En la Fig. 2 se muestran los ratios de CO con las mezclas que contienen agua, junto con la M#4 como referencia. Todas ellas a $750^\circ C$. En la que no tiene agua solo se pudieron realizar 2 ciclos por efecto de acumulación de coque en el lecho, mientras que en el resto se llegaron a 3 ciclos sin limitación aparente a poder continuar realizando más. La menor formación de coque que provoca la presencia de agua ayuda además a evitar una posible etapa extra de regeneración del lecho en el que hubiera que quemar el coque. Sin embargo, en el caso de M#4+30 hay tanta agua que disminuye drásticamente el poder reductor de la mezcla, necesitando 100 minutos hasta poder reducir el sólido; es decir 5 veces más que cuando el bio-oil no contiene agua.

Por lo tanto, el efecto del agua es drástico para la reducción del sólido y es preferible utilizar bio-oils con una fracción acuosa baja.

3.3 Rendimiento a hidrógeno en la oxidación

Tras la etapa de reducción, la oxidación con vapor de agua genera hidrógeno (Reacción (2) inversa). Para esta reacción basta con una temperatura de 550 °C. El carbono presente en el lecho no se gasifica.

En la Fig. 3 se representa la cantidad de hidrógeno que se ha generado respecto del máximo teórico en todos los experimentos. En el caso de las temperaturas más bajas, solo se logró realizar un ciclo por la formación excesiva de coque. A altas temperaturas es posible realizar 3 ciclos pero la caída es hasta casi un 50% del máximo, un valor muy bajo resultante de una sinterización severa del sólido. Finalmente, para las mezclas con agua, se observa un rendimiento menor que el de 750°C, pero son capaces de operar más ciclos.

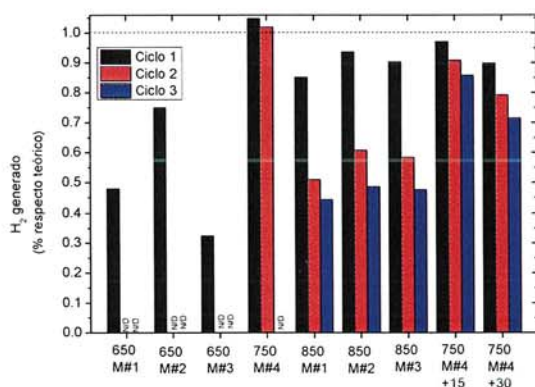


Fig. 10. Hidrógeno generado respecto del teórico en la oxidación de cada experimento. (N/D: no disponible)

En vista a los resultados expuestos, la temperatura óptima de operación es 750 °C. Por un lado no genera tanto coque como a bajas temperaturas y por otro lado, no se sinteriza como en el caso de altas temperaturas. Si el bio-oil utilizado tuviera agua en una proporción baja (15% en peso), no solo no sería inconveniente, sino que podría ser beneficioso para el conjunto del sistema. El incremento en el tiempo de reducción necesario podría verse compensado, pues no sería necesaria una etapa de gasificación del carbono presente.

4. CONCLUSIONES

La reducción de óxidos de hierro para la producción de hidrógeno mediante bio-oil es viable en las condiciones probadas. Se han analizado diferentes mezclas sintéticas, con composiciones similares a las que contiene un bio-oil real. Los

componentes principales utilizados fueron hidroxiacetona, ácido acético, metanol y agua.

En una reducción, el Fe₂O₃ inicial pasa por la fase Fe₃O₄ y finaliza en hierro metálico. A partir del segundo ciclo empieza a partir de Fe₃O₄ debido a restricciones termodinámicas.

Siendo la reducción la etapa clave del proceso “*steam-iron*”, se ha encontrado que la temperatura óptima está en torno a 750 °C, ya que evita la formación de coque excesiva y disminuye el efecto de sinterización en el sólido, importante a temperaturas más altas.

La existencia de agua en la materia prima inicial es clave, siendo preferible utilizar un bio-oil con poca fracción acuosa. No obstante, la existencia de agua favorece el trabajo a un mayor número de ciclos retardando la necesidad de una etapa de regeneración del sólido.

Agradecimientos

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

Bibliografía

- [1] M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran, Fuel, 95 (2012) 263-271.
- [2] A. Oasmaa, D. Meier, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 73 (2005) 323-334.
- [3] A. Messerschmitt, in, US, 1910.
- [4] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, Applied Catalysis A: General, 231 (2002) 65-80.
- [5] A. Al-Ubaid, E.E. Wolf, Applied Catalysis, 40 (1988) 73-85.
- [6] C. Sanz, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, CONAPPICE 2012, S3A-05-C156.
- [7] R. Campo, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña, Journal of Power Sources, 242 (2013) 520-526.
- [8] E. Hormilleja, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 5267-5273.

Comunicación a congreso III

J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J. A. Peña. "Hydrogen production from bio-fuel using the "steam-iron" process: Model and kinetics". Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium 2015 (Hypothesis 2015), Toledo (España).

O31 - HYDROGEN FROM BIO-FUEL USING THE “STEAM-IRON” PROCESS: MODEL AND KINETICS

J. Plou¹, P. Durán¹, J. Herguido¹ and J.A. Peña¹

¹ Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG),
Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza;
Mariano Esquillor s/n; Ed. I+D; 50018. Zaragoza (Spain)
email: jplou@unizar.es

Abstract

Reducing greenhouse gases and minimizing energy consumption are two of the tasks that the world must face in the short to medium term. Hydrogen and fuel cells are good candidates to cope simultaneously with both issues if they are joined to the use of raw materials like bio-wastes. They not only can improve sustainability but can help to remediate the problem of waste disposal associated with urban settlements. Steam-iron process, directly related to chemical looping, can produce high purity hydrogen from bio-fuels in a single vessel. It comprises two steps: reduction of an iron oxide with aid of the fuel and oxidation of the metallic iron by steam producing PEMFC quality hydrogen. Since it takes place in the same reactor, the process can be described by a single model in which multiple thermodynamic equilibriums and elemental composition of the inlet streams are taken into account. Kinetics has been obtained by fitting experimental results acquired in a lab-scale fixed bed reactor. An anti-Arrhenius behaviour has been found that can only be explained from a sintering perspective. Accordingly, a model has been included for accounting that issue. Optimization of the cycle time length has also been studied.

Keywords: bio-oil, hydrogen, steam-iron, modelling, sintering, chemical looping

1 Introduction

From a friendly environmental point of view, fossil fuels are not the most suitable solution for the energy problems. The increasing energy demand, the decreasing stock of fossil fuels and the emission of greenhouse gases need a solution in a short to mid term. Renewable sources like wind, solar and biomass energy are the most promising. They can be tagged as “zero emissions” due to the fact that carbon from biomass participates in the natural carbon cycle. These sources connected to other technologies as carbon capture and storage (CCS) [1] or hydrogen and fuel cells (H₂FC) [2], may be the answer for diminishing the CO₂ level in the atmosphere that it is inexorably leading to the global warming.

From the standpoint of wastes, “green” biomass is a mixture coming from agricultural and forestry activities whose main component is lignocellulose [3]. This material may be converted into solid pellets, liquid fuels as bioethanol or bio-oil, and syngas depending of its treatment [3–5]. It is also possible to produce biogas by anaerobic digestion [6]. Bio-oil has been selected in this study from all these feedstocks because of its high energy content. Bio-oil is a complex mixture of oxygenated hydrocarbons produced by fast pyrolysis of the biomass. Their major components can be ascribed to fractions like acidic, aldehydic, ketonic, phenolic and alcoholic, ordered from more to less abundant [7–9].

The “steam-iron” process (SIP) consists of a two step cyclic method for producing high purity hydrogen [10]. The first step deals with the reduction of an iron oxide up to metallic iron by a gas stream. For this study, it has been intended to use simulated fractions of a bio-oil (i.e. featured compounds corresponding to a given fraction) due to their reductive behaviour. The second step consists of the oxidation with steam of the iron formed in the preceding one. This reaction produces high purity hydrogen even when small quantities of carbon have been deposited on the solid along the reduction step. The key issue to get an inert role of carbon consists of choosing the adequate temperature that allows producing hydrogen by oxidation of the metal with steam while avoiding the gasification of the carbon.

Bearing all this in mind, the solid must gather the features of good performance as oxygen carrier and as catalyst. The oxygen carrier chosen (reactive solid) was based on an iron oxide doped with small quantities of alumina and ceria (up to 2 wt%). On the other side, the role of the catalyst was to decompose the hydrocarbons basically into hydrogen and carbon monoxide. To adopt this role it was selected a nickel aluminate catalyst widely used in similar systems for methane decomposition and reforming [11,12]. The optimal amount of active phase in the catalyst, and the ratio between catalyst and oxygen carrier were studied in a previous work [13]. Experimental results with some model

compounds representative of a real bio-oil were also presented previously [14–16].

The model used in this work pretends to simulate the behaviour of the reactions involved in the process with the aim of being flexible to any compound present in a bio-oil composition and being scalable to an industrial scale reactor. In order to do that, kinetics were determined by fitting the empirical results obtained in a lab-scale fixed bed reactor to a consistent model [17].

2 Materials and Methods

Experimental setup

The experimental results were obtained in a setup comprising the following sections: Feeding system consisting in mass flow controllers for gases and HPLC for liquids. All lines were heated up to ensure full vaporisation of reactive liquids. The reactor consisted of a quartz tube 13 mm inner diameter with a quartz plate to support solids. Bed height was always in the range of 20 mm. Exhaust gases were continuously monitored by GC or μ GC depending on the sampling frequency required. Prior to analysis, exhaust gases were allowed to condensate in a Peltier module to discard the presence of any liquid entering the μ GC. Details of the setup can be found in previous works [14–16].

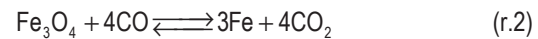
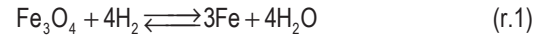
Methanol and ethanol have been chosen as representatives of the alcoholic fraction, acetic acid of the acidic fraction and acetone and hydroxiacetone of the aldehydic/cetonic fraction of an average bio-oil. They all were mixed up in proportions close to that found in real bio-oils and described in literature [7–9].

Regarding the solids it was used a lab-made iron oxide with small quantities of alumina and ceria as oxygen carrier. The synthesis method chosen was a gel-citrates because of the good reproducibility and homogeneity of the components in the solid [13,18–20]. The catalyst, also lab-made, was a nickel aluminate with an excess of 10% of NiO above its stoichiometric composition (NiAl_2O_4) to favour the presence of active catalytic phase (Ni^0) along the reduction step. It was synthesized by a co-precipitation method at increasing pH according to [11]. Both solids and chemically inert silica were mechanically mixed up in order to avoid hot spots. The particle diameter was crushed and sieved to 160–200 μm .

Model

Along the reduction step, the reaction between vapours and solid constitutes an intrinsic transient system. First minutes of reaction are relevant in order to determine the behaviour of the whole solid bed. Along this period it has not been possible to ensure that each species is produced by a given reaction. Consequently, a hypothesis was formulated according to which vapours decompose catalytically and instantaneously in a null dimension, pseudo-reactor located at the entrance of the real one. On this way, vapours

catalytically decompose instantaneously, achieving full equilibrium between species H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 and solid carbon (C). This theoretical composition was calculated by minimization of the Gibbs free energy (ΔG) [14–16]. Regarding solid-gas interaction, the main reactions included in the model are the reduction of the iron oxide by hydrogen and carbon monoxide (r.1 and r.2). Because of the low concentration and reactivity of methane, reduction by this last was neglected.



The fixed bed reactor model consisting in a system of partial derivative equations (PDE) was solved considering only the axial direction and neglecting radial profiles. It was assumed a constant temperature along the bed and consequently no heat balance was required. This isothermal behaviour was evidenced empirically by three thermocouples in a row along the bed. It was extremely close to reality due to the small dimensions of the bed, favoured also by the presence of silica particles (heat dilutant) and the low partial pressures of vapour reactants.

Reduction kinetics of the iron oxide could not be determined by TGA experiments because of the complex decomposition pathways followed by some reactants. Moreover, the fast variation of concentrations and the limited sampling rate for GC analysis made it impossible achieving higher accuracy in the results. To cope with this problem, it was assumed that the gas-solid reaction was the controlling step and accordingly, a shrinking core model (SCM) was adopted [21]. Consequently, the method selected to determine the value of the kinetic constants consisted of fitting the experimental results obtained operating the fixed bed reactor (i.e. *integral fitting*).

The algorithm for solving simultaneously the PDE system, based in a previous one [17], was written in Matlab[®] code based on a *Crank-Nicolson* method. Main model equations describing this system are listed in Table 1.

Table 1. Model equations

Mass balance for the gas phase

$$\frac{\partial \dot{n}_i}{\partial t} + u_s \cdot \frac{\partial \dot{n}_i}{\partial z} - D_{eff} \frac{\partial^2 \dot{n}_i}{\partial z^2} = \dot{V} \cdot r_i$$

Mass balance for the solid phase

$$\frac{\partial n_{sol}}{\partial t} = V \cdot r_i$$

Reaction rate

$$r_i = 3b \cdot k \cdot (C_i - C_i^*) \cdot (1 - X)^{2/3}$$

Axial dispersion (Edward and Richardson [22])

$$D_{eff} = \left(\frac{0.73}{\text{Re} \cdot \text{Sc}} + \frac{0.5}{\varepsilon + \frac{9.7 \cdot \varepsilon^2}{\text{Re} \cdot \text{Sc}}} \right) u_s \cdot d_p$$

3 Results and Discussion

Model validation

To validate the model, a work published by Hamer et al. [21] was chosen to test the performance of the algorithm and to validate hypothesis. This work deals with the oxidation of Cu by oxygen in a packed bed reactor of big dimensions as those usually suggested as "air-reactor" in a chemical looping combustion (CLC) system. Although this reaction is significantly exothermic and consequently, isothermal hypothesis is not directly applicable to empirical results described by Hamers et al., their model has been corrected accordingly to accommodate isothermal behaviour for comparison purposes.

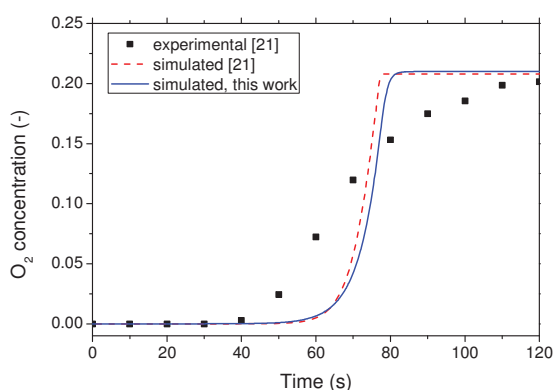


Fig. 1. Comparison between Hamers et al. [21] experimental and simulated data vs model proposed in this work

Fig. 1 shows the comparison between empirical (squares) and predicted (lines) data. Although differences between empirical and predicted results are undeniable and probably due to a significant axial dispersion (according to its industrial scale and the dead volume of the Peltier module used), disagreement is not so evident when comparing predictions of Hamers et al. (dashed red line) and those found employing the model proposed in this work (continuous blue line). Consequently it can be inferred that the proposed model fits well the behaviour although some differences due to the non-isothermal behaviour of the packed bed are evident.

Experimental behaviour

Regardless of the reactant employed, previous works [14–16] have empirically evidenced that a similar behaviour can be predicted. The pattern usually includes three consecutive stages along reductions (see Fig. 2). The last two are repeated over the cycles. The first stage consists of the reduction of Fe₂O₃ to Fe₃O₄. This stage only occurs in the first cycle due to thermodynamic limitations related to temperature and type of oxidant (steam). The second stage corresponds with the reduction from Fe₃O₄ to Fe. It is governed by reactions (r.1) and (r.2). These are pseudo-equilibrium reactions between gaseous and solid species with composition of exhaust gases slightly displaced towards reactants, as will be seen below.

Along the third stage the gas-solid reaction is completed and the composition of gases agrees well with the equilibrium corresponding to a catalytic decomposition of reactants. Accordingly, a Gibbs free energy minimization model has been included within the model to take care of these compositions.

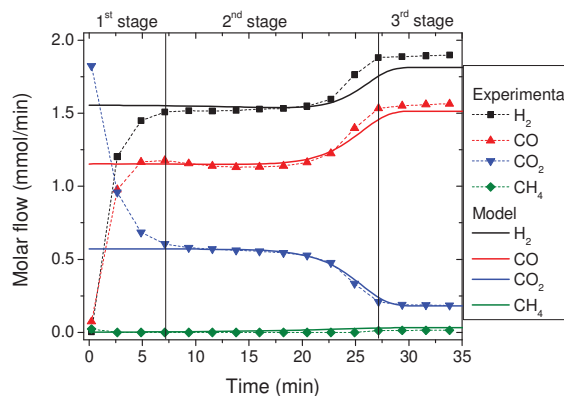


Fig. 2. Example of predictability along reduction steps: Comparison between experimental (symbols) and predicted (lines) data for the reduction of solid with acetic acid.

Fig.2 shows the differences between experimental and predicted data for a reduction step of the iron oxide using acetic acid as feed. The first 7 minutes show the first stage of reduction from haematite to magnetite. Up to 27 minutes, it can be noted the second stage in which the reaction front is traveling through the bed with an almost constant concentration of gaseous products. After the solid is converted (along the third stage), the composition is governed by the gas-gas equilibrium adopting the solid an inert role (reduced).

Fig. 3 shows a *Baur-Glaessner* diagram [23,24] representing gas-solid and gas-gas equilibria. For the sake of clarity it represents only the ratio $[CO]/([CO]+[CO_2])$ in ordinates and temperature in abscissa. The experimental results shown in this graph have been obtained with different feedstocks representing characteristic components of an average bio-oil. They are consistent with the aforementioned hypothesis of two different equilibria coincident with the two consecutive pseudo-steady states (2nd and 3rd stages -Fig.2-). Upper curves and symbols represent the gas compositions achieved in the third stage (Fig. 2) for different feedstocks. Empirical results are represented by symbols, while theoretical predictions of G-G equilibrium are represented by solid lines of the according colour. In the lower part of the figure, upper curve of the striped zone represents the theoretical compositions representing the equilibrium between gaseous species and reducible solid (iron oxide – reduced iron). Symbols close to that line stand for the empirical composition found along the second stage (see 2nd stage of Fig. 2), representing a pseudo-equilibrium between non-reacted Fe₃O₄, metallic Fe and the reductive and oxidized gaseous species along the whole length of the solid bed measured at the exit of the reactor. This displacement

versus the theoretical prediction depicted by a continuous line in the upper zone of the striped area (Fig. 3) is common for every single liquid reactant and it is constant independently of the temperature of the experiment. The gap can be explained by diffusional restrictions inside the particle and has been implemented in the model with a higher experimental equilibrium conversion than the theoretical one. On this way, it is possible to estimate the real concentration of hydrogen and carbon monoxide in the interface S-G (i.e. reductive gaseous species vs solid $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$), the true reaction front. The operating conditions must ensure that the catalytic decomposition produces higher ratios of reductive to oxidized species (i.e. $[\text{CO}]/([\text{CO}]+[\text{CO}_2])$) than the S-G equilibrium, otherwise it would not be possible to reduce the solid. Therefore, reduction is thermodynamically limited to work in the area between both curves, that is, above ca. 600 °C.

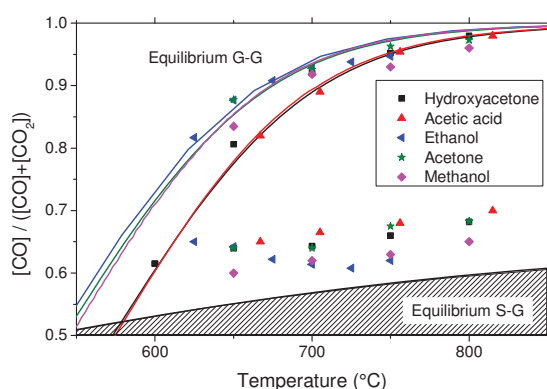


Fig. 3. Baur-Glaessner diagram (striped zone) and G-G equilibria with experimental (symbols) and theoretical (lines) data for 2nd and 3rd stages according to Fig. 2.

Kinetics

Reaction front of gas and solid in the packed bed travels at a finite rate. Since gaseous species are analyzed at the exit of the reactor, the slope between 2nd stage and 3rd stage (see Fig. 2) is related to that delay between the position in the axial dimension where reaction is taking place and the moment (i.e. the place) where gases are analyzed. If the kinetic constant were ideally infinite, the front would behave as a shock front. In the case of slower kinetics, like this one, the front shape is limited by the gas-solid reaction [25]. It is important noting that axial dispersion was discarded empirically by measuring it with inert pulses and steps. According to this, the dispersion of the reaction zone, that is, the duration of the "breakthrough", is inversely proportional to the kinetic constant. Qualitatively it is possible to identify the trend of the kinetic constant along the temperature attending to the shape of the curve.

Kinetic constants have been fitted by the algorithm based in Levenberg-Marquardt and explained in reference [17]. Fig. 4 shows two different trends: the kinetic constant (k) is almost constant along temperature for all chemicals but acetic acid. A higher uncertainty is evident for values

obtained in the case of ethanol though. Nevertheless, acetic acid exhibits an anti-Arrhenius model for kinetics, that is, kinetic constant diminishes when temperature is increased.

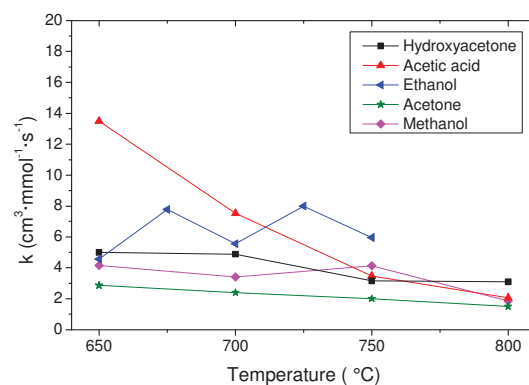


Fig. 4. Kinetic constants for the reduction step depending on the reactant and temperature. Lines just for visual help.

This phenomenon might be explained by the sinterization of particles. Sinterization produces a thick layer of solid product that leads to a high diffusional resistance to the flow of gases into inner layers. This issue was also observed in the work of Bleeker et al. [26] and even in previous works of this group [17]. In the work of Pineau et al. [27] two types of magnetite were tested, one calcined at 600 °C and other at 1200 °C. The sample calcined at 1200 °C showed an important drop in reaction rates with hydrogen above 570 °C due to sintering of the particle. Those results agree well with these shown in this work. Likewise, in the work of Tokuda et al. [28], it was also evidenced that for temperatures ranged between 600 °C and 800 °C, the reaction rates were lower than those found at higher and lower temperatures. The reasons found in bibliography are the sinterization of the samples and the formation of a dense layer of FeO that significantly increases the diffusional resistance of reacting gases.

Aside from temperature, sinterization is a phenomenon directly related to time on stream. Consequently it would be predictable that reaction rate decreases along cycles. As it was also observed in a previous work [17], while maintaining the temperature (for reductions) the solid was forced to suffer several alternate redox cycles. The loss of reactivity, in this case evidenced by the values of the kinetic constant for the oxidation reaction (always at 500 °C), showed a remarkable exponential decrease (Fig. 5). After 4 cycles (Fig. 5a) kinetic constants exhibit almost a constant value evidencing a residual reaction rate. Since operating conditions in the oxidations are always identical, the kinetic constant should theoretically be the same. Surprisingly the behaviour demonstrates that previous reductions have a key role in the process.

In order to model this loss of reactivity, a function is proposed (S) (eq. 1) for which the decrease of reactivity depends on the number of the cycle (c) and the

temperature of reduction (T). The conditions taken as reference were a reduction temperature of 670 °C (close to the Tamman temperature -630 °C-) and first cycle. Kinetic constant fitted at these conditions was labelled as k_{ref} . Fig. 5 shows experimental (symbols) and predicted (lines) values of S when changing the cycle number at 700 °C (Fig. 5a) and the reduction temperature for the first cycle (Fig. 5b). " k_{∞} " represents the residual reactivity, σ the loss of reactivity coefficient, E_d the activation energy of reactivity loss and R the ideal gas constant. Coefficients have been calculated from the oxidation at 500 °C with different reduction conditions. Values obtained after fitting are shown in table 2.

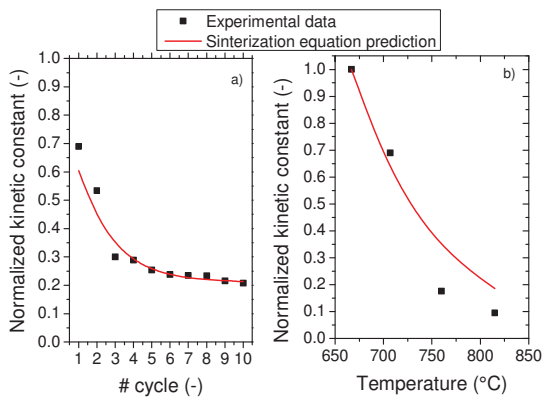


Fig. 5. Normalized kinetic constants (k/k_{ref}) (symbols) for the oxidation step ($T_{red} = 700$ °C) as well as the sinterization function (line) for several repeated cycles (a) and for the first cycle at several reduction temperatures (b).

$$S(c,T) = \frac{k}{k_{ref}} = \left[k_{\infty} + (1 - k_{\infty}) \cdot \exp(-\sigma(c-1)) \right] \cdot \left[\exp\left(-E_d / R(1/T_{ref} - 1/T)\right) \right] \quad (\text{eq.1})$$

The residual reactivity of the solid in the oxidation is about 20% of that for the fresh solid. This behaviour has also been observed in a previous work [17].

Table 2. Values found for the parameters of the deactivation function (eq.1)

k_{∞} (-)	σ (-)	E_d (kJ/mol)	Adj-R ²
0.348±0.16	0.535±0.49	96.62±23.5	0.922

Taking aside the loss of redox capacity due to sintering, carbon formation is also present along reduction steps. The mechanism followed by CH₄ and CO₂ to produce such material has been well described in literature [29,30]. It does not only affect the carbon balance, increasing the amount of hydrogen present at the exit of reactor, but contributes to establish carbonaceous deposits that could contaminate the stream of just formed hydrogen along the following oxidation step. To avoid this undesired reaction, oxidations should be kept at temperatures around 500 °C to avoid coke gasification. For reductions below 700 °C

carbon formation is vigorous and it could even clog the packed bed. In this event, an extra step of oxidation of deposited carbon with air would be recommended.

Optimal operation cycle time

Kinetics of first cycle at 750 °C in the reduction and at 500 °C in the oxidation were used for calculation of the optimal cycle operation length.

The hypotheses taken into account were:

- The elemental composition of the bio-oil is C_{1.3}H_{3.66}O_{1.47} according to [7–9]
- Oxidation length was fixed as the time needed for full conversion
- Oxygen removed from the oxide along the reduction step was determined by the empirical equilibrium.

The target function consists of maximizing the production of hydrogen versus total duration of each cycle. Since the oxidation time is fixed because of the full conversion to iron oxide, the variable to be optimized is the reduction period.

Fig. 6.a shows the behaviour of the target function, mass of hydrogen produced per mass of bio-oil fed. From the very beginning of the curve, the values are near to a constant value of 3.25 (g H₂/100 g bio-oil). The amount of hydrogen produced per bio-oil fed is constant because the conversion in the reduction and in the oxidation are at their maximum attainable. The optimal time is close to the beginning of the decayment (Fig. 6b), which still maintains a high performance (3.13 g H₂/100 g bio-oil). The higher the length of the cycle, the lower the number of cycles per hour and accordingly smaller will be the mass of solid up to its disposal. According to this graph, the optimal solution consists of a cycle length of 57 minutes, iron oxide conversion of 98% and 3.11 g hydrogen per 100 g bio-oil fed, which corresponds to 20% more than the ideal cycle time expressed by (eq. 2). This is calculated as the initial amount of oxygen in the solid divided by the flow of oxygen depleted along the reduction step plus the amount of initial oxygen divided by the flow of steam and its maximum conversion. This time corresponds only to stoichiometric values (eq. 2).

$$t_{cycle} = t_{red} + t_{ox} = \frac{n_{O,sol,ini}}{\dot{n}_{O,dep,red}} + \frac{n_{O,sol,ini}}{\dot{n}_{H_2O} \cdot X_{eq}} \quad (\text{eq. 2})$$

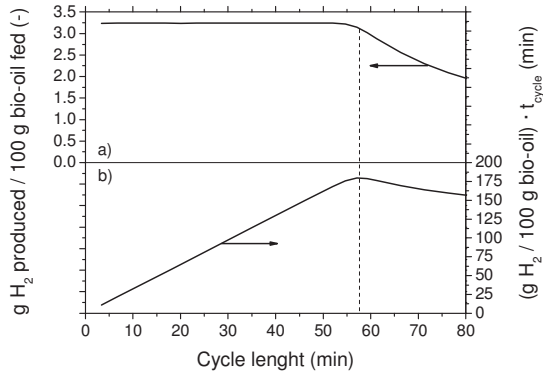


Fig. 6. Optimized cycle length (reduction + oxidation) according to hydrogen produced per bio-oil fed.

4 Conclusions

The steam-iron process (SIP) and the use of bio-oil as raw material have been checked out as a suitable way to cope with the increasing energy demand problem, the depletion of fossil fuels and remediation of greenhouse effect vinculated to the last one. Hydrogen can be the path leading to the solution.

It has been build a reactor model for the SIP process that involves the reduction and the oxidation steps of iron oxides used as reactant and recyclable material. This task has been tackled taking into account the results obtained experimentally in our lab with various compounds: methanol, ethanol, acetic acid, hydroxyacetone and acetone as representative compounds of an average bio-oil.

The mathematical model employed has previously been validated by the oxidation of CuO in a packed bed reactor (Hamers et al. [21]) of similar geometry and features as the one used in this work. The differences found are neglectable.

Experimental data have been fitted to the model and a set of kinetic constants have been obtained. It has been found an anti-Arrhenius behaviour that suggest that when temperature is increased, the reaction rate diminish. This phenomenon has been explained by the strong sinterization taking place at such temperatures. To take this fact into account, an equation has been proposed that explains the observed effect and that depends on the time on stream, quantified as number of cycles (constant length) at high temperature. Both effects (time and high temperatures) have negative effects. A residual reaction rate of 30% of the one found at reference conditions (first oxidation, 670 °C) has been measured in the oxidation step after 4 cycles.

To conclude, also the cycle length has been optimized to maximize the hydrogen generated per bio-oil fed. Fixing the oxidation length as that necessary for full conversion, it has been found that the optimal length corresponds to the ending of the last reduction step (Fe₃O₄ to Fe). According to

the model, the iron oxide conversion is approximately 98% and generates 3.11 g of hydrogen per 100 g of bio-oil fed.

Acknowledgements

Financial support for this research has been provided by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), through project ENE2010-16789 and Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) ENE2013-44350-R. J. Plou also thanks the same institution for the grant BES-2011-045092. Financial aid for the maintenance of the consolidated research group CREG has been provided by the *Fondo Social Europeo* (FSE) through the Gobierno de Aragón (Aragón, Spain).

Nomenclature

- b = stoichiometric coefficient (-)
- c = cycle number (-)
- C_i = concentration of the specie i (mmol/cm³)
- C_i^* = equilibrium concentration of the specie i (mmol/cm³)
- D_{eff} = effective axial dispersion coefficient (cm²/s)
- d_p = particle diameter
- E_d = activation energy of reactivity loss (kJ/mol)
- k = kinetic constant (cm³/mmol s)
- k_{ref} = kinetic constant of reference (cm³/mmol s)
- k_∞ = residual reactivity (-)
- n = amount of substance (mmol)
- $n_{O,sol,ini}$ = initial amount of oxygen in the sample (mmol)
- \dot{n} = molar flow (mmol/min)
- $\dot{n}_{dep,red}$ = oxygen depleted by the gas (mmol/min)
- \dot{n}_{H_2O} = molar flow of steam (mmol/min)
- Re = Reynolds number (-)
- R = ideal constant of gases (kJ/mol K)
- r_i = reaction rate (mmol/cm³ s)
- Sc = number of Schmidt (-)
- S = sinterization function (-)
- t = time (min)
- t_{red} = reduction time (min)
- t_{ox} = oxidation time (min)
- T = Temperature (°C)
- T_{ref} = Reference temperature (°C)
- u_s = superficial velocity (cm/s)
- \dot{V} = Volume flow (cm³/s)
- X = solid conversion (-)
- X_{eq} = equilibrium conversion (-)
- z = space (cm)

Greek letters

\mathcal{E} = porosity (-)

σ = loss of reactivity coefficient (cycle⁻¹)

References

- [1] N.A. Odeh, T.T. Cockerill, Life cycle GHG assessment of fossil fuel power plants with carbon capture and storage, *Energy Policy*. 36 (2008) 367–380.
- [2] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today*. 139 (2009) 244–260.
- [3] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*. 38 (2012) 68–94.
- [4] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy & Fuels*. 20 (2006) 848–889.
- [5] S. Czernik, A. V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy & Fuels*. 18 (2004) 590–598.
- [6] M.J. Taherzadeh, K. Karimi, Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review, *Int. J. Mol. Sci.* 9 (2008) 1621–1651.
- [7] M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran, Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning, *Fuel*. 95 (2012) 263–271.
- [8] A. Oasmaa, D. Meier, Norms and standards for fast pyrolysis liquids, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73 (2005) 323–334.
- [9] J. Remón, F. Broust, G. Volle, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 5593–5608.
- [10] A. MESSERSCHMITT, Process of producing hydrogen, 971, 206, 1910.
- [11] A. Al-Ubaid, E.E. Wolf, Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts, *Appl. Catal.* 40 (1988) 73–85.
- [12] Y. Li, D. Li, G. Wang, Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review, *Catal. Today*. 162 (2011) 1–48.
- [13] J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, Hydrogen from synthetic biogas by catalyzed MDR and SIP: Screening of catalyst and iron oxide mixtures, *Fuel*. 140 (2015) 470–476.
- [14] E. Hormilleja, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña, Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 5267–5273.
- [15] R. Campo, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña, Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor, *J. Power Sources*. 242 (2013) 520–526.
- [16] M. Herrer, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, Hydrogen from synthetic biogas via SIP using NiAl₂O₄ catalyst: Reduction stage, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 5244–5250.
- [17] J. Plou, P. Duran, J. Herguido, J.A. Peña, Steam-iron process kinetic model using integral data regression, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 6995–7004.
- [18] J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, Purified hydrogen from synthetic biogas by joint methane dry reforming and steam-iron process: Behaviour of metallic oxides and coke formation, *Fuel*. 118 (2014) 100–106.
- [19] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃–CeO₂–Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion, *Appl. Catal. A Gen.* 231 (2002) 65–80.
- [20] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, B. Delmon, Characterization of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods, *Chem. Mater.* 15 (2003) 395–403.
- [21] H.P. Hamers, F. Gallucci, P.D. Cobden, E. Kimball, M. Van Sint Annaland, CLC in packed beds using syngas and CuO/Al₂O₃: Model description and experimental validation, *Appl. Energy*. 119 (2014) 163–172.
- [22] M.F. Edwards, J.F. Richardson, The correlation of axial dispersion data, *Can. J. Chem. Eng.* 48 (1970) 466–467.
- [23] E. Baur, A. Glaessner, Gleichgewicht der Eisenoxide mit Kohlenoxid und Kohlensäure, *Z. Phys. Chemie*. 43 (1903) 354–368.
- [24] M.F. Bleeker, S.R.A. Kersten, H.J. Veringa, Pure hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process, *Catal. Today*. 127 (2007) 278–290.
- [25] C. Hertel, P. Heidebrecht, K. Sundmacher, Experimental quantification and modelling of reaction zones in a cyclic watergas shift reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 2195–2203.
- [26] M.F. Bleeker, H.J. Veringa, S.R.A. Kersten, Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen, *Appl. Catal. A Gen.* 357 (2009) 5–17.
- [27] A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah, Kinetics of reduction of iron oxides by H₂, *Thermochim. Acta*. 456 (2007) 75–88.
- [28] M. Tokuda, H. Yoshikoshi, M. Ohtani, Kinetics of the Reduction of Fe Ore, *Trans. Iron Steel Inst. Jap.* 13 (1973) 350–363.
- [29] M. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas, *ChemCatChem*. 1 (2009) 192–208.
- [30] X. Verykios, Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*. 28 (2003) 1045–1063.

