

# PRODUCCIÓN Y PURIFICACIÓN DE H<sub>2</sub> EN UNA SOLA ETAPA UTILIZANDO REACTORES DE MEMBRANA

**Gabriel FERNÁNDEZ**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829-3000 Santa Fe, Argentina*

Ingeniería Química

## INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente demanda de energía y al agotamiento de los recursos convencionales (petróleo crudo), la necesidad de nuevas fuentes de energía ha ganado gran importancia. El gas natural juega un gran papel energético y puede contribuir a suministrar la enorme demanda de energía [Bartholomew, 2006]. Con el fin de transformar el gas natural, que contiene principalmente metano, en productos valiosos (hidrógeno y gas de síntesis), el reformado seco de CH<sub>4</sub> (DRM) está ganando cada vez mayor atención en todo el mundo [Luo, 2000]. Este proceso ofrece ventajas sobre la oxidación parcial y reformado con vapor, debido a que se están usando dos gases con importante efecto invernadero (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>). Sin embargo, una de las limitaciones de esta reacción está relacionada con la formación de carbón. Los catalizadores que han sido probados para DRM incluyen metales del Grupo VIII [Múnera, 2014], carburos de metales de transición y catalizadores basados en perovskitas y hidrotalcitas [Pereñiguez, 2010]. Catalizadores basados en Ni se han estudiado más ampliamente para esta reacción y los resultados muestran que, a pesar de una alta actividad inicial, son a menudo propensos a la desactivación debido a la formación de carbón [García-Dieguez, 2010].

Como una alternativa a los métodos tradicionales de obtener hidrógeno con alto grado de pureza, han surgido los reactores de membrana selectivos a este gas. Sin embargo, su uso conlleva mayor requerimiento en cuanto a catalizadores activos, estables y que no formen depósitos carbonosos, puesto que éstos además de desactivar el catalizador podrían disminuir la vida útil de la membrana.

En este trabajo se estudió la síntesis de catalizadores a base de Rh soportados sobre CaO(27%)-SiO<sub>2</sub>, siendo evaluados en un reactor de membrana donde se estudió el efecto del gas de arrastre sobre la variación de la conversión de CH<sub>4</sub> y la recuperación de H<sub>2</sub>.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Desarrollar catalizadores activos y estables que acoplados a un reactor de membrana permitan obtener H<sub>2</sub> con un alto grado de pureza (99,5%) a partir de la reacción de reformado seco de metano.

### Objetivos específicos

-Sintetizar y evaluar catalizadores en base a Rh soportados sobre un óxido mixto (CaO-SiO<sub>2</sub>) en la reacción de reformado seco de metano, utilizando un reactor de flujo convencional (RFC). Los catalizadores activos y estables serán evaluados posteriormente en un reactor de membrana (RM), donde se estudiará el efecto del gas de arrastre sobre la conversión de metano y la recuperación de H<sub>2</sub>.

-Caracterizar los catalizadores frescos y usados para determinar la causa de una eventual desactivación, mediante espectroscopía Raman y XPS.

## METODOLOGÍA

El soporte CaO(27)-SiO<sub>2</sub> con 27%p/p de CaO se preparó por impregnación a humedad incipiente de SiO<sub>2</sub> (Aerosil 200, calcinada a 900 °C, 170 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) con nitrato de calcio (Panreac). La impregnación del Rh se realizó mediante la misma técnica, utilizando como sal precursora [NH<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O, siendo la carga del metal de 0,36 % en peso. Los catalizadores sintetizados fueron calcinados a 550 °C en flujo de aire y luego reducidos en H<sub>2</sub> a la misma temperatura, previo a la reacción. Las medidas de estabilidad se realizaron en condiciones diferenciales en un reactor de flujo convencional a temperatura de reacción de 550 °C. El mismo se alimentó con una mezcla de CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar [1:1:1,1]. Los sólidos fueron posteriormente evaluados en un reactor de membrana, construido a partir de una membrana comercial de Pd-Ag, donde se estudió el efecto del gas de arrastre sobre la conversión y la recuperación de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> Permeado/H<sub>2</sub> Producido) a la temperatura de reacción.

Para los análisis catalíticos se empleó una masa de catalizador de 1,5 g diluidos en cuarzo molido (malla 100) de tal forma de conseguir una altura de lecho catalítico de 5 cm (Área de membrana= 5x10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>). Los catalizadores calcinados, reducidos y utilizados se caracterizaron mediante Espectroscopia Laser Raman y XPS.

## RESULTADOS

### Actividad y estabilidad en un reactor de flujo convencional (RFC)

En la Figura 1 se muestran los resultados de actividad, estabilidad y relación H<sub>2</sub>/CO en el reactor de flujo convencional (W/F=2,67x10<sup>-5</sup> g.h.ml<sup>-1</sup>, T=550 °C y P=1 atm). Se observa que el catalizador fue activo, estable y selectivo al H<sub>2</sub> durante toda la duración del ensayo catalítico (72 h). Notar que la relación H<sub>2</sub>/CO fue siempre menor a la unidad, lo cual se debe a que en simultáneo con la reacción de reformado seco ocurre la reacción inversa del gas agua (RWGS).

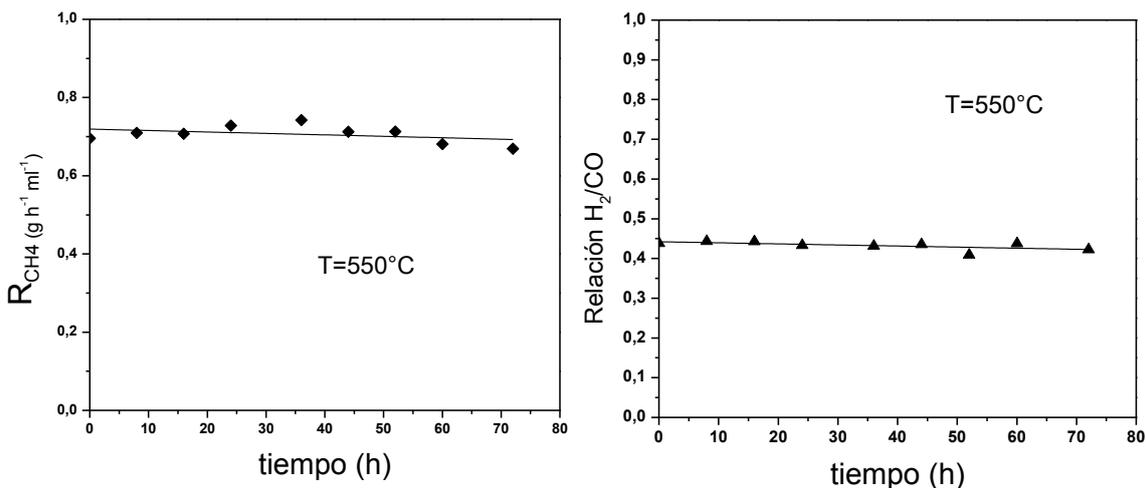
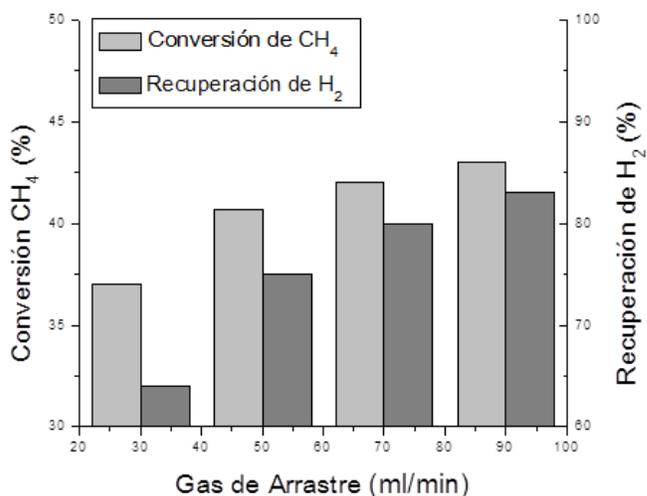


Figura 1.

## Medidas en el reactor de membrana (RM)

En la Figura 2 se muestra el efecto del flujo de gas de arrastre sobre la conversión de metano y la recuperación de hidrógeno. Se observa que cuando se aumenta el flujo hasta 50 ml/min, la conversión presenta un gran incremento con respecto a la conversión de equilibrio (27%). Sin embargo para mayores valores de gas de arrastre el aumento en la conversión fue menor, indicando que en estas condiciones la permeación de la membrana puede estar limitando el proceso. Sin embargo, no se descarta que al extraer mayor cantidad de H<sub>2</sub> el sólido se podría estar desactivando debido a la formación de carbón o a la oxidación del metal.



Respecto a la recuperación de hidrógeno, a bajos flujos de gas de arrastre se observa un incremento consistente con el aumento en la conversión de metano mostrado previamente. Mientras que para mayores valores de flujo, el incremento en la recuperación de hidrógeno fue menor. Esto podría estar relacionado con la desactivación del sólido mencionada previamente.

Respecto a la recuperación de hidrógeno, a bajos flujos de gas de arrastre se observa un incremento consistente con el aumento en la conversión de metano mostrado previamente. Mientras que para mayores valores de flujo, el incremento en la recuperación de hidrógeno fue menor. Esto podría estar relacionado con la desactivación del sólido mencionada previamente.

Figura 2.

## Caracterización de los catalizadores usados en reacción

Con el propósito de determinar si la causa del leve aumento en la conversión de metano, para altos flujos de gas de arrastre está relacionada con la pérdida de actividad del catalizador, los sólidos evaluados en los reactores de flujo convencional y de membrana fueron caracterizados mediante espectroscopia de laser Raman y XPS. En la Figura 3 se muestra el espectro en la región asignada a carbón gráfico. Se observa que los catalizadores evaluados no presentan señales intensas de formación de carbón (1348 y 1610 cm<sup>-1</sup>). No obstante, notar que el utilizado en el reactor de membrana presentó señales más importantes de carbón gráfico, siendo este hecho atribuido a las condiciones desfavorables impuestas por el tipo de sistema (condiciones más

oxidantes del lado de reacción debido a H<sub>2</sub> permeado).

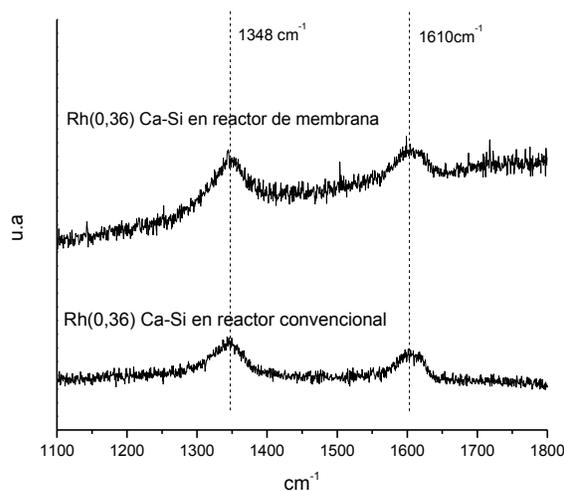


Figura 3.

Para corroborar si la oxidación del metal tenía relación con la causa de desactivación, tanto los catalizadores reducidos como los evaluados en el reactor de membrana fueron caracterizados mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (Figura 4).

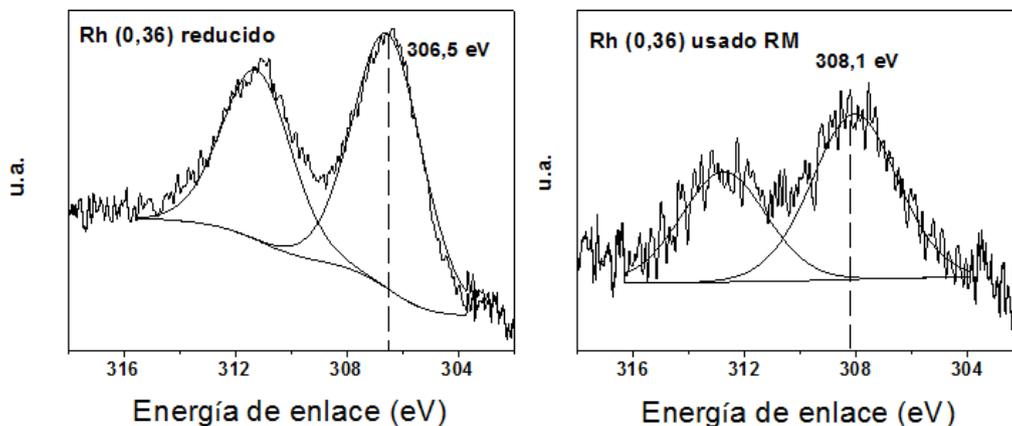


Figura 4.

Mediante el análisis de los espectros obtenidos, se deduce que en el caso de los sólidos utilizados en el RM se encuentran presentes especies de  $\text{Rh}^{+3}$  a una energía enlace de 308,1 eV, ausentes en el sólido reducido. Esto sugiere que una de las causas de la desactivación parcial del catalizador evaluado en el reactor de membrana estaría asociada a la oxidación del metal activo en la superficie.

## CONCLUSIONES

Los catalizadores en base  $\text{Rh}(0,36)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$  fueron activos, estables y selectivos al  $\text{H}_2$  en condiciones de reacción durante 72 h. Al extraer  $\text{H}_2$  del lado retenido en el reactor de membrana, el catalizador presentó una leve desactivación, la cual fue atribuida a la oxidación del metal. Con el uso de este tipo de reactor, fue posible obtener una conversión de metano del 43% y una recuperación de hidrógeno del 84%.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Bartholomew C. H., Farrauto R. J.**, 2006. Fundamentals of industrial catalytic processes, Wiley, New York.
- García-Dieguez M., Pieta I.S., Herrera M. C., Larrubia M. A., Malpartida I., Alemany L. J.**, 2010. Catal. Today, 149, 380–387
- Luo J. Z., Yu Z. L., Ng C. F., Au C. T.**, 2000. J. Catal., 194,198-210.
- Múnera J., Faroldi B., Frutis E., Lombardo E., Cornaglia L., González Carrazán S.**, 2014. Appl. Catal., 474, 114-124.
- Pereñíguez R., Gonzalez-De la Cruz V. M., J.P. Holgado, Caballero A.**, 2010. Appl. Catal., B 93, 346-353.