

Estudio de reactores multifuncionales para intensificación del proceso de producción de hidrógeno puro a partir de biogás

López, Eduardo^{1*}, Del Pópolo Grzona, M. Victoria^{1,2}, Izurieta, Eduardo M.^{1,2}, Adrover, M. Esperanza^{1,2}, Borio, Daniel O.^{1,2}, Pedernera, Marisa N.^{1,2}

1. Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS – CONICET), Camino La Carrindanga km 7, CP8000, Bahía Blanca, Argentina

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

*elopez@plapiqui.edu.ar

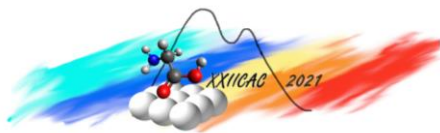
Palabras Claves: hidrógeno, reactor multifuncional, reactor de placas paralelas, reactor de membrana, biogás

Resumen

En el presente trabajo se presenta un diseño preliminar de un proceso de obtención de hidrógeno puro a partir de biogás, focalizando en la incorporación de reactores multifuncionales al proceso. Se exploran dos alternativas para el reactor de reformado: un reformador de placas paralelas y un reformador multitubular de tipo convectivo. En términos de integración energética, la opción del reactor de placas paralelas permitiría operar con menores volúmenes de reactor al integrar la cámara de combustión y el reactor en la misma unidad. Por otro lado, se estudia la incorporación de un reactor de *water-gas shift* operando en simultáneo con extracción de hidrógeno por membranas de Pd-Ag, lo que permite obtener una corriente de H₂ puro del mismo caudal molar que la producida en el reformador en forma de gas de síntesis. Los resultados alcanzados hasta el momento sugieren que el proceso podría ser llevado adelante con temperaturas máximas, volúmenes de reactor y áreas de membrana razonables, y con un superávit de energía apto para ser aplicado para otros fines.

Abstract

The present contribution presents preliminary studies regarding the design of a process for pure hydrogen production from biogas; specifically focusing on the implementation of multifunctional reactors in the process. Two different alternatives for the reforming reactor are addressed: a parallel plates reactor and a multitubular convective reformer. Both reactors fulfill the requirements. In terms of thermal integration, the parallel plates reactor appears more convenient as the possibility of combining the reformer and the combustion chamber in the same unit would lead to a volume reduction. At the reformer exit, the incorporation of a multitubular membrane reactor is proposed. In this reactor, the water gas shift reaction is conducted in parallel with hydrogen extraction from the reaction media. In these terms, the membrane reactor succeeds in producing a flowrate of pure hydrogen of the same amount as the received from the reformer as part of the syngas. The achieved results suggest that the process could be conducted with reasonable maximum temperatures, reactor volumes and membrane areas. Moreover, an energy surplus could be profited in other applications.



Introducción

La producción de hidrógeno a partir de biogás/biometano se señala como una alternativa muy interesante para afrontar la demanda futura de hidrógeno con bajas/nulas emisiones asociadas de CO_2 . El biogás, producido por digestión anaerobia de diversas materias primas de origen renovable, está constituido casi exclusivamente por una mezcla de metano y dióxido de carbono (50-70 % de CH_4). El biometano es obtenido por purificación de biogás, hasta un 97 % de CH_4 [1].

La tecnología dominante para la producción masiva de hidrógeno es la de reformado catalítico de gas natural con vapor de agua. Se trata de una reacción con limitaciones de equilibrio y presenta una endotermia elevada. Para operaciones a gran escala se prefiere un diseño de reactor en el que el calor requerido se transfiere de manera radiante, mientras que, a escalas más reducidas, se vuelven convenientes diseños de tipo convectivo. En estos, el calor es suministrado a través de una corriente de gases calientes provenientes de una cámara de combustión, con $T < 1200$ °C. Se alimentan a la cámara corrientes de salida de pilas de combustible, de rechazo de etapas de PSA o de membranas purificadoras de H_2 [2]. Dadas las escalas de las instalaciones existentes de producción de biogás, los reformadores convectivos aparecen como la opción más adecuada para producir H_2 a partir de esta fuente renovable.

Otra alternativa de diseño a considerar es la del uso de reactores multifuncionales, que conducen a la intensificación del proceso a través de fuertes reducciones de volumen y aumento en la eficiencia de la operación. Llevar a cabo el proceso de reformado de biogás/biometano con vapor mediante reactores multifuncionales, con acoplamiento de las reacciones de reformado con las de combustión en placas alternas, permitiría conseguir equipos compactos, mucho más pequeños y con transferencia de flujos calóricos muy elevados por unidad de área.

Los reactores de membrana, por otro lado, también son excelentes alternativas para maximizar la eficiencia del proceso. En estas unidades, la extracción selectiva de un producto del medio de reacción promueve el desplazamiento del equilibrio químico implicando un incremento de la conversión. Si el producto removido es H_2 , se obtiene además una forma de purificar el producto deseado.

En el presente trabajo se presenta un diseño preliminar de un proceso de obtención de hidrógeno puro a partir de biogás, focalizando en la incorporación de reactores multifuncionales al proceso. Se investiga la implementación de dos reformadores alternativos: un reformador multitubular convectivo o un reformador de placas paralelas. Por otro lado, se estudia además el desempeño de un reactor de membrana para el procesamiento del gas de síntesis buscando obtener una corriente de hidrógeno puro.

Marco teórico

Esquema del proceso

El proceso propuesto se esquematiza en la Figura 1 [3]. El sistema fue delineado buscando, por un lado, la integración energética global del proceso y, por otro, la incorporación de unidades de reacción que contribuyan a su intensificación

La planta incluye el reactor de reformado, un módulo de purificación por membrana del biogás (PMBG), un reactor de membrana para la generación adicional de H_2 y la purificación del gas de síntesis (RM), un combustor y equipos auxiliares. Tanto la corriente de biogás previamente desulfurado (BG) como la de agua de proceso ingresan a 25 °C y 10 bar.

La unidad "PMBG" es una membrana selectiva al CO_2 y tiene por objetivo purificar la corriente de biogás a biometano (BM). La corriente de permeado (PM) consta mayoritariamente del CO_2 extraído y presenta aproximadamente un 15 % de CH_4 [4]. Debido al alto poder calorífico del metano, la combustión de esta corriente es considerada como una de las fuentes de calor del proceso (Ec. 4, Tabla 1). Se incluyen unidades de compresión del aire de combustión y de esta corriente de permeado para equiparar la presión con la de la corriente proveniente de la otra unidad de membrana involucrada (RT). La corriente de retenido de la PMBG (BM), con 96 % molar de CH_4 , se mezcla con el agua de proceso e ingresa al reactor donde se verifican las reacciones de reformado de acuerdo a las Ecs 1, 2 y 3 (ver

Tabla 1). La corriente de entrada al reactor tiene un caudal de alrededor de 10 mol/s, una temperatura de 550 °C y composiciones molares de 24.7 % CH₄, 1.0 % CO₂ y 74.3 % H₂O (i.e., S/C = 3).

El gas de síntesis (GS) que sale del reactor a 800 °C es enfriado hasta una temperatura de 390 °C para ingresar a un reactor multitubular de membrana (RM). Aquí se lleva a cabo la reacción de WGS (Ec.2, Tabla 1) con una remoción selectiva del H₂ mediante una membrana de Pd-Ag. La separación continua del H₂ del gas de síntesis no sólo permite la obtención de una corriente pura de H₂ sino también provoca un desplazamiento del equilibrio de la reacción de WGS. A la salida de la unidad de membrana se obtiene una corriente de permeado de H₂ puro (FH) y una corriente de retenido (RT) compuesta por CH₄, CO₂, CO, H₂O e H₂ no recuperado en la membrana. Se aprovecha el poder calorífico de esta corriente a partir de la combustión de sus componentes de acuerdo a las Ecs. 4, 5 y 6 (Tabla 1):

Tabla 1: reacciones catalíticas involucradas en el proceso propuesto

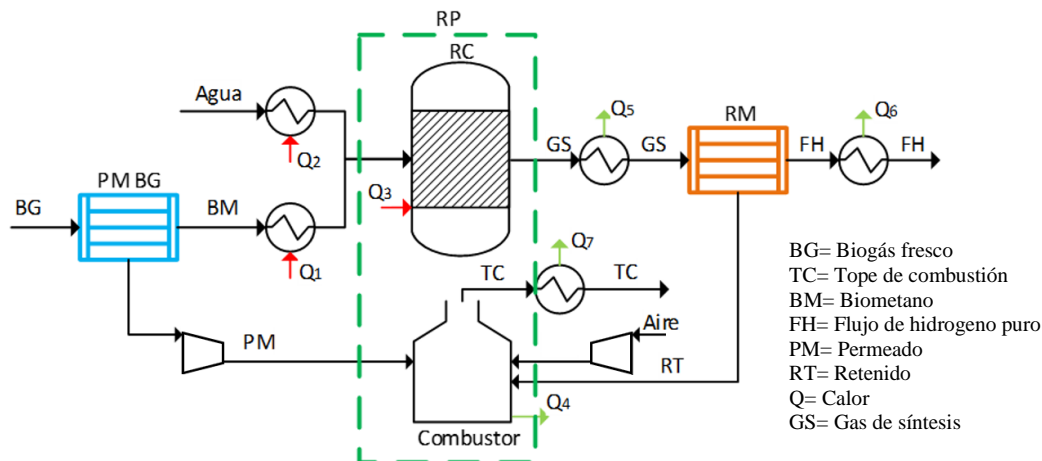
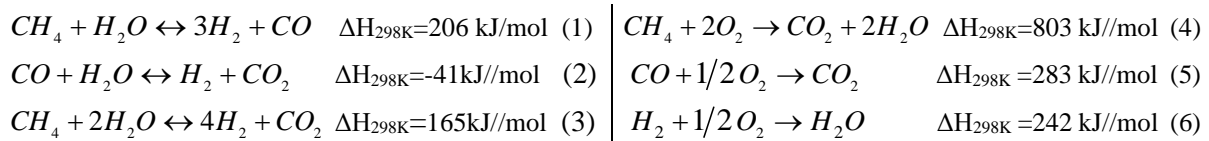


Figura 1. Esquema propuesto para la producción de hidrógeno puro a partir de biogás.

Focalizando en el diseño de los reactores, se analizan dos configuraciones alternativas para el reactor de reformado: un reactor multitubular convectivo (RC), calefaccionado por gases calientes generados en un combustor externo, o un reactor de placas paralelas (RP) donde se integra el reformador con el combustor en un único equipo (representado por línea a trazos en la Fig. 1). Para el RC se propone un diseño multitubular clásico (40 tubos de 4 cm de diámetro interno, en arreglo triangular, 190 cm de largo, carcasa de 35 cm de diámetro, 10 baffles equidistantes, 182.5 litros de volumen total del equipo). El catalizador se dispone dentro de los tubos y por la carcasa circula el gas de calefacción. Se analizaron configuraciones co- y contracorriente. El catalizador adoptado es Ni/MgO/Al₂O₃ (pellets esféricos de 5mm de diámetro).

Con respecto al reactor multifuncional de placas paralelas, en esta unidad se plantea promover el acoplamiento térmico de las reacciones endotérmicas de reformado con la combustión catalítica de diversas corrientes de rechazo. El diseño del RP adoptado (Figura 2a), está constituido por secciones alternadas de combustión y de reformado (21 y 20, respectivamente; todas rectangulares de 0.345cmx15cm), separadas por una pared metálica delgada. En cada sección se disponen estructuras metálicas corrugadas sobre las cuales está soportado el catalizador. Tanto el reformado como la combustión se llevan a cabo sobre un catalizador de Pd/Al₂O₃ [5]. Este diseño favorece la transferencia de calor entre las secciones, aporta estabilidad mecánica y permite la operación con mínimas ΔP.

Además, el diseño incorpora inyección distribuida del/los combustibles en la coordenada axial para moderar los picos de temperatura.

Aguas abajo del reformador, se implementa un reactor de membrana (RM) de configuración multitubular para llevar a cabo la reacción de *water-gas shift* con una membrana selectiva a H_2 (324 tubos, 0.7/1.4 cm de diámetro int/ext, en arreglo triangular, 95 cm de largo [6], carcasa de 45 cm de diámetro). El catalizador se dispone en la carcasa y por el interior de los tubos se colecta el H_2 permeado, operando sin gas de arrastre, a cocorriente (Figura 2b). La permeación se logra a través de una capa de Pd-Ag depositada sobre tubos de cerámica poroso multicapa de 4.5 μm de espesor (parámetros de permeación de Marcoberardino y col. [7]). El catalizador de WGS adoptado es Fe_3O_4/Cr_2O_3 . Mayor detalle de este diseño puede obtenerse en [8].

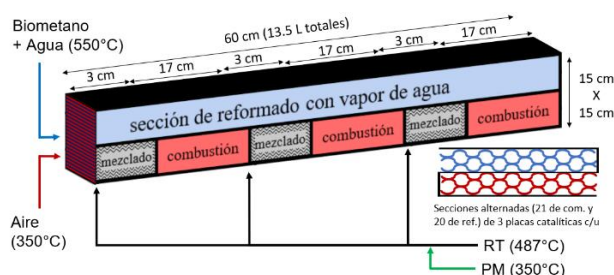


Figura 2a. Esquema del reactor de placas paralelas.



Figura 2b. Esquema del reactor de membrana.

Simulación de los reactores

El comportamiento en estado estacionario de los diferentes reactores bajo estudio (i.e., RC, RP y RM) se analiza a través de su simulación numérica. Por razones de espacio no se presentan en este reporte las ecuaciones de balances, cinéticas, etc; solo se comentan algunos aspectos generales y se referencian las fuentes donde se puede encontrar la información detallada. Para el RC se adopta un modelo 1D pseudohomogéneo. Los detalles del modelo se presentan en otro trabajo presentado en este congreso [3], con el agregado, en esta contribución, del balance de energía para los gases calientes que fluyen en la carcasa del reformador convectivo. El modelado matemático del RP se ha realizado siguiendo los lineamientos reportados por Gritsch [5], adoptándose las ecuaciones de balance y cinéticas allí presentadas. Se trata de un modelo 1-D heterogéneo, que toma en cuenta transporte axial de calor y dispersión axial de masa. Por último, el comportamiento del RM se simula según lo reportado por Adrover [8]. Se adopta un modelo 1-D pseudohomogéneo que contempla los efectos térmicos en el reactor. Los diferentes modelos de los reactores estudiados se han implementado en el ambiente gPROMS® ModelBuilder 4.0.0.

Resultados y discusión

El proceso propuesto permite procesar una corriente de biogás para obtener H_2 puro por reformado con vapor de agua. El balance global de energía (como sumatoria de los Q_x involucrados, ver Fig. 1) indica que el proceso sería factible de ser operado de manera energéticamente autosuficiente, incluso con excedente de calor en las corrientes de salida, aunque resulta evidente la necesidad de realizar un estudio de integración energética más detallado. Se producen 581 Nm^3/h de H_2 ultrapuro. La otra corriente de salida del sistema está compuesta por N_2 , O_2 y CO_2 , siendo este último proveniente de biomasa (i.e., ciclo cerrado de CO_2).

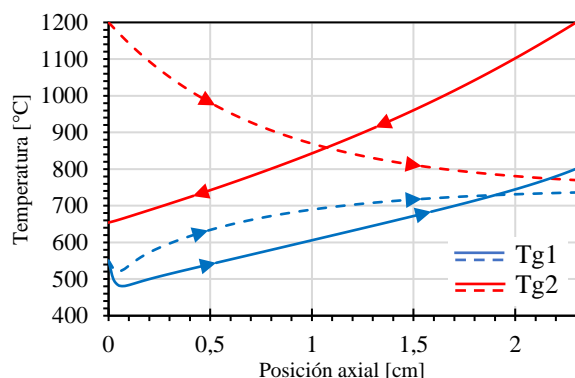


Figura 3. Perfiles axiales de temperatura del gas de reformado (Tg1) y de los gases calientes (Tg2). Línea sólida: a contracorriente, línea punteada: a cocorriente.

producción de hidrógeno en el reformador de $578 \text{ Nm}^3/\text{h}$ como componente del gas de síntesis de salida.

La Fig. 3 presenta los perfiles axiales de temperatura resultante de la simulación del RC en las configuraciones co- y contracorriente. Se observa que no es posible, con el diseño seleccionado, alcanzar una temperatura de salida de 800 °C en la corriente de reformado con una configuración a cocorriente, pero sí para la variante a contracorriente. Para este esquema, la temperatura de los gases calientes de salida de alrededor de 650 °C (curva roja, línea sólida) indica la conveniencia de recuperar calor de esta corriente. En este caso, se alcanza una conversión de metano del 85.3% , con un alejamiento del equilibrio de 9.3 °C y una

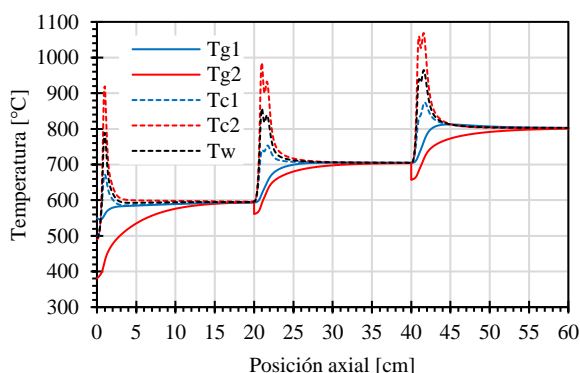


Figura 4a. Perfiles axiales de temperatura en la sección de reformado (1: azul), de combustión (2: rojo) y de pared (negro). Línea sólida: gases, línea punteada: sólidos.

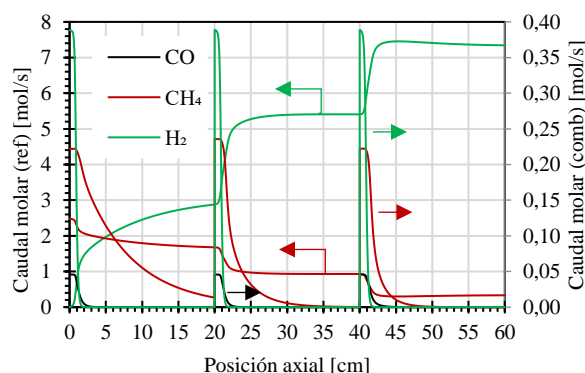
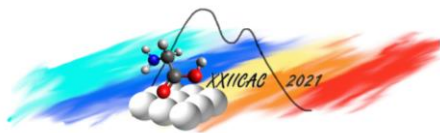


Figura 4b. Perfiles axiales de flujo molar para las secciones de reformado y de combustión.

Para el escenario simulado, la Fig. 4a reporta los perfiles axiales de temperatura en el RP, en tanto que en la Fig. 4b se muestran los correspondientes perfiles axiales de flujo molar. Se reporta información para ambas secciones del reactor (i.e., reformado y combustión). En la Fig. 4a, puede apreciarse en primera instancia el efecto de las 3 inyecciones laterales de combustible, alcanzándose picos de temperatura de 920 , 985 y 1060 °C , respectivamente. Además, cada inyección se realiza en una zona inerte de 3 cm (sin catalizador de combustión), necesaria para propiciar el mezclado de la alimentación lateral con la corriente principal proveniente de la zona anterior [9]. Se observa allí el *cold-shot* ocasionado por la menor temperatura de la corriente de combustible ingresante. Se aprecia también un desdoblamiento en cada pico de temperatura (sobre todo en el 2^{do} y 3^{er} tramo) debido a las diferentes velocidades de reacción para la combustión de H_2 y de CH_4 (hay muy bajos niveles de CO por la alta conversión alcanzada en el RM).

La primera zona del reactor cumple, además, la finalidad de completar el precalentamiento de la corriente de gases de combustión desde su temperatura de entrada ($\sim 380 \text{ °C}$) hasta unos 600 °C . La evolución de los perfiles en la corriente de reformado (ver Fig. 4b) se encuentra fuertemente ligada a los cambios de T en el catalizador de esta sección (Tc1), alcanzándose el objetivo de equilibrio químico sobre el final de la tercera zona a $T = 800 \text{ °C}$. El caudal de aire de combustión se ajustó a estos efectos, requiriéndose aquí un exceso de oxígeno de 5% con respecto al estequiométrico. La corriente de gases de combustión abandona el reactor con conversión completa de todos los combustibles.



En el reactor de membrana se alcanzan niveles de conversión de CO de 89.6 %, una recuperación de hidrógeno de 86 % (definida como el flujo de H₂ permeado con respecto al H₂ en permeado + retenido) y una producción de H₂ puro de 581 Nm³/h. Se verifica un incremento de temperatura dentro del reactor de 96 °C. La corriente de retenido del RM presenta una composición de 16.5 % de H₂, 1.9 % de CO y 5.0 % de CH₄ (molar) como especies combustibles a ser recicladas a la cámara de combustión o al reactor de placas paralelas. Un resultado a destacar en la performance del RM estudiado es que en esta unidad se logra separar como hidrógeno puro el mismo caudal molar que es alimentado al equipo en la mezcla de gas de síntesis proveniente del reformador. Asimismo, se producen alrededor de 95 Nm³/h de H₂ adicionales como resultado de la reacción de WGS con desplazamiento del equilibrio químico.

Conclusiones

A través de la simulación de los equipos principales, se analiza la factibilidad de producir H₂ puro a partir del reformado con vapor de una corriente de biogás, con la incorporación de dos unidades de membrana: la primera para purificar el biogás y la segunda para la reacción de WGS, para generar H₂ adicional y separarlo por permeación selectiva. Corrientes de ambos módulos de membrana son enviadas como combustible para suministrar calor a la reacción de reformado. Se exploran dos diseños alternativos para el reformador: un reformador convectivo y un reformador de placas paralelas. En términos de integración energética, la opción del reactor de placas paralelas permitiría operar con menores volúmenes totales al integrar la cámara de combustión y el reactor en la misma unidad. Por otro lado, la incorporación de un reactor de WGS de membrana permite obtener una corriente de H₂ puro del mismo caudal molar que la producida en el reformador en forma de gas de síntesis.

Los resultados alcanzados hasta el momento sugieren que el proceso podría ser llevado adelante con temperaturas máximas, volúmenes de reactor y áreas de membrana razonables, y con un superávit de energía apto para ser aplicado para otros fines. De todas maneras, se debería realizar un estudio más detallado en términos de integración energética para la planta en su conjunto.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] G. Saur, A. Milbrandt en Renewable Hydrogen Potential from Biogas in the United States, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, USA (2014).
- [2] J. Rostrup-Nielsen, J. Christiansen en Concepts In Syngas Manufacture, Catalytic Science Series: Volume 10, World Scientific (2011).
- [3] V. Del Popolo, E. López, M. Pedernera en Anales del XXII Congreso Argentino de Catálisis. La Plata, Argentina (2022).
- [4] 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.
- [5] A. Gritsch. Tesis Doctoral. Universitaet Stuttgart, Alemania (2009).
- [6] F. Van Berkel, C. Hao, C. Bao, C. Jiang, H. Xu, J. Morud, T. Peters, E. Soutif, J.W. Dijkstra, D. Jansen, B. Song; Energy Procedia. 37 (2013) 1076–1084.
- [7] G. Di Marcoberardino, S. Foresti, M. Binotti, G. Manzolini; Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 129 (2018) 131–141.
- [8] M. Adrover. Tesis Doctoral. UNS (2012).
- [9] E. Izurieta, E. Adrover, M. Pedernera, E. López; Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 147 (2020) 107711.