



Universidad
Zaragoza



PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE BIOGAS MEDIANTE REFORMADO SECO DEL METANO Y *STEAM-IRON*. INFLUENCIA DE LAS COMPOSICION DEL SOLIDO Y DE LAS VARIABLES DE OPERACION.

Autor: Daniel Campos Yerno
Director: Dr. D. J. Angel Peña Llorente
Centro Politécnico Superior
Ingeniería Química – Ingeniería de Procesos
Septiembre 2011

PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE BIOGAS MEDIANTE REFORMADO SECO DEL METANO Y *STEAM-IRON*. INFLUENCIA DE LAS COMPOSICION DEL SOLIDO Y DE LAS VARIABLES DE OPERACION.

RESUMEN

En este PFC se ha estudiado la producción de hidrógeno a partir de corrientes de biogás mediante el uso de óxidos metálicos a través del reformado seco del metano contenido en el biogás y del proceso Steam-Iron.

Para llevar a cabo este proyecto se ha utilizado un sistema termogravimétrico, que contabiliza las variaciones de masa debidas a los procesos de reducción-oxidación que tienen lugar, junto con un espectrómetro de masas, que mide de forma cualitativa la evolución de las especies gaseosas presentes en el proceso.

Como punto de partida se tiene el óxido ternario $Fe_2O_3-Al_2O_3-CeO_2$ (en proporciones 98%-1,75%-0,25% respectivamente). El proceso de reformado seco de metano a partir de este óxido es muy lento, lo que hace necesario el uso de un catalizador. En nuestro caso se ha empleado un catalizador de Ni que se añadió de distintas formas al óxido ternario de partida. Todos los sólidos empleados en este proyecto se han sintetizado en laboratorio mediante el método de los citratos.

Los sólidos sintetizados se han caracterizado mediante tres técnicas diferentes: TPR, XRD y BET.

Posteriormente se han llevado a cabo una serie de estudios para conocer el comportamiento de los diferentes sólidos modificando determinadas condiciones experimentales para establecer cuál es el mejor sólido de los estudiados para llevar a cabo el proceso objeto de estudio.

Una vez conocido el mejor sólido de todos los que se han preparado se ha realizado un estudio de la influencia de la composición del biogás (biogás sintético generado en laboratorio mediante mezclas CH_4-CO_2).

Por último, se ha llevado a cabo una descripción cualitativa del proceso que tiene lugar durante la fase de reducción a partir de los resultados obtenidos en el espectrómetro de masas con el mejor de los sólidos obtenidos.

INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
Hidrogeno. Importancia del hidrogeno a partir de renovables	2
Producción de hidrógeno a partir de renovables. Métodos	3
Producción de hidrógeno mediante electrólisis	3
Producción de hidrógeno a partir de biomasa	3
Producción de hidrógeno a partir de energía solar	4
Proceso <i>steam-iron</i>	5
Biogás	7
Producción de hidrógeno a partir de biogás	9
Reformado seco del metano (RSM)	9
Reformado Seco de Metano + <i>Steam-Iron</i>	10
Objetivos	11
SISTEMA EXPERIMENTAL	12
Instalación	13
Sistema termogravimétrico	13
Espectrómetro de masas	15
Inertidad de la instalación	16
Inertidad del sistema de medida	16
Corrección del efecto de calentamiento	17
Solidos empleados	18
Método de síntesis de los sólidos	19
Caracterización de los sólidos producidos	20
Reducción a Temperatura Programada (TPR)	20
Difracción de Rayos X (XRD)	22
Determinación de la superficie específica (BET)	24
Interpretación de los resultados obtenidos en los experimentos	25
RESULTADOS	29
 Introducción	30
 Influencia del NiO en el sólido triple en experimentos dinámicos	30
 Efecto de la temperatura de reducción en el sólido mezcla mecánica y en el sólido cuaternario	32
 Estudio de la mezcla NiO/triple para la muestra sólida	37
 Efecto de la variación de composición del biogás	40

Estudio de existencia de sinterización en el ni contenido en el sólido	43
Descripción cualitativa de los resultados obtenidos en espectrometría	47
CONCLUSIONES	52
BIBLIOGRAFIA	54

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1.1. HIDROGENO. IMPORTANCIA DEL HIDROGENO A PARTIR DE RENOVABLES

Según la IEA (Agencia Internacional de Energía), la producción de energía eléctrica en el conjunto de países pertenecientes a la OECD durante el año 2010 se estima en unos 10.181,8 TWh. La mayor parte de esta energía se obtiene a partir de combustibles fósiles, concretamente el 62%. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales.

Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años, resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global. Desde el punto de vista ambiental, la combustión de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono), responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta.

Esta situación no resulta sostenible a medio plazo y se apunta de forma insistente desde las administraciones públicas a la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable. Una de las respuestas a esta crisis que se avecina es el uso de hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad por medio de las llamadas pilas de combustible.

Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay que considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su coste es aún mayor. Por otro lado, para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para los combustibles de automoción.

El almacenamiento supone otro reto aún por resolver ya que, debido a su baja densidad energética (J/m^3), se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En la actualidad se investiga en el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos [Takenaka y cols., 2005] que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos.

El precio actual de las pilas de combustible y su fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. El uso de electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, con un elevado precio de mercado, y los problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, también son objeto de investigación [Peighambardoust y cols., 2010].

Otro de los aspectos a superar es el de la seguridad ya que el hidrógeno es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello se deben adoptar normativas de seguridad [Aprea, 2008]

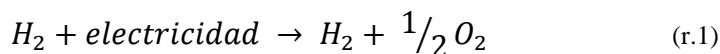
específicas que son diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros compuestos como la gasolina, el butano o el gas natural.

1.1.1. Producción de hidrógeno a partir de renovables. Métodos

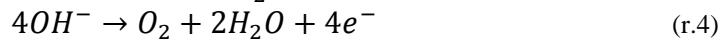
En este apartado se describen brevemente algunos de los métodos que se emplean para producir hidrógeno a partir de fuentes renovables de energía [IEA, 2006] [Bartels J.R. y cols, 2010]. La producción de hidrógeno a partir de biogás será tratada posteriormente en un capítulo independiente.

1.1.1.1. Producción de hidrógeno mediante electrólisis

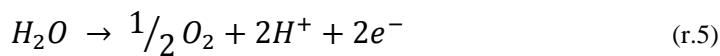
La electrólisis consiste en separar el hidrógeno y el oxígeno del agua mediante la aplicación de una corriente eléctrica al agua. El proceso que tiene lugar se describe mediante la reacción:



Hay 2 formas de llevar a cabo la electrólisis del agua. La primera se conoce como electrólisis alcalina. En este tipo de electrólisis se emplea una disolución acuosa alcalina, generalmente de KOH que actúa como electrolito (r.2). El proceso se describe mediante las semirreacciones siguientes:



Para el segundo método es necesario emplear membranas poliméricas como electrolito. Para este método no se requiere un electrolito líquido, aspecto de simplifica el diseño considerablemente. La membrana que se emplea como electrolito consiste en un polímero acidificado.



Esta tecnología tiene un inconveniente relacionado con la vida útil de estas membranas, ya que es limitada y cada cierto tiempo deben ser sustituidas, con el consiguiente coste económico.

1.1.1.2. Producción de hidrógeno a partir de biomasa

La biomasa está formada por materia biológica que puede usarse con fines industriales, como plantas, madera o residuos. Esta biomasa se ha utilizado históricamente como fuente de calor. Principalmente se emplean procesos termoquímicos para la obtención de hidrógeno a partir de la biomasa, sin embargo existen otros procesos como los biológicos que se ayudan de la energía solar para producir el hidrógeno.

Los procesos termoquímicos más empleados en la obtención de hidrógeno a partir de biomasa son la pirolisis y la gasificación. La diferencia entre ambos procesos reside en que la pirolisis se lleva a cabo en una atmósfera inerte, mientras que la gasificación tiene lugar en una atmósfera reactiva. En ambos procesos se generan productos gaseosos que deben ser reformados para maximizar la producción de hidrógeno. Dependiendo de los usos a los que esté destinado, este hidrógeno debe ser lo más puro posible.

1.1.1.3. Producción de hidrógeno a partir de energía solar

La energía que proviene de la radiación solar también puede ser utilizada para la producción de hidrógeno. Existen varias posibilidades para producir hidrógeno a partir de la energía solar.

Una de estas opciones es la producción de hidrógeno mediante el empleo de células fotovoltaicas. Con esta tecnología se alcanzan temperaturas del orden de 1000°C, temperaturas a las que es más barata la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua (se requiere menos energía eléctrica para separar del hidrógeno del oxígeno).

Otra alternativa para la producción de hidrógeno es la biofotólisis, es decir, la producción de hidrógeno a partir de bacterias y algas. Esta tecnología consta de dos etapas: la primera de ellas es la fotosíntesis en la que el agua se descompone en grupos H^+ y oxígeno y la segunda etapa en la que se produce el hidrógeno a partir de los grupos H^+ .

Por ultimo existe la posibilidad de producir hidrógeno mediante ciclos termoquímicos. En esta tecnología se trata de producir hidrógeno y oxígeno en una serie de reacciones químicas dirigidas por la temperatura, rebajando la ΔG necesaria para llevarla a cabo.

1.2. PROCESO STEAM-IRON

Como una prometedora alternativa para el almacenamiento y suministro de hidrógeno puro exento de CO y CO₂ se contempla un proceso redox llamado *Steam-Iron* [Lorente y cols., 2008]. Este proceso consta de dos etapas. En la primera se produce una reducción de óxidos metálicos y en la segunda de las etapas tiene lugar una oxidación empleando vapor de agua para de esta forma liberar hidrógeno.

Los óxidos metálicos más comúnmente usados para el almacenamiento de hidrógeno son los óxidos de hierro (Fe₂O₃ –hematita- y Fe₃O₄ –magnetita-) debido a sus altas capacidades redox, disponibilidad y viabilidad económica [Otsuka y cols., 2003]. Además tienen un relativamente bajo peso molecular, y el metal está en un estado de oxidación alto, lo que permitirá una mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno.

En el proceso *Steam-Iron*, la presencia de los distintos estados de reducción y oxidación depende de la temperatura y de las presiones parciales de los reactivos y productos. En el caso referido, la coexistencia de fases, y la ruta seguida durante el proceso se describen adecuadamente mediante un diagrama de Bauern-Glaessner como el mostrado en la Figura 1.1. Dependiendo de la temperatura de trabajo y de la relación entre presiones parciales puede aparecer una tercera fase de óxido, la wüstita (FeO).

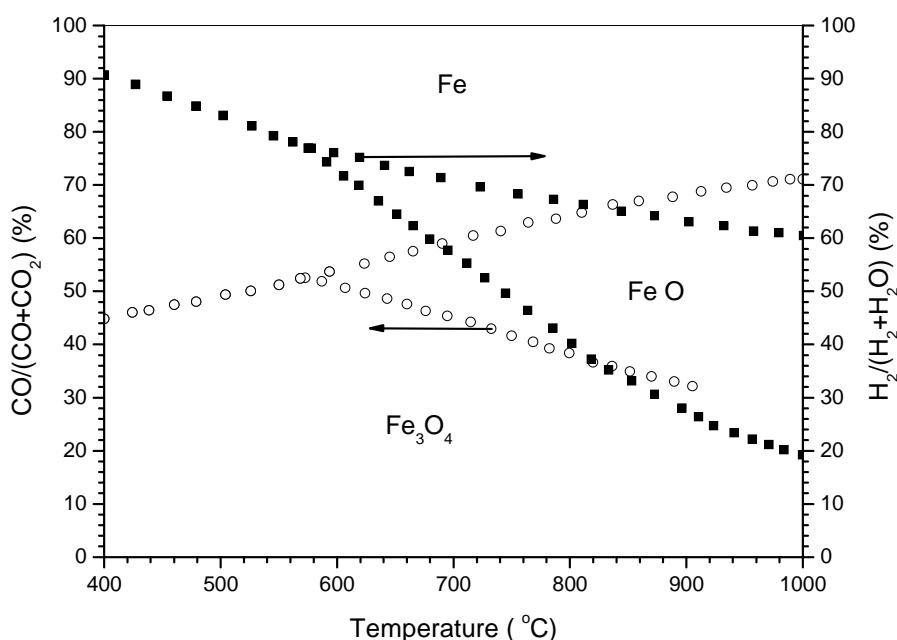


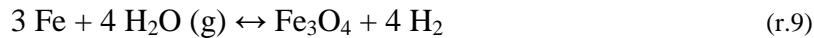
Figura 1.1 Diagrama de Bauern-Glaessner para el equilibrio Fe-C-O y Fe-H-O a 1 atm de presión. Adaptado de la referencia [Bleeker y cols, 2010].

En el proceso *Steam-Iron*, la reducción primera de Fe_2O_3 a hierro metal procede en dos etapas secuenciales (r. 7) (r.8) obteniendo en la fase intermedia Fe_3O_4 :



La primera etapa ocurre a mayor velocidad que la segunda. En la segunda etapa, que es endotérmica, se parte de un depósito denso de hierro entorno a la partícula de magnetita, que inhibe el transporte gaseoso durante la reacción, y por tanto la ralentiza [Pourghahramani y Forssberg., 2007].

En lo que respecta a la oxidación, ésta se produce en el sentido inverso a la reducción. De acuerdo con el diagrama de Bauer-Glaessner mostrado anteriormente, en la de oxidación no se llega a recuperar el sólido de partida y como máximo se podrá conseguir que todo el hierro metálico se oxide hasta magnetita:



Este proceso para la generación de hidrógeno se considera esta forma como simple, segura y medioambientalmente amigable, ya que no hay materiales peligrosos ni tóxicos en el ciclo reducción-oxidación. Adicionalmente, puede considerarse que el hidrógeno es “almacenado” químicamente como un metal reducido, que no requiere de ningún cuidado especial en cuanto a su seguridad. Para su regeneración únicamente será necesario poner en contacto el metal previamente reducido con vapor de agua.

Uno de los mayores problemas a la hora de utilizar esta tecnología es la disminución en la reactividad del sólido debido a su alteración estructural o sinterización, causada por la operación cíclica de las etapas de reducción y oxidación alternativas. Una vez que el óxido metálico ha sido reducido y reoxidado durante un alto número de ciclos, pierde capacidad reactiva, y por tanto de almacenar/separar el hidrógeno [Lorente y cols., 2008]. Para evitar la disminución de su capacidad de almacenamiento tras un elevado número de ciclos, se ha procedido a modificar la composición del sólido mediante el uso de aditivos (ya sean óxidos o especies metálicas) y se ha conseguido prolongar la estabilidad del óxido aleado [Lorente y cols., 2009].

El Al y el Ce son elementos metálicos usados como aditivos que mejor preservan al óxido de hierro del decaimiento [Ryu y cols., 2008] de su actividad con la repetición de los ciclos. Ambos previenen de forma efectiva la pérdida de actividad del sólido, manteniendo una razonable velocidad de operación.

El uso de óxidos de hierro modificados con aditivos en el proceso Steam-Iron hace mejorar las desventajas que presenta el óxido de hierro puro. Incluir aditivos en la estructura original del óxido hace que se formen compuestos estables en la estructura cristalina del sólido que previenen la agregación de especies de hierro durante las reacciones de reducción y oxidación. El objetivo de añadir aditivos es mantener la

actividad y la estabilidad de los sólidos a lo largo de los ciclos, sin perder por ello velocidad en ambos procesos (reducción y oxidación).

El sólido triple, que es como se conoce coloquialmente al sólido ternario empleado para llevar a cabo el proceso Steam-Iron, se ha utilizado para separar mezclas compuestas por hidrógeno y metano como por ejemplo la mezcla que proviene de la pirolisis del gas natural.

1.3. BIOGAS

El biogás se produce mediante digestión anaerobia de residuos biológicos. Está compuesto mayoritariamente por metano (55%-75%) y dióxido de carbono (44%-24%), aunque también presenta pequeñas cantidades de otros gases [American Biogas Council]. El resto de gases presentes en la mezcla suman en conjunto alrededor del 1% del volumen total de gas. Dado que el biogás se obtiene a partir de materia orgánica, también se le conoce con el nombre de gas natural renovable.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso a partir del cual se obtiene el biogás se denomina digestión anaerobia. La digestión anaerobia es el proceso mediante el cual las bacterias descomponen la materia orgánica sin necesidad de utilizar oxígeno, convirtiendo esta materia en gas y en fertilizantes inorgánicos.

Según Probiogás, actualmente en España se están produciendo en torno a 201-420 millones de metros cúbicos en condiciones normales de biogás como se puede ver en la figura 1.2, que muestra la distribución de producción de biogás por comunidades autónomas. En la figura 1.3 se muestra el potencial accesible que se tiene en España por comunidad autónoma.

La producción que podría tenerse en España se encuentra en torno a 601-1.100 millones de metros cúbicos en condiciones normales. Es por esto que el biogás debe ser considerado como una de las fuentes de obtención de hidrógeno más potentes, ya que tanto desde el punto de vista económico (gran potencial productivo de biogás en España), como desde el punto de vista medioambiental (es una forma limpia de producir hidrógeno), hace que éste sea atractivo.

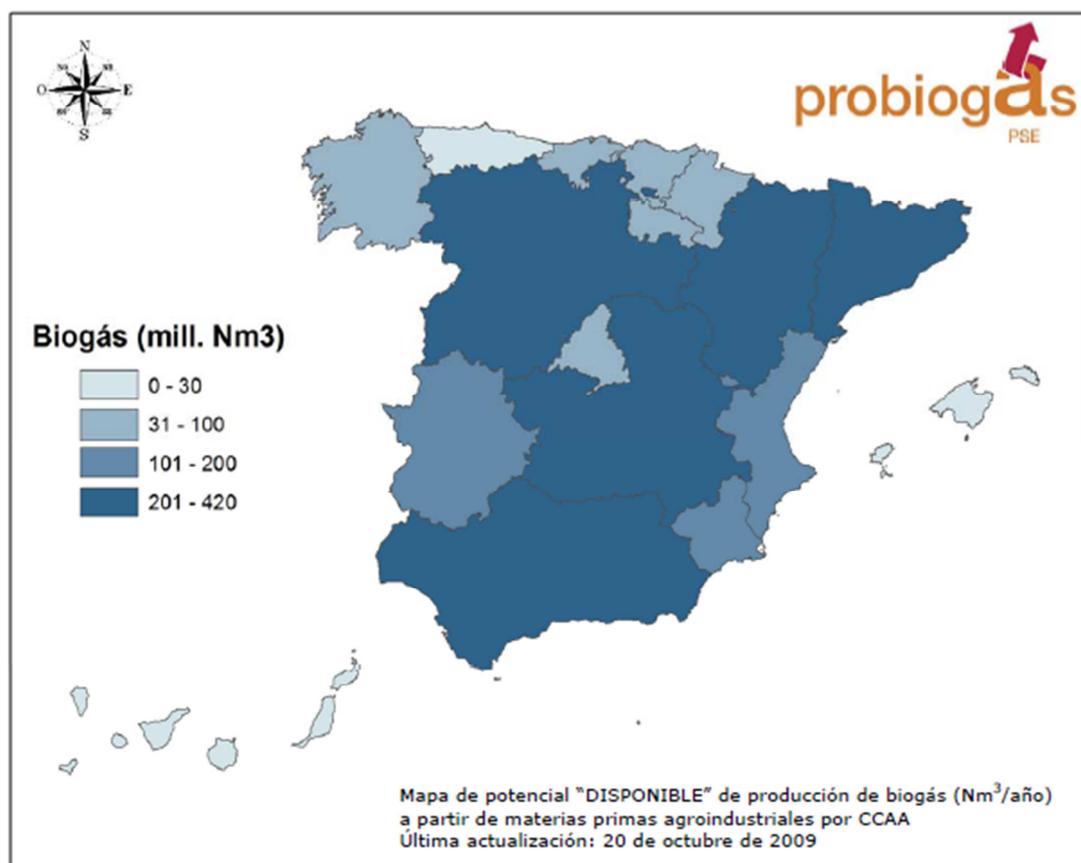


Figura 1.2. Potencial disponible de producción de biogás en España. Año 2009. [Probiogás, 2009]

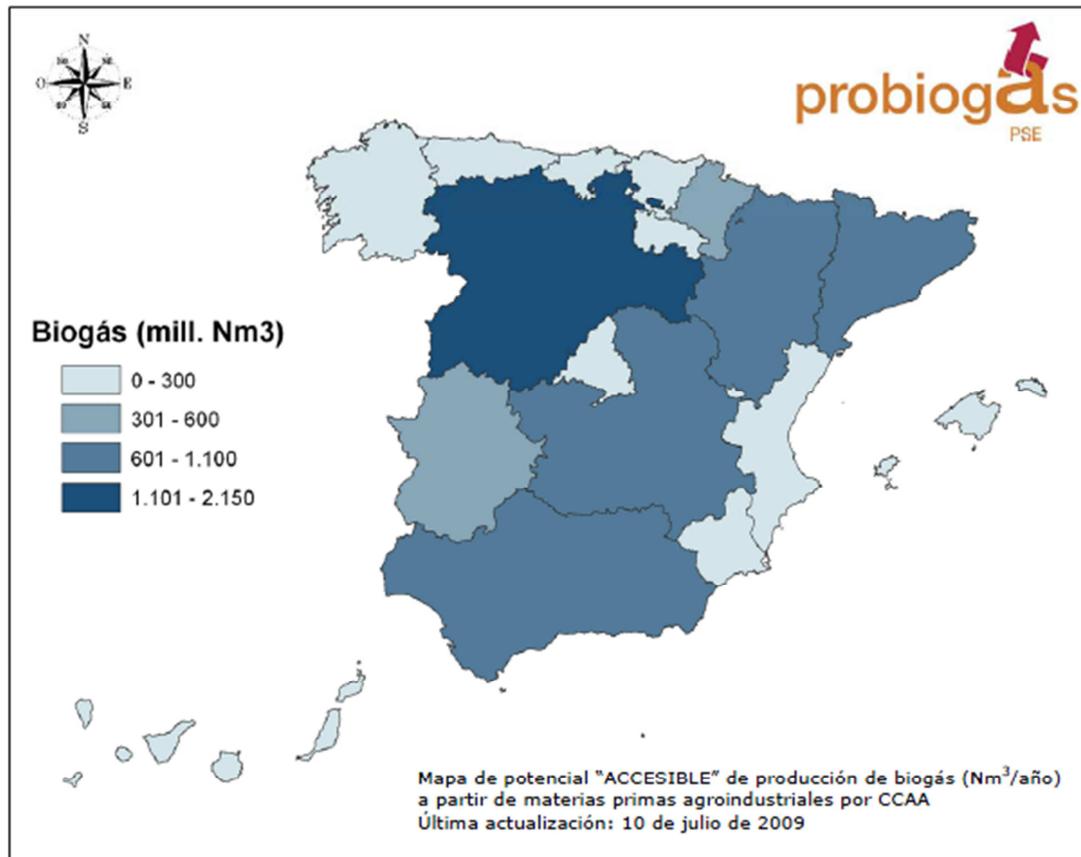


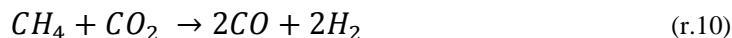
Figura 1.3. Potencial accesible de producción de biogás en España. Año 2009. [Probiogás, 2009]

1.4. PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE BIOGAS

1.4.1. Reformado seco del metano (RSM)

La principal característica del reformado seco del metano es que el reformado se produce en ausencia de agua, como su propio nombre indica. En lugar de agua como reactivo se emplea dióxido de carbono para llevar a cabo el reformado. El principal atractivo de esta forma de reformado reside en que se elimina el dióxido de carbono de la corriente gaseosa, disminuyendo así las emisiones gaseosas que producen el efecto invernadero y además se reducen las emisiones de metano que perjudican gravemente la capa de ozono.

El proceso de reformado seco del metano se lleva a cabo según la reacción:



Este proceso es especialmente interesante cuando se trabaja con biogás ya que, como se ha descrito anteriormente, el biogás está formado principalmente por una mezcla en distintas proporciones de metano y dióxido de carbono.

El proceso de reformado seco del metano es un proceso lento. Por tanto, es necesario emplear un catalizador para acelerar la reacción. Generalmente se suelen emplear catalizadores de níquel, que consiguen elevadas velocidades [Otsuka y cols., 2004]. Al usar catalizadores de níquel la cantidad de coque que se forma en la superficie del sólido es elevada lo que podría acarrear problemas de regeneración del sólido. Sin embargo este coque se puede eliminar pasando una corriente de vapor de agua que gaseifique el coque depositado. Otro de los problemas habituales cuando se emplean catalizadores de níquel, reside en que éste sinteriza a temperaturas elevadas, lo que provoca la desactivación del catalizador y por tanto obliga a su retirada y sustitución por un nuevo catalizador.

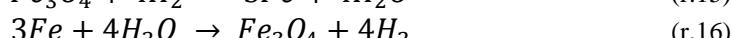
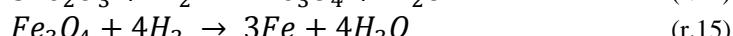
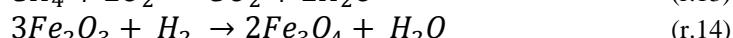
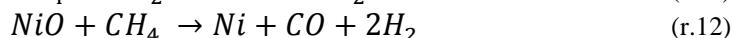
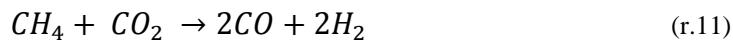
El gas producto corresponde a una mezcla monóxido de carbono-hidrógeno que se conoce con el nombre de gas de síntesis (o *syngas* en su contracción anglófona). Este gas es muy importante en la industria química para llevar a cabo diversos procesos (producción de metanol, síntesis de Fischer-Tropsch,...), sin embargo, si lo que se desea es obtener una corriente pura de hidrógeno, este proceso presenta limitaciones, ya que la mezcla obtenida por el reformado seco es difícil de separar (por ejemplo mediante un proceso PSA [Sharma, 2009], o mediante métodos criogénicos), por tanto se ha de pensar en otro métodos para la obtención de corrientes de hidrógeno puro.

1.4.2. Reformado Seco de Metano + Steam-Iron

Ante la dificultad de separación de los productos obtenidos en el reformado seco del metano se plantea combinar este proceso con el *Steam-Iron* que sí permite obtener corrientes de hidrógeno puro. De forma simple, este método consiste en llevar a cabo el proceso de reformado seco del metano para generar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, y que este hidrógeno que se forma sea el agente reductor del proceso *Steam-Iron*. Posteriormente, una vez reducidos los óxidos, se lleva a cabo la oxidación con vapor de agua para generar una corriente de hidrógeno libre de monóxido de carbono.

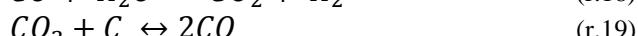
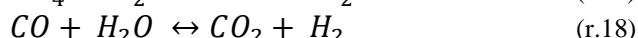
Las ecuaciones (r.11) y (r.12) se corresponden con el proceso de reformado seco del metano catalizado por el NiO. El hidrógeno que se forma durante este proceso es el que posteriormente provoca que tenga lugar el *Steam-Iron*. Paralelamente a este proceso puede tener lugar la combustión del metano contenido en el biogás con el oxígeno contenido en el NiO (r.13).

Las ecuaciones (r.14) y (r.15) representan la etapa de reducción del proceso *Steam-Iron* mientras que la ecuación (r.16) hace referencia a la etapa de oxidación del proceso *Steam-Iron* en la que regeneramos la magnetita a partir del hierro metálico obtenido en la etapa de reducción



Del proceso anterior se puede deducir que el sólido, además de llevar el óxido de hierro necesario para llevar a cabo el proceso *Steam-Iron* (óxido de hierro al que se le ha añadido Al₂O₃ y CeO₂ para mejorar sus características, tal y como se ha justificado anteriormente), debe contener una cantidad de NiO que catalice el reformado seco del metano y así generar el hidrógeno que produce el *Steam-Iron*.

Existen otras reacciones que también pueden tener lugar durante el proceso anterior de forma paralela y que es importante tenerlas presentes para la posterior interpretación de los resultados obtenidos. Estas reacciones son el reformado de metano con vapor (r.17) [Yoshida y cols., 2008], la reacción WGS (*Water-Gas Shift*) (r.18) [Kalamaras y cols., 2009] y el equilibrio de Boudouard (r.19) [Tang y Liu, 2010].



1.5. OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es el estudio del comportamiento de un conjunto de óxidos metálicos que catalicen la reacción de reformado seco del metano contenido en una corriente de biogás generada en laboratorio además de anular o minimizar la formación de coque sobre la superficie del sólido.

Dicho estudio se llevará a cabo en un sistema termogravimétrico en el que se contabilizarán las variaciones de masa de los sólidos estudiados durante los procesos de reducción y oxidación a los que serán sometidos.

Simultáneamente a estas medidas se llevará a cabo el seguimiento de la composición de la atmósfera reactiva mediante espectrografía de masas para posteriormente realizar una descripción cualitativa de los procesos que tienen lugar durante las dos etapas de las que consta cada experimento.

Un aspecto clave en el estudio consistirá en determinar las proporciones de los elementos catalíticos activos presentes en el sólido, así como el método de síntesis de estos y su influencia en los mecanismos de reacción.

Una vez se haya escogido el óxido metálico óptimo para llevar a cabo el proceso se procederá a estudiar el comportamiento de dicho sólido para distintas composiciones de biogás, corrientes generadas también en laboratorio.

Por último se procederá a realizar un estudio del efecto que tienen temperatura de reducción y composición de la atmósfera reactiva para determinar si se producen fenómenos de sinterización del catalizador empleado.

2. SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1. INSTALACION

2.1.1. Sistema termogravimétrico

El elemento de medida es un equipo de la marca comercial CI Electronics que está formado por un sistema de autocompensación basado en una célula fotoeléctrica que mide la desviación del brazo de la balanza respecto a su situación de equilibrio. Esta termobalanza está diseñada para trabajar a altas temperaturas ($T \leq 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y a presiones totales reducidas ($P \leq 2 \text{ bar}$) en un ambiente controlado. El peso máximo que permite la termobalanza es de 5 g y la máxima diferencia de peso que el sistema puede soportar entre los dos brazos es de 500 mg. La sensibilidad nominal del equipo es de 0,1 μg y tiene una reproducibilidad de 0,01%.

Los principales elementos que componen la termobalanza son:

1) Termobalanza: está formada por dos tubos de cuarzo. El de menor tamaño contiene un columpio sobre el que se coloca un patrón primario y que sirve para calibrar el sistema. El de mayor tamaño contiene el “columpio” de platino en el que se coloca una base de malla de *Hastelloy*, sobre la que se coloca la muestra de sólido empleada para los experimentos. La malla facilita el flujo de gas a través de toda la muestra.

El conjunto columpio-malla-muestra se coloca dentro de este tubo según un sistema de varillas de cuarzo que mantienen en suspensión el columpio (figura 2.1).



Figura 2.1. Sistema columpio-malla-muestra

2) Horno: es eléctrico, de tipo cilíndrico vertical, y se encarga de calentar la muestra a la temperatura fijada por el controlador. Tiene como límite superior de temperatura de trabajo 900 $^{\circ}\text{C}$. El horno es controlado de forma automática mediante un controlador gobernado por un ordenador en el que se fija como punto de consigna la temperatura que se quiere alcanzar en el horno, así como la velocidad de calentamiento en caso de programar rampas de temperatura.

3) Válvulas de tres vías: estos dispositivos se encargan de permitir el paso de los gases al tubo de cuarzo donde se encuentra la muestra de sólido. Existen 3 válvulas: la situada en la parte inferior de la figura x.2, que se encarga de permitir el paso de los gases reactivos para el proceso de reducción (CH_4 y CO_2), la situada en la parte intermedia, que se encarga de que el gas inerte entre por cabeza de termobalanza, y la situada en la parte superior, que es la encargada de permitir el paso del gas inerte saturado de vapor para llevar a cabo el proceso de oxidación. Las dos primeras válvulas se controlan automáticamente mediante ordenador, mientras que la válvula que permite el paso de gas saturado de vapor de agua debe ser girada manualmente.

4) Medidores de flujo: se encargan de regular los caudales de gases durante los experimentos.

5) Termohigrómetro: su objetivo es que una corriente de Ar se sature al entrar en contacto con el agua destilada contenida en el interior del mismo. Opera a distintas temperaturas dependiendo del porcentaje de agua que se pretenda introducir en la termobalanza.

Además de estos elementos, la instalación cuenta con un ordenador que gobierna los controladores mencionados anteriormente, y se encarga de recoger los datos procedentes de todos los elementos de control y medida de la instalación.

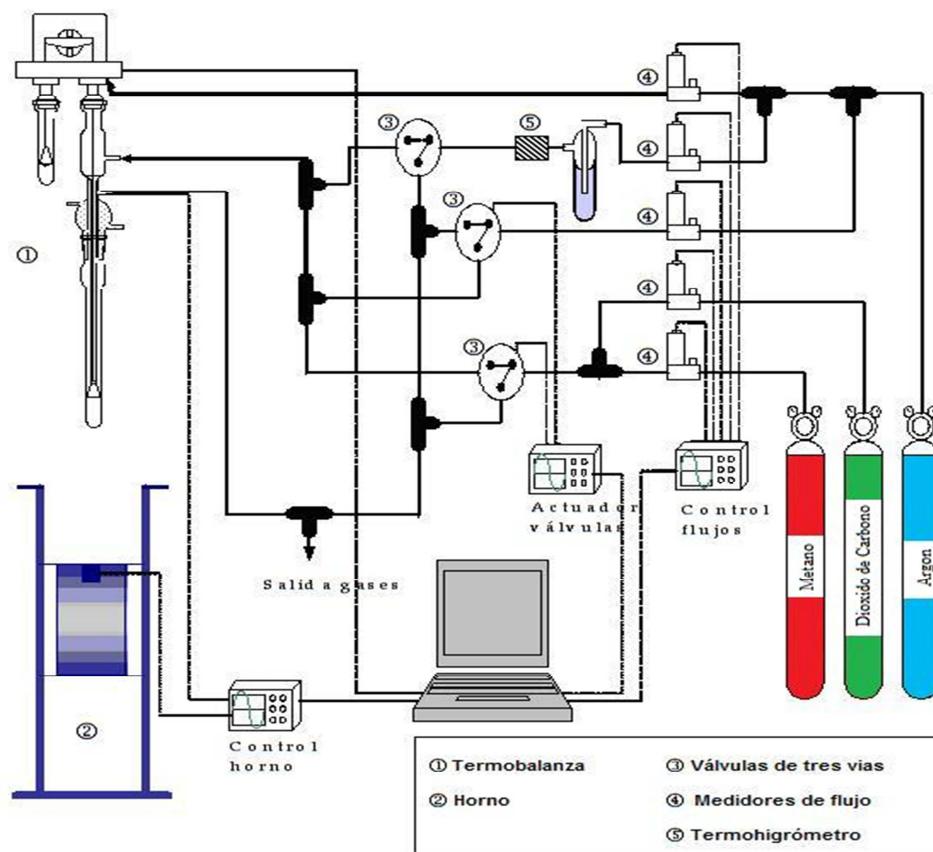


Figura 2.2. Diagrama del sistema termogravimétrico utilizado en los ensayos experimentales

2.1.2. Espectrómetro de masas

Es un equipo de la marca *Pfeifeer Vacuum* . Se emplea para conocer de forma continua la atmósfera en la que se encuentra la muestra sólida empleada para los ensayos, es decir, posibilita conocer en todo momento los gases que presentes durante el experimento.

Con este equipo se obtienen sólo resultados cualitativos, dado que la señal no está calibrada para una concentración de gas.

La información obtenida en el espectrómetro de masas permite conocer qué especies se forman durante los procesos de reducción y oxidación. Posteriormente, permitirán estimar las reacciones que tienen lugar durante los experimentos.

2.2. INERTIDAD DE LA INSTALACION

2.2.1. Inertidad del sistema de medida

Es muy importante determinar si el sistema utilizado para sostener al sólido es inerte en las condiciones de trabajo. Antes de comenzar a realizar los ensayos, se llevó a cabo una prueba de inertidad de la malla con la que hasta entonces se habían estado realizando los experimentos. Esta malla estaba construida en acero inoxidable ANSI SS 316. Tras realizar un ciclo de reducción-oxidación completo, se observó que la malla no presentaba carácter inerte en las condiciones de trabajo (hasta 800 °C y 0.25 bar de CH₄ en la reducción y 0.05 bar de H₂O en oxidación). El mismo experimento se realizó con la malla de Hastelloy y se comprobó que esta sí tiene comportamiento inerte en la condiciones de trabajo.

En la figura 2.3. se muestra la evolución de la masa del soporte con la malla de Hastelloy (verde) y la malla de acero inoxidable (azul). Ambos resultados se comparan con un experimento realizado con un soporte (con malla nueva) con muestra de sólido y condiciones estándar (800 °C, presión parcial de CH₄ y CO₂ de 0.125 bar durante la reducción y 0.05 bar de H₂O durante la oxidación) . Se puede asumir que la malla de Hastelloy tiene carácter inerte tanto en la reducción como en la oxidación a las temperaturas de trabajo, puesto que la pérdida y ganancia de peso en los períodos de reducción y oxidación son despreciables frente a los resultados obtenidos en un experimento con un sólido.

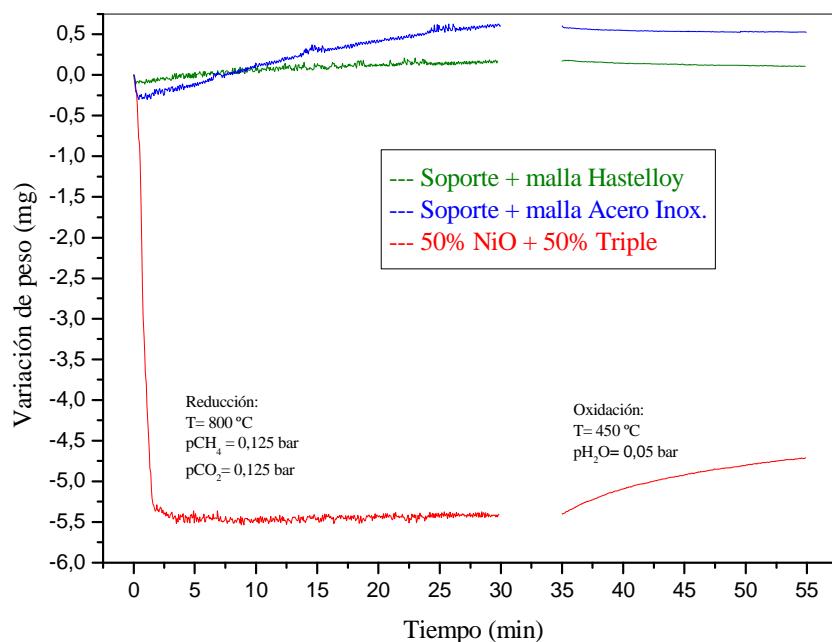


Figura 2.3. Inertidad del soporte durante un ciclo completo

2.2.2. Corrección del efecto de calentamiento

La segunda prueba para comprobar la inertidad de la malla consistió en someter a ésta a una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 800°C con una velocidad de calentamiento (β) de 5°C/min.

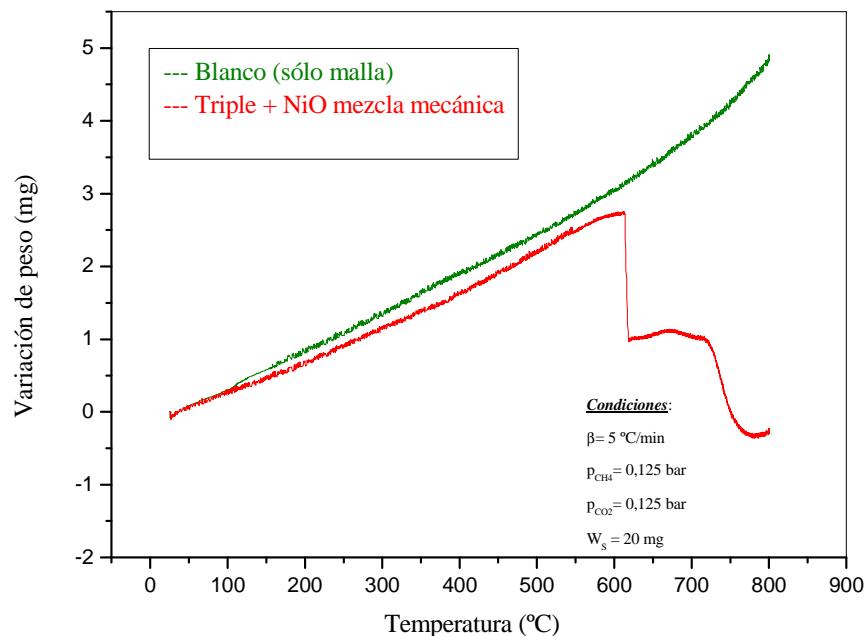


Figura 2.4. Inertidad del soporte durante una rampa de calentamiento

La malla también tiene un comportamiento inerte cuando es sometida a una rampa de calentamiento. La subida de peso que experimenta puede ser achacada al aumento de la viscosidad de los gases al aumentar la temperatura, lo que se traduce en un efecto de “empuje” sobre la muestra. Además, durante el tiempo que dura la rampa de calentamiento no se apreciaron caídas de peso, que estarían relacionadas con la reducción de la malla, como sí se observan en el experimento realizado con un sólido.

2.3. SOLIDOS EMPLEADOS

Para llevar a cabo este trabajo se seleccionó un sólido que en anteriores estudios había dado muestras de buen comportamiento para la separación de mezclas H_2/CH_4 mediante el proceso *Steam-Iron* [Palacios, 2009].

Para llevar a cabo el proceso del *Steam-Iron* se ha elegido el sólido metálico ternario o también conocido como Triple. Este sólido está compuesto por tres especies metálicas: Fe_2O_3 , Al_2O_3 y CeO_2 en la proporción 98%-1,75%-0,25% (porcentajes en peso) y al que se le dará el nombre de “triple”. Se emplea este sólido ya que en estudios anteriores [Lorente y cols., 2009] [Escuer, 2008] se ha demostrado que la adición de Al_2O_3 y CeO_2 al Fe_2O_3 unas mayor estabilidad manteniendo una velocidad de reacciones considerable.

Este sólido, sintetizado en laboratorio (se describirá posteriormente el método), no es fácilmente reducible con una mezcla de CH_4 y CO_2 , que pueda considerarse como representativa de un biogás sintético. La figura 2.5 muestra el comportamiento del Triple que se utilizaba previamente a la realización de este proyecto en la que se aprecia que este sólido únicamente sufre el paso de hematita a magnetita. Al sólido anterior se le añadió una especie con conocidas propiedades catalíticas, concretamente NiO , para la reacción de reformado seco del metano contenido en el biogás. Este reformado del biogás y, concretamente del metano, hace que se forme el hidrógeno necesario para obtener la reducción completa del óxido de hierro contenido en el Triple. Como se observa en la figura, la forma en la que se añade el NiO afecta al grado de reducción obtenido. Este aspecto de estudiará más delante de forma detallada.

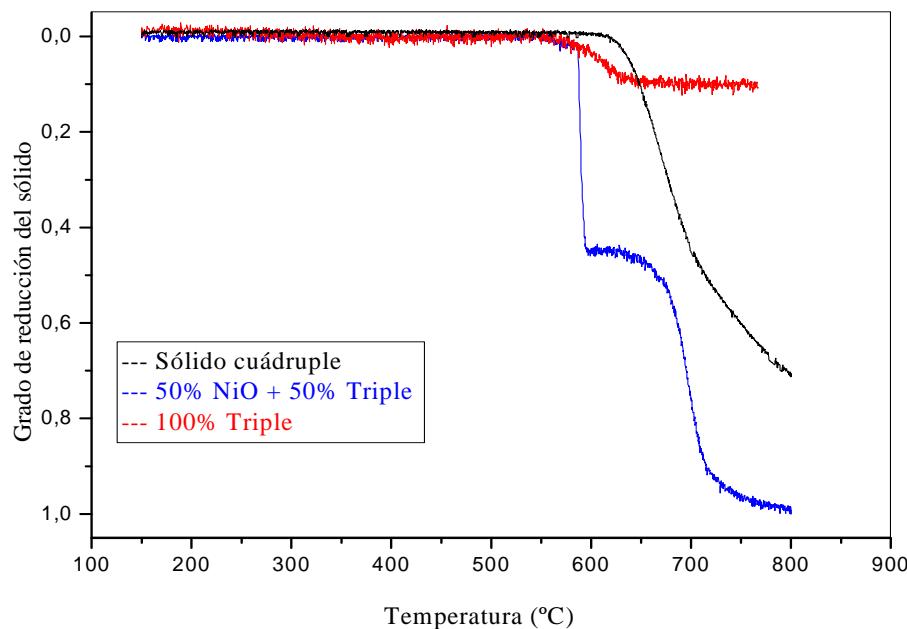


Figura 2.5. Efecto de la adición de NiO al sólido Triple.

La especie catalizadora del reformado seco del metano va a ser el óxido de níquel (NiO), ya que es conocida su gran capacidad para catalizar este proceso [Barroso y Castro].

Para llevar a cabo este trabajo se han empleado inicialmente dos sólidos: uno que se obtiene como mezcla de NiO y triple en las proporciones deseadas para el experimento (de ahora en adelante conocida como “mezcla mecánica”), y otro en el que se obtiene un sólido coprecipitado, con todas las especies necesarias: la ferrita de níquel o NiO-Fe₂O₃-Al₂O₃-CeO₂ en la proporción molar 49%-49%-1,75%-0,25%.

2.3.1. Método de síntesis de los sólidos

Los tres sólidos necesarios se sintetizan en laboratorio según el método de los citratos [Lorente y Cols., 2008]. Este método se usa normalmente para la síntesis de óxidos metálicos que van a ser utilizados como catalizadores en diversos procesos.

El método se basa en obtener un precursor (citrato metálico), mediante la adición de ácido cítrico a una disolución que contenga los cationes metálicos correspondientes. Los compuestos de partida son siempre los nitratos metálicos correspondientes en su proporción adecuada.

Los pasos a seguir para preparar los sólidos son:

- 1) **Obtención del precursor óxido:** en primer lugar se prepara una disolución concentrada 1M de nitratos metálicos y otra de ácido cítrico 1M, ambas en agua destilada. Una vez preparadas las disoluciones, se calienta a 80 °C la disolución que contiene los nitratos mediante el uso del matraz de reacción y el agitador. Cuando se ha alcanzado y estabilizado la temperatura, se añade poco a poco la disolución de ácido cítrico. Se dejan aproximadamente dos horas para evaporar el agua y obtener un gel. Este gel se introduce en la estufa a 100 °C para que se seque.
- 2) **Obtención del óxido metálico final:** una vez seco, se calcina en una mufla. La calcinación se lleva a cabo mediante una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde temperatura ambiente, seguida de una meseta de 6 horas de duración a 800 °C. Con ella se consigue la pérdida del agua de los precursores, se generan nuevas fases y se estabilizan los cambios estructurales correspondientes.
- 3) **Tamizado del sólido calcinado:** finalmente se procede al tamizado del sólido obtenido tras la calcinación, para conseguir el tamaño de partícula adecuado al trabajo experimental con el sistema termogravimétrico. Éste debe tener un tamaño suficientemente pequeño como para no afectar al régimen cinético, y suficientemente grande como para ser soportado en la malla de Hastelloy. En ese caso, el rango de tamaño escogido ha sido entre 100 y 160 µm.

2.3.2. Caracterización de los sólidos producidos

Para caracterizar, tanto la mezcla mecánica al 50% en peso, como al sólido cuaternario, se han utilizado tres técnicas experimentales:

- 1) Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- 2) Difracción de Rayos X (XRD)
- 3) Determinación de la superficie específica (BET)

2.3.2.1. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica se utiliza para conocer la evolución en función de la temperatura de la cantidad de agente reductor que consume un sólido durante el proceso de reducción. Una vez se conozca la cantidad de agente reductor consumido por la especie o especies que se encuentran presentes en el sólido, se podrá conocer a qué especie de las presentes corresponde el pico que aparece como resultado del proceso. La temperatura identifica a la especie reducible/reducida, y la superficie del pico bajo la curva, la cantidad de especie presente.

Antes de someter a los dos sólidos a una TPR, es necesario realizar una prueba con una especie sólida de estequiométria de reducción conocida, y que actuará como sólido patrón. En nuestro caso usaremos un patrón interno (ver cálculos detallados en anexo x.y)

Una vez se han realizado todos los TPRs necesarios pasamos a calcular el valor del área bajo la curva para el sólido patrón y los sólidos que se van a estudiar. Este valor de área bajo la curva para el sólido patrón se relaciona directamente con el número de moles de gas consumidos por dicho sólido para llevar a cabo su completa reducción (valor calculado teóricamente).

El siguiente paso consiste en calcular mediante proporciones los moles de gas consumidos por el resto de sólidos de estudio a partir de los valores de área bajo la curva y número de moles consumidos por el sólido patrón, así como el valor del área bajo la curva del sólido de estudio.

Los resultados que se obtienen una vez se han realizado los TPR para ambos sólidos se muestran en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Consumos de H_2 en los TPR para los sólidos estudiados.

Sólido	H_2 consumido (mmol)*
50% NiO + 50% Triple	0,771 + 0,82
Sólido cuaternario	0,558 + 1,09

*El primer valor se corresponde con el primer pico mientras que el segundo valor hace referencia al valor consumido durante el segundo pico.

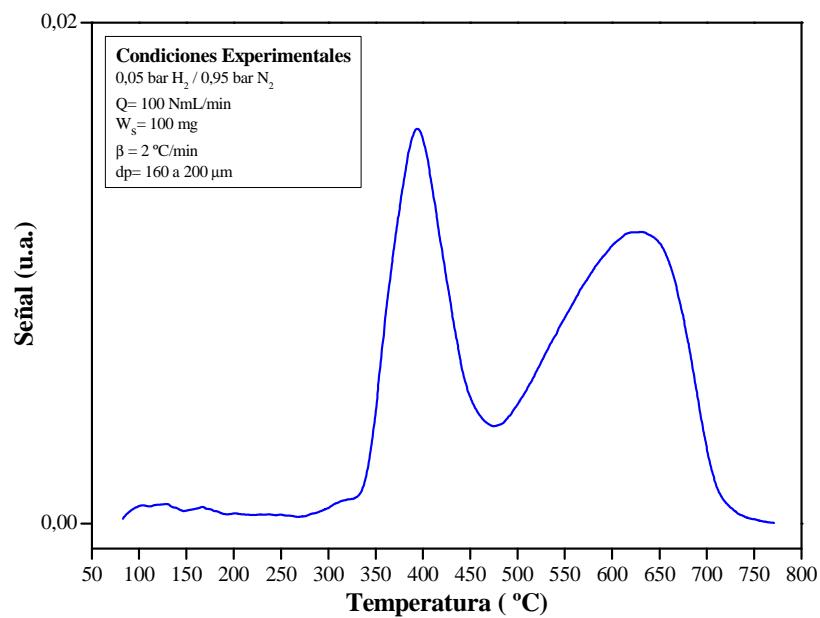


Figura 2.5. TPR para el sólido 50% NiO + 50% Triple

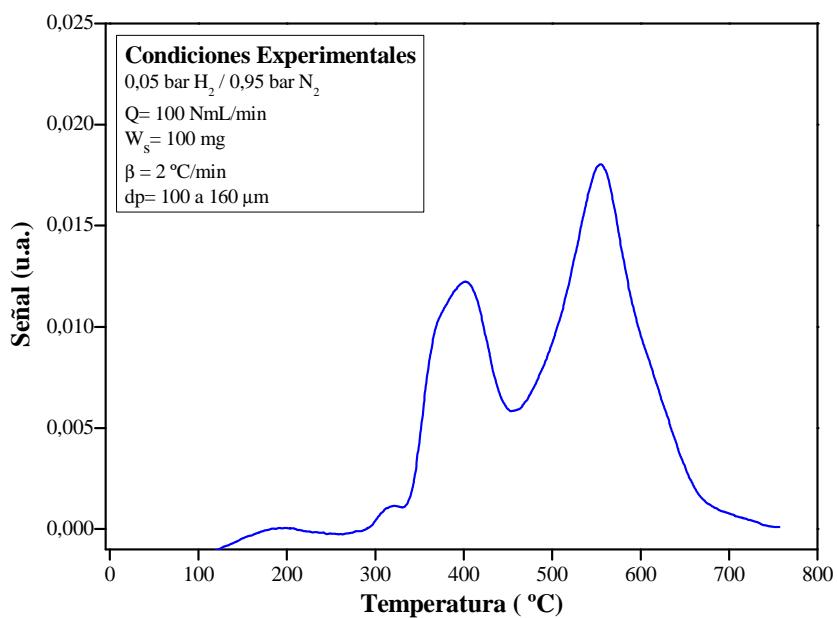


Figura 2.6. TPR para el sólido cuaternario

2.3.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

El XRD es una técnica que proporciona información acerca de la estructura cristalina de un sólido, ya sea natural o sintetizado en laboratorio. Otras características reseñables de esta técnica es que es muy versátil y no es una técnica destructiva.

El principio de esta técnica se basa en la difracción de rayos X, que se produce cuando se emite un haz de rayos X de una longitud de onda determinada sobre una sustancia cristalina. Este haz de rayos se dispersa debido a su interacción con el material sometido a estudio, dependiendo de los planos cristalinos con los que se encuentra a su paso.

En la figura 2.7 se muestra el difractograma del sólido 50% NiO + 50% Triple. Se observa la presencia de NiO y Fe_2O_3 que corresponden con los picos característicos del patrón (identificado mediante símbolos). Además también se puede observar un pico característico para el Al_2O_3 mientras que para el CeO_2 no se aprecia ningún pico. Esto puede deberse a que los picos de CeO_2 queden solapados con otros picos, o porque la cantidad de este óxido es muy pequeña y por tanto no se detecta.

En la figura 2.8 se presenta el difractograma del sólido cuaternario. Al igual que en el caso anterior se observan picos característicos para el Fe_2O_3 , el NiO y el Al_2O_3 (con el CeO_2 no se vuelve a obtener ningún pico característico debido posiblemente a las mismas causas que en el caso anterior). La novedad de este caso con respecto al sólido anterior es la aparición de Fe_3O_4 , que es considerado un producto intermedio del proceso que se lleva a cabo teóricamente con el sólido.

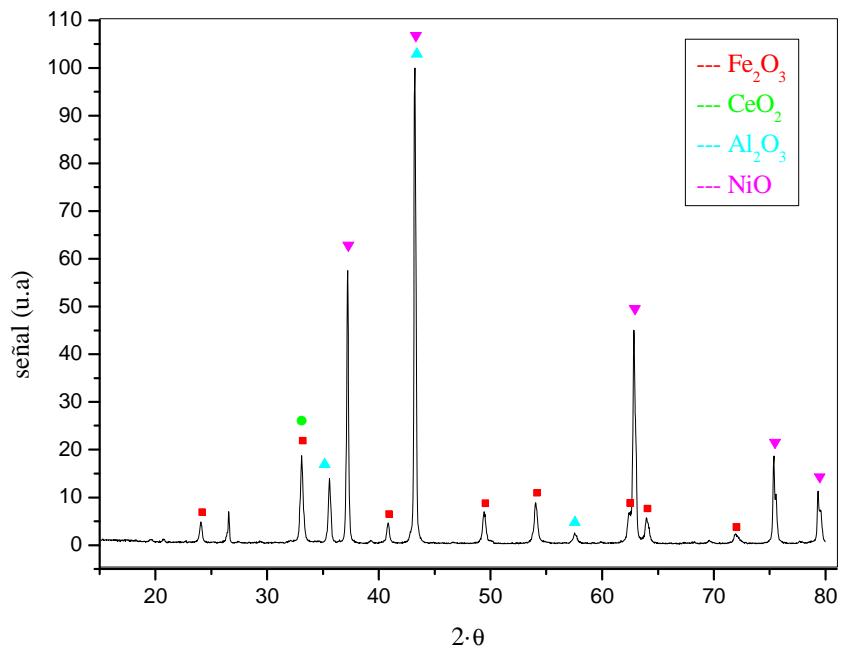


Figura 2.7. Diffractograma para el sólido 50% NiO + 50% triple

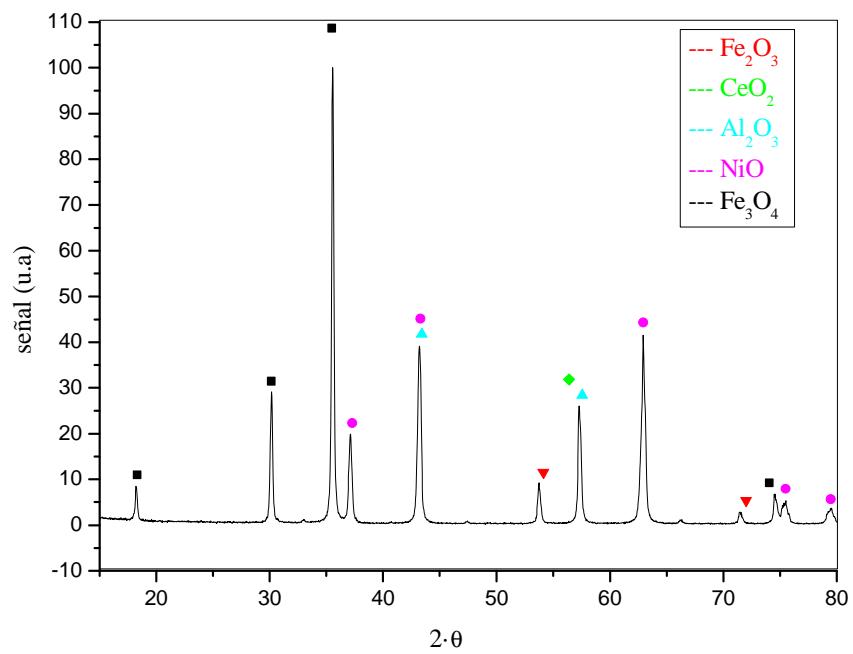


Figura 2.8. Diffractograma para el sólido cuaternario

2.3.2.3. Determinación de la superficie específica (BET)

Para determinar la superficie específica de sólidos, se utiliza la adsorción de N₂ sobre la superficie del sólido mediante el método BET (Brunnauer, Emmet y Teller). Debido a que la superficie específica es una propiedad dependiente de la técnica que se emplea para determinarla, el método BET está reconocido mundialmente como un método estándar. Para poder determinar la adsorción de N₂ es necesario disponer de un equipo que sea capaz de medir tanto volumétrica como gravimétricamente la cantidad de moléculas de N₂ que son adsorbidas en una monocapa por el sólido que se está analizando.

El método, pese a ser considerado como el método estándar para determinar la superficie específica, presenta algunas limitaciones de exactitud cuando se trata de analizar superficies específicas inferiores a 10 m²/g, cuando se producen fenómenos de condensación capilar, cuando la superficie sólida está cargada eléctricamente, ya que la molécula de N₂ es una molécula apolar, o cuando los sólidos que se estudian sufren transformaciones de fase durante el tratamiento térmico al que son sometidos en la fase inicial de la técnica (necesario para desgasificar la superficie del sólido).

En este trabajo se han determinado las superficies específicas de varios sólidos mediante un equipo, obteniendo los valores de superficie específica que se muestran en la tabla 2.2.:

Tabla 2.2. Valores de superficie específica para los sólidos estudiados.

Sólido	Superficie específica (m ² /g)
Triple*	11,89
NiO	1,17
Mezcla mecánica 50% NiO + 50% Triple	3,22
Sólido cuaternario	3,62

*Sólido calcinado a 720°C

2.4. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS EXPERIMENTOS

En este apartado se va a describir la secuencia de etapas a las que se somete a las muestras sólidas en el sistema termogravimétrico.

Cada ensayo completo se puede dividir en distintas etapas según las condiciones de operación y los gases que se encuentran en contacto con el sólido a estudiar. Estas etapas son:

- 1) **Calentamiento hasta la temperatura de reducción:** es el tiempo que tarda el horno en calentar la muestra sólida a la temperatura de reducción. Durante esta etapa solo entra al sistema argón –inerte- (curva negra de la figura 2.9.).
- 2) **Reducción:** esta etapa tiene una duración fija para todos los experimentos (30 minutos). La alimentación contiene argón y la mezcla reactiva en las proporciones deseadas para el experimento en cuestión (curva verde de la figura 2.9.). Los primeros puntos de la reducción se han de despreciar puesto que durante la apertura de la válvula automática hay unos instantes de tiempo en los que no hay paso de gas por el sistema y se corresponden con la caída de peso inicial (curva roja de la figura 2.9.).
- 3) **Enfriamiento pre-oxidación:** durante este periodo de tiempo el sistema se enfriá hasta la temperatura requerida para llevar a cabo la oxidación (450 °C). Durante el tiempo que dura esta etapa al sistema únicamente entra argón, al igual que en la etapa 1 (curva azul de la figura 2.9.). Al igual que en el caso anterior se deben desechar los puntos iniciales que corresponden con una subida de peso, y que son consecuencia del cierre de la válvula que ha permanecido abierta durante la reducción .
- 4) **Oxidación:** esta etapa, al igual que la reducción, tiene una duración fija para todos los experimentos (20 minutos). Ahora la alimentación está formada por argón y vapor de agua, generalmente en proporción 95/5 (curva marrón de la figura 2.9.). Los primeros puntos no han de ser tenidos en cuenta ya que son debidos a la apertura de la válvula (curva dorada de la figura 2.9.). Se ha representado también el cierre de esta válvula, puntos que en caso de realizarse un experimento de varios ciclos también deberían obviarse (curva azul oscura figura 2.9.).

En los experimentos que se realizaron con masas aparecía también otra zona previa al calentamiento inicial con una duración de 6 horas que se corresponde al periodo de estabilización de este equipo (figura 2.10).

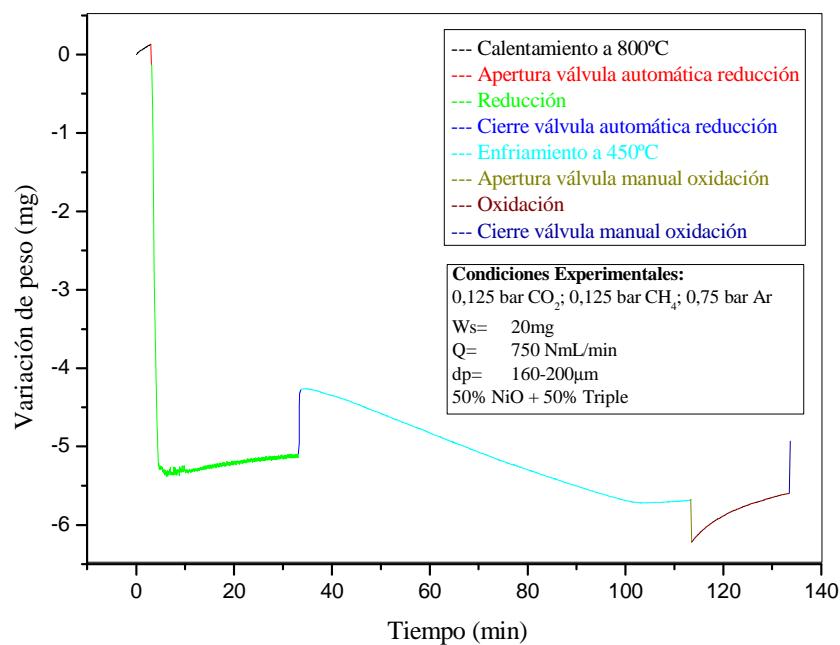


Figura 2.9. Resultado obtenido en un ensayo completo (sin masas)

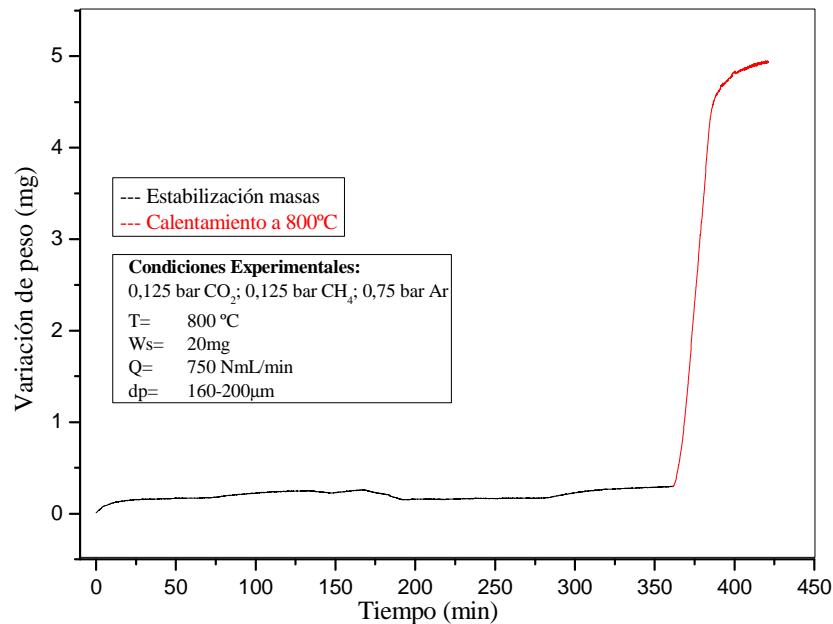


Figura 2.10. Experimento con masas (zona estabilización + calentamiento inicial)

A la hora de la representación de resultados, únicamente han de aparecer las zonas en las que se puede producir reacción, es decir, la reducción y la oxidación (previa eliminación de los puntos de válvula). Para ello se omite representar el resto de zonas, quedando una representación como la que se muestra en la figura 2.11.

Cuando además de la termobalanza se emplea el espectrómetro de masas se han de representar otros resultados. Estos resultados se corresponden a la evolución temporal de las distintas especies gaseosas que pueden estar presentes en la atmósfera reactiva.

En las figuras 2.12 y 2.13 se presentan a modo de ejemplo las evoluciones temporales de las masas de las distintas especies gaseosas determinadas mediante espectrometría de masas. Todas ellas se han normalizado respecto a sus valores mínimo y máximo... La representación de estos resultados en una sola gráfica resulta compleja de entender, es por este motivo por el cual se decidió representar por separado reactivos (CH_4 y CO_2) de productos (CO , H_2 y H_2O) ya que de este modo resulta más fácil entender la evolución temporal que sufren estas especies.

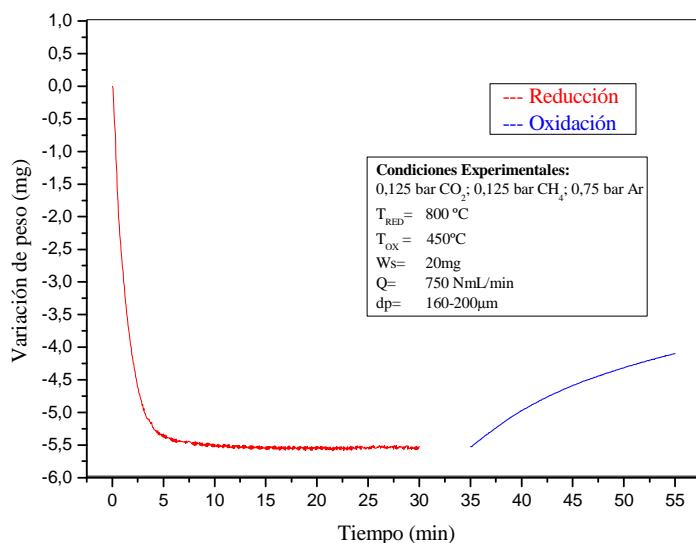


Figura 2.11. Representación final del experimento

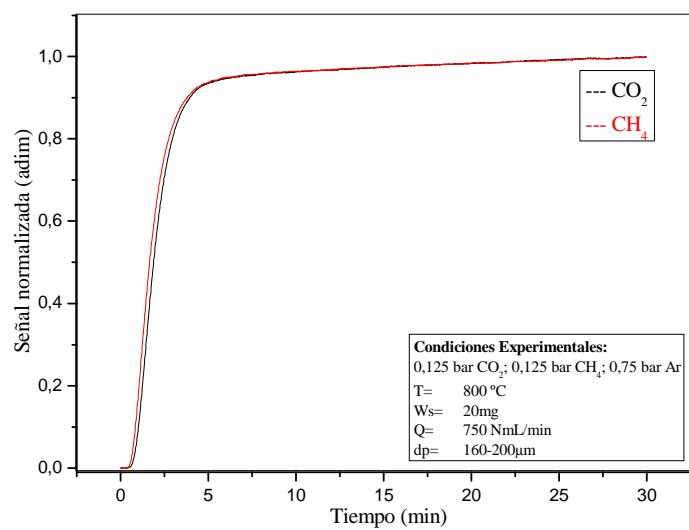


Figura 2.12. Representación de las masas correspondientes a las especies gaseosas (reactivos).

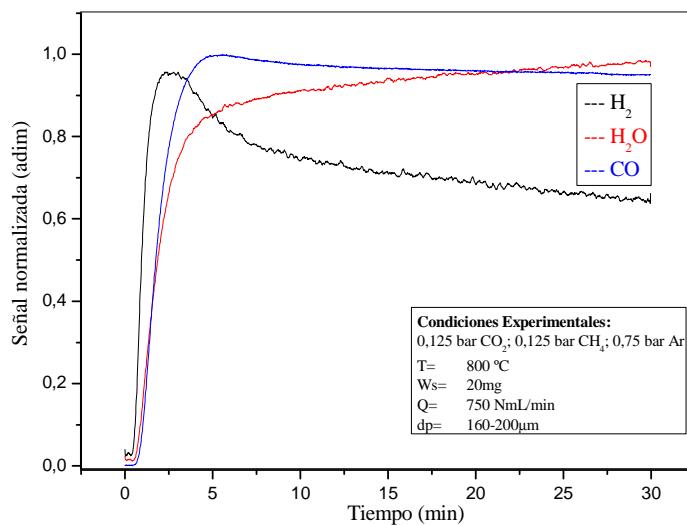


Figura 2.13. Representación de las masas correspondientes a las especies gaseosas (productos).

3. RESULTADOS

3.1. INTRODUCCION

En este capítulo se muestran los resultados a los que se ha llegado con los diversos experimentos realizados.

Como los resultados se van a mostrar normalizados entre 0 y 1 es importante realizar previamente los cálculos teóricos de las pérdidas de peso máximas que se pueden tener en las reducciones así como las ganancias máximas de peso debidas a los procesos de oxidación (cálculos detallados en Anexo.I). Los resultados para todos los sólidos empleados durante los estudios realizados se muestran en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Pérdidas/ganancias teóricas de peso para los distintos sólidos empleados en los estudios

Sólido	Pérdida de peso (mg)	Ganancia de peso (mg)
100% Triple	5,890	5,235
10% NiO + 90% Triple	5,735	4,717
12% NiO + 88% Triple	5,698	4,608
15% NiO + 85% Triple	5,647	4,448
20% NiO + 80% Triple	5,565	4,186
30% NiO + 70% Triple	5,411	3,667
40% NiO + 60% Triple	5,249	3,142
50% NiO + 50% Triple	5,087	2,618
100% NiO	4,284	0
Sólido Cuaternario	5,344	3,547

3.2 INFLUENCIA DEL NiO EN EL SÓLIDO TRIPLE EN EXPERIMENTOS DINAMICOS

En la tabla 3.2 se muestran los valores de las principales variables experimentales para llevar a cabo este estudio. Los estudios se han realizado mediante una reducción con rampa de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 800°C, temperatura máxima que se puede alcanzar con la termobalananza empleada.

Se han realizado cuatro experimentos dinámicos, uno en el que la muestra sólida estaba compuesta únicamente por sólido Triple, otro en el que la muestra sólida estaba formada exclusivamente por NiO, un tercero en el que el sólido tenía un 50% de NiO y un 50% de sólido Triple mezclados de forma mecánica y finalmente un experimento con el sólido cuádruple.

Tabla 3.2. Condiciones de los experimentos dinámicos

β	5 °C/min
Presión	~1 bar
Peso de muestra	20 mg
Tamaño de partícula	100-160 μ m
Caudal total	750 Nml/min
Composición del gas	12,5% CH ₄ + 12,5% CO ₂ + 75% Ar

En la figura 3.1 se muestran los resultados normalizados respecto máxima de pérdida de peso que pueden alcanzar para los 4 experimentos.

Como se puede observar en la figura la adición de NiO, al catalizar el reformado seco del metano, hace que para el rango de temperaturas que puede ser utilizado el sistema termogravimétrico, la magnetita se reduzca a Fe metálico. Para el caso del sólido mezcla mecánica la reducción que se consigue es completa mientras que para el caso del sólido cuádruple no llega a alcanzarse completamente la reducción del sólido pero sí que se comienza a reducir la magnetita.

Esta diferencia se debe a que las uniones entre las especies no son iguales en un sólido y en otro. En el caso del sólido mezcla mecánica se puede hablar de dos sólidos completamente distintos mientras que en el caso del sólido cuádruple tenemos un único sólido con propiedades físicas y químicas [Mahmoud y cols., 2011] completamente distintas al mezcla mecánica y que hacen que para las temperaturas de estudio no se alcance la reducción completa.

La curva del mezcla mecánica presenta 3 zonas diferenciadas La primera zona corresponde con la etapa de reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , zona en la que la pérdida de peso es pequeña. La segunda zona se corresponde con la reducción de NiO a Ni metálico, en esta zona la pérdida de peso es rápida y notable. Por último tenemos la zona en la que se produce el paso de Fe_3O_4 a Fe metálico que tiene una velocidad menor. Observando la figura se establece que la temperatura óptima debe estar cercana a los 800°C para obtener la reducción completa del sólido mezcla mecánica mientras que para el cuádruple debe ser superior a 800°C pero, con las limitaciones de nuestra instalación, únicamente se podrá estudiar hasta esta temperatura.

Comentar también que en la curva 100% NiO se aprecia una recuperación de peso a una temperatura que se sitúa entre los 550°C y los 650 °C. Este aumento de peso es debido a una deposición de coque en el sólido que posteriormente es gasificado gracias al CO_2 presente en la corriente de alimentación.

Como lo que se quiere es tener la reducción completa del sólido y que ésta se produzca dentro del rango de trabajo del sistema termogravimétrico, se establece que el sólido óptimo será el formado por NiO + Triple unidos mediante mezcla mecánica.

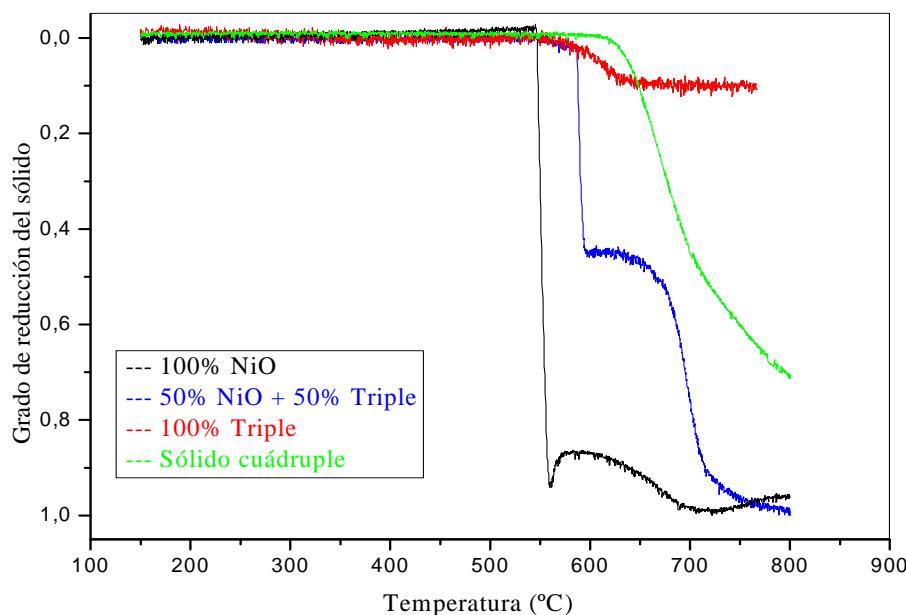


Figura 3.1. Evolución temporal de los 4 sólidos sometidos a ensayo dinámico durante la reducción con una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min

3.3. EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCION EN EL SOLIDO MEZCLA MECANICA Y EN EL SÓLIDO CUATERNARIO

A pesar de que el sólido cuádruple no alcanza la reducción completa en el rango de temperaturas de trabajo que se pueden alcanzar con el sistema termogravimétrico empleado, se va a realizar también su estudio isotermo ver las diferencias entre uno y otro sólido dentro del rango de temperaturas de trabajo.

En la tabla 3.3 se muestran los valores de las principales variables experimentales para llevar a cabo este estudio. Los estudios se han realizado en isotermo a tres temperaturas distintas para la reducción mientras que la oxidación ha sido para todos los casos con las mismas condiciones experimentales.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales del estudio de temperaturas

Temperatura en Reducción	600°C-700°C-800°C
Presión	~1 bar
Peso de muestra	20 mg
Tamaño de partícula	100-160 μ m
Caudal total	750 Nml/min
Composición del gas en reducción	12,5% CH ₄ + 12,5% CO ₂ + 75% Ar
Temperatura en Oxidación	450°C
Composición del gas en oxidación	5% H ₂ O + 95% Ar

En la figura 3.2 y 3.3 se muestran los resultados normalizados para la reducción y para la oxidación con el sólido mezcla mecánica.

Se puede concluir que la única temperatura a la cual se produce la reducción completa del sólido es a 800°C. Para el caso de 700°C tenemos que se ha reducido completamente el NiO y una porción del Triple contenido en la muestra. Así mismo, para el caso de reducción a 600°C únicamente se produce la reducción del NiO.

Como se puede observar también las oxidaciones, en los casos en que se produce, es muy pobre. Este fenómeno puede ser debido a la sinterización del Ni reducido. Esta sinterización puede ser consecuencia de la atmósfera reactiva de trabajo y/o debida a las altas temperaturas que se necesitan para llevar a cabo la reducción completa del sólido.

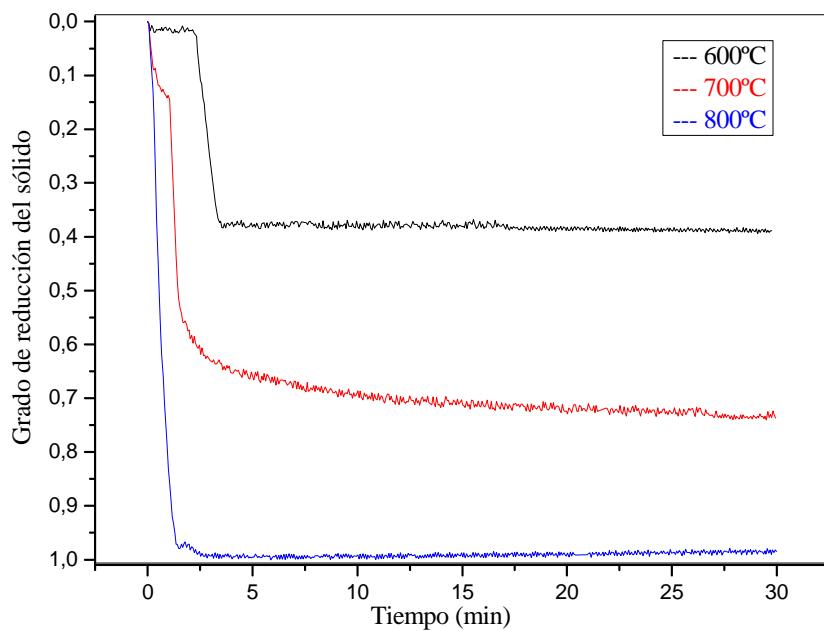


Figura 3.2 Reducciones normalizadas para el sólido mezcla mecánica

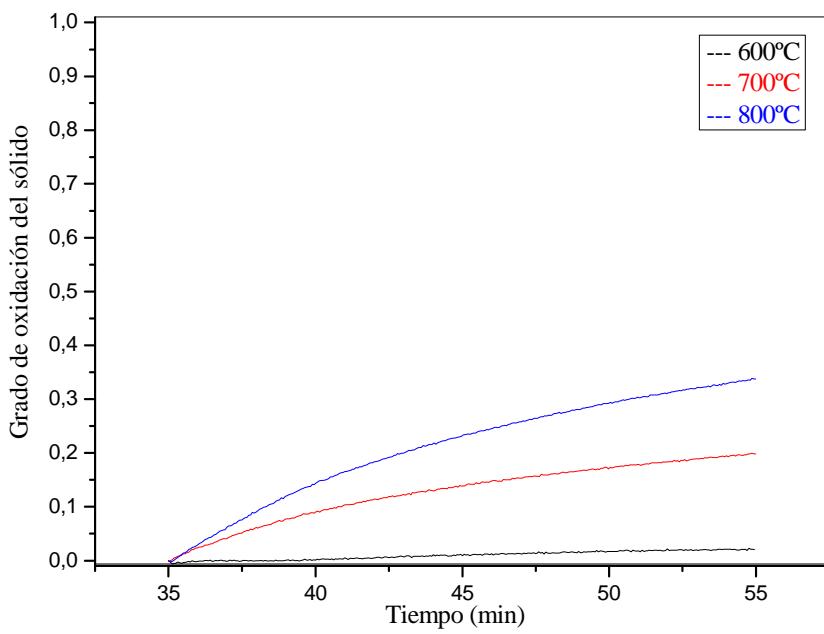


Figura 3.3 Oxidaciones normalizadas para el sólido mezcla mecánica

En la figura 3.4 y en la figura 3.5 se muestran los resultados normalizados tanto para reducción como para oxidación con el sólido cuádruple.

Como se observa en dicha figura el sólido no se reduce completamente para ninguna de las 3 temperaturas estudiadas. Este hecho se debe a que ahora tenemos un sólido distinto que tiene unas características distintas a la mezcla mecánica. Tal vez a temperaturas mayores se pueda reducir el sólido completamente, pero con la instalación utilizada la temperatura límite que puede utilizarse para llevar a cabo la reducción es de 800°C.

También se puede observar que las oxidaciones para los 3 casos no llegan al 10%, valores muy pobres si se quiere usar este sólido para llevar a cabo la producción de hidrógeno puro.

Con los resultados obtenidos para ambos sólidos y para las tres temperaturas estudiadas se establece que el sólido estándar ha de ser una mezcla de NiO y Triple (inicialmente se tomó la 50/50 por ser la primera mezcla en utilizarse) puesto que el sólido cuaternario no es capaz de reducirse totalmente a las temperaturas que se pueden trabajar con el sistema experimental.

La temperatura estándar de reducción será 800°C ya que es a la única temperatura a la que se produce completamente la reducción. Para llevar a cabo la oxidación se mantendrán las condiciones empleadas en este estudio, es decir, 450°C y un gas de composición 5% H₂O + 95% Ar.

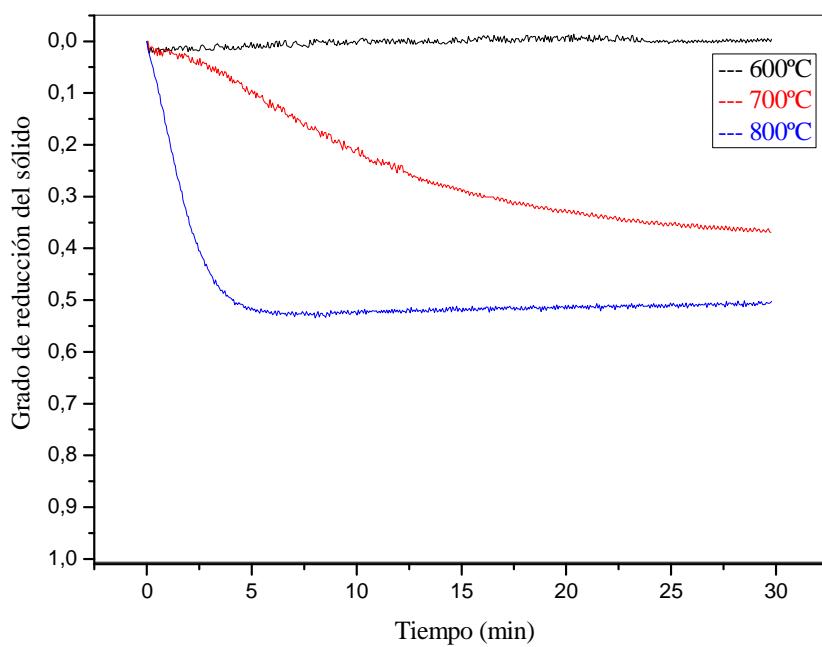


Figura 3.4 Reducciones normalizadas para el sólido cuaternario

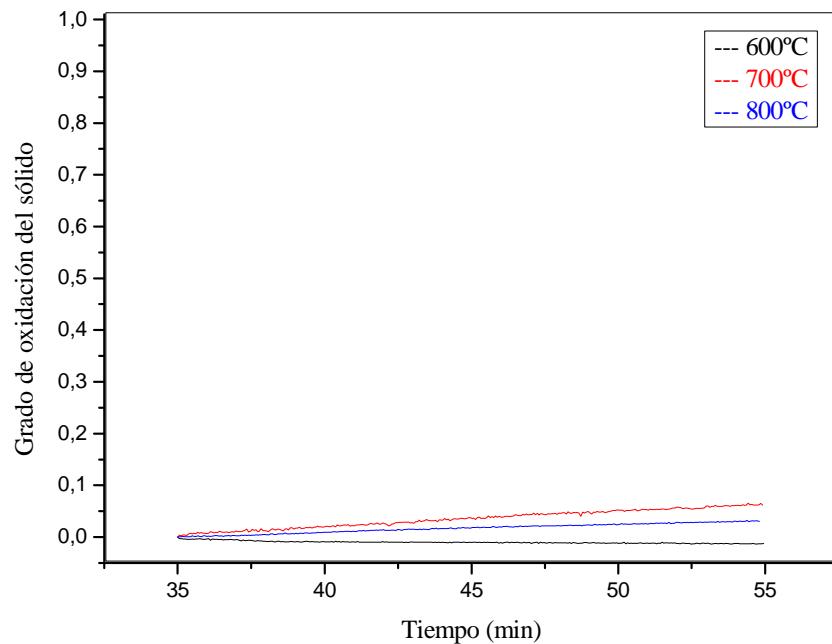


Figura 3.5 Oxidaciones normalizadas para el sólido cuaternario

3.4. ESTUDIO DE LA MEZCLA NiO/TRIPLE PARA LA MUESTRA SOLIDA

Una vez se ha establecido que la temperatura de reducción óptima es de 800°C y que el sólido a emplear debe ser una mezcla de NiO y Triple se ha estudiado cuál es la proporción óptima de cada uno de estas especies en el sólido.

La tabla 3.4 contiene las condiciones experimentales que se emplearon para todos los experimentos realizados con distintas composiciones de sólido.

Tabla 3.4. Condiciones experimentales del estudio de composición del sólido

Temperatura en Reducción	800°C
Presión	~1 bar
Peso de muestra	20 mg
Tamaño de partícula	100-160 μm
Caudal total	750 Nml/min
Composición del gas en reducción	12,5% CH ₄ + 12,5% CO ₂ + 75% Ar
Temperatura en Oxidación	450°C
Composición del gas en oxidación	5% H ₂ O + 95% Ar

En la figura 3.6 se representan las reducciones normalizadas para todas las composiciones sólidas probadas en el estudio. Esta normalización se ha realizado sobre el máximo teórico reducible para cada composición, o lo que es lo mismo, con la máxima pérdida de peso que puede tener cada mezcla sólida.

Como se puede observar en la figura, todos los sólidos con un porcentaje de NiO inferior al 15% no llegan a reducirse completamente. Esto se debe a que la cantidad de Ni presente en el sólido no es suficiente para catalizar el proceso de reformado seco del metano y, por tanto, no se genera el hidrógeno suficiente para que tenga lugar el proceso *Steam-Iron*. Esta teoría puede apoyarse en el aumento del grado de reducción con el aumento del porcentaje de NiO en la mezcla sólida. Las mezclas sólidas a partir del 15% de NiO llegan a su reducción completa, esto quiere decir que es indiferente usar una mezcla u otra a partir del 15%.

La figura 3.7 se corresponde con un zoom a los 10 primeros minutos de la reducción. Como se puede apreciar en dicha figura, cuanto mayor es la cantidad de NiO en la mezcla más rápido es el proceso de reducción del sólido, sin embargo este hecho no es determinante a la hora de elegir la composición óptima de la mezcla puesto que las diferencias entre los tiempos hasta reducción completa no es muy grande entre todos los sólidos. En esta figura también se observa que para el sólido 50/50 se produce un ligero aumento de peso en la zona cercana a la reducción completa. Este aumento de peso se achaca a una ligera formación de coque que posteriormente es gasificada por el CO₂ que contiene la mezcla gaseosa de alimentación.

En la figura 3.8 se han representado las oxidaciones normalizadas para las distintas mezclas sólidas. Como era de esperar para los sólidos que tienen un porcentaje inferior al 15% de NiO las oxidaciones son inferiores al resto, sobre todo las del 0/100 en la que solo se había producido la reducción de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (imposible reoxidar a Fe₂O₃) y la del 10/90 en la que solo se ha producido la reducción de NiO a Ni y la reducción de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (imposible reoxidar ambas especies). En la curva 12/88 ya se aprecia más oxidación debido a que parte del Fe₃O₄ se reduce.

El resto de mezclas sólidas llegan al mismo grado de oxidación y, como en el caso de las reducciones, sería indiferente utilizar una mezcla u otra a partir del 15%. El escaso grado de oxidación obtenido en todos los experimentos en los que la muestra sólida se reduce completamente puede deberse a la temperatura empleada en la reducción. A esta temperatura el Ni sinteriza apantallando al resto de sólido lo que impide el paso del agente oxidante a las partículas de Fe, hecho que provoca que no se oxide todo lo que debería oxidarse teóricamente.

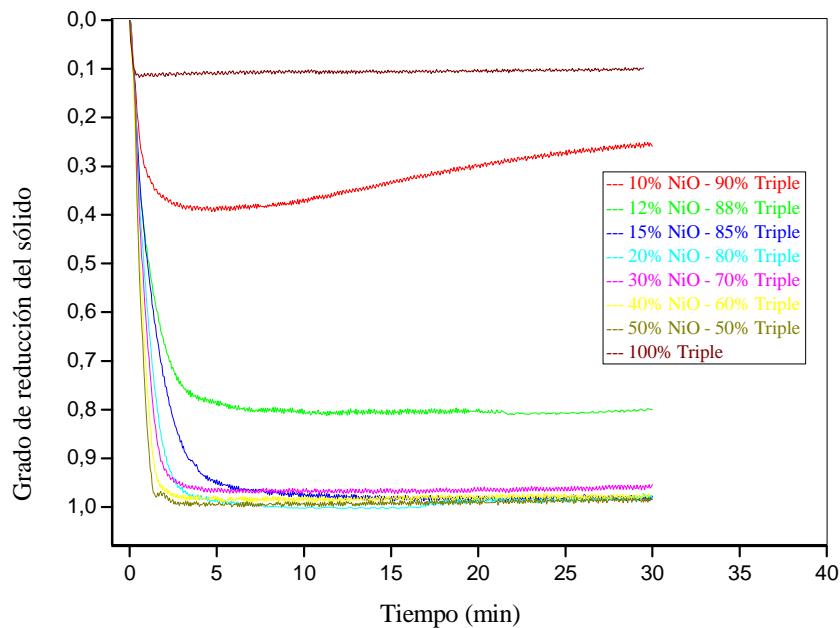


Figura 3.6. Reducciones normalizadas para las distintas mezclas NiO/Triple

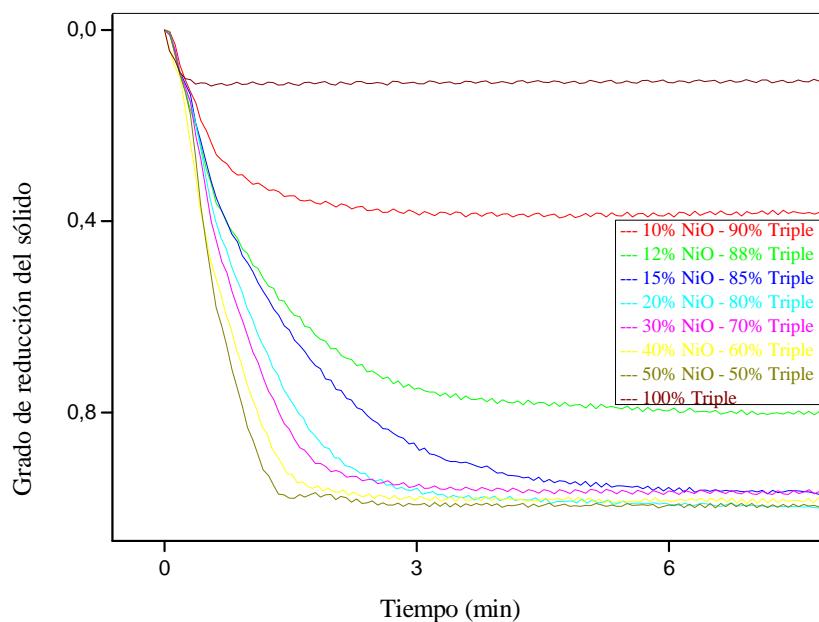


Figura 3.7. Zoom a la zona inicial de reducción

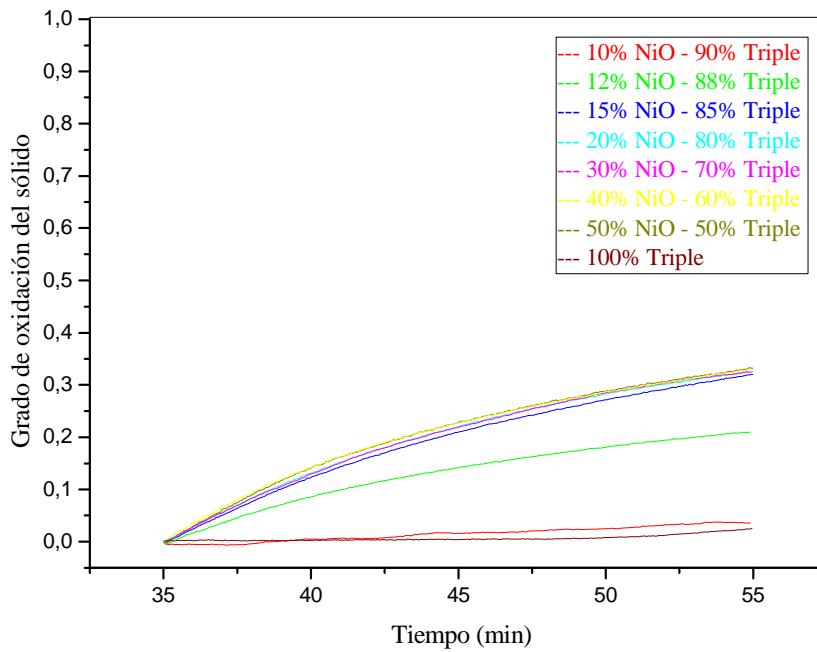


Figura 3.8. Oxidaciones normalizadas para las distintas mezclas NiO/Triple

A partir de los resultados obtenidos en este estudio se establece que el sólido óptimo para llevar a cabo el reformado seco del metano contenido en el biogás es la mezcla 15/85 ya que con esta cantidad de NiO se consigue la reducción completa del sólido y además se alcanza el máximo oxidable. Estos valores se alcanzan con otros porcentajes superiores de NiO sin embargo lo que interesa es tener la mayor cantidad posible de Triple en la mezcla ya que es esta especie la que se oxida y por tanto, la que proporciona las corrientes de hidrógeno puras.

3.5. EFECTO DE LA VARIACION DE COMPOSICION DEL BIOGAS

Es conocido que el biogás se compone de una mezcla de metano y dióxido de carbono con proporciones que van entre el 50% y el 70% de metano. Por esta razón se han simulado en laboratorio diferentes tipos de biogás, es decir, se han variado los porcentajes de metano y dióxido de carbono en la alimentación.

Para este estudio y siguiendo la mecánica de los anteriores se ha decidido trabajar con el sólido NiO + Triple mezcla mecánica (el mejor sólido de todos los probados) en proporción 15/85 (composición óptima de la mezcla) y con una temperatura de reducción de 800°C (la mejor temperatura de reducción de las analizadas). La oxidación se ha realizado en las mismas condiciones que para el resto de experimentos, a 450°C con un 5% de vapor de agua en una corriente de argón.

En la tabla 3.5 se muestra un resumen de las condiciones experimentales que se han empleado para llevar a cabo los experimentos.

Tabla 3.5. Condiciones experimentales del estudio de variación de composición del biogás

Temperatura en Reducción	800°C
Presión	~1 bar
Peso de muestra	20 mg
Tamaño de partícula	100-160 μm
Composición del sólido	15% NiO + 85% Triple
Caudal total	750 Nml/min
Temperatura en Oxidación	450°C
Composición del gas en oxidación	5% H_2O + 95% Ar

En la figura 3.9 se muestran los resultados que se han obtenido en la reducción para las distintas composiciones de biogás. Para todos los casos el sólido se reduce totalmente, esto era de esperar ya que la temperatura empleada y el sólido empleado son los óptimos. Para la composición 65% CH_4 + 35% CO_2 se observa una pequeña formación de coque inicial que se gasifica y posteriormente la curva tiene cierta tendencia ascendente debida también a la formación de coque.

En la figura 3.10 se ha aplicado un zoom a la zona inicial de reducción. En esta imagen se observa que al aumentar la cantidad de CH_4 en la mezcla de alimentación la velocidad de reducción aumenta. Este efecto es causa lógica ya que ahora tenemos una mayor cantidad de CH_4 en la alimentación lo que hace que la reacción se produzca más rápido que para los casos en los que la cantidad de CH_4 en el gas de alimentación es menor.

En la figura 3.11 se tienen las oxidaciones normalizadas para cada una de las mezclas gaseosas de alimentación. Para todas las mezclas gaseosas se consigue aproximadamente el mismo grado de oxidación. Este resultado es coherente ya que para todos los casos se ha empleado el sólido 15/85 que es el sólido óptimo y se ha producido la reducción a una temperatura de 800°C que es la temperatura óptima del proceso. Además de esto el gas de alimentación no influye en el proceso de oxidación, ya que para dicho proceso se introduce en el sistema argón y vapor de agua.

Al igual que en el estudio anterior, la oxidación llega hasta valores en torno al 30%-35%. Esto puede ser debido a la sinterización que sufre el Ni a la temperatura empleada para llevar a cabo la reducción, lo que provoca que este níquel actúe como pantalla de las moléculas de agua que intentan penetrar al hierro reducido para reoxidarlo.

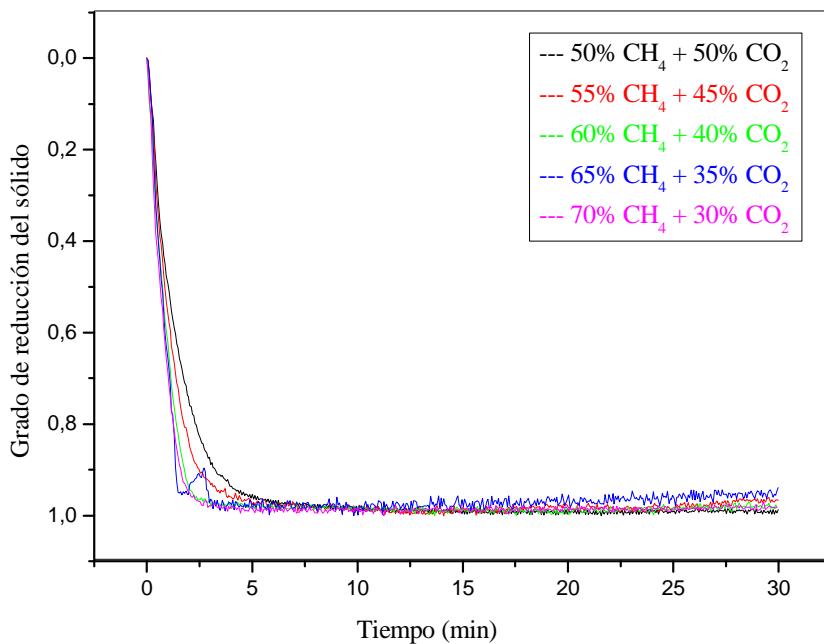


Figura 3.9. Reducciones normalizadas para las distintas mezclas CH_4/CO_2

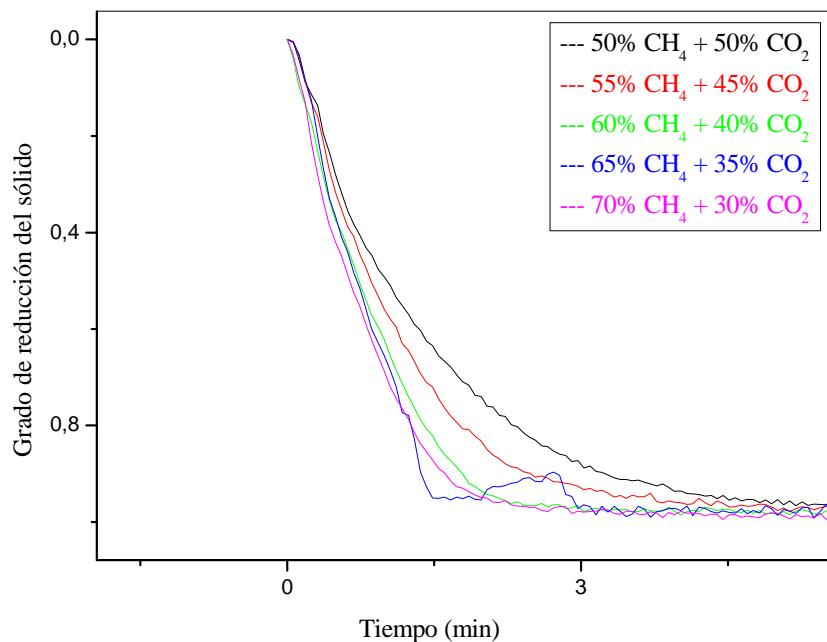


Figura 3.10. Zoom a la zona inicial de reducción

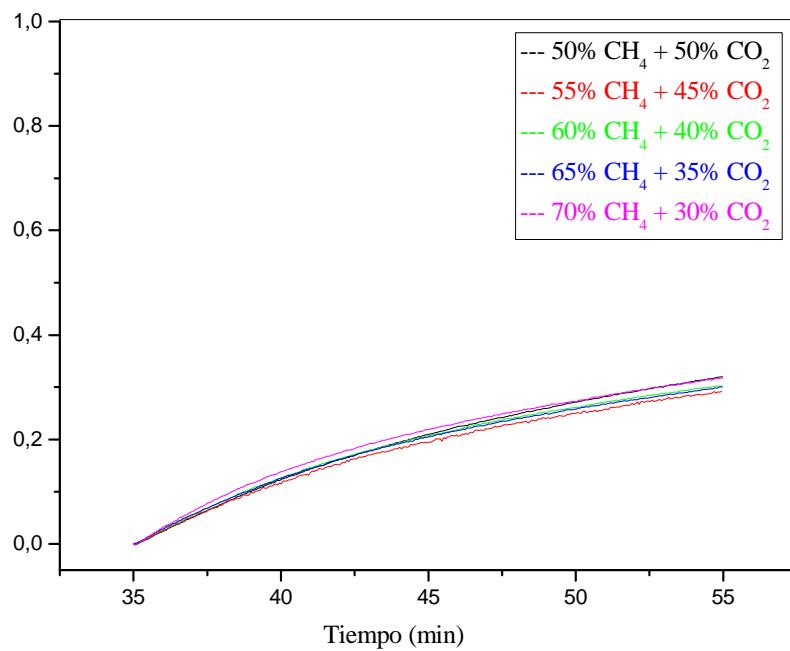


Figura 3.11. Oxidaciones normalizadas para las distintas mezclas CH₄/CO₂

Con los resultados obtenidos se puede concluir que no hay ninguna mezcla gaseosa CH₄/CO₂ óptima para llevar a cabo el proceso del reformado seco del metano ya que con todas las composiciones probadas se alcanza la reducción completa y las oxidaciones alcanzan todas prácticamente el mismo valor. Tal vez la mezcla menos deseable sea la 65/35 ya que a vista de los resultados obtenidos es la única que ha formado coque. También es importante recordar que a mayor porcentaje de metano en la mezcla más rápida será la reducción.

3.6. ESTUDIO DE EXISTENCIA DE SINTERIZACION EN EL Ni CONTENIDO EN EL SOLIDO

En este PFC se han achacado las dificultades para reoxidar el sólido hasta el valor estimado teóricamente a fenómenos de sinterización del Ni que contiene el sólido. La sinterización puede deberse principalmente a dos factores: al empleo de temperaturas de reacción elevadas y a la atmósfera reactiva.

Es conocido que el Ni sinteriza a temperaturas elevadas convirtiéndose en una aglomeración de sólido inerte [Zang y Amiridis, 1998]. Este sólido puede actuar como una pantalla adherida al Triple que se tiene en la muestra sólida impidiendo que las moléculas de vapor de agua (agente oxidante) lleguen al Fe metálico que es el material susceptible de oxidación.

Para comprobar si el Ni se sinteriza a las temperaturas de trabajo se realizaron una serie de ensayos a distintas temperaturas de forma que en caso de que no se produzca sinterización la muestra sólida debe alcanzar un valor igual para las distintas temperaturas.

En la figura 3.12 se muestra un experimento realizado con un sólido 100% Triple. Se emplea hidrógeno como agente reductor ya que con éste las temperaturas necesarias para tener reducción completa del sólido son menores. Como se ve para este caso la oxidación alcanza su máximo valor (recordar que el Fe_3O_4 no se oxida a Fe_2O_3).

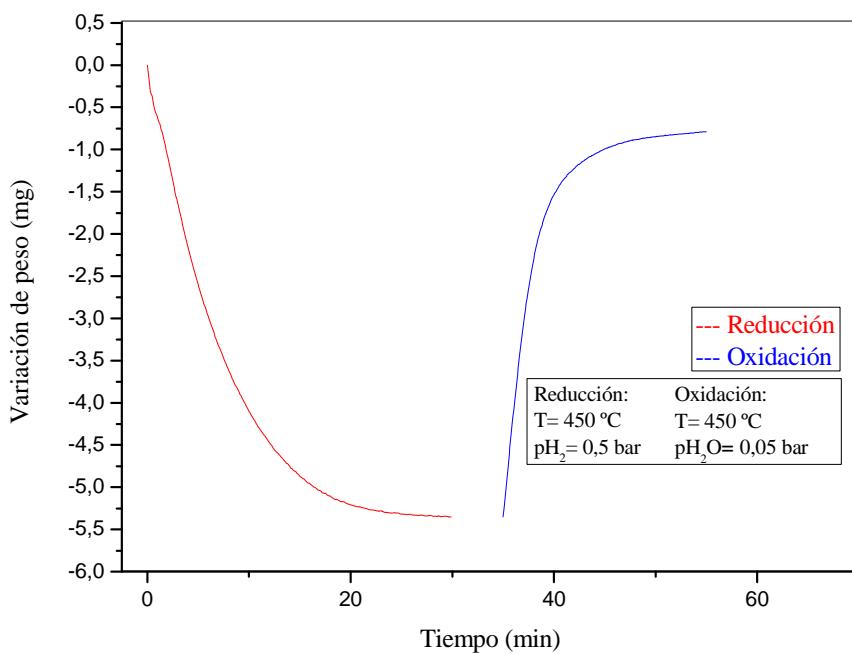


Figura 3.12 Proceso Reducción/oxidación para el Triple a 450°C empleado H_2 como agente reductor

En la figura 3.13 se comparan 2 experimentos distintos. La primera de las curvas corresponde al experimento realizado con el sólido 50/50 a una temperatura de reducción de 450°C empleando hidrógeno como agente reductor. Esta temperatura se puede emplear porque como se ha visto en el caso anterior el Triple se reduce completamente a 450°C si se emplea hidrógeno como agente reductor. La segunda curva se corresponde con un ensayo realizado también con el sólido 50/50 pero en este caso con una temperatura de 800°C y utilizando también como agente reductor hidrógeno. Para este caso se ha empleado un menor porcentaje de hidrógeno en alimentación ya que a estas temperaturas existe riesgo de que el hidrógeno reduzca más cosas de la instalación (como por ejemplo el columpio) provocando daños en ésta.

Para ambos casos se obtiene reducción completa del sólido, siendo más rápida la reducción a 800°C, sin embargo para la oxidación se ve claramente como para el caso en que se ha reducido a 800°C la oxidación es muy baja mientras que para el caso de 450°C llega a oxidarse completamente. Con los resultados obtenidos se puede achacar este efecto a la sinterización del Ni que contiene la muestra de sólido empleada.

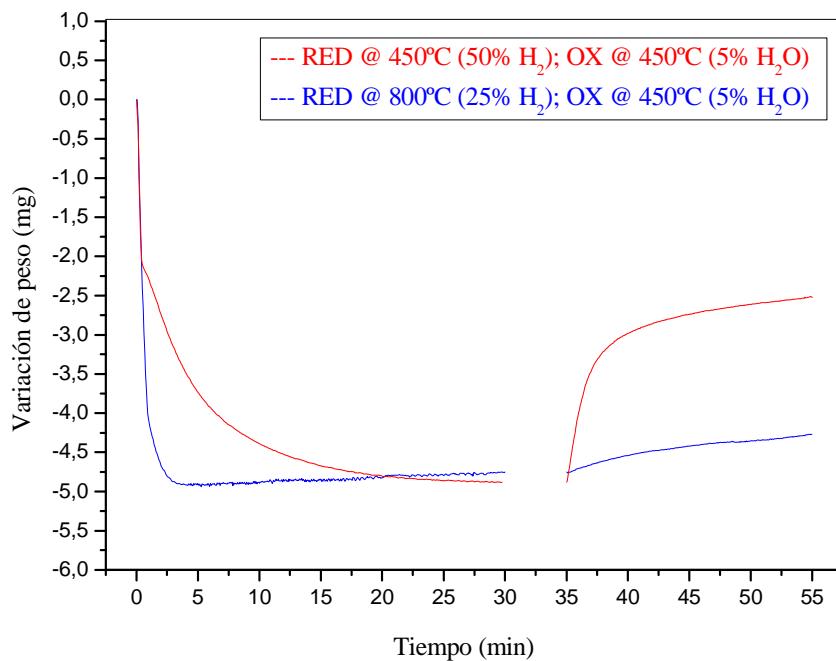


Figura 3.13. Comparación del proceso reducción/oxidación con distintas temperaturas de reducción

Por último, en la figura 3.14 se han representado las reducciones normalizadas para los dos experimentos anteriores junto con un experimento del sólido 50/50 reducido a 800°C por una mezcla de CH₄/CO₂ de 50/50. En la figura 3.15 se han representado las oxidaciones normalizadas para los tres casos comentados anteriormente. Con estas figuras se pretende comprobar si además de la temperatura también influye la atmósfera reactiva en el proceso de sinterización.

Los tres sólidos en las tres condiciones experimentales se reducen completamente hasta su valor máximo teórico siendo más rápidas las reducciones a 800°C que a 450°C. Para el caso de las oxidaciones el único sólido que se oxida completamente es el que se ha sometido a una temperatura de reducción de 450°C. Los

otros dos sólidos presentan unas oxidaciones muy bajas, por debajo del 35% en ambos casos.

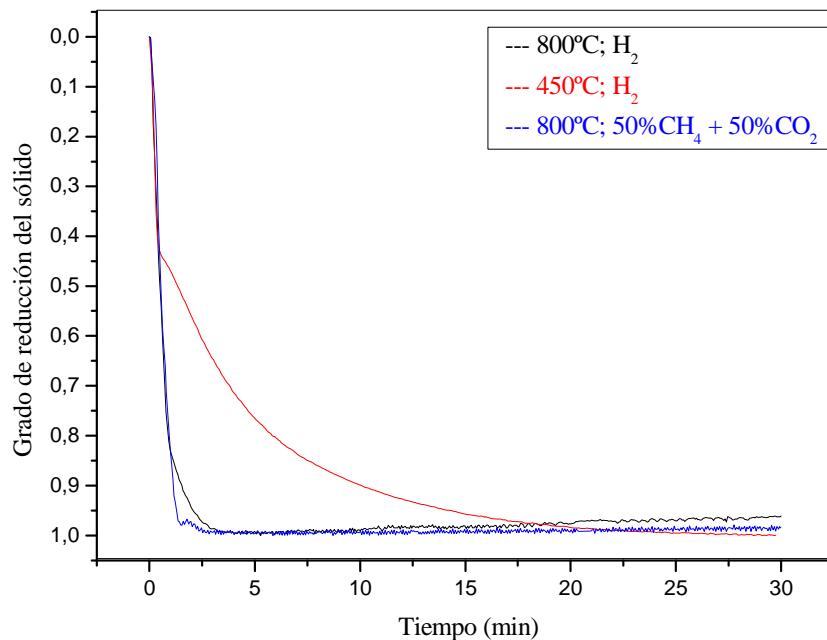


Figura 3.14. Reducciones normalizadas para distintas temperaturas de reducción y agentes reductores

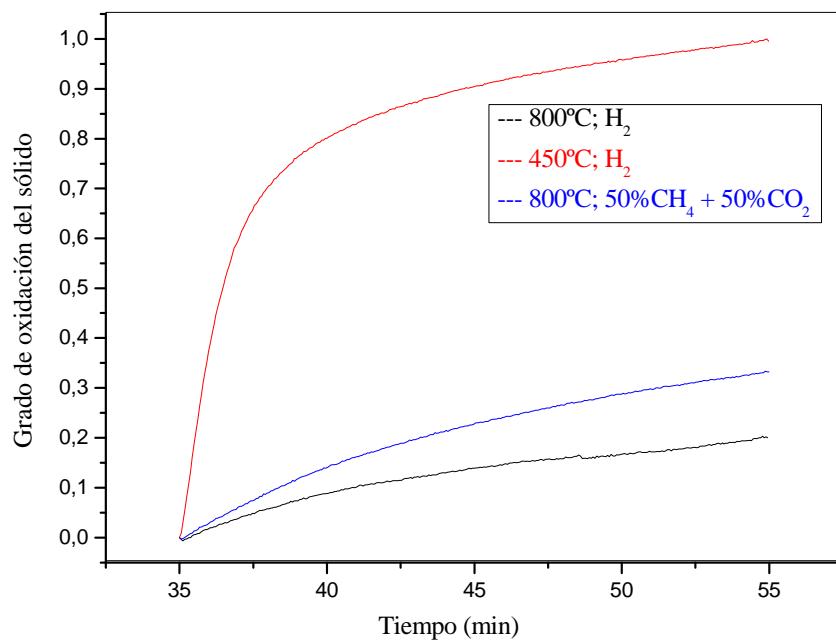


Figura 3.15. Oxidaciones normalizadas para distintas temperaturas de reducción y agentes oxidantes

A la vista de todos los resultados obtenidos se corrobora que el Ni sufre sinterización durante el proceso de reducción debida a las elevadas temperaturas que se necesitan para reducir completamente el sólido con mezclas CH₄/CO₂.

También se sabe que la sinterización es fruto de la atmósfera reactiva a la que se somete el sólido y como se puede deducir de los resultados obtenidos una atmósfera reactiva de hidrógeno con elevadas temperaturas es más propensa a producir la sinterización del Ni que una atmósfera reactiva que contenga CH₄ y CO₂.

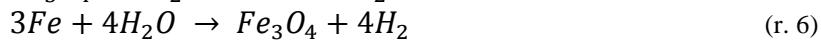
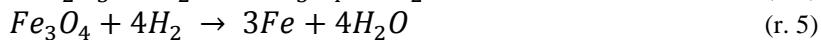
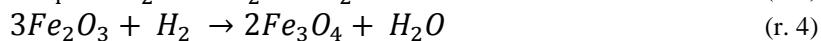
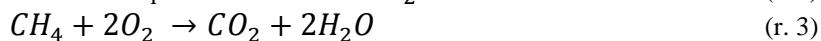
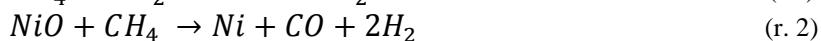
3.7. DESCRIPCION CUALITATIVA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESPECTROMETRIA

En este apartado se va a tratar de describir, a partir de los resultados obtenidos por espectroscopía de masas, las reacciones que pueden tener lugar durante el proceso de reducción y de los diferentes sólidos estudiados en el apartado 3.4.

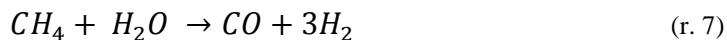
El uso de este equipo presenta la ventaja de que permite observar “a tiempo real” la evolución que presentan las diferentes especies gaseosas durante los procesos de reacción. El principal problema que presenta la utilización de este equipo es que no da resultados cuantitativos y por tanto no se puede obtener un valor numérico que pueda ser utilizado posteriormente para identificar las reacciones que tienen lugar en el sistema termogravimétrico. Esta razón es la que impide llevar a cabo un modelo cinético del proceso que tiene lugar y, por tanto, lo único que se puede realizar es una descripción de la evolución temporal de las especies gaseosas que forman parte del proceso y relacionarlas con las reacciones que pueden tener lugar durante dicho proceso.

Para poder obtener resultados numéricos se hace necesaria la utilización de un cromatógrafo de gases a la salida del espectrómetro de masas para así obtener información completa del proceso: se conoce la evolución temporal de las especies gaseosas durante el proceso y además se puede cuantificar cual es el porcentaje que corresponde a cada especie. Para este proyecto no ha sido posible contar con un cromatógrafo de gases para llevar a cabo esto. Esta es la principal razón por la que únicamente se ha podido realizar la descripción cualitativa del proceso.

Antes de comenzar con la descripción cualitativa para los distintos sólidos es necesario recordar el conjunto de reacciones que pueden tener lugar durante el proceso de reducción y de oxidación que se vieron en el apartado 1.4 de este proyecto. Las reacciones principales corresponden al proceso de reformado seco del metano + *Steam-Iron* y combustión del metano (r.1 a r.6).



Además de las reacciones anteriores se pueden tener otras reacciones secundarias como son el reformado del metano con vapor (r.7), la reacción *Water-Gas Shift* (r.8) y el equilibrio de Boudouard (r.8).



Las tablas 3.6 y 3.7 muestran la evolución temporales de las especies gaseosas que actúan como reactivos y como productos en las ecuaciones anteriores. Como se puede observar en la tabla 3.6 CH_4 y CO_2 no presentan variaciones en un señal una vez alcanzan su valor máximo que se mantiene durante todo el tiempo que dura el proceso de reducción. Una de las principales características del sistema termogravimétrico es que presenta conversiones diferenciales (inferiores al 10%), por esta razón pese a que se sabe que durante todo el proceso de reducción se está formando H_2 no se observa variación alguna en las señales de estas dos especies.

En la tabla 3.7, que muestra la evolución temporal de los productos de reacción se ve como la señal del H_2 aumenta en un primer momento debido al proceso de reformado seco del metano (r.1) y (r.2) alcanzando un valor máximo. A partir de este valor se produce el descenso de su señal pudiendo diferenciar dos zonas con diferente pendiente. La primera zona de descenso, y que tiene una mayor pendiente, se puede relacionar con el consumo de H_2 mediante el proceso del Steam-Iron. En la segunda zona se continua teniendo un proceso de reformado seco del metano en el que el descenso de la señal se debe al descenso en la actividad catalítica del Ni ya que, como se vio en un capítulo anterior, este catalizador sufre procesos de sinterización.

En la tabla 3.7 se ve que la evolución del CO tiene un comportamiento similar al caso del H_2 , aumenta en un primer momento como consecuencia del reformado seco del metano llegando a un valor de señal máximo. A partir de este valor máximo su señal desciende con una evolución que se puede considerar a *grosso modo* paralela a la de la segunda zona del H_2 . Este descenso se relaciona, como en el caso del hidrógeno con un descenso en la actividad catalítica del Ni debida a procesos de sinterización de dicho metal. Para el caso del H_2O se ve que su señal aumenta en un primer momento debida al proceso *Steam-Iron* hasta alcanzar un valor aproximadamente constante que se mantiene durante todo el tiempo que dura el proceso de reducción. Teóricamente, si únicamente ocurriera el proceso de reformado seco del metano junto con el *Steam-Iron* la señal de agua debería desaparecer una vez se obtenga Fe metal en el sólido, sin embargo se observa que esta señal se mantiene durante el tiempo, lo que hace pensar que además de este proceso se produce alguna otra reacción. Las reacciones posibles que pueden tener lugar son las de combustión del metano (r.3) y la reacción Water-Gas Shift inversa (r.8).

Como se comentó al comienzo de este apartado, con los resultados obtenidos en este equipo no se obtiene ningún valor cuantitativo que permita establecer el proceso concreto que ocurre durante la reducción del sólido. Es por esto que únicamente se puede proponer el conjunto de procesos que, además del reformado seco del metano y el *Steam-Iron*, tienen lugar.

También es importante comentar que existen dos gráficas para las cuales la evolución temporal de alguna especie no sigue la misma tendencia que para el resto de casos. Este hecho puede deberse a causas distintas a las reacciones que tienen lugar, ya que en el equipo debe mantenerse una presión de vacío constante, lo que implica que si una especie aumenta su señal, otra/s especie/s deben disminuir su señal para mantener este valor de presión constante o viceversa. Por este motivo y al tratarse de resultados cualitativos se ha asumido que esas variaciones se han debido al efecto comentado anteriormente.

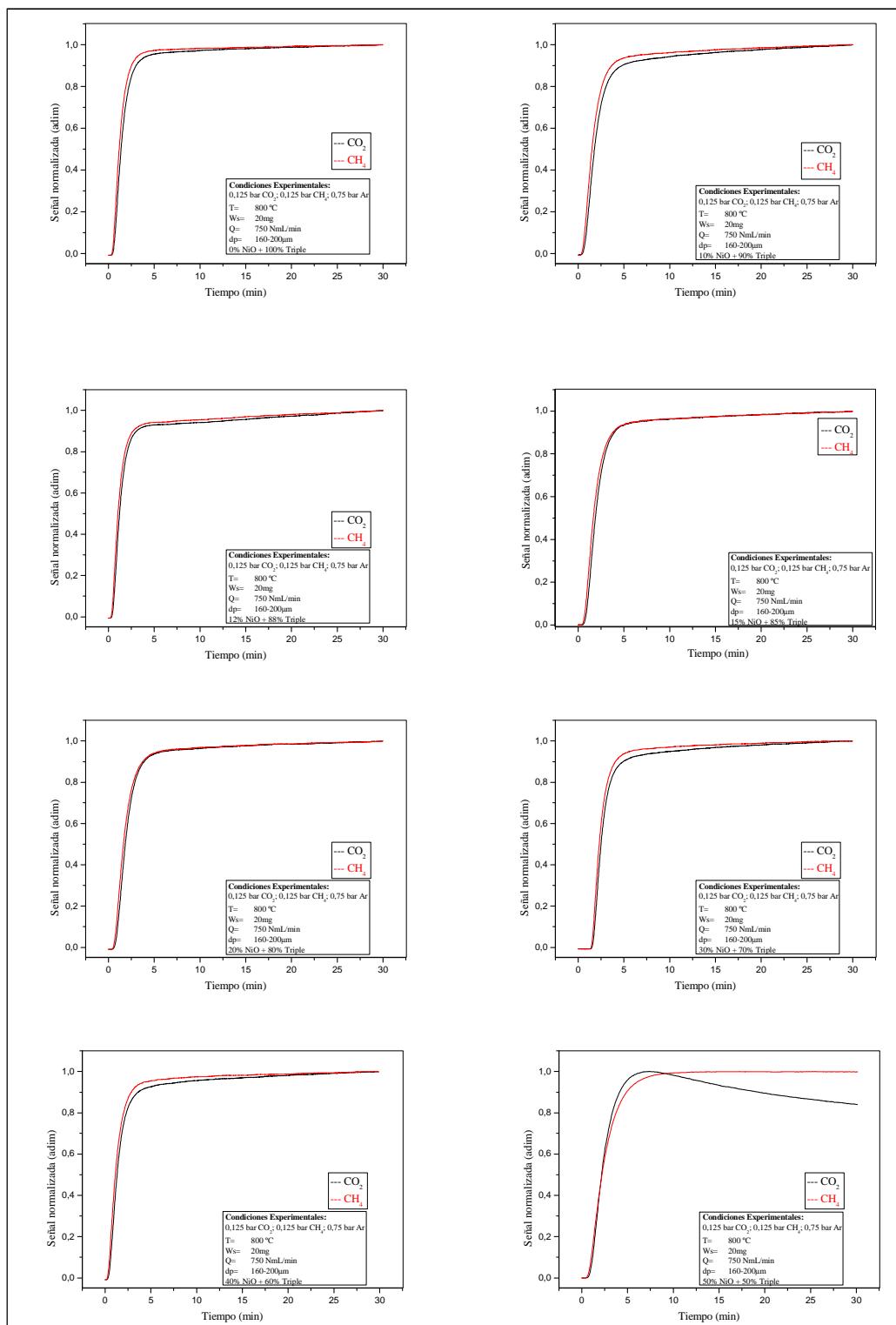


Tabla 3.6. Señales normalizadas de los reactivos para los distintos sólidos en la reducción

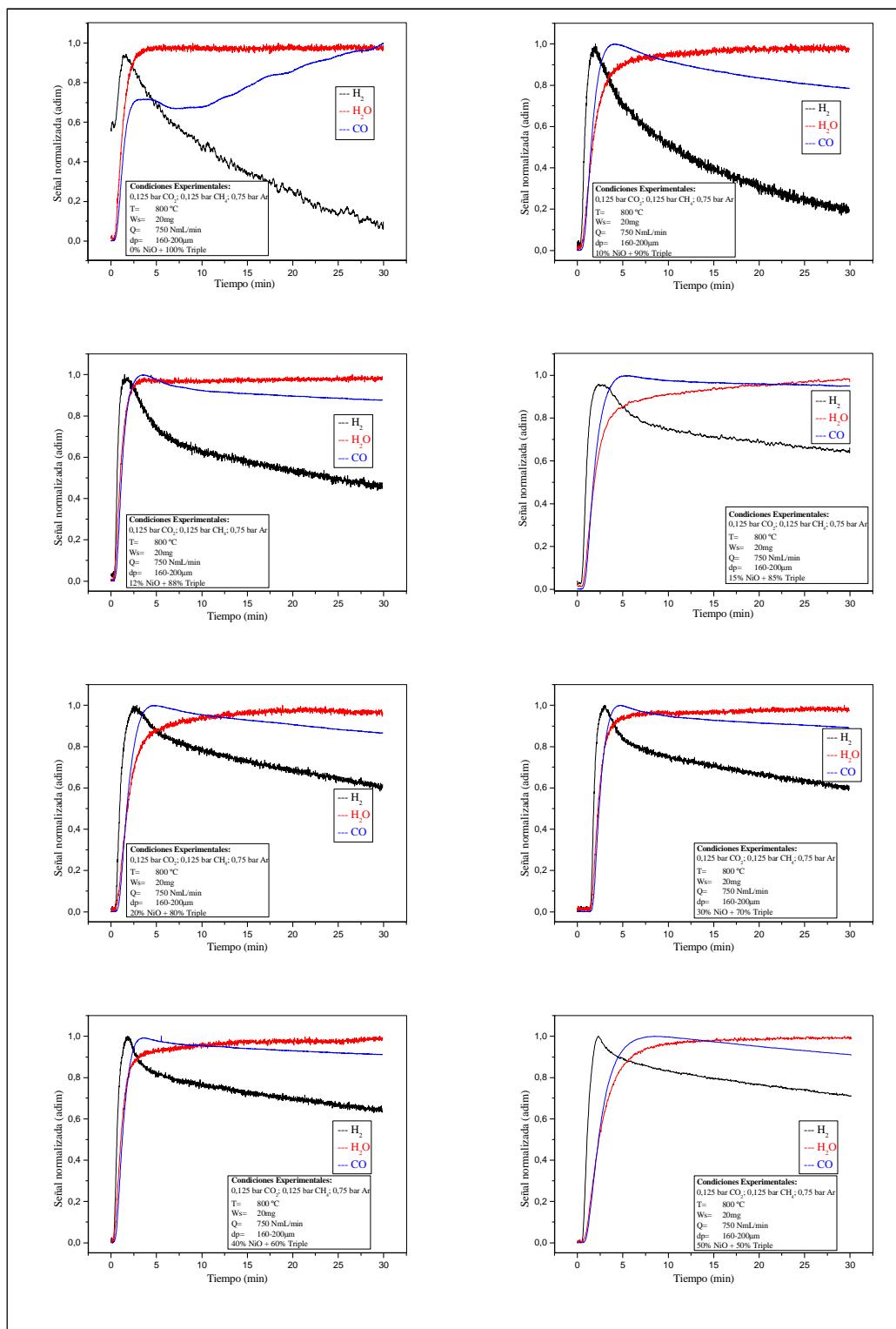


Tabla 3.7. Señales normalizadas de los reactivos para los distintos sólidos en la reducción

En la figura 3.16 se muestra una gráfica conjunta de pérdida de peso y señal del espectrómetro de masas para los productos en la que se pueden distinguir las distintas zonas comentadas anteriormente. Como se aprecia en la figura, una vez se ha completado la reducción del sólido la señal de H_2 desciende pese a que se sigue produciendo debido a la pérdida de actividad catalítica del Ni al igual que ocurre con el CO. Para el caso del H_2O se observa como la mayor producción de agua tiene lugar durante el proceso del Steam-Iron teniendo posteriormente un aumento inferior debido a una de las reacciones propuestas anteriormente.

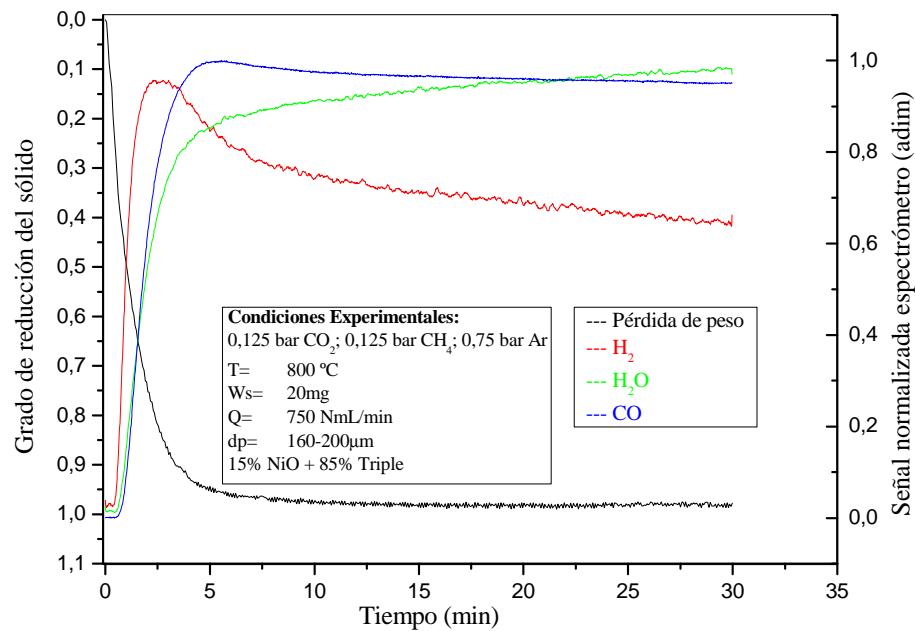


Figura 3.16. Pérdida de peso vs. espectrometría de masas de productos de reacción

4. CONCLUSIONES

Como se puede ver en los estudios anteriores la adición de NiO como catalizador del proceso de reformado seco del metano hace que el óxido de hierro contenido en el Triple se reduzca completamente cuando se le somete a corrientes de biogás, hecho que no ocurre cuando se utiliza únicamente el Triple.

El sólido formado por la mezcla mecánica del NiO y el Triple da mejor resultado que el sólido en el cual se han coprecipitado el Ni y el Triple. Esto es debido a que en el sólido coprecipitado se tiene un sólido con características físicas y químicas distintas al mezcla mecánica lo que hace que a las temperaturas de trabajo del sistema termogravimétrico no se consiga la reducción completa del sólido.

Para reducir completamente el sólido mezcla mecánica son necesarias temperaturas superiores a 800°C con el consiguiente problema de la posible sinterización del Ni.

El sólido que mejor resultado da es el sólido formado por el 15% de NiO y el 85% de Triple ya que es el sólido con menor cantidad de catalizador con el que se consigue una reducción completa a 800°C.

La regeneración de sólido en todos los casos en los que se reduce completamente el sólido mezcla mecánica se encuentra en torno al 30% de recuperación máxima. Esta situación puede deberse a la sinterización del Ni consecuencia de las elevadas temperaturas empleadas en la reducción. Al sinterizar, el Ni impide el paso del H₂O hacia el Fe metálico presente en el sólido lo que hace que no se consiga la regeneración máxima. Este hecho provoca que el sólido no pueda ser empleado en ciclos redox sucesivos.

La composición del biogás no es un factor influyente, desde el punto de vista de la cantidad reducida, en la reducción del sólido ya que se obtienen los mismos resultados independientemente de los porcentajes de CH₄ y CO₂ que tenga el biogás. La única diferencia que se aprecia entre las diferentes composiciones es que a mayor cantidad de CH₄ más rápida es la reducción del sólido.

El bajo grado de regeneración del sólido en la fase de oxidación está provocado por la sinterización del Ni, ya que, para la temperatura necesaria de trabajo (800°C) y con los reactivos empleados (CH₄ y CO₂) no se alcanza la oxidación máxima teórica que puede alcanzar el sólido mientras que si se reduce la temperatura de reducción y se emplea un reactivo capaz de reducir completamente al sólido a dicha temperatura de reducción (en este caso se ha probado con H₂ con agente reductor) sí se obtiene una regeneración completa del sólido.

Los resultados obtenidos en el espectrómetro de masas indican que sí que tiene lugar el proceso de reformado seco del metano y el proceso *Steam-Iron*, pero también se han identificado otras posibles reacciones que pueden tener lugar, la Water-Gas Shift inversa y la combustión del metano. Al ser el espectrómetro de masas un equipo con el que se obtiene información cualitativa es imposible determinar con seguridad qué reacciones tienen lugar además del reformado seco del metano y el *Steam-Iron* y por tanto únicamente solo se da una serie de reacciones que podrían tener lugar.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Alfonso D., Brines N., Peñalvo E., Vargas C.A., Perez A., Gómez P., Pascual A., Ruiz B. *Cuantificación de materias primas para producción de biogás*. PSE Probiogás (2010)
- [2] Aprea J.L. *New standard on safety for hydrogen systems in Spanish keys for understanding and use*. International Journal of Hydrogen Energy, 22 (2008) 3526-3530
- [3] Barroso-Quiroga M.M., Castro-Luna A.E. *Catalytic activity and effect of modifiers on Ni based catalyst for the dry reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 6052-6056
- [4] Bartels J.R., Pate M. B., Olson N.K. *An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources*. International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 8371-8384.
- [5] Bleeker M., Gorter S., Kersten S., van der Ham L., van den Berg H., Veringa H. *Hydrogen production from pyrolysis oil using the steam-iron process: a process design study*. Clean technology and environmental policy, 12 (2010) 125-135
- [6] Escuer M. *Proceso “steam-iron”*. Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas. Proyecto fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (2008).
- [7] International Energy Agency. *Electricity Information 2011 – with 2010 data*. IEA Statistics (2011). ISBN: 978-92-64-101913.
- [8] International Energy Agency. *Hydrogen Production and Storage*. OECD/IEA (2006).
- [9] Kalamaras C.M., Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Efstathiou A.M. *Kinetic and mechanistic studies of the water-gas shift reaction on Pt/TiO₂ catalyst*. Journal of Catalysis, 264 (2009) 117-129
- [10] Lorente E. *Estudio de sólidos con propiedades redox en aplicaciones de aprovechamiento de hidrógeno*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza (2008).
- [11] Lorente E., Peña J.A., Herguido J. *Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid*. International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 615 – 626
- [12] Lorente E., Peña J.A., Herguido J. *Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: effect of added metals upon hydrogen release and solid stability*. Journal of Power Sources, 192 (2009) 224-229
- [13] Mahmoud G. N., Elias B. S., Hossein A. A., Mansor H., Abdul H. S. *Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method*. Powder Technology 212 (2011) 80–88
- [14] Otsuka K., Kaburagi T., Yamada C., Takenaka S. *Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides*. Journal of Power Sources, 122 (2003) 111-121.

- [15] Otsuka K., Yamada C., Kaburagi T., Takenaka S. *Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles*. International Journal of Hydrogen Energy, 28 (2003) 335 – 342.
- [16] Otsuka K., Takenaka S., Ohtsuki H. *Production of pure hydrogen by cyclic decomposition of methane and oxidative elimination of carbon nanofibers on supported-Ni-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, 273 (2004) 113–124
- [17] Palacios A. *Estudio cinético y de estabilidad de óxidos de hierro aditivados para purificación de corrientes ricas en hidrógeno*. Proyecto fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (2009).
- [18] Peighambaroust S.J., Rowshanzomir S., Amjadi M. *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. International Journey of Hydrogen Energy, 35 (2010) 9349-9384
- [19] Pourghahramani P., Forssberg E. *Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods*. Thermochimica Acta, 454 (2007) 69-77.
- [20] Ryu J-C., Lee D-H., Kang K-S., Park C-S, Kim J-W., Kim Y-H. *Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14 (2008) 252-260.
- [21] Sharma S.D. *Fuels-hydrogen production Gas cleaning: pressure swing adsorption*. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, (2009) 335-349
- [22] Takenaka S., Kiyoshi Nomura K., Noriko Hanaizumi N., Otsuka K. *Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides*. Applied Catalysis A: General, 282 (2005) 333–341
- [23] Tang Y., Liu J. *Effect of anode and Boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 11188-11193
- [24] Yoshida K., Okumura K., Miyao T., Naito S., Ito S., Kunimori K., Tomishuye K. *Oxidative steam reforming of methane over Ni/ \square -Al₂O₃ modified with trace Pd*. Applied Catalysis A: General, 351 (2008) 217-225
- [25] Zhang T., Amiridis M.D. *Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts*. Applied Catalysis A: General, 167 (1998) 161-172.

Páginas Web consultadas:

- [26] <http://www.americanbiogascouncil.org>

