



Estudio de procesos para la obtención de hidrógeno a partir de biogás

Del Pópolo Grzona, M. Victoria ^{1,2*}, López, Eduardo ², Pedernera, Marisa N. ^{1,2}

1. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avenida Alem 1253, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

2. Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

*mpopolo@plapiqui.edu.ar

Palabras Claves: biogás, hidrógeno, reformado, gas de síntesis, membrana

Resumen

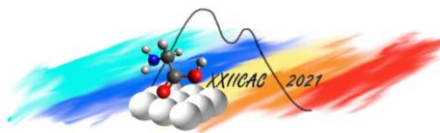
En el presente trabajo se estudia un proceso destinado a la obtención de hidrógeno a partir de biogás. Se analizan tres configuraciones del proceso, los esquemas propuestos constan de un reactor de reformado de biogás/biometano con vapor de agua, unidades de membrana selectivas a dióxido de carbono y selectivas a hidrógeno y una cámara de combustión. Los equipos se simulan en primera instancia bajo régimen de equilibrio, buscando lograr la integración energética global del proceso. Luego se incluye un diseño preliminar del reactor de reformado a través de un modelo pseudohomogéneo unidimensional, sin dispersión axial, en estado estacionario.

El rendimiento global a hidrógeno mejora significativamente con la incorporación sucesiva al proceso de los módulos de purificación por membranas. La purificación de biogás a biometano optimiza el diseño de los equipos aguas abajo, ya que disminuye el tamaño de los mismos, a la vez que minimiza la posibilidad de deposición de carbono en el catalizador de reformado. El módulo de purificación de hidrógeno permite obtener una corriente de H₂ puro y no utilizar una porción del biogás fresco en la cámara de combustión.

Abstract

This work focuses on the study of a process for hydrogen production from biogas. Three different configurations were simulated; the proposed schemes consist of a steam biogas/biomethane reforming reactor, membrane units for carbon dioxide and hydrogen permeation and a combustion chamber. The devices are first simulated under chemical equilibrium, looking to achieve a global energy integration of the process. In addition, the study deals with the preliminary design of the reformer, which is attained by using a steady-state 1-D pseudohomogeneous mathematical model of the reactor.

The overall hydrogen yield significantly improves with the subsequent addition of the membrane purification units to the process. In fact, the purification of biogas to biomethane impacts in the design of the other downstream units, namely, reducing the size of the reformer. Additionally, the deep decrease in the CO₂ content in feed minimizes the possibility of carbon deposition over the reforming catalyst. On the other hand, the introduction of a hydrogen purification membrane-based unit avoids the use of a portion of the fresh biogas in the combustion chamber.



Introducción

El uso racional de fuentes de energía renovables ha sido promovido desde hace algunas décadas con el objetivo de resolver los problemas de disponibilidad de energía, de protección medioambiental y de desarrollo regional. El gran impacto que ocasiona el uso de los combustibles fósiles como fuente de energía sobre el planeta, sumado al incremento del precio del petróleo y la dependencia energética del mismo, son factores que aceleran el interés en modificar y diversificar las fuentes de energía. En el camino hacia una transición energética, los países industrializados están implementando políticas de estado que tienen como objetivo la neutralidad de carbono para el año 2050 (Acuerdo de París). La meta de descarbonización propuesta solo puede ser alcanzada potencializando el uso del hidrógeno como el vector energético más relevante.

Se denomina “hidrógeno verde” al hidrógeno obtenido a partir de energías renovables y sin utilizar combustibles fósiles como materia prima. Una de las formas de producir el hidrógeno verde es a partir de la biomasa, materia prima de origen renovable, en un proceso prácticamente neutro en lo que respecta al carbono. El proceso de digestión anaerobia de biomasa residual generada a partir de distintas fuentes produce biogás, una mezcla de metano y dióxido de carbono. Este biogás, luego de ser purificado, puede ser utilizado de forma muy similar al gas natural para la producción de hidrógeno.

En el presente trabajo se propone el estudio de diferentes configuraciones para un proceso de producción de hidrógeno a partir de biogás de modo tal de garantizar la autosuficiencia energética. En una primera etapa, se comparan diferentes esquemas de proceso asumiendo operación en equilibrio químico para el reformador. Luego se incluye un análisis por modelado matemático del reactor considerando las expresiones cinéticas correspondientes y realizando un dimensionamiento preliminar del mismo.

Marco teórico

Esquemas de proceso

La producción de hidrógeno a partir de biogás fue estudiada a partir de diferentes esquemas de producción (Figura 1). En todos los esquemas propuestos se busca lograr una integración energética global del proceso, es decir, generar el calor necesario para la etapa de calentamiento de biogás, evaporación y calentamiento de agua, así como la etapa posterior de reacción (donde ocurren las reacciones de reformado altamente endotérmicas). Esto se logra combustionando biogás fresco y/o las corrientes de permeado o retenido (según corresponda) de las unidades de separación por membrana propuestas.

El esquema I consta del reactor de reformado y de un combustor, ambos equipos alimentados por biogás fresco que se divide en 2 corrientes (i.e., línea de reacción y línea de combustión). En la línea de reacción, se calienta el biogás de 25°C a 550°C (temperatura de entrada al reformador) y se evapora y calienta el agua de proceso hasta la misma temperatura. La cantidad de vapor de agua que ingresa al reactor se regula respetando una relación de flujo molar de 3 con respecto al metano alimentado ($F_{H_2O}^0/F_{CH_4}^0=3$). Dentro del reactor ocurren las siguientes reacciones de reformado:



La salida gas de síntesis está en equilibrio a una temperatura de 800°C y a una presión de 10bar. Por otro lado, en la línea de combustión, la fracción restante del biogás fresco se mezcla con aire para proceder con la siguiente reacción de combustión:



En todos los casos se consideró 150°C como la temperatura mínima hasta la cual extraerles calor a las corrientes de salida.

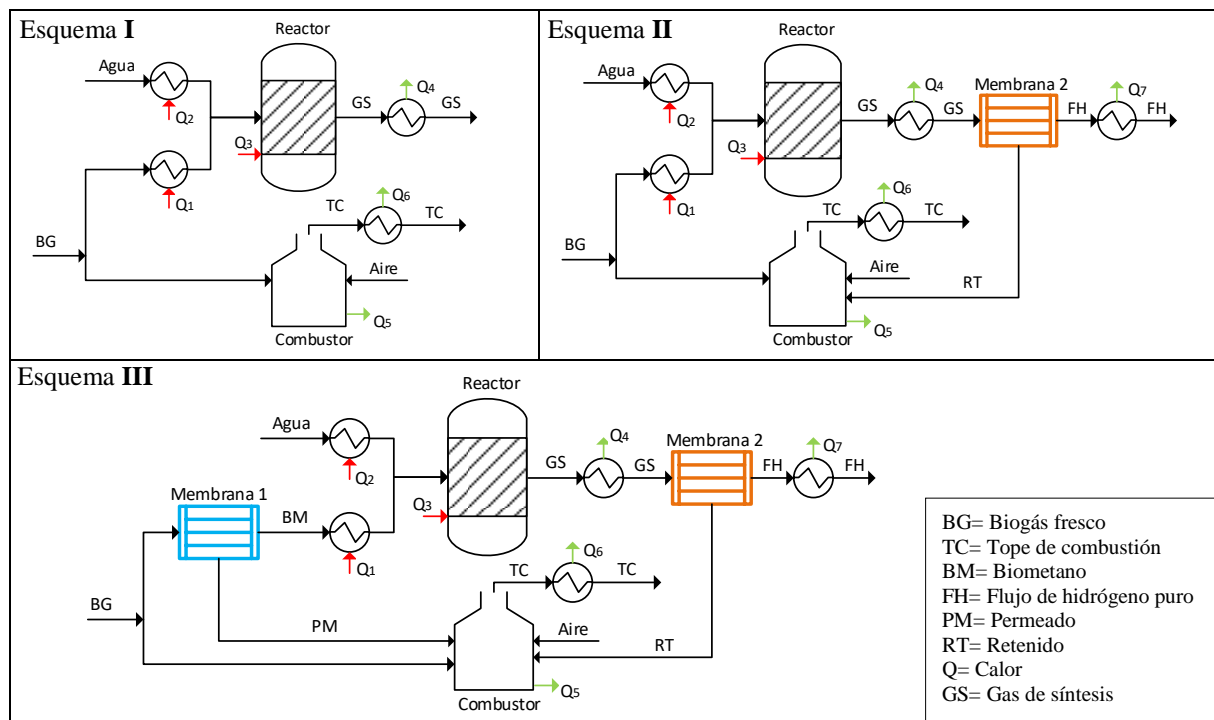


Figura 1. Esquemas propuestos para la producción de hidrógeno.

El esquema **II** agrega al esquema **I** una membrana de paladio alimentada por la corriente de gas de síntesis de salida del reformador: “Membrana 2”. Se asume una selectividad infinita a hidrógeno [1] y operación sin gas de arrastre. El gas de síntesis de salida del reactor es previamente enfriado a una temperatura de 300°C. Se obtiene a la salida de la unidad de membrana una corriente de permeado de hidrógeno puro con una recuperación de equilibrio (R_{eq}) a esa temperatura, (i.e., $P_{H_2}^{ret} = P_{H_2}^{per}$) calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$R_{eq} = \frac{\left(y_{H_2}^{ret} / y_{H_2}^0 \right) \left(P^{per} / P^{ret} \right) - 1}{\left(y_{H_2}^{per} \left(P^{per} / P^{ret} \right) - 1 \right)}$$

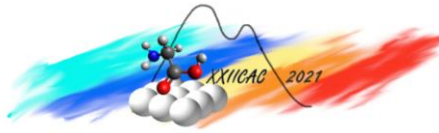
Agua debajo de la membrana, se le extrae calor a la corriente de hidrógeno puro hasta disminuir su temperatura a 150°C. El retenido del separador por membrana está compuesto por metano no reaccionado en la etapa de reacción, dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua e hidrógeno no recuperado en la membrana. Se aprovecha el poder calorífico de esta corriente inyectándola al combustor donde, además de la reacción 4, ocurren las siguientes reacciones de combustión:



Por último, el esquema **III** consta del reactor de reformado, el combustor y 2 unidades de separación por membranas. La “Membrana 1” es selectiva al CO_2 y tiene por objeto purificar la corriente de biogás a biometano, asumiendo para éste una composición molar del 96% de CH_4 . El permeado de esta membrana consta mayoritariamente de CO_2 y se suponen pérdidas del 15% de CH_4 [2]. Se aprovecha el poder calorífico del CH_4 en esta corriente ingresándola al combustor. Al igual que en el esquema **II**, luego de la etapa de reacción, se extrae hidrógeno puro a través de una membrana infinitamente selectiva de hidrógeno; “Membrana 2”, y la corriente de retenido también se alimenta al combustor.

Modelado matemático del reactor

Se propone un reactor multitubular para llevar a cabo el reformado de metano con vapor de agua para producir gas de síntesis. Para describir el comportamiento del reactor en estado estacionario, se



selecciona un modelo matemático pseudohomogéneo unidimensional, sin dispersión axial. En la Tabla 1 se presentan los balances y las condiciones de contorno del modelo matemático del reactor.

Para cuantificar las velocidades de las reacciones de reformado se consideran las expresiones cinéticas intrínsecas desarrolladas por Xu y Froment [3] (r_i) y los factores de efectividad globales de De Groote y Froment [4] (η_i). Las constantes de equilibrio, requeridas para evaluar las velocidades de reacción r_1 , r_2 y r_3 , se computan mediante las ecuaciones reportadas por De Groote y Froment [5]. Se asume en la simulación una temperatura de piel de tubo (T_w) constante. El coeficiente global de transferencia de calor (U) se estima según la correlación de Dixon y Creswell [6].

Se define la conversión de metano (X_{CH_4}), el rendimiento a hidrógeno en la etapa de reacción (η_R) y el rendimiento a hidrógeno global (η_G), respectivamente, como:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}^R}{F_{CH_4}^0}$$

$$\eta_R = \left(\frac{1}{4}\right) \frac{F_{H_2}^R}{F_{CH_4}^0}$$

$$\eta_G = \left(\frac{1}{4}\right) \frac{F_{H_2}^S}{F_{CH_4}^{BG}}$$

Tabla 1. Modelo matemático del reactor

| Balance de masa | | |
|---|--------------------|--|
| $\frac{dF_j}{dz} = -A_i \rho_B \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij} r_i^{obs}$, con $r_i^{obs} = \eta_i r_i$ | $F_j(z=0) = F_j^0$ | |
| Balance de energía | | |
| $\frac{dT}{dz} = \frac{M}{G \sum_{j=1}^5 C_{p_j}} \left[\rho_B \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_i) r_i^{obs} - 4 \frac{U}{d_{ii}} (T - T_w) \right]$ | $T(z=0) = T^0$ | |
| Balance de cantidad de movimiento | | |
| $\frac{dP}{dz} = -\frac{f \rho_g u_s^2}{d_p}$, con $f = \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B^3} \left[1.75 + \frac{150(1 - \varepsilon_B)}{Re} \right]$ | $P(z=0) = P^0$ | |

En la Tabla 2, se reportan las condiciones operativas del proceso y de diseño del reactor. Específicamente se toma como base de trabajo la producción de biogás (como biogás fresco) de una planta instalada en las cercanías de Bahía Blanca con una capacidad nominal de 9000 m³/día de biogás.

Tabla 2. Condiciones operativas del proceso y diseño del reactor

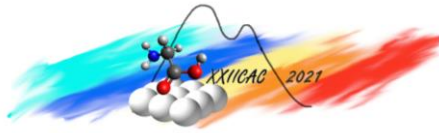
| Condiciones de entrada global del proceso | | | Condiciones operativas de entrada al reactor | | | |
|---|-----------------|-----------------|---|------------------------|------------------------|--------|
| F^{BG} | $y_{CH_4}^{BG}$ | $y_{CO_2}^{BG}$ | T^0 | P^0 | T_w | |
| 16.74 kmol.h ⁻¹ | 0.6 | 0.4 | 550 °C | 10 bar | 900 °C | |
| Condiciones de diseño del reactor | | | Catalizador (Ni/MgOAl ₂ O ₃) | | | |
| d_{ii} | d_{te} | n_i | ε_B | ρ_B | ρ_P | d_p |
| 0.040m | 0.042m | 40 | 0.49 | 1007kg.m ⁻³ | 1990kg.m ⁻³ | 0.005m |

Los esquemas de proceso **I-III** propuestos fueron modelados con Aspen HYSIS V10. En estos casos, los análisis del reactor se realizaron a partir de cálculos de equilibrio termodinámico basados en el método de minimización de energía libre de Gibbs. El modelo matemático destinado a los estudios de dimensionamiento del reactor fue resuelto a través del software gPROMS® ModelBuilder 4.0.0.

Resultados y discusión

La integración energética global del proceso se logra en todos los esquemas propuestos (**I-III**) igualando los calores necesarios para la etapa de calentamiento de las corrientes de ingreso al reactor (Q_1 y Q_2) y para la etapa de reacción (Q_3) con los calores extraídos de la combustión y de enfriamiento de las corrientes de: tope de combustión, gas de síntesis y flujo de hidrógeno (Q_4 , Q_5 , Q_6 y Q_7):

La Tabla 3 reporta los resultados obtenidos en Aspen HYSYS bajo las condiciones antes mencionadas. Se puede observar que para el esquema **II** y **III** no se requiere desviar una parte del biogás fresco al combustor para generar calor (%BGr) ya que el poder calorífico de las corrientes correspondientes de salida de las membranas es lo suficientemente grande como para generar el calor requerido. Además, no es necesario bajar la temperatura de los gases de tope de combustión (T_{TP}) a



150°C, en el caso del esquema **II** se extrajo calor hasta disminuir la temperatura hasta 447°C y para el caso del esquema **III** hasta 492.4°C.

Tabla 3. Resultados HYSYS

| ESQ. | %BGr ₁ | T _{Trp} [°C] ² | REACTOR –ENTRADA- | | | REACTOR –SALIDA- | | PROCESO | | |
|------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------|--|--|--|-------------------------|------------------|--|------------------|
| | | | F ⁰ [kmol/h] | y _{CH₄} ⁰ | y _{CO₂} ⁰ | y _{H₂O} ⁰ | F ^R [kmol/h] | η _R % | FV _{H₂} ^S [m ³ /h] | η _G % |
| I | 69% | 150.0 | 32.4 | 0.214 | 0.143 | 0.643 | 44.56 | 66.6 | 458.5 | 46.0 |
| II | 100% | 447.0 | 46.9 | 0.214 | 0.143 | 0.643 | 64.44 | 66.6 | 559.2 | 56.1 |
| III | 100% | 492.4 | 36.1 | 0.247 | 0.010 | 0.742 | 51.34 | 72.2 | 568.3 | 57.1 |

1) Porcentaje del flujo de biogás fresco hacia línea de reacción.

2) Temperatura de los gases de tope de combustión luego del enfriamiento (luego de Q₆)

El rendimiento a hidrógeno en la etapa de reacción (η_R) del esquema **I** y **II** es del 66.6%, mientras que para el del esquema **III** asciende a un 72.2%. Esto se debe a que la purificación de biogás a biometano, mejora las condiciones de equilibrio de las reacciones de reformado.

El rendimiento global (η_G) del esquema **I** es del 46% mientras que los de los esquemas **II** y **III** son del 56.1% y 57.1% respectivamente. También se observa un aumento en la producción de H₂ (FV_{H₂}^S) de 458 a 568 m³/h a medida que aumenta la complejidad del esquema propuesto (de **I** a **III**). Es imperativo remarcar que con los esquemas **II** y **III** se obtiene H₂ ultra puro mientras que el esquema **I** provee gas de síntesis como corriente de salida. Sin embargo, los rendimientos globales de los esquemas **II** y **III** no son significativamente diferentes. Para ahondar en el análisis, se simuló los reactores de reformado de ambos esquemas a partir de un diseño preliminar que cumpla con las especificaciones y resultados obtenidos en HYSYS. En la Tabla 4 se presentan los resultados de dimensionamiento y de las condiciones operativas de los reactores para los esquemas **II** y **III**. Puede observarse que las composiciones de salida son muy similares a las del equilibrio predichas por HYSYS, se calcularon alejamientos del equilibrio de 6.19°C y 5.37°C para los esquemas **II** y **III**, respectivamente.

Tabla 4. Diseño y condiciones de salida del reactor.

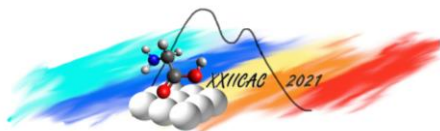
| ESQ. | L [m] | W [kg] | T ^R [°C] | ΔP/L [bar/m] | Q [kW] | ΔT _{eq} [°C] | y _{CH₄} ^R | y _{CO} ^R | y _{CO₂} ^R | y _{H₂} ^R | y _{H₂O} ^R | X _{CH₄} % | η _R % |
|------------|-------|--------|---------------------|--------------|--------|-----------------------|--|------------------------------|--|---|--|-------------------------------|------------------|
| II | 1.55 | 78.47 | 800.3 | 0.32 | 707.7 | 6.19 | 0.018 | 0.135 | 0.106 | 0.414 | 0.327 | 88.3 | 66.5 |
| III | 1.37 | 69.36 | 800.2 | 0.17 | 570.9 | 5.37 | 0.025 | 0.096 | 0.060 | 0.501 | 0.319 | 85.9 | 72.1 |

El reactor del esquema **III** requiere un volumen (carga de catalizador) un 13.4% menor que el del esquema **II** para conseguir las condiciones descritas en la Tabla 3. Esto es debido a la disminución del flujo molar de entrada del esquema **III** frente al esquema **II** (ver Tabla 3), ya que este último no cuenta con una membrana de purificación de biogás a biometano, por lo que el CO₂ no eliminado de la corriente que ingresa al reactor actúa no solo como un diluyente, sino que interviene desfavorablemente en el equilibrio químico. En efecto, la composición molar de H₂ es mayor en el esquema **III** que en el esquema **II** (ver Tabla 4). De manera similar a lo que ocurre en el reformador, la presencia de un contenido mayor de CO₂ en la línea de reacción impacta en la operación de la membrana selectiva a H₂ aguas abajo del reactor disminuyendo la presión parcial de hidrógeno del lado del retenido y por lo tanto aminorando la fuerza impulsora para la permeación. Esto implicaría el requerimiento de un equipo de purificación con mayor área de membrana para el esquema **II**.

Otra ventaja operativa del reactor del esquema **III** es que, al operar con una disminución apreciable del contenido de dióxido de carbono a la entrada del reactor, se minimiza la posibilidad de deposición de carbón en el catalizador de reformado.

Conclusiones

La producción de hidrógeno a partir de biogás fue estudiada a partir de diferentes esquemas de proceso planteando la integración energética del sistema. Se simuló 3 configuraciones para el proceso de producción de hidrógeno. El esquema **I** consta de un reactor de reformado y un combustor. El esquema **II** considera el agregado a lo simulado en el esquema **I** una membrana selectiva a hidrógeno aguas abajo del reactor. Por último, el esquema **III** incorpora al esquema **II** una membrana selectiva a dióxido de carbono antes del reformador (llevando la alimentación del mismo de biogás a biometano).



En todas las configuraciones se respetó una relación de alimentación de $F_{\text{H}_2}^0/F_{\text{CH}_4}^0=3$ al reactor de reformado.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que cuando se le agregan membranas de purificación al sistema de producción no es necesario derivar una porción de biogás fresco al combuster. El poder calórico de las corrientes de permeado o retenido (según corresponda) de las membranas es suficiente para generar el calor necesario para llevar a cabo la reacción y el calentamiento de las corrientes de entradas al reactor, de esta forma se logra que todo el biogás fresco ingrese al reactor de reformado (lo que implica mayor producción de H_2).

Si bien el esquema **III** no supera ampliamente la η_G del esquema **II**, el proceso con 2 membranas presenta ventajas operativas. Entre ellas, al no ingresar un alto contenido de CO_2 al reactor del esquema **III**, este requiere un volumen de reacción un 13.4% menor. Además, se minimiza así la posibilidad de deposición de carbono en el catalizador de reformado. De manera similar, se requiere menor área para la membrana selectiva de H_2 aguas abajo del reactor, debido a que el rendimiento a H_2 del reactor del esquema **III** es más grande, la presión parcial de H_2 es mayor aumentando la fuerza impulsora para la permeación, además disminuye el contenido de CO_2 que actúa como diluyente (inerte) en la alimentación a la membrana. Por último, el esquema **I** presenta un diseño más simple, pero la integración energética implica que se consuma biogás fresco en el combuster (con la consiguiente disminución en la producción de hidrógeno) y, además, la salida del sistema es una corriente de gas de síntesis y no de hidrógeno puro como en el caso de los esquemas **II** y **III**.

Nomenclatura

| | |
|--|---|
| A_t = área transversal del reactor [m^2] | U = coeficiente de transferencia de calor global [$\text{kJ}/(\text{K m}^2 \text{ h})$] |
| C_p = capacidad calorífica [$\text{kJ}/(\text{kmol K})$] | y = composición molar |
| d_p =diámetro de partícula de catalizador [m] | z = coordenada axial [m] |
| d_i = diámetro de tubo interno del reactor [m] | α = coeficiente estequiométrico |
| d_e = diámetro de tubo externo del reactor [m] | ΔT_{eq} =medida de aproximación de equilibrio [$^{\circ}\text{C}$] |
| f = factor de fricción de faning | ΔP = caída de presión [bar] |
| F = flujo molar [kmol/h] | ΔH = calor de reacción [kJ/kmol] |
| FV = flujo volumétrico [m^3/h] | ϵ = porosidad |
| G = flujo másico específico [$\text{kg}/(\text{h m}^2)$] | η = factor de efectividad global |
| L = largo del reactor [m] | η_G = rendimiento a hidrógeno global |
| M = masa molar [kg/kmol] | η_R = rendimiento a hidrógeno en la etapa de reacción |
| n_t = números de tubos | ρ = densidad [kg/m^3] |
| P = Presión [bar] | <i>Subíndice</i> |
| Q = calor [kW] | B = lecho |
| r = velocidad de reacción [$\text{kmol}/(\text{kg.h})$] | g = gas |
| Re = número de Reynolds | i = número de reacción |
| T = temperatura [K] | j = componentes |
| u_s = velocidad superficial [m/s] | p = partícula |
| W = masa del catalizador [kg] | TP = tope de combustión |
| X = conversión | w = pared |
| | <i>Supraíndice</i> |
| | 0 = condición de entrada al reactor |
| | BG = condición de biogás a la entrada |
| | obs = observable |
| | per = permeado |
| | S = condición de salida del proceso |
| | R = condición de salida del reactor |
| | ret = retenido |

Agradecimientos

Se agradece a CONICET, Agencia I+D+i y UNS por el aporte financiero.

Referencias

- [1] M. Adrover. Tesis Doctoral. UNS (2012)
- [2] Patterson, T., Esteves, S., Dinsdale, R., & Guwy, A. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK (2011) 1806–1816.
- [3] Xu, J., Froment, G.F. *AICHE J.*, Vol. 35. (1989) 88-96
- [4] De Groote, A. M., & Froment, G. F. *Applied Catalysis A: General*, (1996) Vol. 138, No.2, 245–264.
- [5] De Groote, A.M., Froment, G.F. *Reviews in Chem. Eng.*, (1995) Vol. 11, No. 2, 145-183.
- [6] Dixon, A.G., Creswell, D.L. *AICHE J.*, (1979) Vol. 25, No. 4, 663-675