



**Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

---

**PURIFICACIÓN DE MEZCLAS H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>  
MEDIANTE EL PROCESO “STEAM-IRON”  
CON ÓXIDOS DE HIERRO**

Autor

Carlos Galve Tello

Director y Ponente

Jaime Lachén Mateo

Jose Ángel Peña Llorente

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza

Septiembre 2016

Purificación de mezclas  $H_2$ - $CO_2$  mediante el proceso "Steam-Iron" con óxidos de hierro

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. Carlos Galve Tello

con nº de DNI 73105465B en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)  
Purificación de mezclas H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mediante el proceso "Steam-Iron" con óxidos  
de hierro

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 19 de Septiembre de 2016



Fdo: Carlos Galve Tello

# Purificación de mezclas $H_2 - CO_2$ mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro.

## Resumen

Es necesario encontrar una fuente de energía alternativa para sustituir al sistema energético actual dominado por los combustibles fósiles, principales causantes de la emisión de los gases de efecto invernadero y la contaminación atmosférica. Un potencial vector energético es el hidrógeno, que se posiciona como una buena solución a la actual dependencia de los hidrocarburos y que puede ser utilizado en pilas de combustible.

En este trabajo se ha estudiado la producción de hidrógeno de gran pureza a partir de mezclas de  $H_2$  y  $CO_2$  mediante el proceso “*Steam-Iron*”.

Esta técnica, está basada en las propiedades redox de los óxidos de hierro. Se ha trabajado con hematita ( $Fe_2O_3$ ) aditivada con alúmina y ceria (conocido como “*óxido triple*”), para la mejora de sus propiedades mecánicas y cinéticas.

El proceso “*Steam-Iron*” consta de dos etapas, una primera en la que, mediante la introducción de la corriente reductora, se reduce el óxido de hierro a hierro metálico (*etapa de reducción*). Con la posterior introducción de vapor de agua, se reoxida el sólido y se obtiene una corriente de hidrógeno puro fácilmente separable del agua sin reaccionar por condensación (*etapa de oxidación*).

Se ha trabajado en un reactor de lecho fijo, en el que se han realizado experimentos para diferentes temperaturas de reducción, en un rango entre 650 y 850 °C. Se ha estudiado también el efecto de la presión parcial de reactivos alimentados, así como el efecto producido por el número de ciclos repetitivos (*efecto de envejecimiento*).

El sólido empleado ha sido caracterizado mediante las técnicas BET y XRD. Además, se ha determinado el efecto de la temperatura en el sólido tras la realización de los ciclos mediante SEM.



## ÍNDICE

<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1. Crisis energética y medioambiental .....	1
1.2. Hidrógeno como vector energético .....	2
1.3. Producción de hidrógeno .....	3
1.4. Purificación de hidrógeno.....	6
1.5. Steam-IronProcess (SIP).....	6
1.6. Objetivos TFG.....	8
<b>2. Sistema Experimental</b> .....	<b>9</b>
2.1. Descripción del sistema experimental.....	9
2.2. Descripción del sólido.....	11
2.3. Caracterización del sólido fresco.....	12
<b>3. Estudios Previos</b> .....	<b>14</b>
3.1. Equilibrios termodinámicos .....	14
3.2. Análisis termogravimétrico .....	17
<b>4. Resultados</b> .....	<b>21</b>
4.1. Experimento de referencia.....	21
4.1.1. Etapa de reducción.....	22
4.1.2. Etapa de oxidación.....	23
4.2. Análisis de la temperatura en la etapa de reducción.....	24
4.3. Análisis de la temperatura en la reducción sobre la etapa de oxidación. ....	25
4.5. Análisis del número de ciclos.....	26
4.4. Análisis del efecto de la presión parcial de los reactivos alimentados.....	28

4.5.1. Análisis del efecto de la presión parcial de los reactivos alimentados en la etapa de reducción.....	28
<b>5. Caracterización del sólido tras los experimentos .....</b>	<b>32</b>
5.1. XRD .....	32
5.2. SEM .....	33
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>36</b>
<b>7. Referencias bibliográficas.....</b>	<b>38</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>46</b>
<b>A1. Calibración de los medidores-controladores de flujo másico (gases) y de la bomba HPLC (líquidos) .....</b>	<b>46</b>
<b>A2. Método cromatográfico e identificación de compuestos .....</b>	<b>50</b>
<b>A3. Síntesis óxido triple.....</b>	<b>55</b>
<b>A4. Técnicas de caracterización .....</b>	<b>56</b>
A4.1. Difracción de rayos X (XRD) .....	56
A4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	56
A4.3. Superficie específica (BET) .....	57
<b>A5. Descripción de operación en la planta .....</b>	<b>58</b>
<b>A6. Tiempo de retardo de la planta .....</b>	<b>61</b>
<b>A7. Ensayo de reproducibilidad .....</b>	<b>62</b>
<b>A8. Experimento con hidrógeno puro .....</b>	<b>63</b>
<b>A9. Experimentos con mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> analizando el efecto de la temperatura de reducción .....</b>	<b>635</b>
A9.1. Experimento Temperatura: 650 °C. Sólido triple + SiC .....	65

Purificación de mezclas H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro

A9.2.	<i>Experimento Temperatura: 700 °C. sólido triple + SiC.....</i>	<i>67</i>
A9.3.	<i>Experimento Temperatura: 750 °C. sólido triple + SiC.....</i>	<i>69</i>
A9.4.	<i>Experimento Temperatura: 800 °C. Sólido Triple + SiC .....</i>	<i>71</i>
A9.5.	<i>Experimento Temperatura: 850 °C. Sólido Triple + SiC .....</i>	<i>73</i>



## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. - Consumo global de hidrógeno en la industria. Adaptado de [32] .....	3
Figura 1.2. - Esquema del proceso SMR. Adaptado de [3] .....	4
Figura 1.3. - Esquema del proceso Steam-Iron. Adaptado de [40] .....	7
Figura 2.1. - Diagrama del Sistema Experimental .....	9
Figura 2.2.- Difractograma XRD del sólido fresco sin reaccionar .....	13
Figura 3.1.-Equilibrios termodinámicos para mezclas H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> por minimización de energía de Gibbs. ....	15
Figura 3.2.- Diagrama de <i>Baur-Glaessner</i> de equilibrios de óxidos de hierro en fase sólida en función de las concentraciones de especies oxidantes y reductoras.....	17
Figura 3.3.- Pérdida de masa normalizada (respecto masa inicial) en la reducción del sólido triple a diferentes alimentaciones de CO <sub>2</sub> en rampa de temperatura .....	18
Figura 3.4.- Ratios de H <sub>2</sub> para diferentes porcentajes de CO <sub>2</sub> presentes en la alimentación sobre el diagrama de <i>Baur-Glaessner</i> .....	19
Figura 3.5.- Pérdida de masa normalizada (respecto masa de la muestra) en la reducción del sólido triple a diferentes temperaturas .....	20
Figura 4.1. - Flujos molares para la primera etapa de reducción a T= 800 °C.....	23
Figura 4.2. - Balances de materia elementales para la primera etapa de reducción a T= 800 °C .....	23
Figura 4.3. - Ratio de H <sub>2</sub> para la primera etapa de oxidación a T= 500 °C .....	24
Figura 4.4. -Ratios de CO para la etapa de reducción a diferentes temperaturas de operación. ....	25

Figura 4.5. - Ratios de CO para las reducciones a diferentes temperaturas sobre <i>Baur-Glaessner</i> (equilibrio G-S) y predicción de equilibrio G-G .....	26
Figura 4.6. - Ratio de H <sub>2</sub> para las etapas de oxidación con reducciones diferentes temperaturas.....	27
Figura 4.7.- Ratios de CO para las reducciones 1 y 3 empleando 650, 700 y 850 °C como temperatura de reducción.....	29
Figura 4.8. - Cantidadde H <sub>2</sub> producido por cada 100 de sólido durante 3 ciclos redox consecutivos en la etapa de oxidación.....	30
Figura 4.9 - Ratios de CO para la primera reducción con diferentes presiones parciales a T= 800 °C .....	31
Figura 5.1. - XRD del sólido triple tras tres ciclos redox a diferentes temperaturas.....	33
Figura 5.2. - Imágenes SEM de una partícula de <i>óxido triple</i> tras ser sometido a 3 ciclos a T= 650°C.....	34
Figura 5.3. - Imágenes SEM de una partícula de <i>óxido triple</i> tras ser sometido a 3 ciclos a T= 700°C.....	34
Figura 5.4. - Imágenes SEM de una partícula de <i>óxido triple</i> tras ser sometido a 3 ciclos a T= 750°C.....	34
Figura 5.5. - Imágenes SEM de una partícula de <i>óxido triple</i> tras ser sometido a 3 ciclos a T= 800°C.....	35
Figura 5.6. - Imágenes SEM de una partícula de <i>óxido triple</i> tras ser sometido a 3 ciclos a T= 850°C.....	35
Figura A.1.1. - Recta de calibrado correspondiente al He.....	47
Figura A.1.2.- Recta de calibrado correspondiente al CO <sub>2</sub> .....	47
Figura A.1.3.- Recta de calibrado correspondiente al CH <sub>4</sub> .....	48

Figura A.1.4.- Recta de calibrado correspondiente al H <sub>2</sub> .....	48
Figura A.1.5.- Recta de calibrado correspondiente al Ar .....	49
Figura A.1.6.- Recta de calibrado correspondiente a la bomba HPLC .....	49
Figura A.2.1.- Esquema de funcionamiento de las columnas cromatográficas.....	51
Figura A.2.2.- Recta de calibración cromatográfica del H <sub>2</sub> .....	52
Figura A.2.3.- Recta de calibración cromatográfica del Ar .....	52
Figura A.2.4.- Recta de calibración cromatográfica del CO .....	53
Figura A.2.5.- Recta de calibración cromatográfica del CO <sub>2</sub> .....	53
Figura A.2.6.- Recta de calibración cromatográfica del CH <sub>4</sub> .....	54
Figura A.2.7.- Recta de calibración cromatográfica del H <sub>2</sub> O.....	54
Figura A.6.1. - Distribución de presiones parciales de Ar normalizadas en función del tiempo. ....	61
Figura A.7.1. - Ensayo de reproducibilidad para la primera etapa de reducción a T= 650 °C .....	62
Figura A.8.1. - Ratios de H <sub>2</sub> para las etapas de reducción a T= 600 °C .....	64
Figura A.8.2. - Ratios de H <sub>2</sub> para las etapas de oxidación a T= 500 °C .....	64
Figura A.9.1. - Flujos molares para la 1ª Reducción T=650 °C .....	65
Figura A.9.2. - Flujos molares para la 2ª Reducción T=650° C .....	65
Figura A.9.3. - Flujos molares para la 3ª Reducción T= 650 °C .....	65
Figura A.9.4. - Balances de materia para la 1ª Reducción. T= 650 °C.....	65
Figura A.9.5. - Balances de materia para la 2ª Reducción T=650°C.....	66

Figura A.9.6. - Balances de materia para la 3 <sup>a</sup> Reducción. T=650 °C.....	66
Figura A.9.7. - Ratios de CO para las etapas de reducción.T= 650 °C .....	66
Figura A.9.8. - Ratios de H <sub>2</sub> para las etapas de reducción. T= 650 °C .....	66
Figura A.9.9. - Flujos molares para la 1 <sup>a</sup> Reducción T= 700 °C .....	67
Figura A.9.10. - Flujos molares para la 2 <sup>a</sup> Reducción. T= 700 °C .....	67
Figura A.9.11. - Flujos molares para la 3 <sup>a</sup> Reducción. T= 700 °C .....	67
Figura A.9.12. - Balances de materia para la 1 <sup>a</sup> Reducción. T= 700 °C.....	67
Figura A.9.13. - Balances de materia para la 2 <sup>a</sup> Reducción. T= 700 °C.....	68
Figura A.9.14. - Balances de materia para la 3 <sup>a</sup> Reducción. T= 700 °C .....	68
Figura A.9.15. - Ratios de CO para las etapas de reducción. T= 700 °C .....	68
Figura A.9.16. - Ratios de H <sub>2</sub> para las etapas de reducción. T= 700 °C .....	68
Figura A.9.17. - Flujos molares para la 1 <sup>a</sup> Reducción. T= 750 °C .....	69
Figura A.9.18.- Flujos molares para la 2 <sup>a</sup> Reducción. T= 750 °C .....	69
Figura A.9.19. - Flujos molares para la 3 <sup>a</sup> Reducción. T= 750 °C .....	69
Figura A.9.20. - Balances de materia para la 1 <sup>a</sup> Reducción. T= 750 °C .....	69
Figura A.9.21. - Balances de materia para la 2 <sup>a</sup> Reducción. T= 750 °C.....	70
Figura A.9.22. - Balances de materia para la 3 <sup>a</sup> Reducción. T= 750 °C .....	70
Figura A.9.23. - Ratios de CO para las etapas de reducción. T= 750 °C .....	70
Figura A.9.24. - Ratios de H <sub>2</sub> para las etapas de reducción. T= 750 °C .....	70
Figura A.9.25. - Flujos molares para la 1 <sup>a</sup> Reducción. T= 800 °C .....	71

Figura A.9.26. - Flujos molares para la 2ª Reducción. T= 800 °C .....	71
Figura A.9.27. - Flujos molares para la 3ª Reducción. T= 800 °C .....	71
Figura A.9.28. - Balances de materia para la 1ª Reducción. T= 800 °C .....	71
Figura A.9.29. - Balances de materia para la 2ª Reducción. T= 800 °C.....	72
Figura A.9.30. - Balances de materia para la 3ª Reducción. T= 800 °C.....	72
Figura A.9.31. - Ratios de CO para las etapas de reducción. T= 800 °C .....	72
Figura A.9.32. - Ratios de H <sub>2</sub> para las etapas de reducción. T= 800 °C .....	72
Figura A.9.33. - Flujos molares para la 1ª Reducción. T= 850 °C .....	73
Figura A.9.34. - Flujos molares para la 2ª Reducción. T= 850 °C .....	73
Figura A.9.35. - Flujos molares para la 3ª Reducción. T= 850 °C .....	73
Figura A.9.36. - Balances de materia para la 1ª Reducción. T= 850 °C .....	73
Figura A.9.37. - Balances de materia para la 2ª Reducción. T= 850 °C.....	74
Figura A.9.38. - Balances de materia para la 3ª Reducción. T= 850 °C .....	74
Figura A.9.39. - Ratios de CO para las etapas de reducción. T= 850 °C .....	74
Figura A.9.40. - Ratios de H <sub>2</sub> para las etapas de reducción. T= 850 °C .....	74

## **INDICE DE TABLAS**

Tabla 4.1. - Condiciones de operación y composición de la alimentación para experimento de referencia .....	21
Tabla A.2.1.- Conductividad térmica de los compuestos .....	51



# 1. Introducción

En este apartado, se va a describir la situación energética actual, así como los problemas medioambientales que se están produciendo por el uso de los combustibles fósiles como principales fuentes de energía. Además, se analizarán las principales alternativas, así como se procederá a una descripción de sus características y aplicaciones inmediatas. También se comentarán los procesos principales de producción y purificación, destacando el proceso “*Steam-Iron*”, que es el utilizado en este trabajo, destacando las principales etapas del proceso y las reacciones que tienen lugar.

## 1.1. Crisis energética y medioambiental

El elevado consumo de combustibles fósiles a lo largo de las últimas décadas, ha sido el principal causante del actual calentamiento global, la polución y la contaminación medioambiental [1]. Estos problemas, lejos de desaparecer, se ven agravados debido a un aumento de la demanda energética y la dependencia de los combustibles fósiles [2]. En este momento, estos combustibles (carbón, petróleo y gas natural) suplen cerca del 80% de la demanda energética global, y algunos estudios prevén que siga creciendo, llegando a alcanzar valores en torno a  $6 \times 10^{14} - 10^{15}$  MJ en el año 2050 [3].

Junto al sector industrial, uno de los que más intervienen en la emisión de gases a la atmósfera es el sector del transporte [4], donde el consumo de combustible se ha visto incrementado con el paso de los años. Se ha reportado que más del 30% de la energía consumida por la Unión Europea se debe a dicho sector [3]. Ésta ha sufrido un aumento desde los años 70 del pasado siglo, llegando a incrementarse en más de un 120% desde entonces, y se espera que siga creciendo a un ritmo incluso mayor [4]. Dichas emisiones, siendo las principales causantes del llamado “*efecto invernadero*”, son en su mayoría emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) [5].

Una de las opciones para mitigar el cambio climático y reducir las emisiones de efecto invernadero pasa por el desarrollo de las energías renovables [6]. De acuerdo con esto, se antoja necesario encontrar una fuente de energía que sea renovable, limpia y capaz de sustituir las necesidades energéticas actuales, que realizan los combustibles fósiles [7].



En esta situación, se presenta el hidrógeno como un importante vector energético capaz de paliar, al menos en parte, las causas de la presente crisis. Según numerosos autores [3, 4, 7, 9, 10, 12], éste puede llegar a jugar un papel creciente en la sustitución de los actuales combustibles, además de que puede tener importancia en el desarrollo de una economía sostenible, evitando la dependencia actual de los hidrocarburos en sectores como el transporte y residenciales [8, 10].

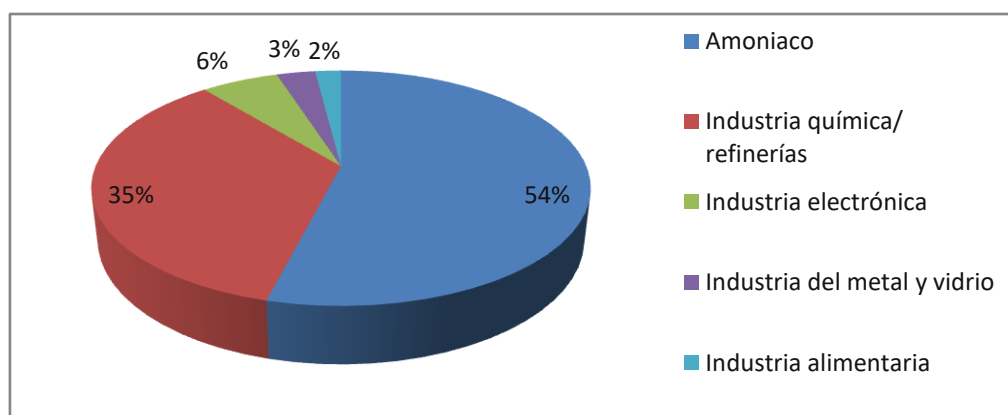
## **1.2. Hidrógeno como vector energético**

El hidrógeno puede llegar a ser un combustible prometedor para el futuro, ya que, al ser producido por fuentes de energía renovables, tiene la capacidad de reducir las emisiones de efecto invernadero [7, 12]. Se trata del elemento más abundante del universo, con una alta reactividad, por lo que se encuentra normalmente combinado con otros elementos [9, 10]. Cabe destacar su uso como combustible en numerosas aplicaciones en las que ya están presentes los combustibles fósiles [4], tales como en el sector de la automoción ya que posee buenas propiedades para ello [10], además de ofrecer beneficios inmediatos en términos de polución y emisión de gases [4, 5, 10]. Su combustión genera una mayor cantidad de energía por unidad de masa (122 MJ/kg) que cualquier otra sustancia y 2.75 veces más que los hidrocarburos más habitualmente utilizados [10, 11, 12].

Además, su uso en pilas de combustible lo convierte en un vector energético eficiente y limpio [9], ya que no emite gases contaminantes ni de efecto invernadero. Una de las más utilizadas, sobre todo en vehículos, es la pila de membrana de polimérica (*PolyElectrolite Membrane Fuel Cell* ó PEMFC). Esta pila, posee un rendimiento energético de hidrógeno a electricidad del 47%, lo que hace este sistema competitivo respecto a los motores de combustión interna convencionales [13]. Además, opera a bajas temperaturas, entre 60 y 80 °C, lo que hace que tenga un arranque rápido y una buena respuesta a los cambios de demanda energética [14]. Sin embargo, es necesario que el hidrógeno contenga menos de 10 ppm de CO [15], así como que no contenga amoníaco [16,22] o sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) [17], que puedan afectar al ánodo de la celda combustible, normalmente de platino [14-18].

Purificación de mezclas  $H_2$ - $CO_2$  mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro

Actualmente, su principal uso en la industria es como materia prima para la fabricación de amoniaco, por el proceso *Haber-Bosch*, además de ser un reactivo clave en las refinerías, usado en procesos de hidrocraqueo y desulfuración [26]. La figura 1.1 muestra el porcentaje de consumo para cada aplicación.



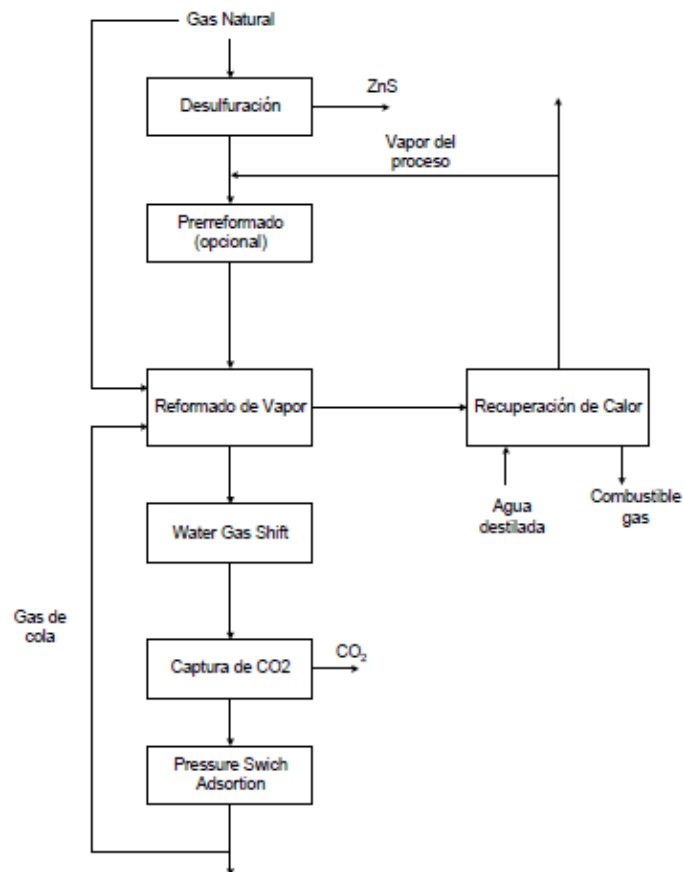
**Figura 1.1.** - Consumo global de hidrógeno en la industria. Adaptado de [26]

### 1.3. Producción de hidrógeno

La obtención de hidrógeno se lleva a cabo mayoritariamente en los procesos de reformado [19-22], siendo los que emplean gas natural como materia prima los más utilizados. El reformado de metano con vapor de agua (SMR), supone en la actualidad aproximadamente el 75% de producción mundial de hidrógeno [19].

La figura 1.2 muestra un esquema simplificado del proceso de reformado de metano con vapor de agua [3]. Inicialmente, se tienen las etapas previas, como son la desulfuración para la eliminación del azufre que pueda contener la alimentación, así como una etapa opcional de pre-reformado, antes de introducirlo en el reactor. A continuación, en la etapa de reformado se introduce más gas natural, para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos (r. 1.1 y r. 1.2), obteniéndose una mezcla de gases constituidos principalmente por  $H_2$  y algunas impurezas [21, 22] tales como  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $CH_4$  que no ha reaccionado. Dicha etapa de reformado opera a unas temperaturas altas, entre 800 y 1000 °C, y a unas presiones comprendidas entre 3 y 4 MPa [21], ya que la operación a altas presiones favorece la conversión de  $CH_4$  [9, 19, 21]. Posteriormente, la corriente de salida, será enfriada favoreciendo la reacción “*Water*

*Gas Shift*” (WGS) (r. 1.3) [25], que operará a unas temperaturas entre 400 y 500 °C y reduciendo a valores menores del 5% la presencia del CO [3, 25]. A la salida del reactor, se aplicarán los sistemas de purificación de la corriente de salida, introduciendo inicialmente el sistema de adsorción de CO<sub>2</sub> o la introducción de ciclos PSA (“*Pressure Swing Adsorption*”), necesarios para obtener un hidrogeno de alta pureza [14, 15]. Además, a la salida de las etapas de purificación, el H<sub>2</sub> que no ha sido recuperado, es mezclado de nuevo con los gases a la salida del reformado, para realizar la WGS [9, 25], obteniendo un alto rendimiento [3]. Parte del calor para llevar a cabo el reformado (reacción endotérmica), es obtenido de la combustión de parte del gas natural empleado en la operación del reformado [3], aunque también es posible obtener el calor, a través de la combustión del gas de cola de los ciclos de purificación [25].

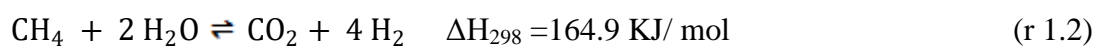
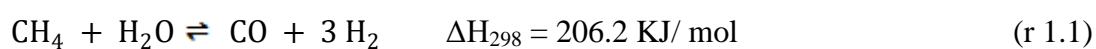


**Figura 1.2.** -Esquema del proceso SMR. Adaptado de [3]

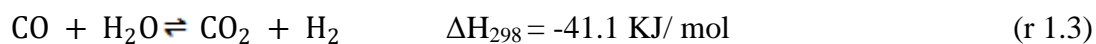
Los métodos PSA consisten básicamente en la adsorción de las moléculas de gran tamaño (óxidos de carbono) en lechos de carbón activo o zeolitas, que dejan pasar el

hidrógeno a su través. La disposición en serie de lechos de estas características permite llegar hasta la pureza de hidrógeno requerida (típicamente pureza 50 para aplicaciones PEMFC). Una vez los lechos están saturados en la especie carbonada, es necesario proceder a la descompresión para desorber dichas especies. La operación en continuo implica por tanto la existencia de una batería de lechos en serie y paralelo que permitan la operación de adsorción y desorción simultánea en líneas distintas de proceso PSA.

Las reacciones principales que tienen lugar en el proceso se describen como (r 1.1) y (r 1.2) [3, 9, 20]. Ambas son reacciones endotérmicas, necesitando un gran aporte de energía para mantenerlas [19, 20].



La tercera reacción, ocurre fruto de la interacción entre el CO y el H<sub>2</sub>O restante a la salida del reactor tras el reformado, produciendo más hidrógeno. Ésta es conocida como la reacción “*Water Gas Shift*” (WSG) [3, 9, 19-22, 24, 25].



Este proceso requiere de un catalizador, normalmente de Ni soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que generalmente presenta problemas de deposición de coque [23]. Se ha estudiado el efecto de otros catalizadores en el proceso, usando metales nobles (Rh, Ru, Pt, Ir) [22, 23], así como con otros soportes [24], con el fin de mejorar la actividad y selectividad del catalizador en el proceso.

Como principales ventajas, es que se trata de un proceso muy desarrollado actualmente y económicamente rentable [3], aunque como principales desventajas son las elevadas cantidades de emisiones de CO<sub>2</sub> que genera, así como que el gas natural, necesita ser pre-tratado, para que esté libre de azufre, que podría envenenar el catalizador [39].

La necesidad de alcanzar las altas purezas demandadas por las PEMFC, supone el uso intensivo de los ciclos PSA anteriormente mencionados, lo que a su vez repercute en el

Purificación de mezclas H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro

encarecimiento del H<sub>2</sub> producido. Por este motivo, en este trabajo se plantea el trabajo con los productos posteriores a la incorporación de la WGS tras el proceso de reformado, una corriente de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en una relación 4 a 1.

#### 1.4. Otros métodos de purificación de hidrógeno

Cabe destacar entre estas técnicas alternativas para la purificación de hidrógeno, los métodos de separación basados en membranas [39]. Estos tienen como ventaja que no necesitan un gran aporte de energía (no trabajan a altas temperaturas, aunque sí a altas presiones) y permiten trabajar de manera continua. Sin embargo, tienen como inconveniente, que las membranas no aseguran niveles de pureza en la corriente de hidrógeno obtenida que garanticen su uso en aplicaciones en automoción, y que es necesario un tratamiento posterior de presurización de la corriente permeada tras la separación. Una posible solución a este problema sería utilizar una membrana selectiva para la separación de CO<sub>2</sub> [27] de la corriente de H<sub>2</sub>, en la que no sería necesario presurizar la corriente.

En definitiva, ya que es necesaria la obtención de un hidrógeno de gran pureza, se debe buscar la mejora de eficiencia de los procesos de purificación [18], así como también se debe lograr una disminución del coste que suponen dichos procesos [15, 16].

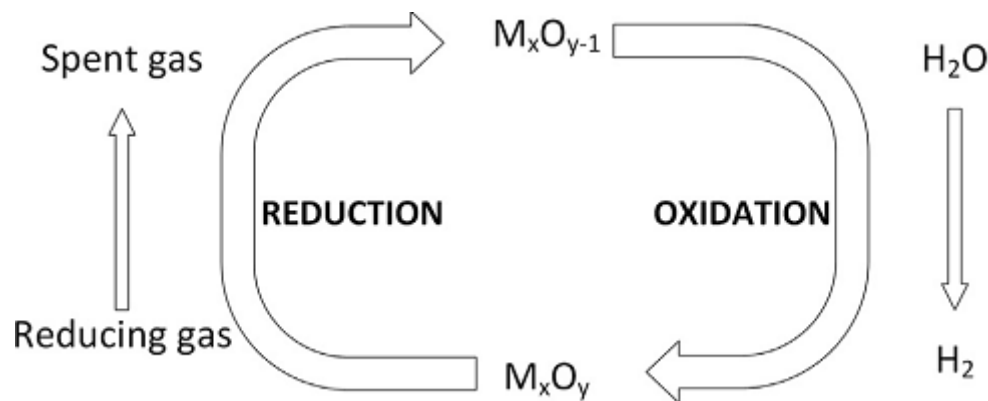
#### 1.5. *Steam-Iron Process (SIP)*

Como alternativa a los procesos de purificación de hidrógeno comentados anteriormente, se propone el proceso “*Steam-Iron*”, un método desarrollado a principios del siglo XX con el objetivo de producir hidrógeno a partir de la gasificación de carbón. Este hidrógeno tenía el objetivo fundamental de abastecer a la entonces incipiente navegación aérea mediante dirigibles [29]. El proceso está basado en la realización de ciclos alternativos de reducción-oxidación con óxidos metálicos.

El proceso opera en dos etapas alternas, las cuales, son descritas por la siguiente ecuación genérica [30]:



La figura 1.2 muestra un esquema general del funcionamiento del proceso [31].



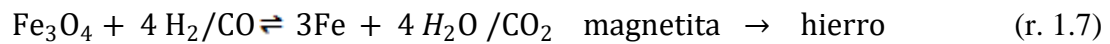
**Figura 1.3.** - Esquema del proceso *Steam-Iron*. Adaptado de [31]

Como primera etapa, se lleva a cabo la reducción del óxido metálico, pudiéndose emplear a priori, cualquier corriente gaseosa con suficiente capacidad reductora [30, 31, 34]. Posteriormente, al alimentarse vapor de agua sobre el sólido parcial o totalmente reducido, se produce la reoxidación del metal liberándose hidrógeno fácilmente separable del agua sin reaccionar por condensación.

Principalmente, los óxidos metálicos empleados como transportadores de oxígeno son óxidos de hierro. La elección de estos, viene motivada por su elevada capacidad redox por unidad de masa, su alta disponibilidad y su bajo coste económico [29, 30].

En el presente trabajo se empleará hematita ( $Fe_2O_3$ ) previamente aditivada con alúmina ( $Al_2O_3$ ) y ceria ( $CeO_2$ ) con el fin de mejorar su resistencia a la sinterización sufrida a lo largo de los ciclos redox y con el fin de mejorar la velocidad de transferencia de oxígeno, respectivamente. Las etapas que tendrán lugar vienen marcadas por el paso a través de los distintos estados de oxidación que presentan los óxidos de hierro. En primer lugar, se dará la transición de hematita a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) (r. 1.6), y posteriormente el paso entre magnetita a hierro metálico (r. 1.7), siendo susceptible de aparecer una tercera fase, la wustita ( $FeO$ ), en función de las condiciones de operación empleadas.

Purificación de mezclas H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro



## 1.6. Objetivos TFG

En el presente trabajo se plantea el método SIP con el fin proponer una alternativa un a la aplicación de PSA's en los procesos de reformado de gas natural con vapor de agua para la producción de hidrógeno de alta pureza.

Se trabajará con una corriente de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en relación 4 a 1, que simulará la corriente de productos a la salida del proceso SMR previo a su hipotética purificación con PSA's. Como sólidos transportadores de oxígeno, se emplearán óxidos de hierro aditivados con alúmina y ceria. Con el fin de estudiar cómo afectan las diferentes variables de operación involucradas en el proceso sobre la producción de hidrógeno, se realizarán diferentes ensayos redox, variando la temperatura de reducción empleada, la presión parcial de reactivos y se analizará la resistencia del sólido a lo largo de diferentes ciclos redox. Dichos ensayos se realizarán en un reactor de lecho fijo de cuarzo realizándose el seguimiento de las reacciones el análisis del gas de salida del reactor en continuo mediante cromatografía de gases (GC). Por último se caracterizará el sólido reaccionado mediante difracción de rayos X (XRD), superficie específica (BET) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

## 2. Sistema Experimental

En este apartado se explicarán todos los aspectos relacionados con el sistema experimental. Se detallará la planta en la que se ha llevado a cabo el trabajo, así como se y las propiedades del sólido utilizado.

### 2.1. Descripción del sistema experimental

El presente proyecto se ha realizado en el “*Laboratorio de Tecnologías de Hidrógeno*” del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), dentro del *Grupo de Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)*. El laboratorio está situado en el edificio de I+D del campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

La figura 2.1 muestra el esquema de la instalación experimental donde se ha trabajado, la cual ya ha sido utilizada en trabajos previos del grupo [32, 34, 38].

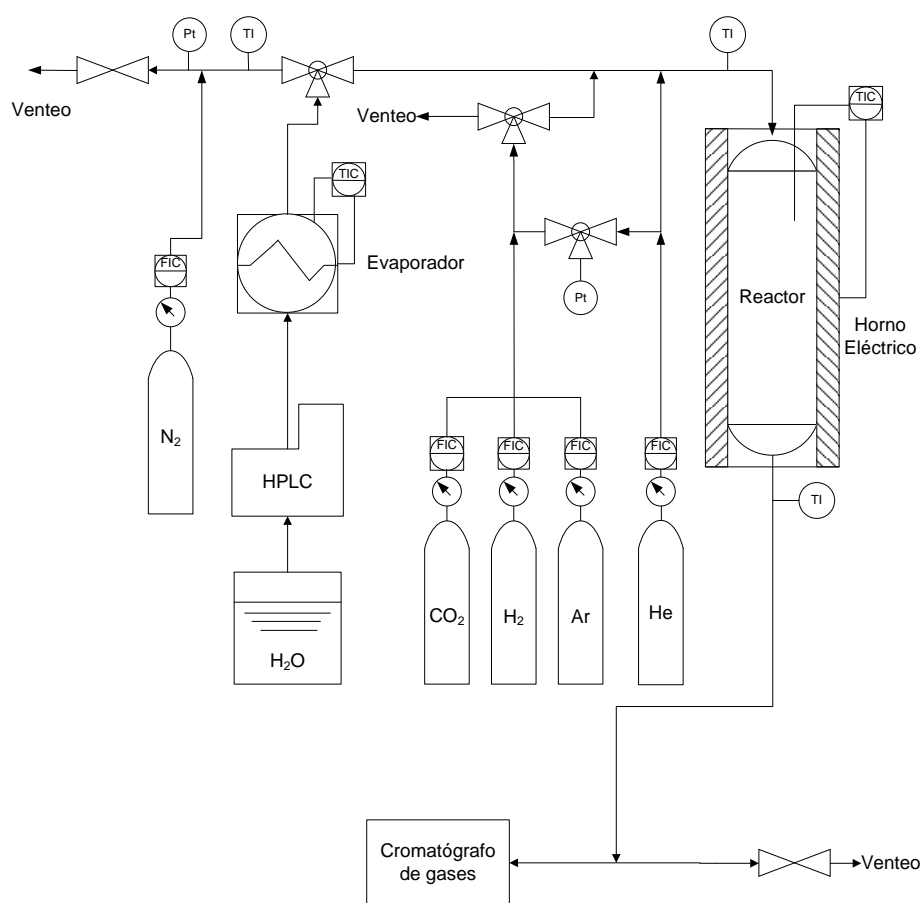


Figura 2.1. - Diagrama del Sistema Experimental



Todos los experimentos se realizaron a presión cercana a la ambiental, utilizando un caudal total de gases de 250 mL (STP)/min. Los reactivos alimentados son H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en una proporción 4:1 en la etapa de reducción, empleándose He como gas de dilución. Además, se usó Ar como patrón interno, en un 5% (v), de forma que se tuviese referencia en caso de expansión o contracción molar al analizar los gases a la salida mediante cromatografía. Dicha alimentación fue llevada a cabo mediante medidores-controladores de flujo másico *Brooks 5850* y *Alicat Scientific*, que fueron calibrados previamente a su utilización (ver anexo A.1). Es necesario tener en cuenta la sobrepresión en las líneas de transferencia de gas. Su control fue llevado a cabo mediante transductores de presión (marca RS con medida entre 0 y 10 bar), controladas mediante válvulas de aguja.

Durante la etapa de oxidación se introdujo vapor de agua en el sistema junto con el patrón interno (Ar) y el gas de dilución (He). El agua fue dosificada mediante una bomba HPLC marca *Shimadzu* modelo *LC-20AT*, la cual proporciona unos caudales de agua líquida entre 0.001 y 5 mL/min. El agua líquida introducida, fue vaporizada a una temperatura de 190 °C mediante un evaporador de 200W<sub>e</sub> de potencia.

Todos los tramos de la instalación que transportan vapores condensables, están contruidos mediante tuberías de acero inoxidable *ANSI 316* (1/4, 1/8, 1/16 de pulgada). A su vez están calefactadas externamente mediante termorresistencias (marca *Omega* modelo FGR), donde se mantendrán en el rango de 170 a 180 °C, para evitar problemas de condensación indeseada.

El reactor en el que se realizarán los ensayos es un reactor vertical de lecho fijo construido en cuarzo (diámetro interno 13 mm, longitud 420 mm). La entrada de gases se realiza por la zona superior. En su interior se encuentra una placa porosa (diámetro de poro 90 μm) también de cuarzo, que servirá como soporte para el sólido empleado, además de una vaina interior, en la que se introducirá el termopar para la medición de la temperatura de operación.

El lecho sólido está constituido por 2.5 g de sólido formado por una mezcla de 75% (p) de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopado con alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y ceria (CeO<sub>2</sub>), y de 25% (p) de SiC como inerte, con el fin de minimizar los problemas de sinterización que pudiera

Purificación de mezclas  $H_2$ - $CO_2$  mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro

tener el sólido por formación de puntos calientes, y evitar asimismo la aparición de caminos preferenciales a través del lecho.

Tanto el óxido de hierro como el inerte tienen un diámetro de partículas entre 100 y 200  $\mu m$ , tanto para evitar la pérdida de sólido en el reactor, como por ser lo suficientemente pequeño para que no controle la resistencia a la difusión interna [36, 38]. La composición del sólido, así como su caracterización se explican detalladamente en el apartado 2.2.

Las temperaturas a las que se va a trabajar están comprendidas entre 650 y 850  $^{\circ}C$  para la etapa de reducción, y 500 $^{\circ}C$  para la oxidación. Para medir la temperatura, se utilizó un termopar de tipo K de *Inconel*<sup>®</sup> (rango de medición efectivo entre 200 y 1200  $^{\circ}C$ ). El aporte de calor se llevó a cabo mediante un horno eléctrico de 1200  $W_e$  de potencia, marca *TELLSA*, con controlador PID marca *Fuji* y modelo *PXR4*.

Una vez que la temperatura del sistema era estable y la mezcla de los gases era homogénea, se procedía a introducir los reactivos al reactor, teniendo en cuenta el tiempo de retraso del sistema (Ver Anexo A.4).

El análisis de los gases a la salida del reactor se realizó mediante un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890A* con detectores de conductividad térmica TCD (Ver anexo A.2). Además, con el fin de verificar la reproducibilidad de los experimentos, se realizó un análisis de repetitividad (Ver anexo A.6).

Por último, la explicación detallada de la puesta en marcha de la planta para un experimento completo, se muestra en el anexo A.5.

## **2.2. Descripción del sólido**

El sólido empleado para llevar a cabo el proceso “*Steam-Iron*” es conocido como “*óxido triple*”, formado por un 98%(p)  $Fe_2O_3$  (hematita), un 1.75%(p) de  $Al_2O_3$  (alúmina) y un 0.25%(p) de  $CeO_2$  (ceria). Las proporciones de los aditivos han sido validadas en estudios anteriores [30]. La aditivación con alúmina proporciona mayor estabilidad estructural a altas temperaturas, disminuyendo los efectos de sinterización y consiguiendo

mayor estabilidad a lo largo de los ciclos redox [30, 33, 34], mientras que la ceria actúa como promotor en las reacciones redox [30].

Este sólido ha sido utilizado en numerosos trabajos del grupo, realizando experimentos con distintas alimentaciones, como son la producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco de metano [35-37], a partir de etanol mediante su descomposición térmica [33], así como otros biocombustibles [32, 34, 41, 42]. Este sólido ha sido sintetizado en el laboratorio mediante el método citratos [40]. Una descripción más exhaustiva del método de síntesis puede verse en el anexo A.3.

### **2.3. Caracterización del sólido fresco**

La caracterización del sólido se ha llevado a cabo por varios métodos. Primero, se ha analizado la estructura cristalina del sólido fresco, mediante difracción de rayos X (XRD) y se ha realizado el cálculo de su superficie específica mediante el método BET. Una breve explicación sobre ambas técnicas de caracterización se puede ver en el anexo A.4.

#### ➤ Superficie específica BET

El cálculo de la superficie específica del sólido sintetizado, se realizó mediante el método BET (*Brunauer, Emmet y Teller*), obteniéndose un valor aproximadamente de 4 m<sup>2</sup>/g. Este valor, relativamente bajo, indicando que se trata de un sólido muy poco poroso.

#### ➤ XRD

En la figura 2.2 se muestra el difractograma de rayos X (XRD) para el sólido fresco (sin reacción previa). Asimismo se incluyen mediante símbolos, los picos característicos a los que deberían apreciarse las distintas especies que componen el sólido. Como bien se aprecia, están presentes las tres especies que componen el sólido, como son el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos dos últimos se encuentran de una manera minoritaria en el difractograma, debido a su baja proporción en el sólido y a que se encuentran dispersas en el mismo.

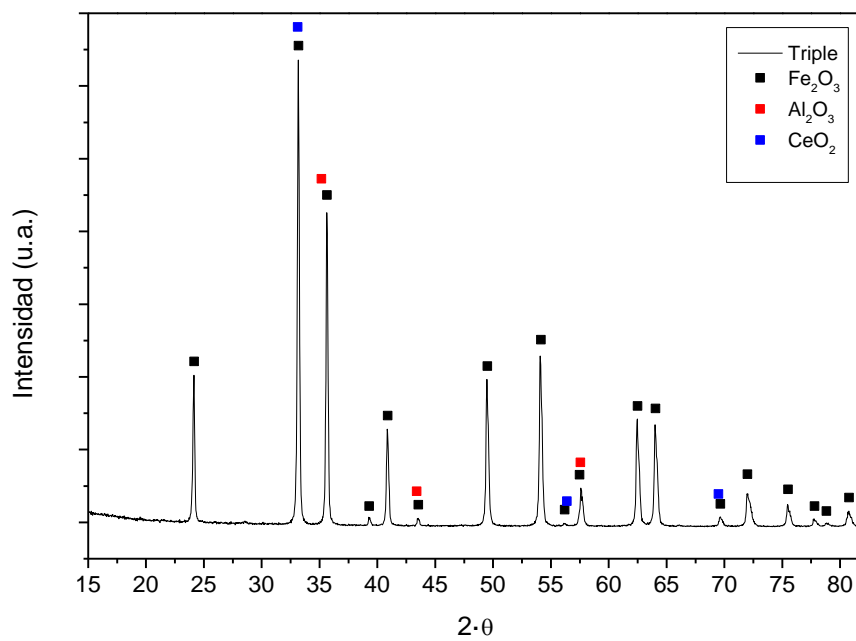


Figura 2.2.-Difractograma XRD del sólido fresco sin reaccionar

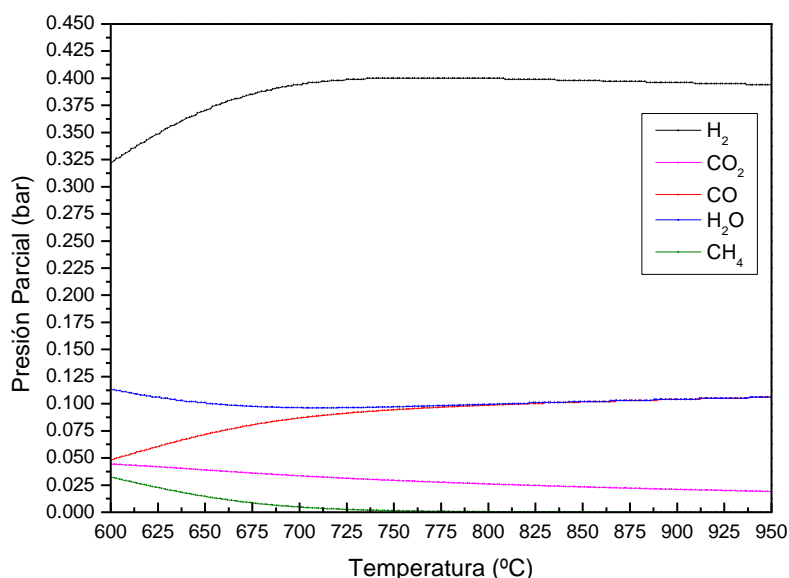
### 3. Estudios Previos

Este capítulo recoge una serie de estudios previos que se llevaron a cabo antes de realizar los experimentos en la planta de lecho fijo. Se trataba de analizar los equilibrios entre especies por minimización de *energía libre de Gibbs* ( $\Delta G^\circ$ ) de los productos más favorecidos en las etapas de reducción, posibles reacciones que tienen lugar, análisis de termogravimetría del sólido empleado y caracterización del mismo mediante BET y XRD.

#### 3.1. Equilibrios termodinámicos

En la figura 3.1 se muestra el análisis teórico del equilibrio de los reactivos alimentados al proceso para distintas temperaturas de reacción. El cálculo teórico se ha realizado mediante minimización de la *energía libre de Gibbs* con el programa *HSC Chemistry 5.1*®. El rango de temperaturas empleado fue desde 600 a 950 °C, con una alimentación de H<sub>2</sub> (presión parcial 0.5 bar) y CO<sub>2</sub> (presión parcial 0.125 bar) (relación molar 4:1), incluyendo además el patrón interno, Ar (presión parcial 0.05 bar) y el resto He hasta completar la presión atmosférica. El objetivo de este análisis era el de estudiar qué compuestos están más favorecidos por la termodinámica.

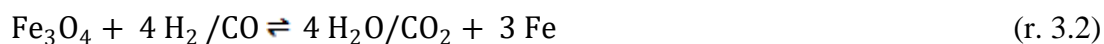
Se observa como producto mayoritario el H<sub>2</sub>, con alto poder reductor, así como una disminución del H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> conforme aumenta la temperatura, junto con un aumento de CO, también de carácter reductor, aunque menos acusado que el H<sub>2</sub>.



**Figura 3.1.-** Equilibrios termodinámicos para mezclas H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> calculados mediante minimización de energía libre de Gibbs

En base a los productos compuestos formados, las reacciones que van a tener lugar de forma más probable, van a ser por un lado la reducción de la hematita a hierro metálico, tanto por reacción con el hidrógeno alimentado, como por el monóxido de carbono que se generará fruto del equilibrio WGS (r.3.3). A continuación, se van a explicar las principales reacciones que tienen lugar.

La reducción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe se va a producir en varias etapas sucesivas (r. 3.1 y r. 3.2)<sup>1</sup>, en las que el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> actúa como especie intermedia.

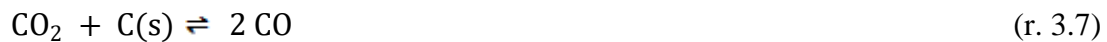


La aparición de metano en el rango bajo de temperaturas podría deberse a la reacción de metanación (r. 3.6). Por otro lado, aunque en el rango de presiones parciales empleado

<sup>1</sup>Las reacciones muestran las especies reductoras (H<sub>2</sub> ó CO) y sus correspondientes oxidadas (H<sub>2</sub>O ó CO<sub>2</sub>). Es necesario entender que cada una de las reacciones muestra composiciones alternativas.

Purificación de mezclas H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro

no se ha observado en el análisis termodinámico la formación de coque, éste podría ser susceptible de formarse debido al equilibrio de *Boudouard* (r. 3.7).

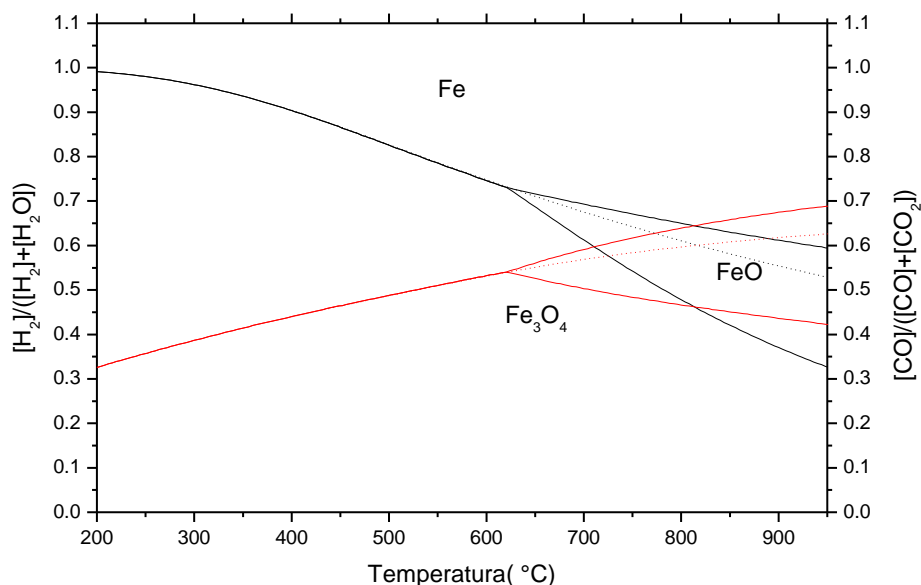


Tras la etapa en la que se alimentan las corrientes de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> simulando el producto del reformado de metano con vapor de agua seguido del proceso *Water-Gas-Shift*, y una vez el sólido ha sido total o parcialmente reducido, se procede a la etapa de oxidación. En esta se alimenta vapor de agua favoreciendo la reacción (r. 3.2) inversa<sup>2</sup>. Mediante la cual se produce la reoxidación del óxido de hierro a magnetita, no pudiéndose lograr la formación de hematita fruto de restricciones termodinámicas vinculadas a la presión parcial de reactivos y productos y la temperatura de operación, liberándose por tanto hidrógeno cuya alta pureza estará garantizada siempre y cuando no se hayan formado deposiciones carbonosas en la etapa de reducción previa, y que sean susceptibles de ser gasificadas por el vapor de agua en la etapa de oxidación.

La figura 3.2 es un diagrama de *Baur-Glaessner* [43] en el que se representan las distintas fases sólidas correspondientes a los óxidos de hierro en equilibrio con la atmósfera gaseosa. Esta se define en función de la ratio entre compuestos carbonosos reductores vs total de carbonosos ( $[\text{CO}]/([\text{CO}]+[\text{CO}_2])$ ), así como de los compuestos hidrogenados reductores vs total de hidrogenados ( $[\text{H}_2]/([\text{H}_2]+[\text{H}_2\text{O}])$ ). Este diagrama se empleará para distinguir qué grado de oxidación presenta el sólido en función de la concentración de especies reductoras y oxidantes haya en la atmósfera que los circunda. Las ratios mencionadas se calcularán a partir de las composiciones de especies medidas empíricamente.

---

<sup>2</sup> En el caso de la reacción de oxidación y dado que la alimentación solo contiene agua, el producto deseado será H<sub>2</sub> de alta pureza.



**Figura 3.2.-** Diagrama de *Baur-Glaessner* de equilibrios de óxidos de hierro en fase sólida en función de las concentraciones de especies oxidantes y reductoras.

### 3.2. Análisis termogravimétrico

En el presente apartado se muestran los experimentos realizados en la termobalanza *NETZCH STA 449F3 JUPITER* actuando como reactor diferencial, en los que se analizó el comportamiento del *óxido triple* a lo largo de la etapa de reducción a diferentes temperaturas de reducción. Estos ensayos se realizaron para conocer de manera preliminar cómo afectaba la presencia de CO<sub>2</sub>, así como la temperatura empleada, a la capacidad reductora de la alimentación.

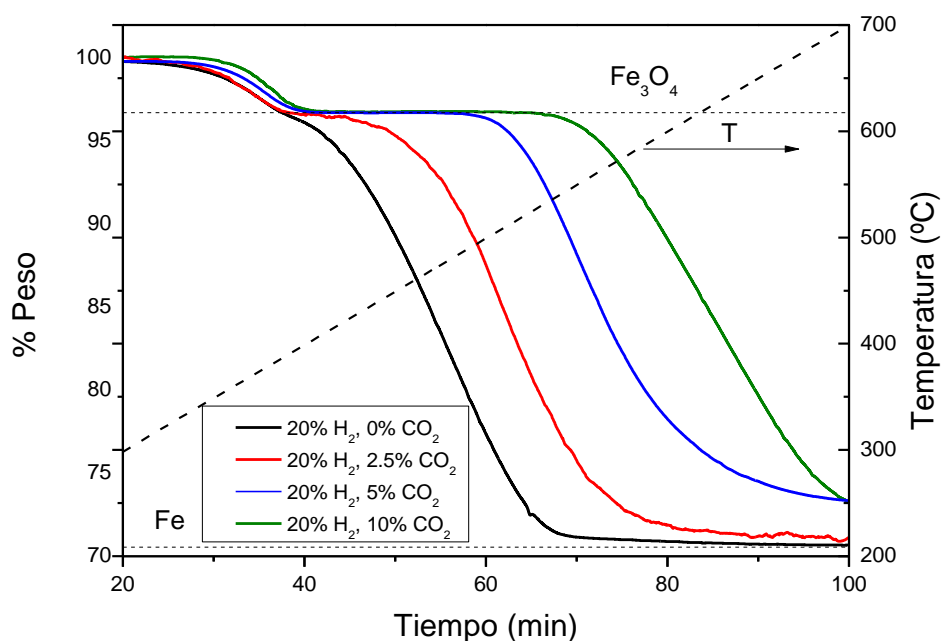
En primer lugar se realizaron varios ensayos en condiciones dinámicas de temperatura, con un peso inicial de 20 mg y aplicando una rampa de temperatura de 200 a 700°C, con una pendiente  $\beta$  de 5 °C/min. Como caudal total se alimentaron 100 mL (STP)/min, compuestos por un 20% de H<sub>2</sub>, y diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> (0-10%), completándose el balance con N<sub>2</sub>.

En la figura 3.3 se observa la evolución de la pérdida de masa a lo largo de la etapa de reducción del sólido triple. Se observan claramente dos tramos: en el primero, se produce



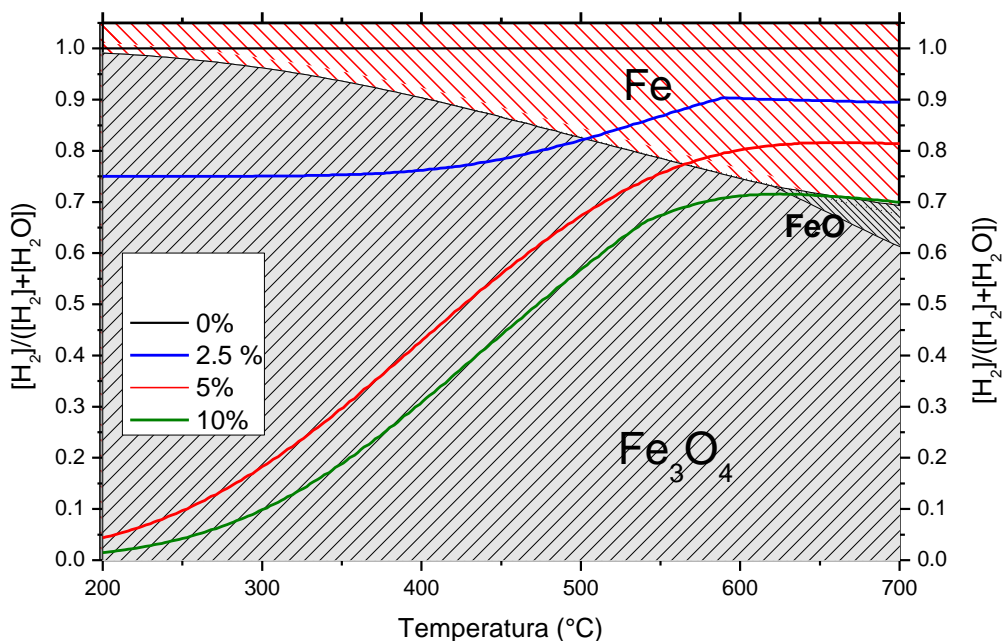
la reducción de hematita a magnetita. En esta etapa no se aprecian grandes diferencias al variar la concentración de CO<sub>2</sub>, puesto que la reducción a magnetita está muy favorecida termodinámicamente. Las diferencias de tipo cinético son poco significativas.

Por el contrario, la segunda etapa, de paso de magnetita a hierro, se ve impedida a medida que se incrementa la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en alimentación fruto de la influencia que ejerce la reacción (r 3.2) inversa<sup>3</sup>. Esto conlleva que se necesite emplear una mayor temperatura para lograr iniciar la reducción del sólido. Este comportamiento concuerda con lo predicho mediante el cálculo de la relación  $[H_2]/([H_2]+[H_2O])$  en equilibrio para alimentación introducida. En la figura 3.4 se puede observar que a medida que se incrementa la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en la alimentación, es necesario alcanzar una mayor temperatura para que la fase de hierro esté favorecida, (que el valor del ratio alimentado supere el equilibrio del sólido).



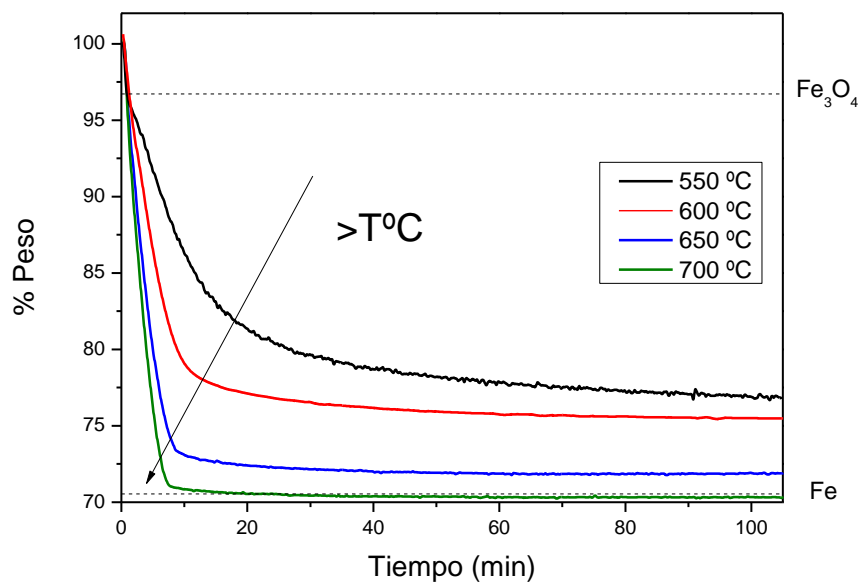
**Figura 3.3.-** Pérdida de masa normalizada (respecto masa inicial) en la reducción del sólido triple a diferentes alimentaciones de CO<sub>2</sub> en rampa de temperatura.

<sup>3</sup> En este caso, dado que existe presencia de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, ambas frenarán el avance de la reacción de reducción a H<sub>2</sub> y CO respectivamente.



**Figura 3.4.-** Ratios de H<sub>2</sub> para diferentes porcentajes de CO<sub>2</sub> presentes en la alimentación sobre el diagrama de Baur-Glaessner

La figura 3.5 muestra el porcentaje de masa perdida, respecto a su masa inicial introducida (20 mg) a lo largo del tiempo durante la etapa de reducción. Con una alimentación análoga al caso anterior, la alimentación en rampa de temperatura, pero manteniendo la relación entre H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> 4 a 1. Esto es con un 20% de H<sub>2</sub> y un 5% de CO<sub>2</sub> diluido en N<sub>2</sub>. En este caso, debido a la alta temperatura, la primera etapa transcurre en los primeros segundos del experimento, mientras que la reducción de magnetita a hierro únicamente es posible realizarla en su totalidad a 700 °C.



**Figura 3.5.** -Pérdida de masa normalizada (respecto masa de la muestra) en la reducción del sólido triple a diferentes temperaturas

## 4. Resultados

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los experimentos realizados, así como el análisis de los mismos. Se realizó un experimento, definido como “*de referencia*”, en la que se describirán las etapas de oxidación y reducción. Después, se realizaron pruebas a diferentes temperaturas de reducción y con diferentes alimentaciones de reactivos, manteniendo la proporción entre ellos. Finalmente, se realizó el estudio del efecto del número de ciclos redox consecutivos, para cada temperatura.

### 4.1. Experimento de referencia

En este apartado se muestran los resultados del experimento realizado a 800 °C en la etapa de reducción, que se ha tomado como *experimento de referencia*. En él se realizaron tres ciclos de reducción-oxidación, con una temperatura en la etapa de oxidación de 500 °C. Se ha realizado este experimento con el fin de mostrar el comportamiento del sólido tanto en la etapa de reducción, como en la oxidación subsiguiente.

El lecho estaba constituido por un 75 % (p) de sólido triple y un 25 % (p) de SiC, empleado como inerte. El resto de condiciones de operación se recogen en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** –Condiciones de operación y composición de la alimentación para el experimento de referencia

Reducción (800 °C)		Oxidación (500 °C)	
Compuesto	Composición	Compuesto	Composición
H <sub>2</sub>	0.5	H <sub>2</sub> O	0.2
CO <sub>2</sub>	0.125	Ar	0.05
Ar	0.05	He	0.75
He	0.325		
Total	1	Total	1
<b>Caudal Total</b>	250 (mL(STP)/min)		

#### 4.1.1. Etapa de reducción

A continuación, se representan la distribución de los flujos molares a la salida del reactor (medidos mediante GC) con el tiempo, durante la etapa de reducción y los balances de materia a cada uno de los elementos (C, H, O). Los resultados pueden observarse en las figuras 4.1 y 4.2, respectivamente. En la figura 4.1 se pueden apreciar tres etapas:

- a) Durante los primeros 5 minutos (E<sub>1</sub>), se produce la reducción de la hematita a magnetita (r.3.1), de ahí la alta cantidad de productos de la reacción como H<sub>2</sub>O, y CO<sub>2</sub>, y la escasez de H<sub>2</sub> y CO.
- b) Posteriormente los flujos molares varían hasta alcanzar un período de tiempo (E<sub>2</sub>) caracterizado por la constancia del valor de los flujos molares para producto gaseoso. Esta sub-etapa se corresponde con el paso de magnetita a hierro metálico, y viene influenciado principalmente por el equilibrio (r. 3.2).
- c) Finalmente, una vez que la reducción ha concluido, comienza (E<sub>3</sub>), caracterizada porque los flujos molares se corresponden con los predichos por el equilibrio impuesto por la reacción *WGS*.

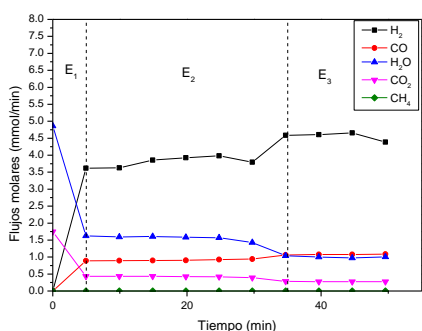
En la figura 4.2 se muestran los balances de elementales de carbono, hidrógeno y oxígeno (C, H, O) correspondientes a la etapa de reducción. El cálculo realizado para cada elemento en flujo molar, viene determinado por las siguientes ecuaciones [ec.1], [ec.2] y [ec.3].

$$\text{Error C} = \frac{(CO_2)_{Entrada} - (CO_2)_{salida} - (CO)_{Salida} - (CH_4)_{Salida}}{(CO_2)_{Entrada}} \quad [\text{ec.1}]$$

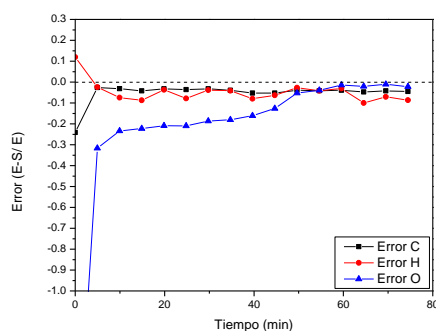
$$\text{Error H} = \frac{2 \cdot (H_2)_{Entrada} - 2 \cdot (H_2O)_{Salida} - 2 \cdot (H_2)_{Salida} - 4 \cdot (CH_4)_{Salida}}{2 \cdot (H_2)_{Entrada}} \quad [\text{ec.2}]$$

$$\text{Error O} = \frac{2 \cdot (CO_2)_{Entrada} - (CO)_{Salida} - (H_2O)_{Salida} - 2 \cdot (CO_2)_{Salida}}{2 \cdot (CO_2)_{Entrada}} \quad [\text{ec.3}]$$

En cuanto al error de C, mostrado en la figura 4.2, toma en todo momento valores en torno al -5% durante la reacción. Este debería poseer valores cercanos a 0, o en su defecto ser positivo por una hipotética deposición de coque en el lecho. La no manifestación de la deposición de coque en forma de un incremento de la sobrepresión del sistema, hace pensar que se trate de un error puramente experimental. Por otro lado, el error del hidrógeno, toma valores entre un -10%, y un -15%. Éste se agrava debido a la baja resolución en el sistema de análisis por cromatografía gaseosa que utiliza He como gas transportador. Por último el balance al O, refleja el oxígeno que aporta el sólido a la corriente gaseosa a lo largo de la reducción, de ahí que una vez que ésta ha concluido, tome valores cercanos al 0%, lo que se correspondería con una óxido de hierro completamente reducido al metal.



**Figura 4.1.-** Flujos molares para la primera etapa de reducción a T= 800°C



**Figura 4.2.-** Balances de materia elementales para la primera etapa de reducción a T= 800 °C

#### 4.1.2. Etapa de oxidación

Una vez que se ha llevado a cabo la etapa de reducción y el sólido ha sido completamente reducido, se lleva a cabo la siguiente etapa: la oxidación. Ésta consiste en la introducción de una corriente de vapor de agua al interior del reactor, según las condiciones descritas anteriormente (ver tabla 4.2), mediante la cual se va a llevar a cabo la oxidación del Fe a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Para la etapa de oxidación se representará el ratio de H<sub>2</sub> ( $[H_2]/([H_2]+[H_2O])$ ) en función del tiempo a la salida del reactor. En la figura 4.3 se aprecia que, inicialmente se lleva a

cabo la mayor producción de H<sub>2</sub>, ya que el valor de la ratio obtenido se corresponde con flujo alto de H<sub>2</sub> a la salida del reactor, que va decreciendo a lo largo de la oxidación, fruto de que cada vez hay menos sólido disponible. Dado que no se observan compuestos carbonosos se asegura la producción de un hidrógeno de alta pureza.

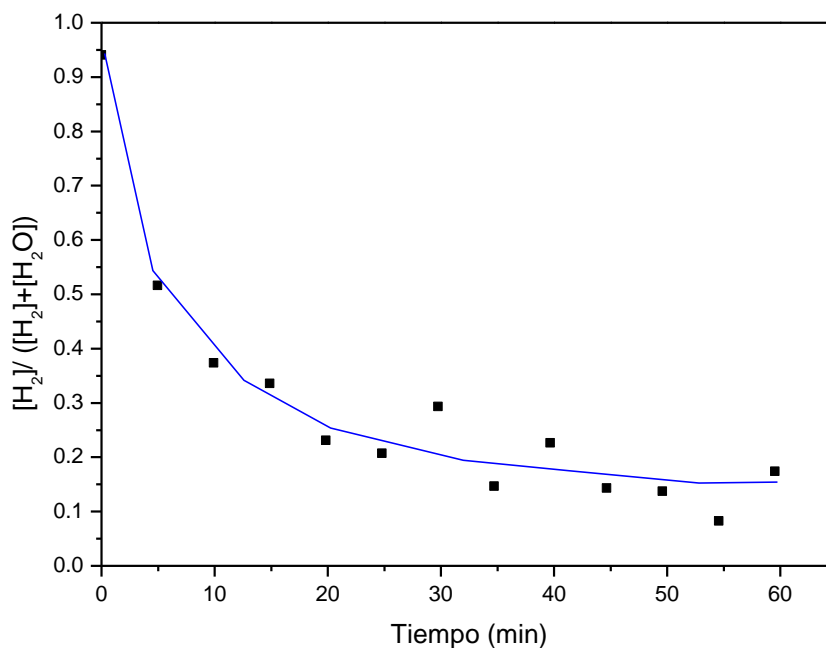
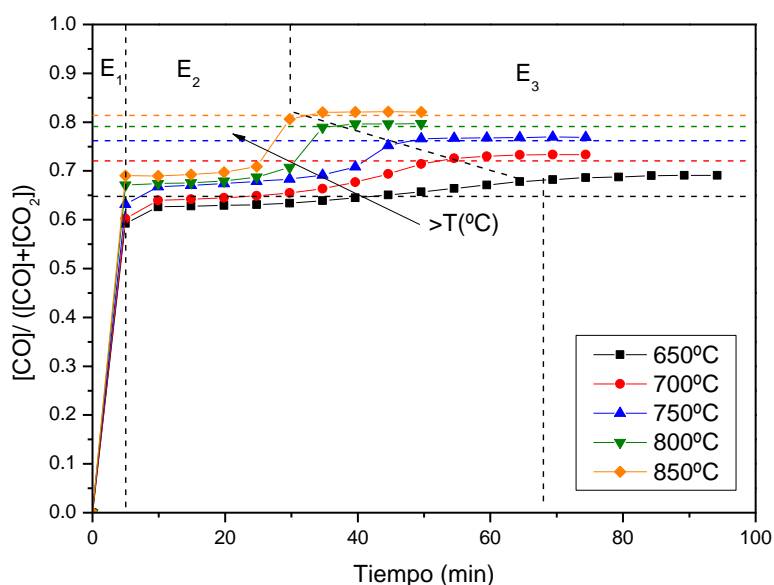


Figura 4.3. –Ratio de H<sub>2</sub> para la primera etapa de oxidación a T= 500 °C

## 4.2. Análisis de la temperatura en la etapa de reducción

En este apartado se muestran los resultados de los experimentos realizados a diferentes temperaturas de reducción (650 - 850 °C). Se llevaron a cabo 3 ciclos de reducción-oxidación consecutivos, manteniendo las mismas condiciones que en el experimento de referencia (2.5g sólido, 250 mL (STP)/min, 0.5 bar H<sub>2</sub>, 0.125 bar CO<sub>2</sub>; ver tabla 4.2) variando únicamente la temperatura empleada en la reducción.

En la figura 4.4, se representa la relación entre especies reductoras y oxidantes mediante la ratio de CO a lo largo de la etapa de reducción, para la primera etapa de reducción.



**Figura 4.4.** – Ratios de CO para la etapa de reducción a diferentes temperaturas de operación.

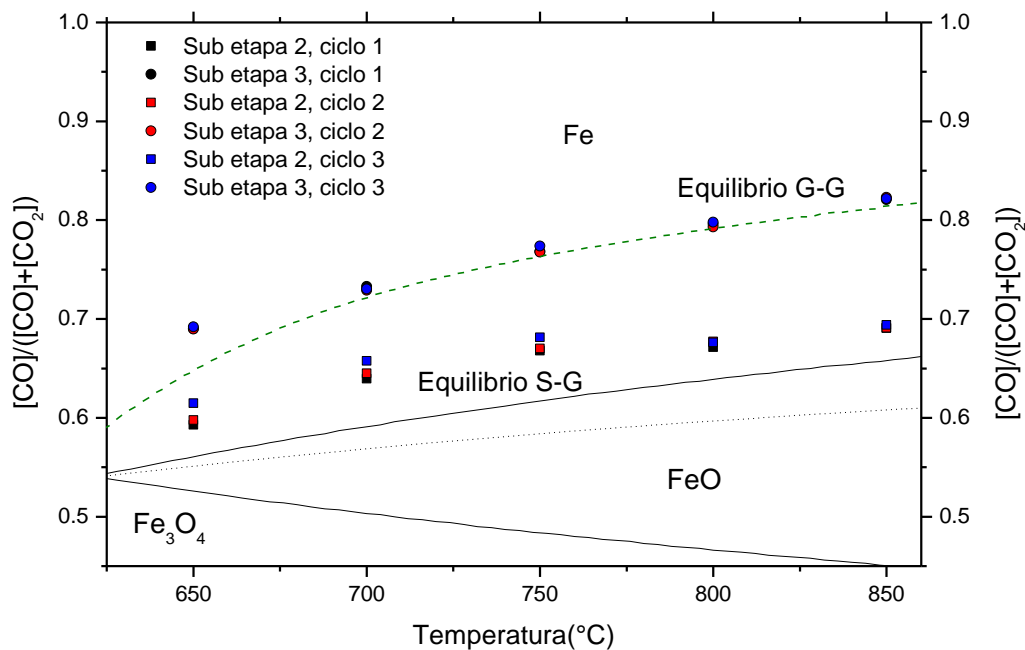
Como se puede observar, el incremento de la temperatura provoca un aumento de la relación entre los compuestos reductores y oxidantes en equilibrio teórico calculado mediante el software HSC 5.0<sup>®</sup> (línea discontinua). Este hecho conlleva un descenso en el tiempo necesario para reducir el sólido como consecuencia del incremento de H<sub>2</sub> y CO disponible, así como de la propia temperatura que acelera la reacción: “llega más rápido y más lejos”. Como se puede apreciar, el período E<sub>3</sub> prácticamente coincide para todas las temperaturas con el equilibrio predicho de forma teórica, exceptuando el ensayo realizado a 650 °C.

En la figura 4.5 se representan los puntos observados en las sub-etapas E<sub>2</sub> y E<sub>3</sub>, equilibrios sobre un diagrama de *Baur-Glaessner*. Además se ha representado la curva teórica (calculada con HSC 5.0<sup>®</sup>), que marca el equilibrio teórico en la fase gas dominado por la reacción de WGS (línea verde). Los puntos representados como cuadrados, se corresponden con la primera sub-etapa de la reducción (E<sub>2</sub>), mientras que los círculos se corresponden con la tercera (E<sub>3</sub>), donde se consideran los valores constantes y se da por finalizada la reacción.



Salvo para los valores calculados a 650 °C, que tienen una desviación respecto a las curvas teóricas calculadas, el resto de puntos experimentales se alinean perfectamente con la predicción teórica del equilibrio gaseoso de especies. En el mencionado caso a 650 °C, la medida indica que no se ha alcanzado el equilibrio a esa temperatura.

Como se puede observar existe una discrepancia, aproximadamente constante, entre los valores experimentales correspondientes a la sub-etapa E<sub>2</sub> y la teórica representada por el equilibrio S-G entre la especie Fe y la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este comportamiento es similar al observado en otros trabajos en los que se usaron óxidos metálicos, [33, 34, 36, 39], y se achaca a la existencia de resistencias difusionales que dificultan la salida del interior del sólido de productos de reacción, así como la entrada de los reactivos.



**Figura 4.5.** -Ratios de CO para las reducciones a diferentes temperaturas sobre *Baur-Glaessner* (equilibrio G-S) y predicción de equilibrio G-G

### 4.3. Análisis de la temperatura en la reducción sobre la etapa de oxidación.

Se va a analizar el efecto que tiene la temperatura de la etapa de reducción sobre la posterior oxidación. Las condiciones de operación han sido descritas en la tabla 4.2, donde se trabajará a una temperatura de 500 °C.

En la figura 4.6 se representa la ratio H<sub>2</sub> para cada una de las temperaturas. La obtención de algún tipo de conclusión viene dificultada por la fuerte oscilación de los valores experimentales obtenidos, debido al problema experimental anteriormente referido que se tenía con la baja resolución de los picos de H<sub>2</sub>. Sin embargo, sí se observa que en los primeros instantes de la oxidación se obtiene una menor ratio de H<sub>2</sub> conforme mayor ha sido la temperatura empleada en la reducción previa. Este comportamiento es muy similar al observado en trabajos previos [33, 34, 36, 39], y se debe al desgaste que sufre el sólido a causa de la sinterización.

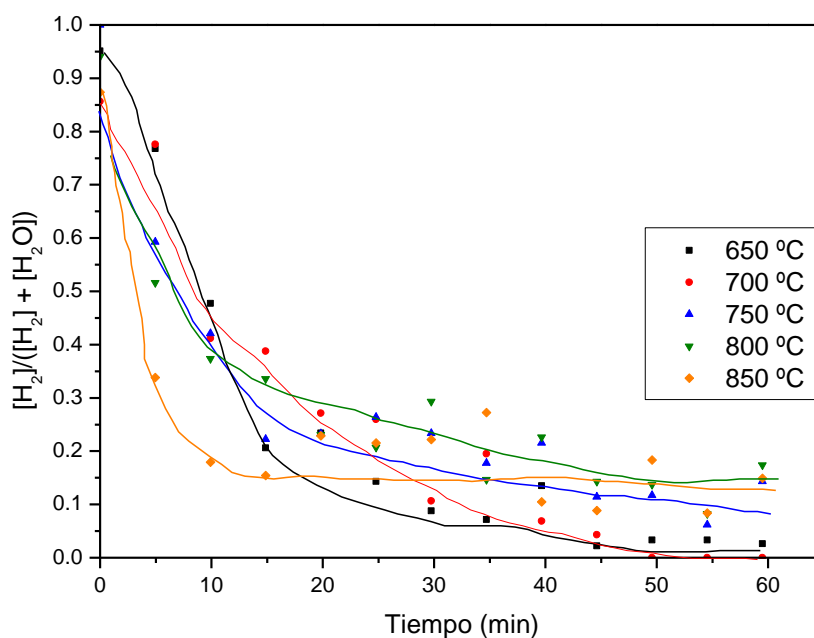


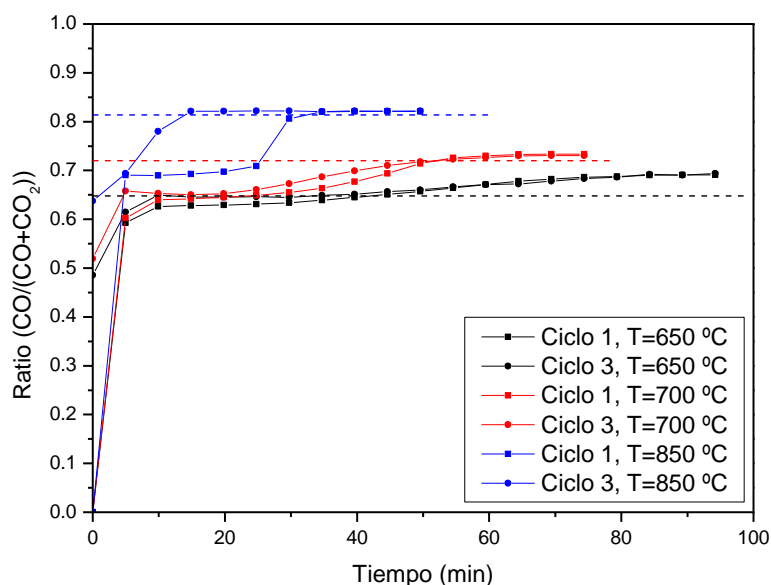
Figura 4.6. - Ratio de H<sub>2</sub> para las etapas de oxidación con reducciones diferentes temperaturas.

#### **4.4. Análisis del efecto del número de ciclos redox**

En este apartado se estudiará el efecto que provoca la realización de tres ciclos redox consecutivos, tanto sobre la etapa de reducción, como la cantidad de hidrógeno producido en la posterior etapa de oxidación. Las condiciones de operación en las se llevaron a cabo los diferentes ensayos son las ya mostradas en el estudio a diferentes temperaturas de reducción.

Todos los experimentos fueron realizados con una alimentación compuesta por H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, manteniendo las mismas condiciones que en el experimento de referencia (2.5g sólido, 250 mL (STP)/min, 0.5 bar H<sub>2</sub>, 0.125 bar CO<sub>2</sub>; ver tabla 4.2), en un rango de temperaturas comprendido entre los 650 y los 850 °C para la etapa de reducción. La etapa de oxidación se llevó a cabo a la misma temperatura en todos los casos (500 °C), introduciendo una corriente de vapor de agua (presión parcial 0.2 bar) junto con el patrón interno (presión parcial Ar 0.05 bar) y diluidos en He.

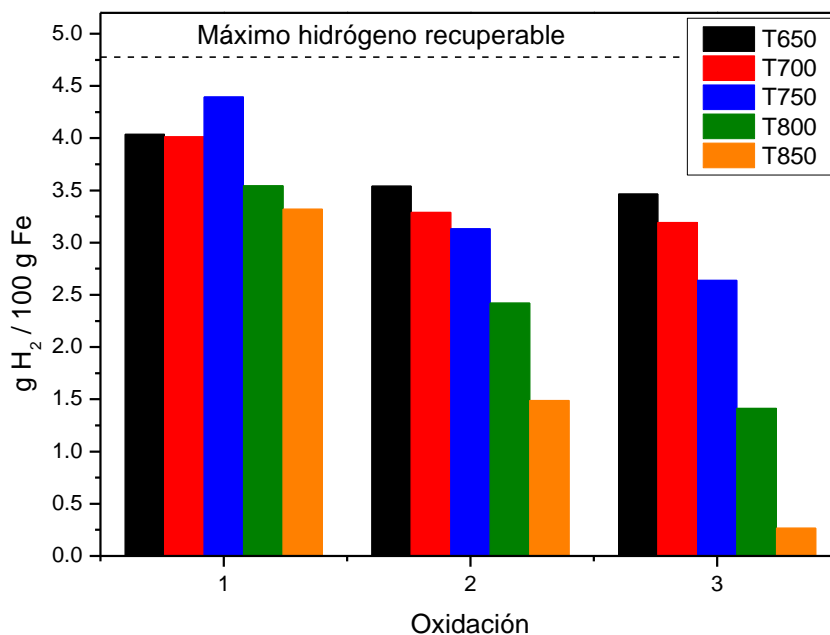
En la figura 4.7 se muestran las ratios de CO para los ciclos 1 y 3 (los más extremos), en los experimentos realizados a 650, 700 y 850 °C. Como se puede observar, en las temperaturas más bajas apenas hay diferencia entre el primer y el tercer ciclo como consecuencia de escaso desgaste sufrido por el sólido durante el proceso de reducción y oxidación. Por el contrario, en el ensayo realizado a 850 °C se aprecia claramente un acortamiento de la etapa de reducción, no porque la velocidad haya crecido en el tercer ciclo respecto al primero, sino porque la masa redox accesible se ha reducido mucho a consecuencia de la fuerte sinterización que sufre el sólido al trabajar a altas temperaturas. Puede apreciarse mejor este efecto si se observa el área bajo las curvas correspondiente al primer y tercer ciclo a 850 °C. Ésta es proporcional a la cantidad de CO generada, y en consecuencia a la masa de óxido reducido.



**Figura 4.7.-** Ratios de CO para las reducciones 1 y 3 empleando 650, 700 y 850 °C como temperatura de reducción

En la figura 4.8 se puede apreciar la cantidad de hidrógeno generado durante las etapas de oxidación en cada uno de los experimentos, obtenidos por la integración del área de la curva del balance de oxígeno durante la etapa de oxidación. Los valores son comparados sobre el máximo valor teórico (estequiométrico) alcanzable (línea discontinua).

De nuevo, la baja resolución en el análisis cromatográfico de H<sub>2</sub> provoca una deficiente integración de sus picos y consecuentemente un cierto grado de incertidumbre. No obstante, en términos generales se observa un comportamiento acorde a lo explicado en la etapa de reducción. Para las temperaturas más bajas se obtienen una mayor cantidad de H<sub>2</sub> por cada 100 g de sólido, y este disminuye debido a la sinterización a medida que se incrementa la temperatura, así como la cantidad de ciclos redox realizados.



**Figura 4.8.** –Cantidad de H<sub>2</sub> producido por cada 100 de sólido durante 3 ciclos redox consecutivos en la etapa de oxidación

#### **4.5. Análisis del efecto de la presión parcial de los reactivos alimentados**

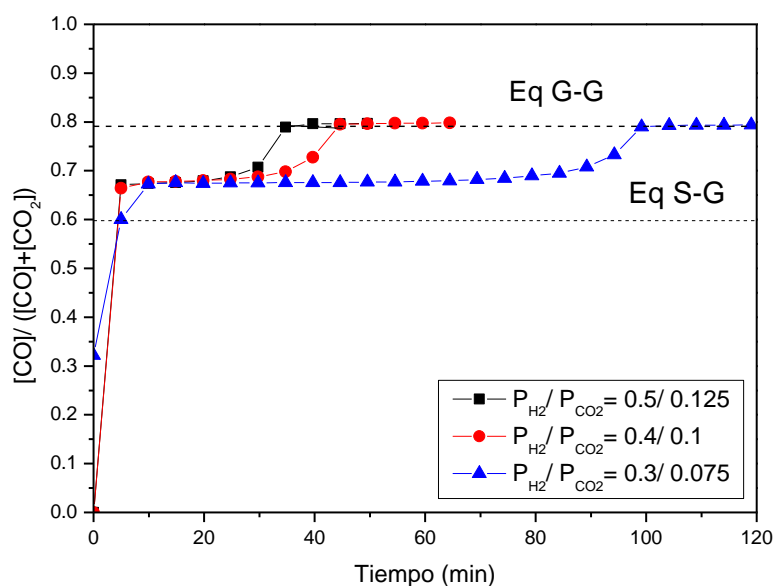
Se muestran a continuación los resultados de los experimentos realizados en los que se analiza la influencia de la presión parcial de reactivos en la etapa de reducción.

##### **4.5.1. Análisis del efecto de la presión parcial de los reactivos alimentados en la etapa de reducción.**

Las condiciones de operación son las mismas que las del experimento de referencia (ver apartado 4.2), cambiando únicamente la presión parcial de los reactivos, siendo 0.5, 0.4 y 0.3 bar la presión parcial de H<sub>2</sub>, y manteniendo en cada caso la relación volumétrica de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en 4:1. En esta serie de experimentos la temperatura de reducción fue siempre de 800 °C.

La figura 4.9 muestra el comportamiento de la primera etapa de reducción cambiando la presión parcial de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en la alimentación. Se representa las ratios de CO frente al tiempo. Se aprecia un descenso del tiempo necesario para reducir el sólido a medida que se incrementa la cantidad de reactivos alimentados (aumento de las presiones parciales). A mayor presión parcial de reactivos, mayor es la velocidad de reducción y por tanto más corto es el periodo de tiempo necesario para su reducción completa.

Como ya ocurriera en el estudio de la variación de temperatura, vuelve a ponerse de relieve una discrepancia entre las predicciones teóricas que describen el equilibrio G-S (línea horizontal punteada). Para todas ellas la distancia al valor teórico es la misma. Respecto al equilibrio G-G predicho para la reacción WGS la coincidencia entre el valor teórico y empírico es total, como puede apreciarse en la línea discontinua.



**Figura 4.9.** - Ratios de CO para la primera reducción con diferentes presiones parciales a T= 800 °C

## 5. Caracterización del sólido tras los experimentos

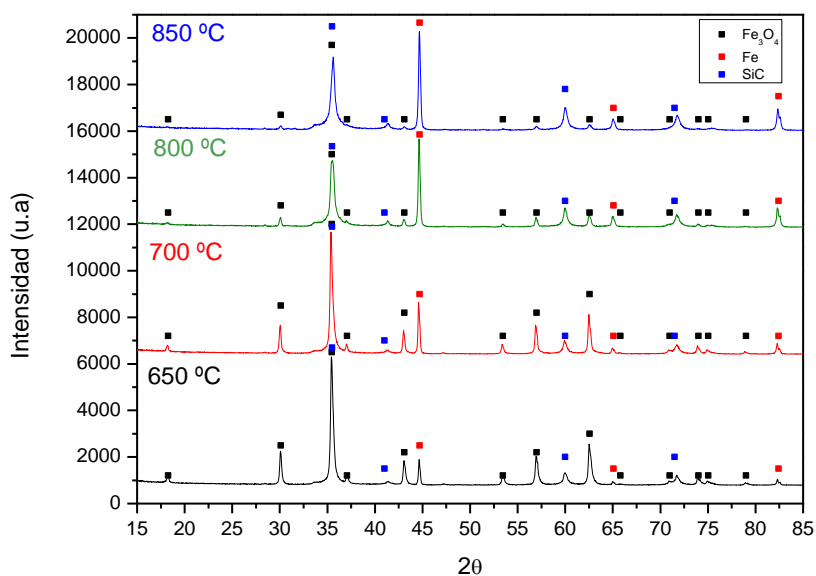
A continuación, se muestra la caracterización del sólido después de ser sometido a tres ciclos consecutivos de reducción-oxidación, a diferentes temperaturas. Estos fueron llevados a cabo mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

### 5.1. XRD

En la figura 5.1 se muestran la caracterización por difracción de rayos X (XRD) del *óxido triple*, una vez sometido a tres ciclos redox. Se muestran los datos para los experimentos realizados a diferentes temperaturas, comprendidas entre 650 y 800 °C.

Se aprecia en la figura 5.1, el aumento de los picos de Fe, conforme se aumenta la temperatura de la reducción de las muestras, lo que indica el efecto de la temperatura durante los ciclos (sinterización), ya que el sólido a altas temperaturas, no ha sido capaz de reoxidarse completamente a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Asimismo, alguno de los picos característicos de la magnetita tiende a ensancharse y achatarse (p.ej. 2θ=36 °) al aumentar la temperatura, lo cual de nuevo confirmaría la fuerte sinterización al apreciarse una peor cristalización (cristalitas de “mayor” tamaño).

No se detecta la presencia de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en ninguna de las muestras, lo cual confirma la imposibilidad de volver al estado de oxidación inicial en las distintas temperaturas de trabajo y con los actuales oxidantes (vapor de agua), adoptando un estado de oxidación menor (magnetita). También se detecta la presencia de los picos de SiC, usado como sólido inerte para evitar la formación de puntos calientes en el sólido.



**Figura 5.1.** -XRD del sólido triple tras tres ciclos redox a diferentes temperaturas

## 5.2. SEM

Se incluyen en este apartado los resultados de la espectrometría electrónica de barrido (SEM) para cada una de las muestras de sólido, tras los tres ciclos realizados a diferentes temperaturas de reducción (650-850 °C). Las muestras se han realizado con 1000 y 10000 aumentos cada una.

En las muestras observadas, se aprecia el desgaste que va sufriendo el sólido conforme se va aumentando la temperatura de reducción. Se puede observar el incremento de la porosidad, provocado por la migración de oxígeno durante los ciclos redox. Además, es apreciable el efecto de la temperatura en los ciclos, sobre todo en las muestras con reducciones a altas temperaturas, como son las figuras 5.5 y 5.6, donde el sólido se ha deteriorado por las altas temperaturas.



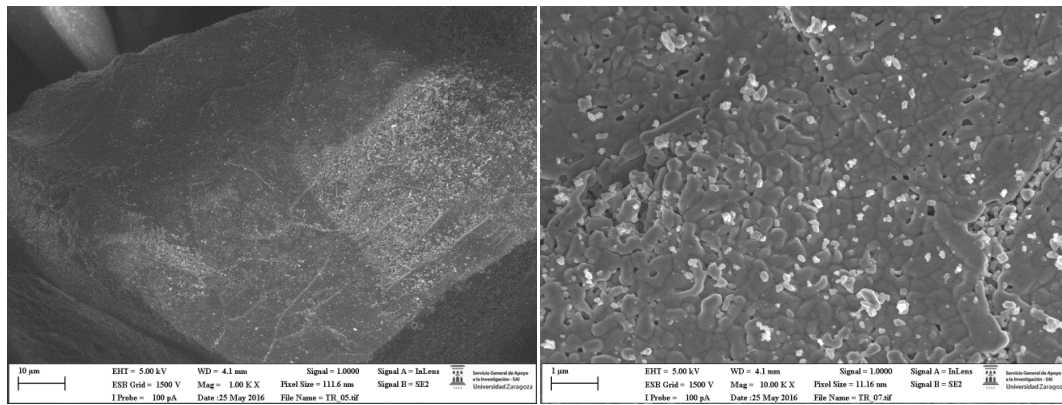


Figura 5.2. - Imágenes SEM de una partícula de *óxido triple* tras ser sometido a 3 ciclos a T= 650°C

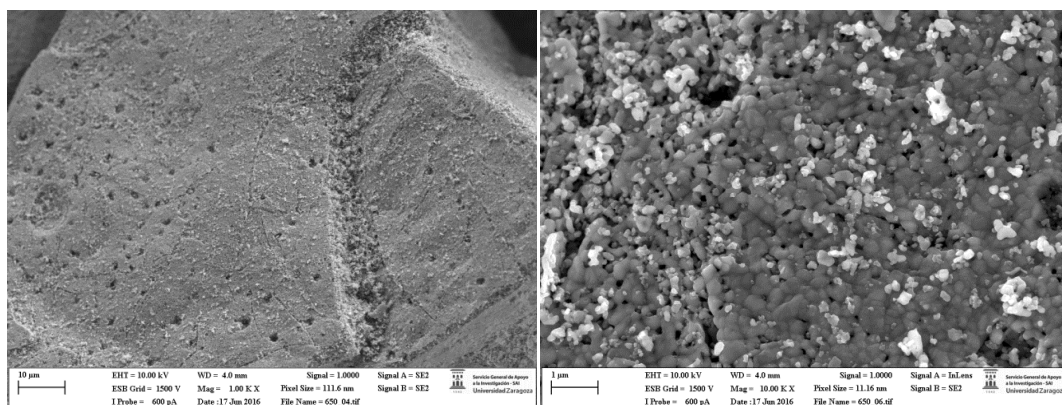


Figura 5.3. - Imágenes SEM de una partícula de *óxido triple* tras ser sometida a 3 ciclos a T= 700°C

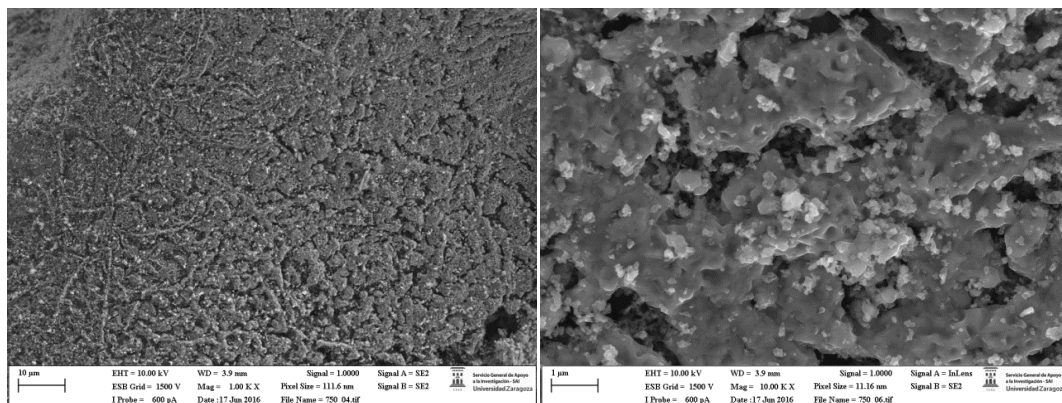


Figura 5.4. - Imágenes SEM de una partícula de *óxido triple* tras ser sometida a 3 ciclos a T= 750 °C

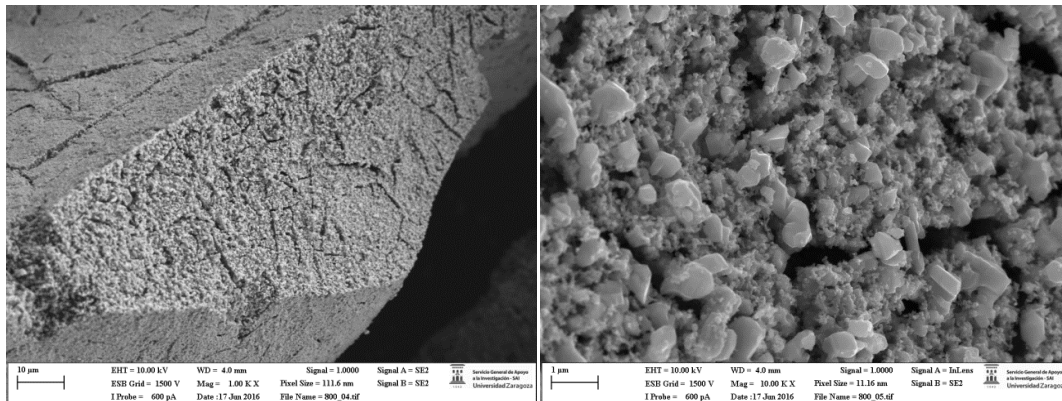


Figura 5.5. - Imágenes SEM de una partícula de *óxido triple* tras ser sometida a 3 ciclos a  $T= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

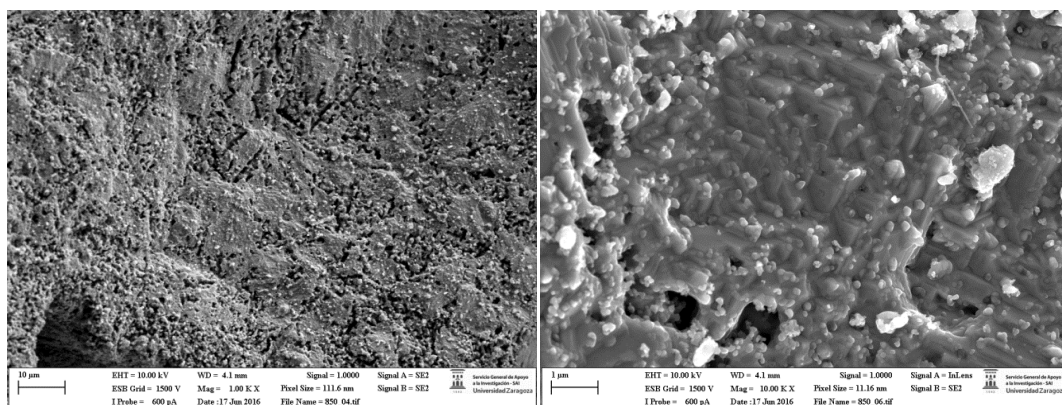


Figura 5.6. - Imágenes SEM de una partícula de *óxido triple* tras ser sometida a 3 ciclos a  $T= 850^{\circ}\text{C}$

## 6. Conclusiones

El presente trabajo de fin de grado ha tenido como objetivo el estudio de la posible utilización del proceso “*Steam-Iron*” para la purificación de hidrógeno en mezclas de H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, productos procedentes del SMR, como alternativa a los tradicionales ciclos PSA. Como sólidos transportadores de oxígeno se han empleado un óxido de hierro aditivado con alúmina y ceria en pequeñas proporciones (hasta un 2 % (p)).

Se ha llevado a cabo el análisis de la reducción en un rango de temperaturas en los que ésta es posible (650-850°C), manteniendo constante la temperatura de oxidación en 500 °C en todos los casos. Además, su actividad se ha analizado tras la realización de tres ciclos redox consecutivos, y por último se ha estudiado la influencia de la variación de la presión parcial de reactivos.

La reducción del sólido se lleva a cabo principalmente en dos etapas sucesivas: la primera se corresponde al paso de hematita a magnetita, y la segunda al paso de magnetita a hierro. Finalmente, cuando la reducción del sólido ha finalizado se ha comprobado que esta etapa se corresponde con el equilibrio termodinámico de la reacción *Water Gas Shift* (WGS).

El paso de magnetita a hierro presenta una discrepancia respecto al valor teórico del equilibrio predicho mediante un diagrama de *Baur-Glaessner*. Esto se achaca a la existencia de una resistencia difusional que dificulta la entrada de reactivos al interior de la partícula, así como la salida de los productos. Estas mismas observaciones también se han comprobado en otros sistemas de naturaleza parecida.

El uso de temperaturas mayores en la etapa de reducción tiene dos efectos: por un lado, disminuye el tiempo necesario para reducir el sólido; sin embargo, se ve incrementado el castigo que sufre el sólido, haciendo inviable la operación a altas temperaturas fruto del rápido descenso de la actividad del mismo. En este mismo aspecto, la repetición de ciclos redox tiene un efecto perjudicial para el sólido, que se traduce en la merma paulatina de oxígeno intercambiado por el óxido. Este efecto es tanto más acusado cuanto mayor es la temperatura de operación en la etapa de reducción.

Purificación de mezclas H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro

Respecto a los objetivos del presente trabajo, se ha demostrado que la separación de las especies originales (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) es factible utilizando este método ya que es posible producir hidrógeno de alta pureza (no se aprecia presencia de CO ni CO<sub>2</sub> en el hidrógeno obtenido durante la etapa de oxidación), partiendo de mezclas de composición equivalente a la producida en un reactor de reformado de gas natural con vapor de agua seguido de otro de WGS. Sin embargo, las temperaturas óptimas para llevar a cabo el proceso se sitúan en el entorno de los 650°C-700°C, lo cual plantea dudas respecto a la rentabilidad económica/energética proceso.

Teniendo en cuenta las temperaturas a las que opera un proceso de reformado, desde un punto de vista energético, parecería más rentable el uso directo, como agente reductor, de la corriente compuesta mayoritariamente por H<sub>2</sub>-CO a la salida del reformador. En base a esto, se propone de cara a trabajos futuros el estudio del proceso “*Steam-Iron*” empleando como agente reductor mezclas de H<sub>2</sub>-CO.

## 7. Referencias bibliográficas.

- [1] S. Hosseini, M. Wahid (2014). Development of biogas combustion in combined heat and power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40: 868–875
- [2] S. Bilgen (2014). Structure and environmental impact of global energy consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38: 890–902.
- [3] S. Hosseini, M. Wahid (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 850-866.
- [4] M. Ball, M. Wietschel (2009). The future of hydrogen – opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 615-627.
- [5] M.A. Khan, M.Z. Khan, K. Zaman, L. Naz (2014). Global estimates of energy consumption and greenhouse gas emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29: 336–344.
- [6] H. Rösler, B. van der Zwaan, I. Keppo, J. Bruggink (2014). Electricity versus hydrogen for passenger cars under stringent climate change control. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 5: 106–118
- [7] S. Singh, S. Jain, P.S. Venkateswaran, A.K. Tiwari, M.R. Nouni, J.K Pandey, S. Goel (2015). Hydrogen: A sustainable fuel for the future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51: 623-633.
- [8] A. Bakenne, W. Nuttall, N. Kazantzis (2016). Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 7744-7753.
- [9] R. Chaubey, S. Sahu, O. James, S. Maity (2013). A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23: 443–462.

- [10] M. Balat (2008). Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 4013–4029.
- [11] H.J. Alves, C. Bley Junior, R.R. Nikleviz, E.P. Frigo, M.S. Frigo, C.H. Coimbra-Aráujo (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 5215-5225.
- [12] S. Nocera, F. Caravallaro (2016). The competitiveness of alternative transport fuels for CO<sub>2</sub> emissions. *Transport Policy*, 50: 1–14.
- [13] J. Rodríguez, E. Puzenat, P.-X. Thivel (2016). From solar photocatalysis to fuel-cell: A hydrogen supply chain. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 3001-3005.
- [14] S. Authayanun, P. Aunsub, Y. Patcharavoracho, A. Arpornwichanop (2014). Theoretical analysis of a biogas-fed PEMFC system with different hydrogen purifications: Conventional and membrane-based water gas shift processes. *Energy Conversion and Management*, 86: 60–69.
- [15] Y. You, D. Lee, K. Yoon, D. Moon, S.M. Kim, C. Lee (2008). H<sub>2</sub> PSA purifier for CO removal from hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 18175-18186.
- [16] R. Halseid, P.J.S. Vie, R. Tunold (2006). Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 154: 343–350.
- [17] R. Mohtadi, W. Lee, J.W. Van Zee (2005). The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56: 37–42.
- [18] D. Papadias, S. Ahmed, R. Kumar, F. Joseck (2009). Hydrogen quality for fuel cell vehicles – A modeling study of the sensitivity of impurity content in hydrogen to the process variables in the SMR–PSA pathway. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 6021-6035.

- [19] J. Fan, L. Zhu, P. Jiang, L. Li, H. Liu (2016). Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, 131: 247-258.
- [20] L. Zhu, L. Li, J. Fan (2015). A modified process for overcoming the drawbacks of conventional steam methane reforming for hydrogen production: Thermodynamic investigation. *Chemical Engineering Research and Design*, 104: 792-806.
- [21] Y. Yan, Y. Cui, L. Zhang, L. Li, J. Zhang, Y. Chen, Q. Tang, C. Lin (2016). Experimental investigation of methane auto-thermal reforming in hydrogen-permeable membrane reactor for pure hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 13069-13076.
- [22] F. Watanabe, I. Kaburaki, N. Shimoda, S. Satokawa (2016). Influence of nitrogen impurity for steam methane reforming over noble metal catalysts. *Fuel Processing Technology*, 152: 15–21.
- [23] Y. Khani, Z. Shariatinia, F. Bahadoran (2016). High catalytic activity and stability of ZnLaAlO<sub>4</sub> supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 299: 353–366.
- [24] C. Zhaoa, Z. Zhoua, Z. Chenga, X. Fangb (2016). Sol-gel-derived, CaZrO<sub>3</sub>-stabilized Ni/CaO-CaZrO<sub>3</sub> bifunctional catalyst for sorption-enhanced steam methane reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196: 16–26.
- [25] M. Ortiz, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, M.A. Pans, J. Adánez (2011). Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: Use of an iron based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas. *Journal of Power Sources*, 196: 4370-4381
- [26] S. Nestl, G. Voitic, M. Lammer, B. Marius, J. Wagner, V. Hacker (2015). The production of pure pressurized hydrogen by the reformer-steam iron process in a fixed bed reactor system. *Journal of Power Sources*, 280: 57-65.

- [27] X. Cao, Z. Qiao , Z. Wang , S. Zhao, P. Li, J. Wang, S. Wang (2016). Enhanced performance of mixed matrix membrane by incorporating a highly compatible covalent organic framework into poly (vinyl amine) for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 9167-9174.
- [28] J. Xiao, Y. Peng, P. Bénard, R. Chahine (2016). Thermal effects on breakthrough curves of pressure swing adsorption for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 8236-8245.
- [29] A. Messerschmitt (1910). Process of producing hydrogen. *U.S. Patent 971,206*.
- [30] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido (2009). Separation and storage of hydrogen by Steam-Iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *Journal of Power Sources*, 192: 224–229.
- [31] A. Sanz, D. Nieva, J.Dufour (2015). Steam-Iron process as an alternative to Water Gas Shift reaction in biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 5074-5080.
- [32] R. Campo (2012). Producción y purificación de hidrógeno a partir de fracciones alcohólicas de bio-oil mediante “Steam-Iron”. *Proyecto fin de carrera. Escuela de Ingeniería y arquitectura. Universidad de Zaragoza*.
- [33] E. Hormilleja, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña (2014). Hydrogen from ethanol by steam-iron process in fixed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 5267-5273.
- [34] J. Lachén (2013). Producción y purificación de hidrógeno mediante “Steam-Iron” A partir de fracciones ácidas de Bio-Oil. *Proyecto fin de carrera. Escuela de Ingeniería y arquitectura. Universidad de Zaragoza*.
- [35] A.C. Maicas (2015). Efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno a partir de biogás mediante SIP con óxidos naturales. *Trabajo Fin de Grado. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza*.



- [36] B. López (2016). Hidrógeno puro a partir de biogás: efecto de la adición de agua en la etapa de reducción ("*Steam Iron Process*") utilizando óxidos de hierro y ferritas de cobalto como transportadores de oxígeno. *Trabajo Fin de Grado. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [37] J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña (2014). Purified hydrogen from synthetic biogas by joint methane dry reforming and Steam Iron process: Behaviour of metallic oxides and coke formation. *Fuel*, 118: 100-106.
- [38] E. Hormilleja (2013). Producción y purificación de hidrógeno a partir de etanol mediante el proceso “*Steam-Iron*”. *Proyecto Fin De Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [39] P. Durán (2016). Separación y Almacenamiento de Hidrógeno mediante Reacciones Redox en Lecho Fijo. *Tesis doctoral. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [40] J. Kirchnerova<sup>1</sup>, M. Alifanti, B. Delmon (2002). Evidence of phase cooperation in the LaCoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalytic system in relation to activity in methane combustion. *Applied Catalysis A: General*, 231: 65-80.
- [41] P. Tarifa (2011). Producción y purificación de hidrógeno a partir de compuestos cetónicos mediante el proceso “*Steam-Iron*”. *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [42] J. Plou (2016). Producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biocombustibles mediante el proceso “*Steam-Iron*”. *Tesis doctoral. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [43] E. Baur, A. Glaessner (1903). Equilibrium Between Iron Oxides and Carbon Monoxide and Dioxide. *Journal of the Chemical Society*, 84 (2): 423.
- [44] J.M Santamaría., J. Herguido, M.A. Menéndez, A. Monzón (2002). *Ingeniería de reactores*, Editorial Síntesis, S.A.

[45] B. L. Dutrow, C.M. Clark (2016). X-ray Powder Diffraction (XRD). [En Línea] disponible en:

[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html) [Último acceso 20 Sep. 2016].

[46] A. P. Tafti, J.D. Holz, A. Baghaiee, H.A. Owen, M.M. He, Z. Yua (2016).

3DSEM++: Adaptive and intelligent 3D SEM surface reconstruction. *Micro* 87: 33-45.

[47] K.C. Kim, T-U. Yoon, Y-S Bae (2016). Applicability of using CO<sub>2</sub> adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 224: 294-301.

[48] N. Passe-Coutrin, S. Altenor, D. Cossement, C. Jean-Marius, S. Gaspard (2008).

Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. *Microporous and Mesoporous Materials* 111: 517-522.

Purificación de mezclas  $H_2$ - $CO_2$  mediante el proceso “Steam-Iron” con óxidos de hierro