

Producción de biohidrógeno mediante reformado en fase acuosa de corrientes residuales de biorrefinería

J. Justicia, J.A. Baeza, L. Calvo, F. Heras, M.A. Gilarranz

Universidad Autónoma de Madrid. Departamento de Ingeniería Química. Ciudad Universitaria de Cantoblanco. 28040. Madrid.

fran.heras@uam.es

Palabras clave: negro de humo, reformado en fase acuosa, biohidrógeno, biorrefinería.

Introducción

El reformado en fase acuosa (APR) puede considerarse como un método interesante para la valorización a hidrógeno de la fracción acuosa de los bio-aceites (FAB) procedentes de la pirólisis de biomasa [1]. En este trabajo se evaluó la influencia de la composición de la FAB a través de diferentes casos que simulan diferentes biomásas y condiciones de operación utilizadas en la pirólisis, considerando levoglucosano (LV), ácido acético (AA), hidroxiacetona (HA) y furfural (FF) como componentes principales, y ácido fórmico (AF) y metanol (MT) como minoritarios [2].

Experimental

Los experimentos de APR se realizaron en un reactor discontinuo a presión (Berhof BR100) a 220°C y presión autógena (15 bar aprox.) durante 4h. El catalizador utilizado fue 3%w Pt soportado en negro de humo (ENSACO250). Los resultados fueron evaluados mediante conversión de materia orgánica (expresado como COT, XCOT), conversión de carbono a gases (CCgas) y composición del gas producido. La influencia de la composición de la FAB se estudió a través de 6 casos, con 1%w de contenido total de materia orgánica en agua (Tabla 1). Finalmente, se estudió la estabilidad del catalizador mediante su reutilización en 5 ciclos de reacción, usando la composición M6 como alimentación. El catalizador fresco y usado fue caracterizado mediante TEM, XPS y TGA.

Tabla 1. Composición de los casos modelo de FAB estudiados (%w)

	LV	AA	HA	FF	FA	MT
M1	0,25	0,25	0,25	0,25	-	-
M2	0,50	0,25	0,20	0,05	-	-
M3	0,36	0,36	0,16	0,11	-	-
M4	0,57	0,39	0,01	0,03	-	-
M5	0,50	0,20	0,20	0,05	0,05	-
M6	0,50	0,20	0,20	0,04	0,04	0,02

Resultados y discusión

Para los casos M1 a M4, se obtuvieron valores relativamente similares de XCOT y CCgas, en los intervalos 60-77% y 38-52%, respectivamente, y una producción máxima de hidrógeno de 35 mmol/gTOCo (Figura 1). Sin embargo, este valor aumentó notablemente, hasta 40 mmol/gTOCo, para los casos M5 y, especialmente, M6, lo que sugiere que los componentes minoritarios presentan un efecto coadyuvante en el proceso de reformado en fase acuosa. En todos los casos, los productos secundarios mayoritarios fueron metano y propano, con una producción de 5 a 10 mmol/gTOCo.

Por otro lado (Figura 2), el catalizador demostró gran estabilidad, presentando CCgas constante y una muy leve disminución de X_{TOC} . La producción de H₂ presentó valores incluso superiores al inicial tras las 20h de uso. Sin embargo, se observó un acusado incremento transitorio durante los ciclos 2 y 3. A partir de XPS y TEM, no se observaron cambios ni en la relación Pt²⁺/Pt⁰ ni en el tamaño medio de partícula que pudieran relacionarse con este comportamiento. Por el contrario, las imágenes de TEM muestran una evolución en las partículas del metal desde una morfología poliédrica hacia otra globular, con mayor predominancia de sitios de baja coordinación que se relacionan frecuentemente con mayor actividad catalítica. Finalmente, esta mayor actividad se pierde a partir del ciclo 3 mediante la desactivación parcial del catalizador por deposición y condensación de productos de reacción sobre su superficie, según sugieren los resultados de TPD y TPO realizados.

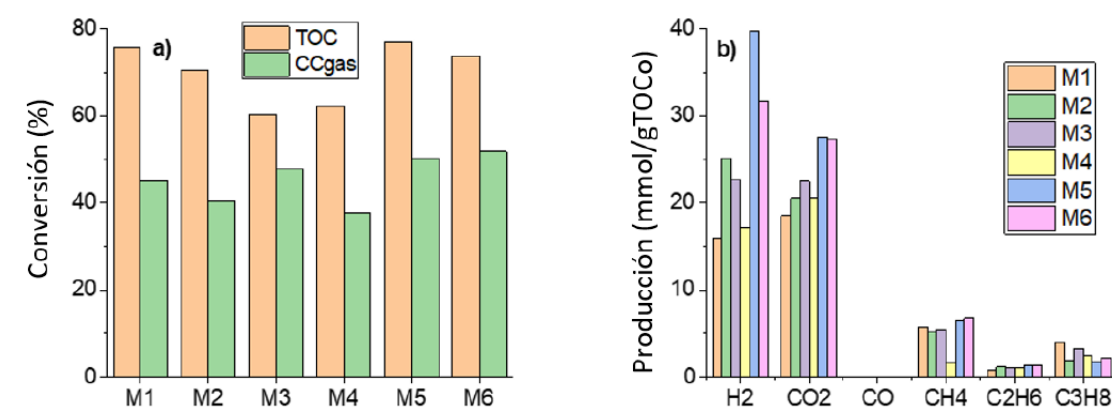


Figura 1. XTOC, CCgas y composición del gas de APR para los distintos casos modelo de FAB estudiados.

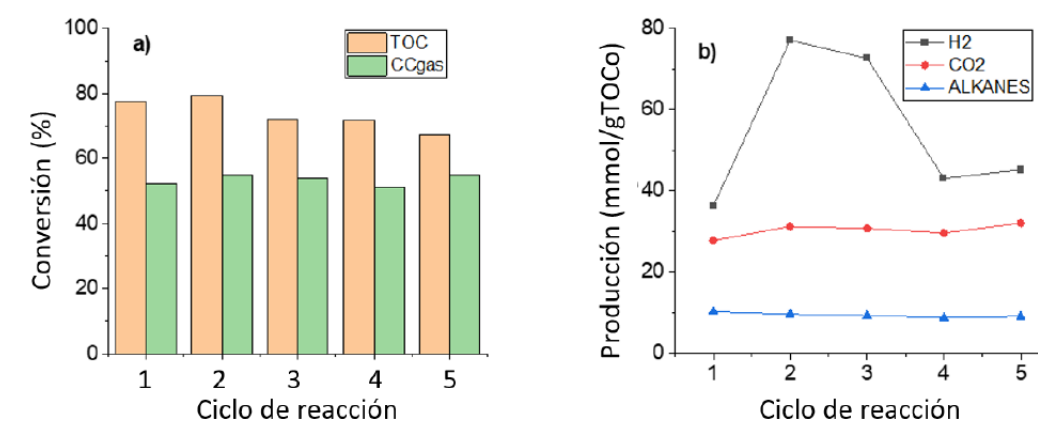


Figura 2. Resultados de APR del caso M5 durante 5 ciclos consecutivos de reacción.

Conclusiones

Los resultados de conversión de sustrato y producción de H₂ muestran el efecto positivo del ácido fórmico y el metanol (comunes en las FAB procedentes de biomasa lignocelulósica). Además, el catalizador estudiado resulta adecuado para el proceso de APR, presentando un buen rendimiento y elevada estabilidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la red BIO3 (Comunidad de Madrid, P2018/EMT- 4344) y el proyecto HYDROCIRCLE (Ministerio de Ciencia e Innovación, TED2021-130054B-I00), así como las muestras de negro de humo suministradas por Imersys Graphite & Carbon. Jéssica Justicia agradece la financiación recibida del proyecto WASTEVALOR (Ministerio de Ciencia e Innovación, PID2019-108445RB-I00).

Referencias

- [1] Justicia, J., Baeza, J. A., de Oliveira A.S. et al. *Renew Energy*, 2022; 199:895-907.
- [2] Black, B.A., Michener, W.E., Ramirez, K.J. et al. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016; 4:6815-6827.