

## Evaluación de diferentes catalizadores para la producción de H<sub>2</sub> mediante reformado de biogás con captura in-situ de CO<sub>2</sub>

A. Capa<sup>1</sup>, R. García<sup>1</sup>, D. Chen<sup>2</sup>, F. Rubiera<sup>1</sup>, C. Pevida<sup>1</sup>, M. V. Gil<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Sem Sælands vei 4, Trondheim, NO-7491, Norway

victoria.gil@incar.csic.es

Palabras clave: catalizador de Ni, dolomía, reformado, hidrógeno, biogás.

### Introducción

En la actualidad, aproximadamente el 98% del H<sub>2</sub> producido se obtiene mediante reformado de gas natural. Por lo tanto, resulta fundamental el desarrollo de tecnologías que utilicen fuentes renovables de energía para la producción de H<sub>2</sub>, entre las que se incluye el biogás, un recurso de origen biomásico producido mediante digestión anaerobia de la materia orgánica. Su composición varía dependiendo del origen de la materia prima de la que se obtiene, con contenidos de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, sus compuestos mayoritarios, entre 35-75% vol. y 25-55% vol., respectivamente [1]. En este contexto, este trabajo investiga la producción de H<sub>2</sub> a partir de biogás mediante un proceso avanzado de reformado, SESR (acrónimo del inglés Sorption Enhanced Steam Reforming), que integra el reformado catalítico con la captura de CO<sub>2</sub> en un solo paso [2]. Se comparará el rendimiento alcanzado con un catalizador sintetizado para este proceso con el de un catalizador comercial de reformado, ambos basados en Ni.

### Experimental

Se ha evaluado la producción de H<sub>2</sub> a partir de biogás mediante SESR utilizando dos catalizadores: un catalizador comercial de Ni, utilizado industrialmente para el reformado convencional de gas natural; y un catalizador diseñado y sintetizado en el laboratorio. Este último es un catalizador de Ni-Co con una impregnación de Pd (1%Pd/20%Ni-20%Co), sintetizado a partir de un precursor de tipo hidrotalcita utilizando el método de coprecipitación, con posterior impregnación húmeda para la adición de Pd. Los experimentos de SESR se han realizado en un reactor de lecho fluidizado simulando un biogás convencional mediante una mezcla 60/40% vol. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> y utilizando dolomía ártica como sorbente de CO<sub>2</sub>. Ambos catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), isotermas de N<sub>2</sub>, microscopía (SEM-EDX), y perfil de reducción (TPR). Se comparó el rendimiento de ambos en cuanto a producción y pureza de H<sub>2</sub>, selectividad hacia el H<sub>2</sub>, conversión de CH<sub>4</sub> y composición del gas producido para diferentes temperaturas de reformado. Además, se comparó el proceso SESR con el reformado convencional, SR (acrónimo del inglés Steam Reforming), utilizando ambos catalizadores. En paralelo, se realizó el análisis termodinámico de ambos procesos, SESR y SR, utilizando el software AspenPlus.

### Resultado y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados de pureza y rendimiento de H<sub>2</sub> a partir de biogás mediante SESR y SR. La pureza de H<sub>2</sub> obtenida mediante SESR es similar con ambos catalizadores a 650 °C. Sin embargo, a temperaturas inferiores (600 y 625 °C), con el catalizador sintetizado se obtienen purezas 1.6 y 0.6% superiores, respectivamente. En el caso del proceso SR, la pureza de H<sub>2</sub> es siempre superior con el catalizador de Pd/Ni-Co sintetizado. Asimismo, con el catalizador sintetizado en el laboratorio se obtiene un mayor rendimiento en H<sub>2</sub> que con el catalizador comercial para todas las temperaturas estudiadas, tanto para SESR como para SR.

Por otro lado, se observa que la producción de hidrógeno mediante SESR está próxima al equilibrio que marca el análisis termodinámico.

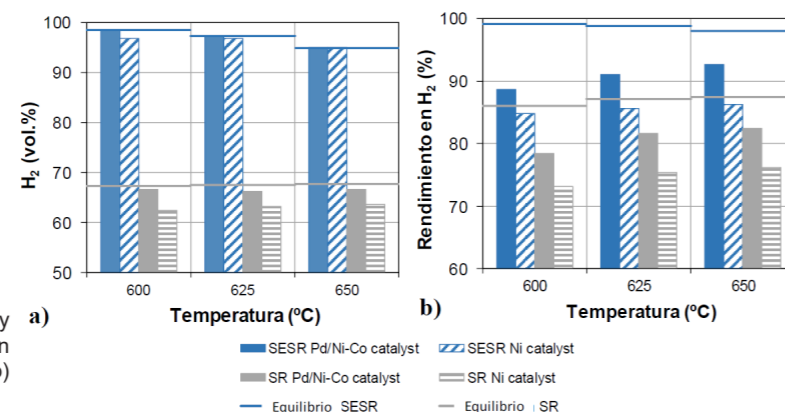


Figura 1. Resultados experimentales y termodinámicos del efecto de la temperatura en la pureza de H<sub>2</sub> (a) y el rendimiento en H<sub>2</sub> (b) mediante SESR y SR con ambos catalizadores.

Estos resultados indican que la adición de Pd y Co incrementa la actividad del catalizador para el reformado de biogás. La adición de un segundo metal para formar un catalizador bimetálico (en este caso, Co) podría aumentar la resistencia a la desactivación por depósitos de carbono. En cuanto al Pd, tiene elevada actividad para la reacción water gas shift y además promueve la reducción de los óxidos metálicos mediante el denominado *hydrogen spillover effect*, que ayuda a la recuperación de las fases activas del catalizador [3].

### Conclusiones

En cuanto al rendimiento en H<sub>2</sub>, el catalizador sintetizado en el laboratorio ha mostrado valores más elevados, en torno a un 5% superiores, que el comercial, tanto en el reformado mejorado (90% frente a 85%) como en el convencional (80% frente a 75%). Se observa también que tanto en SESR como en SR, se obtienen purezas de H<sub>2</sub> similares y próximas al equilibrio, aunque, en el caso de las temperaturas más bajas, la pureza obtenida con el catalizador de Pd/Ni-Co es ligeramente superior. Se concluye que la adición de Co y la impregnación con Pd incrementa la actividad del catalizador de forma relevante.

### Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo a través del proyecto PID2020-119539RB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033, y del proyecto PCTI IDI/2021/000060, financiado por el Gobierno del Principado de Asturias. A. Capa agradece la ayuda recibida a través del programa FPI, Ref. PRE2018-083634, financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por "ESF Investing in your future". M.V. Gil agradece la ayuda Ramón y Cajal RYC-2017-21937, financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por "ESF Investing in your future".

### Referencias

- [1] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. *Energy Conv. Manage.* 171 (2018) 133–155.
- [2] A. Capa, R. García, D. Chen, F. Rubiera, C. Pevida, M. V. Gil. On the effect of biogas composition on the H<sub>2</sub> production by sorption enhanced steam reforming (SESR). *Renew. Energy.* 160 (2020) 575–583.
- [3] J. Feroso, M. V. Gil, F. Rubiera, D. Chen. Multifunctional Pd/Ni-Co Catalyst for Hydrogen Production by Chemical Looping Coupled With Steam Reforming of Acetic Acid. *ChemSusChem* 7 (2014) 3063–3077.