



Trabajo Fin de Máster

Purificación reactiva de Hidrógeno a partir de gas de síntesis mediante
"steam-iron"

Reactive purification of Hydrogen from syngas by "steam-iron"

Autor

Javier Pérez Cortés

Director

Paúl Durán Sánchez

Ponente

José Ángel Peña Llorente

Máster en Ingeniería Química

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza

Septiembre 2017



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza



CREG
Catalysis, Molecular Separations
and Reactor Engineering Group



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

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

D./Dª. Javier Pérez Cortés,

con nº de DNI 77132154-K 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) Máster Universitario en Ingeniería Química, (Título del Trabajo) Purificación reactiva de Hidrógeno a partir de gas de síntesis mediante "steam-iron"

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

Zaragoza, 22 de Septiembre de 2017

Fdo: Javier Pérez Cortés

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer la posibilidad de realizar este trabajo al grupo de Investigación Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores. Han sido 4 años investigando junto a mis compañeros y siempre me he sentido muy valorado.

Gracias a José Ángel Peña Llorente, a Javier Herguido Huerta y a Miguel Menéndez Sastre, que como profesores investigadores siempre me han ayudado en lo que han podido. Además, no me quería olvidar de la ayuda aportada por Jesús Asín y Belén Sánchez.

Gracias a mi director de Prácticas y Trabajo Fin de Máster, además de amigo, Paúl Durán Sánchez. Gracias a él, he podido realizar y acabar esta investigación, y siempre que ha podido ha trabajado a mi lado.

Son muy especiales para mí, y sé que siempre estarán donde les necesite. Gracias a Adri, Amparo, Andrés, Cris, Majano y Sergio los mejores compañeros que he podido encontrar en la Universidad.

Por supuesto gracias a mis amigos de toda la vida. Forcen, Procas, Pablo, Navarro, Janovas y Richi. Y gracias a Paula, por haberme arropado durante toda esta investigación. No habría sido lo mismo sin ella.

Y por último, y como siempre los más importantes, gracias a mi familia. A mis padres, a mis hermanos, y a todos, por quererme, por ayudarme, por aconsejarme, y porque familia no hay más que una.

Purificación reactiva de Hidrógeno a partir de gas de síntesis mediante "steam-iron"

RESUMEN

Los combustibles fósiles son una fuente de recursos no renovable y la dependencia energética que conllevan debe ser minimizada con la búsqueda de combustibles alternativos. Es cierto que, a día de hoy, la tecnología no ha dado el paso suficiente para poder sustituirlos en un porcentaje considerable. Por eso, se realizan investigaciones y ensayos para que en el momento en que la tecnología consiga equiparar los rendimientos económicos y energéticos, los combustibles fósiles puedan ser reemplazados.

La energía es un recurso escaso y debe ser bien administrado. El hidrógeno como vector energético presenta buenos rendimientos frente a otros combustibles y, además, es una de las alternativas mayoritariamente estudiadas para la implantación de nuevas tecnologías. Pero los requerimientos de pureza en la producción de dicho hidrógeno constituyen actualmente un desafío. Por tanto, no solo se deberían implantar tecnologías que produzcan hidrógeno, sino que lo hagan en la forma más adecuada a su posterior utilización. En este Trabajo Fin de Máster, se expone un método de purificación de corrientes obtenidas tras procesos de reformado de hidrocarburos. Dicha corriente está formada mayoritariamente por gas de síntesis ($H_2:CO$). En la actualidad, la separación de hidrógeno de dicha corriente se realiza mediante ciclos de adsorción / desorción mediante variación de la presión (procesos "*Pressure Swing Adsorption*" o PSA). Este proceso acarrea unos costes energéticos elevados.

El método de trabajo seleccionado es el proceso "steam-iron" (SIP). Este proceso intenta aportar alternativas a la separación y producción de hidrógeno de alta pureza. Básicamente, el SIP es un proceso redox cíclico que comprende dos etapas: en la primera (reducción), los óxidos de hierro (principalmente Fe_2O_3) reaccionan hasta formar hierro metálico (Fe) por interacción con una corriente de gas reductora. En una segunda etapa (oxidación), el hierro metálico previamente formado, reaccionará con vapor de agua liberando hidrógeno de alta pureza, fácilmente separable del agua remanente por condensación.

Gracias a la alta tasa de intercambio de átomos de oxígeno, su buena disponibilidad y su baja toxicidad si se comparan con otros óxidos, se han utilizado óxidos de hierro con aditivos como sólido reactivo. Como corriente de gas reductora ($H_2:CO$) se han probado 3 ratios molares: 1:1 (como la que se generaría en un reformado seco de metano o gas natural), 1:2 y 1:3 (como la que se generaría en un reformado de metano o gas natural con vapor de agua). Además, intentando evitar la formación de residuo carbonoso (coque) en la reducción, se ha trabajado entre 600 y 800 °C. En el caso de las oxidaciones, la temperatura de trabajo siempre ha sido de 500 °C, introduciendo un caudal constante de vapor de agua.

MEMORIA

Índice de contenido

1	Introducción	1
1.1	Hidrógeno como vector energético	1
1.1.1	Producción de Hidrógeno	2
1.1.2	Purificación de Hidrógeno	4
1.2	"Steam-Iron".....	6
1.3	Sólido reactivo	7
2	Objetivos y alcance	7
3	Procedimiento experimental.....	8
3.1	Instalación experimental.....	8
3.2	Método experimental	9
3.2.1	Reducción	9
3.2.2	Oxidación.....	10
3.2.3	Análisis cuantitativo	11
4	Análisis previos	12
4.1	Equilibrios termodinámicos.....	12
4.2	Caracterización del sólido reactivo	13
4.2.1	Determinación de la superficie específica	13
4.2.2	Difracción de rayos X (XRD)	13
4.3	Mecanismo de reacción	14
5	Resultados.....	15
5.1	Análisis del efecto de la temperatura	16
5.1.1	Reducción	16
5.1.2	Oxidación	19
5.2	Análisis del efecto de la presión parcial de reactantes.....	21
5.2.1	Influencia de la presión parcial de los reactivos para 3 ciclos redox a 600 °C.....	21
5.2.2	Influencia de la presión parcial de los reactivos para 3 ciclos redox a 700 °C.....	23
5.2.3	Influencia de la presión parcial de los reactivos para 3 ciclos redox a 800 °C.....	25
5.3	Análisis de la estabilidad del proceso en experimentos de larga duración	28

5.4	Análisis y modelado estadístico.....	30
5.5	Análisis de ambas variables sobre el comportamiento del sólido reactivo	32
5.5.1	Caracterización del sólido con el efecto de la temperatura (Ratio 3:1).....	32
5.5.2	Caracterización del sólido con el efecto del ratio H ₂ :CO (Temperatura 600 °C)	33
6	Conclusiones	34
7	Bibliografía	35

Índice de Figuras

Figura 1.	Diagrama de bloques del Proceso "Steam Iron" para la generación de hidrógeno a partir de gases provenientes del reformado de hidrocarburos ligeros. Adaptada de [25].	6
Figura 2.	Esquema de la planta experimental.	8
Figura 3.	Equilibrio termodinámico para las relaciones molares a ser alimentadas obtenidas minimizando la energía libre de Gibbs	12
Figura 4.	Óxido triple: Resultados del análisis por difracción de rayos X.	13
Figura 5.	Diagrama Baur-Glaessner para el óxido triple.	14
Figura 6.	Análisis de la ratio $[CO]/([CO]+[CO_2])$ con el tiempo para la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C.	16
Figura 7.	Análisis de la ratio $[H_2]/([H_2]+[H_2O])$ con el tiempo para la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C.	17
Figura 8.	Error del balance de carbono para la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. E= Flujo molar de entrada, S= Flujo molar de salida.	18
Figura 9.	Error del balance del oxígeno corregido para la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. E= Flujo molar de entrada, S= Flujo molar de salida.	18
Figura 10.	Rendimiento de H_2 para los diferentes ciclos realizados con la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. n = Nº de ciclo.	20
Figura 11.	Rendimiento del sólido para los diferentes ciclos realizados con la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. n = Nº de ciclo.	20
Figura 12.	Oxígeno consumido en las reducciones de los diferentes ciclos con la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. La línea horizontal marca el máximo teórico estequiométrico. n = Nº de ciclo.	20
Figura 13.	Etapa de reducción para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 600 °C. a) Ratio $[CO]/([CO]+[CO_2])$, b) Error C, c) Error O_{corr} (e. 1).	22
Figura 14.	Etapa de Oxidación para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 600 °C. n = Nº de ciclo. a) Rendimiento de H_2 , b) Rendimiento del sólido, c) O_2 consumido en la reducción.	23
Figura 15.	Etapa de reducción para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 700 °C. a) Ratio $[CO]/([CO]+[CO_2])$, b) Error C, c) Error O_{corr} (e. 1).	24
Figura 16.	Etapa de Oxidación para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 700 °C. n = Nº de ciclo. a) Rendimiento de H_2 , b) Rendimiento del sólido, c) O_2 consumido en la reducción.	25
Figura 17.	Etapa de reducción para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 800 °C. a) Ratio $[CO]/([CO]+[CO_2])$, b) Error C, c) Error O_{corr} (e. 1).	26

Figura 18.	Etapa de Oxidación para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 800 °C. n = Nº de ciclo.	
a) Rendimiento de H ₂ , b) Rendimiento del sólido, c) O ₂ consumido en la reducción.....	27	
Figura 19.	Flujo molar de hidrógeno para 9 ciclos redox para la etapa de oxidación.	
Ratios H ₂ :CO 1:1 y 3:1. Reducciones previas a 700 °C.	28	
Figura 20.	Rendimiento de H ₂ para los experimentos de larga duración con las ratios 1:1 y 3:1. Temperatura 700 °C.	28
Figura 21.	Rendimiento del sólido para los experimentos de larga duración con las ratios 1:1 y 3:1. Temperatura 700 °C.	29
Figura 22.	Rendimiento de la corriente reductora para los experimentos de larga duración con las ratios 1:1 y 3:1. Temperatura 700 °C.	29
Figura 23.	Diseño de experimentos seleccionado.....	30
Figura 24.	Gráficas del análisis exploratorio para una variable.	30
Figura 25.	Imágenes SEM del sólido reactivo tras tres ciclos de operación y ratio 3:1. I) 600 °C, II) 700 °C, III) 800 °C.	32
Figura 26.	Imágenes SEM del sólido reactivo tras tres ciclos de operación a 600 °C. H ₂ :CO I) 1:1 , II) 2:1, III) 3:1.....	33

Índice de Tablas

Tabla 1.	Poder calorífico inferior (PCI) y superior (PCS) para diferentes combustibles a 25 (°C) y 1 (atm) [1].....	1
Tabla 2.	Características de los procesos de purificación de hidrógeno. Adaptado de [22].5	
Tabla 3.	Composición de la alimentación en las dos etapas del ciclo redox. Siendo Y el porcentaje en volumen del hidrógeno alimentado.	15
Tabla 4.	Condiciones experimentales efectivas (ratio y temperatura).	15
Tabla 5.	Composición del lecho reactivo.....	15
Tabla 6.	Ánalysis de la varianza del modelo para el hidrógeno en la 1 ^a oxidación.	31
Tabla 7.	Soluciones de la optimización del modelo para las ratios 1:1 y 3:1.	31

1 Introducción

1.1 Hidrógeno como vector energético

La situación energética actual plantea diversos problemas relacionados con la contaminación y la mayor eficiencia energética de los procesos. Es cierto, que la emisión de los gases de efecto invernadero además del calentamiento global, son problemas actuales. Por otro lado, no hay que olvidar que la demanda energética mundial va a seguir aumentando (30 TW en 2050 [1]). Todo ello y de acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía (AIE), provoca un aumento considerable en las emisiones de dióxido de carbono (CO_2).

Combustibles fósiles como el carbón, el gas natural o la gasolina están ampliamente incorporados en la red industrial mundial, y su producción, manejo y aprovechamiento, están ampliamente estudiados. Sin embargo, los problemas medioambientales que generan y la anunciada desaparición de sus reservas, plantean interesantes desafíos sobre la mejora del rendimiento energético y la búsqueda de fuentes de energía alternativas.

El hidrógeno (H_2) es considerado uno de los vectores energéticos más importantes y prometedores del futuro. Es un recurso muy abundante y su producción puede llegar a considerarse renovable y químicamente sostenible con el medioambiente, siempre que la fuente energética utilizada en su producción tenga un origen renovable (eólica, solar, mareomotriz, etc.). Además, algunas de sus propiedades energéticas, como por ejemplo el poder calorífico por unidad de masa, mejoran incluso las de los combustibles fósiles [2].

En conclusión, al comparar el poder calorífico por unidad de masa del H_2 con el de otros combustibles, se aprecia la importancia de la incorporación del mismo a la red energética. Si se ordenan los poderes caloríficos por unidad de masa de los combustibles mayoritariamente utilizados, el del H_2 supera con creces a todos como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Poder calorífico inferior (PCI) y superior (PCS) para diferentes combustibles a 25 ($^{\circ}\text{C}$) y 1 (atm) [1].

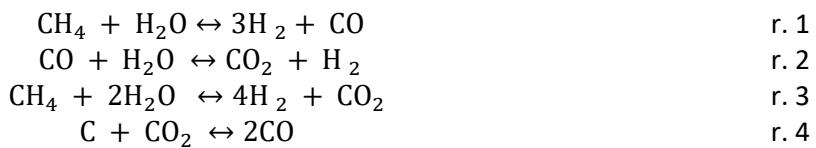
Combustible	PCI (kJ/g)	PCS (kJ/g)
Hidrógeno	119.9	141.9
Metano	50.0	55.5
Gasolina	44.5	47.5
Diésel	42.5	44.8
Antracita	34.3	34.7
Metanol	18.1	20.0

1.1.1 Producción de Hidrógeno

En la actualidad, el 48% de la demanda real de hidrógeno se produce por reformado de gas natural con vapor de agua. Un 30% proviene del reformado de naftas y las fracciones pesadas del petróleo. Otro 18% proviene de la gasificación del carbón, y en torno a un 3.9% se produce por electrólisis del agua. También, aunque en menor medida (0.1%), se obtiene H₂ procedente de biomasa y otros recursos mediante la pirolisis o la gasificación [3].

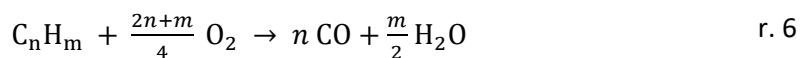
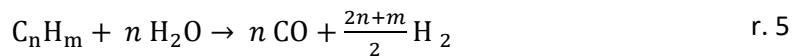
Reformado de gas natural con vapor de agua

El reformado de gas natural con vapor es la principal vía de obtención de H₂. El gas natural contiene principalmente metano (CH₄), normalmente alrededor de un 90% [4]. En este proceso, el CH₄ reacciona con vapor de agua a alta temperatura para producir una corriente de gas de síntesis [5]. Constituida por hidrógeno y monóxido de carbono (CO). En este caso como se parte de un reformado con vapor, la relación molar entre el H₂ y CO será de 3:1. Es decir, por cada 3 moles de H₂ producidos se generará un mol de CO como se establece en la reacción de reformado húmedo (r. 1). Además, es importante estimar que la reacción "Water Gas Shift" interviene y favorece la producción de H₂ (r. 2). No obstante, durante el reformado se produce la deposición de carbono sólido sobre las partículas del catalizador, provocando su desactivación [6]. Las partículas de carbono que constituyen el coque también pueden reaccionar según la reacción de Boudouard (r. 4) aumentando la producción de monóxido de carbono.



Reformado y oxidación de nafta y fracciones pesadas

En la actualidad, las fracciones pesadas de la destilación a vacío, son procesadas por craqueo térmico, catalítico o hidrocraqueo para la producción de fracciones más ligeras y con mayor valor añadido. De la misma manera que se puede reformar el metano, se pueden reformar dichas fracciones (r. 5), obteniendo diferentes relaciones molares para el gas de síntesis producido [7]. Además del reformado, se puede realizar la oxidación de las mismas (r. 6), generando mezclas de gas de síntesis, CO₂ y H₂O.



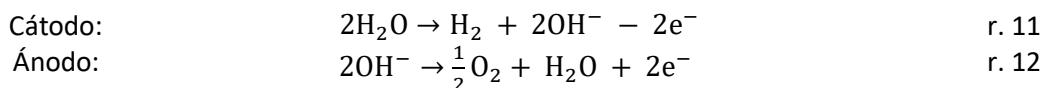
Gasificación del carbón

La gasificación es un proceso térmico por el cual los componentes con alto contenido de carbono son convertidos en un gas combustible de bajo poder calorífico. En este proceso, las condiciones de reacción siempre son alta temperatura y alta presión. Además, las reacciones se producen en presencia de una agente gasificante (aire, H_2O , CO_2 u O_2). Según el agente gasificante seleccionado se obtendrán diferentes porcentajes de H_2 producido en la mezcla resultante final [8]. Sin embargo, este proceso puede generar problemas de corrosión y posible envenenamiento del catalizador [9].



Electrólisis del agua

La electrólisis del agua propone un proceso alternativo, renovable y sostenible que supone el 4% de la producción mundial de H_2 . Mediante el proceso clásico de la celda electrolítica se fuerzan las reacciones redox de reducción del ion positivo del hidrógeno y de oxidación del ion negativo del oxígeno. Es el más sostenible con el medio ambiente, pero en la actualidad los costes de producción/operación (catalizador) y la tecnología aplicada no son suficientemente competitivos para poder remplazar a los procesos de reformado. Por eso se están realizando numerosas investigaciones para poder utilizar la radiación solar para generar la electricidad necesaria del proceso [10] [11].



Biomasa

Ya en el Sexto Programa Marco de la Unión Europea [12] se fijaba como objetivo "El desarrollo de tecnologías eficaces energéticamente y económicamente para la producción de gases ricos en hidrógeno a partir de distintas biomasas, incluyendo los residuos procedentes de biomasas". Aunque la implantación de este método está en proceso a nivel industrial, es una opción excelente para la producción de H_2 poder utilizar un material renovable como es la biomasa [13]. De la gasificación de la biomasa se obtiene una corriente de diversos gases, en la cual será interesante estudiar la relación molar entre el H_2 y CO . La ratio $H_2:CO$ determina la riqueza en H_2 del gas de síntesis, y variará según la procedencia de la biomasa gasificada [14].

1.1.2 Purificación de Hidrógeno

Como se ha podido comprobar, la mayoría de los procesos no permiten obtener hidrógeno puro. Por lo tanto, será necesaria una etapa posterior de purificación para separarlo de dichas corrientes de salida, constituidas mayoritariamente de monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. Por ello, es tan importante la manera de producirlo, como el método de purificación necesario para la aplicación industrial seleccionada.

En la actualidad, para purificar el hidrógeno existen tres procesos principales: la adsorción selectiva, la separación con membranas o la separación criogénica. Debido a sus costes energéticos y económicos es necesario la investigación e implantación de nuevas tecnologías.

Proceso PSA (*Pressure swing adsorption*)

Es el proceso más desarrollado en el ámbito industrial, ya que con él se consigue la pureza necesaria para aplicaciones con pilas de combustible. Pero es un proceso complejo, con diversas etapas y costes energéticos muy elevados [15]. Al trabajar el proceso en lotes y ser un sistema semicontinuo, se necesita de una distribución de equipos complicada, que genera un aumento de los volúmenes muertos.

Este proceso comprende cuatro etapas en serie: adsorción, despresurización, purga a baja presión y presurización.

Durante la adsorción se necesita aumentar la presión (10 - 40 bar) dentro de los lechos adsorbentes, para conseguir aumentar la afinidad del hidrógeno hacia ciertas partículas sólidas (adsorción) y por tanto separar el hidrógeno de los gases que le acompañan. En la etapa de despresurización se retira el gas adsorbido y purificado para su posterior almacenamiento. Tras la descarga del hidrógeno, es necesario purgar y volver a presurizar para que el lecho pueda volver a estar operativo. Como se acaba de mencionar, es un proceso cíclico con limitaciones de procesamiento, ya que, si se quisiera procesar un caudal de alimentación elevado y en continuo, sería necesaria la presencia de diversos lechos en paralelo trabajando simultáneamente y en etapas alternadas [16].

En este caso es importante la selección de los materiales sobre los que se produzca la adsorción. En la actualidad se trabaja con carbón activo, zeolitas [17], alúmina o gel de sílice. La selección del material de adsorción estará ligada a los gases que acompañan al hidrógeno en la mezcla de gases que se quiere separar. Además del tipo de adsorbente, se podrá controlar la cantidad del mismo dentro del lecho, la presión de trabajo o el tiempo de residencia dentro de cada lecho.

Separación con membranas

La idea de utilizar membranas como técnica de separación-purificación para el hidrógeno ha despertado gran interés desde finales de los noventa del siglo pasado [18]. Gracias a las membranas (metálicas, cerámicas, poliméricas...) se consigue un sistema continuo de separación, con un aporte energético más considerable. Pero la mayoría de los estudios realizados hasta el momento, no aclaran que sea posible alcanzar la pureza necesaria para el hidrógeno. Además, la estabilidad de las propias membranas, puede ser atacada por diversos gases (H_2O , CO_2 , H_2S) que acompañan al hidrógeno en la corriente principal [19].

En la actualidad se pueden encontrar tanto membranas de composición inorgánica, como orgánica o híbrida. Respecto a las membranas inorgánicas, las más utilizadas en los procesos industriales, son las membranas metálicas. Son membranas permeoselectivas en las que gracias a metales como paladio [20], vanadio o níquel se consigue una alta selectividad a hidrógeno. Aunque también se pueden encontrar membranas no metálicas con menores selectividades a hidrógeno y precio menos restrictivo en general.

Las membranas poliméricas también presentan unos rendimientos adecuados. Segundo el polímero utilizado se puede seleccionar la selectividad o la permeabilidad de la misma, pero ese es su principal inconveniente. Las membranas que presentan una alta selectividad, tienen una baja permeabilidad y viceversa.

Otra alternativa es el uso de membranas híbridas [21], las cuales intentan combinar las mejores propiedades de las membranas que se han mencionado anteriormente. Se suele trabajar con metales o partículas inorgánicas como fase dispersa, y una matriz polimérica como fase continua.

Separación criogénica

De acuerdo con la diferencia de los puntos de ebullición de los componentes que acompañan al hidrógeno en el gas alimentado, se puede separar parte de los componentes por condensación parcial de la corriente de gas

En comparación con los procesos anteriores, la recuperación de hidrógeno es superior, pero la pureza del mismo es demasiado pobre para los requerimientos actuales. Además, este proceso tiene una demanda energética muy elevada, lo que le impide ser una alternativa a los procesos mencionados anteriormente.

Esta técnica se aplica con frecuencia para separar hidrógeno de hidrocarburos. Cuando se parte de gas de síntesis, la separación criogénica se usa sobre todo para obtener CO de alta pureza.

En la Tabla 2 se recoge un resumen de los tres métodos explicados anteriormente. Como se ha comentado, el proceso PSA se puede obtener hidrógeno de alta pureza con unos costes energéticos muy altos. Por el otro lado, si se necesitase una pureza de hidrógeno inferior y la cantidad del mismo no debiese ser muy alta, se podrían utilizar los procesos con membranas o sistemas criogénicos. Ya que son capaces de recuperar un porcentaje mayor de H₂. En resumen, según los requerimientos que se necesiten en la actividad final, se podrá escoger entre un método u otro.

Tabla 2. Características de los procesos de purificación de hidrógeno.
Adaptado de [22].

Proceso	PSA	Membranas	Criogénico
Pureza de la alimentación (%)	> 40	> 25	15 - 80
Pureza máxima del H ₂ (%)	99.99+	98+	97
Máxima recuperación de H ₂ (%)	Hasta 90	Hasta 95	Hasta 98
Capacidad de producción (10 ³ STP m ³ / d)	1.18-236	1.18-59	11.8-88.5
Flexibilidad	Muy alta	Alta	Intermedia

1.2 "Steam-Iron"

El método seleccionado para trabajar en este trabajo de fin de máster es el proceso "steam-iron" (SIP). Este proceso intenta aportar soluciones a la separación y producción de hidrógeno de alta pureza. El SIP surge a principios del siglo XX como método para obtener hidrógeno de la gasificación del carbón, cuyo principal uso final era la aeronavegación [23]. Sin embargo, debido al reemplazo por el helio, y la aparición de métodos de producción del mismo más económicos, quedó en desuso. En los últimos años se ha retomado interés por este método ya que permite la obtención de hidrógeno de muy alta pureza.

Básicamente, el SIP es un proceso redox cíclico que comprende dos etapas (Figura 1). En la primera (reducción), los óxidos de hierro (principalmente Fe_2O_3) reaccionan hasta formar hierro metálico (Fe) por interacción con una corriente de gas reductora. En una segunda etapa (oxidación), el hierro metálico previamente formado, reaccionará con vapor de agua liberando hidrógeno de alta pureza, fácilmente separable del agua remanente por condensación.

El uso de óxidos de hierro en este proceso se ve justificado ya que favorecen un alto intercambio de átomos de oxígeno, buena disponibilidad y baja toxicidad, si se lo compara con otros óxidos.

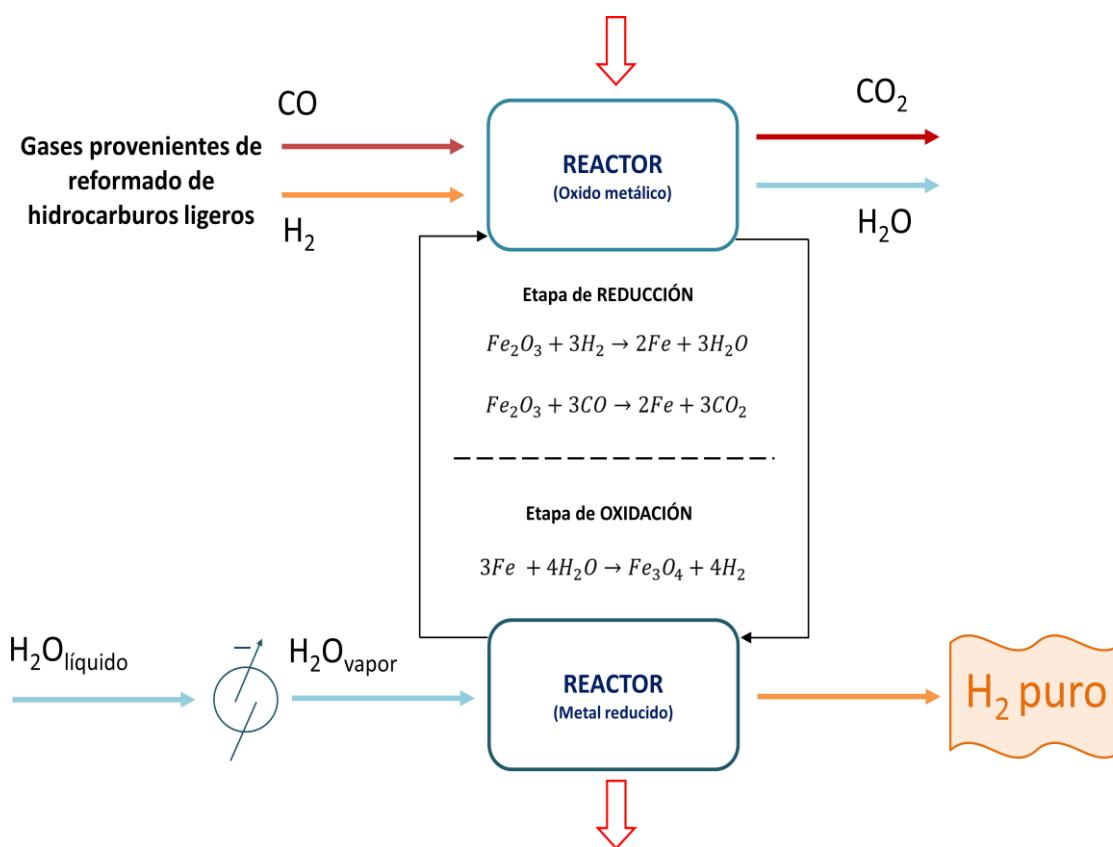


Figura 1. Diagrama de bloques del Proceso "Steam Iron" para la generación de hidrógeno a partir de gases provenientes del reformado de hidrocarburos ligeros. Adaptada de [24].

1.3 Sólido reactivo

El SIP necesita la presencia de un sólido reactivo para poder llevar a cabo las etapas de reducción y oxidación complementarias. Durante varios trabajos anteriores, se han utilizado tanto ferritas como óxidos de hierro, puesto que han demostrado buenas características y resultados [24] [25].

Las ferritas [26] son conglomerados de óxido de hierro y un óxido de otro metal. Han sido muy estudiadas e investigadas en diferentes procesos redox, pero normalmente necesitan la presencia de un catalizador para favorecer el mecanismo de reacción. Tienen mejor resistencia a la sinterización, pero menor estabilidad a la hora de realizar una consecución de ciclos redox.

En esta investigación se opta por escoger los óxidos de hierro por su alta disponibilidad, bajo coste y gran capacidad de reducción y oxidación. Los óxidos de hierro suelen sufrir problemas de sinterización y desgaste producidos por trabajar a alta temperatura [27]. Por ello, y para poder trabajar con ciclos redox consecutivos, es necesario combinar dichos óxidos con otros que mejoren su comportamiento.

Para conseguir evitar los problemas mencionados, se ha preparado en el laboratorio un óxido de hierro aditivado. El lecho del sólido reactivo está constituido mayoritariamente por óxido de hierro (98%(p)). Como aditivos se añaden alúmina (Al_2O_3 ; 1.75%(p)), para favorecer la estabilidad evitando la sinterización, y ceria (CeO_2 ; 0.25%(p)), para mejorar el intercambio de oxígeno de las reacciones redox. A dicho sólido, cuya composición ha sido optimizada previamente por el grupo de investigación [28] [29], se le conoce como óxido triple.

2 Objetivos y alcance

Este trabajo estudia la purificación de hidrógeno a partir de corrientes obtenidas en procesos de reformado (seco y húmedo) de hidrocarburos ligeros. Dichas corrientes están compuestas principalmente por gas de síntesis. Se plantea el proceso "Steam-Iron", para la producción de hidrógeno puro (a ser utilizado en pilas de combustible tipo PEMFC), como alternativa a otros métodos de separación como adsorción (PSA), membranas o procesos criogénicos. Se comprobará la viabilidad del sistema y se establecerán las mejores condiciones de operación para su posible aplicación en el ámbito industrial.

El alcance del actual trabajo conlleva desde la puesta a punto un sistema experimental (calibrados de equipos auxiliares de medida de caudal y bomba dosificadora [Anexo A] [Anexo B], puesta en servicio microGC [Anexo C], etc.), hasta la síntesis y caracterización de los óxidos de hierro para el proceso, la elección de las condiciones de operación, la planificación de experimentos y el análisis de los principales factores que se ensayaran en los diferentes experimentos.

Con los resultados obtenidos de la planificación de experimentos se evalúan a lo largo del apartado de resultados los siguientes objetivos:

- Análisis del efecto de la temperatura.
- Análisis del efecto de la presión parcial de reactantes.
- Análisis de la estabilidad del proceso (pérdida de capacidad redox del sólido) en experimentos de larga duración.
- Análisis y modelado estadístico.
- Análisis de ambas variables sobre el comportamiento del sólido reactivo.

3 Procedimiento experimental

3.1 Instalación experimental

Durante este proyecto, se ha puesto a punto y trabajado en un dispositivo experimental a escala de laboratorio, como el que se representa en la Figura 2.

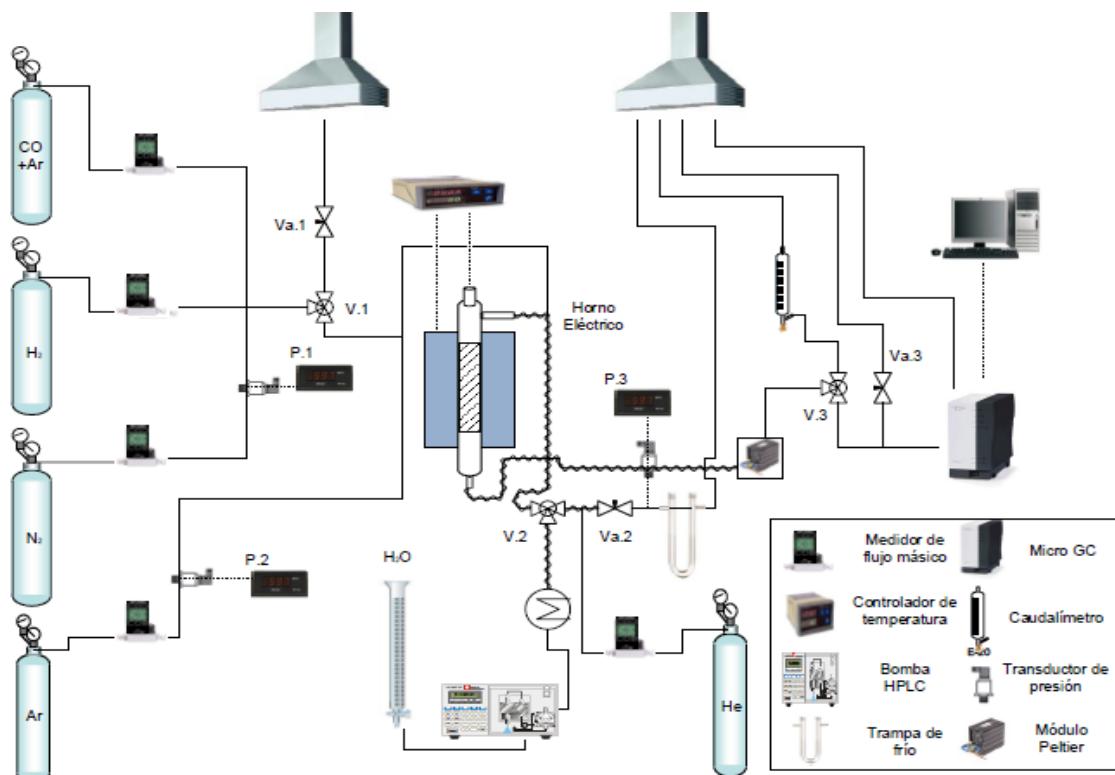


Figura 2. Esquema de la planta experimental.

El montaje del dispositivo experimental se ha desarrollado en el **Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón** (I3A), dentro del *Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno*, y más concretamente en el seno del grupo de investigación de *Catálisis, Separación Moleculares e Ingeniería de Reactores* (CREG).

La instalación experimental está compuesta por tres partes bien diferenciadas. En la primera parte, se sitúan los equipos necesarios para realizar la alimentación de reactivos al sistema experimental. Por la peligrosidad del reactivo, y como medida de seguridad, se ha utilizado una botella de CO diluida al 10% (v) en Argón. Los equipos encargados de la alimentación son medidores controladores de flujo másico para los gases (*Alicat Scientific, Brooks 5850*), como con una bomba HPLC SHIMADZU LC-20AT para el agua. En el caso del agua además de la bomba es necesario trabajar con un evaporador para poder realizar la alimentación al reactor en fase gas.

En la segunda parte de la planta experimental, o zona de reacción, se ha trabajado con un reactor ($\varnothing_{in} = 13$ mm) de cuarzo en disposición vertical. En el interior del reactor se sitúa una placa porosa para sustentar el lecho de sólidos ($h = 41$ mm) con el que se realizan los correspondientes experimentos. Además, el reactor tiene una vaina interior concéntrica cuyo extremo se sitúa muy cercano a la placa porosa, en su interior se coloca un termopar tipo K que es el que controla la temperatura del lecho dentro del horno. El aporte de calor se suministra por un horno eléctrico (TELLSA).

A la salida del reactor, el caudal es dirigido hacia un módulo Peltier donde se baja la temperatura por debajo de los 5 grados centígrados para poder condensar el agua que acompaña a la corriente de reacción. Tras la trampa de temperatura, el caudal podrá ser dirigido hacia un medidor de caudal de burbuja o hacia el cromatógrafo de gases (*Agilent 490 μGC*) donde se analiza la corriente de gases reaccionados. El dispositivo experimental tiene un tiempo de retardo (desde alimentación hasta el análisis de gases) de 41 segundos [Anexo D]. Todas las líneas por las que puede fluir el vapor, están calorifugadas mediante resistencias eléctricas para evitar problemas de condensación. Además, todos los equipos están conectados con tuberías de acero inoxidable de $\frac{1}{8}$ o $\frac{1}{4}$ de pulgada, tuberías de nylon o tuberías de silicona de 8 mm de diámetro.

3.2 Método experimental

Los experimentos que se han realizado en este trabajo son una serie de ciclos continuos y secuenciales. Cada ciclo comprenderá una consecución de dos etapas bien diferenciadas, reducción y oxidación [Anexo G], en las cuales, el sólido reactivo (óxido triple) experimenta un conjunto de reacciones controladas, con el fin de obtener el objetivo planteado.

3.2.1 Reducción

En la etapa de reducción se va a extraer todo el oxígeno posible del sólido reactivo. Para ello, se suministra al reactor una corriente reductora que es capaz de reducir la hematita (Fe_2O_3) hasta hierro metálico. En este trabajo, se han realizado reducciones con diferentes caudales para la corriente reductora y diferentes temperaturas en la etapa de reducción. La duración de esta etapa queda delimitada por la reactividad de la corriente reductora (mayor o menor poder reductor) y de la temperatura de reducción. Además, el tiempo de reducción para los tres ciclos de un mismo experimento se fija a partir de la duración de la primera etapa de reducción.

Para todas las reducciones se ha utilizado la misma cantidad de sólido reactivo. El lecho de sólidos (lecho fijo) para todos los experimentos, está formado por 1.875 gramos de sólido reactivo (75%) y 0.625 gramos de carburo de silicio (25%). Es importante el factor de añadir carburo de silicio (sólido inerte) al sólido reactivo, ya que ayuda a disminuir la sinterización del sólido favoreciendo la transferencia de energía y disminuyendo la posibilidad de formar puntos calientes y/o fríos. Ambos sólidos se mezclan de manera mecánica, generando un lecho uniforme y disperso. Tanto el sólido reactivo, como el sólido inerte han sido tamizados para conseguir un diámetro de partícula uniforme (entre 100 y 200 μm).

En la etapa de reducción es importante analizar los dos factores que se van a estudiar en la consecución de los experimentos. La corriente reductora siempre va a estar constituida por hidrógeno y monóxido de carbono, componentes principales del gas de síntesis. Puesto que las composiciones de gases provenientes del reformado seco o del reformado de metano con vapor no son iguales, se ha experimentado con diferentes relaciones molares entre ambas especies. En este caso, se estudiarán desde relaciones equimolares $\text{H}_2:\text{CO}$ 1:1, hasta relaciones de 2:1 y 3:1. Además del H_2 y el CO , la alimentación está constituida por dos inertes. Uno de ellos (Ar) se utiliza para homogenizar y diluir la corriente reductora; el otro (N_2), se utiliza como patrón interno a la hora de realizar los análisis posteriores por cromatografía gaseosa (μGC).

Respecto a la temperatura de operación, es importante determinar el rango de estudio analizado, intentando evitar tanto la deposición de carbono sólido como la sinterización del sólido reactivo. Dentro del grupo de investigación se ha llegado a la conclusión de que un rango de entre 600 y 800 °C de temperatura se minimiza la formación de coque. Consecuentemente, este ha sido el rango de temperaturas seleccionado [30] [31].

Una vez seleccionadas la temperatura de trabajo y la corriente de reducción, es importante equilibrar las presiones de trabajo de la línea de calentamiento y de la línea de reducción ya que se va a trabajar en lecho fijo. De esta forma se podrá asegurar que la concentración de reactivos de la corriente alimentada se mantiene constante desde el inicio.

Con las presiones igualadas, los caudales de cada gas ajustados y la temperatura estabilizada, se puede comenzar la etapa de reducción. El caudal total alimentado siempre es de 250 STP mL/min, constituido por un 5%(v) de N₂ como patrón interno, un 5%(v) para el monóxido de carbono y desde de un 5% hasta un 15%(v) para el hidrógeno (el resto es inerte, en este caso argón). Con la reducción arrancada, se analizan los gases de salida del reactor cada aproximadamente 3 minutos en el μGC. El experimento de reducción finaliza cuando todo el óxido de hierro ha pasado a hierro metálico y no se detecta consumo de gas de síntesis en los perfiles cromatográficos. Esto ocurre cuando tras el paso de magnetita (Fe₃O₄) a hierro metálico (r. 15) el caudal de salida permanece constante.

3.2.2 Oxidación

Es la etapa por la cual se va a producir H₂ a partir de vapor de agua. Para todos los experimentos, se ha establecido como apropiada una temperatura de 500 °C [24] y un tiempo de reacción de una hora. En esta etapa solo se va a producir el paso de hierro metálico a magnetita (Fe₃O₄). Por lo tanto, en la oxidación del primer ciclo de cada experimento la regeneración de óxido de hierro será menor que en la reducción precedente, en la que se parte desde un estado de oxidación mayor (Fe₂O₃). La oxidación hasta magnetita (en lugar de hasta hematita) se debe a limitaciones termodinámicas impuestas por la temperatura y el agente oxidante (vapor de agua). Adicionalmente, en las posteriores etapas de oxidación se produce una merma paulatina de la cantidad de hierro reoxidado, y consecuentemente se generará un leve descenso en el rendimiento de los ciclos posteriores.

Al finalizar cada una de las etapas de reducción previas se baja la temperatura hasta 500 °C, manteniendo siempre la corriente del patrón interno (N₂). Mientras tanto, ya que la oxidación se realiza inyectando vapor de agua, dicha corriente se estabiliza a viento con la ayuda de una corriente de arrastre con He. Una vez estabilizada la temperatura de trabajo, la corriente del patrón interno y la del vapor de agua, es importante equilibrar las presiones de trabajo, ya que se trabaja sobre el lecho fijo obtenido en la reducción.

Se da comienzo a la oxidación adicionando el caudal de 250 STP mL/min, constituido por un 5% para el patrón interno y un 25% para el vapor de agua (el resto es inerte, en este caso argón). Con la oxidación arrancada, se analizan los gases de salida del reactor cada aproximadamente 3 minutos durante una hora, usando el μGC de la misma manera que se realiza en la etapa de reducción.

3.2.3 Análisis cuantitativo

Para poder analizar los resultados obtenidos a lo largo de ambas etapas del experimento, se ha trabajado con un patrón interno (N_2). El patrón interno siempre se ha introducido con la corriente de alimentación con un porcentaje del 5% en volumen. A partir de él, y calculando el área del mismo en el cromatograma, se puede conocer el caudal total a la salida del reactor. Una vez calculado el caudal total de salida y el área referente a los demás gases que acompañan al patrón interno, se puede conocer la selectividad a cada uno de los mismos. Con los resultados de los gases de salida se analiza el resultado de las siguientes variables:

- H_2 Total (mmol) - Integral del área bajo la curva obtenida en la etapa de oxidación.
- Tiempo de reducción (min) - Tiempo necesario en las etapas de reducción.
- Rendimiento de H_2 (%) - Relación porcentual entre la cantidad de H_2 alimentado en una reducción y el H_2 obtenido en la posterior oxidación.
- Rendimiento del sólido (g H_2) - Cantidad de H_2 obtenido en una oxidación en relación al H_2 teórico máximo que se podría obtener con el óxido triple inicial.

Para poder establecer adecuadamente los balances de las distintas especies atómicas, es necesario tener en cuenta la condensación de agua que se produce en la trampa fría (módulo Peltier). Para poder solucionar este problema, se plantea trabajar con un balance corregido para el oxígeno (e. 1). En este balance, se introduce la cantidad de agua calculada, proveniente del descuadre del balance del hidrógeno (suponiendo nulo el error del mismo) para poder agrupar ambos balances en uno, y asegurar un buen análisis del experimento.

$$\text{Error } O_{corr} = \frac{(CO)_{Entrada} - 2 \cdot (CO_2)_{Salida} - (CO)_{Salida} - (H_2O)_{Calculada}}{(CO)_{Entrada}} \quad (\text{e. 1})$$

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

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

Además del balance del hidrógeno (e. 2) y el oxígeno (e. 3), es muy importante la interpretación del descuadre del balance del carbono (e. 4). Gracias al mismo, se puede comprobar cómo evoluciona la formación de coque a lo largo del tiempo en cada uno de los experimentos.

$$\text{Error } C = \frac{(CO)_{Entrada} - (CO_2)_{Salida} - (CO)_{Salida} - (CH_4)_{Salida}}{(CO)_{Entrada}} \quad (\text{e. 4})$$

Los resultados de los experimentos se han representado en dos relaciones molares en las que se relaciona los diferentes gases de salida existentes en los experimentos. Estas relaciones molares (e. 5 y e. 6) son características del diagrama de Baur-Glaessner [32] donde se relacionan con la temperatura y las fases de los óxidos de hierro.

$$\text{Ratio } \frac{[CO]}{[CO] + [CO_2]} = \frac{(CO)_{Salida}}{(CO)_{Salida} + (CO_2)_{Salida}} \quad (\text{e. 5})$$

$$\text{Ratio } \frac{[H_2]}{[H_2] + [H_2O]} = \frac{(H_2)_{Salida}}{(H_2)_{Salida} + (H_2O)_{Salida}} \quad (\text{e. 6})$$

4 Análisis previos

4.1 Equilibrios termodinámicos

De manera previa a los experimentos realizados durante el desarrollo del presente trabajo, se realizaron una serie de análisis teóricos para predecir el comportamiento termodinámico del sistema que se iba a estudiar. Aplicando el concepto de minimización de la energía libre de Gibbs para productos y reactivos, se puede estudiar hacia donde se dirigirá el equilibrio, y por tanto, si el mismo favorece o perjudica el objetivo perseguido.

Mediante el software comercial *HSC Chemistry 5®*, se han calculado las distribuciones de productos para una base molar de 100 mmoles de alimentación, introduciendo las tres diferentes ratios $\text{H}_2:\text{CO}$ de partida (1:1, 2:1 y 3:1) en la etapa de reducción. Los equilibrios termodinámicos obtenidos se representan en la Figura 3.

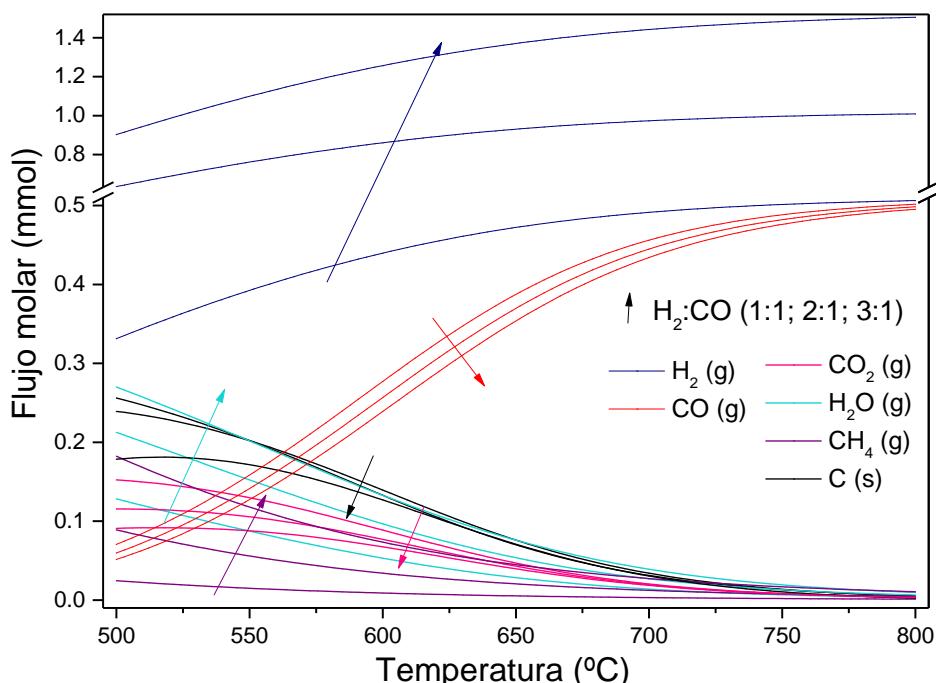


Figura 3. Equilibrio termodinámico para las relaciones molares a ser alimentadas obtenidas minimizando la energía libre de Gibbs

Se puede observar como a medida que aumenta la temperatura, se consigue mantener las concentraciones de hidrógeno y monóxido de carbono más altas. Además, como era de esperar, la concentración de carbono sólido, la de metano, la de dióxido de carbono y la del agua disminuyen con la temperatura. Si se centra la atención en las diferentes ratios $\text{H}_2:\text{CO}$, tanto el hidrógeno como el monóxido de carbono tienen tendencias similares a lo largo del rango de temperaturas. En el momento que se introduce más hidrógeno en la corriente de entrada aumentan significativamente las proporciones de agua y metano para temperaturas inferiores a 700 °C. Por último, el equilibrio predice que el carbono sólido depositado para temperaturas superiores a 600 °C es similar para todas las relaciones molares. Este parámetro será un factor clave para determinar las condiciones óptimas de reacción.

4.2 Caracterización del sólido reactivo

La síntesis del óxido triple se realiza por el método de citratos. Las características y la descripción del método están descritas en el anexo E. Una vez sintetizado el sólido reactivo de trabajo, se realizan las pertinentes técnicas de caracterización para asegurar la composición y las características específicas del óxido triple.

4.2.1 Determinación de la superficie específica

Para determinar la superficie específica del óxido triple, se utilizará la adsorción de nitrógeno mediante el método BET (Brunnauer, Emmet y Teller). El método BET está reconocido como el método estándar para la medición de la superficie específica de los sólidos. La medida se ha llevado a cabo en un equipo de marca Micromeritics modelo ASAP 2020. La temperatura de medida es la correspondiente a la de condensación del nitrógeno gas (-196.15 °C) a presión atmosférica. Se programa el intervalo de presiones para el caso de un sólido mesoporoso y se obtienen las isotermas de adsorción de nitrógeno líquido, dado que a partir de las isotermas de adsorción y desorción se podrá calcular la superficie específica del sólido. Para el óxido triple sintetizado se obtuvo una superficie específica en torno a $13.9 \pm 0.06 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de rayos X se utiliza para caracterizar la presencia de estructuras cristalográficas dentro de materiales. Gracias a esta técnica se puede determinar la aparición de diferentes fases cristalinas dentro de una misma muestra. Para determinar la aparición de dichas estructuras se compararán los resultados obtenidos con los patrones estandarizados. Estas medidas fueron llevadas a cabo en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia de la Universidad de Zaragoza. El aparato utilizado para estas medidas es un difractómetro Rigaku/Max System, provisto de un ánodo rotatorio de cobre. Se ha empleado un monocromador de grafito a fin de seleccionar la radiación CuK_{α} del ánodo $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Las condiciones de toma de datos fueron: un tamaño de paso de 0.02 grados, y un rango de ángulo de barrido (2θ) generalmente desde 15 hasta 85 grados.

En el difractograma del óxido triple (Figura 4), se observan los picos de referencia para los tres óxidos del sólido sintetizado.

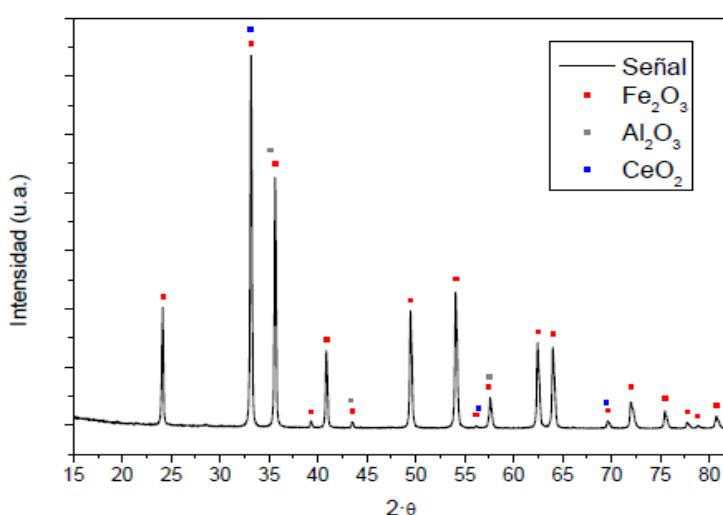
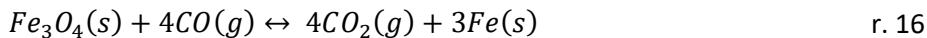
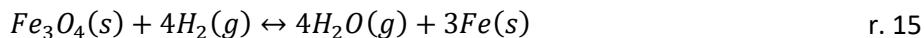
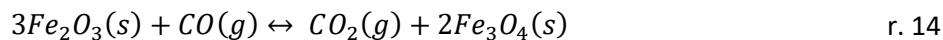
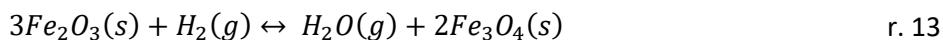


Figura 4. Óxido triple: Resultados del análisis por difracción de rayos X.

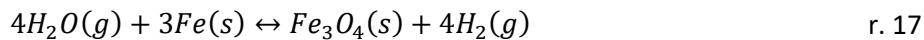
4.3 Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción que se lleva a cabo a lo largo de los experimentos, se puede separar en las dos etapas del proceso. En la reducción, se introducen dos gases con un poder reductor muy alto (H_2 y CO) para conseguir convertir la hematita en hierro metálico. Dicha reducción no se realiza en una única etapa. En primer lugar la hematita reacciona con el H_2 y el CO para producir magnetita (r. 13, r. 14). Este paso es más rápido y con él se extrae el 11% (p) del O_2 que contiene la hematita inicial. En la segunda etapa, la magnetita reacciona perdiendo el 89% de O_2 restante, para conseguir reducir la magnetita a hierro metálico (r. 15, r. 16).



Además de las reacciones en las que se ven involucrados los cambios de fase de los óxidos de hierro, durante la etapa de reducción pueden producirse otras reacciones como pueden ser la reacción "Water Gas Shift" (r. 2) o la reacción de Boudouard (r. 4). Ambas intervienen en el rendimiento del proceso, ya que influyen en la generación de hidrógeno como en la de carbono sólido.

En la segunda etapa del proceso (oxidación) solo se va a introducir vapor de agua como reactivo. Con el fin de poder recuperar los óxidos de hierro, y con ello, producir hidrógeno de alta pureza, se introduce vapor de agua para oxidar el hierro metálico a magnetita (r. 17). Debido a las condiciones de trabajo seleccionadas, será imposible recuperar la fase hematita. Por lo tanto, a medida que van transcurriendo ciclos durante el proceso, el rendimiento tendrá una progresión decreciente.



A partir del diagrama Baur-Glaessner (Figura 5) se puede explicar la restricción termodinámica que impide el paso de magnetita a hematita. El diagrama permite conocer la fase de óxido de hierro favorecida en cada caso según la temperatura y la relación entre especies reductoras.

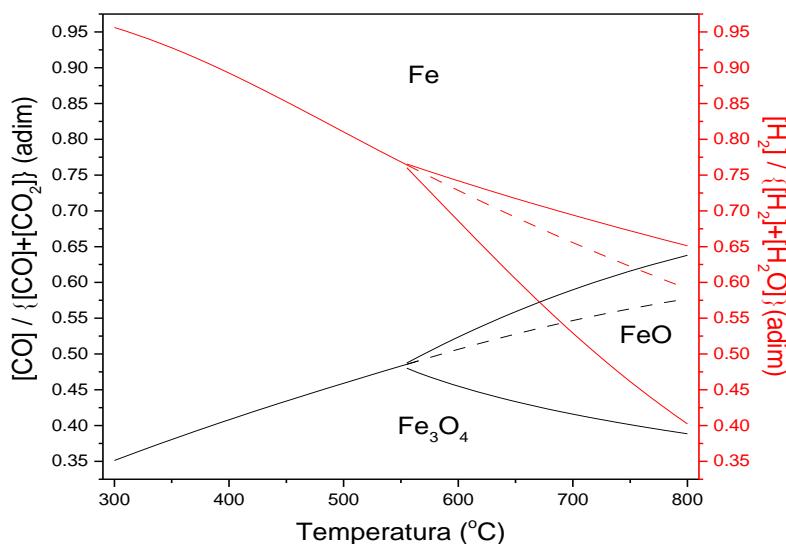


Figura 5. Diagrama Baur-Glaessner para el óxido triple.

5 Resultados

En el capítulo de resultados se abordarán los diferentes objetivos planteados previamente. Para cada uno de los objetivos, se realizarán una serie de experimentos para tratar de aclarar las hipótesis planteadas y obtener conclusiones justificadas. Las condiciones bajo las que se han llevado los diferentes experimentos se muestran en la Tabla 3 y Tabla 4.

Tabla 3. Composición de la alimentación en las dos etapas del ciclo redox.
Siendo Y el porcentaje en volumen del hidrógeno alimentado.

Especie gaseosa	Reducción	Oxidación
	% (v) alimentado	% (v) alimentado
H₂	Y = (5, 10 o 15)	-
CO	5	-
Ar	(90 - Y)	70
N₂	5	5
H₂O	-	25
Caudal total (mL(STP)/min)	250	250

Tabla 4. Condiciones experimentales efectivas (ratio y temperatura).

Ratio H₂:CO	Temperatura (°C)				
	600	650	700	750	800
1:1	x	x	x	x	x
2:1	x		x		x
3:1	x	x	x	x	x

Debido a que se va a estudiar la influencia de diferentes ratios H₂:CO, la composición de la alimentación en la etapa de reducción será diferente en cada caso. Sin embargo, para todas las oxidaciones realizadas a lo largo del presente trabajo, la composición de alimentación no se verá modificada. Respecto a la composición del lecho de sólido (Tabla 5), se ha decidido mantener la concentración durante todos los análisis. Además, debido a que tanto el H₂ como el CO tienen un poder reductor elevado, no se ha planteado la necesidad de incorporar un catalizador al lecho reactivo. Por motivos de seguridad y del propio proceso, se incorporan inertes tanto a la alimentación como al lecho de sólido. Gracias a ello, se podrá controlar la aparición de puntos calientes/fríos y se reducirá la peligrosidad ante posibles fugas.

Tabla 5. Composición del lecho reactivo.

Especie sólida	% (p)	Masa (g)
SiC (Sólido inerte)	25	0.6250
Óxido triple	75	1.8750
Total	100	2.5

5.1 Análisis del efecto de la temperatura

El análisis de la temperatura se realiza con la ratio $H_2:CO$ 1:1 y un rango de temperatura de 600 a 800 °C. Para realizar el análisis, se llevó a cabo el estudio de cinco experimentos diferentes con intervalos de temperatura de 50 °C.

5.1.1 Reducción

En la Figura 6 se analiza la ratio entre el monóxido y el dióxido de carbono $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$, mientras que en la Figura 7 se analiza la ratio entre el hidrógeno y el agua $[H_2]/\{[H_2]+[H_2O]\}$ con el transcurso del tiempo durante la etapa de reducción. Además, se puede evaluar el seguimiento de las reducciones para cada una de las diferentes temperaturas estudiadas. Como se ha descrito en el mecanismo de reacción (Apartado 4.3), la reducción se divide en dos etapas claramente diferenciadas en ambas figuras. Desde el inicio del experimento hasta aproximadamente el minuto 25, se aprecia la primera etapa correspondiente al paso de hematita a magnetita (Fe_2O_3 a Fe_3O_4). Tras la primera etapa, se diferencia una primera meseta correspondiente al equilibrio sólido-gas. Las líneas discontinuas son los valores teóricos de las ratios calculadas por minimización de la energía libre de Gibbs.

En la Figura 6, se aprecia como las diferentes mesetas correspondientes al equilibrio sólido-gas (desde el minuto 20 aproximadamente, hasta el minuto 80 para temperaturas de 650 °C y superiores), se encuentran ordenadas de abajo hacia arriba en orden de temperatura creciente. Así mismo, en la Figura 7 el orden es de arriba hacia abajo, tal y como, de nuevo, predice el equilibrio termodinámico. En este caso no hay una buena aproximación de los resultados experimentales a los equilibrios teóricos calculados. Ya que a medida que baja la temperatura, la generación de coque aumenta la resistencia difusional entre el seno del gas y el núcleo reaccionante.

La segunda pendiente que se puede observar en las figuras corresponde a la segunda etapa de la reducción (Fe_3O_4 a Fe). En esta segunda subida, el sólido reactivo (magnetita en este caso) perderá por completo el oxígeno para obtener hierro metálico como último producto. Tras la segunda subida, se volverá a generar una segunda meseta relacionada con el equilibrio entre especies gaseosas (eq. G-G). En este caso las líneas de equilibrio se representan con una línea continua, y tanto en la Figura 6 como en la Figura 7 ambas ratios calculadas tienen una buena aproximación con el equilibrio.

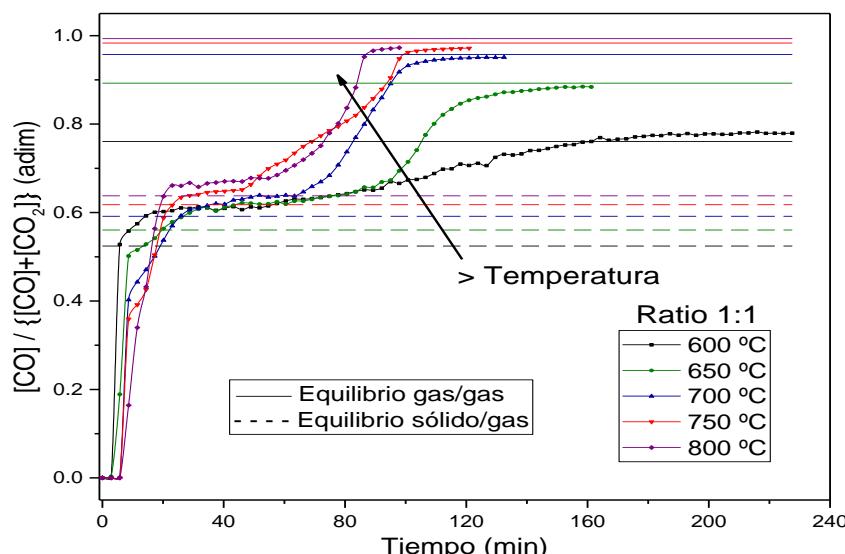


Figura 6. Análisis de la ratio $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ con el tiempo para la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C.

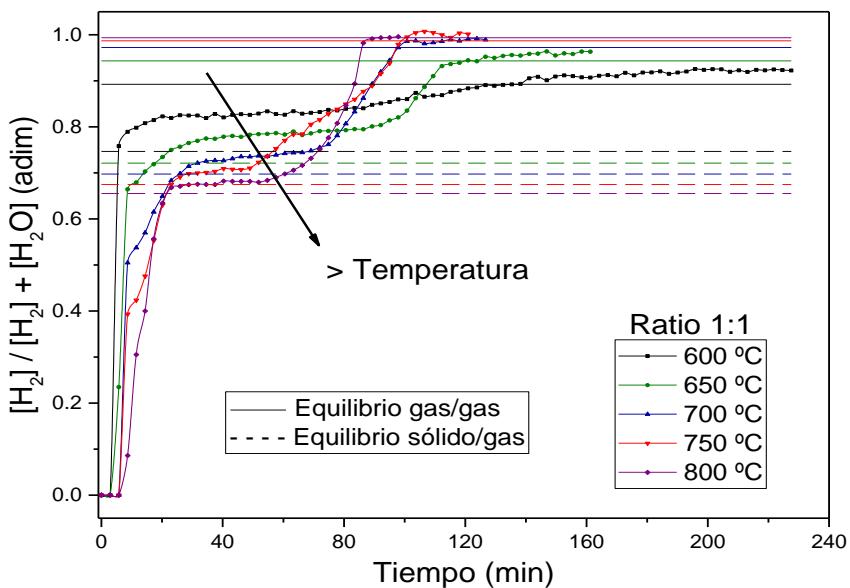


Figura 7. Análisis de la ratio $[H_2]/\{[H_2]+[H_2O]\}$ con el tiempo para la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C.

Respecto a los errores calculados para el carbono (Apartado 3.2.3) a cada una de las temperaturas (Figura 8), se aprecia cómo las reacciones favorecen la formación de carbono sólido a medida que disminuye la temperatura. Además, la formación del mismo aumenta hasta alcanzar un valor límite en el cual se establece constante. Cuando la temperatura es superior a 700 °C, se puede considerar que la formación de carbono sólido es muy baja o prácticamente inexistente. Para cada una de las temperaturas, se realiza un experimento con 3 ciclos. Sin embargo, la sobrepresión generada debida a la formación de carbono sólido cuando se trabaja a 600 °C, impidió completar el experimento por motivos de seguridad al tener sobrepresiones en el sistema mayores a 1 bar.

En la Figura 9 se observan las curvas de los errores al oxígeno corregido para todas y cada una de las temperaturas. Todas se acercan a un error del 5%, que es aceptable para los balances que se han planteado. De la misma manera que en la Figura 6 y en la Figura 7 se pueden observar las diferentes etapas del mecanismo de reacción. Por último, en la Figura 9 se puede calcular la cantidad de oxígeno reducido del óxido triple en cada uno de los experimentos. Calculando el área sobre cada una de las curvas se puede obtener el mismo, que además, deberá ser igual en todas, ya que todos los experimentos parten del mismo lecho reactivo.

En el apartado de la oxidación (5.1.2), se refleja la relación del área sobre las curvas de la Figura 9. En el mismo, se analiza la relación entre todas las temperaturas estudiadas, y entre los diferentes ciclos realizados dentro de un mismo experimento.

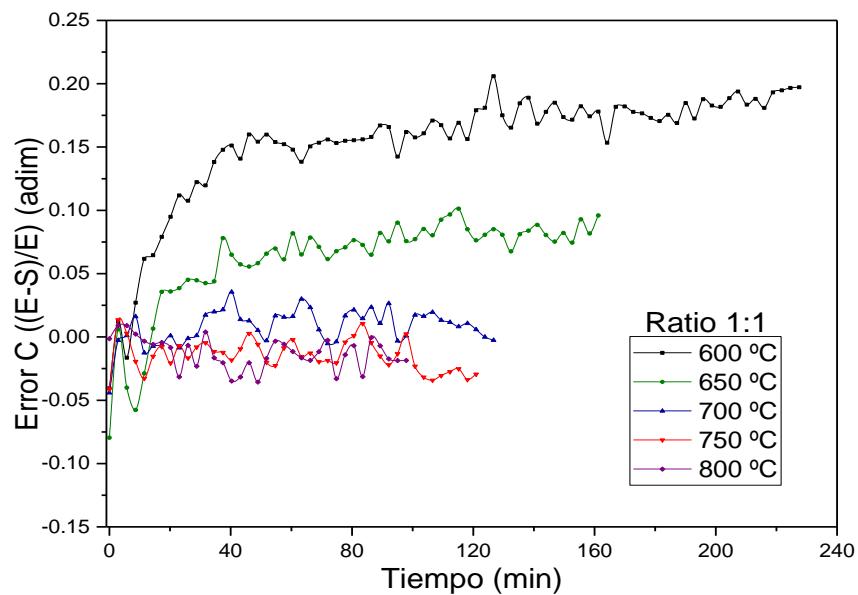


Figura 8. Error del balance de carbono para la ratio $H_2:CO$ 1:1.
 Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. E= Flujo molar de entrada,
 S= Flujo molar de salida.

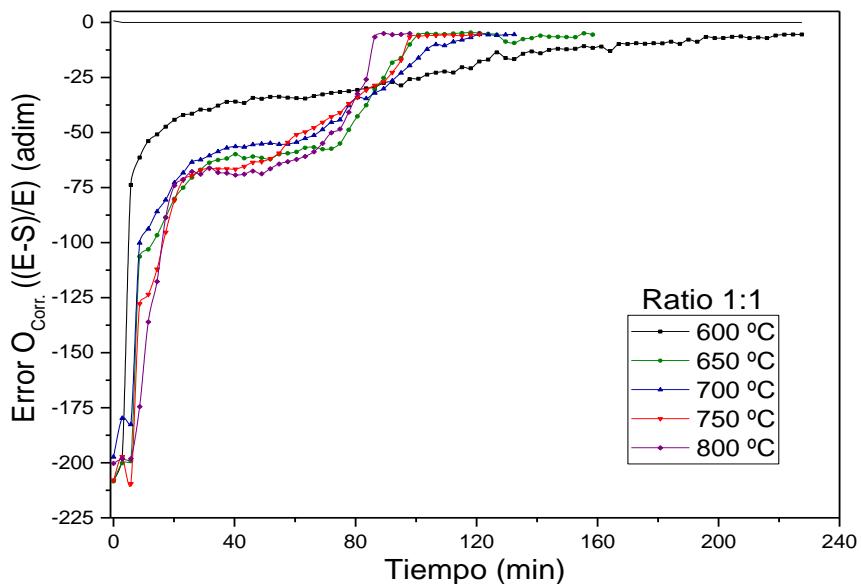


Figura 9. Error del balance del oxígeno corregido para la ratio $H_2:CO$ 1:1.
 Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. E= Flujo molar de entrada,
 S= Flujo molar de salida.

5.1.2 Oxidación

Durante las oxidaciones, se analiza la corriente de hidrógeno de alta pureza producido con el tiempo. En el apartado anterior (5.1.1), se han representado los resultados obtenidos en las primeras reducciones de cada experimento. Pero es importante, recordar que dentro de cada experimento hay tres ciclos alternados con sus respectivas oxidaciones. Por lo tanto, en este apartado se podrá valorar la influencia del paso de los ciclos en un mismo experimento.

Referente a la Figura 10, se representa la relación que existe entre el hidrógeno que se alimenta a lo largo una reducción completa y el hidrógeno que se obtendrá en la oxidación posterior correspondiente. Además de poder comparar cómo son estas relaciones en función de la temperatura, se puede observar cómo afecta el paso de los ciclos a la actividad del sólido. El rendimiento a 600 °C está muy influenciado por el prolongado tiempo de reducción que necesita una reducción completa, ya que un aumento de la cantidad total de especies reductoras (caudal × tiempo), implica poco hidrógeno producido respecto al hidrógeno alimentado en comparación con las otras temperaturas. Los segundos ciclos a la temperatura de 600 °C, no son comparables debido a que, por motivos de seguridad, no se pudieron completar para todas las ratios H₂:CO estudiadas. Si se eleva la temperatura a 650 °C, se consigue acelerar la reducción para poder realizar tres ciclos consecutivos sin alterar mucho el rendimiento. Sin embargo, la generación de carbono sólido es demasiado alta para poder considerar el proceso estable y óptimo.

Además del rendimiento al hidrógeno mencionado, en la Figura 11 se representa el rendimiento del óxido triple. A partir de la reacción de oxidación (r. 17) y suponiendo una base de 100 gramos de hierro de referencia, se calcula el máximo teórico alcanzable para la producción de hidrógeno (4.775 g de H₂ por cada 100 g de Fe, Anexo F). En este caso se observa que hay una tendencia a alcanzar un máximo entorno a la temperatura de 700 °C. Puesto que a temperaturas inferiores la generación de carbono sólido impide una correcta operación del proceso. Y para temperaturas superiores, la sinterización del sólido impide obtener buenos rendimientos en relación con el máximo teórico.

A partir de 700 °C el tiempo de reducción disminuye (mayor velocidad de reducción) y consecuentemente se obtienen rendimientos aceptables en el primer ciclo de cada reducción. A pesar de esto, tras el primer ciclo, se empiezan a observar problemas de estabilidad en el sólido reactivo y la capacidad redox del óxido es significativamente menor: cada vez se consigue obtener menos hidrógeno en las oxidaciones debido a que en las reducciones previas, aunque se reduce totalmente el sólido, éste parte de masas de muestra activa cada vez menores, y por tanto no se está reduciendo la misma cantidad de oxígeno (Figura 12).

En el anexo H se encuentran las gráficas referentes al análisis de temperatura para la ratio 3:1. Igual que se ha comentado anteriormente, se observa que a la temperatura de 700 °C se obtienen las condiciones de trabajo óptimas.

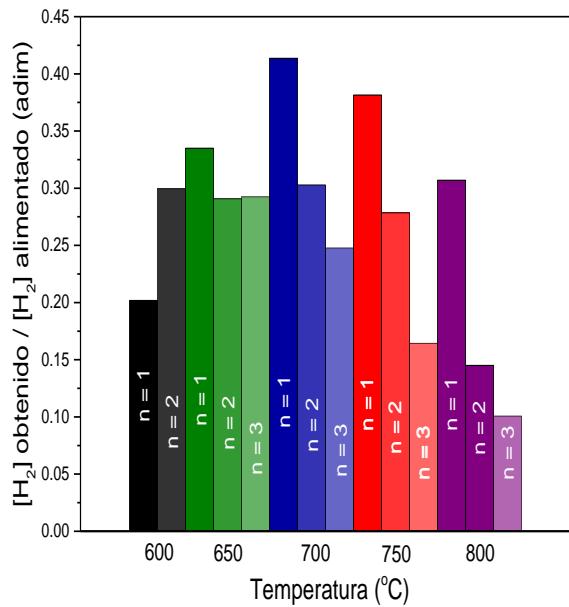


Figura 10. Rendimiento de H_2 para los diferentes ciclos realizados con la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. n = Nº de ciclo.

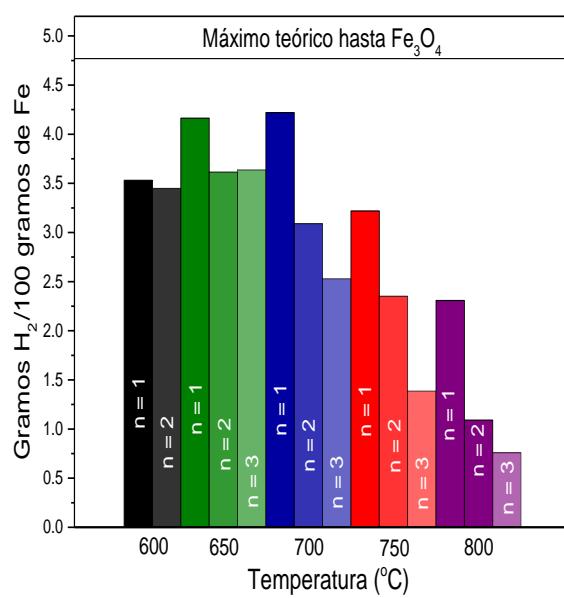


Figura 11. Rendimiento del sólido para los diferentes ciclos realizados con la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. n = Nº de ciclo.

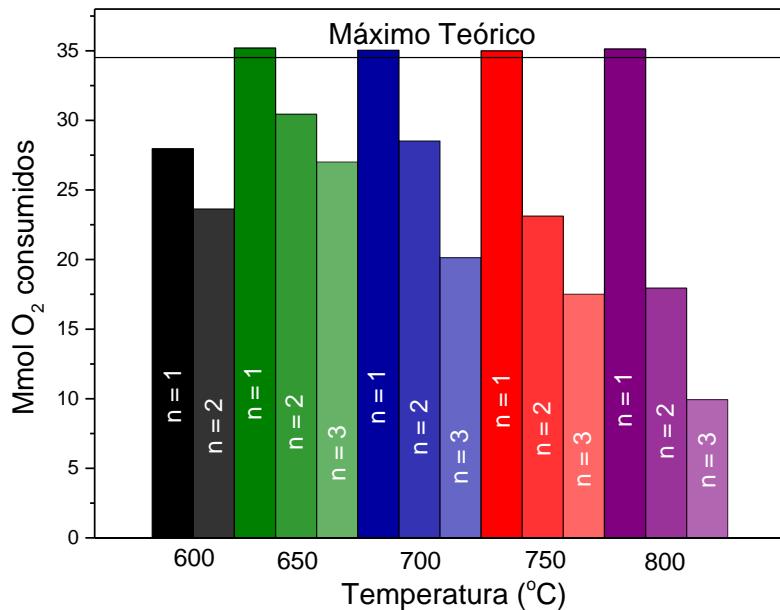


Figura 12. Oxígeno consumido en las reducciones de los diferentes ciclos con la ratio $H_2:CO$ 1:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. La línea horizontal marca el máximo teórico estequiométrico. n = Nº de ciclo.

5.2 Análisis del efecto de la presión parcial de reactantes

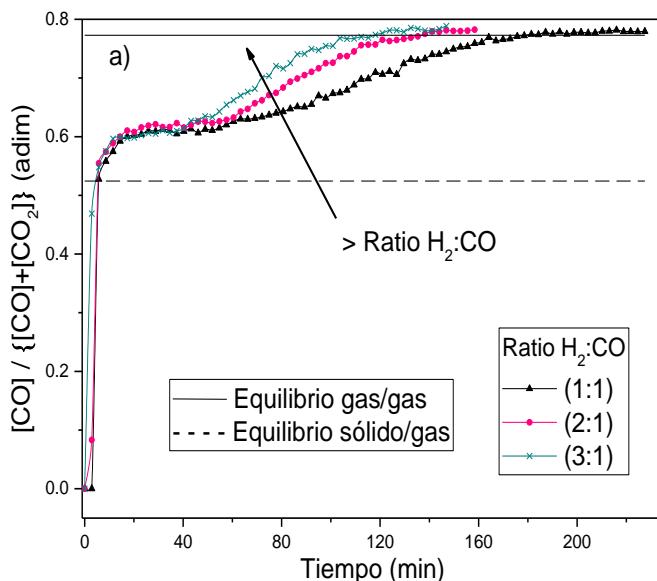
Una vez estudiada tanto la etapa de reducción como la de oxidación para el rango de temperaturas seleccionado, se continua el estudio con diferentes ratios $H_2:CO$, como se ha comentado en la introducción. Ya que además de la ratio 1:1 (correspondiente a la estequiométría de reformado seco de metano) estudiado en el análisis de la temperatura, es muy frecuente encontrar en la industria ratios de 3:1 provenientes de reformados de metano con vapor de agua. Además, para cerrar el diseño del cuadro de experimentos, se realizaran pruebas con la ratio 2:1 para marcar el punto central en el diseño planteado. En cuanto a la temperatura, los experimentos isotermos se realizan a 600, 700 y 800 °C.

5.2.1 Influencia de la presión parcial de los reactivos para 3 ciclos redox a 600 °C

Cuando se trabaja a 600 °C surgen considerables problemas de operación. En primer lugar, al trabajar a la menor temperatura estudiada, la cinética de la reacción es muy lenta y se necesitan reducciones con un tiempo de reacción elevado Figura 13 (a). Además, el equilibrio de reacción está muy desplazado hacia la formación de carbono sólido. Esto puede llegar a generar problemas en la seguridad del proceso, ya que un aumento continuo de la sobrepresión del sistema implica un taponamiento en el lecho fijo.

Con el problema de la generación de coque a 600 °C, se propuso aumentar la presión parcial del H_2 en la corriente de alimentación de la reducción para acelerar la misma y reducir la formación de carbono sólido. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 13 (b) al aumentar la ratio $H_2:CO$, se consigue reducir el tiempo de reducción, pero se aumenta la generación de carbono sólido, ya que sin catalizador, las reacciones de metanación están muy desfavorecidas, y los equilibrios muy desplazados favoreciendo la formación de coque.

Por otra parte, el error calculado para las diferentes ratios $H_2:CO$ estudiadas, va disminuyendo a medida que aumente la ratio. En la Figura 13 (c) el error pasa desde un 5% para la ratio 1:1 hasta un error de un 1.5% para la ratio 3:1.



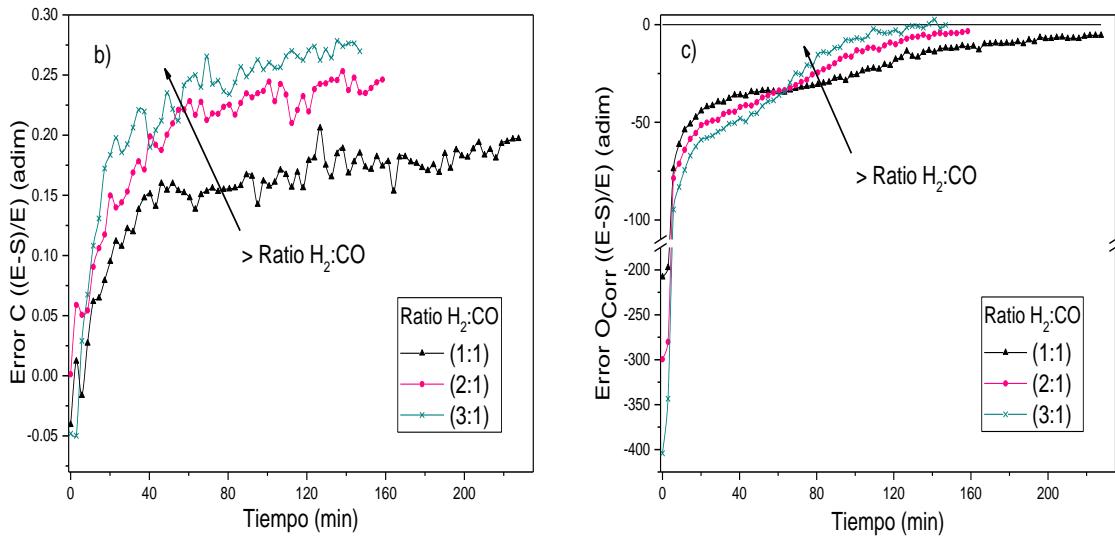
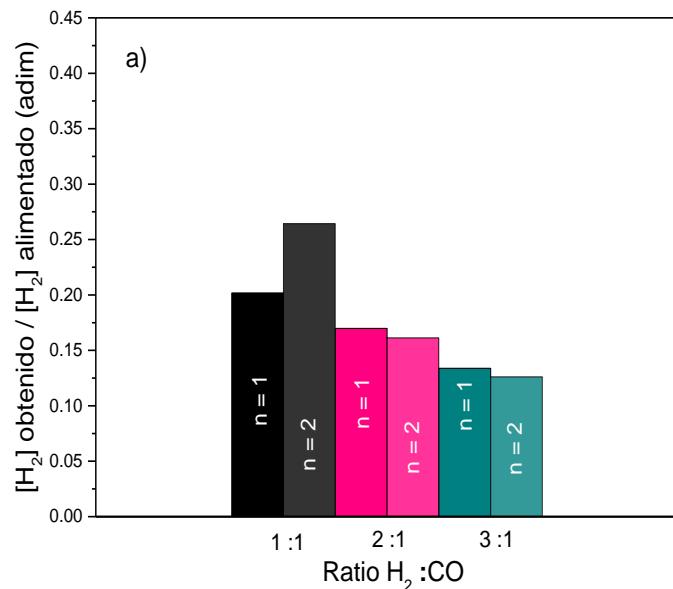


Figura 13. Etapa de reducción para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 600 °C.
a) Ratio $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$, b) Error C, c) Error O_{corr} (e. 1).

En las oxidaciones procedentes a las reducciones a 600 °C no se reflejan grandes diferencias. Se puede observar a la hora de calcular el rendimiento del H₂ para la ratio 3:1, como el descenso del tiempo de la reducción no es suficiente en relación a la cantidad de H₂ obtenida en la oxidación para equipararse a las otras ratios (Figura 14, a). Como se aprecia en la Figura 14 (b y c), todos los ciclos realizados tienen resultados muy próximos y se encuentran lejos del máximo teórico.



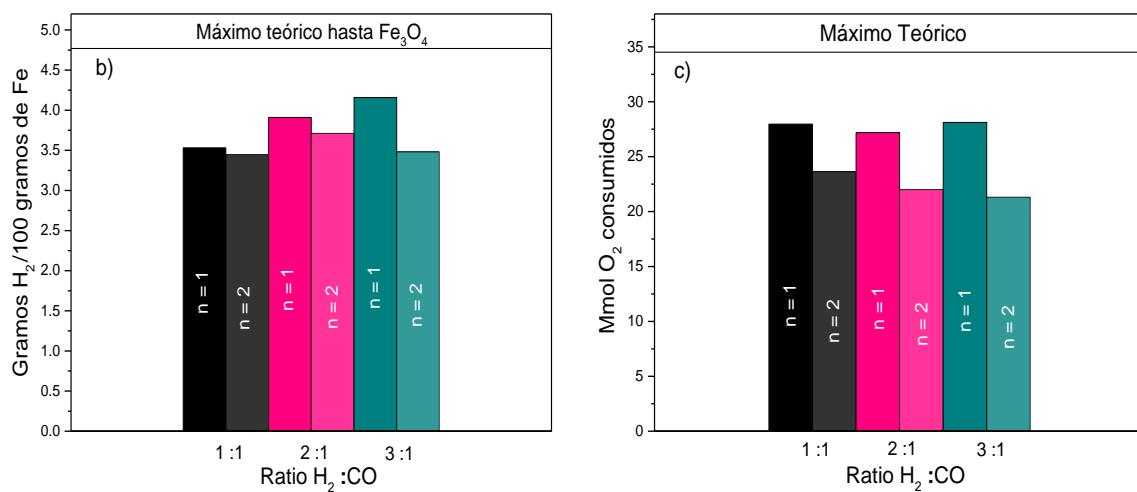
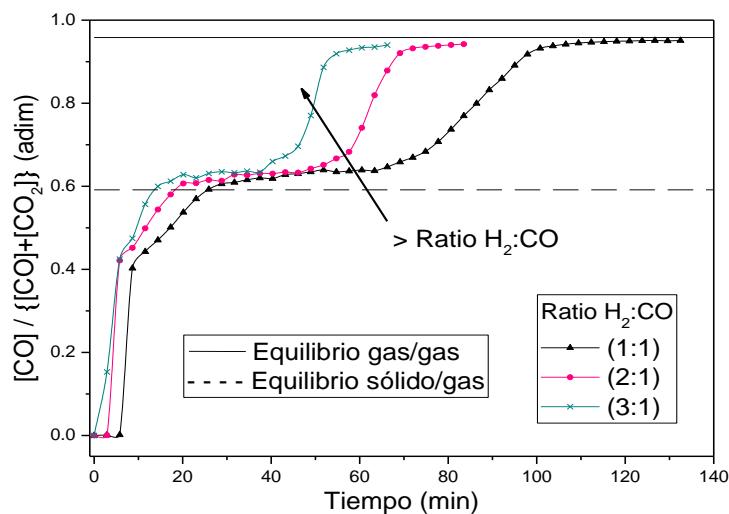


Figura 14. Etapa de Oxidación para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 600 °C. n = Nº de ciclo.
a) Rendimiento de H₂, b) Rendimiento del sólido, c) O₂ consumido en la reducción.

5.2.2 Influencia de la presión parcial de los reactivos para 3 ciclos redox a 700 °C

Al subir la temperatura hasta 700 °C se reduce la formación de carbono y se acelera considerablemente el tiempo necesario en las etapas de reducción. Todas las ratios estudiadas cumplen perfectamente lo predicho por el equilibrio en fase gas del final de la reducción (Figura 15, a).

Aunque se reduce la formación de coque, en la Figura 15 (b) se sigue apreciando una leve tendencia al aumento del mismo conforme se incrementa la presión parcial del H₂ en la corriente de alimentación. Los experimentos realizados a 700 °C muestran errores entre un 1 y un 5% (Figura 15, c), que como se ha comentado previamente se consideran razonables y aceptables.



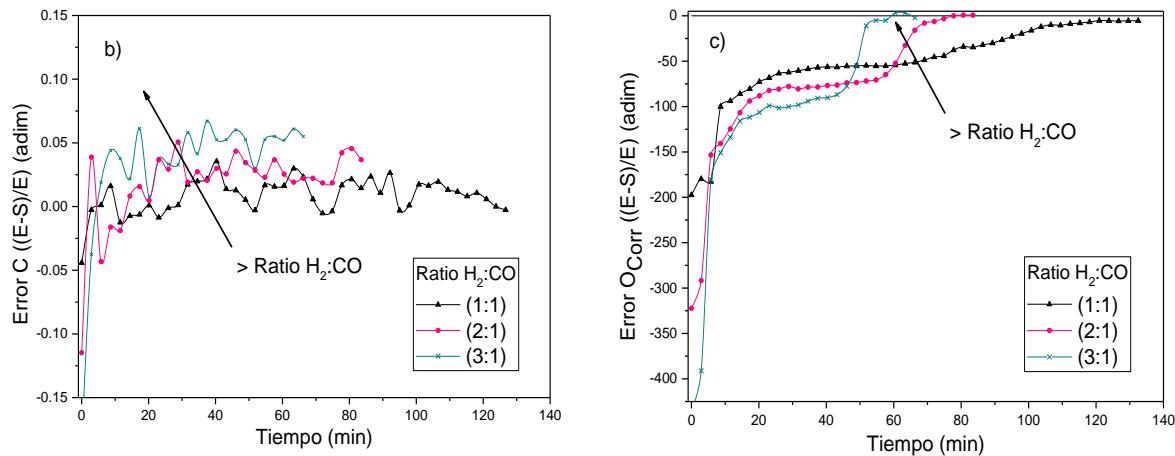
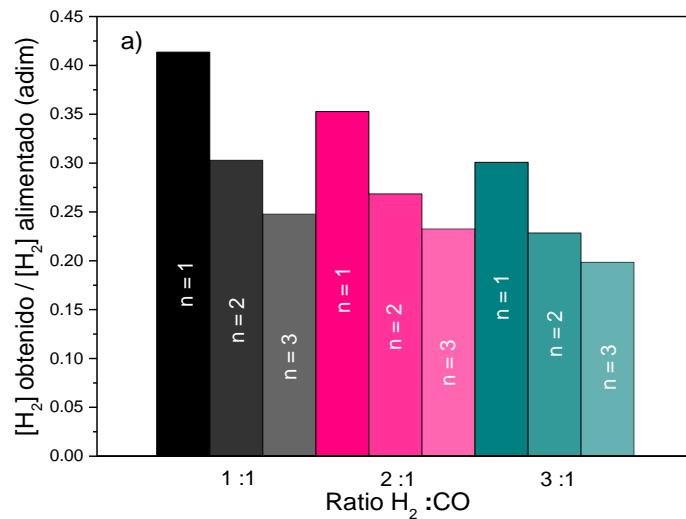


Figura 15. Etapa de reducción para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 700 °C.

a) Ratio $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$, b) Error C, c) Error O_{corr} (e. 1).

Si se valoran los cambios significativos referentes a la Figura 16 (a) respecto a la ratio $H_2:CO$ seleccionado, se puede observar que aunque se produzca una disminución del tiempo en la etapa de reducción previa, ésta no es proporcional con el aumento del flujo de hidrógeno en la corriente de alimentación. Ya que, como se observa en la Figura 16 (b), el hidrógeno obtenido en cada una de las etapas para los tres ratios estudiados es muy parecido.

Respecto a la cantidad de sólido reducido (Figura 16, c), el oxígeno consumido en cada uno de los ciclos para todas las ratios estudiadas, muestra leves diferencias entre todos ellos. Y las posibles diferencias que aparecen entre las tres ratios podrían asumirse dentro del error del cálculo experimental.



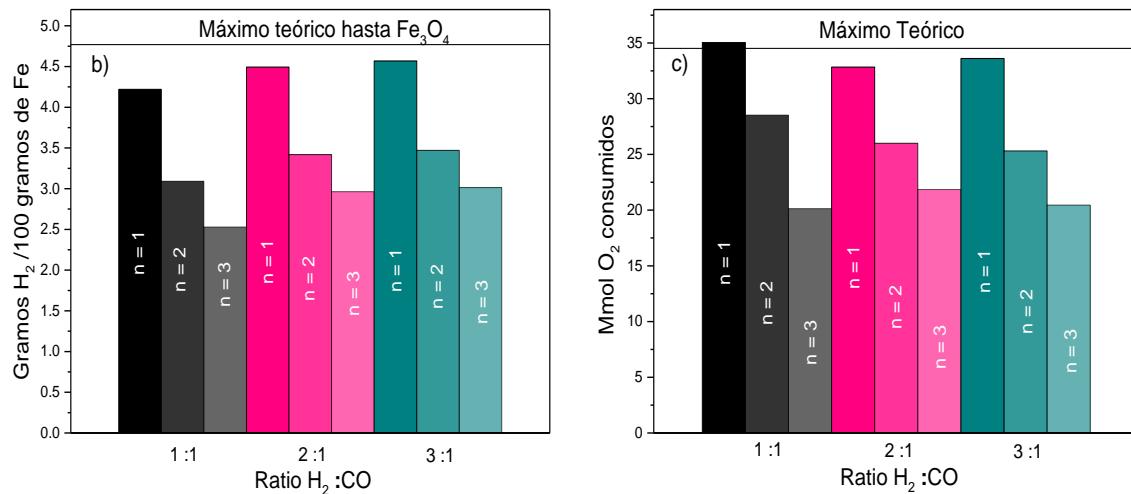
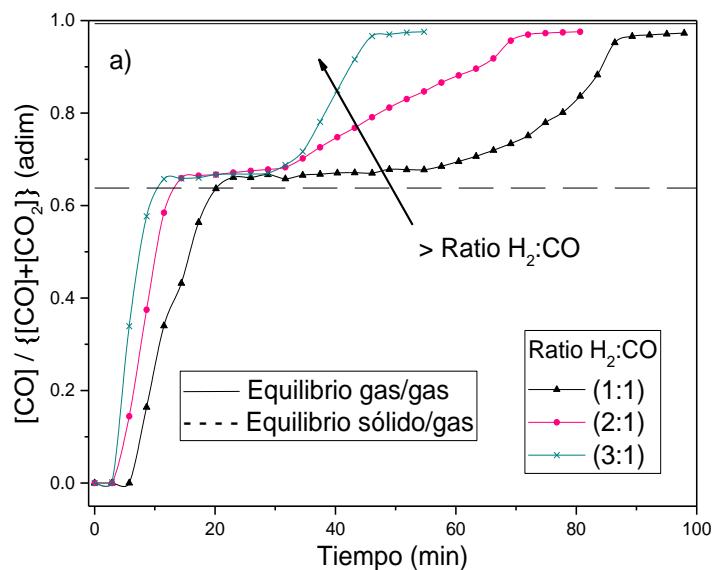


Figura 16. Etapa de Oxidación para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 700 °C. n = Nº de ciclo.
a) Rendimiento de H_2 , b) Rendimiento del sólido, c) O_2 consumido en la reducción.

5.2.3 Influencia de la presión parcial de los reactivos para 3 ciclos redox a 800 °C

Cuando la temperatura aumenta hasta 800 °C se consigue eliminar la formación de carbono (Figura 17, b). El tiempo necesario para las reducciones vuelve a ser menor y los errores del balance del oxígeno corregido están en un rango del 0 al 4% (Figura 17, c). Como para las temperaturas anteriores, para todas las ratios utilizadas el equilibrio final obtenido en la ratio $[\text{CO}]/[\{\text{CO}\} + [\text{CO}_2]]$ se mantiene constante.

Como a 600 y 700 °C, el equilibrio intermedio sólido-gas (línea discontinua) permanece constante para la temperatura de 800 °C. Es cierto, que como se aprecia en la Figura 13 (a), la Figura 15 (a) y la Figura 17 (a) a medida que aumenta la temperatura la curva de la ratio $[\text{CO}]/[\{\text{CO}\} + [\text{CO}_2]]$ se aproxima mejor a la línea calculada para el equilibrio sólido-gas.



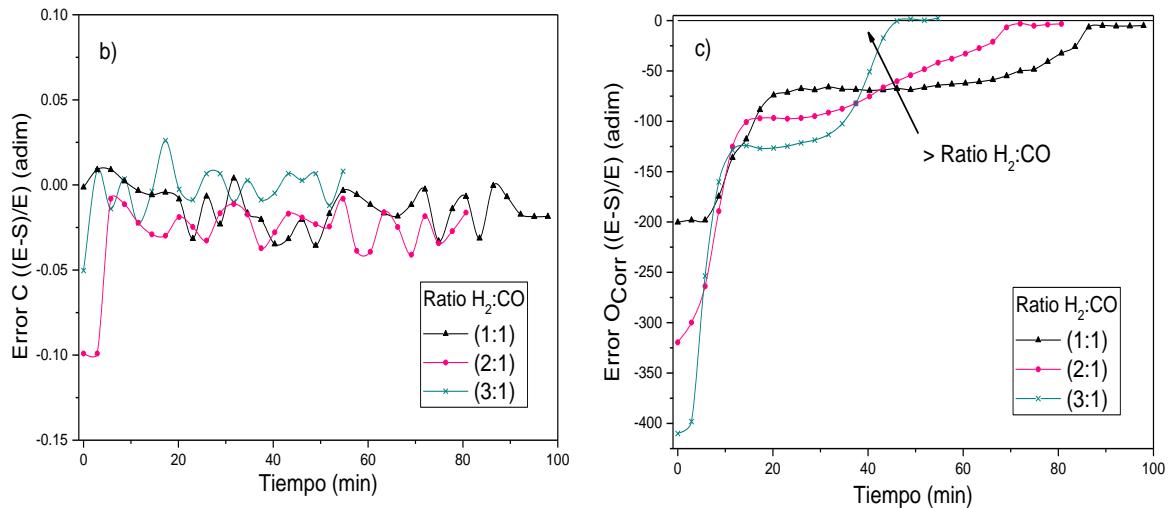
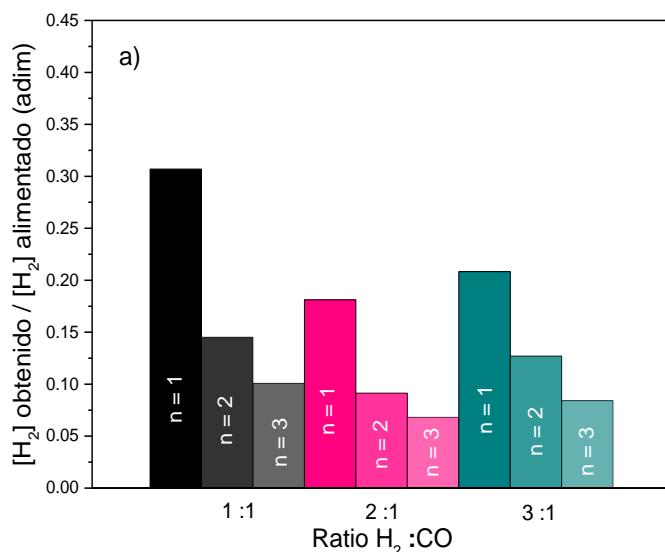


Figura 17. Etapa de reducción para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 800 °C.

 a) Ratio $[CO]/\{[CO] + [CO_2]\}$, b) Error C, c) Error O_{corr} (e. 1).

Aunque se consiga inhibir por completo la formación de carbono en el sólido reactivo del lecho, trabajar a 800 °C genera descensos importantes para la generación de hidrógeno en las oxidaciones. Como se observa en la Figura 18 (a y b), los rendimientos a H_2 y los rendimientos del sólido son los más bajos de todos los resultados obtenidos. Este fenómeno ocurre debido a la sinterización del sólido como se ha comentado en el apartado del análisis del efecto de la temperatura. Aunque el óxido triple contiene partículas de alúmina y ceria (descrito en la introducción), a temperaturas tan elevadas se pierde con mayor velocidad la capacidad de transportar oxígeno por el sólido. Pero, sin embargo, no se aprecian diferencias en los rendimientos entre las diferentes ratios a la misma temperatura.

Debido al problema de la sinterización, y su posterior problema sobre el sólido reactivo. Se puede apreciar el elevado descenso del oxígeno accesible del sólido en cada etapa de un mismo experimento para las tres ratios $H_2:CO$ estudiadas a 800 °C (Figura 18, c).



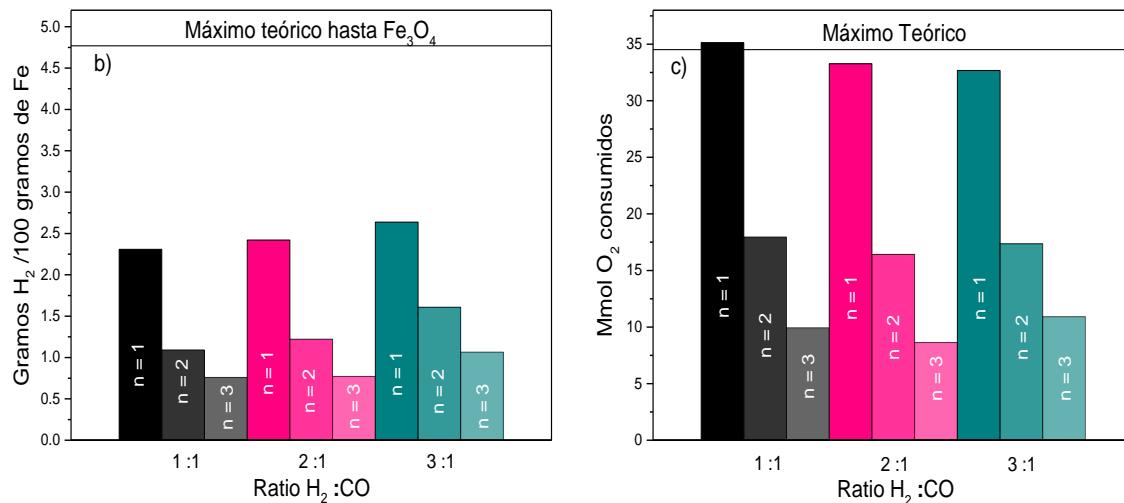


Figura 18. Etapa de Oxidación para las ratios 1:1, 2:1 y 3:1 a 800 °C. n = Nº de ciclo.
a) Rendimiento de H₂, b) Rendimiento del sólido, c) O₂ consumido en la reducción.

Después de analizar las tres diferentes presiones parciales de alimentación, no se puede asegurar que las mayores ratios H₂:CO generen rendimientos más favorables para el proceso. Como no se obtuvo una ratio de operación óptima, se realizaron dos ensayos a nueve ciclos para 700 °C y ratios 1:1 y 3:1 de H₂:CO (los obtenidos con mayor frecuencia en la industria).

5.3 Análisis de la estabilidad del proceso en experimentos de larga duración

En este caso se realizaron experimentos de 9 ciclos a 700 °C con las ratios 1:1 y 3:1 (H₂:CO). En los apartados anteriores, se ha analizado la pérdida de actividad del sólido con el paso de los ciclos. En este caso, para evitar descensos del rendimiento de H₂, se analiza la reducción completa del sólido reduciendo el tiempo necesario para cada ciclo. De esta manera se consigue optimizar el hidrógeno necesario en cada reducción, y por tanto su rendimiento.

En la Figura 19 se presentan las 9 oxidaciones de cada experimento referente a ambas ratios estudiadas.

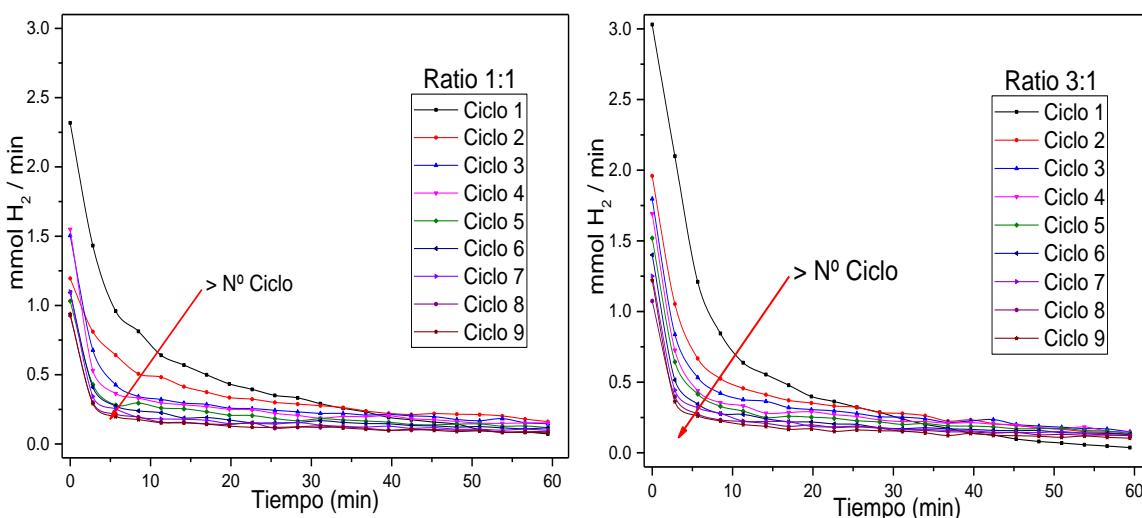


Figura 19. Flujo molar de hidrógeno para 9 ciclos redox para la etapa de oxidación.
Ratios H₂:CO 1:1 y 3:1. Reducciones previas a 700 °C.

Gracias a optimizar el tiempo de reducción de cada ciclo (hasta reducción completa), se consigue reproducir un rendimiento constante, a partir del primer ciclo y a lo largo de los siguientes para ambas ratios de H₂:CO (Figura 20). En la Figura 20, se podría valorar que el rendimiento de la ratio 1:1 es superior a la de la ratio 3:1, pero como se ha observado antes, no es fácil asegurar dicha hipótesis.

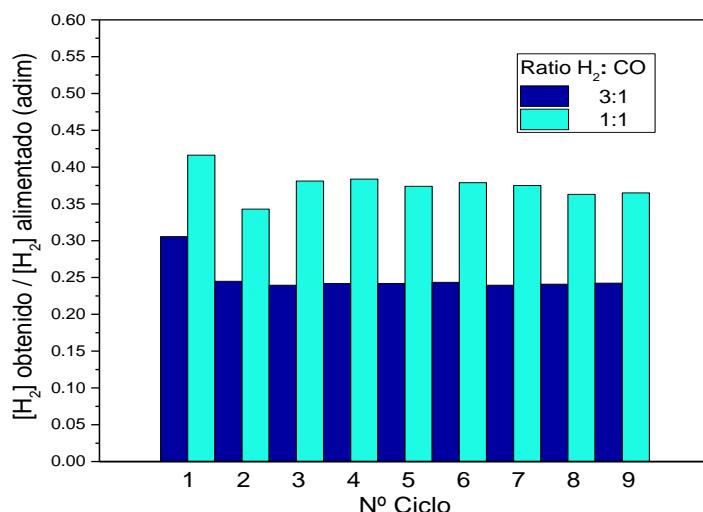


Figura 20. Rendimiento de H₂ para los experimentos de larga duración con las ratios 1:1 y 3:1. Temperatura 700 °C.

Además del rendimiento del H₂ en el proceso, es muy importante como se ha observado hasta este momento, valorar la estabilidad de la capacidad redox del sólido dentro del proceso. Como se ha visto en apartados anteriores, con la secuencia de ciclos el sólido baja su propio rendimiento. En la Figura 21, se puede apreciar como el descenso de la actividad es mayor en los primeros ciclos para ambas ratios. Sin embargo, a medida que avanzan los ciclos las diferencias son mucho menores y se detecta una tendencia exponencial a medida que se aumenta el número de ciclo. Entre las dos ratios estudiadas, se observa una ligera diferencia debida al tiempo al que se ve sometido cada sólido a sus propias reducciones.

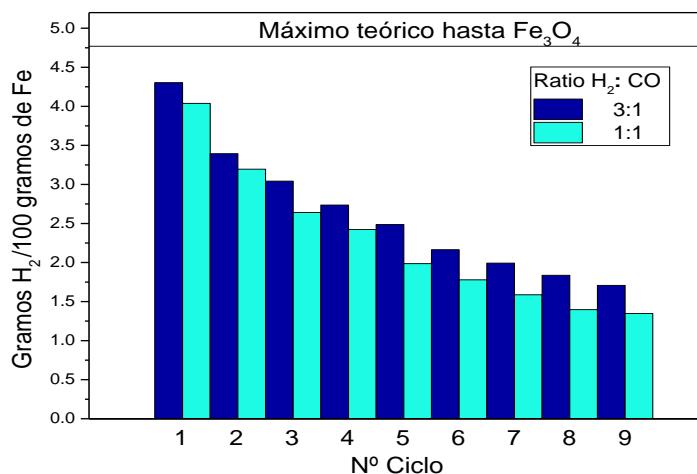


Figura 21. *Rendimiento del sólido para los experimentos de larga duración con las ratios 1:1 y 3:1. Temperatura 700 °C.*

Por último, se calcula un nuevo rendimiento relacionando la cantidad de H₂ obtenido en las oxidaciones y el caudal total del agente reductor ([H₂] + [CO]) alimentado en las reducciones (Figura 22). Gracias a este rendimiento, y valorando la aportación del monóxido de carbono en la reducción, se aprecian mínimas diferencias en el rendimiento del proceso si se alimenta cualquiera de las dos ratios H₂:CO.

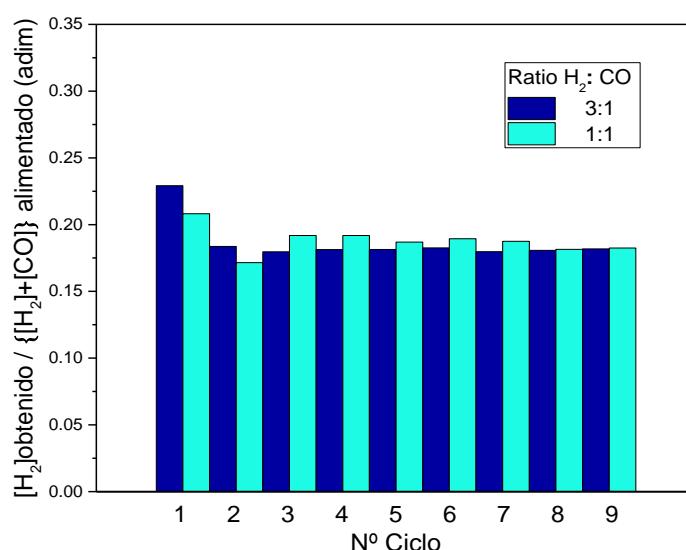


Figura 22. *Rendimiento de la corriente reductora para los experimentos de larga duración con las ratios 1:1 y 3:1. Temperatura 700 °C.*

5.4 Análisis y modelado estadístico

Debido a que se han estudiado dos factores durante el desarrollo del trabajo, en un primer momento, se pensó realizar un diseño 3x3 abarcando las temperaturas de 600, 700 y 800 °C y las ratios H₂:CO de 1:2, 2:1 y 3:1. Las dificultades del proceso encontradas a la temperatura de 600 °C donde no era posible finalizar la segunda etapa, implicaron replantear el diseño de la toma de datos. Por ello, se estudió la posibilidad de la temperatura intermedia de 650 °C como límite inferior en las ratios H₂:CO 1:1 y 3:1. Puesto que era relevante estudiar la no linealidad de la respuesta frente a la temperatura, se añadieron al estudio dos tratamientos en 750 °C y ratio H₂:CO 1:1 y 3:1. Con la Figura 23 se muestran las situaciones experimentales combinadas.

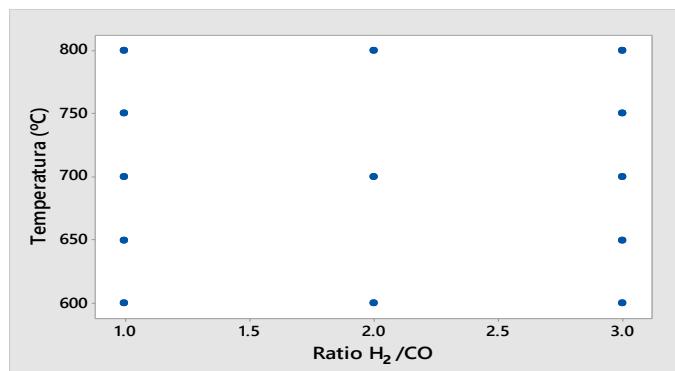


Figura 23. Diseño de experimentos seleccionado.

Con el programa Minitab ® 17 se realiza el análisis de una de las variables obtenidas en el proceso (H₂ obtenido en la primera oxidación de cada experimento, $Y_{H_2(1)}$). Previo al modelo, es necesario realizar un análisis exploratorio (Figura 24), para tratar de despejar posibles hipótesis planteadas previamente. En la Figura 24 (derecha) se refleja la diferencia que aportan ambos efectos en la variable de respuesta. Para el caso de la temperatura, se observa una tendencia curvilínea con un posible máximo entre 650 y 700 °C, mientras que para el caso de la ratio H₂:CO, se podría esperar una respuesta próxima a la linealidad. En la gráfica del análisis de la interacción (Figura 24, Izquierda), no aparecen evidencias de ella, puesto que las curvas son aproximadamente paralelas entre ellas.

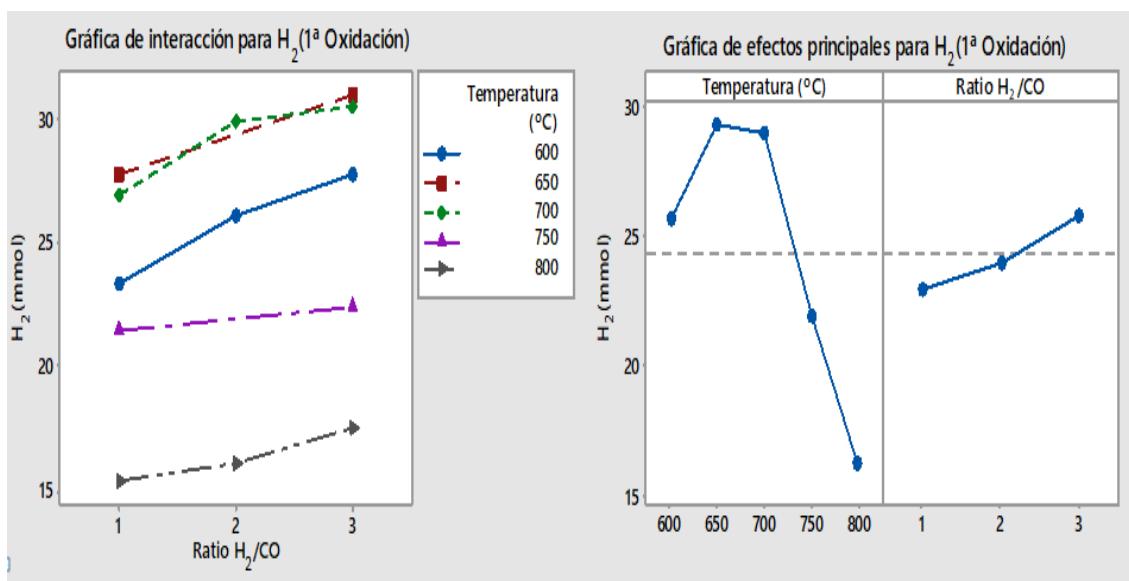


Figura 24. Gráficas del análisis exploratorio para una variable.

El modelo estadístico que se va a plantear recogerá este comportamiento en los efectos principales, pero incluye un término para diferenciar si existe interacción significativa o no:

$$Y_{H_2(1)} = \beta_0 + \beta_1 * T + \beta_2 * T^2 + \gamma_1 * Ratio + \gamma_{12} * T * Ratio + \varepsilon$$

$$\varepsilon \sim N(0, \sigma^2); \beta_0 \text{ (mmol)}, \beta_1 \left(\frac{\text{mmol}}{C^\circ} \right), \beta_2 \left(\frac{\text{mmol}}{C^\circ 2} \right), \gamma_1 \text{ (mmol)}, \gamma_{12} \left(\frac{\text{mmol}}{C^\circ} \right) \quad (\text{e. 7})$$

Mediante el test ANOVA (Tabla 6) se estudiará la significación de los términos, en particular el test para la interacción contrastará:

$$H_0: \gamma_{12} = 0 \quad (\text{e. 8}) \quad \text{o} \quad H_1: \gamma_{12} \neq 0 \quad (\text{e. 9})$$

Tabla 6. Análisis de la varianza del modelo para el hidrógeno en la 1ª oxidación.

Fuente	Grados libertad	Suma de cuadrados ajustados	Cuadrados medios ajustados	Valor F	Valor p
Modelo	4	338.646	84.662	50.32	0.000
Temperatura	1	180.028	180.028	107.01	0.000
Ratio H₂/CO	1	20.504	20.504	12.19	0.008
Temperatura*Temperatura	1	135.980	135.980	80.82	0.000
Temperatura*Ratio H₂/CO	1	2.134	2.134	1.27	0.293
Error	8	13.459	1.682		
Total	12	352.106			

Analizando la significación del valor p. Se puede afirmar que el término de la interacción entre ambos efectos principales no es relevante y que por tanto $H_0: \gamma_{12} = 0$. Todos los demás efectos seleccionados son significativos dentro del modelo planteado con una significación muy por debajo de la centésima.

A continuación se presenta la respuesta del modelo estimado para el hidrógeno obtenido en la primera oxidación de cada experimento.

$$Y_{H_2(1)} = -311.0 + 0.999 * T - 0.00074 * T^2 + 6.01 * Ratio \quad (\text{e. 10})$$

$$\sigma = 1.297 \text{ mmol H}_2 \quad (\text{e. 11})$$

$$R^2 = 94.27 \% \quad (\text{e. 12})$$

Se ha llevado a cabo un análisis similar para cada una de las variables respuesta de interés, se ha adjuntado los correspondientes resultados en el Anexo I. El modelo para el H₂ total ha requerido una ecuación cuadrática respecto de la temperatura, pero no tiene efecto significativo en la ratio H₂:CO. Para las demás respuestas si tienen efecto significativo ambos factores, no lineal en la temperatura y lineal en la ratio. En particular, el modelo para "Coque" incluye la interacción entre ambos factores, lo que está asociado al efecto de que mayor ratio implica mayores valores de este residuo. Una vez se ha generado el modelo para las variables respuesta seleccionadas, se realiza una optimización respecto a la temperatura de operación y a las ratios 1:1 y 3:1 (Tabla 7). En las dos soluciones óptimas se obtienen temperaturas cercanas a 700 °C, tal y como se había observado anteriormente.

Tabla 7. Soluciones de la optimización del modelo para las ratios 1:1 y 3:1.

	Temperatura (°C)	Ratio H ₂ /CO	Rendimiento H ₂ (promedio) (%)	Coque (%)	Tiempo Reducción (min)	H ₂ total (mmol)
Solución 1	711.610	1	32.4833	0.1759	118.6110	66.082
Solución 2	715.152	3	25.0431	3.8102	61.6305	72.812

5.5 Análisis de ambas variables sobre el comportamiento del sólido reactivo

5.5.1 Caracterización del sólido con el efecto de la temperatura (Ratio 3:1)

En la Figura 25, se representa la disminución de la formación de carbono sólido para la ratio 3:1 con el paso de la temperatura. A las temperaturas más bajas, se puede observar la formación de nanotubos de carbono con estructuras carbonosas más esponjosas y amorfas. Con el aumento de la temperatura (800 °C), no se observa formación de nanotubos y aparecen las estructuras férricas del óxido triple.

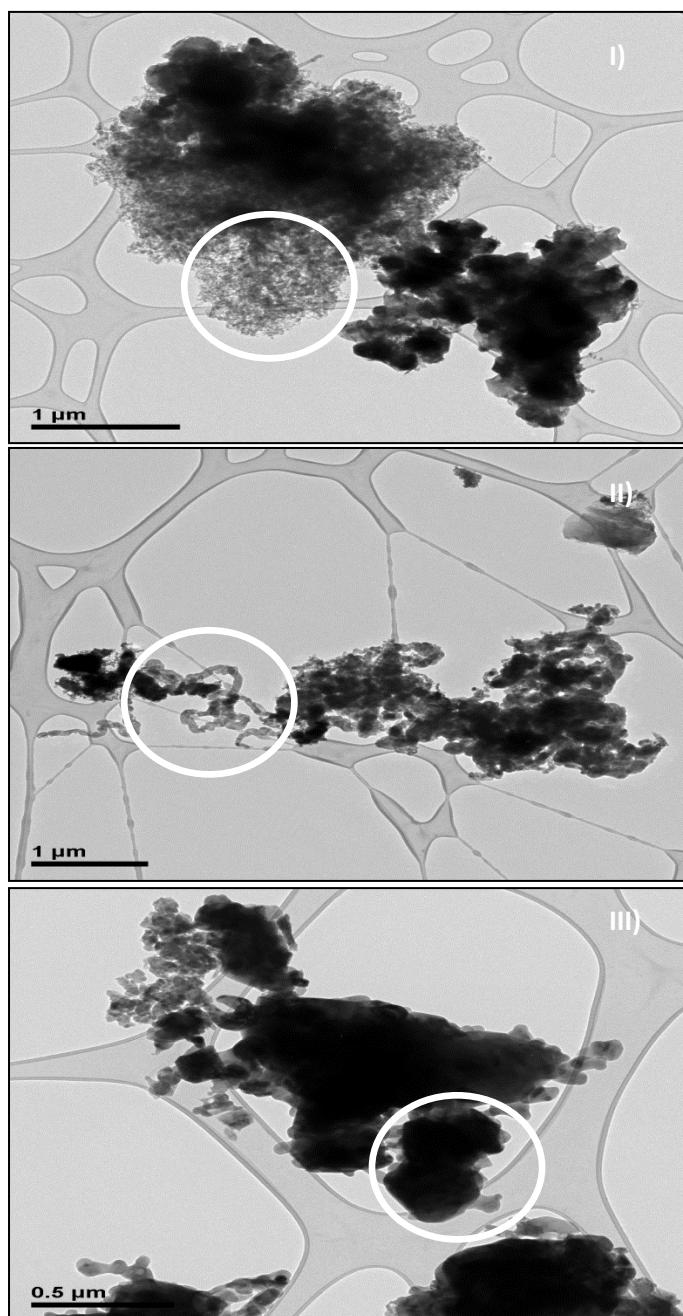


Figura 25. Imágenes SEM del sólido reactivo tras tres ciclos de operación y ratio 3:1.
I) 600 °C, II) 700 °C, III) 800 °C.

5.5.2 Caracterización del sólido con el efecto del ratio H₂:CO (Temperatura 600 °C)

Gracias a la Figura 26 se puede atestiguar la afirmación realizada en el análisis de efecto de las presiones parciales, donde se puede observar como a medida que aumenta la ratio H₂:CO, aparecen estructuras carbonosas más esponjosas y mayor formación de nanotubos.

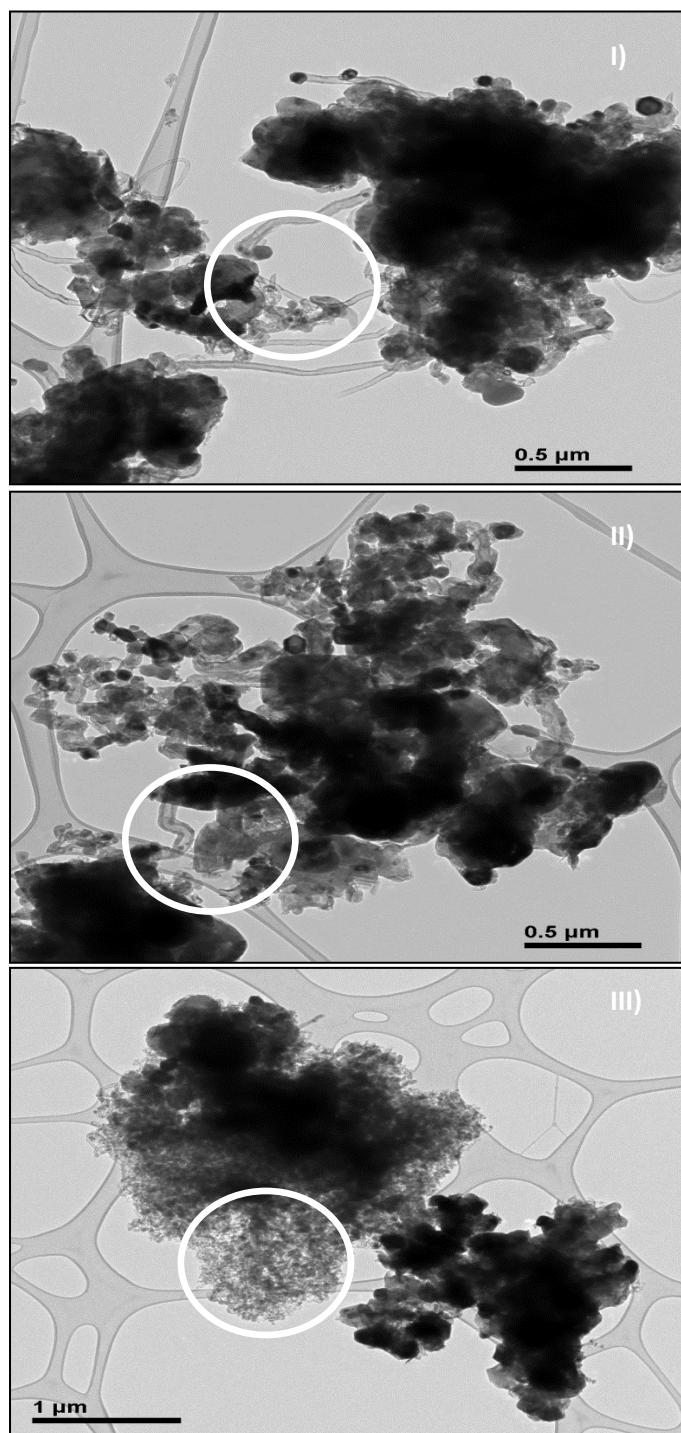


Figura 26. Imágenes SEM del sólido reactivo tras tres ciclos de operación a 600 °C. H₂:CO
I) 1:1 , II) 2:1, III) 3:1.

6 Conclusiones

El presente trabajo fin de máster ha tenido por objetivo llevar a cabo la purificación de hidrógeno a partir de corrientes de gas de síntesis ($H_2:CO$) provenientes de distintas fuentes, tanto las que provienen de reformado seco de metano (1:1), como las que provienen de reformado de metano con vapor de agua (3:1). Además de comparar ambas relaciones entre sí, se ha trabajado con el gas de síntesis que resultaría de la descomposición térmica del metanol (2:1), aprovechando un estudio llevado a cabo por el grupo de investigación [33]. A partir de todas ellas, se ha obtenido hidrógeno de alta pureza mediante el proceso "*steam iron*" utilizando como sólidos transportadores de oxígeno óxidos de hierro aditivados (óxido triple).

Se ha demostrado que el óxido triple puede ser reducido por estas corrientes de gas de síntesis desde el óxido de hierro III (hematita) a hierro metálico pasando por su fase magnetita (Fe_3O_4) sin la necesidad de un catalizador. El resto de los aditivos (alúmina y ceria) se mantienen en su fase oxidada. En la etapa de oxidación posterior se ha obtenido hidrógeno puro, ya que no se detecta generación de CO_x (límite de detección del CO de ~ 50 ppm).

Inicialmente se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre las etapas de reducción en experimentos de tres ciclos (reducción/oxidación). Para todas las ratios $H_2:CO$ estudiadas se ha observado como a bajas temperaturas (600 °C), la duración de las reducciones y la generación de coque impiden que el proceso sea operativo. Por otro lado, cuando se eleva la temperatura hasta 800 °C, la sinterización del óxido triple refleja un descenso en la capacidad redox del lecho y en los rendimientos del proceso que impiden un buen funcionamiento del mismo. Sin embargo, cuando se trabaja a una temperatura intermedia (700 °C), se obtienen los mejores resultados, ya que existiría un compromiso intermedio entre el comportamiento que experimenta el sólido a lo largo de los ciclos y la deposición de coque. Además, en la optimización de la temperatura para el modelo estadístico [Anexo I], se obtienen soluciones muy próximas a 700 °C para las ratios $H_2:CO$ 1:1 y 3:1.

Para comparar las diferentes ratios $H_2:CO$ de gas de síntesis seleccionadas, se han realizado experimentos a tres ciclos consecutivos para las temperaturas de 600, 700 y 800 °C. En todas las temperaturas, se observan comportamientos similares entre ellas. Para poder apoyar esta similitud, se han realizado dos experimentos de nueve ciclos con las ratios $H_2:CO$ 1:1 y 3:1, ajustando el tiempo final de reducción en cada uno. Si se representa el rendimiento de la producción de hidrógeno en función de la cantidad de H_2 y CO introducidos en la corriente de alimentación, se observa cómo ambas relaciones molares obtienen rendimientos muy parecidos para todos los ciclos realizados; por tanto, se asegura que no hay diferencias entre utilizar una relación u otra de la ratio de gas de síntesis, y que posiblemente en este proceso, el poder reductor del hidrógeno, como el del monóxido de carbono, sea muy comparable.

Por último, los resultados experimentales y las imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) tras los ciclos del sólido reactivo, reflejan que relaciones molares de gas de síntesis con mayor proporción de hidrógeno, experimentan un aumento en la deposición de coque y en la formación de nanotubos de carbono. En las imágenes de los experimentos a 600 °C se observa un coque amorfo, que constituye una pequeña fracción en peso de todo el depositado, y un carbón con un alto grado de grafitización en forma de nanotubos o nanofibras. El primero de los coques es gasificado con el vapor de agua durante la oxidación, aunque dada su escasa proporción, no es posible detectar cantidades apreciables de CO ni CO_2 en la corriente de gases de salida. El coque grafitizado, por el contrario, no reacciona con el vapor de agua en las condiciones escogidas para la oxidación (500 °C) acumulándose en el lecho del sólido, lo que abre la vía a la regeneración con oxígeno en etapas alternas con vapor y aire.

7 Bibliografía

- [1] I. Dincer, C. Acar, "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability," *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 11094-11111.
- [2] G. Guandalini, S. Campanari, G. Valenti, "Comparative assessment and safety issues in state-of-the-art hydrogen production technologies," *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 18901-18920.
- [3] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, "A figure of merit assessment of the routes to hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 809-819.
- [4] S. Faramawy, T. Zaki, A.A.-E. Sakr, "Natural gas origin, composition, and processing: A review," *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34 (2016) 34-54.
- [5] B. Anzelmo, J. Wilcox, S. Liguori, "Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor," *Journal of Membrane Science* 522 (2017) 343-350.
- [6] P. Osorio, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, "Rh/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts promoted with CeO₂ for ethanol steam reforming reaction," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 407 (2015) 169-181.
- [7] V. Stijepovic, P. Linke, S. Alnouri, M. Kijevcanin , A. Grujic, M. Stijepovic, "Toward enhanced hydrogen production in a catalytic naphtha reforming process," *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 11772-11784.
- [8] A. Kocer, I.F. Yaka, A. Gungor, "Evaluation of greenhouse residues gasification performance in hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 23244-23249.
- [9] L.S. Lobo, S.A.C. Carabineiro, "Kinetics and mechanism of catalytic carbon gasification," *Fuel* 183 (2016) 457-469.
- [10] R. Li, "Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions," *Chinese Journal of Catalysis* 38 (2017) 5-12.
- [11] K.G. Dos Santos, C.T. Eckert, E. De Rossi, R.A. Baricciatti, E.P. Frigo, C.A. Lindino, H.J. Alves, "Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68 (2017) 563-571.
- [12] Sexto Programa Marco (2002-2006) "<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:i23012&from=ES>," Última modificación: 18/09/2017.
- [13] J. Zeng, R. Xiao, H. Zhang, X. Chen, D. Zeng, Z. Ma, "Syngas production via biomass self-moisture chemical looping gasification," *Biomass and Bioenergy* 104 (2017) 1-7.
- [14] S.K. Sansaniwal, M.A. Rosen, S.K. Tyagi, "Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: An overview," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80 (2017) 23-43.

- [15] M. Yavary, H.A. Ebrahim, C. Falamaki, "The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process," *Chemical Engineering and Processing* 87 (2015) 35-44.
- [16] M. Fakhroleslam, R. B. Boozarjomehry, S. Fatemi, "Design of a dynamical hybrid observer for pressure swing adsorption processes," *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 21027-21039.
- [17] A. Alonso, J.R. Ochoa, S. Gil, O. Gómez, C.A. Ramírez, J. Torrecilla, A. Domínguez, "Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials* 134 (2010) 100-107.
- [18] G. Di Marcoberardino, M. Binotti, G. Manzolini, J.L. Viviente, A. Arratibel, L. Roses, F. Gallucci, "Achievements of European projects on membrane reactor for hydrogen production," *Journal of Cleaner Production* 161 (2017) 1442-1450.
- [19] P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, X. Cao, W. Li, J. Wang, S. Wang, "Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification," *Journal of Membrane Science* 495 (2015) 130-168.
- [20] M.R. Rahimpour, F. Samimi, A. Babapoor, T. Tohidian, S. Mohebi, "Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review," *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 121 (2017) 24-49.
- [21] X. Cao, Z. Qiao, Z. Wang, S. Zhao, P. Li, J. Wang, S. Wang, "Enhanced performance of mixed matrix membrane by incorporating a highly compatible covalent organic framework into poly(vinylamine) for hydrogen purification," *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 9167-9174.
- [22] Q. Zhang, G. Liu, X. Feng, K.H. Chu, C. Deng, "Hydrogen networks synthesis considering separation performance of purifiers," *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8357-8373.
- [23] A. Messerschmitt, "Process of producing hydrogen" *United States patent office.* (1910) US Patent 971,206.
- [24] P. Durán (2016). Separación y Almacenamiento de Hidrógeno mediante Reacciones Redox en Lecho Fijo. *Tesis doctoral. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
- [25] 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.*
- [26] V.J. Aston, B.W. Evanko, A.W. Weimer, "Investigation of novel mixed metal ferrites for pure H₂ and CO₂ production using chemical looping," *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 9085-9096.
- [27] J. Lachén, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, "Iron oxide ores as carriers for the production of high purity hydrogen from biogas by steam-iron process," *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 13607-13616.

- [28] E. Lorente (2008). Estudio de sólidos con propiedades redox en aplicaciones de aprovechamiento de hidrógeno. *Tesis doctoral. Centro politécnico superior. Universidad de Zaragoza.*
- [29] M. Escuer (2008). Proceso "steam-iron". Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas. *Proyecto fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza.*
- [30] J. Lachén, P. Durán, J.A. Peña, J. Herguido, "High purity hydrogen from coupled dry reforming and steam iron process with cobalt ferrites as oxygen carrier: Process improvement with the addition of NiAl₂O₄ catalyst," *Catalysis Today* 296 (2017) 163-169.
- [31] J. Plou, J. Lachén, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, "Pure hydrogen from lighter fractions of bio-oil by steam-iron process: Effect of composition of bio-oil, temperature and number of cycles," *Fuel* 203 (2017) 452-459.
- [32] E. Baur, A. Glaessner, "Equilibria of iron oxide with carbon Monoxide and carbon dioxide," *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 84 (1903) 354-368.
- [33] R. Campo, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J.A. Peña, "Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor," *Journal of Power Sources* 242 (2013) 520-526.

ANEXOS

Índice de contenido

Anexo A	Calibración de la bomba de inyección de líquidos.....	1
Anexo B	Calibrado de los medidores controladores de flujo másico	2
	Hidrógeno (Medidor 1 - 100 mL/min)	2
	Nitrógeno (Medidor 2 - 100 mL/min).....	2
	Metano (Medidor 3 - 100 mL/min).....	3
	Dióxido de Carbono (Medidor 4 - 100 mL/min).....	3
	Argón (Medidor 5 - 250 mL/min).....	4
	Monóxido de Carbono + Argón (Medidor 6 - 300 mL/min).....	4
	Helio (Medidor 7 - 500 mL/min)	5
Anexo C	Calibración del cromatógrafo	6
Anexo D	Distribución de tiempos de residencia (DTR)	8
Anexo E	Síntesis del Óxido Triple	9
Anexo F	Cálculos teóricos	10
Anexo G	Experimento de referencia	11
Anexo H	Análisis del efecto de la temperatura (Ratio 3:1)	13
	Reducción	13
	Oxidación.....	15
Anexo I	Modelado estadístico	16
Anexo J	Ensayos de repetitividad	24
	Ensayo de repetitividad a 600 °C	24
	Ensayo de repetitividad a 700 °C	24
	Ensayo de repetitividad a 800 °C	25
Anexo K	Congresos y publicaciones.....	26

Índice de Figuras

Figura A1.	Calibración de la Bomba HPLC	1
Figura A2.	Calibración del flujo de Hidrógeno.....	2
Figura A3.	Calibración del flujo de Nitrógeno.	2
Figura A4.	Calibración del flujo de Metano.....	3
Figura A5.	Calibración del flujo de Dióxido de Carbono.	3
Figura A6.	Calibración del flujo de Argón.....	4
Figura A7.	Calibración del flujo de Monóxido de Carbono + Argón.	4
Figura A8.	Calibración del flujo de Helio.....	5
Figura A9.	Calibración de las áreas para los diferentes gases. I) H ₂ , II) N ₂ , III) CH ₄ , IV) CO ₂ , V) CO.	7
Figura A10.	Curva de la concentración del trazador C(t).	8
Figura A11.	Curva de la concentración del trazador normalizada F(t).	8
Figura A12.	Ánálisis de la ratio [CO]/{[CO]+[CO ₂]}) con el tiempo para la ratio H ₂ :CO 2:1. Temperatura 700 °C.....	11
Figura A13.	Ánálisis de la ratio [H ₂]/ {[H ₂]+[H ₂ O]}) con el tiempo para la ratio H ₂ :CO 2:1. Temperatura 700 °C.....	11
Figura A14.	Error del balance de carbono para la ratio H ₂ :CO 2:1. Temperatura 700 °C. E= Flujo molar de entrada, S= Flujo molar de salida.....	12
Figura A15.	Error del balance del oxígeno corregido para la ratio H ₂ :CO 2:1. Temperatura 700 °C.....	12
Figura A16.	Ánálisis de la ratio [CO]/{[CO]+[CO ₂]}) con el tiempo para la ratio H ₂ :CO 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C.....	13
Figura A17.	Ánálisis de la ratio [H ₂]/ {[H ₂]+[H ₂ O]}) con el tiempo para la ratio H ₂ :CO 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C.....	13
Figura A18.	Error del balance de carbono para la ratio H ₂ :CO 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. E= Flujo molar de entrada, S= Flujo molar de salida.....	14
Figura A19.	Error del balance del oxígeno corregido para la ratio H ₂ :CO 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. E= Flujo molar de entrada, S= Flujo molar de salida.....	14
Figura A20.	Rendimiento de H ₂ para los diferentes ciclos realizados con la ratio H ₂ :CO 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. n = Nº de ciclo.....	15
Figura A21.	Rendimiento del sólido para los diferentes ciclos realizados con la ratio H ₂ :CO 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. n = Nº de ciclo.....	15

Figura A22.	Oxígeno consumido en las reducciones de los diferentes ciclos con la ratio H ₂ :CO 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. La línea horizontal marca el máximo teórico. estequiométrico. n = Nº de ciclo.....	15
Figura A23.	Gráfica matriz de las variables respuesta.....	16
Figura A24.	Gráfica de los efectos principales para las variables respuesta.....	17
Figura A25.	Gráfica de interacción para las variables respuesta.....	17
Figura A26.	Ánálisis de los residuos para el H ₂ total.....	19
Figura A27.	Ánálisis de los residuos para el tiempo de reducción.	20
Figura A28.	Ánálisis de los residuos para la producción de coque.....	21
Figura A29.	Ánálisis de los residuos para el rendimiento de H ₂ promedio.	22
Figura A30.	Gráficas de contorno para las variables del modelo estadístico.....	23
Figura A31.	Ensayo de repetitividad para la temperatura de 600 °C y ratio H ₂ :CO 3:1..	24
Figura A32.	Ensayo de repetitividad para la temperatura de 700 °C y ratio H ₂ :CO 3:1..	24
Figura A33.	Ensayo de repetitividad para la temperatura de 800 °C y ratio H ₂ :CO 2:1..	25

Índice de Tablas

Tabla A1.	Calibración de la bomba HPLC.....	1
Tabla A2.	Calibración del flujo de Hidrógeno.....	2
Tabla A3.	Calibración del flujo de Nitrógeno.	2
Tabla A4.	Calibración del flujo de Metano.....	3
Tabla A5.	Calibración del flujo de Dióxido de Carbono.	3
Tabla A6.	Calibración del flujo de Argón.....	4
Tabla A7.	Calibración del flujo de CO + Ar.	4
Tabla A8.	Calibración del flujo de Helio.....	5
Tabla A9.	Rectas de calibrado para los controladores de flujo másico.	5
Tabla A10.	Rectas de calibrado para los gases de cromatografía.....	7
Tabla A11.	Análisis de la varianza del modelo para el H ₂ total.....	18
Tabla A12.	Análisis de la varianza del modelo para el tiempo de reducción.	19
Tabla A13.	Análisis de la varianza del modelo para la producción de coque.	20
Tabla A14.	Análisis de la varianza del modelo para el rendimiento de H ₂ promedio.....	21
Tabla A15.	Optimización de la temperatura de reducción para las ratios 1:1 y 3:1.	23
Tabla A16.	Soluciones de la optimización del modelo para las ratios 1:1 y 3:1.	23

Anexo A Calibración de la bomba de inyección de líquidos

Durante la etapa de oxidación de cada experimento es necesario alimentar el reactor con una corriente continua de agua igual al 25% del caudal total (250 mL/min STP). Por tanto, se ha trabajado con una bomba de cromatografía para poder alimentar el caudal necesario en cada experimento. Para calibrar la bomba, se mide el peso de agua que ha inyectado en un recipiente previamente tarado, durante un tiempo fijo de operación (Tabla A1). En la Figura A1 se representa la correspondiente recta de calibración.

Tabla A1. Calibración de la bomba HPLC.

Caudal consigna mL/min	Caudal medido mL/min
0.5	0.4750
0.45	0.4284
0.4	0.3837
0.5	0.3348
0.1	0.0950
0.08	0.0785
0.06	0.0572
0.04	0.0370
0.02	0.0195

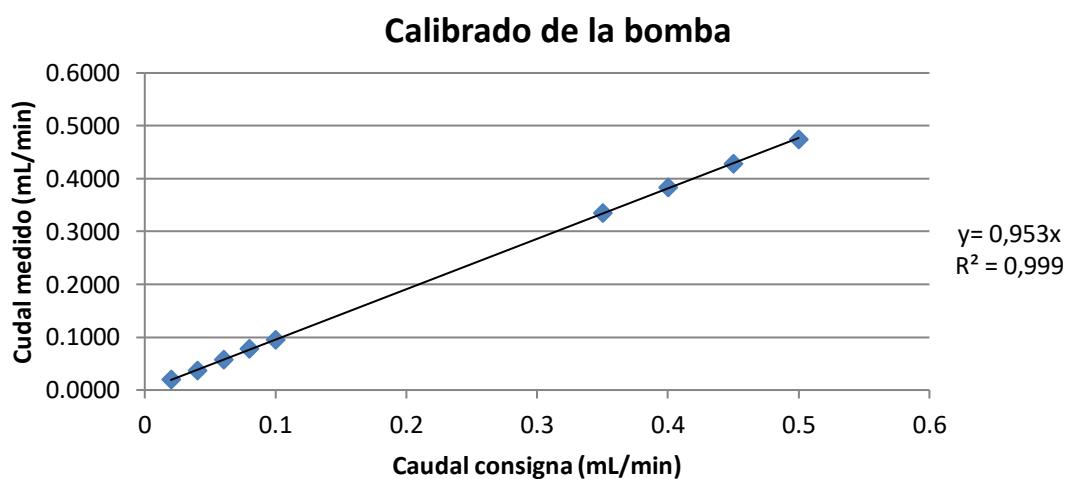


Figura A1. Calibración de la Bomba HPLC.

Una vez calculada la recta de calibrado, se podrá ajustar el caudal realizando el ajuste con la expansión en fase gas del agua.

$$\text{Caudal (mL/min)} = 0.953 * C. \text{consigna (mL/min)} \quad (\text{eA. 1})$$

Anexo B Calibrado de los medidores controladores de flujo másico

En el montaje de la planta experimental se utilizaron medidores controladores de flujo marca Brooks (consigna en porcentaje de apertura) y marca Alicat (consigna en caudal volumétrico), cada uno con unas especificaciones máximas de caudal según la necesidad del proceso. Todas las calibraciones se realizaron apuntando la temperatura y presión de trabajo, para utilizar en todo momento condiciones estándar de operación.

Hidrógeno (Medidor 1 - 100 mL/min)

Tabla A2. Calibración del flujo de Hidrógeno.

Caudal consigna mL/min	Caudal medido mL/min
5	5.07
10	10.29
15	15.17
20	20.16
25	25.31
30	30.85
40	41.89
50	52.00

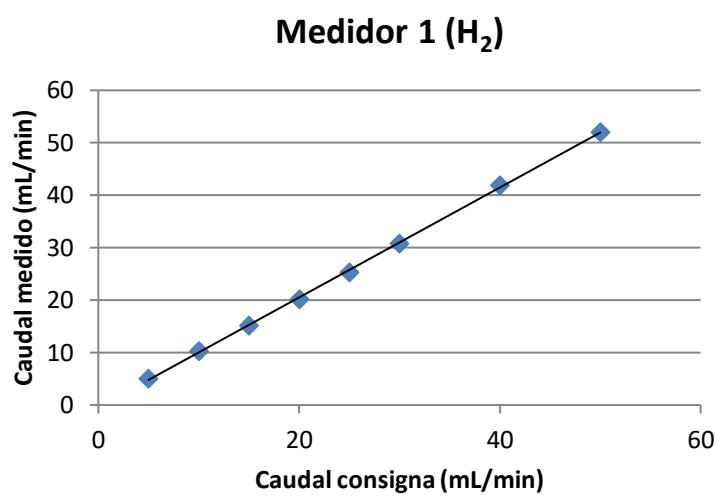


Figura A2. Calibración del flujo de Hidrógeno.

Nitrógeno (Medidor 2 - 100 mL/min)

Tabla A3. Calibración del flujo de Nitrógeno.

Caudal consigna mL/min	Caudal medido mL/min
5	5.29
10	10.14
15	14.83
20	20.01
25	25.29
30	30.11
40	40.51
50	50.63

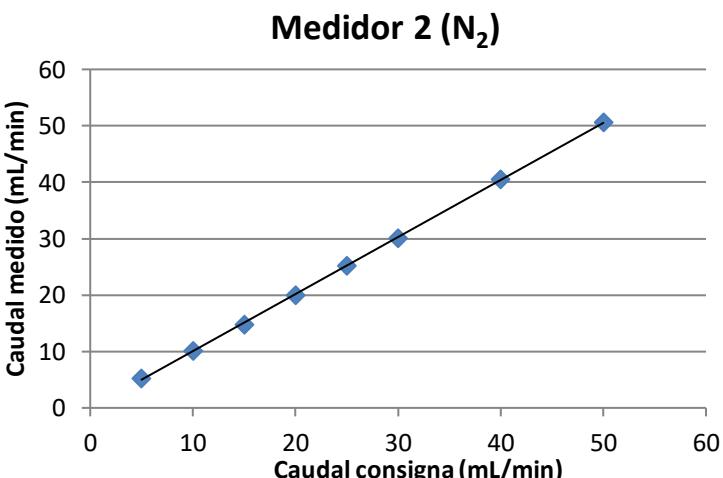


Figura A3. Calibración del flujo de Nitrógeno.

Metano (Medidor 3 - 100 mL/min)

Tabla A4. Calibración del flujo de Metano.

Caudal consigna mL/min	Caudal medido mL/min
5	5.13
10	10.13
15	14.86
20	20.39
25	25.16
30	30.94
40	40.87
50	51.33

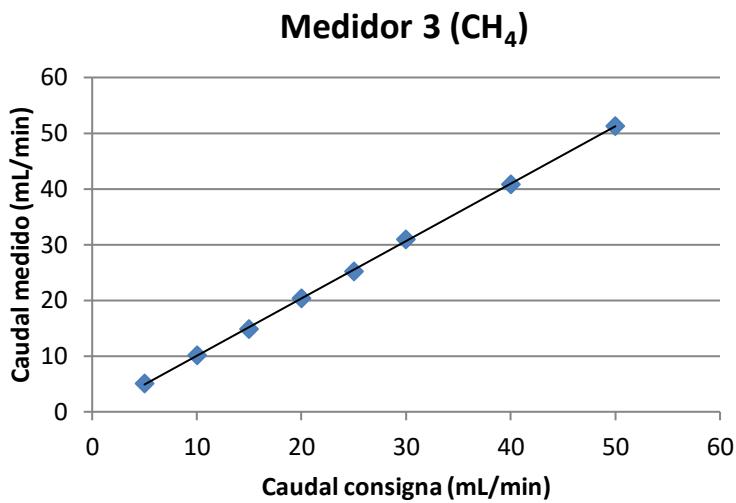


Figura A4. Calibración del flujo de Metano.

Dióxido de Carbono (Medidor 4 - 100 mL/min)

Tabla A5. Calibración del flujo de Dióxido de Carbono.

Caudal consigna mL/min	Caudal medido mL/min
5	5.36
10	10.06
15	14.70
20	20.26
25	25.01
30	30.14
40	40.75
50	51.27

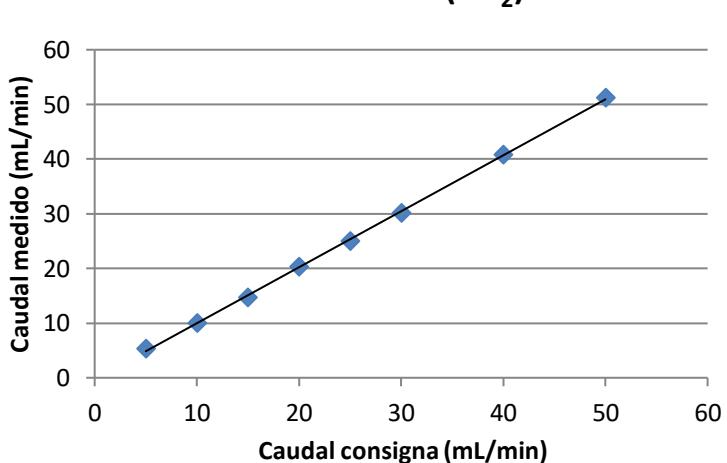


Figura A5. Calibración del flujo de Dióxido de Carbono.

Argón (Medidor 5 - 250 mL/min)

Tabla A6. Calibración del flujo de Argón.

Caudal consigna mL/min	Caudal medido mL/min
10	10.34
20	20.08
30	30.71
40	40.94
50	51.25
60	61.77
70	72.13
90	92.60
110	113.85
130	132.28
150	152.54
170	173.99
200	203.85

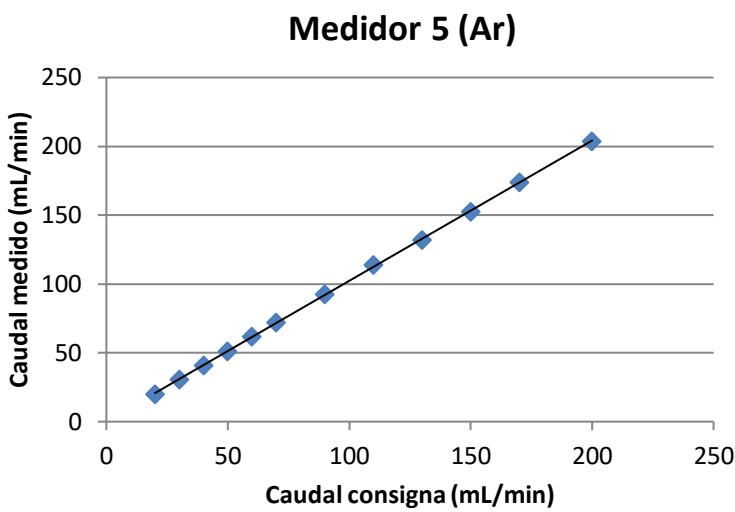


Figura A6. Calibración del flujo de Argón.

Monóxido de Carbono + Argón (Medidor 6 - 300 mL/min)

Tabla A7. Calibración del flujo de CO + Ar.

Porcentaje apertura (%)	Caudal medido mL/min
5	20.05
10	36.65
15	56.76
20	74.23
25	92.75
30	111.03
40	150.06
50	187.61
60	218.05
70	256.33
80	291.55

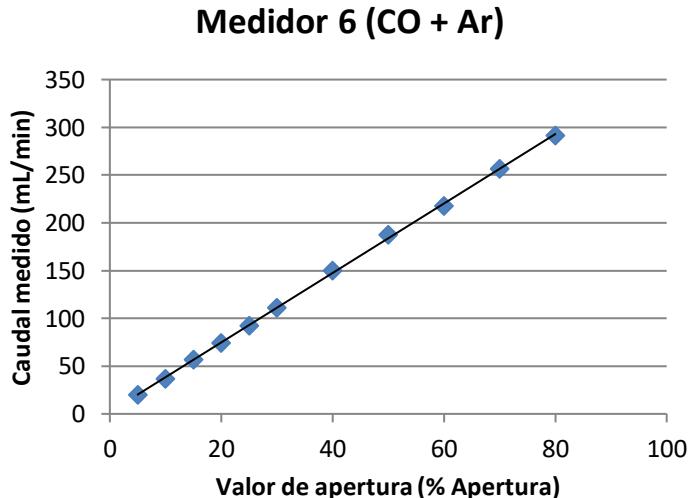


Figura A7. Calibración del flujo de Monóxido de Carbono + Argón.

Helio (Medidor 7 - 500 mL/min)

Tabla A8. Calibración del flujo de Helio.

Porcentaje apertura (%)	Caudal medido mL/min
5	20.05
10	36.65
15	56.76
20	74.23
25	92.75
30	111.03
40	150.06
50	187.61
60	218.05
70	256.33
80	291.55

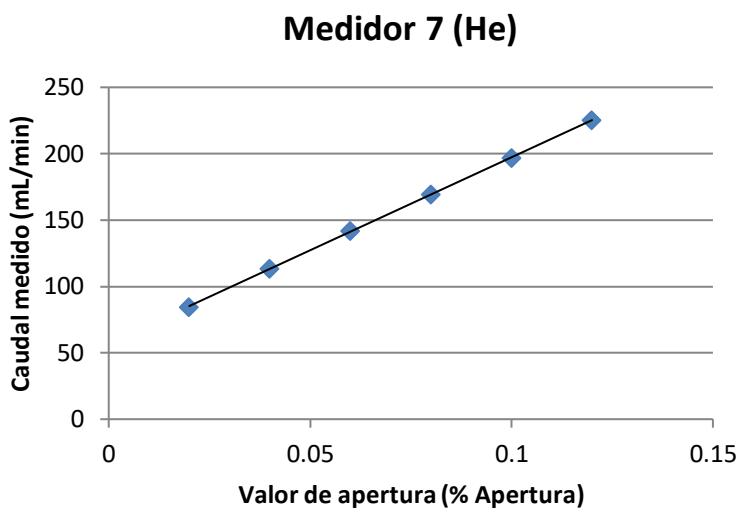


Figura A8. Calibración del flujo de Helio.

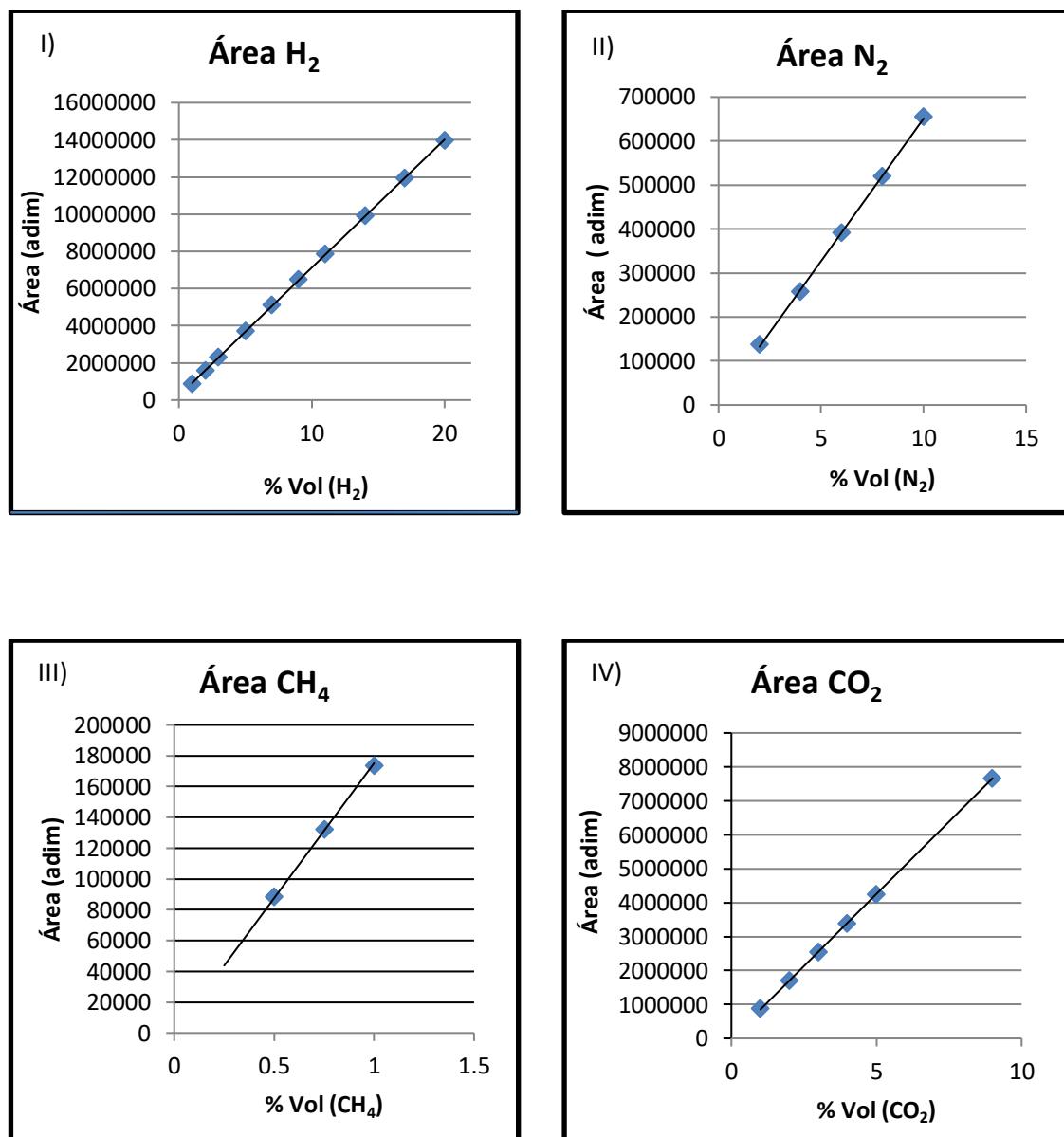
Tabla A9. Rectas de calibrado para los controladores de flujo másico.

Medidor	Elemento	Recta de calibrado	R ²
Alicat 1	H ₂	1.05*x - 0.45	(eA. 2)
Alicat 2	N ₂	1.01*x - 0.06	(eA. 3)
Alicat 3	CH ₄	1.03*x - 0.25	(eA. 4)
Alicat 3	CO ₂	1.02*x - 0.27	(eA. 5)
Alicat 4	Ar	1.02*x + 0.35	(eA. 6)
Brook A	Ar + CO	3.63*x + 2.03	(eA. 7)
Brook B	He	1400.87*x + 57.21	(eA. 8)

Anexo C Calibración del cromatógrafo

A la salida del cromatógrafo, y tras condensar los líquidos vaporizables, está el cromatógrafo de gases (micro GC Agilent 490), donde se analiza y cuantifica la evolución de las concentraciones de los productos obtenidos en reacción.

A continuación, se muestran las calibraciones (Figura A9) realizadas para cada uno de los componentes esperados, tanto reactivos como productos, así como gases inertes.



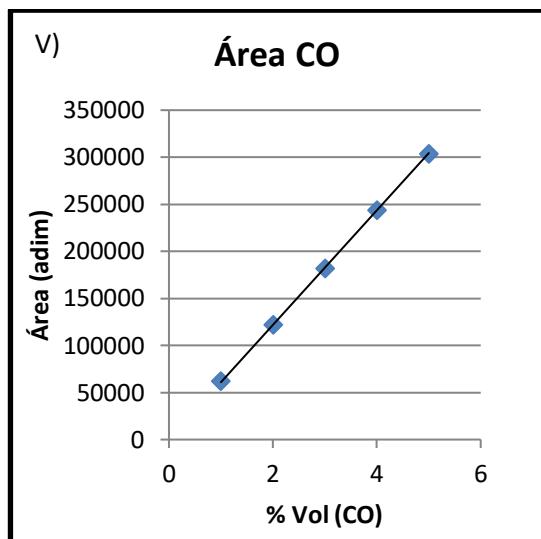


Figura A9. Calibración de las áreas para los diferentes gases. I) H_2 , II) N_2 , III) CH_4 , IV) CO_2 , V) CO .

Una vez calculada el área que le corresponde a cada porcentaje del gas se obtienen por aproximación a mínimos cuadrados las rectas de calibrado para cada gas (Tabla A10).

Tabla A10. Rectas de calibrado para los gases de cromatografía.

Elemento	Recta de calibrado		R^2
H_2	$68960 * \text{Área} + 22694$	(eA. 9)	0.9999
N_2	$64829 * \text{Área} + 2892$	(eA. 10)	0.9996
CH_4	$17518 * \text{Área}$	(eA. 11)	0.9988
CO_2	$85147 * \text{Área}$	(eA. 12)	0.9999
CO	$60880 * \text{Área}$	(eA. 13)	0.9999

Anexo D Distribución de tiempos de residencia (DTR)

Para calcular la DTR en la planta experimental se introduce un trazador (químicamente inerte) en el sistema y se mide su concentración en función del tiempo. Se puede trabajar con el trazador en pulso o en escalón, en este caso se introduce nitrógeno en forma de escalón. Para realizar dicho cálculo se trabajó con el reactor cargado con el lecho de reacción y una temperatura intermedia de reacción ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$).

El resultado de las medidas de concentración con el transcurso del tiempo se expone en la Figura A10.

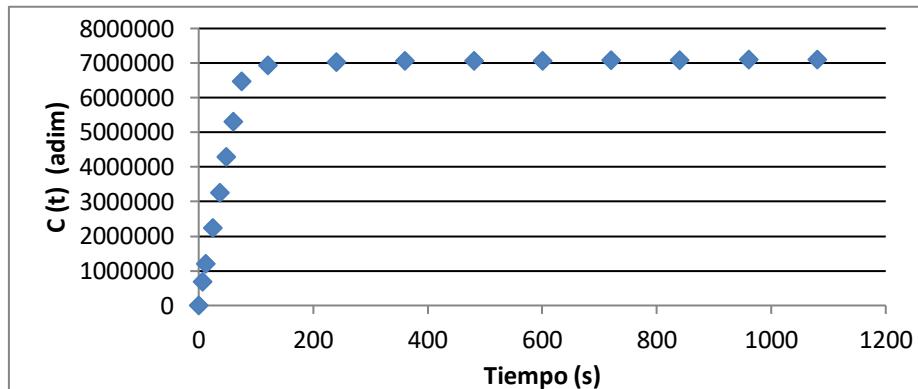


Figura A10. Curva de la concentración del trazador $C(t)$.

Para calcular el tiempo medio de residencia, es necesario normalizar la curva de concentración con el tiempo representada en la Figura A10 ($C(t)$). Para ello se realiza el cociente de todas las áreas calculadas entre la máxima área obtenida, la cual representa el área del escalón inyectado.

A partir de la curva $F(t)$, es posible calcular el tiempo medio de residencia del reactor (t_m) y por tanto calcular el tiempo de retraso que se genera en el sistema experimental a la hora de realizar la experimentación. Interpretando la Figura A11, se podría calcular el tiempo medio de residencia como el área sobre la curva (es decir, el área delimitada entre la curva y la recta $F(t)=1$).

$$t_m = 1 - \int_0^{\infty} F(t) dt = 46\text{s} \quad (\text{eA. 14})$$

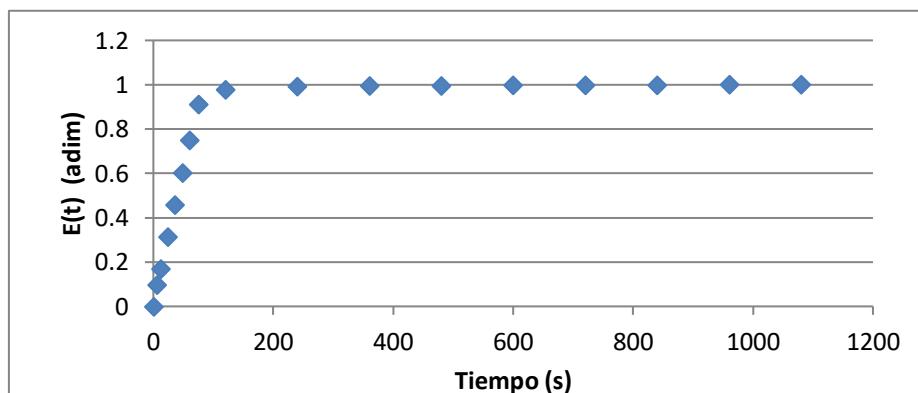


Figura A11. Curva de la concentración del trazador normalizada $F(t)$.

Anexo E Síntesis del Óxido Triple

El óxido triple es un óxido de hierro compuesto por un 98%(p) de hematita (Fe_2O_3) aditivado con un 1.75%(p) de alúmina (Al_2O_3) y 0.25%(p) de ceria (CeO_2). Su composición ha sido ampliamente estudiada por el grupo de trabajo. La adición de alúmina mejora la resistencia a la sinterización, y la adición de ceria mejora la velocidad de transferencia de oxígeno. La síntesis de dicho sólido, se lleva a cabo en el laboratorio mediante el método citratos.

Para la síntesis se preparan 200 mL de una disolución de metales a partir de los nitratos de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, aluminio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en una disolución con una concentración total de iones metálicos 1M. Además, es necesario preparar una disolución de 1.1M de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Dicho 10% en exceso, es importante para asegurar la formación del complejo correspondiente al interaccionar con las sales metálicas.

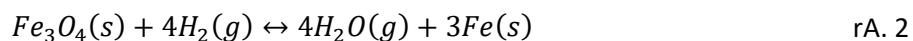
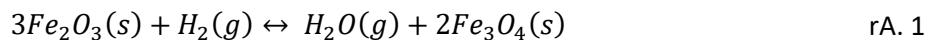
Una vez preparadas ambas disoluciones se vierte la disolución de los nitratos en un matraz con agitación mecánica y se calienta hasta alcanzar una temperatura de 74 °C. Cuando la temperatura es estable, se incorpora la segunda disolución, la de ácido cítrico, lentamente para formar el complejo con los metales. Se debe controlar muy bien la temperatura en esta etapa debido a que en la formación de los complejos las reacciones son endotérmicas y por tanto absorben energía (la temperatura podría disminuir). Una vez finalizada la adición, se mantendrá la mezcla a la temperatura y en la campana extractora con aspiración para evaporar el agua existente. La síntesis finaliza cuando la textura de la mezcla es similar a un gel con colores rojizos. En este momento se puede retirar del calor y la extracción de la campana, manteniendo únicamente la agitación para favorecer el descenso de la temperatura.

Cuando el gel alcanza la temperatura ambiente, se reparte en crisoles minimizando el grosor de la capa del mismo en cada uno de ellos. Los crisoles se mantendrán en estufa durante un día a 60 °C. Posteriormente se calcinará en la mufla con una rampa de temperatura de 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 350 °C. La temperatura se mantendrá entre 2 y 2.5 horas para facilitar la liberación del agua de formación. A continuación, y con una rampa similar al calentamiento anterior, se elevará la temperatura hasta 800 °C manteniendo la misma durante 8 horas. Tras la síntesis del óxido triple, se triturará y tamizará para obtener un tamaño de partícula entre 100 y 200 μm .

Anexo F Cálculos teóricos

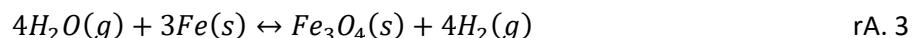
El lecho reactivo para todos los experimentos realizados está compuesto por 2.5 gramos para todos los experimentos. La composición del óxido triple dentro del lecho es de un 75%, por lo tanto en cada experimento se alimentan 1.8750 gramos. Pero la cantidad de óxido de hierro dentro del óxido triple es de un 98% (1.8375 gramos de Fe_2O_3).

En la primera etapa de la reducción, reaccionan 3 moles de hematita para obtener 2 moles de magnetita. Es decir, de los 1.8375 g de hematita se obtienen 1.7761 g de magnetita. En esta etapa se ha perdido un 11.11% del peso total correspondiente al oxígeno reducido. En la segunda etapa de la reducción, reacciona 1 mol de magnetita para producir 3 moles de hierro metálico. Por lo tanto, si en el lecho hay 1.7761 g de magnetita, y la reducción es completa, finalmente en el lecho reactivo hay 1.2852 gramos de hierro metálico. En esta segunda etapa se pierde el 88.89% del oxígeno inicial en el óxido de hierro.



En total, se ha reducido el peso del óxido de hierro inicial en 0.5523 gramos. Esta pérdida de peso describe el transporte del oxígeno del sólido al gas reductor de la alimentación. Por lo tanto, en una reducción completa se pueden consumir 34.5179 mmol de oxígeno (máximo teórico de las gráficas de oxígeno consumido).

Tras la reducción, se genera la oxidación de los 1.2852 gramos de hierro metálico. Como se ha comentado en la memoria (ver Apartado 3.2.2) en la oxidación solo será posible reaccionar el hierro metálico a magnetita. Por lo tanto de cada 3 moles de hierro metálico se producen 4 moles de hidrógeno. La cantidad de H_2 máxima accesible tras una reducción completa es de 0.0614 gramos. En la memoria se hace referencia a un sólido compuesto por 100 gramos de hierro. Con el cual se pueden obtener como máximo 4.7747 gramos de H_2 (máximo teórico de las gráficas de gramos de hidrógeno).



Anexo G Experimento de referencia

En este apartado se va a detallar el experimento central del diseño de experimentos, representando los tres ciclos de reacción con sus respectivas etapas. Gracias a las gráficas, se puede observar la pérdida de transferencia de oxígeno del propio sólido, así como, el descenso de la producción de hidrógeno puro en las respectivas etapas de oxidación.

En la Figura A12 y A13 se representan las ratios $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ e $[H_2]/\{[H_2]+[H_2O]\}$ con el tiempo para las tres etapas de reducción realizadas dentro del mismo experimento. Se aprecia como desde el primero hasta el tercer ciclo, la reducción finaliza para un tiempo de reacción diferente. Ya que la actividad del sólido va disminuyendo con la consecución de los ciclos, y la proporción de sólido accesible no es la misma en todos los experimentos.

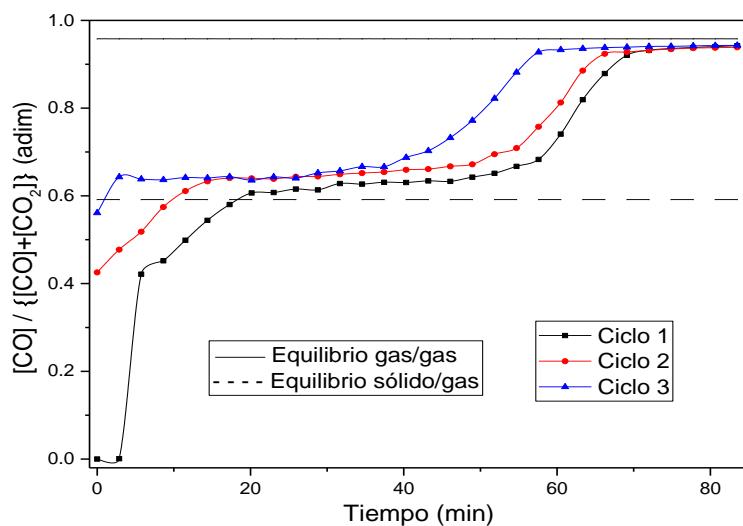


Figura A12. Análisis de la ratio $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ con el tiempo para la ratio $H_2:CO$ 2:1. Temperatura 700 °C.

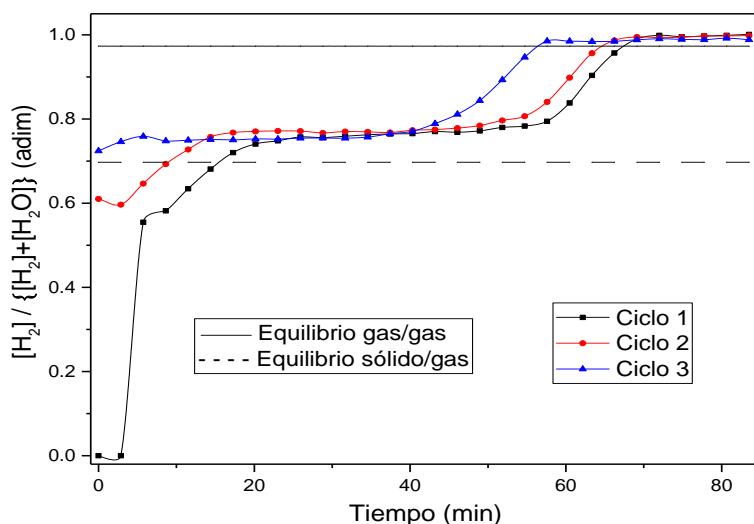


Figura A13. Análisis de la ratio $[H_2]/\{[H_2]+[H_2O]\}$ con el tiempo para la ratio $H_2:CO$ 2:1. Temperatura 700 °C.

Puesto que la cantidad de sólido accesible disminuye con el paso de los ciclos. En la Figura A14 el área bajo la curva de las diferentes etapas va disminuyendo. Ya que esta área corresponde a la cantidad de O₂ reducido en la etapa de reducción. Es decir, la cantidad de O₂ accesible del sólido reactivo que la corriente reductora ha sido capaz de reducir.

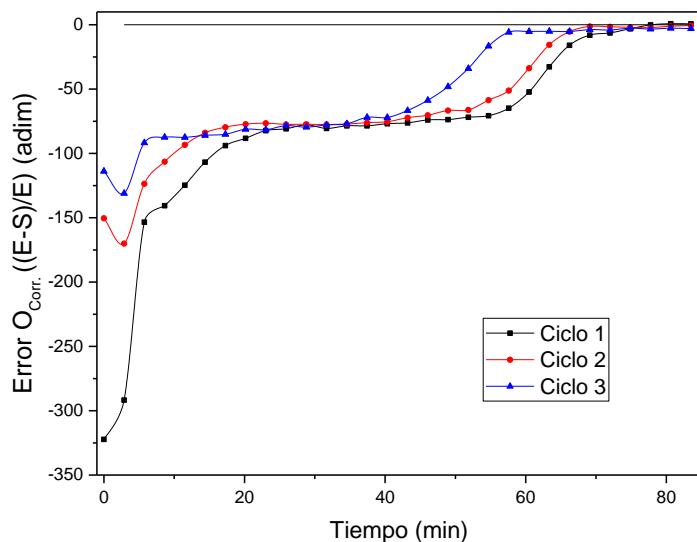


Figura A14. *Error del balance de carbono para la ratio H₂:CO 2:1.*
Temperatura 700 °C. E= Flujo molar de entrada,
S= Flujo molar de salida.

Por último, y puesto que en las reducciones se comprueba que la cantidad de sólido reducido es menor con el paso de los ciclos. Las oxidaciones posteriores realizadas, reflejan como el área bajo la curva con el paso de los ciclos en la Figura A15 es menor. Al calcular el área bajo la curva de cada oxidación, se está obteniendo la cantidad de H₂ producido en cada etapa.

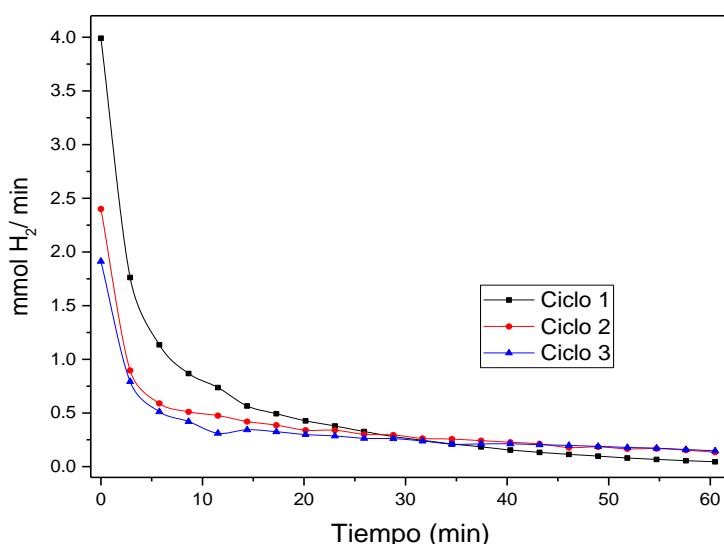


Figura A15. *Error del balance del oxígeno corregido para la ratio H₂:CO 2:1.*
Temperatura 700 °C.

Anexo H Análisis del efecto de la temperatura (Ratio 3:1)

Reducción

Como se ha mencionado en la memoria se añaden las Figuras A16, A17, A18 y A19, representando el efecto de la temperatura para la ratio $H_2:CO$ 3:1. Todo lo mencionado en la memoria sucede para este caso pero para un tiempo de reacción más breve.

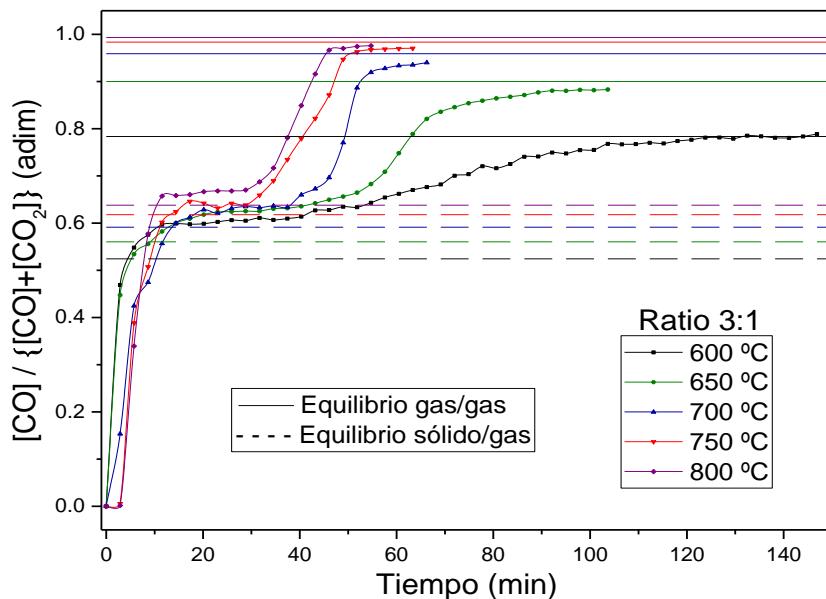


Figura A16. Análisis de la ratio $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ con el tiempo para la ratio $H_2:CO$ 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C.

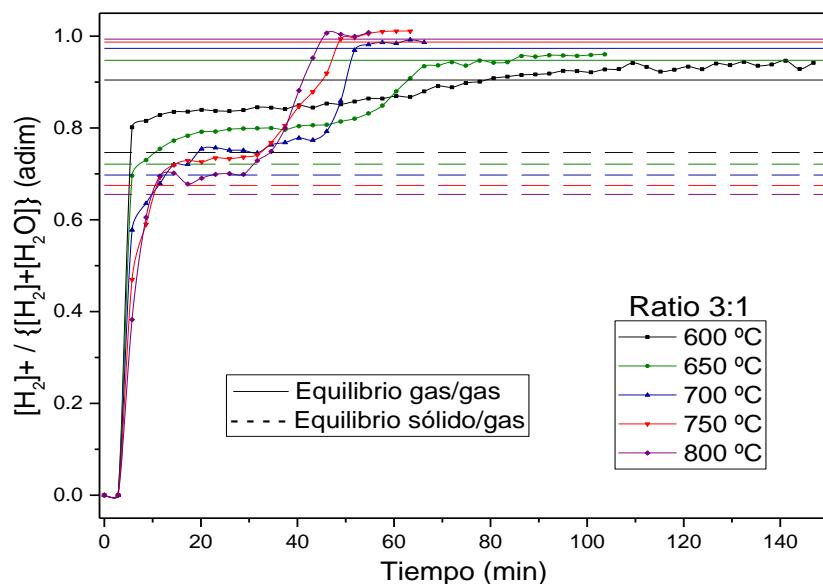


Figura A17. Análisis de la ratio $[H_2]/\{[H_2]+[H_2O]\}$ con el tiempo para la ratio $H_2:CO$ 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C.

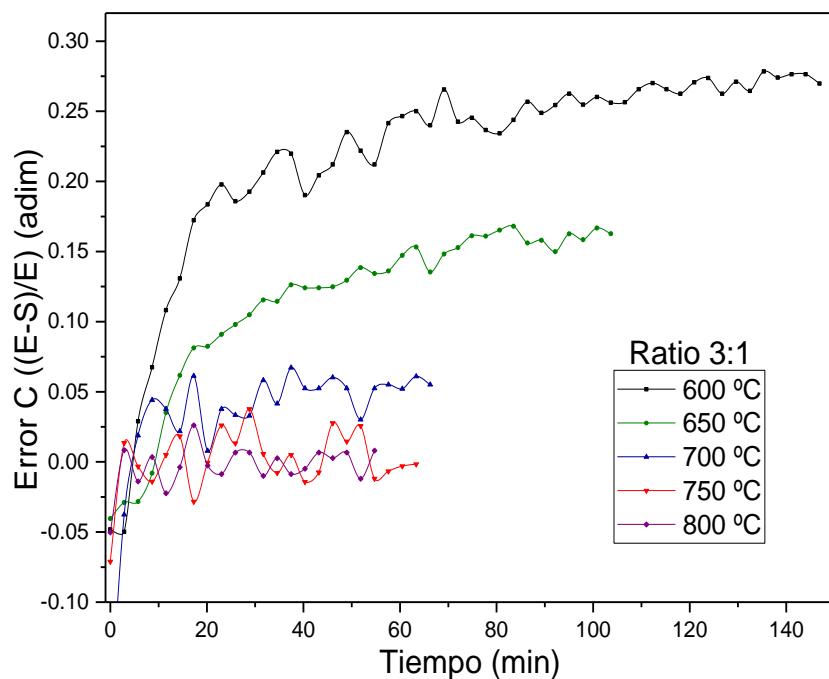


Figura A18. Error del balance de carbono para la ratio $H_2:CO$ 3:1.
Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. E= Flujo molar de entrada,
S= Flujo molar de salida.

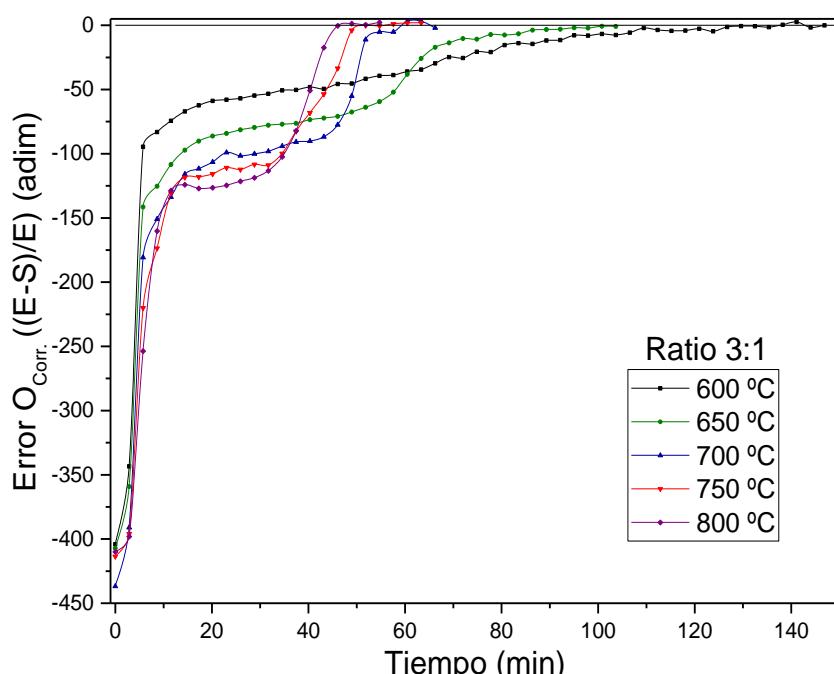


Figura A19. Error del balance del oxígeno corregido para la ratio $H_2:CO$ 3:1.
Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. E= Flujo molar de entrada,
S= Flujo molar de salida.

Oxidación

En las figuras referentes a la oxidación para la ratio $H_2:CO$ 3:1 (Figura A20, A21 y A22), se puede observar que gracias a tiempos de reacción más breves en las reducciones previas, el sólido sufre de manera menor la sinterización por la temperatura y el grado de regeneración del mismo disminuye más levemente. No obstante, al triplicar la corriente del H_2 alimentado, y no aumentar de la misma manera el H_2 obtenido en la oxidación, el rendimiento de H_2 disminuye en comparación con la ratio 1:1 (Figura A20).

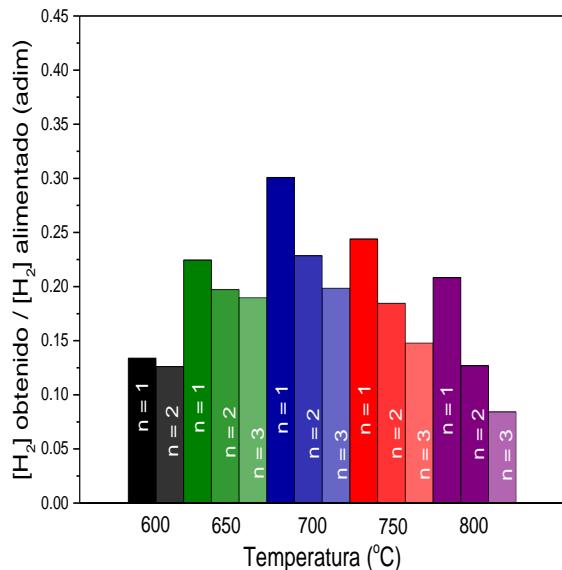


Figura A20. Rendimiento de H_2 para los diferentes ciclos realizados con la ratio $H_2:CO$ 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. $n = N^{\circ}$ de ciclo.

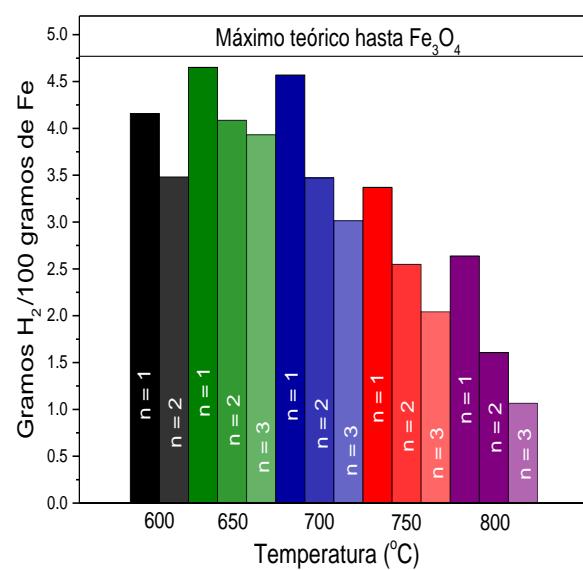


Figura A21. Rendimiento del sólido para los diferentes ciclos realizados con la ratio $H_2:CO$ 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. $n = N^{\circ}$ de ciclo.

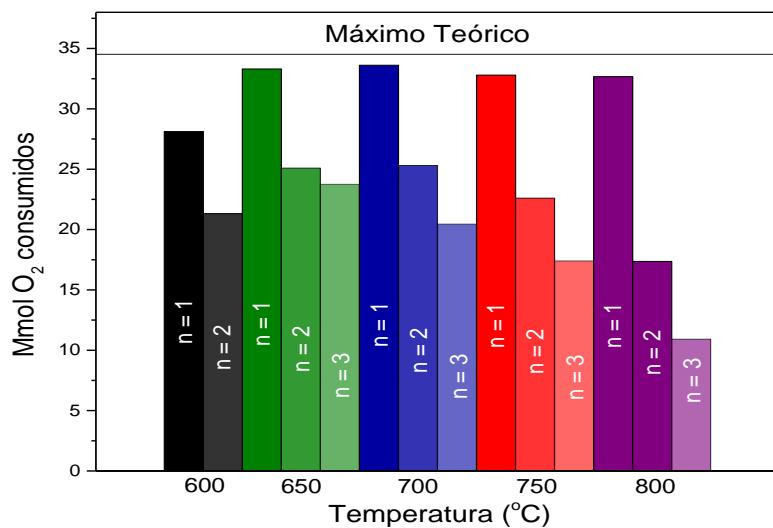


Figura A22. Oxígeno consumido en las reducciones de los diferentes ciclos con la ratio $H_2:CO$ 3:1. Rango de temperaturas de 600 a 800 °C. La línea horizontal marca el máximo teórico. $n = N^{\circ}$ de ciclo.

Anexo I Modelado estadístico

En el documento de la memoria se ha realizado el modelado de una de las variables del proceso estudiado en este trabajo. Pero para realizar un análisis más completo, es necesario introducir en el modelo las variables más importantes que describen el proceso.

Como variables respuesta que describen los efectos de los resultados del proceso se escogen las siguientes:

- H₂ Total (mmol) - Sumatorio de todas las oxidaciones realizadas en un mismo experimento ($Y_{H_2 \text{ Total}}^1$).
- Tiempo de reducción (min) - Tiempo necesario en la primera etapa de reducción de cada experimento (Y_{Tiempo}^2).
- Porcentaje de coque (%) - Error del balance del carbono (Error C), representando la formación de coque (Y_{Coque}^3).
- Rendimiento de H₂ promedio (%) - Rendimiento promedio de hidrógeno de todos los ciclos realizados dentro de un mismo experimento ($Y_{Rend.H_2}^4$).
- Rendimiento del sólido promedio (%) - Rendimiento promedio del sólido de todos los ciclos realizados dentro de un mismo experimento con respecto al máximo teórico.

Con las variables seleccionadas se realiza un análisis previo al modelado. Con el exploratorio se estudia la posible dependencia de las variables, así como posibles efectos principales de cada una de ellas. Como se observa en la Figura A23 las variables de H₂ total y el rendimiento del sólido son linealmente dependientes. Por tanto, se decide no estudiar la variable rendimiento del sólido.

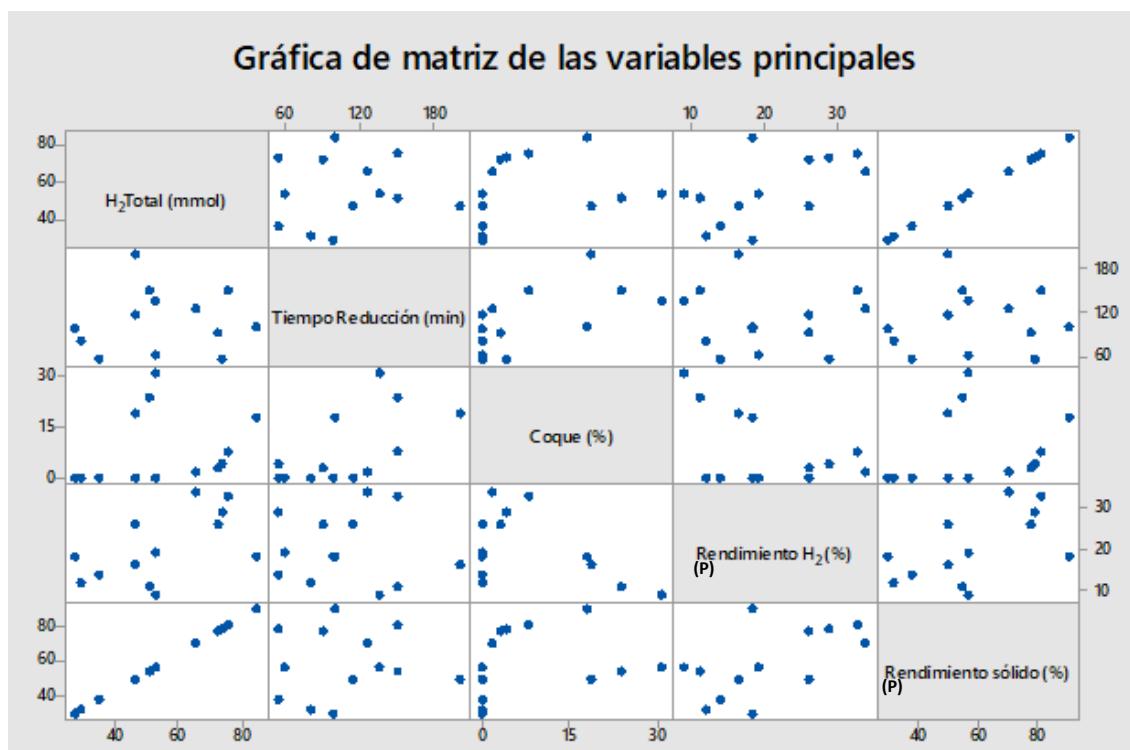


Figura A23. Gráfica matriz de las variables respuesta.

En la gráfica de efectos principales (Figura A24) se aprecia cierta linealidad en casi todas las variables para la ratio $H_2:CO$. En el caso de la temperatura, se observan tendencias curvilíneas en el caso de casi todas las variables seleccionadas. En las cuatro respuestas la relación con la temperatura explica más variabilidad que la ratio.

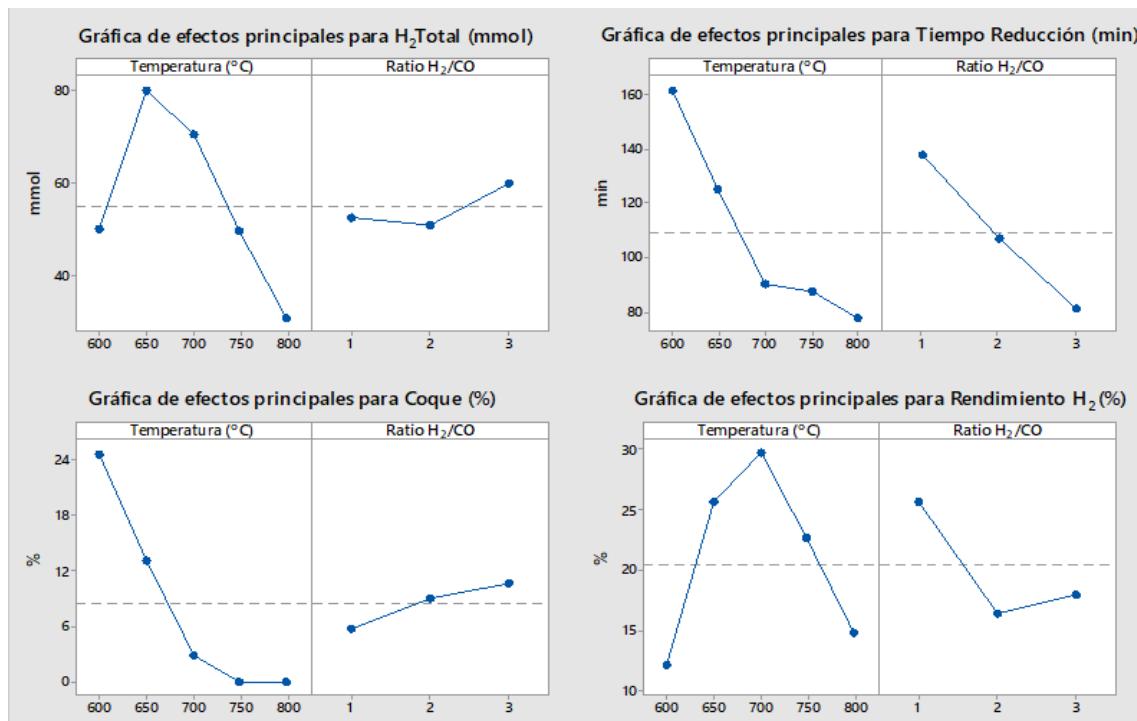


Figura A24. Gráfica de los efectos principales para las variables respuesta.

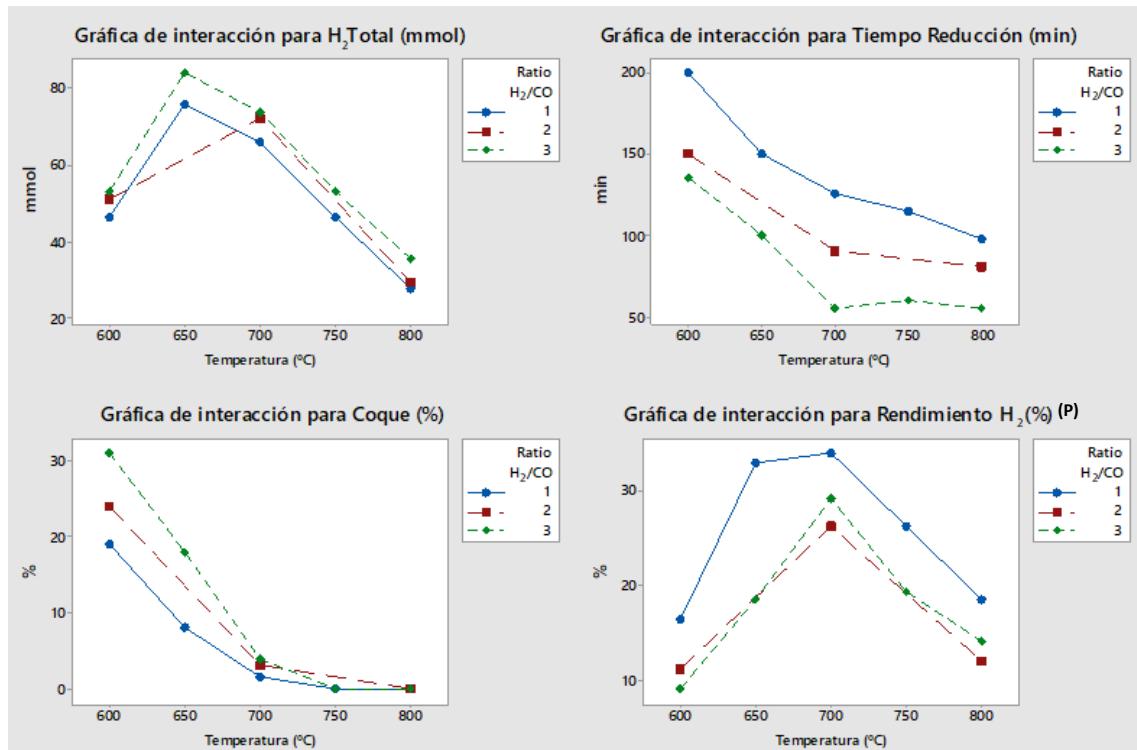


Figura A25. Gráfica de interacción para las variables respuesta.

Como se observaba en la variable estudiada en la memoria, también en la Figura A25 se aprecia que para todas las variables incorporadas en el modelo, todos los ratios desarrollan trayectorias paralelas.

El modelo estadístico que se va a plantear recogerá este comportamiento en los efectos principales, pero va incluir un término que permita diferenciar si existe interacción significativa o no:

$$Y_{H_2 \text{ Total}}^1 = \beta_0^1 + \beta_1^1 * T + \beta_2^1 * T^2 + \gamma_1^1 * Ratio + \gamma_{12}^1 * T * Ratio + \varepsilon \quad (\text{eA. 15})$$

$$\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$$

$$Y_{Tiempo}^2 = \beta_0^2 + \beta_1^2 * T + \beta_2^2 * T^2 + \gamma_1^2 * Ratio + \gamma_{12}^2 * T * Ratio + \varepsilon \quad (\text{eA. 16})$$

$$\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$$

$$Y_{Coque}^3 = \beta_0^3 + \beta_1^3 * T + \beta_2^3 * T^2 + \gamma_1^3 * Ratio + \gamma_{12}^3 * T * Ratio + \varepsilon \quad (\text{eA. 17})$$

$$\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$$

$$Y_{Rend.H_2}^4 = \beta_0^4 + \beta_1^4 * T + \beta_3^4 * T^2 + \gamma_1^4 * Ratio + \gamma_{12}^4 * T * Ratio + \varepsilon \quad (\text{eA. 18})$$

$$\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$$

$$\beta_0^i \text{ (mmol)}, \beta_1^i \left(\frac{\text{mmol}}{\text{C}^\circ} \right), \beta_2^i \left(\frac{\text{mmol}}{\text{C}^{\circ 2}} \right), \gamma_1^i \text{ (mmol)}, \gamma_{12}^i \left(\frac{\text{mmol}}{\text{C}^\circ} \right); i = 1..4$$

Mediante el test ANOVA se estudiará la significación de los siguientes términos, en particular el test para la interacción contrastará:

$$H_0^i: \gamma_{12}^i = 0; i = 1..4 \quad (\text{eA. 19})$$

$$H_1^i: \gamma_{12}^i \neq 0; i = 1..4 \quad (\text{eA. 20})$$

Si se analiza la significación con el valor p (Tabla A11), se puede afirmar que el término que relaciona la interacción entre ambos efectos principales y el término referente a la ratio H₂:CO no son significativos y que por tanto $H_0: \gamma_{12}^1 = 0$ y $H_0: \gamma_1^1 = 0$. Todos los demás efectos seleccionados entran dentro del modelo planteado con una significación muy por debajo de la centésima. Además se ha llevado a cabo la fase crítica a partir de los residuos de la variable respuesta (Figura A26) para comprobar las hipótesis del trabajo estadístico.

Tabla A11. Análisis de la varianza del modelo para el H₂ total.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados ajustados	Cuadrados medios ajustados	Valor F	Valor p
Modelo	4	3646.390	911.600	18.640	0.000
Temperatura	1	1109.130	1109.130	22.670	0.001
Ratio H₂/CO	1	139.070	139.070	2.840	0.130
Temperatura*Temperatura	1	2398.190	2398.190	49.030	0,000
Temperatura*Ratio H₂/CO	1	0.010	0.010	0.000	0.990
Error	8	391.320	48.910		
Total	12	4037.710			

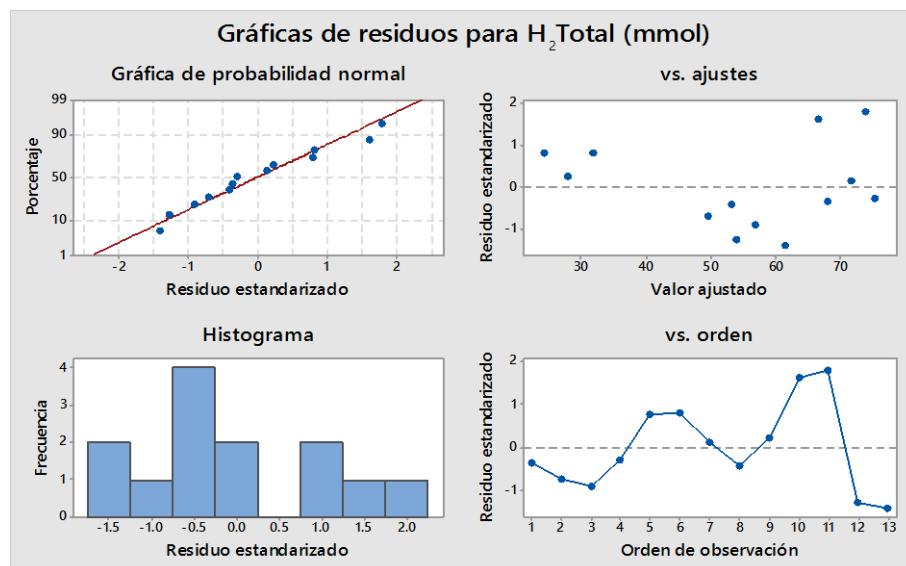


Figura A26. Análisis de los residuos para el H_2 total.

A continuación se presenta la respuesta del modelo calculado para el hidrógeno total obtenido en la suma de las etapas de oxidación de cada experimento.

$$Y_{H_2 \text{ Total}}^1 = -1371 + 4.226 * T - 0.003109 * T^2 \quad (\text{eA. 21})$$

$$\sigma = 6.994 \text{ mmol } H_2 \quad (\text{eA. 22})$$

$$R^2 = 85.46 \% \quad (\text{eA. 23})$$

Se lleva a cabo un análisis similar para el tiempo de reducción (Tabla A12). De nuevo, el término que relaciona la interacción entre ambos efectos principales no es relevante y por tanto $H_0: \gamma_{12}^2 = 0$. Todos los demás efectos seleccionados entran dentro del modelo planteado con una significación muy por debajo de la centésima. La Figura A27 muestra normalidad en los valores del error del tiempo de reducción.

Tabla A12. Análisis de la varianza del modelo para el tiempo de reducción.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados ajustados	Cuadrados medios ajustados	Valor F	Valor p
Modelo	4	21707.600	5426.900	75.810	0.000
Temperatura	1	11972.900	11972.900	167.250	0.000
Ratio H_2/CO	1	8065.600	8065.600	112.670	0.000
Temperatura*Temperatura	1	1593.100	1593.100	22.250	0.002
Temperatura*Ratio H_2/CO	1	76.100	76.100	1.060	0.333
Error	8	572.700	71.600		
Total	12	22280.300			

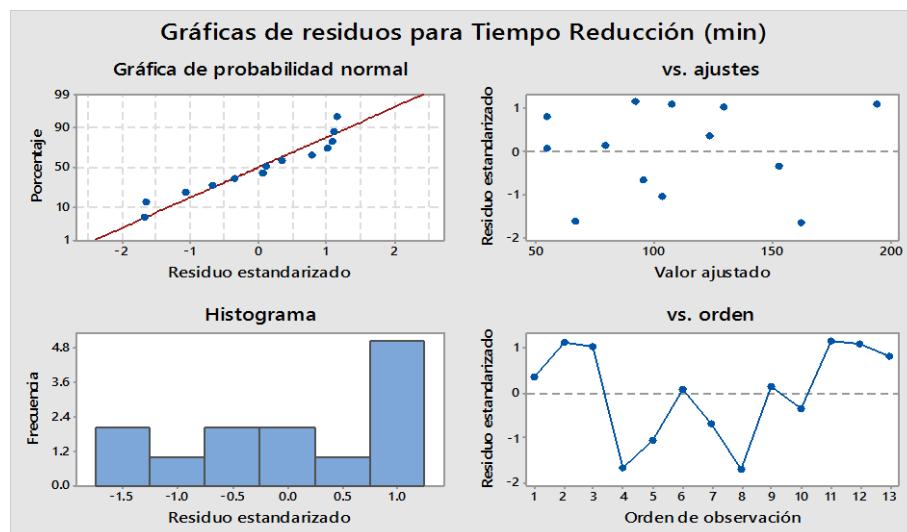


Figura A27. Análisis de los residuos para el tiempo de reducción.

A continuación se presenta la respuesta del modelo calculado para el tiempo de reducción necesario en las etapas de reducción de los experimentos.

$$Y_{Tiempo}^2 = 1738 - 4.039 * T + 0.002534 * T^2 - 55.7 * Ratio \quad (\text{eA. 24})$$

$$\sigma = 8.461 \text{ min} \quad (\text{eA. 25})$$

$$R^2 = 96.14 \% \quad (\text{eA. 26})$$

En el caso de la producción de coque (Tabla A13), todos los efectos seleccionados entran dentro del modelo planteado con una significación muy por debajo de la centésima ($H_1^3: \gamma_{12}^3 \neq 0$). En este caso la interacción explica las diferencias que aparecían en la Figura A25. En la Figura A28 se representan las gráficas de los residuos para la variable respuesta coque.

Tabla A13. Análisis de la varianza del modelo para la producción de coque.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados ajustados	Cuadrados medios ajustados	Valor F	Valor p
Modelo	4	1395.580	348.890	230.410	0.000
Temperatura	1	1081.290	1081.290	714.070	0.000
Ratio H₂/CO	1	60.020	60.020	39.640	0.000
Temperatura*Temperatura	1	196.470	196.470	129.740	0.000
Temperatura*Ratio H₂/CO	1	57.800	57.800	38.170	0.000
Error	8	12.110	1.510		
Total	12	1407.690			

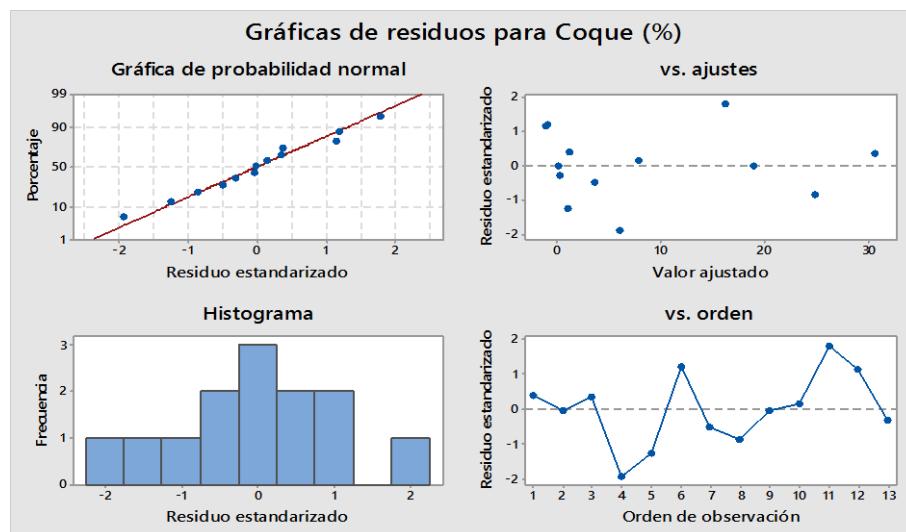


Figura A28. Análisis de los residuos para la producción de coque.

A continuación se presenta la respuesta del modelo calculado para la producción de coque en las etapas de reducción de cada experimento.

$$Y_{Coque}^3 = 474.1 - 1.302 * T + 0.000890 * T^2 + 26.25 * Ratio + -0.03400 \quad (\text{eA. 27})$$

$* T * Ratio$

$$\sigma = 1.231 \% \quad (\text{eA. 28})$$

$$R^2 = 98.71 \% \quad (\text{eA. 29})$$

La variable rendimiento de hidrógeno presenta un modelo no lineal para la temperatura y lineal para la ratio, sin interacción (Tabla A14). Por último, se añade el estudio de los residuos del rendimiento de hidrógeno para asegurar que no hay demasiada variabilidad entre los datos (Figura A29).

Tabla A14. Análisis de la varianza del modelo para el rendimiento de H₂ promedio.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados ajustados	Cuadrados medios ajustados	Valor F	Valor p
Modelo	4	762.991	190.748	19.740	0.000
Temperatura	1	3.500	3.500	0.360	0.564
Ratio H₂/CO	1	147.414	147.414	15.260	0.005
Temperatura*Temperatura	1	602.960	602.960	62.410	0.000
Temperatura*Ratio H₂/CO	1	9.117	9.117	0.940	0.360
Error	8	77.296	9.662		
Total	12	840.287			

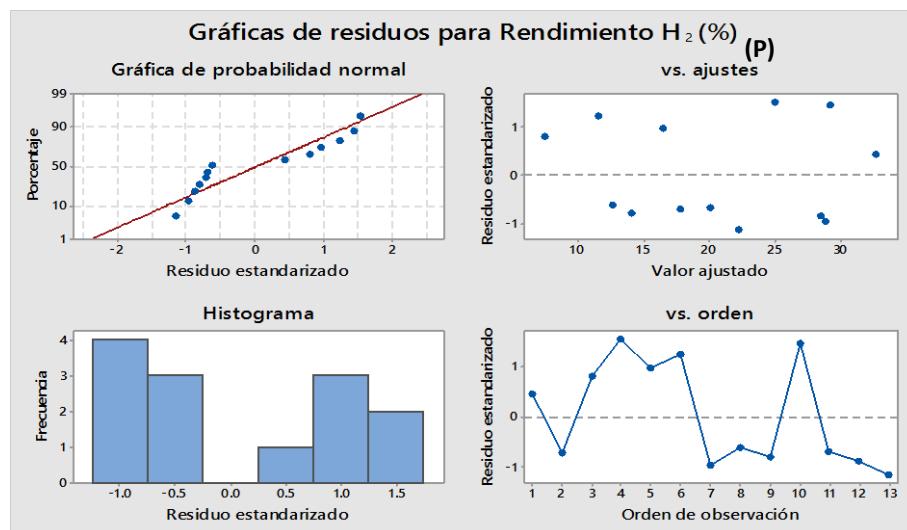


Figura A29. Análisis de los residuos para el rendimiento de H_2 promedio.

A continuación se presenta la respuesta del modelo calculado para el rendimiento de hidrógeno promedio obtenido en cada experimento.

$$Y_{Rend.H_2(P)}^4 = -713.4 - 0.001559 * T^2 - 13.29 * Ratio \quad (\text{eA. 30})$$

$$\sigma = 3.108 \% \quad (\text{eA. 31})$$

$$R^2 = 86.20 \% \quad (\text{eA. 32})$$

Una vez calculado el modelo estadístico, se realiza una representación de las variables de respuesta y una posible optimización referente a la temperatura de reducción en las ratios más representativas. En la Figura A30 se muestran las gráficas de contorno obtenidas de los modelos estadísticos, que ayudan a visualizar las variables de temperatura y ratio que proporcionan situaciones de operación óptimas.

Por una parte, como se ha visualizado en la memoria (Apartado 5.1) entorno a la temperatura de 700 °C se obtiene el máximo para la variable respuesta del H_2 total. Para el tiempo de reducción, un aumento de ambos factores estudiados, genera una disminución del mismo. En el caso de la producción de coque, y tal y como predice el equilibrio, el aumento de la temperatura genera un descenso de la variable respuesta. Sin embargo, a temperaturas inferiores (600 °C), se observa como a medida que aumenta la ratio $H_2:CO$ la respuesta de la producción de coque también aumenta (situación no esperada por el equilibrio teórico). Por último, en referencia al rendimiento del H_2 , se observa una situación de campana con centro en 700 °C y ratio 1:1.

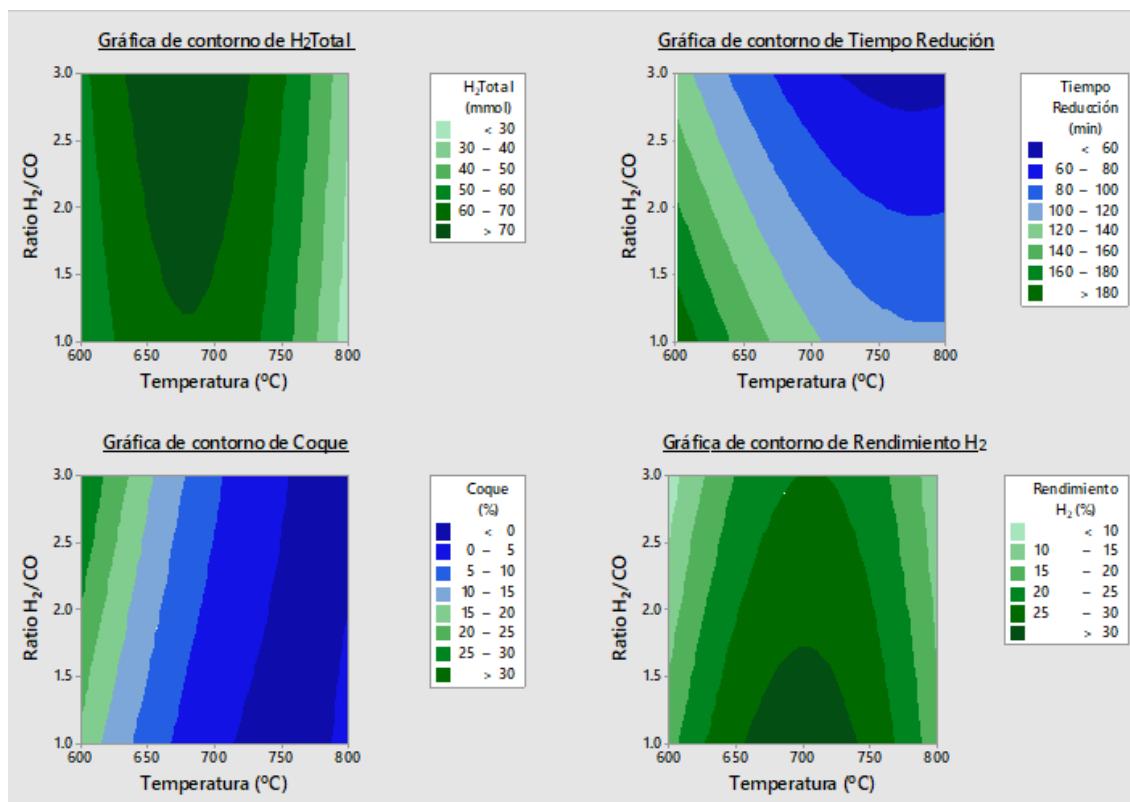


Figura A30. Gráficas de contorno para las variables del modelo estadístico.

Dado que debe proponerse una solución que busque optimizar las cuatro variables respuesta, para finalizar se describe la optimización de la temperatura para las ratios H₂:CO 1:1 y 3:1, donde se incluyen las situaciones de la Tabla A15, que incluyen la misma importancia para todas las respuestas.

Tabla A15. Optimización de la temperatura de reducción para las ratios 1:1 y 3:1.

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
Rendimiento de H ₂	Máximo	9.0236	33.9206		1	1
Coque	Mínimo		0.0000	31	1	1
Tiempo de reducción	Mínimo		55.0000	200	1	1
H ₂ total	Máximo	27.7020	84.4500		1	1

En la Tabla A16 se muestran las soluciones óptimas para la temperatura y las dos ratios seleccionadas. En ambos casos la temperatura es próxima a 700 °C.

Tabla A16. Soluciones de la optimización del modelo para las ratios 1:1 y 3:1.

	Temperatura (°C)	Ratio H ₂ /CO	Rendimiento H ₂ (promedio) (%)	Coque (%)	Tiempo Reducción (min)	H ₂ total (mmol)
Solución 1	711.610	1	32.4833	0.1759	118.6110	66.082
Solución 2	715.152	3	25.0431	3.8102	61.6305	72.812

Anexo J Ensayos de repetitividad

Para estudiar el error experimental de la planta se realizan ensayos de repetitividad en las tres temperaturas principales del estudio.

Ensayo de repetitividad a 600 °C

En la Figura A31 se representan las ratios $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ e $[H_2]/\{[H_2]+[H_2O]\}$ para demostrar la baja desviación entre el experimento 1 (1) y el experimento 2 (2) al trabajar a la temperatura de 600 °C.

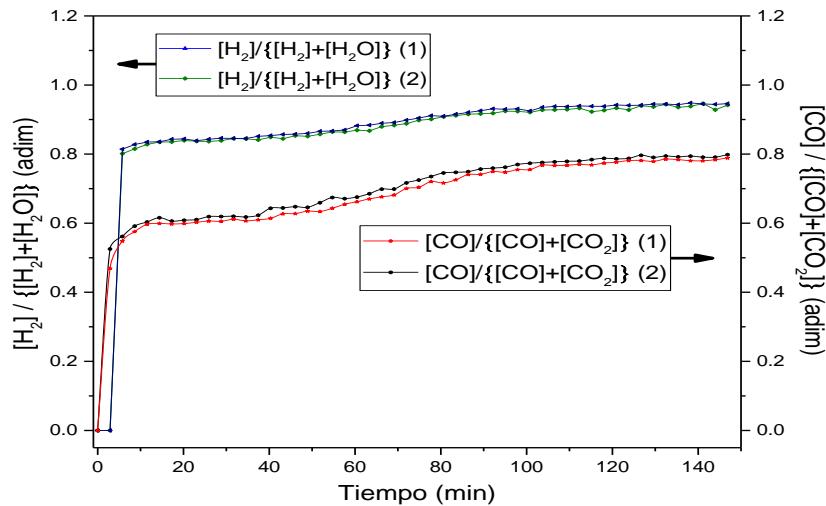


Figura A31. Ensayo de repetitividad para la temperatura de 600 °C y ratio H₂:CO 3:1.

Ensayo de repetitividad a 700 °C

En la Figura A32 se representan las ratios $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ e $[H_2]/\{[H_2]+[H_2O]\}$ para demostrar la baja desviación entre el experimento 3 (3) y el experimento 4 (4) al trabajar a la temperatura de 700 °C.

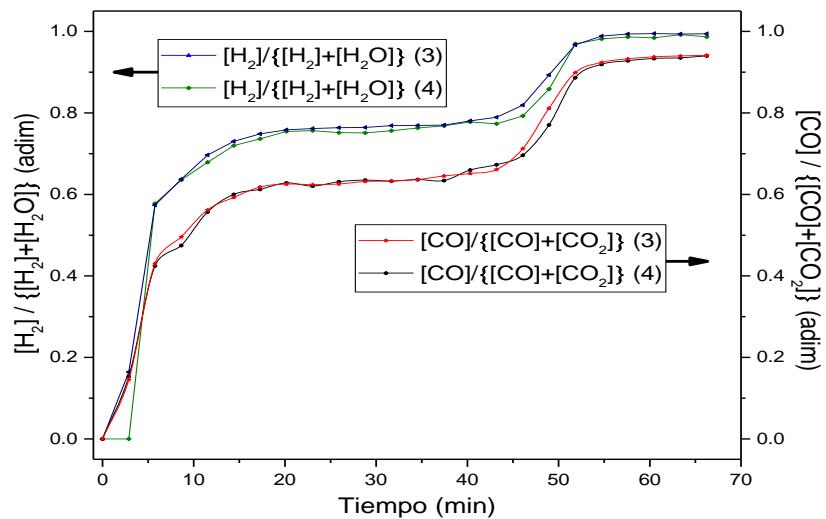


Figura A32. Ensayo de repetitividad para la temperatura de 700 °C y ratio H₂:CO 3:1.

Ensayo de repetitividad a 800 °C

En la Figura A33 se representan las ratios $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ e $[H_2]/\{[H_2]+[H_2O]\}$ para demostrar la baja desviación entre el experimento 5 (5) y el experimento 6 (6) al trabajar a la temperatura de 800 °C.

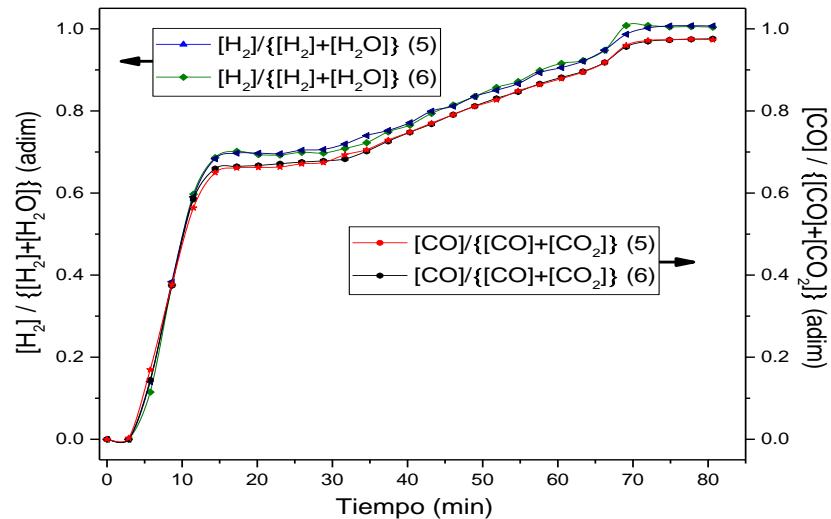


Figura A33. Ensayo de repetitividad para la temperatura de 800 °C y ratio $H_2:CO$ 2:1.

Anexo K Congresos y publicaciones

- Congresos Nacionales:

"Purificación de hidrógeno a partir de gas de síntesis mediante el proceso "Steam-Iron""

J. Pérez-Cortés, P. Durán, J. Soler, J. Herguido, J. P. Peña

Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A,

Zaragoza, 2 junio (2017)

Organizado por: Universidad de Zaragoza

(Libro de Actas, Vol. 5)

- Congresos Internacionales:

"*Hydrogen separation from syngas streams by steam-iron process*"

J. Pérez-Cortés, P. Durán, J. Herguido, J. P. Peña

VI Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (HYCELTEC 2017),

Porto, Portugal, 19-23 junio (2017)

Organizado por: HYCELTEC

(Oral ID-45)

Purificación de hidrógeno a partir de gas de síntesis mediante el proceso "Steam-Iron"

Javier Pérez-Cortés, Paúl Durán, Javier Herguido, José Ángel Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor 3, 50018, Zaragoza, Spain.

Tel. +34-976762707, e-mail: 628022@unizar.es

Abstract

Este estudio plantea la purificación de hidrógeno a partir de corrientes de gases resultantes del reformado de hidrocarburos, mayormente constituidas por gas de síntesis. Se utilizará para ello el proceso "Steam Iron" (SIP), el cual permite la obtención de hidrógeno de pureza suficiente para alimentar pilas de combustible usadas en automoción (PEMFC).

1. Introducción

Esta investigación surge de buscar una alternativa a los métodos tradicionales de purificación de hidrógeno (PSA), a partir de corrientes provenientes del reformado seco y con vapor de agua de hidrocarburos ligeros. Dichas corrientes estarían compuestas principalmente por H₂ y CO. El proceso propuesto es el "Steam-Iron". El SIP surge en el siglo XX como método para obtener hidrógeno para la navegación aérea [1] mediante gasificación del carbón. Básicamente consiste en un proceso redox cíclico en dos etapas. En la primera un óxido de hierro (principalmente Fe₂O₃) se reduce usando corrientes como alcoholes [2], biogás [3] o fracciones de bio-oil, hasta obtener hierro metálico. En una segunda etapa (de oxidación), el hierro metálico reaccionará con vapor de agua liberando hidrógeno de alta pureza. Dicho proceso se repite de manera cíclica. Los óxidos de hierro se utilizan en este proceso ya que permiten un alto intercambio de átomos de oxígeno y tienen buena disponibilidad y baja toxicidad, comparados con otros óxidos. Para esta investigación, se utilizarán mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono en las proporciones que se obtendrían a partir de diferentes procesos de reformado. Se han seleccionado relaciones H₂:CO de 3:1 como representación de un reformado de metano con vapor, y de 1:1 de un reformado seco de metano.

2. Metodología

2.1 Sólido

Se ha utilizado óxido de hierro (Fe₂O₃) sintetizado en el laboratorio por el método citratos. Este sólido está aditivado con alúmina (Al₂O₃) (1,75 wt%), para reducir el efecto de la sinterización y mejorar la estabilidad y eficiencia, y con ceria (0,25 wt%), para promover la movilidad de los átomos de oxígeno en las reacciones redox implicadas. El sólido obtenido se calcinó a 800 °C y tamizó hasta diámetro de partícula entre 100 y 200 μm.

2.2 Sistema experimental

El sistema experimental consta de un reactor de lecho fijo de cuarzo (diámetro interior de 1,3 cm) calentado por un horno eléctrico. El sólido está suspendido en el interior sobre una placa porosa. El lecho estaba constituido por una mezcla mecánica de óxido de hierro dopado (Fe₂O₃) (1,875 g) y carburo de silicio (SiC) (0,625 g). El papel del SiC es evitar los puntos calientes que puedan dañar la estructura del sólido. Los experimentos se realizaron a presión atmosférica (1 bar). El caudal de gas suministrado fue de 250 (STP) mL/min. En la etapa de reducción se probaron temperaturas en el intervalo de 600 a 800 °C y se alimentaron mezclas H₂:CO con ratios entre 3:1 y 1:1. Se utilizó nitrógeno como patrón interno y argón como gas inerte. Debido a limitaciones de seguridad, la presión parcial máxima de CO suministrada al reactor fue siempre inferior o igual a 0,1 bar. En la etapa de oxidación, el agua se mide y alimenta mediante una bomba HPLC, y se vaporiza antes de entrar al reactor. Las líneas de transferencia en contacto con vapor se calorifugan sobre 150 °C para evitar condensaciones. Todas las oxidaciones se realizan a 500 °C utilizando 0,25 bar de vapor de agua. Los gases de salida previa condensación de líquidos vaporizables (mediante un módulo Peltier), se analizan usando un µGC Agilent 490.

3. Resultados

3.1 Reducción

En la Figura 1 se observa la relación [CO]/{[CO]+[CO₂]}) para las etapas de reducción a diferentes temperaturas, tanto para ratios H₂:CO alimentados de 1:1, como para ratios 3:1. A medida

que aumenta la temperatura, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio G-G (líneas horizontales), calculado mediante minimización de la energía libre de Gibbs (ΔG) es menor. Sin embargo, y como predice el equilibrio, la relación $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ es mayor a medida que la temperatura aumenta. Además, se distinguen dos mesetas en las curvas para todas las temperaturas, cada una representa los cambios de fase del óxido de hierro. Puesto que se parte de hematita (Fe_2O_3), la primera meseta representa el paso a magnetita (Fe_3O_4); la meseta final el paso a hierro metálico (Fe). Debido a que a 600 y 650 °C el valor de la relación $[CO]/\{[CO]+[CO_2]\}$ tiende a un equilibrio muy por debajo del resto, se obtendrían selectividades a coque indeseadas para la estabilidad y la reproducibilidad cuando se somete a ciclos.

3.2 Oxidación

La Figura 2 muestra el efecto de la temperatura de reducción sobre la cantidad de H_2 liberado en las posteriores oxidaciones a lo largo de 3 ciclos redox sucesivos. En la parte superior se muestra el valor máximo teórico. La deposición de coque a 600 °C no permite llevar a cabo los 3 ciclos redox, ya que su acumulación provoca un aumento de sobrepresión en el lecho mayor a 1 bar. Aparentemente, y desde el punto de vista del rendimiento del sólido, a 650 y 700 °C se obtienen los mejores resultados. Sin embargo, como se observa en la Figura 1 los experimentos a 650 °C requieren tiempos de reducción mayores y muestran alta selectividad a coque. Además, a partir de 700 °C la producción de H_2 disminuye de manera considerable con respecto a todos los ciclos. Probablemente, una temperatura tan alta a lo largo de las reducciones da lugar a un castigo más severo del sólido por sinterización. Respecto a las relaciones molares de $H_2:CO$, se pueden observar diferencias considerables a partir del primer ciclo. Relaciones 3:1 requieren tiempos de reducción

menores que repercuten en la estabilidad y en el rendimiento del sólido. Por ello se aprecia como la caída de la generación de H_2 con los diferentes ciclos es menor que para la relación 1:1. En ninguna de las oxidaciones probadas se detecta la generación de óxidos de carbono, con lo que se garantiza que el hidrógeno obtenido es de alta pureza.

4. Conclusiones

Se comprueba la viabilidad de separar hidrógeno puro a partir de mezclas provenientes de los procesos de reformado de hidrocarburos ligeros. Se cumplen para el intervalo de temperaturas probadas los equilibrios G-G, aunque temperaturas entre 600 y 650 °C muestran mayor error en dichas estimaciones. Aunque temperaturas bajas en la etapa de reducción evitarían el castigo térmico en el sólido, la generación de coque produce problemas operacionales cuando se incrementa el número de ciclo. Ratios $H_2:CO$ de 3:1 mejoran la estabilidad del sólido y el proceso respecto a lo apreciado para ratios 1:1. Esto se debe a que el tiempo de exposición del sólido a condiciones favorables a la sinterización es menor cuando se utiliza una mayor proporción de agente reductor, en este caso hidrógeno.

REFERENCIAS

- [1]. MESSERSCHMITT, A. Process of producing hydrogen. United States patent office, 1910 US Patent 971,206.
- [2]. CAMPO, R., DURÁN, P., PLOU, J., HERGUIDO, J., and PEÑA, J.A. Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor. *Journal of Power Sources*, 2013, 242, 520-526.
- [3]. LACHÉN, J., PLOU, J., DURAN, P., HERGUIDO, J., and PEÑA, J.A. Iron oxide ores as carriers for the production of high purity hydrogen from biogas by steam-iron process. *International Journal of Hydrogen Energy*.

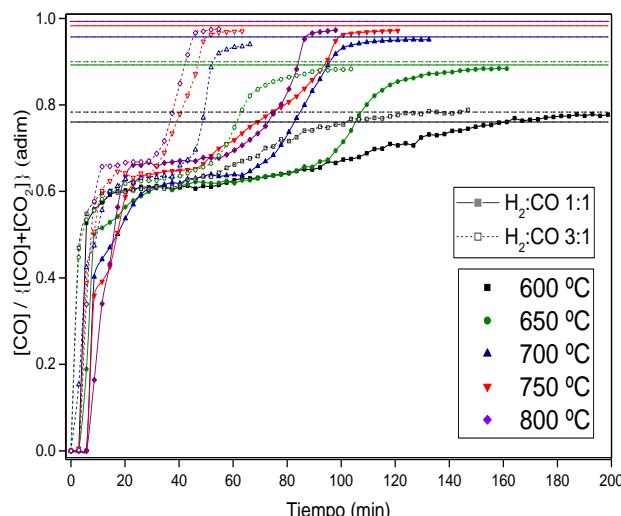


Fig. 1. Efecto de la temperatura sobre la relación de $CO/CO+CO_2$ y aproximación al equilibrio G-G para las ratio $H_2:CO$ 1:1 y 3:1.

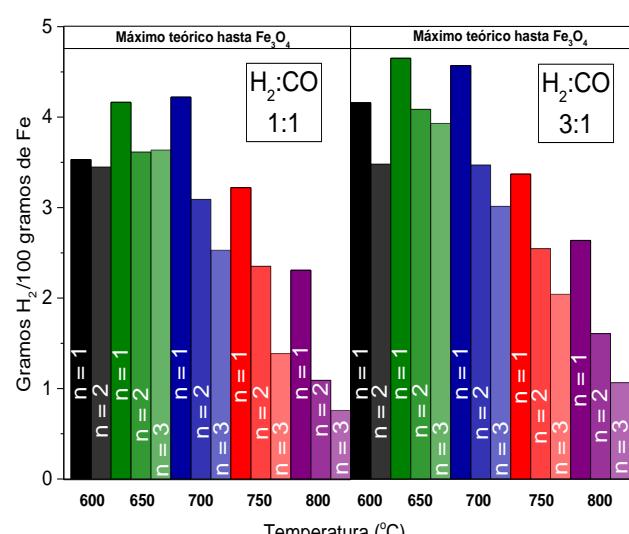


Fig. 2. Efecto de la temperatura de reducción sobre el hidrógeno generado en la oxidación posterior por 100 gramos de sólido. Ratios $H_2:CO$ 1:1 y 3:1. $n=N^o$ de ciclo.



[H Y C E L T E C 2 0 1 7]

VI Symposium on Hydrogen,
Fuel Cells and Advanced Batteries

Porto, Portugal, 19-23 June 2017

Book of Abstracts

Welcome Message

The Organizing Committee of the Hyceltec 2017 welcomes you in Porto to participate in this **VI Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries**, held in Seminário de Vilar, from June 19th to June 23rd, 2017.

The Hyceltec Symposium series started in 2008, in Bilbao-Spain, and continued in Vila-Real - Portugal (2009), Zaragoza - Spain (2011), Estoril - Portugal (2013) and Tenerife - Spain (2015). Initially targeting especially the Iberian region, Hyceltec 2017 became truly international. This edition will be hosted in Porto, the worldwide known "Port Wine" city. We are sure that the event will live up to your expectations.

Hyceltec 2017 aims at covering topics related to fuel cells, hydrogen and batteries, bringing together scientists from academic research, applied research and industry. We strongly believe in the great opportunity that all participants will have to meet each other, exchange ideas and, hopefully, initiate collaborations. The conference will cover the following topics:

1. **Hydrogen.**
 - a) Production (chemical, electrochemical, photoelectrochemical).
 - b) Purification (physical and chemical processes).
 - c) Storage and transportation.
 - d) Integration with renewable energy sources.
 - e) Environmental and social impacts.
2. **Fuel Cells.**
 - a) Low and high temperature FCs.
 - b) Applications of the different types of FCs.
 - c) Development of components and materials.
 - d) Mechanisms of FCs deterioration.
 - e) Device integration.
3. **Advanced Batteries.**
 - a) Alkaline, alkaline-earth and transition metal batteries.
 - b) Redox flow batteries.
 - c) Supercapacitors.
 - d) Electrochromic energy storage devices.
4. **Other Relevant Topics.**
 - a) Electrolysis and CO₂ electroreduction.
 - b) Modelling and simulation.

We wish you a rewarding event and an enjoyable stay in Porto.

The ICCMR11 Organizing Committee

José Sousa
Adélio Mendes
Verónica Bermudez
Alexandra Pinto
Bruna Pires
Marta Boaventura
Paulo Ribeirinha
Vânia Oliveira

Hyceltec 2017 Partners and Sponsors

Institutional Partners



www.utad.pt



www.fe.up.pt



www.ise-online.org



CONVENTION & VISITORS BUREAU

visitportoandnorth.travel/Porto-Convention/

Visit Porto.

www.visitporto.travel

Sponsors



paralab

www.paralab.pt/



www.mhespanhol.com



Azeites de TERRAFLOR:

*The excellence of the
Olive Oils from*

Trás-os-Montes - Portugal



**ADEGA
PONTE
DE LIMA**

EXCELENCIA EM VINHOS VERDES
www.adegapontelima.pt

www.adegapontelima.com



DOCES DA PURI

Preserving Flavors and Old Recipes of Trás-os-Montes

www.docesdapuri.com

Hyceltec 2017 Committees

International Scientific Committee

- Adélio Mendes (University of Porto, Portugal)
- Alexandra Pinto (University of Porto, Portugal)
- Angel Pierna (University of the Basque Country, Spain)
- Angelica Baena (Universidad Nacional de Ingeniería, Peru)
- Antonio Chica (Instituto de Tecnología Química, UPV – CSIC, Spain)
- Barbara Mecheri (University of Rome Tor Vergata, Italy)
- Carmen M. Rangel (LNEG - National Laboratory for Energy and Geology, Portugal)
- David Marrero (University of Malaga, Spain)
- Diogo Santos (Instituto Superior Técnico, Portugal)
- Duncan Fagg (University of Aveiro, Portugal)
- Edson Ticianelli (University of São Carlos, Brazil)
- Elena Pastor (University of La Laguna, Spain)
- Emilia Morallón (University of Alicante, Spain)
- Eva Chinarro (ICV – CSIC, Spain)
- Félix Barreras (LIFTEC – CSIC, Spain)
- Fernando Zinola (University of the Republic, Uruguay)
- Filipe Figueiredo (University of Aveiro, Portugal)
- Flaviano García (University San Pablo CEU, Spain)
- Gabriel Planes (Universidad de Río Cuarto, Argentina)
- Horacio Corti (National Comission of Atomic Energy, Argentina)
- Jorge Fraile (University of Aveiro, Portugal)
- José Angel Peña (University of Zaragoza, Spain)
- José F. Cambra (University of the Basque Country, Spain)
- José García Fierro (ICP – CSIC, Spain)
- José M. Sousa (UTAD, Portugal)
- Juan Carlos Morales (University of Lima, Peru)
- Justo Lobato (University of Castilla-La Mancha, Spain)
- María Lázaro (ICB – CSIC, Spain)
- Manuela Silva (University of Minho, Portugal)
- María Martínez Huerta (ICP – CSIC, Spain)
- Miguel Peña (ICP – CSIC, Spain)
- Narcis Homs (University of Barcelona, Spain)
- Nicolas Alonso Vante (University of Poitiers, France)
- Omar Solorza (Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Instituto Politécnico Nacional, México)
- Pedro Arias (University of the Basque Country, Spain)
- Pedro Núñez (University of La Laguna, Spain)
- Pilar Ramírez de la Piscina (University of Barcelona, Spain)
- Stefania Specchia (Turin Polytechnic, Italy)

- Susana Larrondo (UNIDEF-MINDEF-CONICET, Argentina)
- Teófilo Rojo (Energy Cooperative Research Centre, Spain)
- Verónica de Zea Bermúdez (UTAD, Portugal)
- Vincenzo Baglio (Institute of Advanced Technology for Energy, Italy)
- William Lizcano-Valbuena (University of Valle, Colombia)

Organizing Committee

- José M. Sousa, University of Trás-os-Montes e Alto Douro
- Adélio Mendes, University of Porto
- Verónica de Zea Bermudez, University of Trás-os-Montes e Alto Douro
- Alexandra Pinto, University of Porto
- Bruna Pires, University of Porto
- Marta Boaventura, University of Porto
- Paulo Ribeirinha, University of Porto
- Vânia Oliveira, University of Porto

	Long-term corrosion tests of stainless steel and aluminium alloys in simulated direct methanol fuel cell environments.
P29	Carlos Reinoso Modeling and simulation of an electricity generation system based on fuel cells.
P30	Marivi Martinez Huerta Sulfur-nitrogen dual doped graphene obtained by one-pot microbial method and its use as electrocatalyst for oxygen reduction reaction.
P31	Paula Barbosa Poly(lactic) Acid and Imidazolium Based-Ionic Liquids Blends Towards Proton Conductive Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells.
P32	Diogo Santos Platinum-free electrocatalysts for borohydride fuel cells.
P33	Raisa Oliveira Developing a novel black liquor-feed direct fuel cell.
P34	Florencio Fernandez Marzo Study of the corrosion behavior of Ni-P and Ni-P-Cr coatings on Al substrates for PEM bipolar plates.
P35	Zita Sukackienė Application of CoB/Cu and Pt/CoB/Cu as materials for anodes in borohydride-hydrogen peroxide fuel cell.
P36	Artem S. Pushkarev Hybrid catalyst carrier for PEM fuel cells.
P37	Esther M. Martin Durability of own design PEM Fuel Cells.
P38	Beatriz A. Braz Effect of Current collector design on the performance of a passive direct methanol fuel cell.
P39	Alexandra Pinto Effects of surfaces wettability on the two-phase flow in the cathode gas channels of a PEM fuel cell.
P40	Alfredo Ortiz Energetic Sustainability at the SUDOE Region: PEMFC-SUDOE Network.
P41	Eva Chinarro Martín Synthesis and characterisation of PtNi catalyst for low temperature fuel cells.
P42	Khadidja Bouziane Effects of mechanical stresses on GDL physical properties - A review.
P43	Elena Pastor Pd-based materials for the oxygen reduction reaction in acidic medium.
P44	Diogo Santos On-demand hydrogen generation with improved borohydride hydrolysis catalysis.
P45	José Angel Peña Hydrogen purification from syngas streams by steam-iron process.
P46	Tiago Lagarteira Towards developing catalysts and electrodes with increased activity, durability and low platinum loading for polymer electrolyte membrane fuel cells.
P60	Maria Yáñez Díaz Waste-to-energy: Hydrogen recovery from industrial waste gaseous streams in the SUDOE Region.
P61	Zouhair Boukha Behaviour of Rh supported on hydroxyapatite in partial oxidation of methane: On the role of the speciation of the Rh particles.
P62	Irina V. Pushkareva Non-platinum cathode electrocatalysts for polymer electrolyte membrane electrolysis based on cobalt and iron hexachloroclatrochelates.
P63	Irina V. Pushkareva Development and optimization of current collectors for polymer electrolyte membrane water electrolyze.

Hydrogen purification from syngas streams by steam-iron process

J. Pérez-Cortés¹, P. Durán¹, J. Herguido¹, J.A. Peña^{1*}

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad Zaragoza, Zaragoza, Spain

(*) Corresp. author: jap@unizar.es

Keywords: Hydrogen, Steam Iron, Iron Oxide, Syngas, Chemical Looping

1. Introduction

This study deals with using the steam-iron process (SIP) as an alternative to the traditional *pressure swing adsorption* (PSA) purification trains, for extracting high purity hydrogen (i.e. PEMFC quality) from a syngas stream.

SIP was developed in the early 20th century as a method to obtain hydrogen from coal gasification for aerial navigation [1]. Basically, it consists of a cyclic redox process which comprising two steps: In a first one, iron oxides (mainly Fe₂O₃) are converted into the metallic iron (Fe) by a reductive gaseous stream. In a subsequent step, steam reoxidizes the solid, releasing high purity hydrogen. As said, the process is cyclic since Fe₃O₄ is recovered. Steam is not able to oxidize the solid to Fe₂O₃ because of thermodynamic constrains. Iron oxides are often used for such purposes since they have a good oxygen exchange behaviour, high availability and low toxicity in comparison with other oxides. As reductive stream, SIP allows different feeds like alcohols [2], biogas [3], or lighter fractions of bio-oils. Along this study, syngas streams have been simulated by mixtures of hydrogen and carbon monoxide in several proportions as those obtained from different reforming processes. H₂:CO ratios of 3:1 have been selected as representatives of gases coming from a methane steam reforming, while ratios 1:1 were for methane dry reforming.

The effect of CO₂ presence in this kind of streams was part of a preliminary study from our research group. The results indicate that it is possible obtaining pure hydrogen even at ratios H₂:CO₂ of 4:1.

2. Experimental

2.1 Solid

The solid used was a lab-made iron oxide with dopants. Alumina (Al₂O₃) (1.75 wt%) was added to soften sintering effect and improve stability and efficiency. On the other side, ceria (CeO₂) (0.25 wt%) promotes the mobility of oxygen atoms favouring reactions with high oxygen exchange rate.

It was prepared using the citrates method. The obtained solid was dried overnight. After, it was calcined, first to 350 °C to remove formation water, and later to 800 °C. Finally, the obtained solid was sieved to a particle diameter between 100 and 200 µm.

2.2 Experimental System

The experimental system consisted of a fixed bed reactor made in quartz (inner diameter of 1.3 cm) heated up by an electric oven. The solid was suspended within the reactor

by a porous plate. The temperature was controlled by a K thermocouple located into a sheath in the middle of solid bed. The solid added was a mechanical mixture of doped iron oxide (1.875 g) and silicon carbide (0.625 g). The role of SiC is avoiding hot spots that can damage the solid by deficient heat dilution.

All the experiments were performed at atmospheric pressure. In the reduction step, gases were supplied at a flowrate of 250 (STP)mL/min, with proportions of H₂ to CO ranging from 3:1 to 1:1 (by vol.). Nitrogen was used as internal standard with a partial pressure of 0.05 bar. Argon, used as inert, completed the balance. Due to safety constraints, the maximum partial pressure of CO fed to the reactor was always under or equal to 0.1 bar.

In the oxidation step, water was fed by a HPLC pump. It was vaporized prior to entering the reactor. All transfer lines in contact with steam were heated above 150 °C to prevent condensation. Flowrates were in this case also 250 (STP)mL/min with a 25 v% of steam, N₂ as internal standard (0.05 v%) and Ar to complete the balance.

Exhaust gases were continuously monitored by µGC. Prior to analysis, the unreacted steam was condensed by making use of a Peltier cell acting as cold trap.

Temperature interval for reduction step was between 600 to 800 °C. The oxidation temperature was fixed in all cases at 500 °C based in previous experience of the research group.

Since there is an appreciable loss of active mass along cycles, up to three consecutive redox cycles (i.e. reduction + oxidation) were carried out for each sample of solid.

3. Results

Figure 1 shows the effect of the reduction temperature on the amount of hydrogen released (g H₂) per 100 g of solid present, in the subsequent oxidation at each cycle (1st to 3rd). As stated before, oxidations were always performed at 500 °C regardless of the temperature at which the previous reduction step was carried out. Subfigure A (on the left) shows the effect of feeding a 1:1 H₂:CO molar ratio (simulating the theoretical ratio exiting a methane dry reforming reactor). Subfigure B (on the right), shows the results obtained for a 3:1 molar ratio (idem for methane steam reforming). The upper dashed line indicates the theoretical (stoichiometric) maximum amount of hydrogen released per 100 g of solid, when metallic iron (Fe) is reoxidized to magnetite (Fe₃O₄). It is important noting that oxidation up to the former Fe₂O₃ is thermodynamically inhibited at the current conditions of oxidant, temperature and pressure.

At a reduction temperature of 600 °C, coke deposition was so vigorous that it made impossible continuing with cycles 2nd and 3rd regardless of the H₂:CO ration employed. It was evidenced by the pressure drop increase due to bed clogging.

For the rest of temperatures, CO was not detected by μGC ([CO]<50 ppm) in any case, along subsequent oxidations with steam. Apparently, the relatively low oxidation temperature (500 °C) and steam as oxidizing agent, were not capable of gasifying the carbon deposits at an appreciable manner.

Apparently, and from the point of view of the performance of the solid, the best results are obtained for 700 °C and H₂:CO molar ratios of 3:1. The higher partial pressure of hydrogen pushes forward the amount of hydrogen released, achieving values close to the theoretical (stoichiometric) maximum. Coke deposition was negligible in these cases. Finally, 800 °C achieved poorer results than 700 °C although no coke was present in appreciable quantities. Probably the so high temperature along reductions results in a more severe punishment of the solid by sintering.

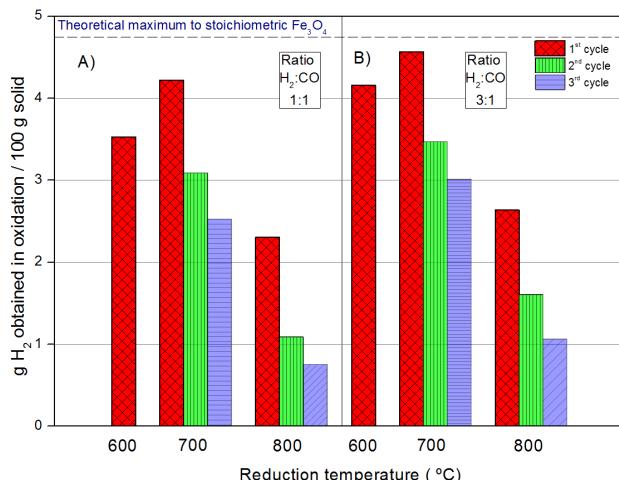


Fig. 1. Effect of reduction temperature on the amount of hydrogen released along the subsequent oxidation step per 100 g of solid for two different H₂:CO ratios along three consecutive redox cycles. Oxidation temperature 500 °C.

Although apparently a high H₂:CO ratio offers the best results from the standpoint of the solid as shown in Figure 1, these have not considered the rates at which the reduction is verified.

Figure 2 shows the hydrogen yield (g H₂ purified / g H₂ fed) for each cycle at three different temperatures. For H₂:CO ratio of 3:1, the partial pressure of hydrogen makes that reduction rate increases with respect to ratio 1:1. However, this improvement is not enough to compensate the higher hydrogen flowrate fed along the reduction experiments.

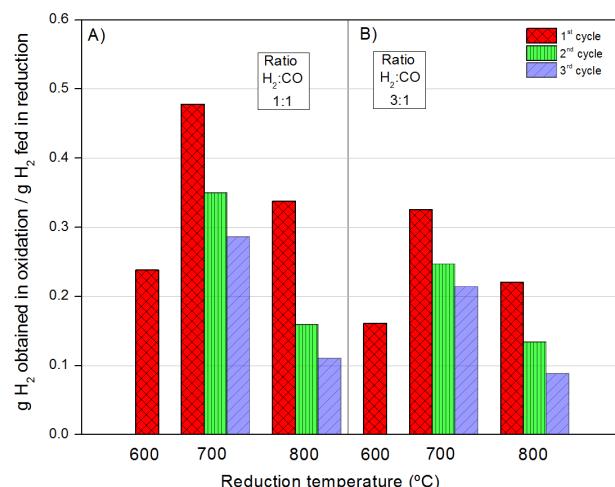


Fig. 2. Yield of separation of hydrogen (g H₂ purified / g H₂ in the feed) for three temperatures, two H₂:CO ratios and up to three consecutive cycles.

4. Conclusions

Steam Iron process has proved to be able of purifying streams as those representatives of coming from light hydrocarbon reforming processes with steam or CO₂.

Coke production is severe at temperatures of 600 °C. Clogging of reactor made impossible continuing with 2nd or 3rd cycle. Although coke formation is evident along reductions, subsequent oxidation with steam do not present significant amount of CO ([CO]<50 ppm).

Reduction temperature of 700 °C shows better results regardless of the H₂:CO ratio. From the standpoint of solid, 3:1 almost achieves the theoretical maximum amount of H₂ per 100 g of solid; nevertheless, H₂:CO = 1:1, shows the best results from the standpoint of yield towards purified hydrogen.

Sintering effect is still an important drawback with a significant loss of active mass at increasing number of cycle.

5. Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministerio de Economía e Innovación (MINECO) through the project ENE2013-44350R. Also AEI/FEDER, EU for financial aid for CTQ2016-77277R, is gratefully acknowledged. Financial aid for the maintenance of the consolidated research group CREG has been provided by the Fondo Social Europeo (FSE) through the Gobierno de Aragón (Aragón, Spain).

6. References

- [1] A. Messerschmitt. Process of producing hydrogen. United States patent office. (1910) US Patent 971,206.
- [2] R. Campo, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, and J.A. Peña. Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor. *Journal of Power Sources*, 242 (2013) 520-526.
- [3] J. Iachén, J. Plou, P. Durán, J. Herguido and J.A. Peña. Iron oxide ores as carriers for the production of high purity hydrogen from biogas by steam-iron process. *International Journal of Hydrogen Energy*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.152>.