

Purificación de corrientes de H₂/CO₂ mediante “Steam –Iron”: Etapa de reducción

Jaime Lachén, Carlos Galve, Javier Herguido, José Angel Peña

Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: jlachen@unizar.es

Abstract

Se propone la utilización de mezclas H₂/CO₂, simulando las procedentes del reformado de metano con vapor de agua, como agente reductor en el proceso “steam-iron”. La posterior oxidación con vapor de agua del metal reducido, permitirá la producción de hidrógeno de alta pureza. Este método se postula como alternativa al PSA.

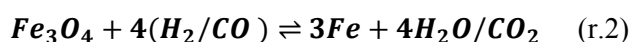
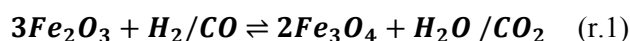
Introducción

Uno de los principales problemas del reformado de gas natural con vapor de agua, principal método de producción de hidrógeno, para aplicaciones como las pilas de combustible (PEMFC), es el elevado número de ciclos “Pressure-Swing-Adsorption” (PSA) necesarios para alcanzar los niveles de pureza requeridos (<50 ppm CO) [1]. Esto provoca que a la hora de plantear un escenario en el que se sustituyan los actuales motores de combustión interna por pilas de combustible, éstas resulten poco competitivas.

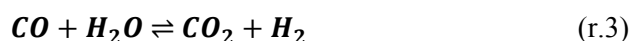
Entre los procesos alternativos al reformado de gas natural para producir hidrógeno puro: electrólisis de agua [2], uso de membranas para purificar corrientes de H₂/CO₂ [3], “watersplitting” [4],... en este trabajo plantea estudiar la viabilidad de la sustitución de los costosos ciclos PSA para la purificación mezclas H₂/CO₂ mediante el proceso “Steam-Iron” (SIP) [5], habiéndose empleado con éxito para la purificación de mezclas H₂/CH₄ [6].

El método SIP se empezó a usar a principios del siglo XX para la producción de hidrógeno con fines aeronáuticos. Sin embargo cayó en desuso frente a métodos más competitivos como el reformado de gas natural. Éste se sustenta en las propiedades redox de los óxidos de hierro. En una primera etapa el óxido de hierro es reducido hasta hierro metálico, para posteriormente ser oxidado con vapor de agua, liberándose hidrógeno de alta pureza. Se trata de un proceso cíclico.

Las principales reacciones que tienen lugar en la etapa de reducción son:



Nótese que pese a que no se alimenta CO, el equilibrio planteado por la *Water-Gas-Shift* (r.3) también estará presente, contribuyendo el CO naciente a la reducción del sólido.



Experimental

Los ensayos fueron llevados a cabo en una termobalanza *NETZSCH STA 449 Jupiter*, actuando como reactor diferencial. En los experimentos realizados se introdujo una muestra de 20 mg compuesta por un óxido de hierro sintético compuesto por un 98% (p) de Fe₂O₃, un 1,75% (p) de Al₂O₃ y un 0,25% (p) de CeO₂, coloquialmente llamado “óxido triple”. Dicho óxido fue sintetizado mediante el método citratos [7], molido y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 160-200µm.

Como alimentación se suministró un caudal total de gas de 100 (STP) mL/min compuesto por un 20% (v) de H₂, diferentes proporciones de CO₂ (0-10%) y N₂ hasta completar el balance. Dichos ensayos se realizaron tanto en condiciones dinámicas (β= 5 °C/min), como en isotermas en un rango de trabajo de 200-700 °C.

Resultados y discusión

Como ejemplo, la Figura 1 muestra los resultados de pérdida de peso obtenidos en las etapas de reducción realizadas en condiciones dinámicas, alimentándose diferentes proporciones de CO₂. Para todas las concentraciones ensayadas se observan las dos etapas correspondientes a las reacciones (r.1) y

(r.2). El efecto de incrementar la concentración de CO_2 se manifiesta en un incremento de la temperatura necesaria para llevar a cabo la (r.2) debido a que conforme se incrementa el % de CO_2 , se reduce el poder reductor de la corriente alimentada. En la Figura 2, se observa la pérdida de masa en la etapa de reducción, cuando se alimenta una mezcla $\text{H}_2:\text{CO}_2$ en proporción 4:1 a diferentes temperaturas, que es la que se corresponde con la que se obtendría tras el reformado de metano con vapor de agua. Como se puede apreciar, es necesaria una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ para poder lograr la reducción completa del óxido de hierro. Su posterior oxidación con vapor de agua (no se muestra), permite la producción de hidrógeno de alta pureza.

Conclusiones

En el presente trabajo se ha aplicado el método SIP con el fin de purificar corrientes de H_2/CO_2 simulando las que se obtendrían en el proceso de reformado de metano con vapor de agua junto con la reacción de *Water Gas Shift*. Como se ha observado, la mezcla resultante, en relación H_2/CO_2 de 4 a 1, tiene suficiente capacidad reductora como para permitir la reducción del sólido hasta su mínimo estado de oxidación a temperaturas de $700\text{ }^\circ\text{C}$. La posterior oxidación del sólido con vapor de agua permitirá la producción de hidrógeno de alta pureza. La presencia de CO_2 se manifiesta ralentizando el paso de magnetita a hierro, necesiéndose mayores temperaturas para reducir el sólido a medida que se incrementa el porcentaje del mismo en la alimentación, debido a la pérdida de carácter reductor de la mezcla.

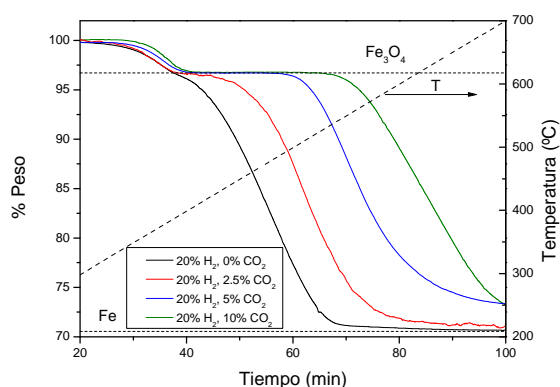


Figura 1. Efecto de la variación de la concentración de CO_2 alimentado sobre la pérdida de masa en la etapa de reducción en rampa de temperatura ($5^\circ\text{C}/\text{min}$)

REFERENCIAS

- [1]. BOHN C., MULLER C., CLEETON J., HAYHURST A., DAVIDSON J., SCOTT S., DENNIS J. Production of very pure hydrogen with simultaneous capture of carbon dioxide using the redox reactions of iron oxides in packed beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (2008) 7623-7630.
- [2]. MILLET P., ANDOLFATTO F., DURAND R. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*. 21 (2) (1996) 87-93.
- [3]. DOGU M., ERCAN N. High performance cyclic olefin copolymer (COG) membranes prepared with melt processing method and using of surface modified graphitic nano-sheets for H_2/CH_4 and H_2/CO_2 separation. *Chemical Engineering Research and Design*. 109, (2016) 455-463.
- [4]. GOKON N., TAKAHASHI S., YAMAMOTO H., KODAMA T. Thermochemical two-step water-splitting reactor with internally circulating fluidized bed for thermal reduction of ferrite particles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33, (2008) 2189-2199.
- [5]. MESSERCHMITT. A. Process of producing hydrogen. *U.S. Patent 971,206* (1910).
- [6]. HERGUIDO J., PEÑA J.A., CARAZO E. Experimental assesment of hydrogen separation from H_2/CH_4 mixtures by the "steam-iron process" in an interconnected circulating fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2014) 14050-14060.
- [7]. KIRCHNEROVA J., ALIFANTI M., DELMON. Evidence of phase cooperation in the $\text{LaCoO}_3\text{-CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalytic system in relation to activity in methane combustion. *Applied Catalysis A: General*. 231 (1-2) (2002) 65-80.

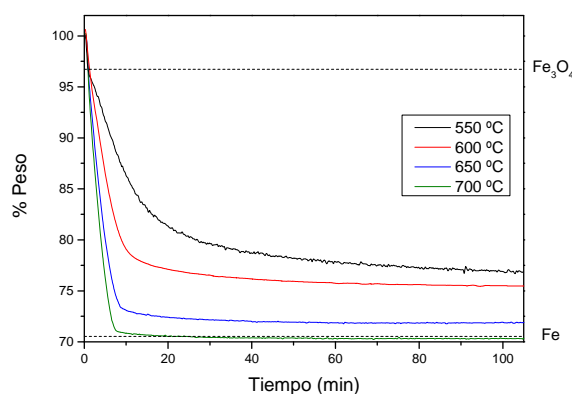


Figura 2. Efecto de la variación de la temperatura en la etapa de reducción, en condiciones isotermas, sobre la pérdida de masa para una alimentación con una relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 4:1.