



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

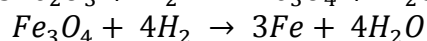
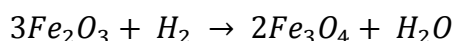
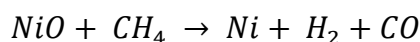


# ANEXOS

## **ANEXO I. CALCULO DE LAS PERDIDAS DE MASA DE LOS SOLIDOS**

### I.1. Sólidos formados por la mezcla mecánica NiO + Triple

Las reacciones que tienen lugar durante el proceso de reducción cuando se realizan experimentos con esta mezcla de sólidos son las siguientes:



Los datos que han de ser conocidos previamente a realizar los cálculos son los pesos molares de cada una de las especies que contienen oxígeno, ya que esta sustancia es la que marcará la pérdida de peso de los sólidos.

Tabla I.1. Pesos molares de las especies más importantes que intervienen en las reacciones

| Especie                 | Peso molar (mg/mmol) |
|-------------------------|----------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 159,70               |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 231,55               |
| Fe                      | 55,85                |
| NiO                     | 74,69                |
| Ni                      | 58,69                |

Conviene recordar también que el porcentaje de Triple que haya en el sólido se debe multiplicar por 0,98 ya que el 2% restante que corresponde al triple es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ , sustancias que no se reducen y cuyo único cometido es mejorar las propiedades del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Una vez dicho todo esto se puede proceder a realizar los cálculos para conocer la pérdida de peso que tiene lugar en el sólido durante la reducción. Durante la primera etapa de la reducción tiene lugar el paso de NiO a Ni. La cantidad de masa perdida por el sólido se calculará de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{mmol NiO en el sólido} &= \frac{20 \cdot (\text{tanto por uno de NiO en la muestra sólida})}{58,69} \\ \frac{1 \text{ mmol de NiO}}{\text{mmol de NiO en el sólido}} &= \frac{1 \text{ mmol CO}}{x} \Rightarrow x = \text{mmol de NiO en el sólido} \\ \text{masa perdida por el NiO} &= x \cdot 16 \text{ mg} \end{aligned}$$

Durante la segunda etapa de la reducción tiene lugar la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en un primer momento y posteriormente se produce el paso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a Fe. Para conocer la pérdida de peso que tiene lugar durante esta segunda etapa se debe proceder como sigue a continuación:

$$\begin{aligned} \text{mmol Fe}_2\text{O}_3 \text{ en el sólido} &= \frac{20 \cdot (\text{tanto por uno de Fe}_2\text{O}_3 \text{ en la muestra sólida}) \cdot 0,98}{159,70} \end{aligned}$$

$$\frac{3 \text{ mmol de } Fe_2O_3}{\text{mmol de } Fe_2O_3 \text{ en el sólido}} = \frac{2 \text{ mmol } Fe_3O_4}{y} \Rightarrow y = \frac{2}{3} \cdot \text{mmol de } Fe_2O_3 \text{ en el sólido}$$

$$\frac{3 \text{ mmol } Fe_2O_3}{\text{mmol } Fe_2O_3 \text{ en el sólido}} = \frac{1 \text{ mmol } H_2O}{x} \Rightarrow x = \frac{1}{3} \cdot \text{mmol } Fe_2O_3 \text{ en el sólido}$$

$$\text{masa perdida por el } Fe_2O_3 = x \cdot 16 \text{ mg}$$

Con el valor de los milimoles de  $Fe_2O_3$  que se han convertido en  $Fe_3O_4$  podemos pasar a calcular la pérdida de peso consecuencia del paso de  $Fe_3O_4$  a Fe:

$$\frac{1 \text{ mmol } Fe_3O_4}{y \text{ mmol } Fe_3O_4} = \frac{4 \text{ mmol } H_2O}{x} \Rightarrow x = 4 \cdot y \text{ mmol } Fe_3O_4 \text{ en el sólido}$$

$$\text{masa perdida por el } Fe_3O_4 = x \cdot 16 \text{ mg}$$

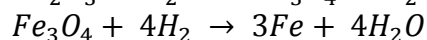
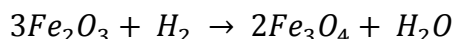
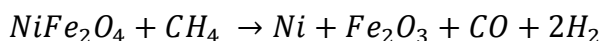
Con estas ecuaciones ya es posible calcular todas las pérdidas de peso para todos los sólidos que están formados por mezclas mecánicas de NiO y Tripe en distintas proporciones.

Para la etapa de oxidación se debe tener en cuenta que el Ni no se reoxida a NiO y que el  $Fe_3O_4$  no se reoxida a  $Fe_2O_3$ , por tanto solo tenemos una reacción posible, que es la de la reoxidación del Fe metálico hasta  $Fe_3O_4$ . Como esta oxidación se lleva a cabo con vapor de agua se ve que esta reacción se corresponde con la reacción inversa a la de reducción de  $Fe_3O_4$  a Fe, es decir, la ganancia de peso que experimenta el sólido cuando se lleva a cabo la oxidación es exactamente igual a la pérdida de peso que se produce en la reducción de  $Fe_3O_4$  a Fe:

$$\text{masa ganada por el Fe} = \text{masa perdida por el } Fe_3O_4$$

## I.2. Sólido cuaternario

En el caso del sólido cuaternario se parte de una ferrita. Las ferritas tienen una fórmula química de la forma  $MeFe_2O_4$  donde Me puede ser cualquier metal (en nuestro caso será Ni). Cuando se emplea este sólido el proceso que tiene lugar es el siguiente:



Los datos que han de ser conocidos previamente a realizar los cálculos son los pesos molares de cada una de las especies que contienen oxígeno, ya que esta sustancia es la que marcará la pérdida de peso de los sólidos.

Tabla I.2. Pesos molares de las especies más importantes que intervienen en las reacciones

| Especie                          | Peso molar (mg/mmol) |
|----------------------------------|----------------------|
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 234,39               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 159,70               |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 231,55               |
| Fe                               | 55,85                |
| Ni                               | 58,69                |

Durante la primera etapa de la reducción tiene lugar el paso de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Ni + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La cantidad de masa perdida por el sólido se calculará de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 \text{mmol NiFe}_2\text{O}_4 \text{ en el sólido} &= \frac{20 \cdot 0,98}{234,39} \\
 \frac{1 \text{ mmol de NiFe}_2\text{O}_4}{\text{mmol de NiFe}_2\text{O}_4 \text{ en el sólido}} &= \frac{1 \text{ mmol CO}}{x} \Rightarrow x \\
 &= \text{mmol de NiFe}_2\text{O}_4 \text{ en el sólido} \\
 \text{masa perdida por el NiFe}_2\text{O}_4 &= x \cdot 16 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

Durante la segunda etapa de la reducción tiene lugar la reducción del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en un primer momento y posteriormente se produce el paso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe. Para conocer la pérdida de peso que tiene lugar durante esta segunda etapa se debe proceder como sigue a continuación:

$$\begin{aligned}
 \frac{\text{mmol Fe}_2\text{O}_3 \text{ en el sólido}}{3 \text{ mmol de Fe}_2\text{O}_3} &= \frac{\text{mmol NiFe}_2\text{O}_4 \text{ en el sólido}}{2 \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4} \Rightarrow y \\
 \text{mmol de Fe}_2\text{O}_3 \text{ en el sólido} &= \frac{2}{3} \cdot \text{mmol de Fe}_2\text{O}_3 \text{ en el sólido} \\
 \frac{3 \text{ mmol Fe}_2\text{O}_3}{\text{mmol Fe}_2\text{O}_3 \text{ en el sólido}} &= \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{O}}{x} \Rightarrow x = \frac{1}{3} \cdot \text{mmol Fe}_2\text{O}_3 \text{ en el sólido} \\
 \text{masa perdida por el Fe}_2\text{O}_3 &= x \cdot 16 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

Con el valor de los milimoles de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se han convertido en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podemos pasar a calcular la pérdida de peso consecuencia del paso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe:

$$\begin{aligned}
 \frac{1 \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4}{y \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4} &= \frac{4 \text{ mmol H}_2\text{O}}{x} \Rightarrow x = 4 \cdot y \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4 \text{ en el sólido} \\
 \text{masa perdida por el Fe}_3\text{O}_4 &= x \cdot 16 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

En este caso, igual que para el sólido formado por la mezcla mecánica de NiO y Triple en la oxidación se debe tener en cuenta que el Ni no se reoxida a NiO y que el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no se reoxida a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por tanto solo tenemos una reacción posible, que es la de la reoxidación del Fe metálico hasta Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Como esta oxidación se lleva a cabo con vapor de agua se ve que esta reacción se corresponde con la reacción inversa a la de reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe, es decir, la ganancia de peso que experimenta el sólido cuando se lleva a cabo la oxidación es exactamente igual a la pérdida de peso que se produce en la reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe:

$$\text{masa ganada por el Fe} = \text{masa perdida por el Fe}_3\text{O}_4$$

## **ANEXO II. CALCULO DE CONSUMO EN LOS TPRs**

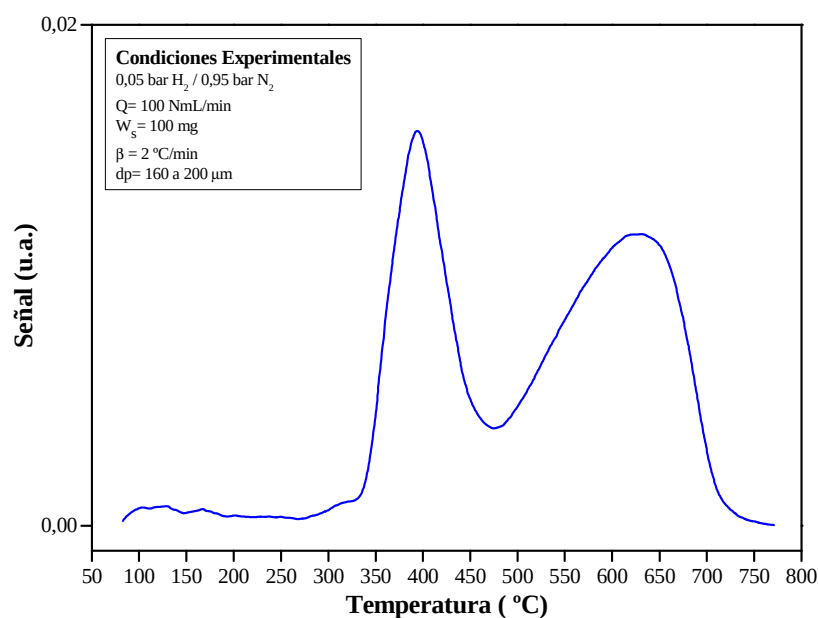


Para llevar a cabo este cálculo lo primero con lo que se debe contar es con un patrón que sirva de referencia. En nuestro caso se van a utilizar patrones internos, es decir, se va a asumir que uno de los picos es conocido (se sabe que reacción o reacciones tienen lugar y el consumo de  $H_2$  correspondiente a ese pico).

La metodología a emplear consiste en calcular el área encerrada bajo la curva, que se relaciona directamente con la cantidad de  $H_2$  consumido.

### **II.1. Reducción a temperatura programada del sólido NiO + Triple 50/50 mezcla mecánica.**

El resultado obtenido para este ensayo es el que se muestra en la figura II.1, en la que se aprecian dos picos diferenciados. El primero de estos picos se corresponde con la reducción del NiO a Ni metálico y al paso de hematita ( $Fe_2O_3$ ) a magnetita ( $Fe_3O_4$ ). El segundo pico, por tanto, corresponde al paso de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) a Fe metálico.



*Figura II.1. TPR para el sólido 50% NiO + 50% Triple.*

Lo primero que se debe hacer es separar los dos picos, para conocer su área por separado. Este paso se realiza mediante el software Origin Pro, obteniéndose la gráfica y el resultado de áreas que se muestran en la figura II.2.

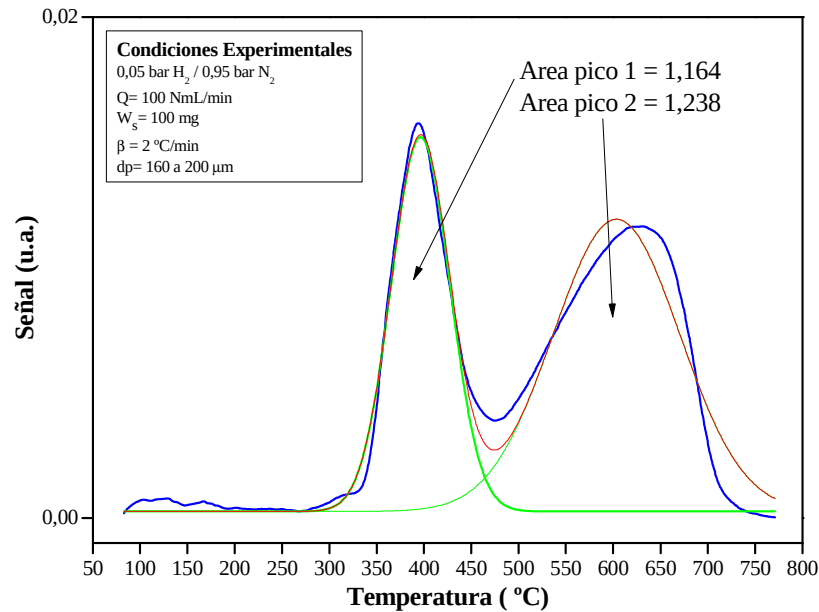
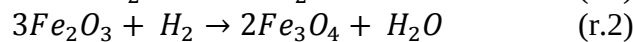
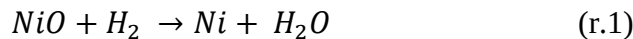


Figura II.2. Area de los picos obtenidos.

Ahora debemos calcular teóricamente el H<sub>2</sub> consumido en el primer pico y una vez que lo tengamos, por una relación proporcional obtendremos el H<sub>2</sub> consumido en el segundo pico.

El consumo de H<sub>2</sub> se calcula a partir de las siguientes reacciones:



Los milimoles de NiO iniciales son:  $\frac{100 \cdot 0,5}{16 + 58,69} = 0,669 \text{ mmoles}$

Los milimoles de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iniciales son:  $\frac{100 \cdot 0,5 \cdot 0,98}{2 \cdot 55,85 + 16 \cdot 3} = 0,3068 \text{ mmoles}$

El hidrógeno consumido por (r.1) y (r.2) será:

$$\frac{1}{3} \cdot \text{mmoles Fe}_2\text{O}_3 + \text{mmoles NiO} = 0,771 \text{ mmoles H}_2 \text{ consumidos}$$

Ahora se emplea la siguiente relación proporcional para conocer el consumo de hidrógeno en el segundo pico:

$$\frac{1,164 \text{ u}^2}{1,238 \text{ u}^2} = \frac{0,771}{x} \Rightarrow x = 0,82 \text{ mmoles H}_2 \text{ consumidos}$$

## II.2. Reducción a temperatura programada del sólido coprecipitado.

El resultado obtenido para este ensayo es el que se muestra en la figura II.3, en la que se aprecian dos picos diferenciados. El primero de estos picos se corresponde con la descomposición del sólido en Ni y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y al paso de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). El segundo pico, por tanto, corresponde al paso de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a Fe metálico.

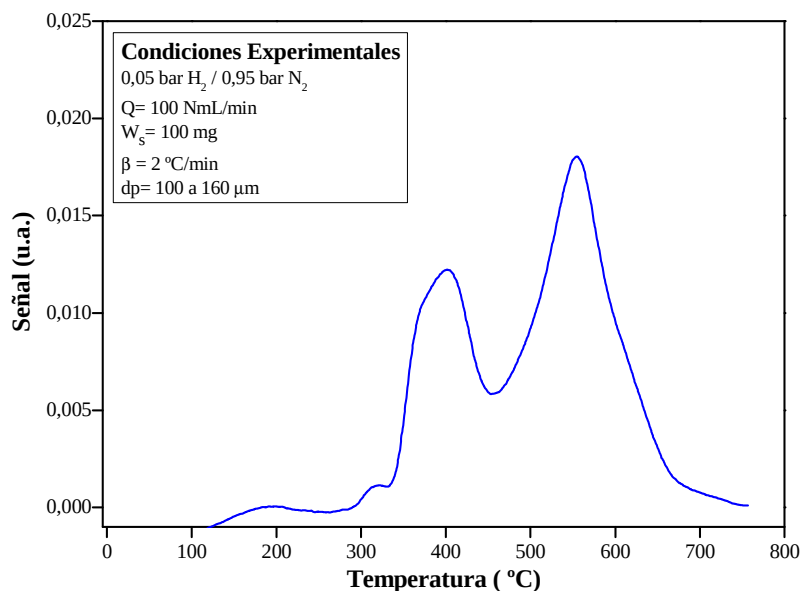


Figura II.3. TPR para el sólido cuadruple.

Lo primero que se hace es separar los picos, para conocer su área por separado obteniéndose la gráfica y el resultado de áreas que se muestran en la figura II.4.

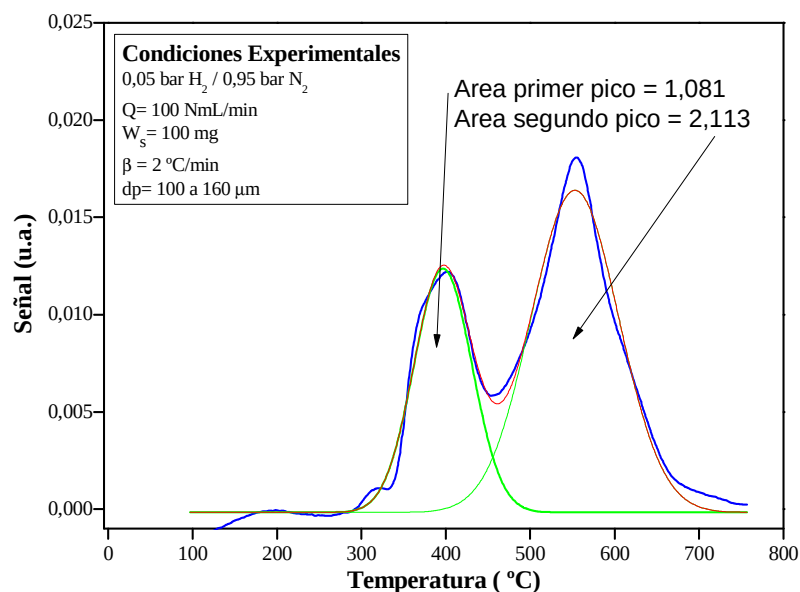
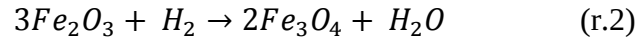
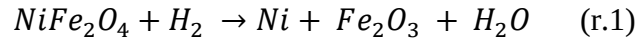


Figura II.4. Área de los picos obtenidos.

Ahora debemos calcular teóricamente el  $H_2$  consumido en el primer pico y una vez que lo tengamos, por una relación proporcional obtendremos el  $H_2$  consumido en el segundo pico.

El consumo de  $H_2$  se calcula a partir de las siguientes reacciones:



Los milimoles de  $NiFe_2O_4$  iniciales son:  $\frac{100 \cdot 0,49}{16 \cdot 4 + 58,69 + 2 \cdot 55,85} = 0,418 \text{ mmoles}$

El hidrógeno consumido por (r.1) y (r.2) será:

$$\frac{1}{3} \cdot \text{mmoles } Fe_2O_3 + \text{mmoles } NiFe_2O_4 = 0,558 \text{ mmoles } H_2 \text{ consumidos}$$

Ahora se emplea la siguiente relación proporcional para conocer el consumo de hidrógeno en el segundo pico:

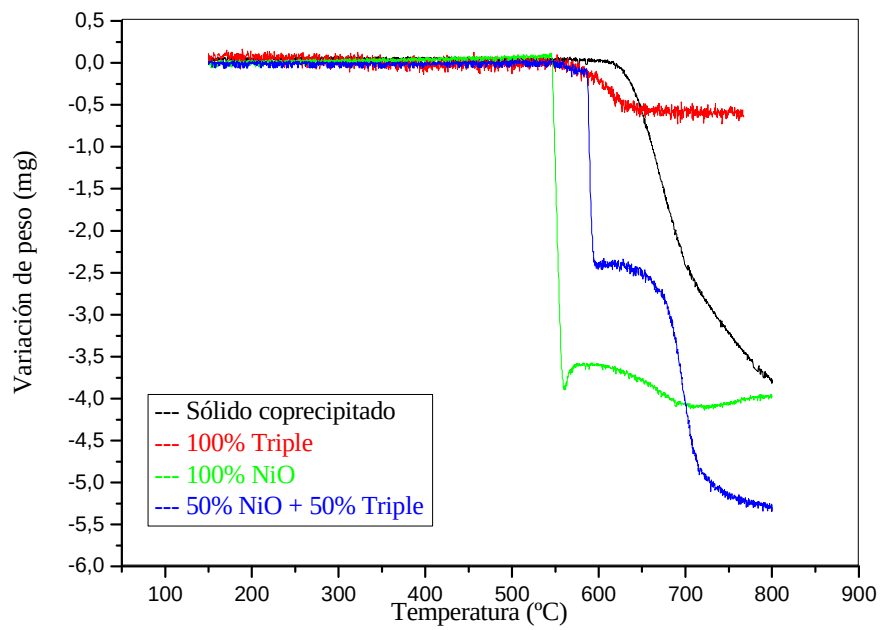
$$\frac{1,031 \text{ } u^2}{1,2113 \text{ } u^2} = \frac{0,558}{x} \Rightarrow x = 1,09 \text{ mmoles } H_2 \text{ consumidos}$$

## **ANEXO III. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS**

### III.1. ESTUDIOS DINAMICOS DE REDUCCION

Tabla III.1. Condiciones experimentales de los procesos.

|                     |                                                        |
|---------------------|--------------------------------------------------------|
| $\beta$             | 5 °C/min                                               |
| Presión             | ~1 bar                                                 |
| Peso de muestra     | 20 mg                                                  |
| Tamaño de partícula | 100-160 $\mu\text{m}$                                  |
| Caudal total        | 750 Nml/min                                            |
| Composición del gas | 12,5% CH <sub>4</sub> + 12,5% CO <sub>2</sub> + 75% Ar |



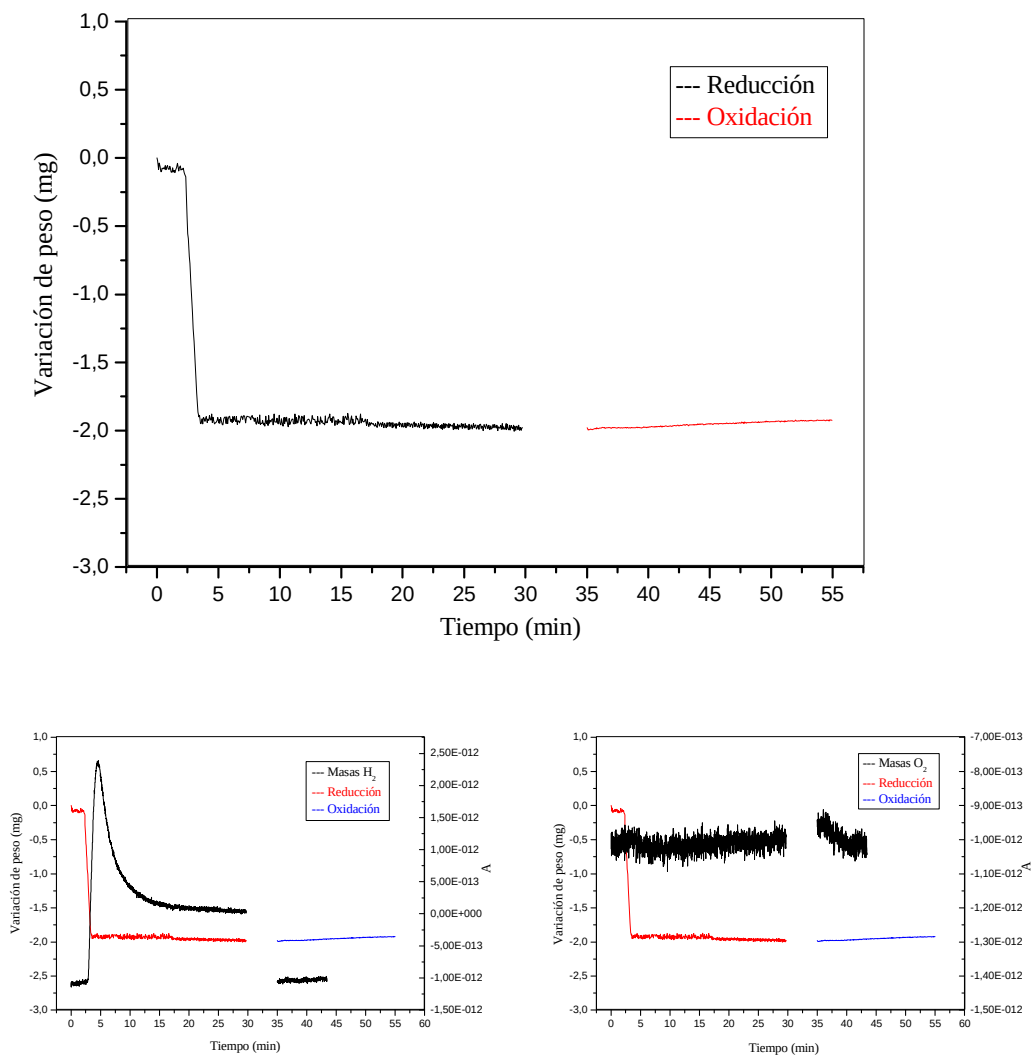
### III.2. ESTUDIO ISOTERMO PARA LOS SOLIDOS SINTETIZADOS EN LABORATORIO

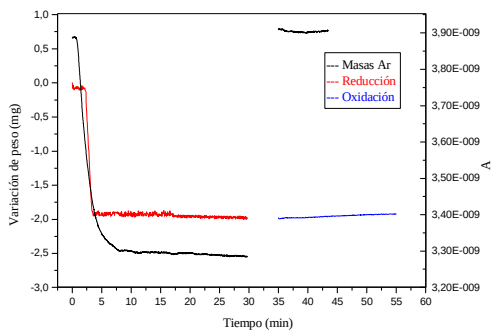
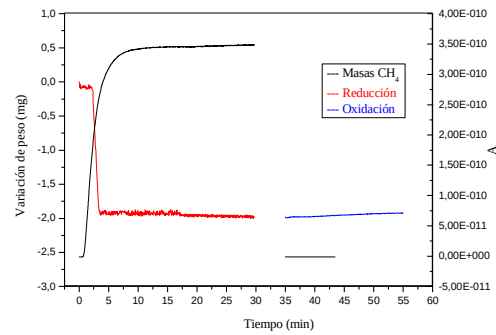
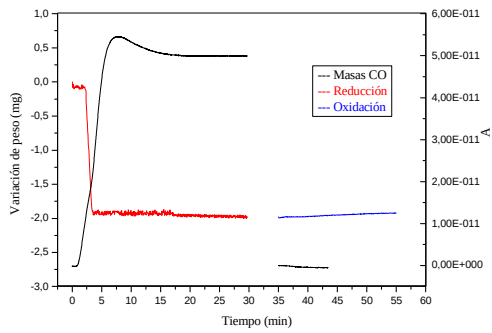
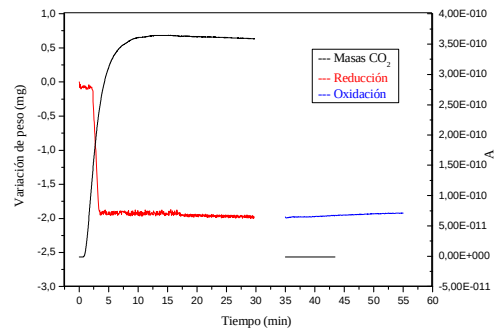
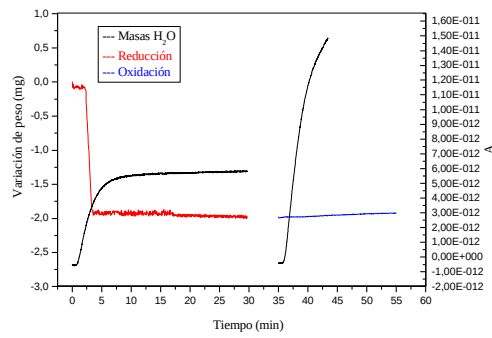
Tabla III.2. Condiciones experimentales de los procesos.

|                                  |                                                    |
|----------------------------------|----------------------------------------------------|
| Temperatura en Reducción         | 600°C-700°C-800°C                                  |
| Presión                          | ~1 bar                                             |
| Peso de muestra                  | 20 mg                                              |
| Tamaño de partícula              | 100-160 $\mu\text{m}$                              |
| Caudal total                     | 750 Nml/min                                        |
| Composición del gas en reducción | 12,5% $\text{CH}_4$ + 12,5% $\text{CO}_2$ + 75% Ar |
| Temperatura en Oxidación         | 450°C                                              |
| Composición del gas en oxidación | 5% $\text{H}_2\text{O}$ + 95% Ar                   |

#### III.2.1. Sólido 50% NiO + 50% Triple mezcla mecánica

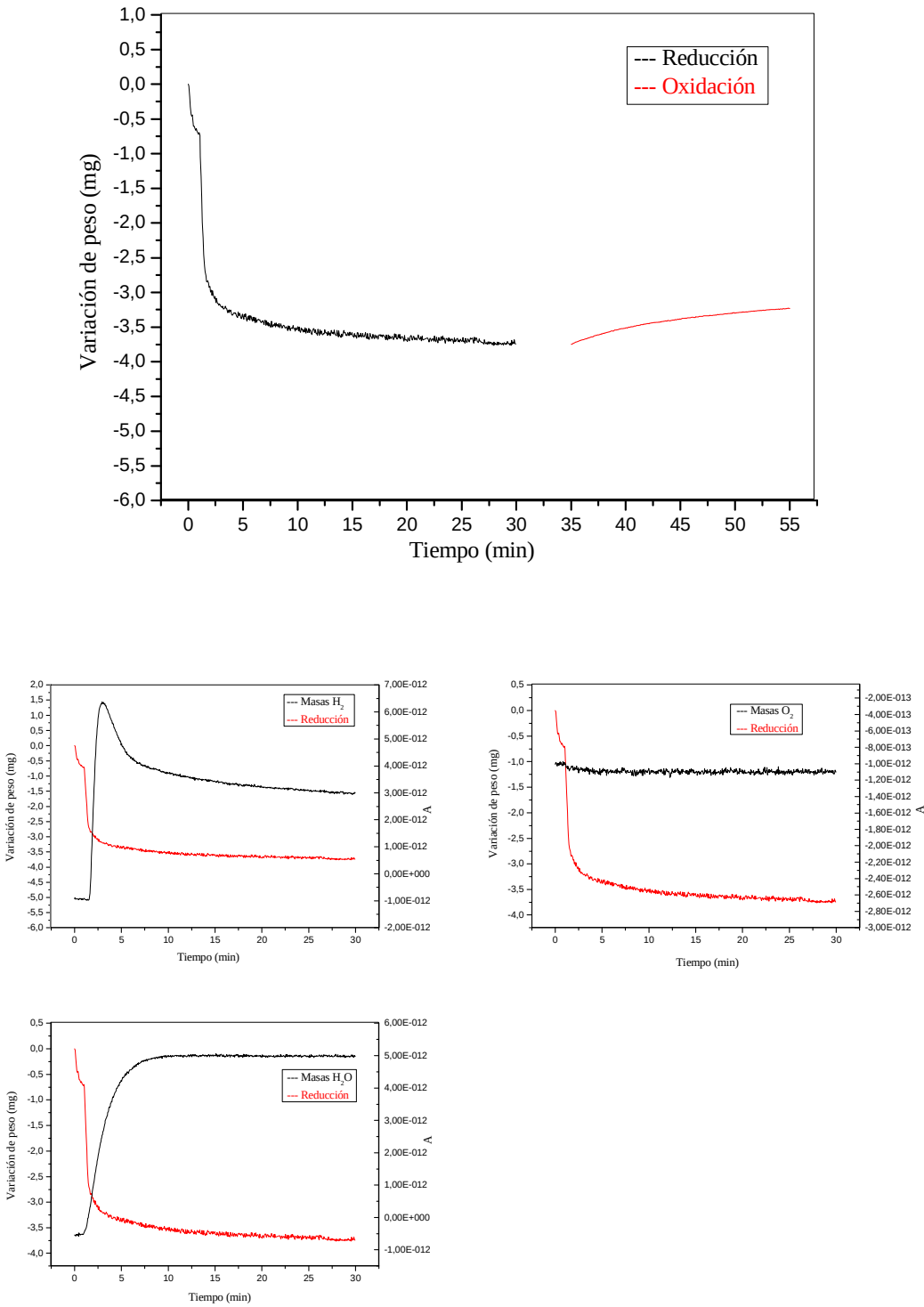
##### III.2.1.1. T = 600°C

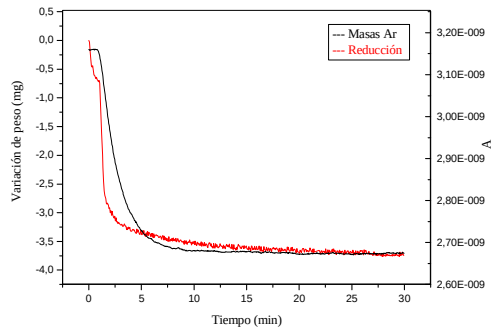
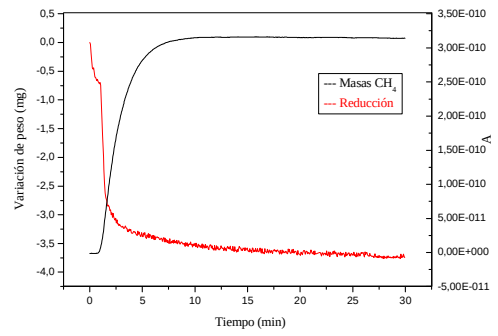
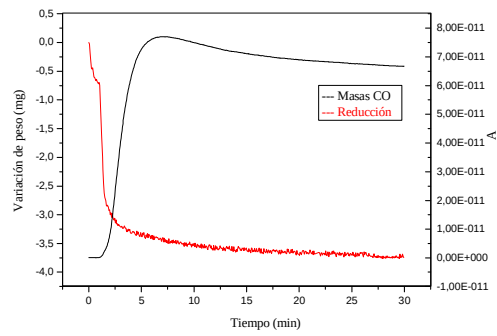




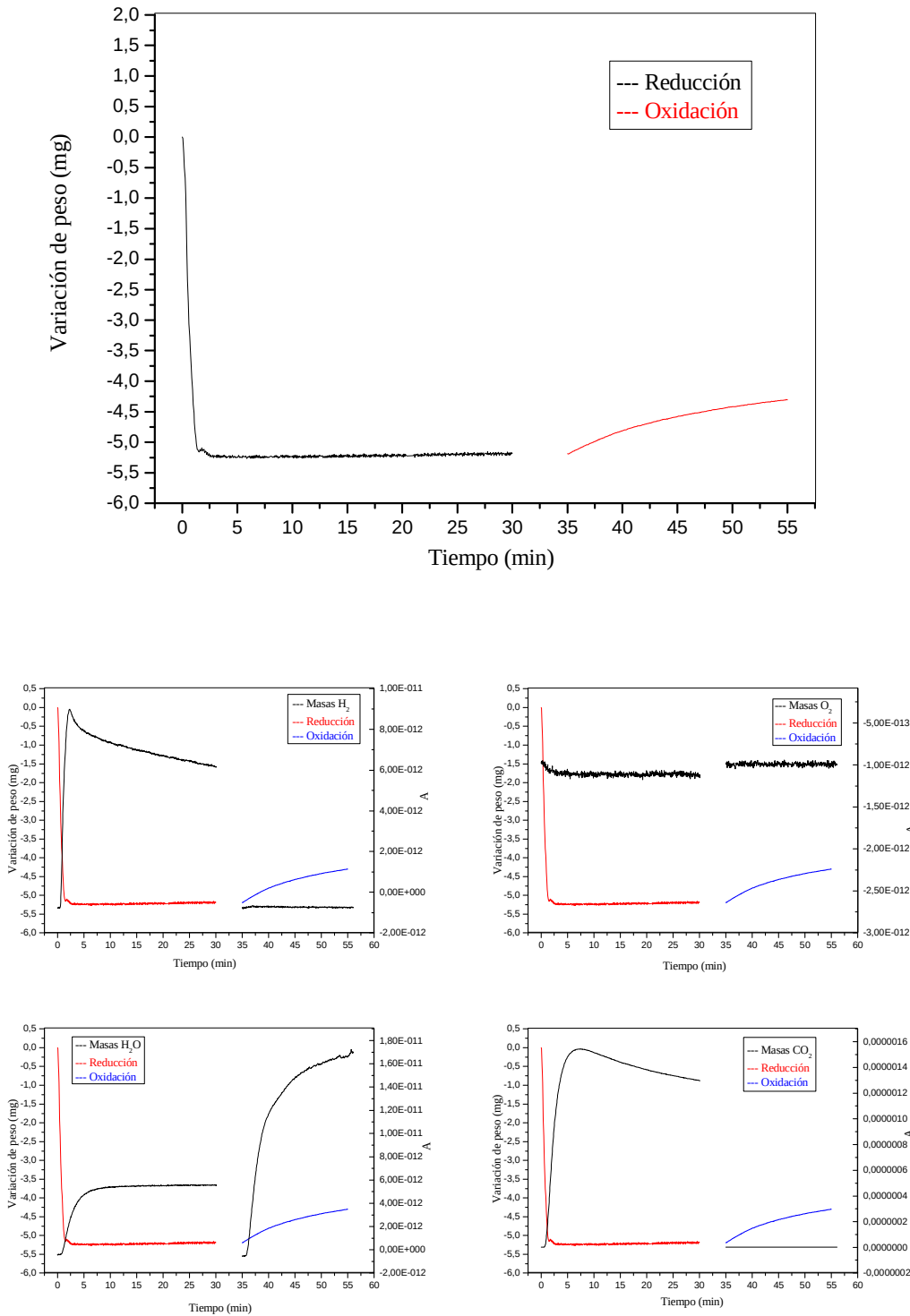


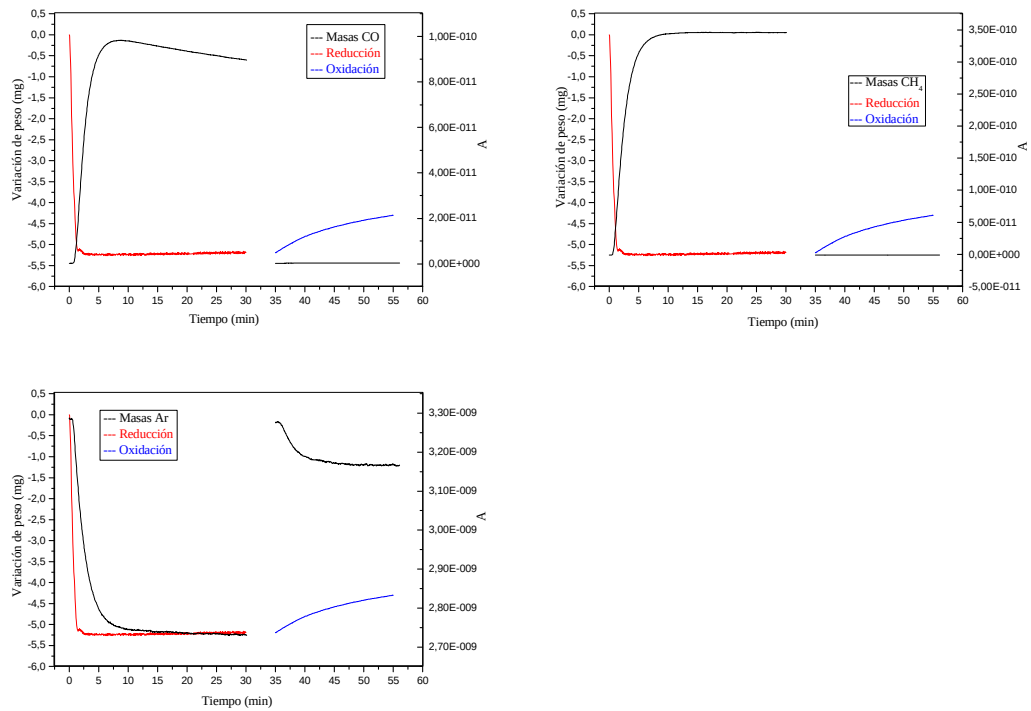
III.2.1.2. T = 700°C





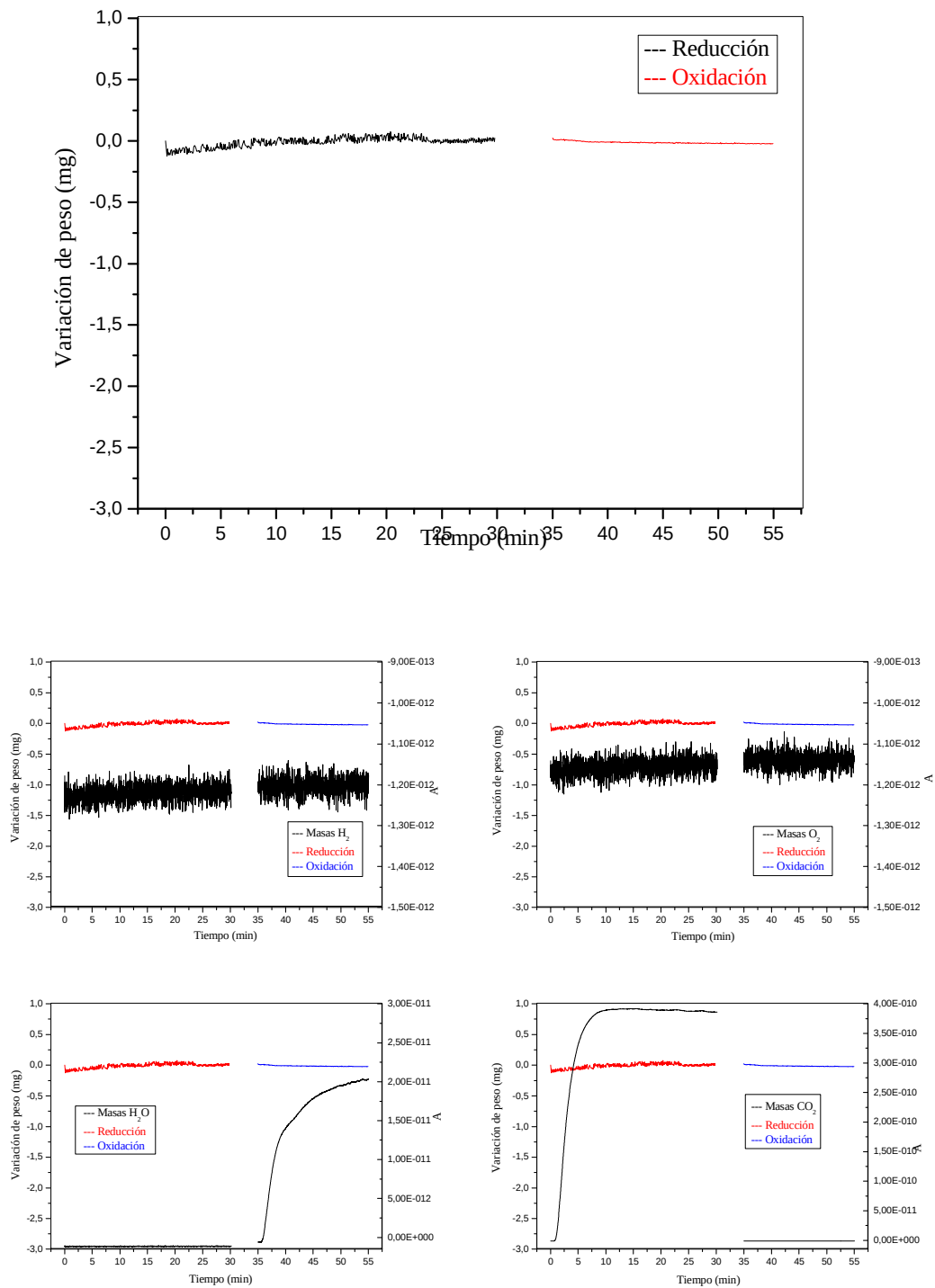
III.2.1.3. T = 800°C

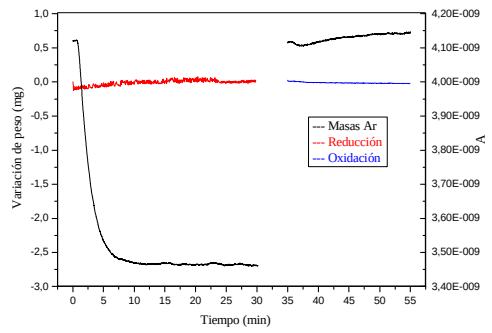
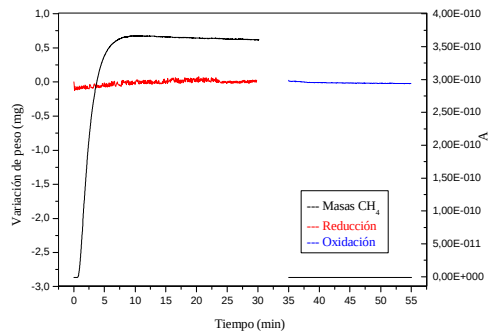
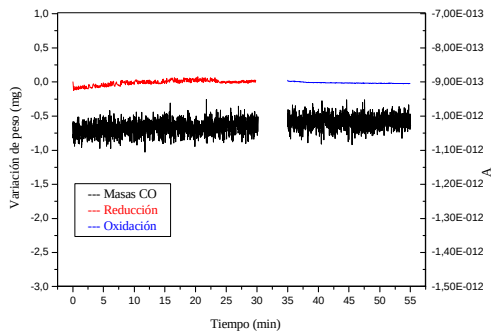


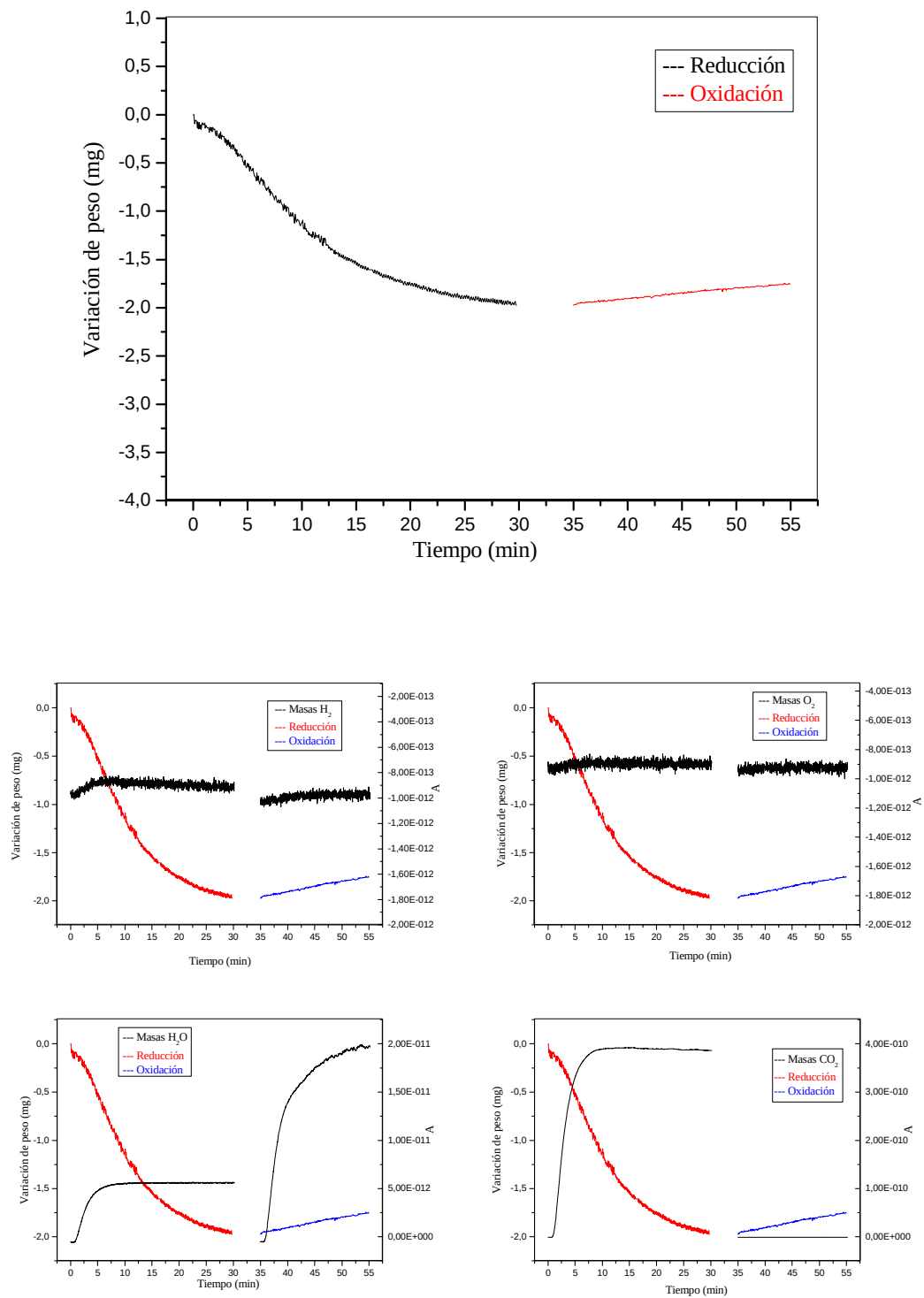


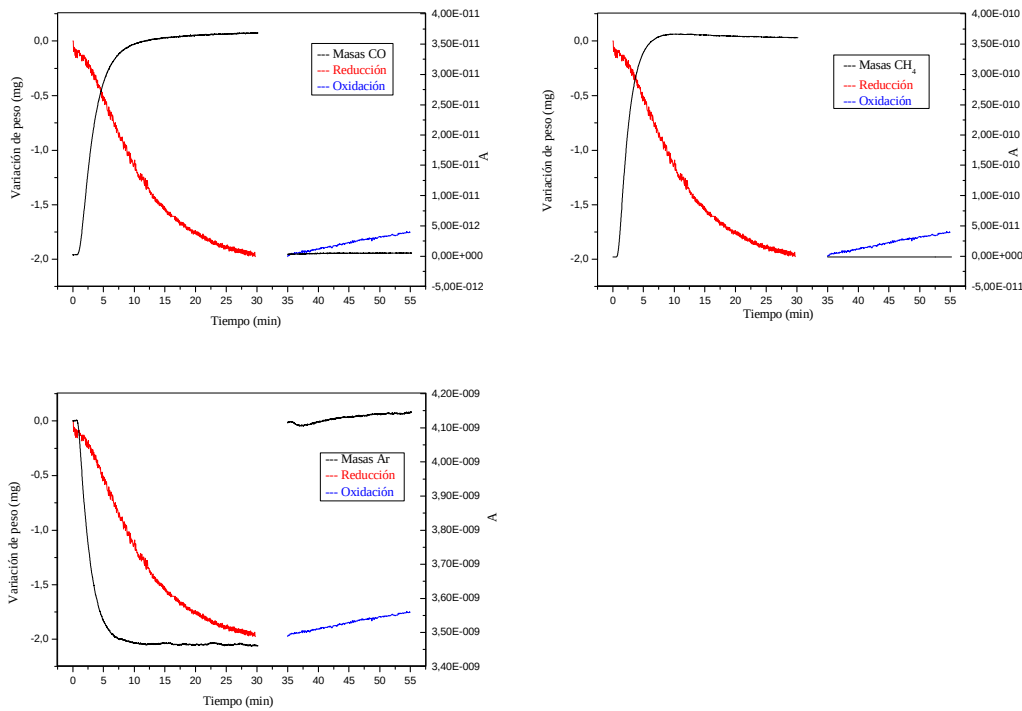
### III.2.2. Sólido coprecipitado

#### III.2.2.1. T = 600°C



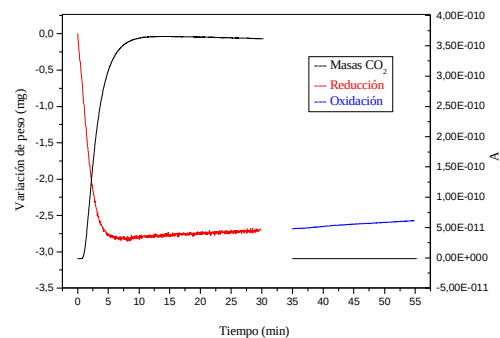
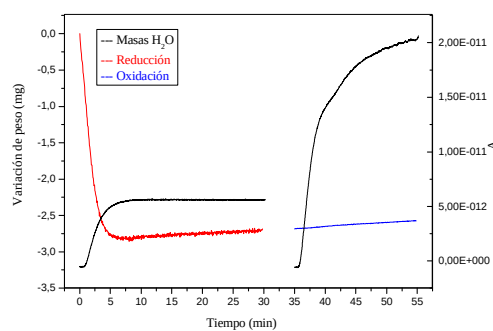
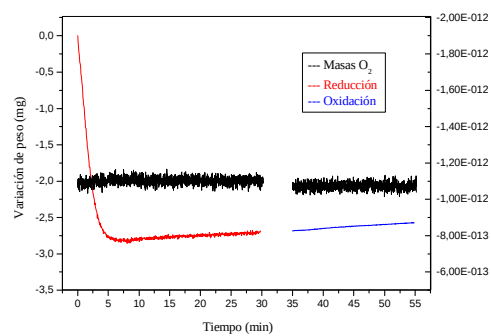
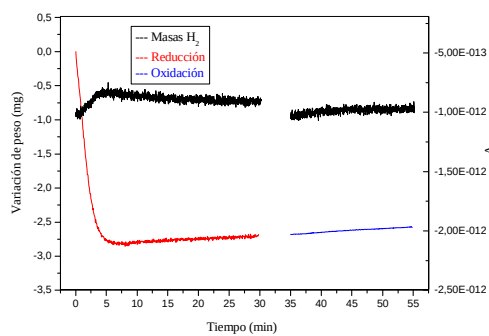
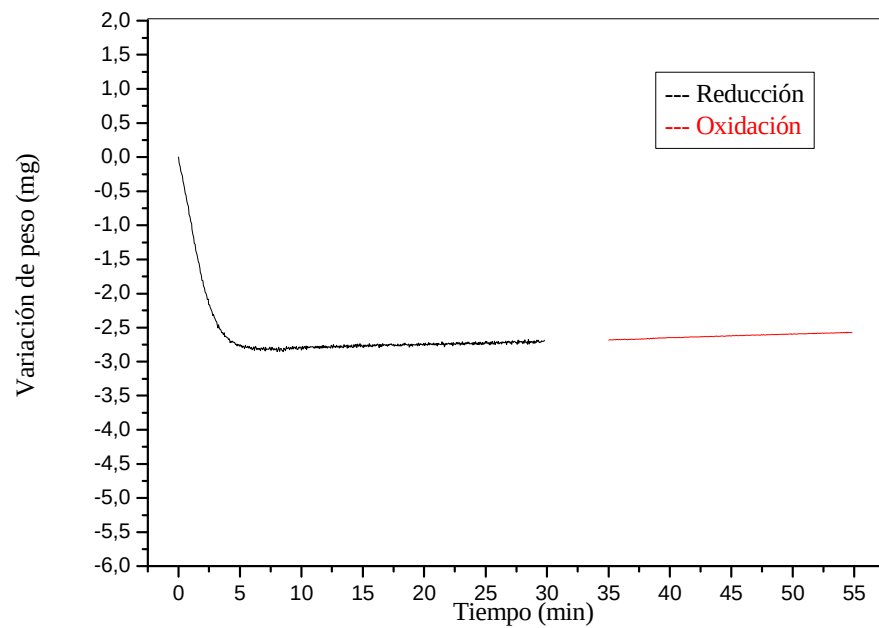


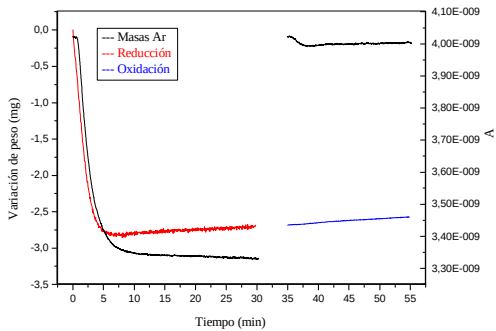
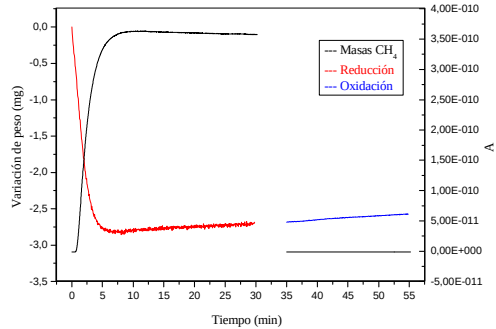
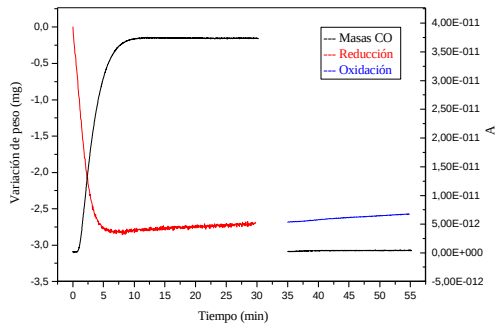
III.2.2.2.  $T = 700^{\circ}\text{C}$ 





## III.2.2.3. T = 800°C



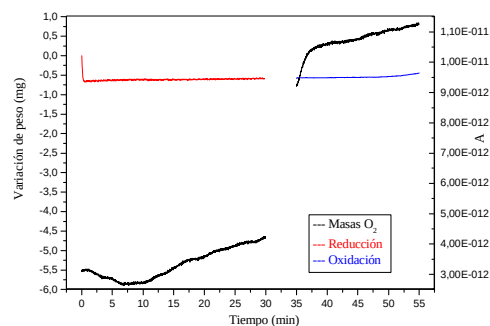
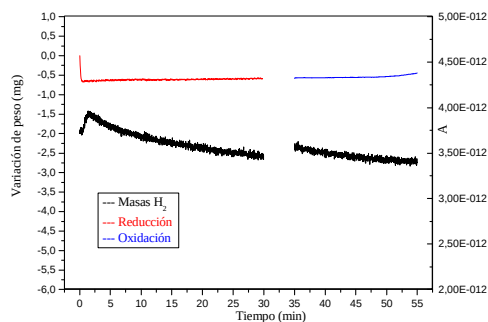
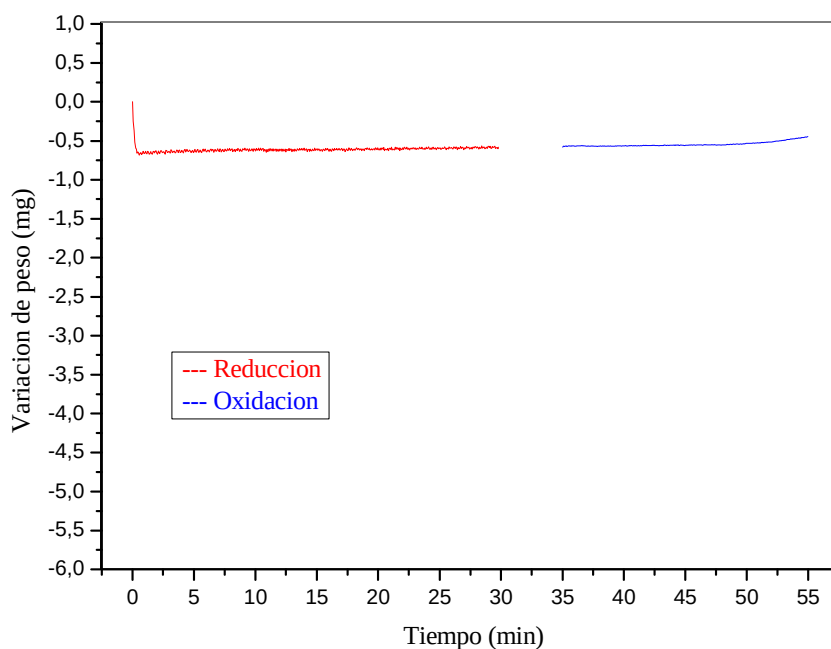


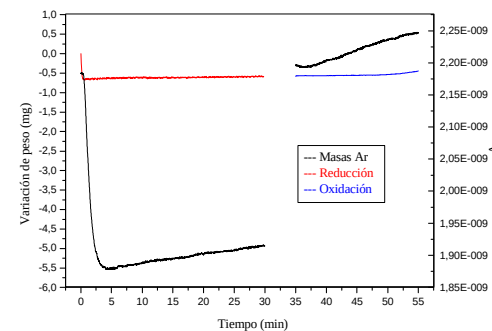
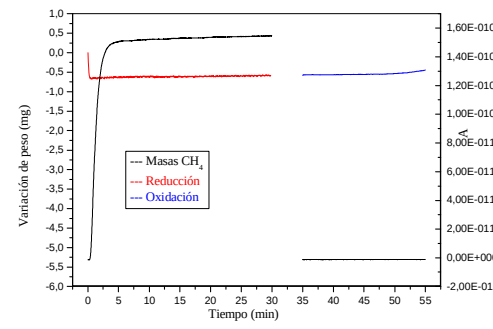
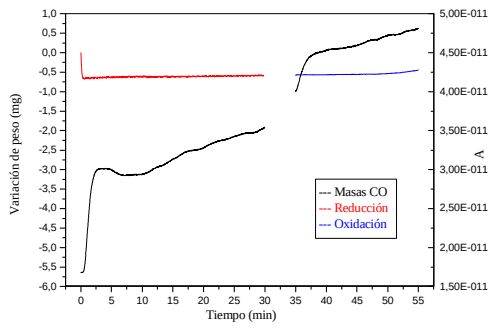
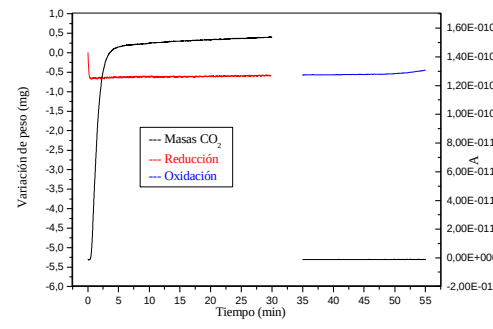
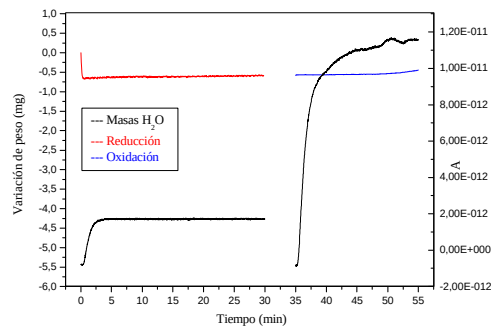
### III.3. ESTUDIO DE LA COMPOSICION DE LA MEZCLA NiO/TRIPLE PARA LA MUESTRA SOLIDA

Tabla III.3. Condiciones experimentales de los procesos.

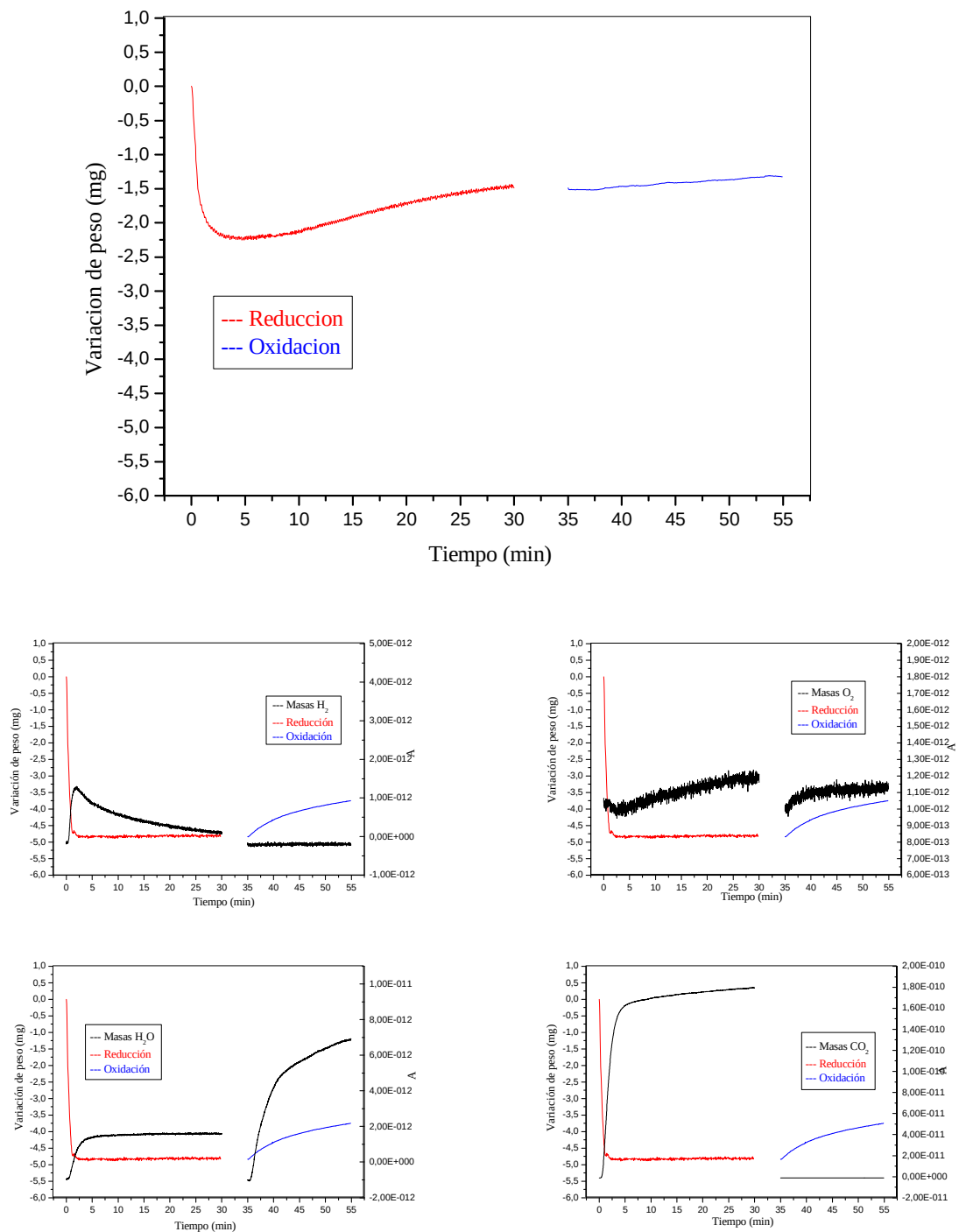
|                                  |                                                    |
|----------------------------------|----------------------------------------------------|
| Temperatura en Reducción         | 800°C                                              |
| Presión                          | ~1 bar                                             |
| Peso de muestra                  | 20 mg                                              |
| Tamaño de partícula              | 100-160 $\mu\text{m}$                              |
| Caudal total                     | 750 Nml/min                                        |
| Composición del gas en reducción | 12,5% $\text{CH}_4$ + 12,5% $\text{CO}_2$ + 75% Ar |
| Temperatura en Oxidación         | 450°C                                              |
| Composición del gas en oxidación | 5% $\text{H}_2\text{O}$ + 95% Ar                   |

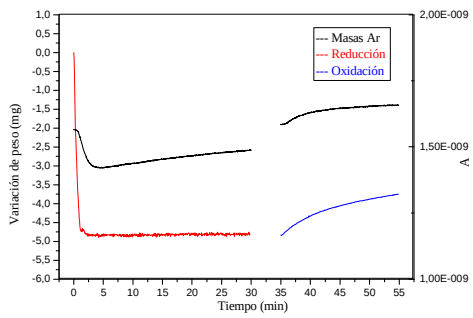
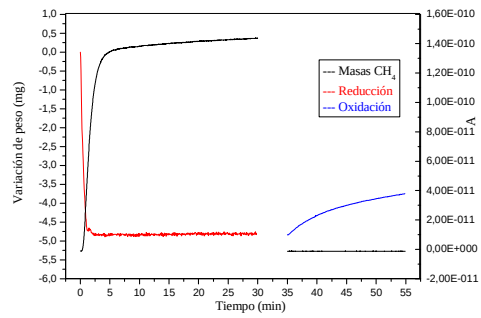
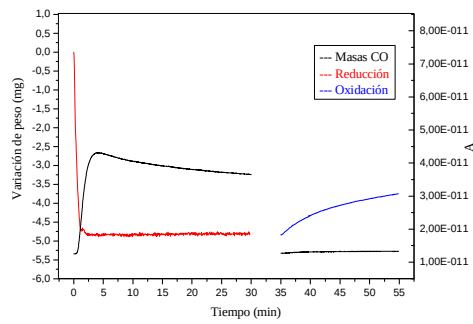
#### III.3.1. 0% NiO + 100% Triple



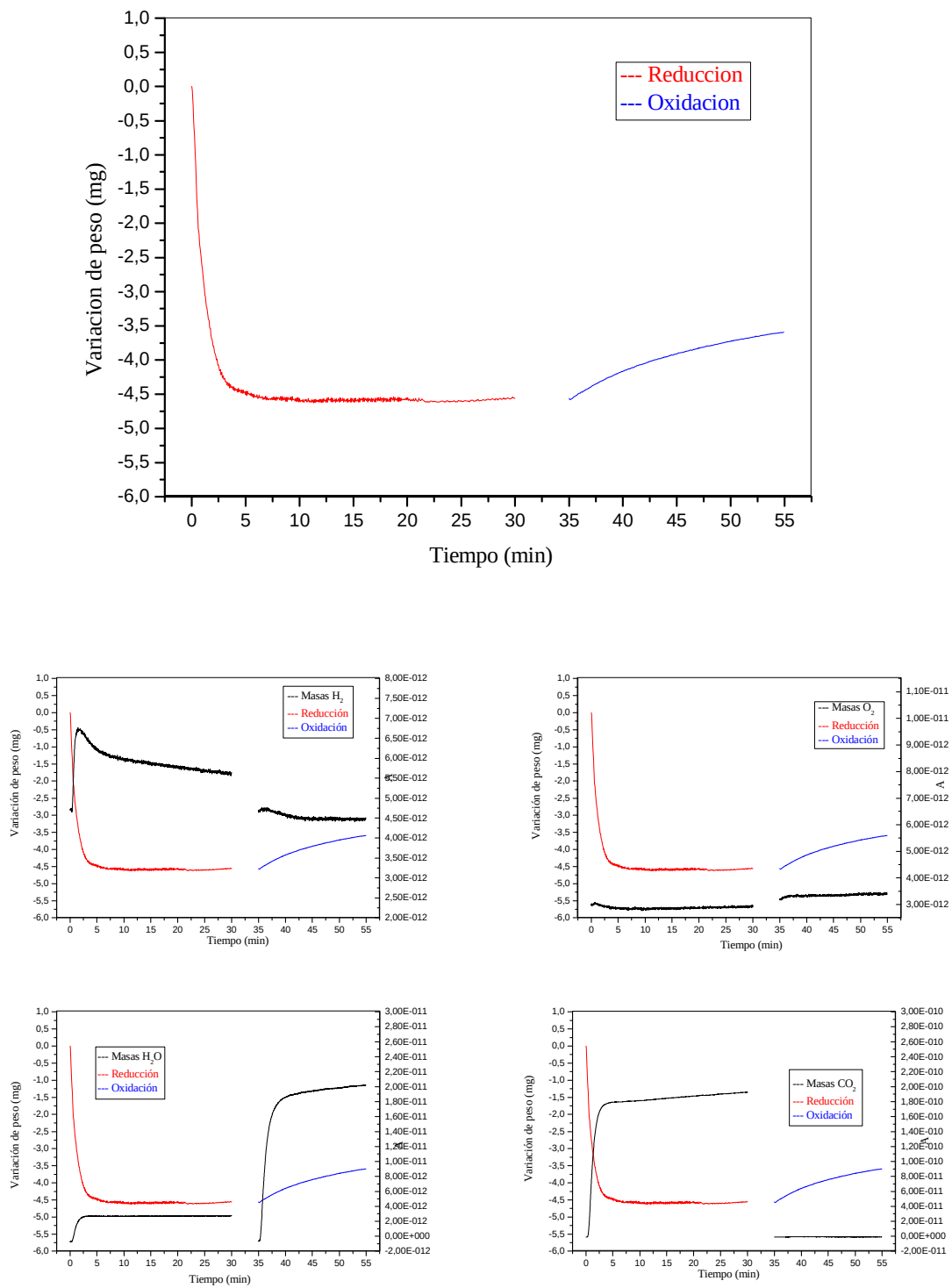


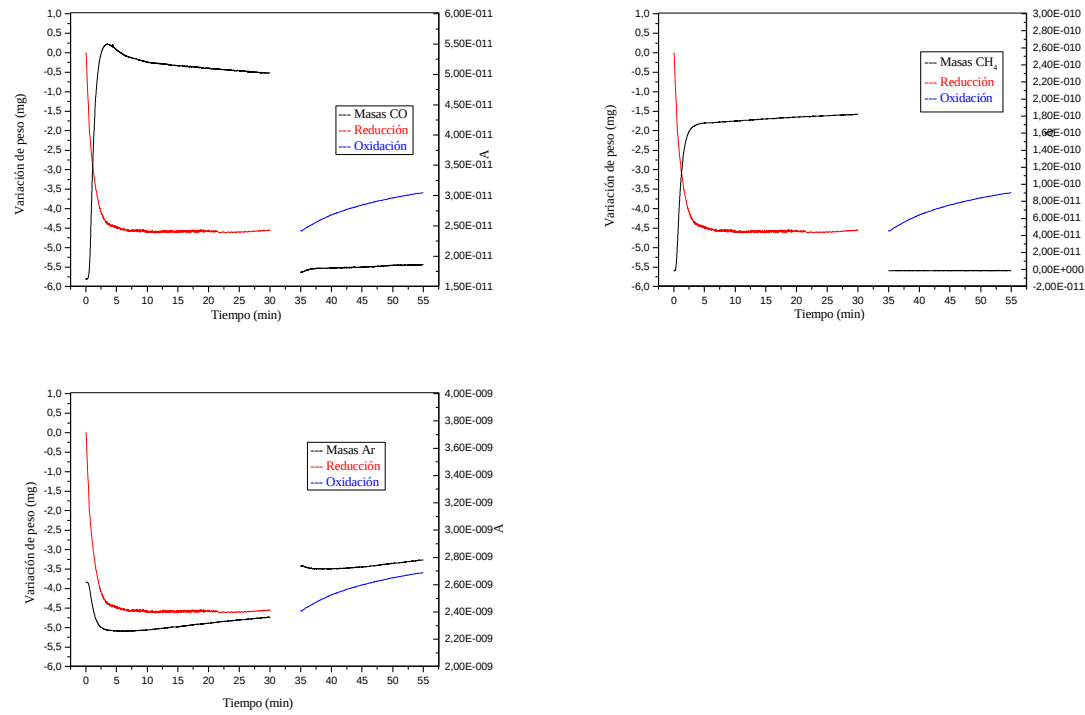
### III.3.2. 10% NiO + 90% Triple





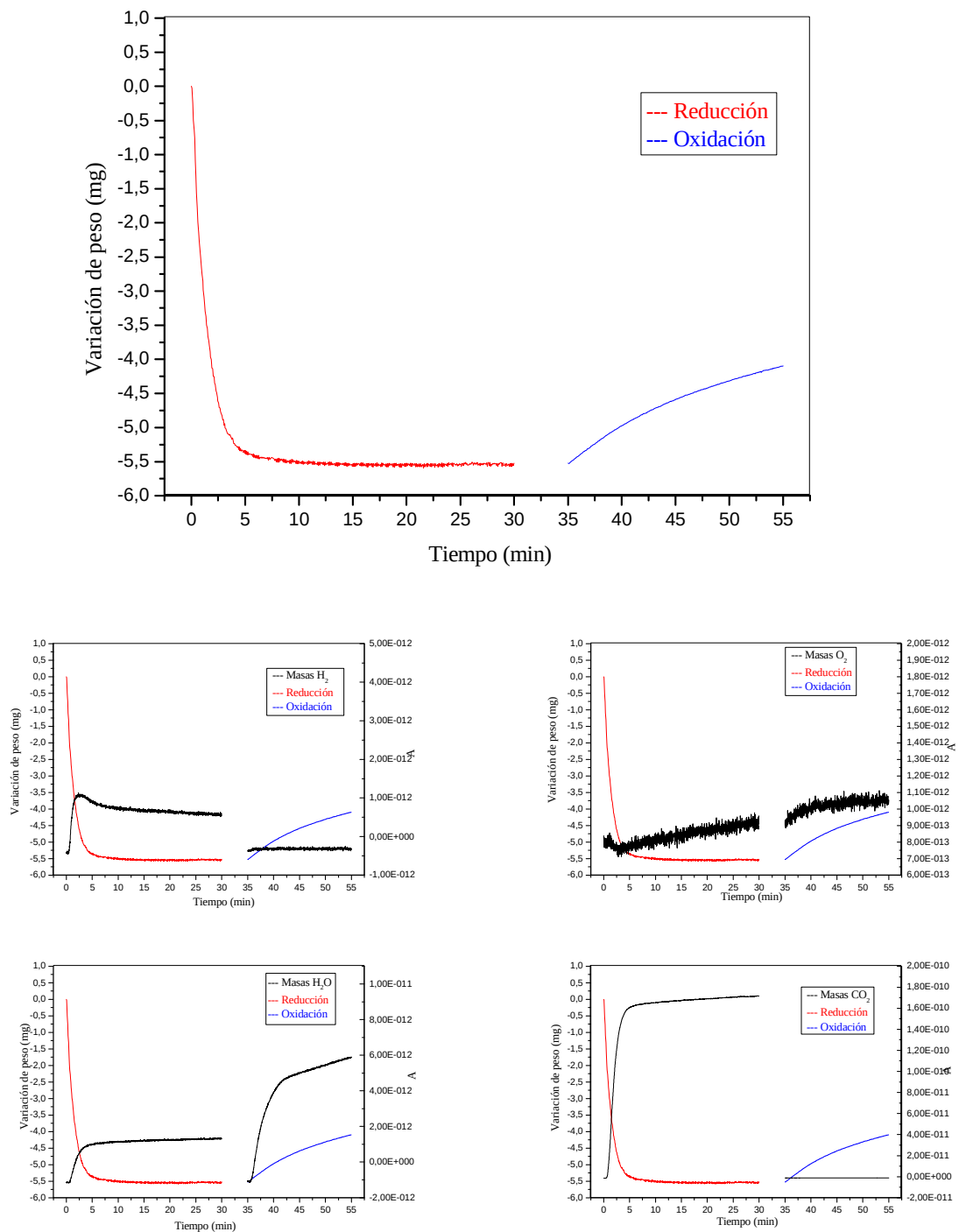
### III.3.3. 12% NiO + 88% Triple

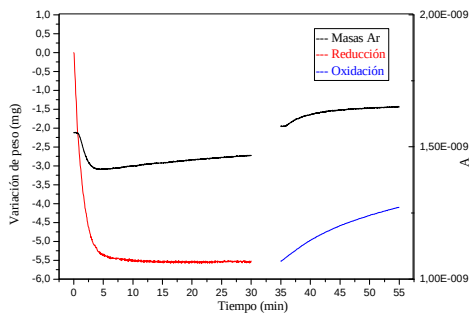
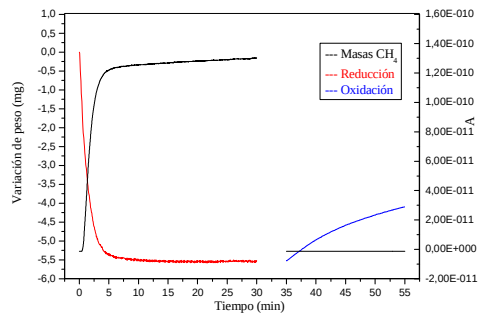
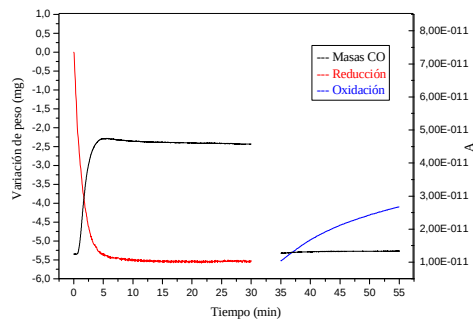




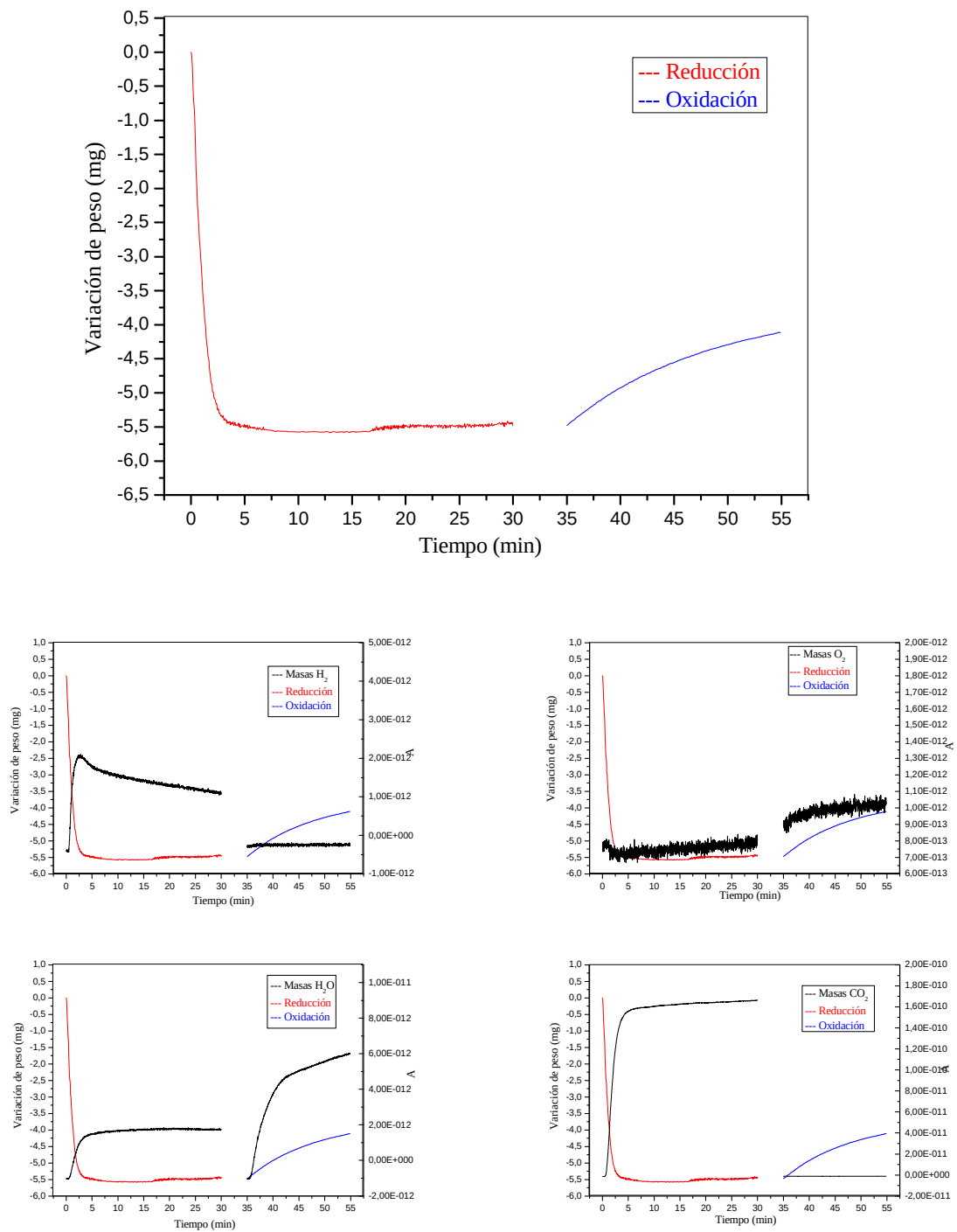


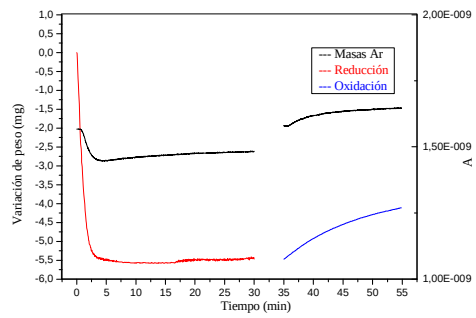
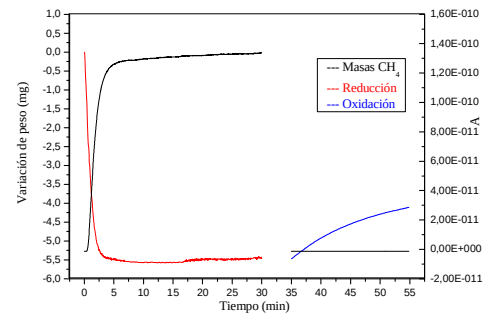
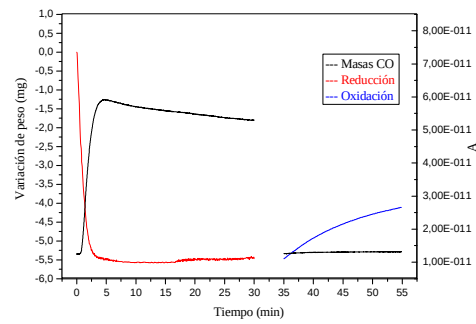
### III.3.4. 15% NiO + 85% Triple



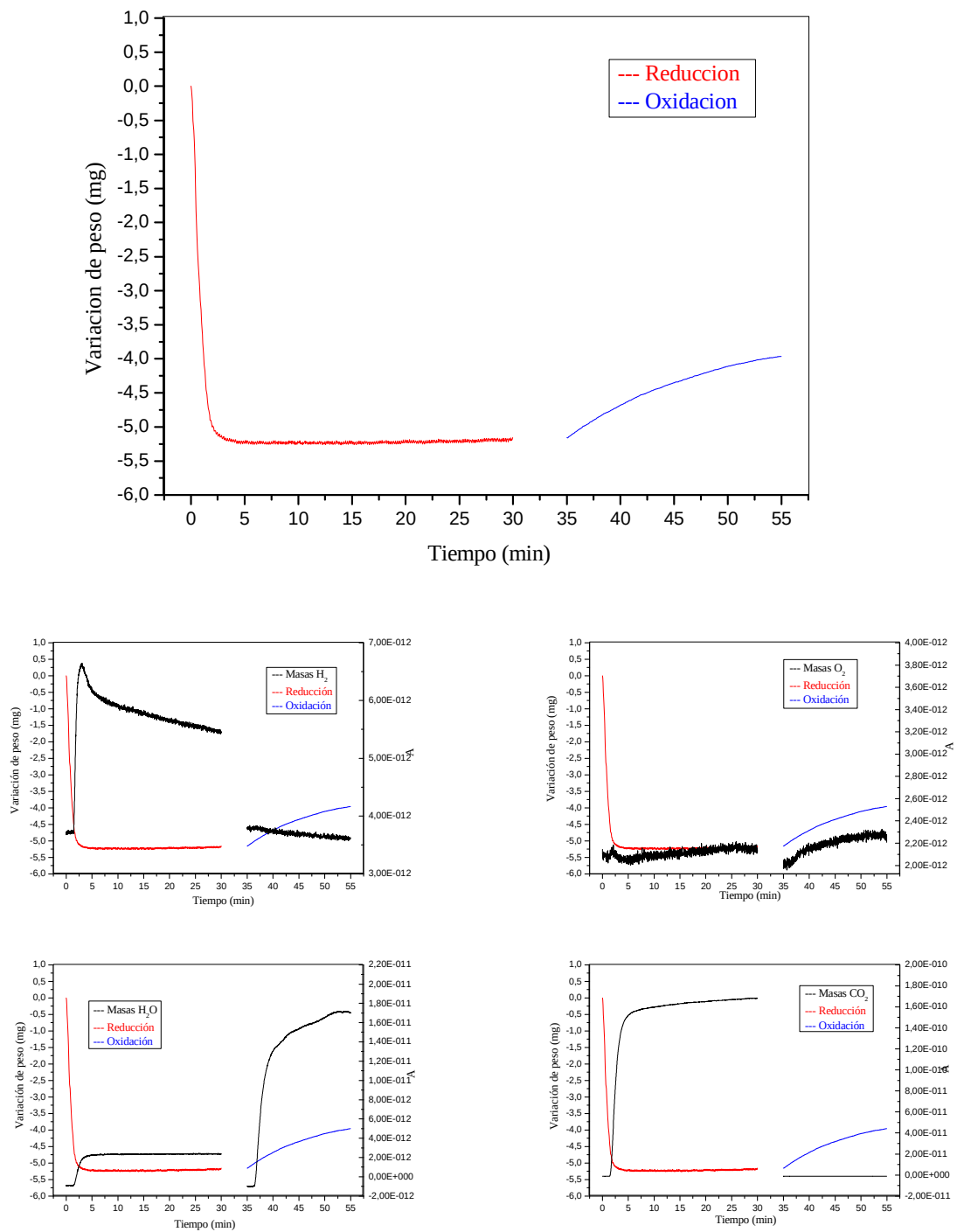


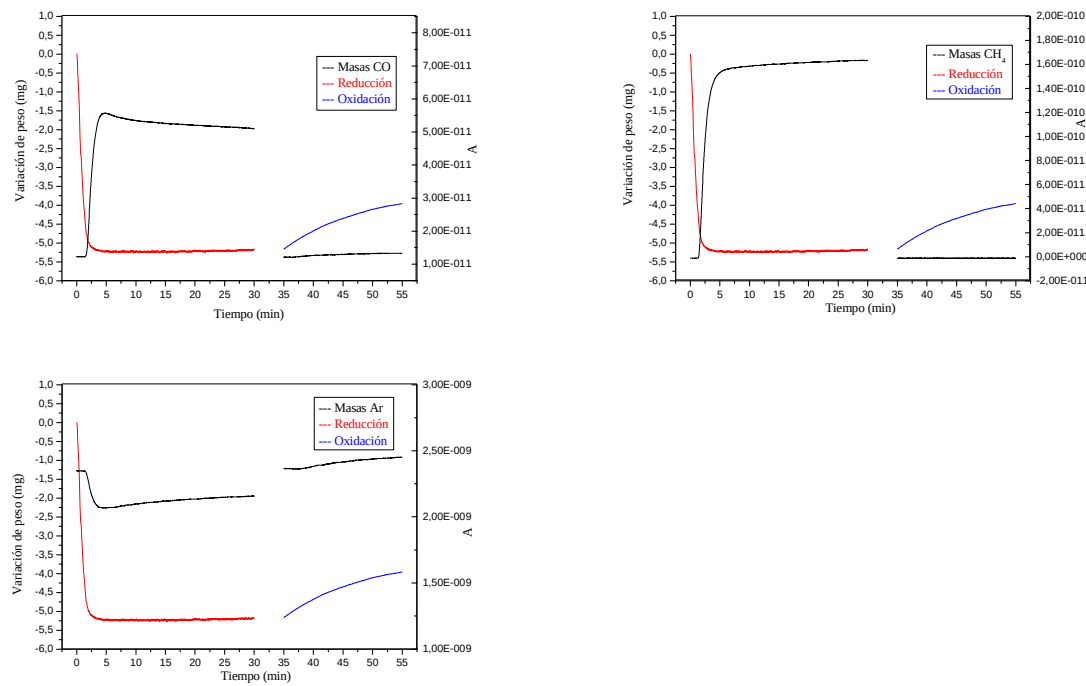
## III.3.5. 20% NiO + 80% Triple



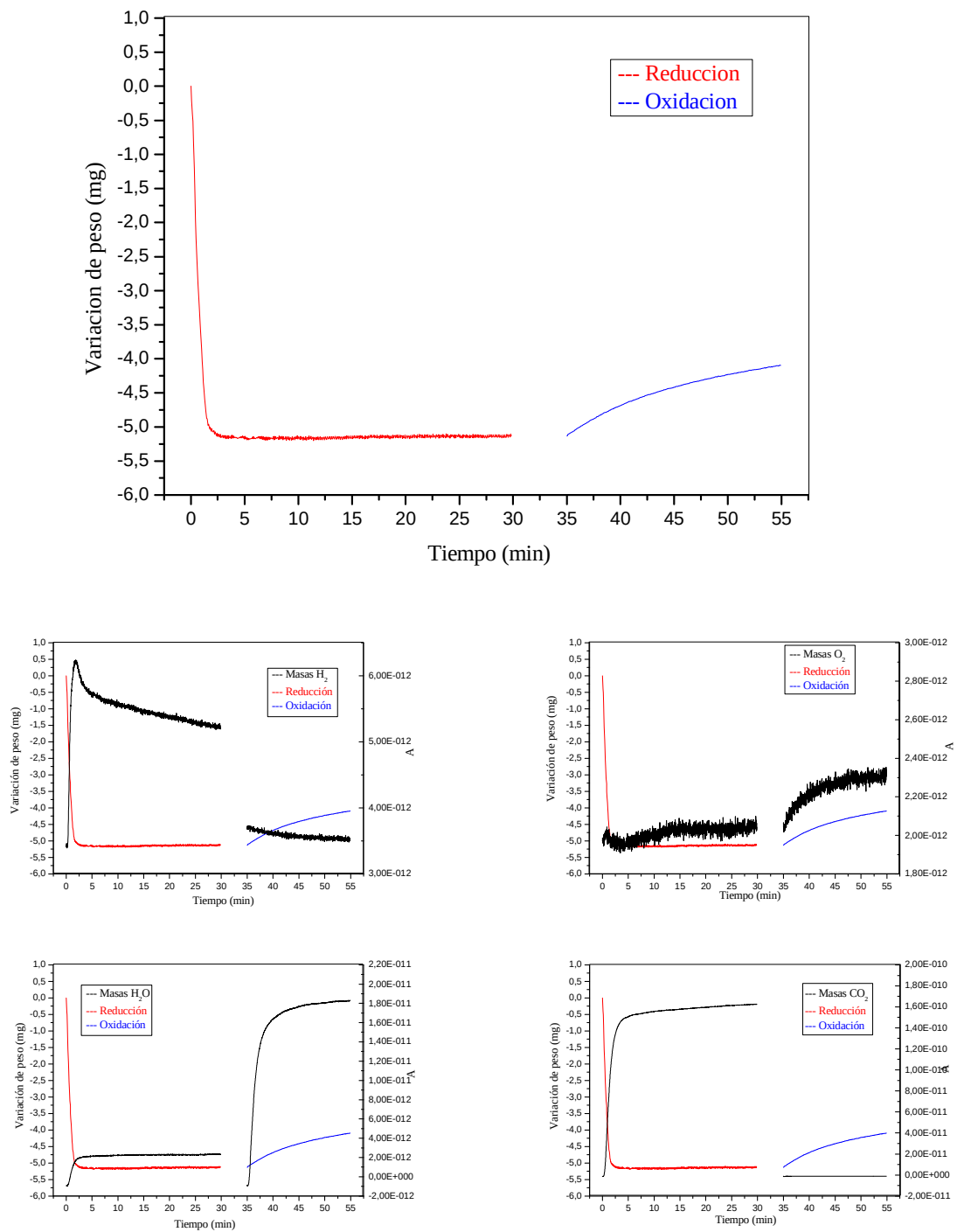


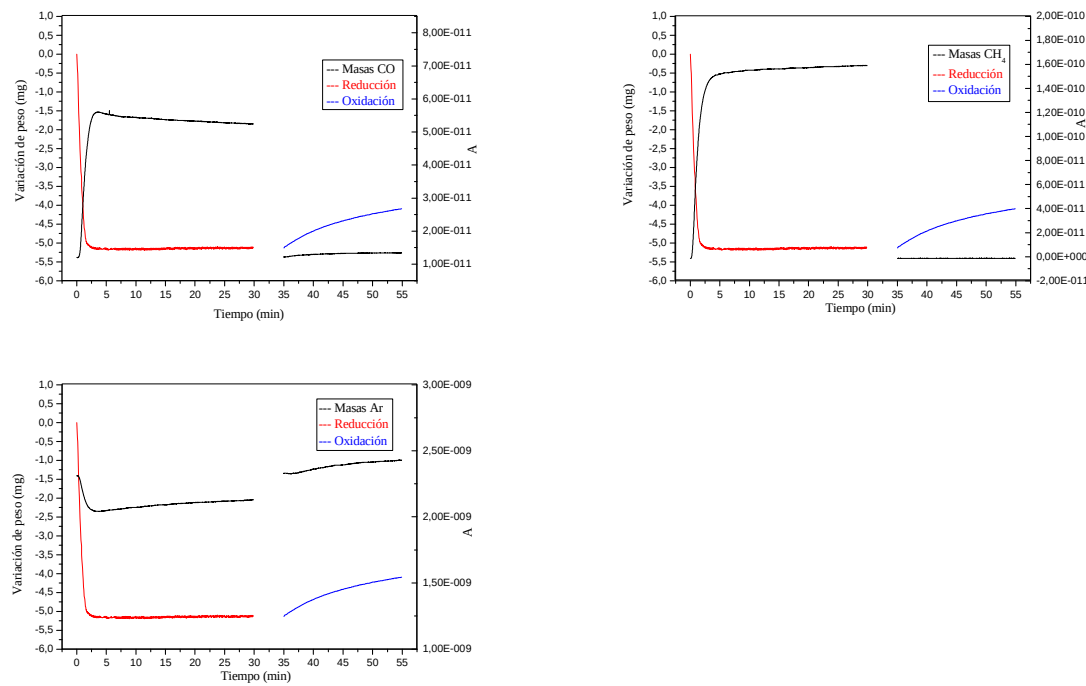
### III.3.6. 30% NiO + 70% Triple





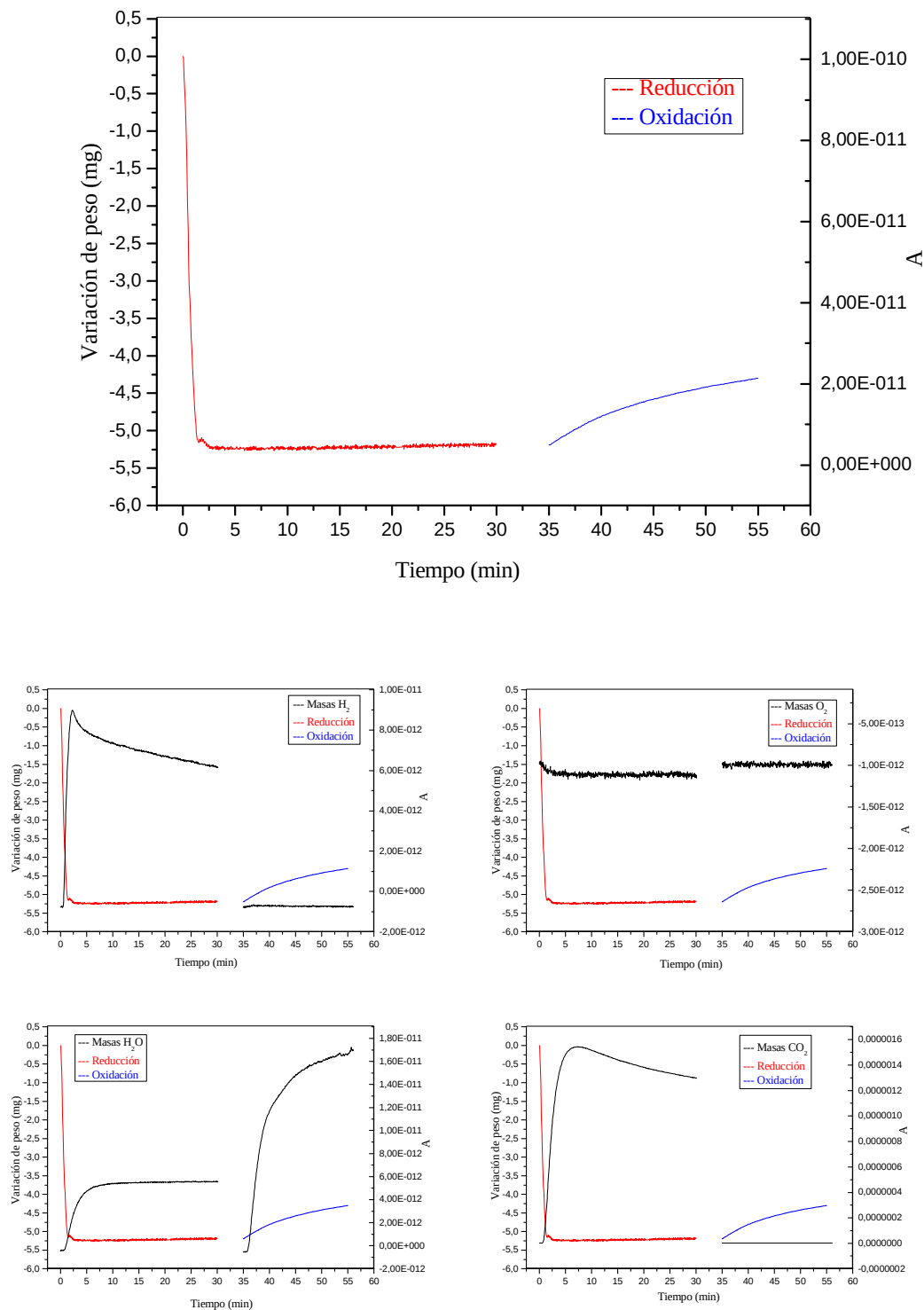
### III.3.7. 40% NiO + 60% Triple

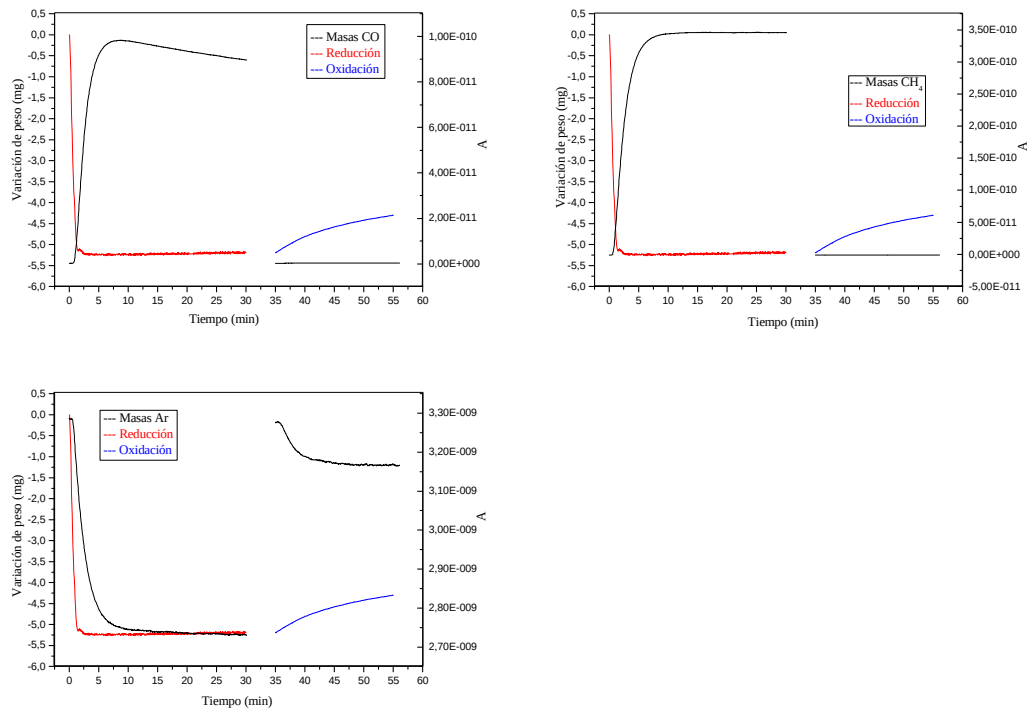






### III.3.7. 50%NiO + 50% Triple



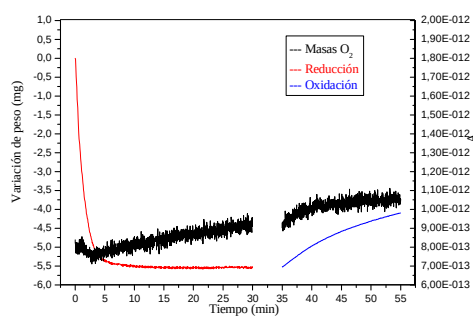
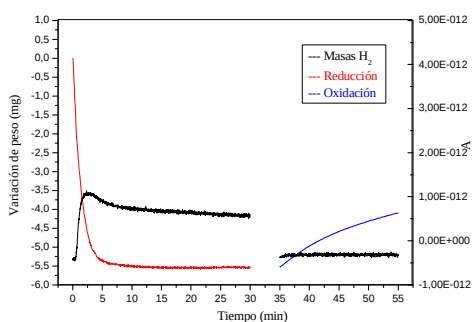
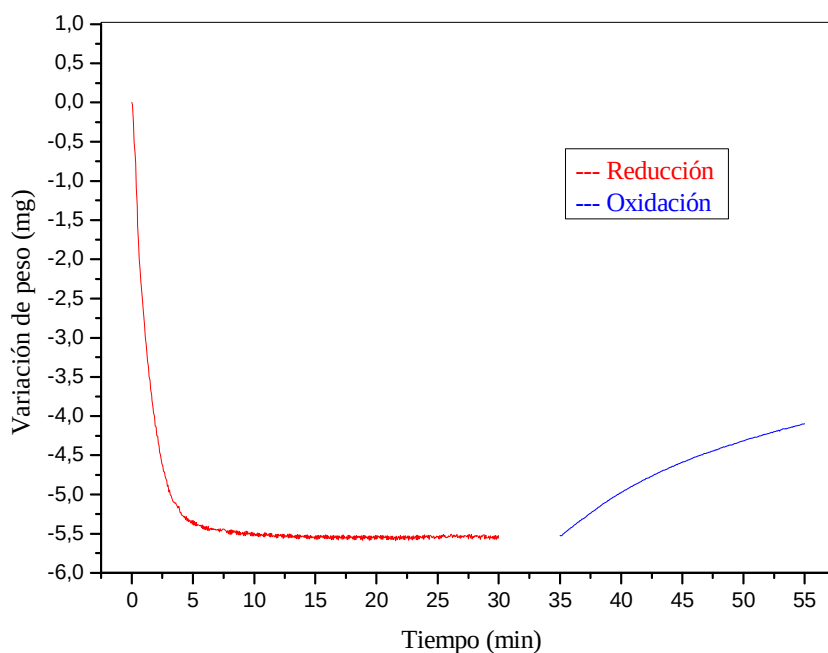


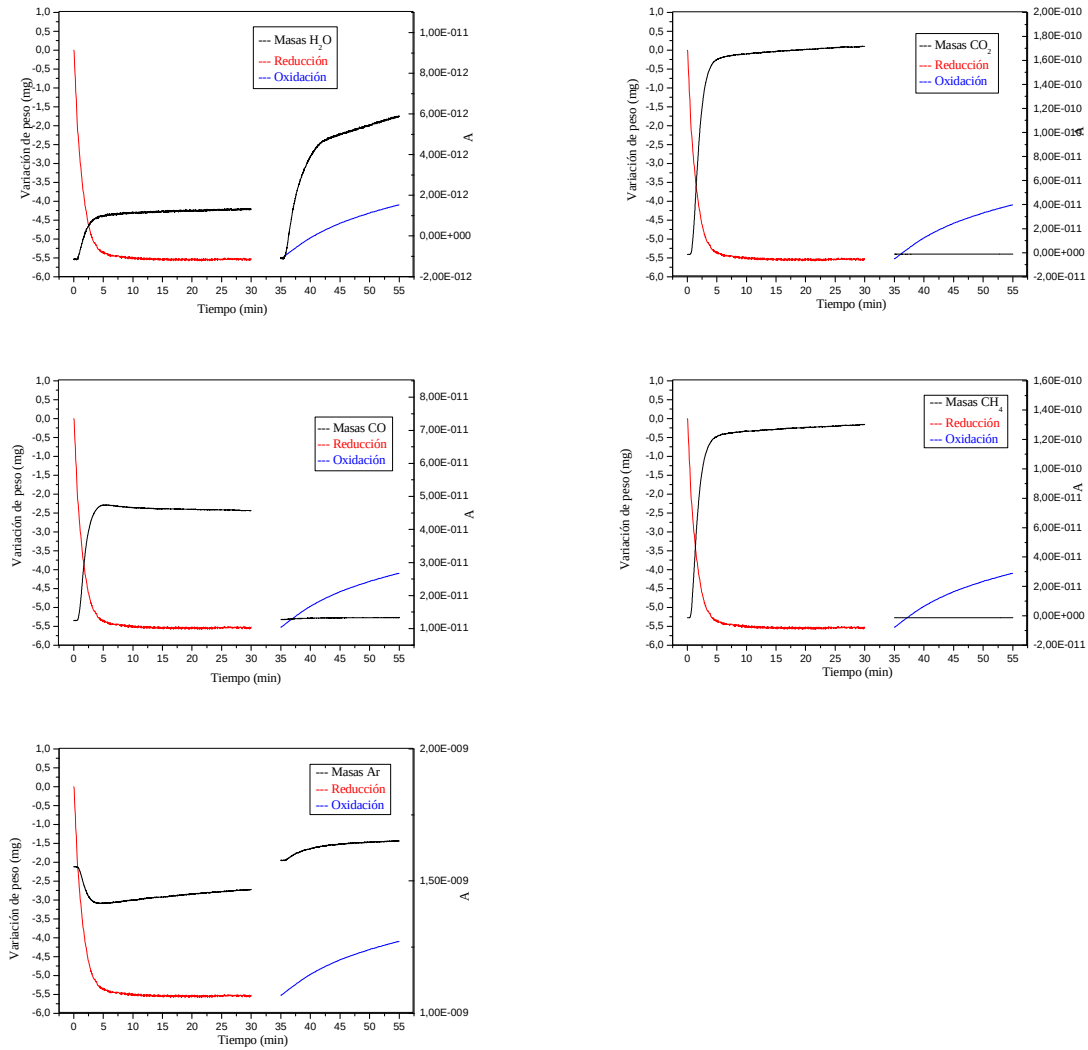
### III.4. EFECTO DE LA VARIACION DE COMPOSICIÓN DEL BIOGAS

Tabla x.4. Condiciones experimentales del estudio de variación de composición del biogás

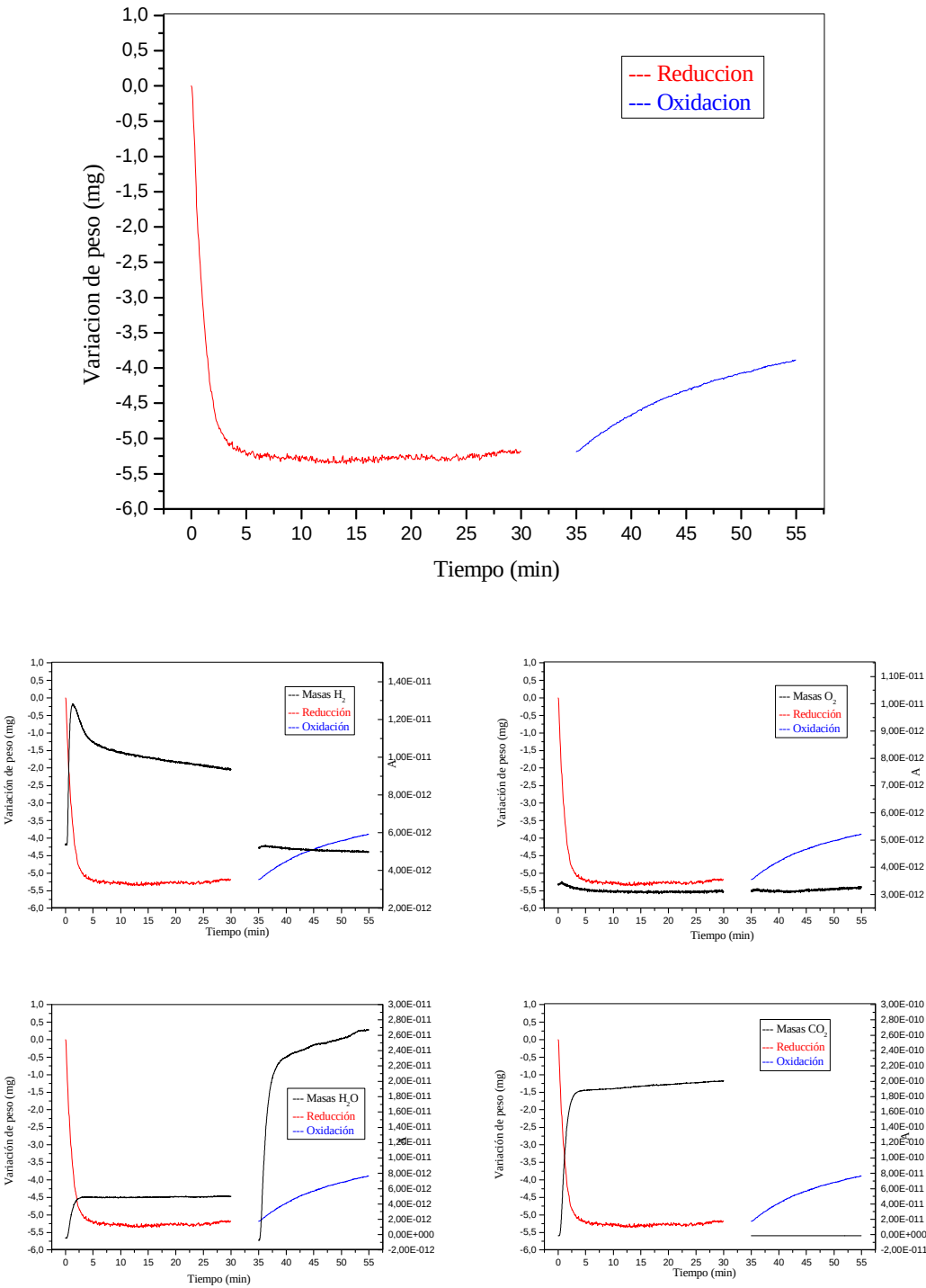
|                                  |                              |
|----------------------------------|------------------------------|
| Temperatura en Reducción         | 800°C                        |
| Presión                          | ~1 bar                       |
| Peso de muestra                  | 20 mg                        |
| Tamaño de partícula              | 100-160 $\mu\text{m}$        |
| Composición del sólido           | 15% NiO + 85% Triple         |
| Caudal total                     | 750 Nml/min                  |
| Temperatura en Oxidación         | 450°C                        |
| Composición del gas en oxidación | 5% H <sub>2</sub> O + 95% Ar |

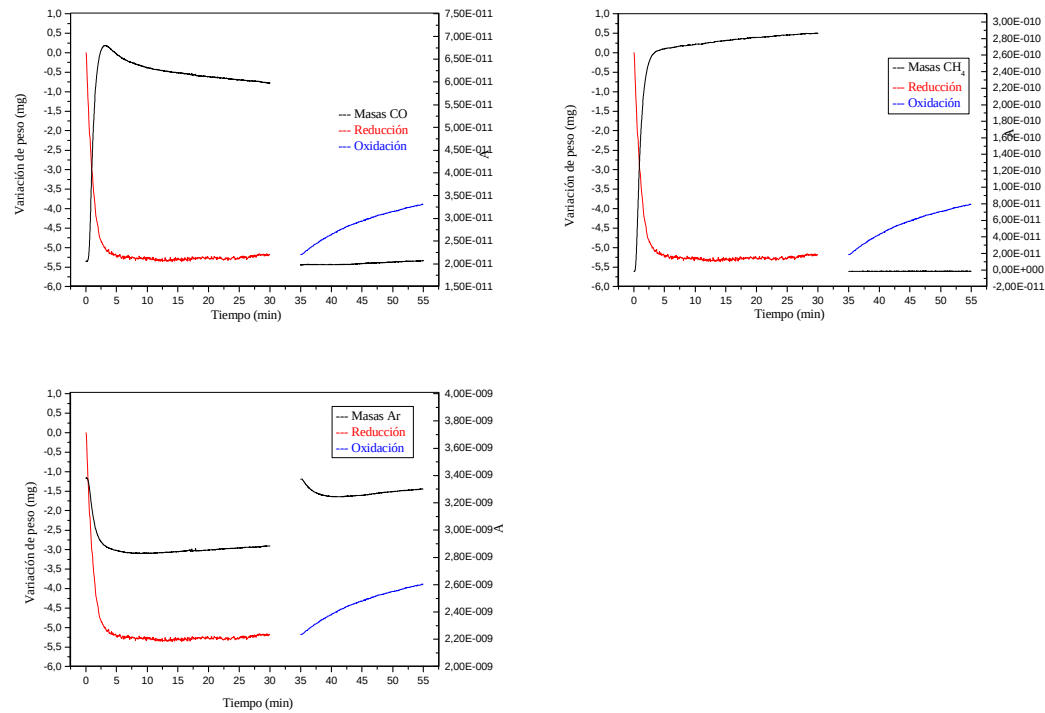
#### III.4.1. 50% CH<sub>4</sub> + 50% CO<sub>2</sub>



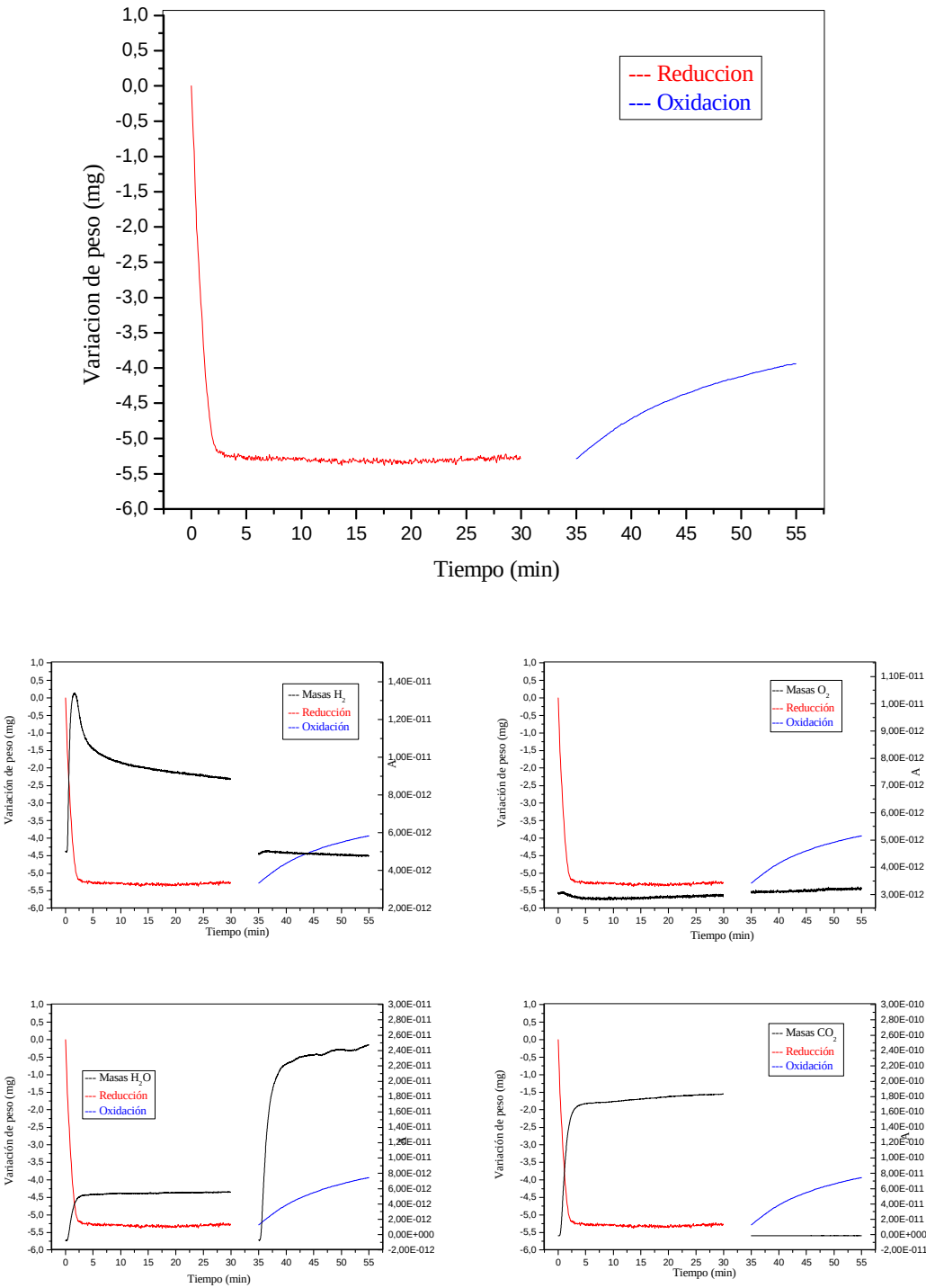


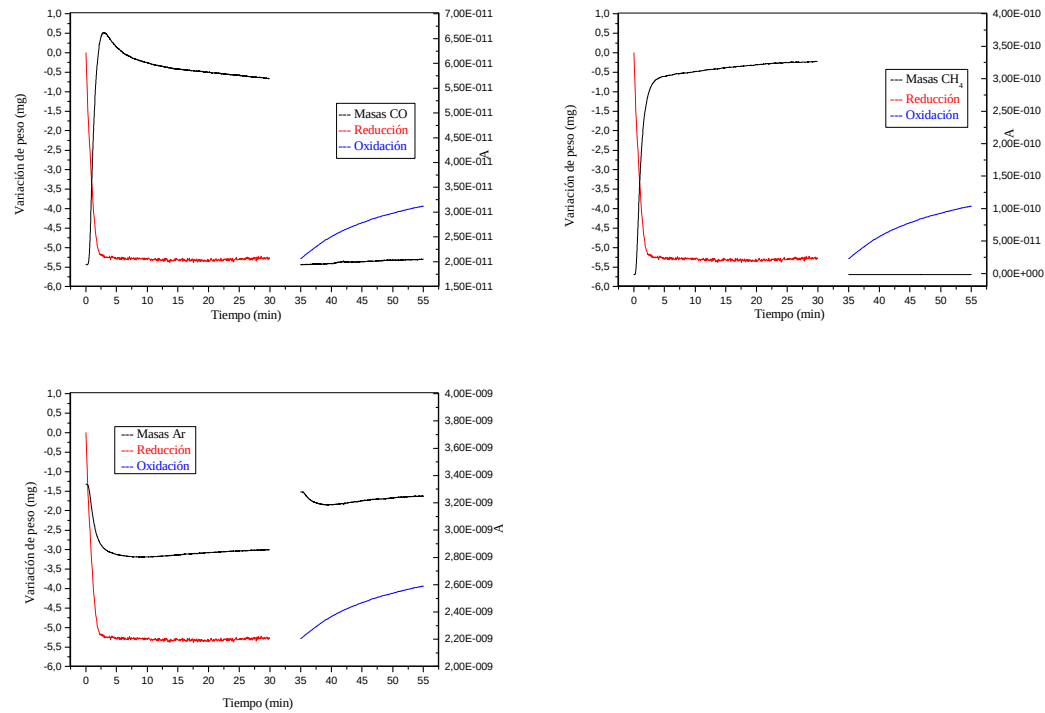
III.4.2. 55% CH4 + 45% CO2





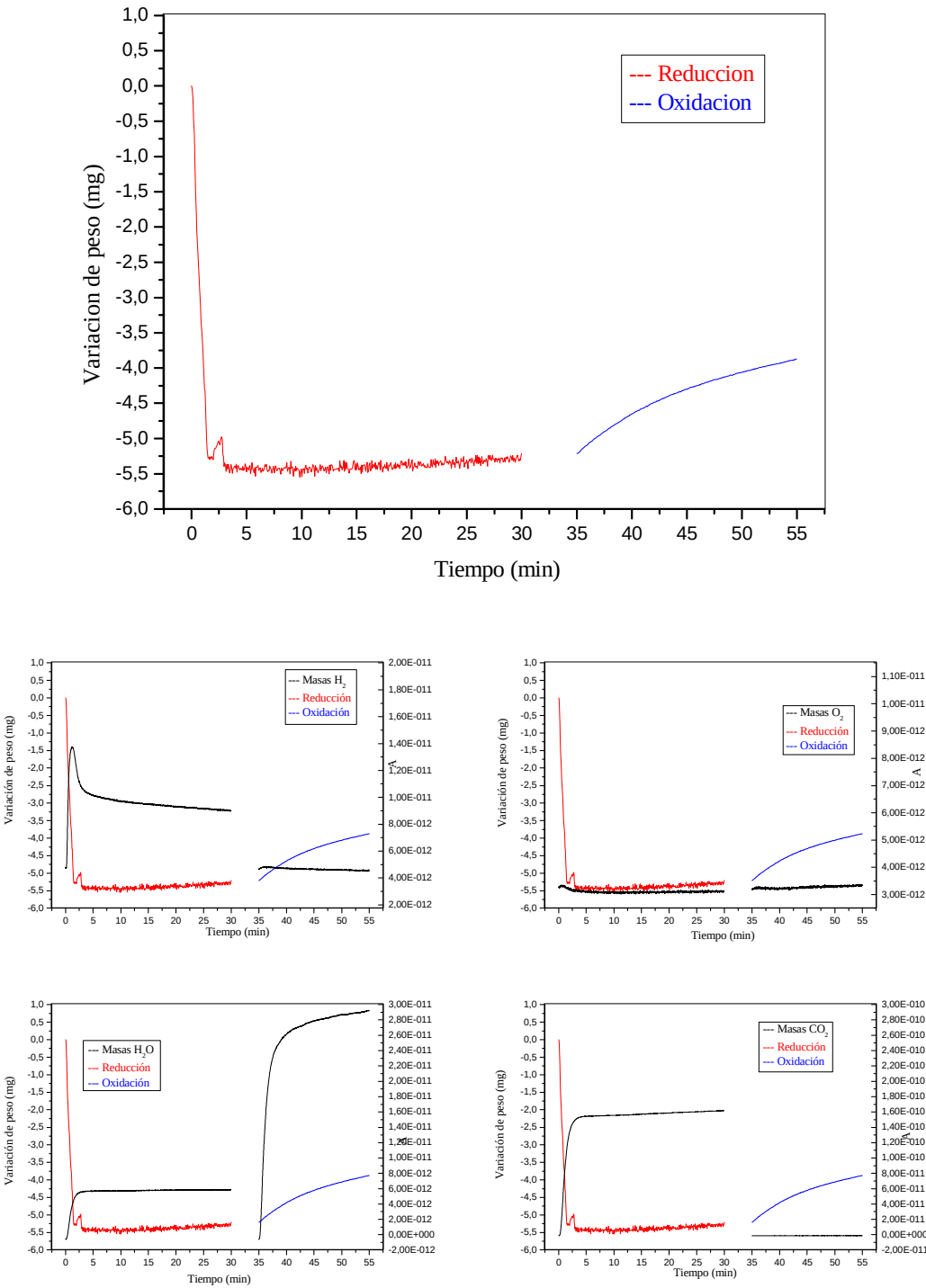
III.4.3. 60% CH4 + 40% CO2

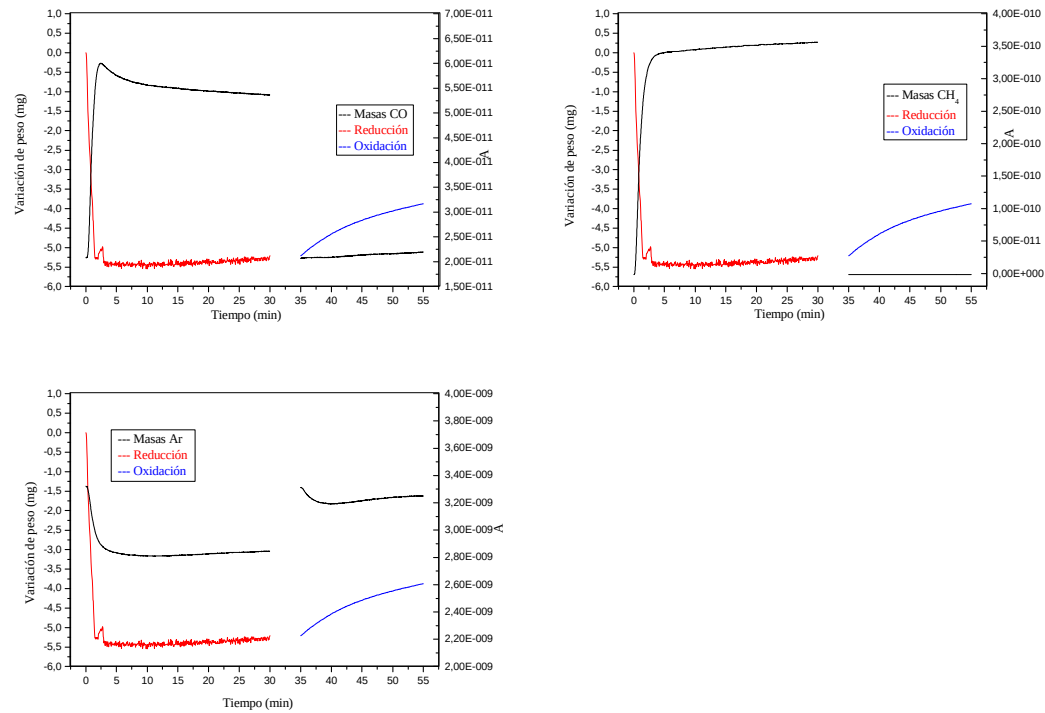






III.4.4. 65% CH4 + 35% CO2





III.4.5. 70% CH<sub>4</sub> + 30% CO<sub>2</sub>