

## “Obtención de hidrógeno a partir de reformado seco de metano aplicando fuentes de energía renovables”

Saber, Mariana<sup>a</sup>; Aubert, Mónica<sup>a</sup>; Garassino Rocío<sup>a</sup>; Iriarte, María Elena<sup>a</sup>; Aguilera Merlo, Mario<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), INTEQUI/CONICET, Universidad Nacional de San Luis (UNSL). Campus Universitario: Ruta Prov. N° 55 (Ex. 148) Extremo Norte. Villa Mercedes, San Luis, Argentina  
e-mail: mariasab2012@gmail.com

**Resumen** Las emisiones de gases de efecto invernadero impulsan el desarrollo de fuentes de energías renovables, como el hidrógeno. El reformado seco de metano, es la reacción de metano y dióxido de carbono para la obtención de hidrógeno y monóxido de carbono, mezcla que se conoce como gas de síntesis. El biogás, que se obtiene a partir de biomasa, está constituido principalmente por metano y dióxido de carbono, el cual se puede usar en el proceso de producción de hidrógeno a partir del reformado seco de metano utilizando biogás como reactivo. El objetivo de este trabajo es simular tres composiciones de biogás considerando diferentes relaciones de alimentación de metano/dióxido de carbono, tales como 50/50, 60/40 y 30/70 para llevar a cabo un estudio comparativo del rendimiento de la reacción de reformado seco de metano. Este proceso implica reacciones catalíticas, por lo cual, se prepararon dos catalizadores utilizando el método de Impregnación Incipiente, con una composición de 10% y 15% de níquel soportado en alúmina. A partir de este estudio comparativo, se obtuvieron las siguientes conclusiones: en el estudio comparativo de los catalizadores, el aumento del contenido de Ni del 10% al 15% en peso mejoró la actividad catalítica debido a la presencia de más sitios activos en el catalizador con una alta carga de níquel. En cuanto a la comparación de las relaciones de alimentación de biogás, una relación molar alta de dióxido de carbono/metano tiene un efecto positivo en la conversión y minimiza la formación de carbón.

**Palabras clave:** Biogás, Metano, Hidrógeno.

### INTRODUCCIÓN

Actualmente los efectos producidos por el cambio climático generando el efecto invernadero nos lleva a estudiar diferentes alternativas para contribuir a mitigar este problema. Por lo mencionado, se propone trabajar con energías renovables, en particular el hidrógeno obtenido a partir de biogás. Se destaca el proceso de reformado seco de metano (DRM) como una tecnología prometedora para la producción de hidrógeno, al ser reacciones catalíticas, es necesario preparar catalizadores eficientes los cuales se obtienen en el laboratorio, se describe el método de preparación de y su posterior caracterización, así como los resultados de ensayos catalíticos para evaluar la conversión de reactivos en el proceso de reformado seco de metano. En resumen, se destaca la importancia de encontrar soluciones sostenibles para la producción de energía y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

### OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es simular usando gases sintéticos con tres composiciones de biogás

considerando diferentes relaciones de alimentación de metano/dióxido de carbono, tales como 50/50, 60/40 y 30/70 para llevar a cabo un estudio comparativo del rendimiento de la reacción de reformado seco de metano. Este proceso implica reacciones catalíticas, por lo cual, se prepararon dos catalizadores utilizando el método de Impregnación Incipiente, con una composición de 10% y 15% de níquel soportado en alúmina.

### MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se prepararon dos catalizadores implementando el método de Impregnación por humedad incipiente para conseguir polvos catalíticos con una carga metálica de 10% y 15% en Ni, utilizando  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial como soporte.

El procedimiento que se llevó a cabo para la preparación de los catalizadores por impregnación es el siguiente:

Se pesa en un crisol la cantidad necesaria del soporte a utilizar ( $\alpha$ - alúmina). En un vaso de precipitado se prepara una solución con la sal del metal (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Se añade la solución gota a

gota en el crisol con el soporte hasta la humedad incipiente, es decir, hasta que todo el sólido se encuentre humedecido sin exceso de líquido. Se lleva el sólido humedecido a la estufa, entre 100 a 120°C, hasta que el mismo se seque. Se repiten los pasos 3 y 4 hasta agotar la solución. Se calcina en una mufla a 850°C por 4 horas [1].

El estudio de actividad catalítica para los dos catalizadores se realizó en un equipo experimental que se muestra en la Figura 1, que contiene tres secciones, sección de alimentación de reactivos donde los gases que ingresan se controlan y regulan con un controlador de flujo másico, sección de reacción que contiene un reactor de 630 mm de largo y un diámetro de 9.6 mm operando a presión atmosférica con tres secciones de calentamiento y una sección de análisis, donde se analizan los productos en un cromatógrafo, marca Buck Scientific modelo 910 que emplea argón como gas carrier y está equipado con una columna empacada de Carbosphere 80/100 (tamaño de partícula entre 177 y 149 µm).

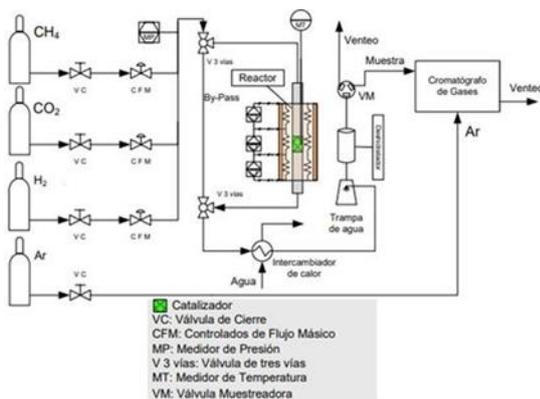


Figura 1. Equipo experimental

El estudio de la actividad catalítica para cada uno de los catalizadores se lleva a cabo teniendo en cuenta las siguientes condiciones de operación, Temperatura (T) = 650 °C y Tiempo espacial (W/FCH<sub>4</sub>): 0,5g h mol<sup>-1</sup>. La velocidad espacial se define como la relación entre la masa del catalizador en la muestra que se analiza, W = [g], y el flujo molar de metano, FCH<sub>4</sub> = [mol h<sup>-1</sup>].

Las relaciones de alimentación se variaron probando las relaciones 50/50, 60/40 y 30/70 de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para evaluar el efecto de esta en la performance de la reacción de reformado seco.

## RESULTADOS

A partir de los datos obtenidos de la parte experimental detallada en la sección anterior, se realiza una comparación de la performance de los catalizadores NI10% y NI15% para la misma relación de alimentación. En las siguientes figuras 2, 3 y 4 se muestran los resultados de conversión de metano para cada catalizador y cada figura muestra las distintas relaciones de alimentación.

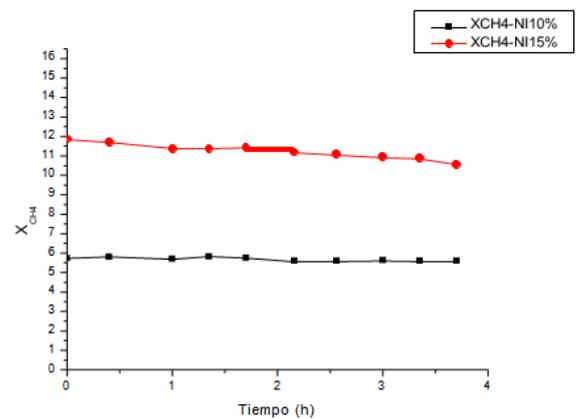


Figura 2. Conversión de Metano vs Tiempo. Relación de alimentación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50/50)

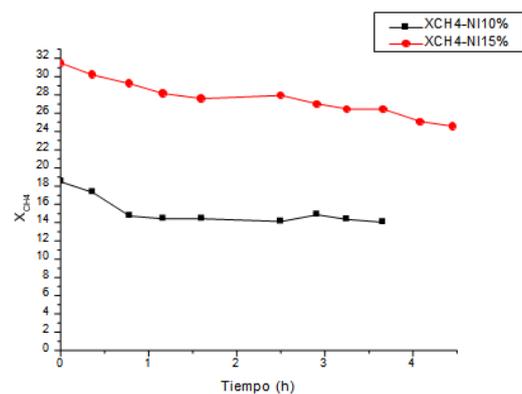


Figura 3. Conversión de Metano vs Tiempo. Relación de alimentación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (60/40)

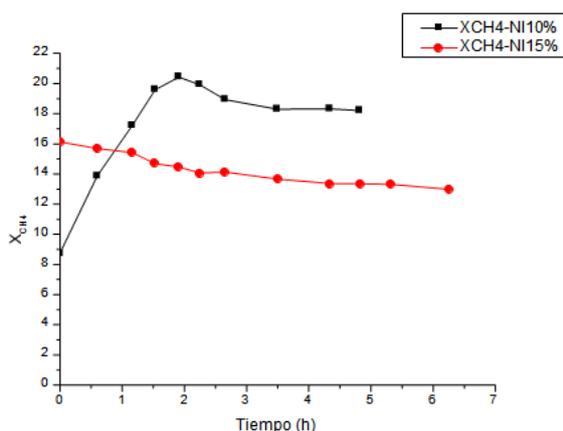


Figura 4. Conversión de Metano vs Tiempo.  
Relación de alimentación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (30/70)

La tabla 1 muestra las conversiones promedio de metano, dióxido de carbono y las relaciones hidrógeno/monóxido de carbono para cada catalizador y cada relación de alimentación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Tabla 1: Comparación entre catalizadores y Relaciones de alimentación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Valores promedio:	Relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , 50/50		Relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , 60/40		Relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , 30/70	
	Ni10%	Ni15%	Ni10%	Ni15%	Ni10%	Ni15%
X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	5.68	11.23	15.18	27.31	17.34	14.26
X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	28.14	37.87	39.86	61.09	21.84	21.63
H <sub>2</sub> /CO	0.67	0.88	0.43	0.71	1.27	1.2

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De la Tabla 1 se puede observar que para las relaciones 50/50 y 60/40, el catalizador con 15% de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró una mayor conversión de reactivos. El aumento en el contenido de Ni del 10 al 15% en peso mejoró la actividad catalítica debido a la existencia de más sitios activos en los catalizadores con alta carga de Ni. En el trabajo de Shamskar et al. [2], se comparó la influencia de la carga de Ni en la reacción de reformado seco, y se observaron mejoras al aumentar la carga de 10 a 25% de Ni. Sin embargo, este autor concluyó que un aumento adicional (superior al 25% de Ni) disminuyó la conversión de  $\text{CH}_4$  debido a una disminución en la dispersión de Ni. El  $\text{CH}_4$  se disocia y adsorbe en la superficie del catalizador, formando hidrógeno y especies superficiales  $\text{CH}_x$ . Cuando las especies reactivas de oxígeno e hidroxilo originadas por la disociación de

$\text{CO}_2$  se preparan para reaccionar con las especies  $\text{CH}_x$  superficiales, se convierten rápidamente en  $\text{CH}_x\text{O}$  superficial o  $\text{CH}_x\text{O}$  superficial, produciendo posteriormente  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . En el caso opuesto, el  $\text{CH}_4$  se descompone completamente en átomo de carbono, formando especies de carbono sólido en la superficie de lo que provoca la desactivación del catalizador [3]. Se observa mejor conversión del  $\text{CH}_4$  para el catalizador de 10% Ni cuando hay un exceso de  $\text{CH}_4$  en la alimentación (relación 30/70), posiblemente a causa de que este catalizador posee una mayor disponibilidad de sitios de alúmina y mejor dispersión del metal [4], para lograr la disociación y absorción de este exceso de reactivo. Además, a medida que aumenta el contenido de metano, el catalizador se vuelve cada vez menos eficaz para convertir este exceso de reactivo que llega a su superficie [5].

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] "Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst". A. E. Castro Luna, M. E. Iriarte. Appl. Catal. A: Gen. 343 (2008) 10-15. Elsevier Science BV–Amsterdam–Holanda, ISSN:0926-860X.
- [2] F. R. Shamskar, Mehran Rezaei, Fereshteh Meshkani, (feb, 2017). The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst in dry reforming of methane. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 7, Pages 4155-4164.
- [3] S. Jung, Jechan Lee, D. H. Moon, K. Kim, E. E. Kwon (2021, jun). Upgrading biogas into syngas through dry reforming. Renewable and Sustainable Energy. Volume Reviews 143, 110949.
- [4] C. A. Schwengber, F. Alves da Silva, R. Andrade Schaffner, N. R. Correia Fernandes-Machado, R. J. Ferracin, V. Rossato Bach, H. J. Alves, (sep, 2016). Methane dry reforming using Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time. Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 4, Issue 3, Pages 3688-3695.
- [5] A. Izquierdo-Colorado, R. Dębek, P. Da Costa, Maria Elena Gálvez, (jul, 2018). Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas. International Journal of Hydrogen Energy, volume 43, Issue 27, Pages 11981-1198.