

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 H_2 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 Fe_2O_3) 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 $H_2:CO$ 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 (Fe_2O_3) sintetizado en el laboratorio por el método citratos. Este sólido está aditivado con alúmina (Al_2O_3) (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 (Fe_2O_3) (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 $H_2:CO$ 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 $[CO]/([CO]+[CO_2])$ para las etapas de reducción a diferentes temperaturas, tanto para ratios $H_2:CO$ 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 $[\text{CO}]/([\text{CO}]+[\text{CO}_2])$ 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 $[\text{CO}]/([\text{CO}]+[\text{CO}_2])$ 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 $\text{H}_2:\text{CO}$, se pueden observar diferencias considerables a partir del primer ciclo.

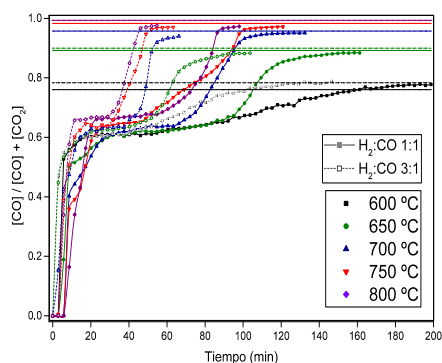


Fig. 1. Efecto de la temperatura sobre la relación de $\text{CO}/\text{CO}+\text{CO}_2$ y aproximación al equilibrio G-G para ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ 1:1 y 3:1.

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 $\text{H}_2:\text{CO}$ 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*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.15>.

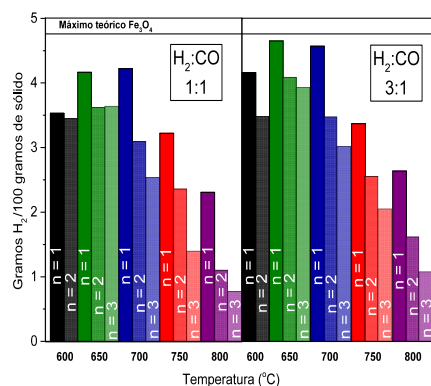


Fig. 2. Efecto de la temperatura de reducción sobre el hidrógeno generado en la oxidación posterior por 100 gramos de sólido. Ratios $\text{H}_2:\text{CO}$ 1:1 y 3:1. $n=N^\circ$ de ciclo.