

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Enriquecimiento y separación de H₂ y CO₂ en un reactor catalítico de membranas mediante la reacción de WGS: estudio en planta piloto

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María del Mar Barreiro Carou

Director
José María Sánchez Hervás

Madrid, 2016



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Enriquecimiento y separación de H₂ y CO₂ en un reactor catalítico de membranas mediante la reacción de WGS: estudio en planta piloto

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADO POR

María del Mar Barreiro Carou

Bajo la dirección del doctor

José María Sánchez Hervás

Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos

Departamento de Energía.

CIEMAT

Madrid 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

Enriquecimiento y separación de H_2 y CO_2 en un reactor catalítico de membranas mediante la reacción de WGS: estudio en planta piloto

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química

Memoria presentada para optar al título de doctor presentada por:
María del Mar Barreiro Carou

Director:
Dr. José María Sánchez Hervás (CIEMAT)

Madrid, 2015

Don José M^a Sánchez Hervás, Investigador Titular de OPIS de la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos, del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación, titulado: **“ENRIQUECIMIENTO Y SEPARACIÓN DE H₂ Y CO₂ EN UN REACTOR CATALÍTICO DE MEMBRANAS MEDIANTE LA REACCIÓN DE WGS: ESTUDIO EN PLANTA PILOTO”** constituye la memoria que presenta la Lda. María del Mar Barreiro Carou para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, y que ha sido realizado bajo mi dirección en la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del CIEMAT.

Y para que así conste, firmo el presente certificado en
Madrid a

Fdo.: Dr. José M^a Sánchez Hervás

A mi esposo

"El alma sola, sin maestro, que tiene virtud es como el carbón encendido que está solo: antes se irá enfriando que encendiendo" (CRUZ, SAN JUAN DE LA) 1542 – 1591

Terminar una Tesis de doctorado es la culminación de un largo tiempo de trabajo, estudio y esfuerzo; lo cual sería muy difícil de lograr sin el apoyo y estímulo de varias personas.

Expreso mi más sincero agradecimiento al CIEMAT por la concesión de una beca predoctoral de 4 años, así como la concesión de bolsas de viajes para cursos, congresos y una estancia por 6 meses en ECN. Asimismo, a CRI por otorgarnos la oportunidad de utilizar sus membranas.

En particular, le doy mi agradecimiento a mi tutor de tesis Chema, por tener la paciencia y servirme de guía durante todo este período de aprendizaje. A Esperanza, Marta, Domingo y Mikel por aconsejarme y apoyarme en los momentos en que necesité ayuda. Asimismo, a Manolo, por estar animándome como compañero de despacho. A Juan Otero, por apoyarme en momentos claves. A María Luisa, porque de alguna u otra forma siempre has estado allí dando ánimos. A Javier, aunque no estés presente, y a Alberto, porque siempre hacían más amenas las mañanas a la hora del café. A Yarima y Pedro, por alegrar los días de frío estando en la planta. A Isabel, por el apoyo mutuo desde que comenzamos este proyecto de tesis. A Domingo, espero que donde estés, sigas con tu buen humor. A Jesús, por sus primeros consejos cuando entré en esta casa. A Julia, por estar allí en todo momento. A Paloma y Teresa, por la ayuda incondicional. A los chicos de la planta, Osky, Juankiii, Antonio y Andrés, por estar ayudándome en todo momento ya sea por una u otra cosa.

A Jean Pierre, por darme la oportunidad de realizar la estancia de mi tesis en ECN.

Al grupo de doctorandos, por el apoyo y los buenos momentos compartidos en las comidas, cenas, salidas en bici, entre otras cosas. A Cristina, por estar acompañándome haciendo las correcciones de la tesis.

Así como también, a todas las personas que de una u otra forma han colaborado para que este proyecto se cumpla.

Pero, en especial quisiera agradecer a mi familia, aunque estén lejos siempre han estado cerca dentro de mi corazón. A mi esposo Sander, sin ti no hubiera sido posible culminar esta tesis. A mis nuevos papás, Jacques y Helena, por haberme ayudado en los últimos momentos. En particular, también quisiera agradecer a mi hija Daniëla, que aunque todavía estas muy pequeñita, me has dado el mejor de todos los ánimos cada vez que veo tu sonrisa todas las mañanas. Sin ustedes hubiese sido casi imposible poder culminar esta tesis. Los amo.

En fin, gracias a todos por darme ánimos para poder subir una de las montañas más importantes de mi vida.

Mary

Índice

ABSTRACT	7
RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN GENERAL	16
El hidrógeno como fuente de energía en el mix energético y como materia prima para la síntesis química	17
Principales vías de obtención del hidrógeno en la industria	17
Principales tecnologías de separación de hidrógeno aplicables en procesos anteriores	20
Las membranas como tecnología de separación del hidrógeno	25
Tipos de membranas	25
Membranas orgánicas:	25
Membranas inorgánicas:	25
Mecanismos de permeación	28
Factores que influyen en la permeación de hidrógeno en membranas de paladio	34
Variables que afectan a la permeación de hidrógeno	34
<i>i. Espesor de la membrana</i>	35
<i>ii. Temperatura</i>	35
<i>iii. Presión parcial de hidrógeno en la alimentación</i>	36
Influencia en la permeación de hidrógeno debida a la presencia de otros gases	36
Separación de hidrógeno y nitrógeno	36
Separación de hidrógeno y dióxido de carbono.....	40
Separación de hidrógeno y vapor de agua	44
Separación de hidrógeno y monóxido de carbono.....	46
Comparación entre los efectos de inhibición en la separación del H ₂ en mezclas de CO, CO ₂ , H ₂ O y CH ₄	48
Sistemas híbridos e integrados en los que se pueden emplear las membranas de paladio. Reactores de Membranas	53
Aplicación de los reactores de membranas en reacciones limitadas termodinámicamente	54
Principales experiencias de membranas y reactores de membrana a escala de planta piloto o superior	59
OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	62
ORGANIZACIÓN DE LA TESIS	64
DISCUSIÓN INTEGRADORA	65

1. Estudio detallado del proceso de permeación del hidrógeno a través de una membrana inorgánica de paladio.	66
<i>Efecto de la presión de retenido en la permeación del hidrógeno.</i>	<i>66</i>
<i>Efecto de la temperatura en la permeación del hidrógeno.</i>	<i>68</i>
<i>Efecto del caudal de alimentación sobre la permeación de hidrógeno.</i>	<i>71</i>
<i>Efecto del contenido de N₂, CO₂, H₂O y CO en la permeación de hidrógeno.</i>	<i>73</i>
2. Estudio detallado del comportamiento de la permeación de hidrógeno y de la conversión de CO en un reactor catalítico de membranas.	76
<i>Efecto de la presión de alimentación en la permeación de hidrógeno.</i>	<i>77</i>
<i>Efecto de la temperatura en la permeación de hidrógeno.</i>	<i>78</i>
<i>Conversión de CO.</i>	<i>78</i>
<i>Análisis técnico económico: estudio de la relación H₂O/H₂ en la etapa pre-shift.</i>	<i>80</i>
<i>Modelización de un reactor catalítico de membranas.</i>	<i>80</i>
<i>Efecto de la velocidad espacial en la conversión de CO.</i>	<i>80</i>
<i>Estudio del efecto del contenido de CO₂ y la relación H₂O/CO sobre la estabilidad de los catalizadores bajo condiciones de reactor catalítico de membranas y de lecho fijo.</i>	<i>81</i>
<i>Estudios del efecto de la variación de H₂O/H₂ bajo condiciones de reactor de lecho fijo sobre la desactivación de los catalizadores.</i>	<i>81</i>

CONCLUSIONS AND RECOMENDATIONS FOR FUTURE RESEARCH WORK.	83
--	-----------

CONCLUSIONES Y FUTURAS PROPUESTAS.	89
--	-----------

BIBLIOGRAFÍA.	96
---------------------------	-----------

ANEXO I.	107
----------------------	------------

<i>Publicación I:</i>	<i>108</i>
----------------------------	------------

Barreiro M. M., Maroño M., Sánchez J. M., Hydrogen separation studies in a membrane reactor system: Influence of feed gas flow rate, temperature and concentration of the feed gases on hydrogen permeation. Applied Thermal Engineering 2015; 74: 186-193. 108

<i>Publicación II:</i>	<i>116</i>
-----------------------------	------------

Barreiro M. M., Maroño M., Sánchez J. M., Hydrogen permeation through a Pd-based membrane and RWGS conversion in H₂/CO₂, H₂/N₂/CO₂ and H₂/H₂O/CO₂ mixtures. International Journal of Hydrogen Energy 2014; 39: 4710–4716. 116

<i>Publicación III:</i>	<i>123</i>
------------------------------	------------

Sánchez J. M., Barreiro M. M., Maroño M., Bench-scale study of separation of hydrogen from gasification gases using a Pd-based membrane reactor. Fuel 2014; 116: 894–903. 123

<i>Publicación IV:</i>	<i>133</i>
-----------------------------	------------

Barreiro M. M., Maroño M., Sánchez J. M., Hydrogen enrichment and separation from synthesis gas by the use of a membrane reactor. Biomass and Bioenergy 2011; 35: S132-S144. 133

Publicación V:..... 146

Barreiro M. M., Pieterse J. A. Z., Raju G., Non-precious metal (pre-)commercial catalysts for Pd membrane water gas shift. International Journal of Hydrogen Energy 2015; 40: 3538–3547...... 146

ANEXO II..... 156

Índice de figuras

Figura 1 Evolución de las diferentes vías de producción de hidrógeno desde 1930 hasta hoy en día	18
Figura 2 Esquema de los procesos de producción de hidrógeno a partir de la biomasa.....	19
Figura 3 Consumo de hidrógeno. Distribución según tipo de aplicación	20
Figura 4 Representación esquemática de un sistema de membranas.....	23
Figura 5 Permeabilidad de hidrógeno en varios metales puros.....	28
Figura 6 Mecanismo de permeación de hidrógeno a través de una membrana de paladio.....	29
Figura 7 Representación de un reactor catalítico de membranas.....	53
Figura 8 Esquema de un proceso convencional de WGS en dos etapas con enfriamiento intermedio.....	55
Figura 9 Esquema de bloques del proceso de producción de hidrógeno de la planta de Växo Varnämo.....	60
Figura 10 Optimización del proceso de producción de hidrógeno en la planta de Växo Varnämo.....	61

Anexo II

Figura 1 Efecto de la disminución de la temperatura en la permeación de hidrógeno en mezclas de H ₂ /N ₂ (17,2/82,8) (% v/v) y de H ₂ /N ₂ /CO (17,2/63,9/18,9) (% v/v). Condiciones de operación: Q _{alim} = 656 L/h; P _{pH₂} = 150 kPa (rel.), P _{ret} = 870 kPa (rel.), P _{perm} = 0 kPa (rel.).....	157
Figura 2 (a) Conversión de CO en función de la presión de alimentación en el reactor (b) Flujo de hidrógeno permeado en función de la presión de alimentación en el reactor. Condiciones del ensayo: P _{perm} = 0 kPa (rel); Q _{alim} (gas seco) = 4,71 L/min; Composición de gases en base seca= 44% v/v CO, 40% v/v H ₂ , 16%v/v CO ₂ ; R (H ₂ O/CO)= 3 mol/mol; GHSV= 16771 h ⁻¹	158
Figura 3 (a) Flujo de hidrógeno permeado a través de la membrana en condiciones de RCM con y sin utilización de un catalizador (a) 593 K (b) 653 K. Condiciones del ensayo: P _{perm} = 0 kPa (rel); Q _{alim} (gas seco) = 4,71 L/min; Composición de gases en base seca= 44% v/v CO, 40% v/v H ₂ , 16% v/v CO ₂ ; R (H ₂ O/CO)= 3 mol/mol; GHSV= 16771 h ⁻¹	159

Índice de tablas

Tabla 1 Principales aplicaciones de la tecnología de membranas en la separación de gases.....	24
Tabla 2. Principales compañías e institutos que en estos momentos están desarrollando membranas.....	33

ABSTRACT

This thesis was made under the investigation line of gas separation processes using palladium membranes that is part of the Unit of Energy Valorisation and clean fossil fuels of the Energy Department at the Research Centre for Energy, Environment and Technology (CIEMAT). The studies reported in the following PhD dissertation were part of the following projects:

-Project FECUNDUS: Advanced concepts and process schemes for CO₂-free fluidised and entrained bed co-gasification of coals, Research Fund for Coal and Steel, RFCS-CT-2010-00009, 2010-2013.

-Project CAPHIGAS: Development of a hybrid system WGS-adsorbing-membrane for capturing CO₂ with hydrogen production. Ministry of Science and Innovation, ref. ENE2009-08002, 2010-2013.

-Project FLEXGAS: Near Zero Emission advanced Fluidised Bed Gasification (FLEXGAS), EC Directorate G – Industrial Technologies, Research Fund for Coal and Steel, RFCS-CT-2007-00005, 2007-2010.

-Project CHRISGAS: Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas, Sixth Framework Programme, Priority 6.1, Sustainable Energy Systems Contract No. SES6-CT-2004-502587, 2004-2010.

-Project HENRECA: Hydrogen Enrichment from gasification gases using catalytic membrane reactors. Study on laboratory and bench scale. Education and Science Ministry, ENE2004-07758-C02-01, 2004-2008.

Due to hydrogen non pollution characteristic, it is considered as a clean energetic vector. Currently, the hydrogen production can come from raw materials and renewable sources. Then, the hydrogen can be produced via coal gas gasification, biomass, and residues or from hydrocarbon reforming. The resulting gas from these processes consists of a mixture (CO, H₂, H₂O, N₂, CH₄, H₂O) with different concentrations.

With the objective to increase the hydrogen content in the above processes, typically it includes a step that is called water gas shift reaction WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H = 41$ kJ/mol). Traditionally, the shift reaction is carried out in fixed bed reactors. However, in order to increase the efficiency in the conversion of CO and H₂O in CO₂ and H₂, which significantly reduces the hydrogen production cost from, for example, coal, it has been proposed the use of an integrated system. In this integrated system, at the same time the reaction and the gas separation occur, for instance, a palladium membrane reactor. In this reactor the equilibrium shift to the products (CO₂ + H₂) due to the

permanent hydrogen permeation. Additionally, if a catalyst is used for the reaction, a higher CO conversion is obtained. At the same time, if the conversion is complete, a pure stream of CO₂ is produced ready for storage in empty gas or oil fields.

To achieve this, in this thesis an integrated reaction/separation system at bench scale was used, that consisted of an inorganic palladium membrane with a catalyst at high temperatures and varying pressures. This system is attached to a plant that can work with a maximum feed rate of 2 Nm³/h, at a temperature up to 873 K and a maximum design pressure of 12 kPa.

The importance of this system is to have the capacity to control the hydrogen permeation from a gas mixture as N₂; CO; CO₂, H₂O (steam), as well as, to improve the performance of the reactions such as WGS. In literature several works were found with the objective to optimize this system. However there is a gap in establishing the methodology that identifies the best operating conditions to optimize the hydrogen production using a catalytic palladium membrane reactor. Therefore, this work has developed a novel systematic methodology to identify these conditions and improve the hydrogen production from a mixture of gases from, for example, gasification or biomass processes. To achieve these, there have been:

- ✓ Hydrogen permeation studies, analyzing the effect of the main variables that might affect it.
- ✓ Catalytic membrane reactor studies, researching the WGS reaction in gases from biomass and natural gas reforming.

The conducted work has developed into the following sections:

1. A detailed study of the hydrogen permeation process through an inorganic palladium membrane.
 - ✓ The pure hydrogen permeation has been determined, studying the government mechanism of the permeation and the effect of the main operation variables (P, T, GHSV) which may affect the hydrogen permeation.
 - ✓ Studies of permeability and selectivity to hydrogen with respect of N₂, CO₂, CO y H₂O using binary, ternary and quaternary mixtures like: H₂/N₂; H₂/CO₂; H₂/H₂O, H₂/N₂/CO; H₂/CO/CO₂/H₂O were conducted. The effect of the temperature, pressure, GHSV and concentration has been determined. Also, the potential inhibitions to hydrogen flux and the deactivation of the membrane were identified.

2. Catalytic membrane reactor studies, researching the WGS reaction in gases from biomass and natural gas reforming.

2.1. Membrane reactor studies under the membrane regime.

- ✓ The stability of the WGS reaction system using a catalytic membrane reactor was determined.
- ✓ Studies of catalytic membrane reactor under conditions of WGS reaction, using a commercial Fe-Cr catalyst (0,039 L) in experiments at 593 and 653 K and pressures from 150 kPa to 10000 kPa were conducted.
- ✓ The hydrogen permeation of the membrane reactor under conditions of WGS reaction in the absence and presence of the catalyst were determined.
- ✓ Due to the simultaneous hydrogen permeation, the change of CO conversion was identified.
- ✓ The capability of CO conversion was compared using a membrane reactor under WGS reaction without and with catalyst. The experiments at 593, 653 and 723 K and pressures from 150 to 1000 kPa were performed.
- ✓ The catalytic effect of the palladium membrane under WGS conditions without the presence of the catalyst was analyzed.
- ✓ The possible diffusional and/or inhibition effects of the catalyst on hydrogen permeation through the membrane were determined.

2.2. Studies of membrane reactor under catalyst regime

- ✓ A techno economic study to evaluate the process using a natural gas auto thermal reformer (ATR) followed by a catalytic membrane reactor including a CO₂ capture system has been made. A sensibility analysis to determine the function of the membrane reactor under catalyst regime has been made.
- ✓ The performance and the stability of two catalysts (Fe-Cr and TopsøeZnO/ZnAl₂O₄) under membrane reactor and fixed bed conditions were evaluated. To carry out this study the following activities were performed:
 - ✓ The effect of the space velocity (1898 L/kg.h – 14874 L/kg.h) and the CO conversion under catalytic membrane reactor were analyzed.
 - ✓ The effect of increased CO₂ content (13 - 45 % v/v), while maintaining the H₂O/CO ratio, on the stability of the catalyst under fixed bed and membrane reactor conditions was determined.
 - ✓ The effects of the variation of H₂O/H₂ ratio (0.35; 0.24; 0.16) under fixed bed reactor conditions on the deactivation of the catalyst were analyzed. The oxygen compounds that can occur after the reaction were determined.

RESUMEN

La presente tesis se enmarca dentro de una línea de investigación sobre procesos de separación de gases a través de membranas inorgánicas de paladio, en la que se trabaja en la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del Departamento de Energía del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Los estudios que se recogen en la siguiente memoria forman parte de los siguientes proyectos:

-Proyecto FECUNDUS: Advanced concepts and process schemes for CO₂-free fluidised and entrained bed co-gasification of coals, Research Fund for Coal and Steel, RFCS-CT-2010-00009, 2010-2013.

-Proyecto CAPHIGAS: Desarrollo de un sistema híbrido WGS-adsorbente-membrana para capturar CO₂ con producción de hidrógeno, Ministerio de Ciencia e Innovación, ref. ENE2009-08002, 2010-2013.

-Proyecto FLEXGAS: Near Zero Emission advanced Fluidised Bed Gasification (FLEXGAS), EC Directorate G – Industrial Technologies, Research Fund for Coal and Steel, RFCS-CT-2007-00005, 2007-2010.

-Proyecto CHRISGAS: Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas, Sixth Framework Programme, Priority 6.1, Sustainable Energy Systems Contract No. SES6-CT-2004-502587, 2004-2010.

-Proyecto HENRECA: Enriquecimiento en hidrógeno de gases de gasificación mediante membranas catalíticas: Desarrollo del reactor catalítico de membrana y estudio en laboratorio y planta piloto, Ministerio de Educación y Ciencia, ENE2004-07758-C02-01, 2004-2008.

Debido a su característica no contaminante, el hidrógeno es considerado un vector energético limpio. Su producción puede provenir de diversas materias primas así como de fuentes renovables. Así, el hidrógeno se puede obtener por diferentes procesos tales como la gasificación del carbón, biomasa o residuos o mediante el reformado de hidrocarburos. El gas resultante de estos procesos consiste en una mezcla de gases (CO, H₂, H₂O, N₂, CH₄, H₂O) con diferentes concentraciones.

Con el objetivo de aumentar el contenido de hidrógeno, en los procesos anteriores habitualmente se incluye una etapa denominada reacción de gas de agua, más comúnmente designada por su terminología anglosajona, reacción *water-gas-shift*, WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H = 41$ kJ/mol). Tradicionalmente la reacción *shift* se lleva a cabo en reactores de lecho fijo. No obstante, si se utiliza un sistema integrado donde

se produce la reacción y la separación de gases, por ejemplo un reactor de membranas de paladio, a la vez que el equilibrio se desplaza hacia los productos de la reacción (CO₂ + H₂) a causa de la permeación constante de hidrógeno a través de la membrana. Además, si se utiliza un catalizador en el medio de reacción se aprovecha su actividad catalítica obteniendo un mayor rendimiento de la reacción. Al mismo tiempo, si la conversión es completa, el CO₂ que queda retenido se puede almacenar en reservorios vacíos de gas o de petróleo.

La finalidad de integrar este reactor de membranas fue la de aumentar la eficiencia en la conversión de CO y H₂O en CO₂ e H₂, lo que reduce significativamente el coste de producción de hidrógeno a partir de, por ejemplo, el carbón.

Para lograr este objetivo, en este trabajo se utilizó un sistema integrado de reacción/separación a escala piloto que consta de una membrana inorgánica de paladio en combinación con un catalizador, en condiciones de altas temperaturas y diferentes presiones. Este sistema está acoplado a una planta que puede operar con un caudal máximo de alimentación de 2 Nm³/h, a una temperatura de hasta 873 K y una presión máxima de diseño de 1200 kPa.

La clave de este sistema es tener la capacidad de controlar la permeación de hidrógeno de una mezcla de gases tales como N₂; CO; CO₂, H₂O (vapor), así como la de mejorar el rendimiento de reacciones tales como la WGS. En la bibliografía se han encontrado diversos trabajos con el objeto de optimizar este sistema, sin embargo existe un vacío en establecer una metodología que identifique las mejores condiciones de operación para optimizar la producción de hidrógeno en un reactor catalítico de membranas de paladio. Por este motivo, este trabajo ha desarrollado una novedosa metodología sistemática para identificar estas condiciones y mejorar el proceso de producción de hidrógeno de los gases provenientes, por ejemplo de la gasificación de la biomasa. Para lograr ello, se han realizado:

- ✓ Estudios de permeación de hidrógeno, analizando el efecto de las principales variables que puedan afectarla.
- ✓ Estudios de reactor catalítico de membrana, aplicado al caso de WGS en gases provenientes de la gasificación de la biomasa y reformado de gas natural.

El programa de trabajo se ha dividido en los siguientes apartados:

1. Estudio detallado del proceso de permeación de hidrógeno a través de una membrana inorgánica de paladio.
 - ✓ Se ha determinado la permeación de hidrógeno puro, determinando el mecanismo que rige la permeación y el efecto de las principales variables de operación (P, T, GHSV) que puedan afectar a la permeación de hidrógeno.
 - ✓ Se han llevado a cabo estudios de permeabilidad y selectividad a hidrógeno respecto a N₂, CO₂, CO y H₂O empleando mezclas binarias, ternarias y cuaternarias, tales como: H₂/N₂; H₂/CO₂; H₂/H₂O, H₂/N₂/CO; H₂/CO/CO₂/H₂O, analizando el efecto de las principales variables de operación como, la temperatura, la presión, la velocidad del gas y su concentración, e identificando las posibles inhibiciones al flujo de hidrógeno y la desactivación de la membrana.
2. Estudio del reactor catalítico de membrana, aplicado al caso de WGS en gases provenientes de gasificación y reformado de gas natural.

2.1 Estudios del reactor de membrana bajo el régimen de la membrana.

- ✓ Se ha determinado la estabilidad en el sistema de reacción WGS dentro del reactor catalítico de membrana.
- ✓ Se han llevado a cabo estudios de reactor catalítico de membrana empleando la reacción WGS, utilizando un catalizador comercial de Fe-Cr (0,039 L) mediante pruebas realizadas a 593 y 653 K y presiones desde 150 hasta 10000 kPa.
- ✓ Se ha determinado la permeación de hidrógeno en el reactor de membranas, bajo condiciones de WGS en ausencia y en presencia de catalizador.
- ✓ Se ha establecido cómo se modifica la conversión de CO debido a la permeación simultánea de hidrógeno.
- ✓ Se ha comparado la capacidad de la conversión de CO utilizando un reactor de membranas, realizando estudios experimentales con la reacción WGS sin el uso de un catalizador mediante ensayos realizados a 593, 653 y 723 K y presiones desde 150 hasta 1000 kPa.

- ✓ Se ha analizado el efecto catalítico del paladio en la membrana sobre la reacción *shift*, sin la utilización de un catalizador.
- ✓ Se han analizado los posibles efectos difusionales y/o de inhibición del catalizador en la permeación de hidrógeno a través de la membrana.

2.2 Estudios del reactor de membrana bajo el régimen del catalizador.

- ✓ Se ha realizado un análisis técnico económico para evaluar el proceso termodinámico empleando un sistema de reformado auto-térmico de gas natural (ATR), seguido por un sistema de reactor catalítico de membranas y un sistema de captura de CO₂.
- ✓ Se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad para determinar el funcionamiento del reactor de membrana bajo el *régimen del catalizador*.
- ✓ Se ha evaluado el funcionamiento y la estabilidad de dos catalizadores (Fe-Cr y TopsøeZnO/ZnAl₂O₄) bajo condiciones de reactor de membrana y de lecho fijo. Para llevar a cabo este estudio, se han realizado las siguientes actividades:
 - ✓ Se ha analizado el efecto de la velocidad espacial (1898 L/kg.h – 14874 L/kg.h) en la conversión de CO en un reactor catalítico de membrana.
 - ✓ Se ha llevado a cabo estudios sobre el efecto del aumento del contenido de CO₂ (13 - 45 % v/v) manteniendo la relación H₂O/CO en la estabilidad de los catalizadores bajo condiciones de reactor de lecho fijo y reactor de membrana.
 - ✓ Se han realizado estudios sobre el efecto de la variación de la relación H₂O/H₂ (0,35; 0,24; 0,16) bajo condiciones de reactor de lecho fijo en la desactivación de los catalizadores. Se han determinado los compuestos oxigenados que se producen luego de la reacción.

INTRODUCCIÓN GENERAL

El hidrógeno como fuente de energía en el mix energético y como materia prima para la síntesis química

A causa de la novena crisis petrolera, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) estableció en el año 1974 un marco de gestión de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD), cuya misión todavía sigue siendo la de facilitar colaboraciones para el desarrollo económico, de energía, de seguridad y de protección ambiental.

Como parte de este esfuerzo, la IEA lanzó en 1977 un Programa de producción y utilización de hidrógeno, conocido como “Acuerdo del Hidrógeno” [1]. La finalidad de este programa fue la de desarrollar tecnologías de producción, transporte y almacenamiento del hidrógeno para acelerar su aceptación y su utilización generalizada a medio-largo plazo.

La visión para construir una infraestructura energética que utiliza el hidrógeno como portador de energía, es un concepto llamado “Economía del Hidrógeno”, y está considerado como la trayectoria hacia su comercialización [2].

Principales vías de obtención del hidrógeno en la industria

El hidrógeno puede ser producido por varias fuentes, desde combustibles fósiles (gas natural o carbón) o fuentes de energía renovables (biomasa, solar, eólica, hidroeléctrica y mareomotriz). Hay una gran variedad de procesos tecnológicos que se pueden utilizar para producir hidrógeno (químico, biológico, electrolítico, termoquímico, etc.). La Figura 1 presenta la producción industrial anual de hidrógeno desde 1930 hasta hoy en día. En ella se observa que la producción ha ido aumentando lentamente desde la electrólisis del agua hacia la utilización de fuentes fósiles. A pesar de que la electrólisis del agua permite obtener hidrógeno de alta pureza libre de óxidos de carbono, en la actualidad, la principal vía para producir hidrógeno son los recursos fósiles ya que su coste de producción es mucho menor.

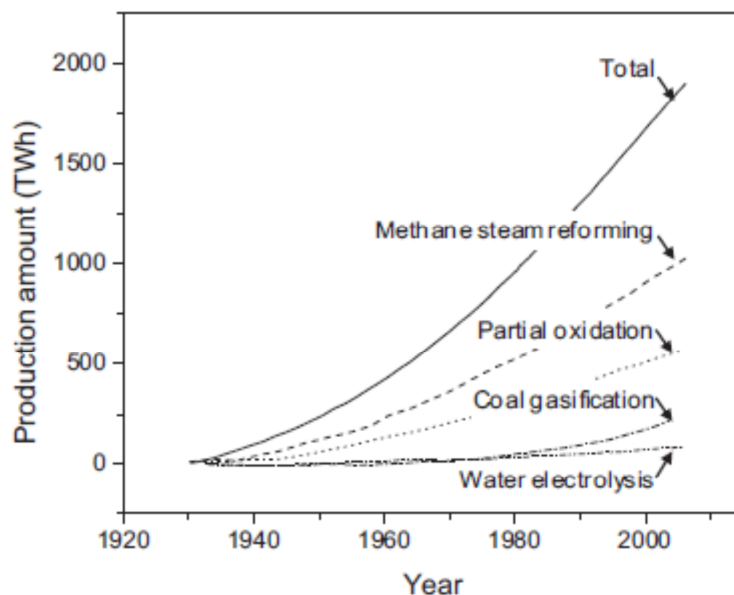


Figura 1 Evolución de las diferentes vías de producción de hidrógeno desde 1930 hasta hoy en día [3].

En particular, si se quiere optimizar y abaratar costos, las nuevas tecnologías de producción de hidrógeno deben recurrir a la biomasa u otras fuentes renovables como materia prima debido a que no se exigiría capturar el CO₂ ya que, en principio, el balance neto de CO₂ es cero. Esto desplazaría en cierta medida los procesos convencionales hacia los procesos basados en tecnologías renovables. No obstante, el secuestro de CO₂ debe completarse como una tecnología necesaria en los procesos convencionales. Cabe destacar que durante las últimas décadas se han llevado a cabo investigaciones sobre diferentes métodos de producción de hidrógeno a partir de la biomasa. Hoy en día, esta tecnología comienza a ser económicamente viable y competitiva respecto a los métodos convencionales [4]. Los procesos para producción de hidrógeno provenientes de la biomasa son los termoquímicos, de transesterificación y biológicos (Figura 2). Por lo general, como proceso de conversión se utiliza la gasificación que es uno de los procesos termoquímicos posibles [5].

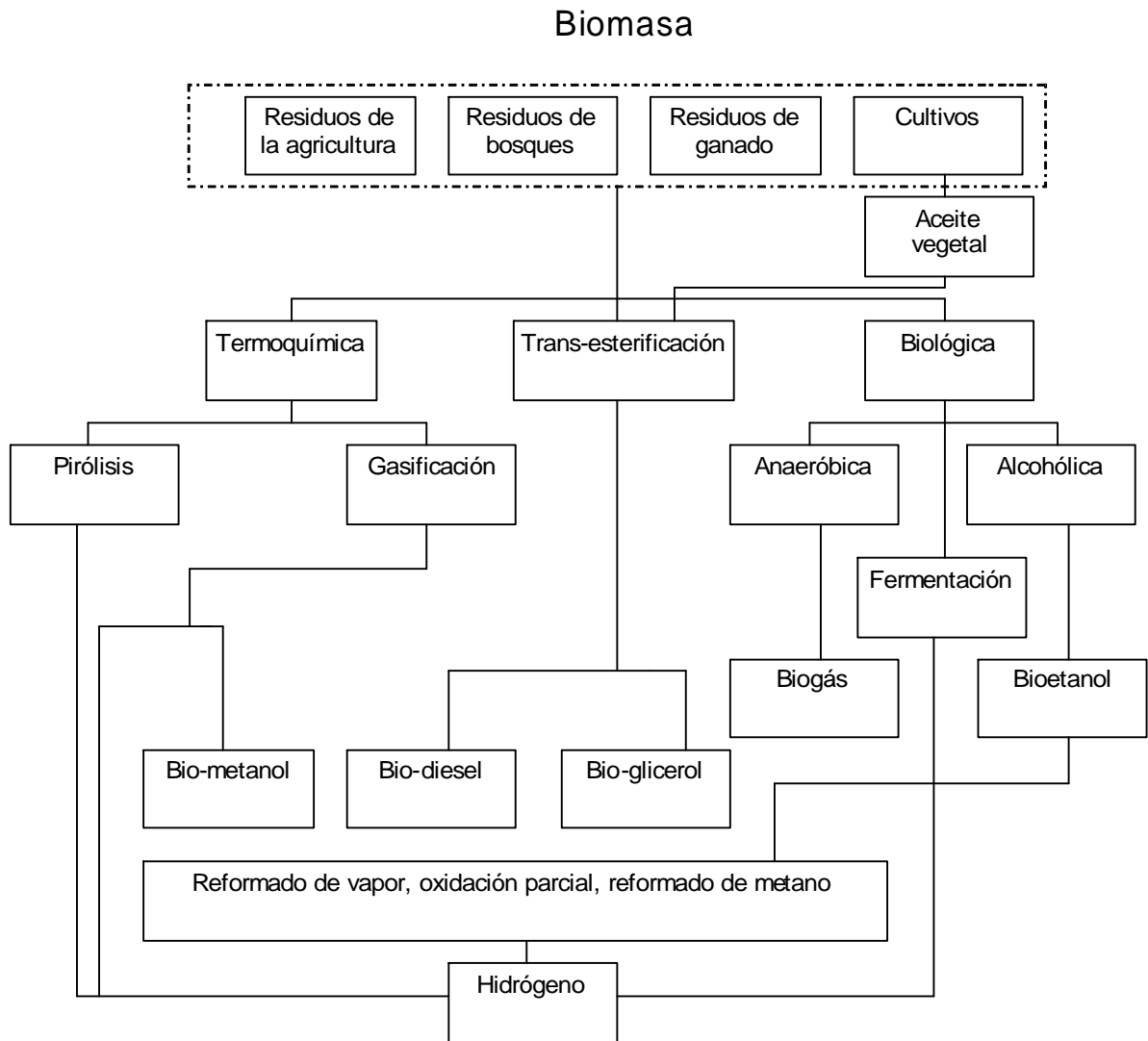


Figura 2 Esquema de los procesos de producción de hidrógeno a partir de la biomasa.

La mayor parte del hidrógeno producido a nivel mundial se destina a procesos de la industria metalúrgica, química, petroquímica, farmacéutica, y la industria textil para la fabricación de una amplia gama de productos, desde semiconductores y aleaciones de acero hasta vitaminas y productos químicos, tales como amoníaco, metanol y peróxido de hidrógeno (ver Figura 3).

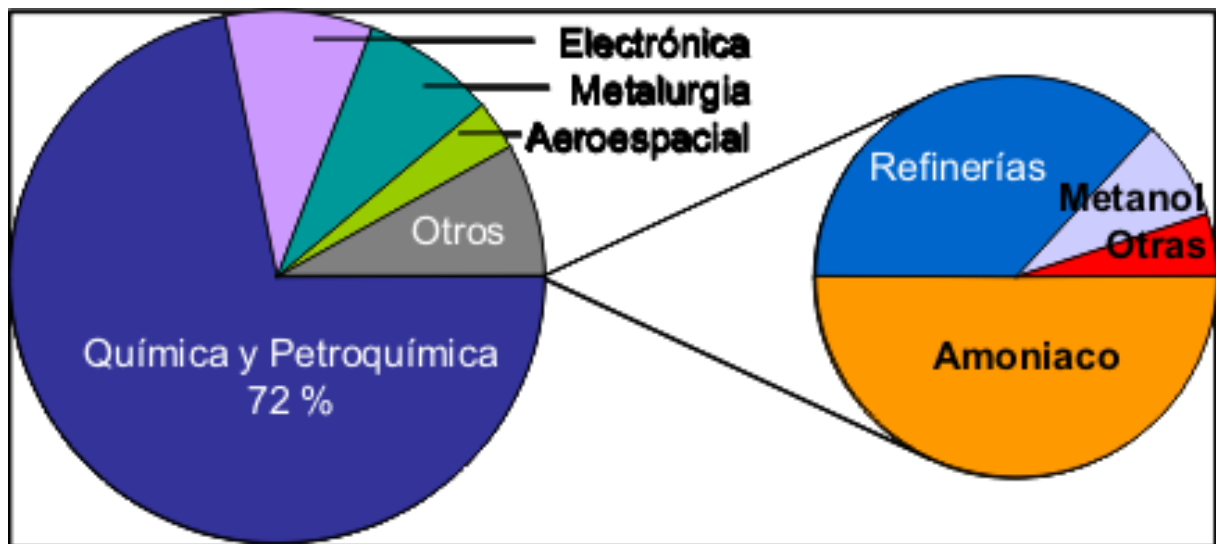


Figura 3 Consumo de hidrógeno. Distribución según tipo de aplicación [6].

Previamente a la utilización del hidrógeno en estas industrias, éste tiene que pasar por procesos de separación y purificación, ya que el hidrógeno suele ir mezclado con grandes cantidades de componentes no deseados. Incluso la producción de hidrógeno a partir de procesos electrolíticos del agua posee una serie de impurezas, como por ejemplo vapor de agua y oxígeno, lo que significa que dicha corriente tiene que ser tratada antes de ser empleada, por ejemplo en una pila de combustible [7-8].

Principales tecnologías de separación de hidrógeno aplicables en procesos anteriores

Los procesos para separar y purificar el hidrógeno se describen a continuación:

Condensación: El proceso consiste en enfriar la corriente de gas a una temperatura tal que condense el componente que se desea separar, que debe tener una baja presión de vapor, y así poder recoger el condensado. La condensación del gas puede realizarse por aumento de presión, por descenso de temperatura o por una combinación de ambas, aunque suele utilizarse la disminución de temperatura ya que resulta más económico. Este método es aplicable para la separación del hidrógeno debido a que el vapor de agua, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, los hidrocarburos y el nitrógeno condensan a una temperatura mayor que el hidrógeno. Este proceso suele emplearse a modo de pretratamiento antes de aplicar un proceso de incineración, absorción o adsorción. Como técnica para la depuración de gases, su interés se centra en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles procedentes de gases de combustión. Esta técnica presenta como ventaja de que es una tecnología

relativamente sencilla y barata. Como principales desventajas, presenta bajas eficiencias y tendencia de las instalaciones al ensuciamiento [9].

Destilación Criogénica: Se trata de un proceso de separación que se basa en la diferencia de la volatilidad de los gases a bajas temperaturas. Teniendo en cuenta que el hidrógeno es más volátil que el resto de compuestos en una mezcla de gases, éste permanece como gas mientras que el resto de los gases se condensan fácilmente cuando se reduce la temperatura. Por lo tanto, al condensar las impurezas de la mezcla de gases, se separa el hidrógeno. Las desventajas de este método son: el costo de una unidad de purificación, la dificultad de separar gases con volatilidades parecidas, además de que no se obtienen gases de alta pureza. Cabe mencionar que este proceso de separación es el más económico cuando se utiliza a gran escala para la obtención de aire enriquecido [9-11].

Absorción: La absorción es el proceso por el que un componente de una mezcla gaseosa se transfiere hacia una fase líquida (disolvente). El componente debe tener una elevada difusividad y solubilidad, y también es necesario que el área interfacial gas-líquido sea grande. A escala industrial se suele operar con torres de absorción, que presentan bajas pérdidas de carga [9]. Durante muchos años se ha venido empleando la absorción para la separación y purificación industrial del hidrógeno. El proceso para producir hidrógeno puro se basa en pasar el gas de alimentación en una torre de absorción en el cual las impurezas son absorbidas en el disolvente a la presión de alimentación y a una temperatura por debajo de 0 K. El disolvente se regenera disminuyendo la presión en varios pasos consecutivos y se retorna a la torre de absorción. Como desventaja de este método es que no se obtiene hidrógeno de alta pureza. Como ventaja, el disolvente tiene la capacidad de separar sulfuro de hidrógeno [12].

Adsorción: es una operación de separación de mezclas fluidas que se produce por la retención de uno o varios componentes sobre la superficie interna de un sólido poroso. Esta adsorción se produce por la existencia de fuerzas de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Según el grado de interacción adsorbente-adsorbato la adsorción puede ser física, producida por fuerzas intermoleculares de tipo Van der Waals o puentes de hidrógeno, o química, donde la fuerza de atracción es similar a la de un enlace químico. A escala industrial, se opera mediante ciclos repetitivos cuyas dos etapas básicas son la adsorción y la regeneración. Dentro de la tecnología de adsorción para la separación en fase gas se puede distinguir entre:

PSA (*Pressure Swing Adsorption*, adsorción con variación de presión): el adsorbente se regenera mediante reducción de la presión.

TSA (*Temperature Swing Adsorption*, adsorción con variación de temperatura): el adsorbente se regenera mediante aumento de temperatura.

ESA (*Electric Swing Adsorption*, adsorción con calentamiento por corriente eléctrica): el adsorbente se regenera al hacer pasar una corriente de bajo voltaje por el adsorbente).

En particular, al contrario de las moléculas de N₂, CO, CO₂, hidrocarburos y vapor de agua, compuestos altamente volátiles con baja polaridad, tales como el hidrógeno, prácticamente no se adsorben en el compuesto adsorbente por ejemplo, zeolita 5 A. Consecuentemente, estas impurezas se adsorben en el adsorbente, obteniendo una corriente pura de hidrógeno. Aunque en esta la técnica se obtienen productos de alta pureza, ésta presenta los inconvenientes de un elevado consumo energético [9-10; 13].

Tecnología de membranas: Las membranas son barreras físicas que permiten la separación de una corriente de gas en dos corrientes gaseosas basándose en el tamaño molecular o de partículas. Cuando se describe un sistema de membranas se utilizan tres términos generales: el gas de alimentación, el gas permeado y la membrana (ver Figura 4). Por lo general, el componente deseado, en este caso hidrógeno, pasa a través de la membrana, obteniendo una corriente de gas permeado, el resto de los gases de alimentación constituye la corriente del gas retenido.

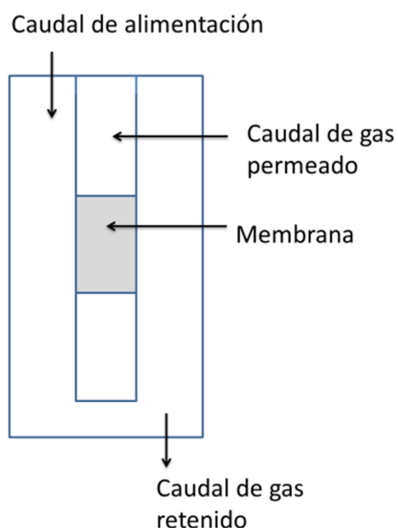


Figura 4 Representación esquemática de un sistema de membranas.

El proceso de separación de gases a través de membranas está directamente relacionado con las diferencias de presiones parciales de los gases de alimentación. En este sentido, la diferencia de presión parcial entre el gas alimentado y el gas permeado influye en el desempeño de la membrana [14]. La desventaja de este proceso es que las membranas se pueden deteriorar al estar en contacto con gases tales como CO o azufre. La ventaja de este proceso es que se obtienen gases de alta pureza, simplicidad en la operación, compacidad y portabilidad. Además, esta tecnología es fácilmente combinable con otras y no es preciso añadir aditivos o reactivos al medio de separación

Esta tecnología se utiliza en aplicaciones a pequeña escala, su aplicación a nivel industrial no está muy desarrollada, sin embargo, se está empleando en diversas operaciones de separación en diferentes procesos industriales. La tabla 1 muestra una lista de las principales aplicaciones industriales de la tecnología de membranas en la separación de hidrógeno, el tipo de material con que está echo la membrana, así como el estado de la tecnología. Además, se presenta las tecnologías tradicionales aplicadas para dichos procesos [15].

Tabla 1 Principales aplicaciones de la tecnología de membranas en la separación de gases.

Separación	Proceso	Tecnología tradicional	Material con que esta echo la membrana	Estado de la tecnología
H ₂ /N ₂	Gas de purga en la industria del amoniaco	PSA (Pressure Swing Adsorption, adsorción con variación de presión):	Paladio Polisufona	Escala de laboratorio Planta instalada (membranas Prims por Permea)
H ₂ /CO	Ajuste en la relación H ₂ /CO del gas de síntesis	PSA	Paladio Silicona Poliamida	Escala de laboratorio Escala de laboratorio Planta instalada (Honeywell-UOP)
H ₂ /hidrocarburos	Recuperación de H ₂ en refinерías	PSA	Paladio Silicona Poliamida Acetato de celulosa	Escala de laboratorio Planta instalada (Sinopec Zhenhai, China) Prims-Permea, Du Pont Honeywell-UOP, Petronor-España
H ₂ /hidrocarburos ligeros	Craqueo del etileno	Destilación criogénica	Paladio PTMS (fenil-trimetoxi-silano), PMP Membrana permeabilizadora de plasma	Escala de laboratorio Planta piloto

En resumen, la aplicación de una técnica de separación u otra depende principalmente de la composición de la mezcla a separar, tanto en el número y proporción de los componentes principales, como de las impurezas que puedan estar presentes y de las condiciones de operación.

Tras comentar las principales técnicas empleadas en la actualidad para la separación de gases, especialmente hidrógeno, la tecnología de membranas se muestra como una alternativa muy prometedora para la obtención de hidrógeno puro. En particular se enfatizará en la tecnología de las membranas y especialmente en las membranas de paladio empleadas en reactores de membrana. Esta será la propuesta para la separación de hidrógeno en el presente trabajo.

Las membranas como tecnología de separación del hidrógeno

Tipos de membranas

Las membranas se pueden clasificar de acuerdo a su naturaleza, geometría y régimen de separación. La primera clasificación es por su naturaleza, en donde se distinguen las membranas biológicas de las sintéticas, de las cuales difieren completamente en funcionalidad y estructura. Las membranas biológicas son fáciles de manufacturar, pero presentan muchas desventajas tales como la limitación de la temperatura de operación (por debajo de 373 K). Las membranas sintéticas se pueden subdividir en orgánicas (poliméricas) e inorgánicas (cerámicas, metálicas, vidrio, carbón).

Membranas orgánicas: Tal y como se observó en la Tabla 1, las membranas poliméricas son las más utilizadas en la mayoría de los procesos industriales donde se emplea la separación de gases. Sus principales ventajas son la buena capacidad que presentan para hacer frente a altas diferencias de presión, y su bajo coste. Sin embargo, poseen una limitada resistencia mecánica, son muy sensibles a la compactación y son susceptibles hacia determinados agentes químicos. Además, al tratarse de materiales poliméricos tienen una escasa estabilidad térmica, habitualmente trabajan a temperaturas entre los 373 y 573 K, por lo tanto, no se pueden emplear en la mayor parte de los procesos convencionales de obtención de hidrógeno sin una etapa previa de enfriamiento [16].

Membranas inorgánicas: El material el cual está constituido estas membranas es cerámico, metálico, de vidrio o carbón.

Las membranas *cerámicas* se preparan mediante la combinación de un metal con un no metal en la forma de óxido, nitruro o carburo, tienen la ventaja de trabajar en

entornos químicamente agresivos, a altas temperaturas y presiones. Asimismo, aunque su precio de fabricación es más alto que el de las membranas poliméricas, su uso durante periodos largos de tiempo resulta más económico [17].

Las membranas *metálicas*, sobre todo las de acero inoxidable, tienen la ventaja de que son duraderas y fáciles de limpiar. Las desventajas que presentan este tipo de membranas son: su fragilidad frente a esfuerzos de tracción (sobre todo en soportes), delaminación, no poseen la resistencia necesaria a la hora de realizar su mecanizado y sus altos costes de obtención [18].

Las membranas *vítreas* no se han desarrollado tanto como las membranas cerámicas y metálicas. Se pueden encontrar algunas aplicaciones de ellas, como son separaciones de gases y separaciones de emulsiones de aceite, sin embargo su fragilidad no las hace aptas para cualquier medio [16].

Las membranas de *carbón* de tipo tamiz molecular son las que principalmente se utilizan para separar el hidrógeno de una mezcla de gases, esto se debe a que el tamaño de poro de las moléculas es del orden de las moléculas de H₂, lo que permitiría su separación de otros gases. Las desventajas de estas membranas es que son incapaces de separar gases tales como H₂S, NH₃ y CFCs, se deterioran muy fácilmente en corrientes que contienen trazas de vapores orgánicos u otros vapores fuertemente adsorbidos y son muy frágiles. Además, su precio es alto y todavía su fabricación no es óptima [19].

Desde el punto de vista morfológico y/o estructural, las membranas inorgánicas se dividen en porosas y densas.

Según la definición de la IUPAC, las membranas porosas se clasifican de acuerdo al tamaño de poro: microporosa menor que 2 nm, mesoporosa entre 2-50 nm y macroporosa, mayor que 50 nm [20].

Las membranas fabricadas sobre soporte de acero poroso tienen como ventaja que poseen una buena resistencia mecánica, por lo cual pueden operar a altas presiones y temperaturas; al mismo tiempo, es un material muy utilizado industrialmente, por lo tanto, resulta fácil construir módulos, mantenerlos y repararlos [21].

Las membranas cerámicas porosas tienen generalmente una estructura compuesta de al menos dos capas: la membrana de separación (capa selectiva) y el soporte (cerámica con mayor tamaño de poro). La membrana de separación está constituida

generalmente por alúmina, óxido de zirconio, óxido de titanio, o sílice. Dependiendo de los componentes presentes en la mezcla de separación pueden alcanzar selectividades relativamente altas (superiores a 100). Uno de los problemas encontrados en estas membranas es la estabilidad bajo atmósferas con vapor de agua. Este problema se puede solventar, por ejemplo, si se modifican las membranas de sílice con grupos metilo.

Otro tipo de membranas cerámicas son las fabricadas con zeolitas. Este material posee canales inherentes que por su estructura cristalina actúa como tamiz molecular. Como desventaja es que el costo de fabricación de estas membranas es mayor que el de las membranas poliméricas. Por lo tanto, para considerar su uso en un proceso de separación, estas membranas deben de ofrecer ciertas ventajas sobre las membranas poliméricas en términos de selectividad o estabilidad térmica. No obstante, uno de los procesos que ya ha sido comercializado es el de la separación de etanol y agua por pre-evaporación empleando membrana de zeolita [22].

Las membranas cerámicas densas, conocidas como membranas de conducción protónica, emplean materiales tales como SrCe_{3-x} y BaCeO_{3-x}. La selectividad de este tipo de membranas es muy alta, ya que básicamente sólo los iones hidrógeno pueden migrar a través del material de la membrana. Las temperaturas de operación están comprendidas entre 873-1173 K. Es importante tener en cuenta que estas membranas están todavía en las primeras etapas de desarrollo [23].

Las membranas metálicas densas están dominadas por el paladio y sus aleaciones. Thomas Graham (1866) fue el primero en observar la alta capacidad de adsorción de hidrógeno en el paladio. Desde entonces, el estudio de este sistema de hidruro de metal ha sido bastante extenso [24]. En la Figura 4 se muestra la permeabilidad del hidrógeno en varios metales puros, destacando los elevados valores que presentan metales como el niobio, vanadio, tántalo y paladio. Sin embargo, varios de estos metales presentan problemas asociados a la pérdida de propiedades superficiales que dificultan en la práctica su uso en procesos de separación de hidrógeno. De esta manera, el paladio y sus aleaciones son prácticamente las únicas membranas metálicas viables empleadas en la actualidad para este tipo de aplicaciones [25].

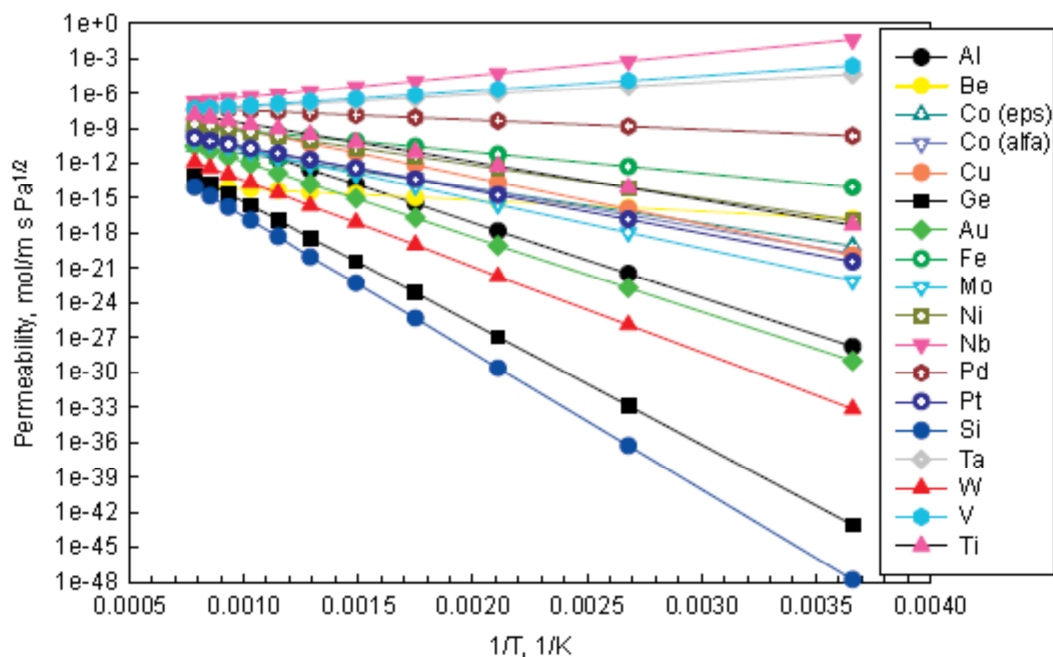


Figura 5 Permeabilidad de hidrógeno en varios metales puros.

Mecanismos de permeación

Un punto importante en la tecnología de membranas es el mecanismo de permeación de los gases, es decir, la forma como las moléculas pasan a través de la membrana. El mecanismo de permeación está fuertemente relacionado con la estructura de la membrana, el material el cual está compuesto, así como de las propiedades del gas que se quiere permear. A continuación se describirá el tipo de mecanismo para cada membrana:

Membranas Porosas: la permeación se produce a través de los poros de la membrana. Se pueden distinguir cuatro tipos de mecanismos:

Difusión de Knudsen: Este mecanismo se aplica cuando el recorrido libre medio de las moléculas es pequeño comparado con el diámetro de poro de la membrana, es decir, las moléculas experimentan muchas más colisiones entre sí que con las paredes de la membrana.

Difusión superficial: en este mecanismo el gas puede fisi-adsorberse o quimi-adsorberse en las paredes del poro de la membrana y migrar a lo largo de su superficie. Este mecanismo puede ocurrir paralelamente con la difusión de Knudsen.

Condensación capilar: se produce por la condensación preferencial en los poros de un componente que está en mayor concentración con respecto a otro. El componente condensado en los poros es evaporado al vacío.

Tamizado molecular: este mecanismo ocurre cuando las moléculas son lo suficientemente pequeñas para pasar a través de los poros, mientras que las moléculas mayores no [14].

Membranas densas: el principal mecanismo de transporte es solución-difusión. Este mecanismo consiste en las siguientes etapas:

1. Difusión y adsorción de las moléculas, por ejemplo de H₂, en el lado de mayor presión de la superficie de la membrana.
2. Disociación de las moléculas de H₂ en sus átomos constituyentes
3. Difusión de los átomos de hidrógeno a través de la matriz metálica de paladio desde el lado de alta presión al de baja presión.
4. En el lado de baja presión se produce la recombinación de los átomos dando lugar, de nuevo, a la molécula de H₂
5. Desorción del hidrógeno molecular de la superficie de la membrana y difusión en el seno del gas [23, 25].

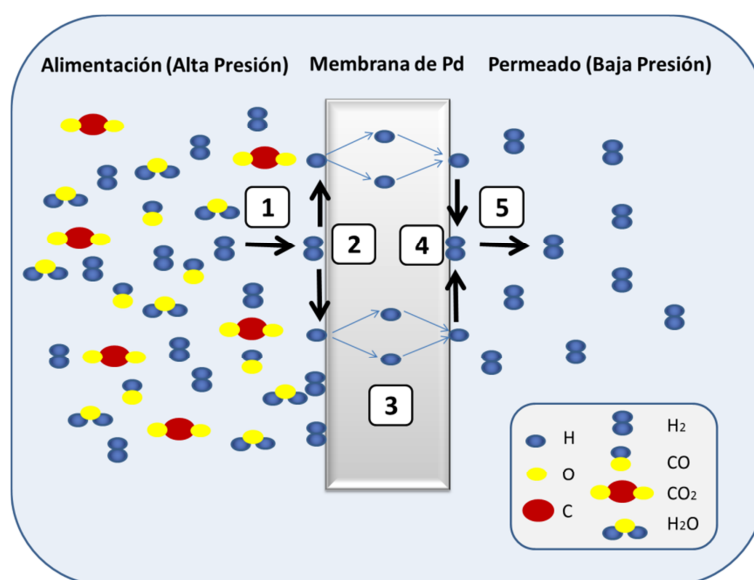


Figura 6 Mecanismo de permeación de hidrógeno a través de una membrana de paladio.

La habilidad de transportar un compuesto, por ejemplo, el hidrógeno a través de una membrana densa, como por ejemplo de paladio, se cuantifica en términos de flujo de gas permeado, permeanza ó permeabilidad.

Se denomina *flujo de gas permeado* a la cantidad (masa o moles) de un gas que permea a través de una membrana por unidad de tiempo y de área de permeación (mol/ s m²).

En particular, el *flujo de hidrógeno* (J_{H₂}) a través de la membrana de paladio está definido mediante la Ley de Fick y es el producto del coeficiente de difusión y el gradiente de concentración (Ecuación 1):

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \times \left(\frac{dC_{H_2}}{dx} \right) \quad (1)$$

Donde J_{H₂} es el flujo de hidrógeno permeado, D_{H₂} es el coeficiente de difusión efectiva del átomo de hidrógeno, y C_{H₂} es la concentración de hidrógeno en la posición espacial x sobre el largo de la membrana.

La concentración C_{H₂} está relacionada con la presión parcial de hidrógeno, P_{pH₂}, de acuerdo a la Ley de Sievert, en condiciones de equilibrio:

$$C_{H_2} = S \times P_{pH_2}^{0.5} \quad (2)$$

Donde S es la constante de Sievert.

Si el hidrógeno adsorbido se encuentra en equilibrio con la fase gaseosa en ambas superficies de la membrana, es posible combinar las ecuaciones (1) y (2) con el espesor de la membrana (γ), obteniendo:

$$J_{H_2} = \frac{L_{H_2}^0}{\gamma} \times (P_{ret_{H_2}}^{0.5} - P_{perm_{H_2}}^{0.5}) \quad (3)$$

Donde L_{H₂}⁰ es la permeabilidad del hidrógeno y P_{ret_{H₂}}^{0.5}-P_{perm_{H₂}}^{0.5} es la fuerza impulsora, P_{ret_{H₂}}^{0.5} es la presión parcial de hidrógeno en el lado de retenido y P_{perm_{H₂}}^{0.5} es la presión parcial de hidrógeno en el lado de permeado.

La *permeabilidad* se define como el flujo de gas permeado por unidad de espesor de la membrana (mol m/ m².s.kPa).

Asimismo, se define como *permeanza* (L_{H₂}⁰/γ) al flujo de gas permeado (J_{H₂}) por unidad de fuerza impulsora (P_{ret_{H₂}}^{0.5}-P_{perm_{H₂}}^{0.5}) a través de la membrana (mol/s m² kPa).

La ecuación (3) es válida para membranas sin defectos superficiales. Tomando en cuenta el transporte de masa de las membranas con defectos en la superficie, la ecuación (3), normalmente, se escribe según la ecuación (4):

$$J_{H_2} = \frac{L_{H_2}^o}{\gamma} \times (Pret_{H_2}^n - Pperm_{H_2}^n) \quad (4)$$

Donde n es la dependencia de la concentración de hidrógeno respecto a su presión parcial y, experimentalmente, alcanza valores en un intervalo entre 0,5 y 1 [25-27].

La expresión entre paréntesis representa la fuerza impulsora de la permeación del hidrógeno. El valor de n, es utilizado como un indicador del paso controlante de la permeación del hidrógeno a través de la membrana de paladio.

Si la difusión del átomo de hidrógeno a través de la membrana densa de paladio es el paso limitante de la reacción, entonces el flujo de hidrógeno es directamente proporcional a la diferencia de las raíces cuadradas de las presiones parciales de hidrógeno, según la Ley de Sievert (Ecuación 3).

Una pequeña desviación del valor teórico de n = 0,5 sugiere que el flujo de hidrógeno no depende exclusivamente de la difusión atómica del hidrógeno a través del paladio. Otros procesos como la adsorción del hidrógeno en la superficie de paladio también pueden influir en la desviación de n [26,28].

Membranas de paladio

Como se había comentado anteriormente, la utilización de las membranas densas de paladio resulta muy atractiva por su elevada permeoselectividad respecto al hidrógeno, así como por el elevado flujo del mismo que permite a su través.

Dicha permeoselectividad está basada en la capacidad del paladio de solubilizar el hidrógeno y adsorber aproximadamente 600 veces su volumen a temperatura ambiente. Sin embargo, su uso no está exento de problemas que deben ser resueltos. Su principal desventaja reside en que a temperaturas inferiores de 571 K y ciertas relaciones H₂/Pd, el metal sufre una transición entre las fases α a β, dando lugar a deformaciones y tensiones de la estructura reticular de la membrana metálica, fragilizándola después de varios ciclos de transiciones. A este fenómeno se conoce como fragilización por hidrógeno ("*embrittlement*"). Para evitar esto, se debe trabajar por encima del punto crítico (571 K y 2 MPa), donde no se presenta la fase β. Otra alternativa es la incorporación de otros metales (como Ag, Au, Cu...) que modifican el diagrama de fases evitando la transición de la fase α a β [25,29].

Otra desventaja que tienen estas membranas es su alta sensibilidad a los sulfuros, cloruros e inclusive el CO [22; 30]. Estos compuestos pueden envenenar la

superficie de la membrana reduciendo la efectividad de permeación del flujo de hidrógeno en un 20 o hasta un 100 %. Las aleaciones con otros metales como Ag y Cu reducen estos cambios significativamente [6]. En general, la aleación de Pd con otros metales como Ag, Cu, Ni, Au y Pt permite mantener una alta permeabilidad de hidrógeno o incluso aumentarla, pero minimiza la transición $\alpha \rightarrow \beta$, reduce la quimisorción de compuestos como el CO, sulfuro y H₂O, al mismo tiempo supone una mejora de las propiedades mecánicas. Debido a esto, este es el método más usado para mejorar la estabilidad de las membranas de paladio [31]

Un punto importante a considerar es que la disponibilidad del paladio en la naturaleza es baja [32], por lo tanto, este metal resulta ser muy caro. Por esta razón, con el objeto de reducir costes, en 1988, Uemiya y colaboradores [33] consiguieron reducir el espesor de las membranas de Pd manteniendo la estabilidad mecánica [34]. A partir de esta fecha, muchos autores han sintetizado membranas de paladio con diferentes espesores bajo diversas técnicas de preparación tales como, la deposición química de vapor (CVD), *Sputtering*, *electroless plating* (ELP), entre otros [35-37]. Con la técnica de ELP, se ha conseguido preparar membranas con espesores entre 5 -20 micras [38-40], así como varios tipos de soportes metálicos [41-43].

En la Tabla 2 se muestra un resumen con las principales compañías e institutos que en estos momentos están desarrollando esta tecnología a escala de planta piloto o superior, así como también se dan ejemplos de diferentes aplicaciones para su uso. Cabe destacar que la membrana utilizada en este trabajo pertenece a la compañía CRI, esta es una membrana de paladio soportado en acero poroso.

Tabla 2. Principales compañías e institutos que en estos momentos están desarrollando membranas [44-61].

Empresa	Tipo de módulo	Diámetro (exterior)	Espesor de la capa de Paladio	Longitud	Método de Fabricación	Soporte	Pd/ Pd (compuesto)	Estatus/Escala	Contacto/persona	Compañía	Aplicación
JM rebresearch	Tubo&módulo	1 pulgada	75 um	20cm	<i>Rolled film</i>	No	Pd/Pd-compuest	5000 Instalado purificador	CMC Instruments GmbH	WPI	Purificadores
CRI/WPI	Módulo	1 pulgada	Pocos microns	40cm (5.5 inch)	<i>Sandwich</i>	No	Pd, PdAg	Comercial	reb@rebresearch.com		Presión diferencial= 26-42 bar
NGK	Tubo&módulo	2 pulgada	Pocos microns	50cm/48 inch	<i>BMM</i>	Metal poroso	Pd, PdAg	Semi-comercial	yhma@wpi.edu	ENEA	Palim=10bar; Psalida=0.34 bar
ECN	Tubo	3 cm	3-9 um	30cm	<i>EP</i>	Metal Poroso	Pd-compuesto	Comercial	pr-office@ngk.co.jp		
DICP/BP	Tubo&módulo	1.4cm	3-9 um	90cm	<i>EP</i>	Metal Poroso	Pd, PdAg, PdCu	Prototipo	lyxu@dicp.ac.cn	ENEA	Palim=10bar; Psalida=0.34 bar
Power&Energy	Tubo	16"*4"/5"*0.5"	5-10 um	90cm(planeado 2011)	<i>EP</i>	Metal Poroso	Pd, PdCu	R&D	info@powerandenergy.com		
ENEA	Tubo	16"*4"/6"*0.75"	5-15um	16" or 5"	<i>Rolled film</i>	316L PSS	Pd-compuesto	Comercial (Ref. metanol)	info@powerandenergy.com	ENEA	Palim=10bar; Psalida=0.34 bar
Sintef	Tubo	1.9 cm D.I.	>20 um	16" or 5"	<i>Sputtering</i>	PSS	Pd, PdCu	R&D	info@powerandenergy.com		
GTI/ASU/Schott Glas	Tubo		<20um	50cm	<i>Sputtering</i>	Metal Poroso	PdAg, PdAu	R&D	Bredesen@Sintef.no	ENEA	Tiempo de vida membrana 2-5años'
Colorado school of mines/Pall/Chevron/ORN	Tubo		<20 um	50cm	<i>EP</i>	316L PSS	PdAg/PdAu	R&D	richard.noble@colorado.edu		
Ida tech	Plato			300 mm	<i>Rolled film</i>	No	PdCu	Comercial	MembraneTechnologies@wahc	WPI	Presión diferencial= 26-42 bar
Wah Chang/NETL/	Plato			101 cm ² up to 1.3 m ²	<i>Rolled Film</i>	No	PdCu	Comercial	hang.com		
Hynine	Plato	2 pulgadas	15um	1 m	<i>EP/coating</i>	No	Pd/PdAg	600 Purificadores en venta	info@membranereactor.com	Universidad de Columbia	Separación de H ₂ para corrientes de reformado <10bar (platos)
MRT	Plato	13cm	15um	0.7m2 Mem.total. Área de Permeación	<i>EP/coating</i>	PSS	Pd/PdAg	Comercial (Ref. Reactor Lecho Fijo)	info@membranereactor.com		

Factores que influyen en la permeación de hidrógeno en membranas de paladio

El flujo de hidrógeno permeado se ve influenciado por diversos factores que reducen la efectividad de la fuerza impulsora o la adsorción disociativa del hidrógeno en la superficie de paladio, incluyendo:

- (i) la dilución del hidrógeno en la corriente de alimentación debido a la presencia de otros gases
- (ii) el agotamiento de hidrógeno en la alimentación tras su permeación a través de todo el largo de la membrana
- (iii) la acumulación del hidrógeno en la superficie adyacente de la membrana debido a limitaciones de transferencia de masa
- (iv) la competición en la adsorción de los gases en la superficie de la membrana. Por ejemplo, el CO puede causar una limitación en la etapa de la adsorción del hidrógeno en la superficie de Pd [62].

Debido a estos factores, el flujo de hidrógeno permeado en una mezcla nunca será igual al flujo permeado cuando se alimenta con hidrógeno puro. Por esta razón, es necesario introducir un **Factor de inhibición** a la permeación de hidrógeno (ecuación 5). Este factor representa el efecto de la inhibición de los factores que causan la reducción de permeación, y se expresa como:

$$Factor\ inhibición = 1 - \left(\frac{J_{H_2\text{puro}} - J_{H_2\text{mezcla}}}{J_{H_2\text{puro}}} \right) \quad (5),$$

donde J_{H_2} puro es el flujo de hidrógeno obtenido cuando el gas alimentado es hidrógeno puro y J_{H_2} mezcla es el flujo de hidrógeno obtenido cuando el gas alimentado es una mezcla de gases.

Variables que afectan a la permeación de hidrógeno

En las ecuaciones (1-4) están representadas diferentes variables que afectan a la permeación del hidrógeno a través de la membrana de Pd. Éstas son las siguientes:

- i. Espesor de la membrana
- ii. Temperatura
- iii. Presión parcial de hidrógeno en la alimentación (Fuerza impulsora) [63].

i. Espesor de la membrana

En las **membranas gruesas** ($< 1 \mu\text{m}$) [25] se considera que la adsorción del hidrógeno ocurre rápidamente. El **paso limitante** de la reacción es su **difusión** a través de la lámina metálica de Pd. En este caso, los átomos de hidrógeno forman una solución ideal en el metal, cumpliendo la Ley de Sievert y siendo n igual a 0,5. Además, el flujo de hidrógeno es inversamente proporcional al espesor de la lámina metálica (γ), tal y como se muestra en la ecuación (3) [28-64].

Sin embargo, en membranas más delgadas ($< 1 \mu\text{m}$), a **bajas temperaturas** la **adsorción del hidrógeno** en la superficie del paladio empieza a ser la **etapa controlante** de la permeación. Cuando la **temperatura aumenta**, la **difusión del hidrógeno** a través de la membrana de paladio pasa a ser la **etapa controlante** [65].

Asimismo, en la literatura se ha observado que las membranas delgadas ($\gamma < 1 \mu\text{m}$) poseen una desviación de la Ley de Sievert normalmente con $n > 0,5$. Esta desviación se asocia a que el fenómeno de difusión de los átomos de hidrógeno a través de la membrana ocurre más rápido que el de disociación y recombinación de los átomos de hidrógeno en ambos lados de la membrana [25-26].

ii. Temperatura

La relación entre la **permeabilidad** del hidrógeno y la **temperatura** se describe siguiendo la ecuación de **Arrhenius** (Ecuación (6)):

$$\ln L_{H_2} = \ln L_{H_2}^o - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Como consecuencia de que la permeabilidad es dependiente de la temperatura y asumiendo que el transporte de masa está controlado por la difusión del hidrógeno a través de la membrana de paladio ($n=0,5$), se pueden combinar las ecuaciones (3) y (6), obteniendo la ecuación de **Richardson** [66]:

$$J_{H_2} = \frac{L_{H_2}^o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{\gamma} \times (Pr et_{H_2}^{0,5} - Pperm_{H_2}^{0,5}) \quad (7)$$

Donde E_a es la energía de activación producida por la difusión.

Asimismo, la energía de activación se obtiene según la ecuación de Arrhenius realizando una gráfica de las permeancias en función de la temperatura a una concentración constante de hidrógeno [67].

A altas temperaturas, la energía de activación de la difusión del hidrógeno (proceso endotérmico), domina sobre la de la adsorción (proceso exotérmico), favoreciendo el proceso global de permeación [64; 68-69].

iii. Presión parcial de hidrógeno en la alimentación

La fuerza impulsora ejerce un gran impacto en el flujo de hidrógeno permeado (ecuaciones (3) y (7)). A mayor fuerza impulsora se consigue mayor flujo de hidrógeno permeado.

Influencia en la permeación de hidrógeno debida a la presencia de otros gases

A continuación se presenta un estudio del estado del arte sobre la influencia de gases tales como N₂, CO, CO₂ y vapor de agua en la permeación del hidrógeno.

Separación de hidrógeno y nitrógeno

Estudios realizados sobre el efecto de inhibición del N₂ en mezclas de H₂/N₂, muestran un incremento gradual del flujo de hidrógeno permeado cuando se aumenta la presión de alimentación y la temperatura [70].

Por ejemplo, A. Li et al. manteniendo la presión de alimentación constante, consiguieron elevar la fracción molar de hidrógeno con respecto al nitrógeno, realizando un aumento del caudal de alimentación de hidrógeno y manteniendo constante el caudal de nitrógeno en 0,1 L/min. Este aumento de la fracción molar de hidrógeno proporcionó un incremento en su presión parcial, obteniendo como resultado, un aumento de la permeación del hidrógeno [71].

Además realizaron estudios sobre el efecto de la temperatura en la permeación del hidrógeno en mezclas 1:1 H₂/N₂. Obtuvieron como resultado que al aumentar la temperatura desde 598 hasta 748 K, siguiendo la Ley de Sievert, consiguieron una mayor permeación de hidrógeno [72].

Asimismo, S. Abate et al., notaron que la presencia de N₂ modifica el rendimiento de permeación de las membranas, además este efecto es proporcional al aumento de las presiones parciales de nitrógeno [38].

Por otro lado, A. Li et al. realizaron experimentos en hidrógeno puro y en mezclas de H₂/N₂ (50/50) a 653 K. Estudiaron el efecto de la permeación de hidrógeno respecto al aumento del caudal de alimentación utilizando diferentes valores de fuerza impulsora [71].

En las mezclas de H₂/N₂ (50/50), obtuvieron una menor permeación del hidrógeno a través de la membrana respecto a la permeación en hidrógeno puro. Sugirieron que esta reducción es debida a efectos de dilución de nitrógeno, el cual produce una reducción en la presión parcial del hidrógeno en la alimentación, causando una reducción de la fuerza impulsora [72]. No obstante, la reducción del flujo de hidrógeno permeado no se explica solamente con los efectos de dilución de los gases.

T. A. Peters y colaboradores exponen que la causa de la reducción del flujo de hidrógeno al pasar de una mezcla de hidrógeno puro a una mezcla binaria de H₂/N₂ (50/50) (%v/v) es debida al efecto de la polarización de la concentración de nitrógeno en la capa adyacente de la membrana, resultando en una reducción de la fuerza impulsora y, consecuentemente, del flujo de hidrógeno permeado [62]

Por otro lado, A. Li et al. realizaron estudios sobre el efecto del aumento del caudal de alimentación en H₂ puro y en mezclas 1:1 H₂/N₂ a 653 K, manteniendo la presión en el lado de permeado en 100 kPa. Al utilizar hidrógeno puro observaron que el flujo de hidrógeno permeado es independiente del caudal de alimentación. Contrariamente, cuando usaron la mezcla de gases, el flujo de hidrógeno aumentaba en función del caudal de alimentación hasta llegar a un punto donde se alcanzó el nivel máximo de permeación. Dieron como explicación que a bajos caudales de alimentación, permea la mayor parte del hidrogeno alimentado, conllevando a una alta reducción de la fuerza impulsora. Sin embargo, a altos caudales de alimentación, la cantidad de hidrógeno que se alimenta es mayor que la cantidad de hidrógeno permeado. Por lo tanto, la permeación de hidrógeno se hace independiente del flujo total del gas alimentado. También notaron que este comportamiento se mantiene con diferentes fuerzas impulsoras. No obstante, cuanto mayor es fuerza impulsora, más rápido se alcanza el nivel máximo de flujo de hidrógeno. Esto se debe a que la cantidad del flujo de hidrógeno permeado es más alto a mayor fuerza impulsora [72].

Asimismo, A. L. Mejdell y colaboradores también estudiaron el efecto del aumento del caudal de alimentación. Para ello, realizaron ensayos con caudales de alimentación entre 0,1 y 0,3 L/min en una mezcla de relación 1:1 H₂/N₂ a 573 K, manteniendo la misma presión de alimentación en todos los caudales estudiados. Obtuvieron una

menor recuperación de hidrógeno a mayores velocidades espaciales. Al mismo tiempo, cuando realizaron este estudio en un intervalo de presiones de alimentación entre 570 y 210 kPa, consiguieron el mismo resultado. La interpretación de este resultado fue el agotamiento de hidrógeno en la alimentación debido a su permeación a través de todo el largo de la membrana, sumando a esto, un posible efecto de la polarización de la concentración.

El efecto del agotamiento de hidrógeno en la alimentación produce una disminución de la presión parcial de hidrógeno en todo el largo de la membrana. Por lo tanto, este efecto viene acompañado de una reducción de la fuerza impulsora que irá decayendo a medida que se alcanza la misma presión parcial de hidrógeno en el lado del permeado [37].

Cabe destacar que en investigaciones recientes, se ha observado el efecto de la coexistencia del nitrógeno y del hidrógeno en la superficie de paladio. W. Wang y colaboradores atribuyeron que el efecto de inhibición de la permeación de hidrógeno a través de las membranas es debido al bloqueo del área efectiva en la superficie de Pd debido a la formación y adsorción de especies (NH_x, x= 0-2) en el paladio. Afortunadamente, estas especies no se difunden a través de la membrana y, por lo tanto, no afectan a su estructura. Asimismo, la membrana se puede regenerar con un tratamiento con hidrógeno puro a suficiente temperatura. Las especies generadas pueden reaccionar formando amonio y desorberse de la superficie de la membrana, dejando los sitios activos libres [73].

Por otro lado, S. Abate et al. realizaron medidas de estabilidad de la membrana a intervalos entre 623-723 K con mezclas de H₂/N₂ (81/19) y (52/48) (% v/v), obteniendo resultados similares a los de W. Wang y concluyendo que el nitrógeno no es un gas inerte. Ellos propusieron, como mecanismo, la formación de compuestos N_x (x= 0-2). No observaron la presencia de amoniaco en el lado del permeado pero sí, la de nitrógeno [38].

A pesar de los resultados anteriores, varios investigadores aceptan que, para cortos períodos de tiempo, la adsorción del nitrógeno sobre la lámina de Pd es muy débil [62-63].

Por otro lado, A. Li y colaboradores realizaron y simularon experimentos de permeación de mezclas H₂/N₂ y de hidrógeno puro. En la simulación, consideraron al nitrógeno como gas inerte, consecuentemente, no se produce su adsorción en la superficie de la membrana. Los resultados experimentales coincidieron con los

resultados obtenidos de la simulación. Por lo tanto, corroboraron que la inhibición del nitrógeno es debido sólo por efectos de dilución en la mezcla binaria, produciendo una reducción de la presión parcial del hidrógeno en los gases alimentados [72].

F. Scura et al. obtuvieron resultados similares a los de A. Li y colaboradores. En su caso, utilizaron una mezcla del 10 (% v/v) de nitrógeno, resto hidrógeno, sin notar una reducción en la permeación de hidrógeno [74].

No obstante, este efecto no fue detectado en las membranas con soporte de acero, tales como las empleadas por T. A. Peters y A. Li [62; 71].

En particular, dependiendo del tipo de soporte empleado, el nitrógeno puede ser un gas inerte o no, produciéndose su adsorción en la membrana de paladio e impidiendo la permeación de hidrógeno. Asimismo, la membrana se puede regenerar ejerciendo un tratamiento con hidrógeno puro.

El efecto de la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases también puede influenciar a la permeación de hidrógeno. S. Abate y colaboradores trabajaron con mezclas de 81 y 52 (% v/v) de hidrógeno, resto nitrógeno. En ambas mezclas, al ir incrementando la fuerza impulsora, se obtuvo una mayor permeación en la mezcla con mayor contenido de hidrógeno. Se puede deducir que las mezclas con un mayor contenido de nitrógeno tienen una presión parcial de nitrógeno más alta que la del hidrógeno, creándose un mayor impedimento para que el hidrógeno pueda permear a través de la membrana. Asimismo, también realizaron estudios a 623; 673 y 723 K en ambas mezclas binarias. Obtuvieron como resultado que con las mezclas con un mayor contenido de H₂, el efecto de la temperatura seguía la Ley de Arrhenius, es decir, el flujo de hidrógeno es proporcional a la temperatura. Sin embargo, al realizar el mismo estudio con la mezcla con un 52 (% v/v) de H₂, no se obtuvo el mismo comportamiento. Ellos argumentan que, al tener una mayor concentración de nitrógeno en la mezcla, éste puede modificar la eficiencia de la permeación de hidrógeno y que, además, este efecto es proporcional a la presión parcial de nitrógeno. El aumento de la presión parcial de nitrógeno conlleva a incrementar la densidad de este gas en el lado del retenido dentro del reactor de membranas, creando una película gaseosa denominada polarización de la concentración [38; 75].

A partir de esta revisión bibliográfica, se puede deducir que la permeación del hidrógeno en presencia de nitrógeno se reduce en comparación con la permeación del hidrógeno puro. Los factores que afectan esta reducción son los que a continuación se mencionan:

Dilución del gas. Comparando con hidrógeno puro, al introducir una mezcla de gas, la presión parcial del hidrógeno se reduce y, por lo tanto, también disminuye la fuerza impulsora. A consecuencia de ello se reduce el flujo de hidrógeno permeado.

Agotamiento de hidrógeno en la alimentación. Al originarse este agotamiento en el lado de alimentación/ retenido, se produce una disminución de la fuerza impulsora que irá decayendo a medida que se alcanza la misma presión parcial de hidrógeno en el lado del permeado.

Polarización de la concentración. Si la membrana es 100 % selectiva a hidrógeno, el nitrógeno que se encuentra en la mezcla de gases queda retenido formando una capa de nitrógeno en la superficie de la membrana, que a su vez, produce una resistencia adicional a la permeación del hidrógeno. Esto causa un insuficiente transporte de masa produciendo una reducción de la presión parcial efectiva del hidrógeno, y consecuentemente, causa una reducción del flujo de hidrógeno. Adicionalmente, este efecto es proporcional a la presión parcial de N₂.

Posible difusión del nitrógeno en la membrana. Al contrario que otros autores, F. Scura y W. Wang notaron la difusión del nitrógeno a través de la membrana. Cabe destacar que ambos autores tienen en común que el soporte utilizado en estas membranas es α -Al₂O₃.

Aumento de la presión y de la temperatura. Típicamente, se espera que siga la Ley de Arrhenius y de Sievert, donde se produce un incremento gradual del flujo de hidrógeno permeado al incrementar la temperatura y la presión.

Caudal de gas alimentado. El aumento de caudal de alimentación produce un aumento del flujo de hidrógeno y, al mismo tiempo, disminuye el valor de la recuperación de hidrógeno. Asimismo, el aumento del caudal de gas alimentado conlleva a un incremento en los valores de flujo de hidrógeno hasta llegar a su máximo nivel de permeación.

Separación de hidrógeno y dióxido de carbono

A.L. Mejdell et al. utilizando una membrana de Pd/Ag de 3 μ m a 653 y 573 K estudiaron el efecto de la inhibición del CO₂ en la permeación de hidrógeno empleando una mezcla 2 y 10 % en mol de CO₂ resto H₂. Con la mezcla de 2 % en mol de CO₂ a 573 K, el flujo de hidrógeno alcanzado fue de aproximadamente 97 % respecto al flujo inicial de la mezcla H₂/N₂. Aumentando la concentración del CO₂ a

10% en mol, obtuvieron un 61% del valor inicial, concluyendo que el efecto de la inhibición aumenta con el aumento en la concentración de CO₂ [76].

Por otro lado, T. A. Peters y colaboradores realizaron ensayos en mezclas de H₂/CO₂ y observaron que, en presencia de CO₂ y altos caudales, el efecto de la polarización de concentración es el efecto dominante en la reducción de la fuerza impulsora y consecuentemente, del flujo de hidrógeno permeado [62].

F. C. Gielens et al. utilizando concentraciones de 20 % (v/v) de H₂ y 20 % (v/v) CO₂ (balance N₂) a temperaturas de 623, 673 y 723 K, obtuvieron una disminución del flujo de H₂ por presencia del CO₂ en la mezcla. Justificaron este comportamiento por la formación de CO en la reacción de WGS inversa [77].

Piensan que una posible causa de la disminución del flujo de hidrógeno puede ser que el CO₂ y/o CO (el CO producido por la reacción de *Water Gas Shift* (WGS) inversa), pueden reaccionar con el hidrógeno para producir carbón y éste se puede depositar en la superficie de la membrana. Además, el carbón producido se incrementa con el tiempo generando un mayor bloqueo en la superficie y causando una disminución en la permeación del hidrógeno.

S. Abate et al. realizaron estudios del efecto del CO y el CO₂ en la permeabilidad de una membrana de Pd/Ag soportada en alúmina. Alimentaron mezclas de H₂/N₂/CO₂ en composiciones de (80/10/10) y (70/10/20) (% v/v), a temperaturas de 673 y 723 K.

A 673 K, en las dos mezclas obtuvieron flujos de permeación de hidrógeno similares. A 723 K, en la mezcla de H₂/N₂/CO₂ (70/10/20) (% v/v) observaron una menor permeación de hidrógeno respecto a la mezcla de H₂/N₂/CO₂ (80/10/10) (% v/v). Atribuyeron este efecto a que el aumento de la temperatura acumula más carbono en la superficie de la membrana debido a la reacción de disociación del CO₂ para formar átomos de C y O₂ que se adsorben en la superficie del Pd. Particularmente, en la mezcla de H₂/N₂/CO₂ (70/10/20) (% v/v), encontraron la presencia de CO₂, H₂ y CO en el lado del permeado. Justificaron este comportamiento argumentando que la presencia de estos gases en el lado del permeado es debida a que en el lado de retenido el CO₂ se disocia en átomos de C y O que se adsorben y se difunden a través de la membrana de Pd, recombinándose posteriormente en CO₂ y CO. Cabe destacar que no realizaron experimentos para confirmar esta suposición. Sin embargo, confirmaron que la membrana no estaba fragmentada [78].

Asimismo, también realizaron estudios sobre el efecto que causa el CO₂ en la nanoestructura de una lámina de Pd/Ag, utilizando 10 y 20 % de concentración de CO₂ a 673 y 723 K. A 673 K, el flujo de hidrógeno permeado se mantuvo prácticamente constante cuando aumentaron la concentración de CO₂. Sin embargo, a 723 K, al aumentar la concentración de CO₂, el flujo de hidrógeno permeado disminuyó considerablemente. Concluyen que a 723 K, disminuye el flujo de hidrógeno debido a la acumulación de C en la superficie de membrana debida a la disociación del CO₂.

Además, realizaron un estudio detallado donde concluyen que el emplear CO₂ en la alimentación produce una modificación reversible *insitu* de las propiedades morfológicas de la membrana de Pd/Ag. La combinación de los átomos de C y O, provenientes de la disociación del CO₂, con el hidrógeno que se difunde a través de la membrana, crea una expansión de la estructura morfológica de la membrana, disminuyendo la permeación del hidrógeno.

Una vez finalizado el experimento, analizaron la estructura de la membrana utilizando la técnica de SEM, demostrando que esta modificación es reversible. Cabe destacar que no se ha encontrado otro trabajo donde expongan resultados similares [79].

Por otro lado, H. Li et al. observaron una reducción del flujo de hidrógeno durante la separación de H₂/CO₂ a temperaturas por encima de los 673 K. Atribuyeron esta reducción a la adsorción reversible del CO₂. También mencionan que, probablemente, a temperaturas mayores de 623 K, puedan ocurrir deposiciones de carbón [80].

Además, A. L. Mejdell et al. sugirieron que el mayor efecto inhibitorio en la permeación del hidrógeno es la contaminación de la membrana. La lenta formación y eliminación de los adsorbentes, causan un obstáculo en el proceso de difusión del hidrógeno a través de la membrana [76].

Por otra parte, A. S. Agustine et al. estudiaron el comportamiento de la permeación del hidrógeno en mezclas de H₂/CO₂ (61,7/38,3) (% v/v) y H₂/He (61,7/38,3) (% v./v.) respecto a la velocidad espacial desde 0 hasta ~ 40000 h⁻¹, a 623; 673 y 723 K y 14400 kPa. En ambas mezclas obtuvieron que la permeación del hidrógeno es directamente proporcional a la velocidad espacial.

A altas velocidades espaciales y a las tres temperaturas estudiadas, observaron que en la mezcla de H₂/CO₂ el flujo de hidrógeno alcanzado fue de aproximadamente 76 % respecto al flujo de hidrógeno puro. Estos resultados mostraron la influencia del CO₂ en la permeación del hidrógeno. Ellos argumentaron que este comportamiento es

debido a la creación de una capa de CO₂ entre el gas alimentado y la superficie de la membrana. Además, observaron la poca influencia de la temperatura en el flujo de hidrógeno permeado.

En ambas mezclas, a velocidades por debajo de 4000 h⁻¹, obtuvieron valores flujo de hidrógeno más bajos que a mayores velocidades espaciales. Explicaron este comportamiento por la ocurrencia de dos efectos: el agotamiento del hidrógeno y la polarización de la concentración de CO₂ en la superficie de la membrana. Cuando aumentaron la velocidad espacial, el efecto de inhibición del CO₂ disminuyó. Justificaron este comportamiento indicando que, a mayores velocidades espaciales, los problemas por transferencia de masa empiezan a ser insignificantes. Por lo tanto, el flujo de hidrógeno permeado empieza a estar afectado por la propia capacidad de permeación de la membrana y por la interacción del hidrógeno con las especies que no permean en el lado del retenido.

De acuerdo a esta explicación, se deduce que, al haber un aumento de la velocidad espacial, el caudal de alimentación puede pasar de ser un flujo laminar a un flujo turbulento y, por lo tanto, a medida que incrementa la velocidad, desaparece la capa creada por el efecto de la polarización de la concentración [81].

En resumen, la permeación del hidrógeno se ve influenciada por el CO₂ debido a los siguientes efectos:

Polarización de la concentración. Un aumento de la concentración del CO₂ en una mezcla binaria conlleva a incrementar su presión parcial. En consecuencia, se crea una capa de CO₂ en la superficie de la membrana, produciendo un impedimento al paso de H₂ a través de ella.

Posibilidad de que se produzca la reacción WGS inversa, generando CO en la mezcla. Se sabe que el CO se adsorbe sobre la superficie de la membrana, generando una competencia con el hidrógeno por los sitios activos del Pd.

Adicionalmente, el CO₂, el H₂ y el CO producidos en la reacción WGS inversa pueden reaccionar generando carbón que puede depositarse en la superficie de la membrana y bloquearla.

Posible adsorción del CO₂ en la superficie de la membrana. Mediante su disociación en átomos de C y O. Este efecto es reversible.

El efecto de inhibición causado por la adsorción del CO y el CO₂ es dependiente de la temperatura. Se sabe que la adsorción de las especies en una superficie dada es inversamente proporcional a la temperatura.

Velocidad espacial. A menores velocidades espaciales, los problemas de transferencia de masa debida al CO₂ inhiben la permeación del hidrógeno. Al aumentar la velocidad espacial disminuye la inhibición, ya que el flujo de hidrógeno empieza a estar afectado por la propia permeación de la membrana y por la interacción de los gases presentes en el medio de permeación.

Separación de hidrógeno y vapor de agua

F. C. Gielens et al. realizaron estudios del efecto del caudal de alimentación sobre mezclas de 20 (% v/v) H₂ y/o 20; 30 (% v/v) H₂O a 623; 673 y 723 K en la permeación de hidrógeno.

En las tres temperaturas estudiadas, observaron una fuerte reducción del flujo de hidrógeno al empezar a alimentar con vapor de agua. Acusaron este comportamiento a la adsorción de los átomos de H₂O en la superficie del paladio, que reducen los sitios activos donde ocurre la disociación de los átomos de hidrógeno y, en consecuencia, disminuye el flujo de hidrógeno. Una vez que ocurrió esta fuerte reducción, apreciaron que el flujo de hidrógeno fue aumentando gradualmente. Este aumento fue más rápido a mayores temperaturas. Ellos anteriormente, habían utilizado la membrana para separar compuestos ricos en carbono. Debido a esto, sugirieron que, probablemente, el agua retiraba los compuestos contaminantes que se habían depositado en la superficie de paladio. Ellos han propuesto que ocurre la siguiente reacción: H₂O + C = CO + H₂ [77].

Por otro lado, H. Gao y colaboradores estudiaron el efecto contaminante del H₂O en la superficie del paladio. Exponen que a bajas temperaturas ocurre la fisi-adsorción del vapor de agua sobre la superficie del Pd. A medida que aumenta la temperatura, se reduce el número de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del Pd y se incrementa su descomposición. Es decir, ocurre la quimisorción disociativa. Lo que significa que pueden ocurrir las siguientes reacciones sobre la membrana de Pd:

- i. El agua se puede descomponer de dos formas:



Donde el hidrógeno adsorbido como (H_{ads}) puede permear en la superficie de la membrana.

ii. El agua se puede reconstruir a través de la reacción de desproporción entre 2 OH y/o la reacción de recombinación de los átomos de H y O.



Sugiriendo que el proceso de descomposición y recombinación (reacciones i y ii), donde el oxígeno queda adsorbido sobre la superficie de Pd, puede afectar a la permeación del hidrógeno, ya que, el oxígeno y el hidrógeno compiten por los centros activos en la membrana de Pd, reduciendo la capacidad de permeación del hidrógeno a través de la membrana [82].

A. Li et. al. estudiaron el efecto de permeación de hidrógeno en función del aumento del caudal de alimentación en mezclas de H₂/CO/H₂O en relaciones de CO/H₂O (1:2) y (2:1), a 653 K. En la mezcla con una relación de CO/H₂O (1:2), obtuvieron una menor permeación de hidrógeno, confirmando que la mezcla con un mayor contenido de vapor de agua produce una mayor reducción en la permeación de hidrógeno. Además, mostraron la posibilidad de que el vapor de agua tiene mayor habilidad de adsorberse que el CO [71].

K. Hou et al. consiguieron resultados similares a los de A. Li et. al., empleando una membrana de Pd/Ag a 548 K, 200 kPa, mezclas de 1 y 5 (% v/v) de H₂O resto H₂ y de 5 (% v/v) de CO resto hidrógeno. En la mezcla con el 5 (% v/v) de vapor de agua, se redujo la permeación en un 70 %, mientras que al utilizar la mezcla con 5 (% v/v) de CO, la permeación se redujo en menos de un 40 %. Cabe resaltar que A. Li et al., luego de realizar los ensayos con vapor de agua, cambiaron esta mezcla por una corriente alimentación de hidrógeno puro. Alcanzaron los mismos valores de permeación de hidrógeno que se consiguieron antes de realizar los ensayos con las mezclas. Con este resultado, confirmaron que la reducción de la permeación producida por la adición de vapor de agua en la membrana se debe a la adsorción de H₂O en la superficie de la membrana que es reversible y no produce cambios estructurales en la membrana de Pd [63].

Por otro lado, A. Unemoto et al. realizaron ensayos de permeabilidad de hidrógeno en una mezcla de 45 (% v/v) hidrógeno, 9,1 (% v/v) H₂O (balance con N₂), a 0,29 MPa, temperaturas de 873 y 773 K, empleando una membrana de Pd/Ag 23 % de 20 μm de

espesor. Contrariamente a lo que esperaban, no observaron algún efecto de inhibición producido por el H₂O [75].

De la misma forma, H. Li. et al a 673 K y 3100 kPa, obtuvieron los mismos valores de permeación con la mezcla binaria de H₂/N₂ que con la mezcla de H₂/H₂O, en ambos casos empleando un 20,5 (% v/v) del gas coexistente con el hidrógeno, concluyendo que el vapor de agua no muestra ningún efecto de inhibición en la permeación de hidrógeno [83].

De acuerdo con la revisión realizada, a continuación se muestran las conclusiones principales:

Adsorción del H₂O en la superficie del Pd. El mayor efecto de inhibición a la permeación de hidrógeno es el producido por la adsorción del H₂O en la superficie del Pd, que, además, es reversible. Cabe mencionar que el vapor de agua posee una mayor habilidad por adsorberse en la superficie de Pd que el CO.

El efecto de inhibición es menor al aumentar la temperatura. La búsqueda bibliográfica muestra que, a temperaturas entre 548 y 653 K, el H₂O se adsorbe en la superficie de Pd, y a partir de, aproximadamente, 673 K no se observa este efecto.

Aumento del contenido de vapor de agua. Al haber un aumento del contenido de vapor de agua se reduce la permeación de hidrógeno es más probable que se adsorba en la membrana de Pd, reduciendo así la posibilidad de que permee el hidrógeno.

Separación de hidrógeno y monóxido de carbono

En 1988, Chabot y colaboradores estudiaron el efecto contaminante del CO sobre una membrana de Pd/Ag de 200 mm de espesor, utilizando concentraciones de CO entre 0,2-9,5 (% v/v) y a intervalos de temperaturas desde 423 hasta 723 K.

A altas concentraciones de CO, 9-4,3 (%v/v), el efecto de la contaminación del CO se empezó a hacer notable a 573 K y fue prácticamente total a los 423 K.

A bajas concentraciones de CO, (2 - 0,2 % v/v), observaron que este efecto de contaminación ocurre sólo a temperaturas por debajo de los 473 K. Entre 648 y 573 K, no se vio afectada la permeación del hidrógeno, inclusive a altas concentraciones de CO. Por encima de 648 K, se hizo notable que una parte del CO reaccionó con el hidrógeno para formar CH₄, CO₂ y H₂O. Cabe destacar que bajo estas condiciones se producen las reacciones de Boudouard y de metanación. Ellos argumentaron que la

ocurrencia de estas reacciones se debe a que probablemente, la membrana actúe como catalizador.

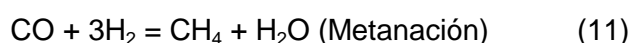
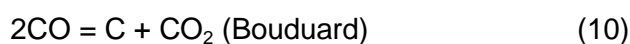
Además, regeneraron la membrana calentándola bajo vacío a temperaturas por encima de los 523 K. Este resultado indica que la contaminación del CO en la membrana es reversible. En base a los resultados que obtuvieron, Chabot et al. argumentaron que, en presencia de impurezas gaseosas, la accesibilidad del hidrógeno para llegar a la superficie de la membrana de Pd puede verse interrumpida por la fuerte adsorción de otras especies. Además, sí la adsorción de estos compuestos predomina sobre la del hidrógeno, entonces, la adsorción pasa a ser el paso controlante de la permeación del hidrógeno, marcando una desviación de la Ley de Sievert [84].

Por otro lado, H. Li et al. realizaron experimentos con membranas de 3 μm de espesor soportadas en tubos de Al₂O₃. En este caso, establecieron, como condiciones de operación, temperaturas entre 593 y 773 K, mezclas H₂/CO 2:1, presiones atmosféricas y flujos totales de 60 ml/min. Cuando empezaron a pasar la mezcla de H₂/CO, en el lado del retenido, determinaron la presencia de CH₄ y H₂O pero no de CO₂. Además, a medida que se incrementó la temperatura, la relación CH₄/CO y H₂O/CO fue aumentando. Argumentaron que los soportes de SiO₂ o Al₂O₃ empleados para la fabricación de la membrana de Pd, pueden acelerar la ocurrencia de reacciones como las de Bouduard y de metanación.

Adicionalmente, H. Li et al. observaron una reducción de la permeación de hidrógeno con respecto al tiempo, atribuyendo este resultado a la formación de carbono debida a la reactividad del CO.

Asimismo, encontraron que, al aumentar la temperatura, se acentuaba el efecto. También realizaron experimentos a diferentes concentraciones de CO, específicamente a 20; 25; 30 y 33,3 (% v/v), resto hidrógeno y a temperaturas de 623; 673 y 723 K.

Por debajo de 623 K, notaron el efecto de la inhibición de la permeación de hidrógeno debida al CO. Argumentaron que con un incremento de la temperatura, aumenta la probabilidad de que ocurran las siguientes reacciones [85]:





Adicionalmente, F. Scura et al. estudiaron el efecto de la concentración de CO a 670 K. Realizaron experimentos con 5; 10; 20 y 50 (% v./v.) de CO resto hidrógeno, utilizando 200 ml/min como caudal de alimentación. Utilizaron una membrana de Johnson Matthey Pd/Ag 77-23 %, espesor= 60 μm; largo= 10 cm y diámetro interno = 1,6 mm. Bajo estas condiciones de operación, al aumentar el contenido de CO, obtuvieron una importante reducción en la permeación de hidrógeno. Adicionalmente, regeneraron la membrana con hidrógeno puro [74].

En base a la búsqueda bibliográfica realizada, para efectuar el estudio de separación de una mezcla binaria de H₂/CO, se tiene que tomar en cuenta los siguientes efectos:

Adsorción de CO. El CO se absorbe fuertemente en la superficie de la membrana de paladio, pudiendo ocupar sus centros activos e impidiendo la adsorción del H₂ [86] que es, esencialmente, el primer paso para que ocurra la permeación de hidrógeno [87 - 88].

Adicionalmente, bajo previo proceso de regeneración de la membrana, se observó que su adsorción del CO es reversible.

Asimismo, al aumentar la presión parcial del CO en la mezcla se facilita su adsorción en la superficie de paladio, creando un mayor impedimento a la permeación de hidrógeno [71; 76].

Concentración de CO. La influencia del CO sobre la permeación de hidrógeno depende de su concentración en la mezcla y de la temperatura de operación. Específicamente, a altas temperaturas, se ha determinado poca influencia del CO sobre la superficie de la membrana [71; 76; 89].

Comparación entre los efectos de inhibición en la separación del H₂ en mezclas de CO, CO₂, H₂O y CH₄

Chabot et al. realizaron experimentos de inhibición con mezclas de H₂, CO, CO₂ y CH₄, resultando que la permeación de hidrógeno es menor en los ensayos con mezcla de gases que en los ensayos con CO, concluyendo que el CO tiene un efecto de inhibición mayor que los otros gases [84].

De la misma forma, Nguyen et al. estudiaron el efecto del CO contenido en mezclas de CO/H₂ y CO/H₂O sobre la permeación de hidrógeno empleando membranas de Pd/Ag de 0,1 mm de espesor. Sus resultados muestran flujos de permeación de hidrógeno similares tanto para el CO/H₂ como para la mezcla CO/H₂O. Observaron que el vapor de agua tiene poco efecto sobre la permeación de hidrógeno a través de la membrana, reduciéndose, únicamente, en un 5 % la permeabilidad de la membrana. Además, argumentan que el CO tiene un efecto de inhibición más fuerte que el agua. Este efecto se hizo más significativo a menores temperaturas y con membranas más delgadas. Asimismo, al emplear membranas más delgadas, el paso limitante del mecanismo de permeación de hidrógeno a través de la membrana es el de la adsorción del H₂ en su superficie. Al haber una competencia con el CO, se reduce la posibilidad de permeación de hidrógeno [90].

Adicionalmente, H. Li et al. empleando tres membranas de espesores entre 5,6 y 6,1 μm, realizaron estudios individuales acerca del efecto del CO, CO₂ y H₂O en la inhibición de la permeación de hidrógeno. Las condiciones de operación fueron: temperatura de 673 K, variando la presión de alimentación y manteniendo la fuerza impulsora a 1000 kPa.

En mezclas de H₂/N₂ y H₂/H₂O con una composición de (79,5/20,5) (% mol), obtuvieron valores de flujo de hidrógeno parecidos, mostrando que el vapor de agua ejerce el mismo efecto de inhibición comparado con las mezclas de H₂/N₂. Su resultado no fue comparable con otros resultados obtenidos en la bibliografía debido a que emplearon un caudal de 67,9 NL/min, valor muy diferente a los caudales de alimentación utilizados por otros autores. Argumentaron que, a este caudal, la recuperación de hidrógeno sufre una fuerte reducción debido al agotamiento del hidrógeno en el lado del retenido, siendo en este caso, la influencia del vapor de agua poco significativa.

Respecto a las mezclas H₂/CO y H₂/CO₂, a pesar de haber trabajado a bajas concentraciones de CO y CO₂, por ejemplo 6,3 (% mol) de CO y/o CO₂, notaron un efecto inhibitor más fuerte en las mezclas de H₂/CO que en las mezclas de H₂/CO₂.

No obstante, al incrementar la concentración de CO₂ desde un 6,3 (% mol) hasta un 20,5 (% mol) en las mezclas de H₂/CO₂, notaron la presencia de pequeñas cantidades de CO. Indicando la ocurrencia de la reacción WGS inversa. Para evaluar esta pequeña formación de CO, compararon el flujo de hidrógeno obtenido en la mezcla de H₂/N₂ con la mezcla H₂/CO con un 6,3 (% mol) de CO y/o N₂. Consiguieron como

resultado que el flujo de hidrógeno permeado en la mezcla binaria de H₂/CO fue un 20 % menor que el flujo obtenido en la mezcla binaria H₂/N₂.

En referencia a estos resultados, la influencia de los gases co-existentes con el hidrógeno en su permeación sigue el siguiente orden: FH₂/H₂O~FH₂/N₂>FH₂/CO₂>FH₂/CO.

Asimismo, evaluaron el efecto de inhibición de cada uno de los componentes de una mezcla de H₂/H₂O/CO/CH₄/CO₂ (54/13,9/3,6/1,1/17,3) (% v/v), obteniendo como resultado que el flujo de hidrógeno permeado se redujo en un 20 % respecto a la mezcla binaria de H₂/N₂ con un 54 (% v/v) de contenido de hidrógeno.

Además, para valorar el efecto causado en la permeación de hidrógeno por cada uno de los gases co-existentes en la mezcla de H₂/H₂O/CO/CH₄/CO₂, fueron cambiando cada uno de los gases por N₂. Obtuvieron como resultado que el CO causa un efecto de inhibición mayor seguido por el CO₂, CH₄ y H₂O.

Argumentaron que tanto el CO como el CO₂ pueden impedir la permeación de hidrógeno debido a su adsorción en la superficie de la membrana [83].

Por otro lado, A. Li, estudiaron la influencia del H₂O/CO sobre la permeación del hidrógeno. Para ello realizaron estudios de mezclas H₂O/CO (1:2) y (2:1). Obtuvieron como resultado que el vapor de agua ejerce un efecto de inhibición más fuerte que el CO. Explicaron que, a pesar de que el agua no se adsorbe tan fuertemente sobre la superficie de paladio, ésta tiene la capacidad de adsorberse con mayor facilidad que el CO.

Además, demostraron que esta adsorción es reversible cuando observaron que en el momento de dejar de pasar vapor de agua en una mezcla de H₂O/H₂, se alcanzaron los mismos valores de flujo de hidrógeno que en ensayos anteriores realizados con hidrógeno puro [71].

Asimismo, K. Hou et al. a temperatura de 548 K compararon la permeación de hidrógeno en mezclas binarias de H₂/H₂O y H₂/CO. Observaron que con un 5 (% v/v) de vapor de agua, la permeación de hidrógeno se redujo en un 70 % respecto a la permeación de hidrógeno puro.

De la misma forma, con 5 (% v/v) de CO, la permeación de hidrógeno se redujo en aproximadamente un 40 %. Atribuyendo a que el vapor de agua tiene un efecto

inhibidor más fuerte que el CO debido a que el agua tiene una mayor capacidad de adsorción en la membrana de Pd/Ag [63].

En concordancia a lo expuesto anteriormente, Dominic R. Alfonso realizaron estudios comparativos respecto a las interacciones del CO y del H₂O en la superficie del Pd (111). Obtuvieron como resultados que el vapor de agua tiene un efecto contaminante mayor que el CO, debido al hecho de que el agua se disocia fácilmente en la superficie del Pd y originando la adsorción de O en la superficie del Pd, que es a su vez, es más contaminante que el CO [91].

Adicionalmente, A. Li et al. a 653 K y 300 kPa realizaron experimentos en mezclas binarias de hidrógeno con N₂, H₂O y CO, fijando un caudal de 100 ml/min de N₂, CO o H₂O para cada mezcla y fueron aumentando el caudal total de alimentación.

A bajos caudales de alimentación, obtuvieron como resultado valores de permeación similares. A medida que incrementaron el caudal de alimentación, observaron que el vapor de agua ejerce una influencia mayor en la permeación de hidrógeno causando una disminución del flujo de hidrógeno. Concluyendo que, a 653 K el efecto de la inhibición de los gases en la permeación del Hidrógeno se corresponde según: H₂O > CO > N₂. [71].

Por otro lado, K. Hou y colaboradores consiguieron el mismo resultado a una temperatura de 548 K, obteniendo un mayor efecto inhibitor del agua que del CO y CO₂ [63].

En general, a la hora de realizar estudios acerca de la influencia de otros gases sobre la permeación de hidrógeno, es importante conocer:

El espesor de la membrana. Ya que dependiendo de su espesor, el comportamiento de la permeación es diferente.

En membranas finas o ultrafinas ($\gamma < 1 \mu\text{m}$), el paso controlante de la permeación del hidrógeno es su adsorción en la superficie de la membrana. No obstante, en membranas más gruesas ($\gamma > 1 \mu\text{m}$), el paso controlante pasa a ser la difusión de los átomos de hidrógeno en la membrana.

Posible adsorción de otros gases en la membrana. Se ha determinado que los gases que se adsorben en la superficie de la membrana, son aquellos que tienen un mayor efecto inhibitor sobre la permeación de hidrógeno a través de la membrana.

Estos gases ejercen una competencia con el hidrógeno por los centros activos del paladio, pasando a ser la adsorción la etapa controlante del proceso de permeación de hidrógeno a través de la membrana de paladio.

Los gases que se pueden adsorber en la superficie de paladio son: CO; H₂O y CO₂.

También, se ha puntualizado que la adsorción del CO es más fuerte que la del CO₂ y el H₂O. Sin embargo, el H₂O tiene una mayor facilidad por adsorberse que el CO₂ y el CO.

Además, es importante resaltar que la adsorción de todos estos gases sobre la lámina de paladio es un proceso reversible.

Asimismo, como la adsorción es inversamente proporcional a la temperatura, dependiendo de la temperatura en que se esté realizando el ensayo, el efecto de la adsorción de estos gases pasa o no a ser más dominante que, por ejemplo, el efecto de la concentración de la polarización.

A mayores temperaturas, el efecto de inhibición pasa a ser la concentración de los gases co-existentes con el hidrógeno en el medio de permeación.

En general, la mayoría de las membranas estudiadas siguen la Ley de Sievert. Durante toda esta revisión bibliográfica, se ha observado que al producirse la adsorción de los gases en la superficie de la membrana de Pd, la mayoría de las membranas sufren una desviación de esta Ley.

Producción de reacciones derivadas de las mezclas de gases empleadas. En las mezclas de H₂/CO₂, existe la posibilidad de que se produzca la reacción WGS inversa, generando como producto de la reacción CO y H₂O. Por lo tanto, la adsorción del CO y H₂O produce una reducción del flujo de hidrógeno permeado.

Aumento de la concentración de los gases coexistentes con el hidrógeno. Si se mantiene la presión de alimentación en todas las mezclas binarias, al incrementar la concentración del gas co-existente, se produce una disminución de la concentración de hidrógeno y, por lo tanto, de su presión parcial.

Además, al haber una mayor concentración de los gases co-existentes con el hidrógeno, existe una mayor probabilidad de que se produzca el efecto de la polarización de la concentración.

Aumento del caudal de alimentación. A mayores caudales de alimentación, el efecto del vapor de agua sobre la permeación de hidrógeno es mínimo en comparación a las mezclas de H₂/N₂.

En mezclas binarias de H₂/CO₂, se observó que el efecto de la inhibición en la permeación de hidrógeno a bajas velocidades espaciales, (< 4000 h⁻¹), se debe a problemas de transferencia de masa.

Al ir aumentando la velocidad espacial, el flujo de hidrógeno se empieza a afectar por la propia permeación de la membrana y por la interacción de los gases co-existentes.

Sistemas híbridos e integrados en los que se pueden emplear las membranas de paladio. Reactores de Membranas

En la Tabla 1 se mostraron algunas aplicaciones industriales donde se está desarrollando la tecnología de membranas de paladio en reactores de membrana.

De acuerdo con la definición de la IUPAC, un reactor de membranas es un mecanismo que combina la separación de gases a través de membranas con las características típicas de los pasos de una reacción catalítica acoplados en una sola unidad (Ver Figura 7). En particular, la membrana no solamente juega un papel de separación sino que también forma parte del mismo reactor.

En otras palabras, un reactor de membranas es un dispositivo que sustrae selectivamente un producto del sistema de reacción, dando la posibilidad de alcanzar una conversión más alta de la del proceso tradicional bajo mismas condiciones de operación [25].

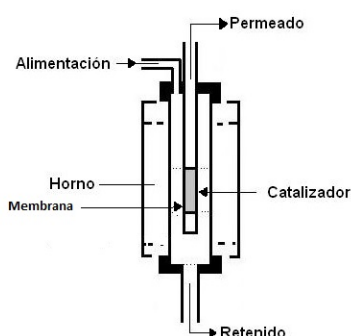


Figura 7 Representación de un reactor catalítico de membranas.

Desde 1998 hasta hoy en día, se han generado más de 500 publicaciones que demuestran las ventajas de los reactores de membranas, entre ellas se puede

mencionar [28; 39; 92] la disminución del número de operaciones unitarias, su fácil operatividad, alta selectividad y permeabilidad para transporte de componentes específicos, son compatibles entre diversas operaciones en sistemas integrados, así como su bajo requerimiento energético, entre otros [6].

Aplicación de los reactores de membranas en reacciones limitadas termodinámicamente

Una de las aplicaciones fundamentales de los reactores de membranas es la mejora de una reacción limitada por el equilibrio mediante una permeación selectiva de uno de los productos de reacción a través de la membrana. Por ejemplo, si se utilizan reactores catalíticos de membranas de paladio en la unidad de *Water Gas Shift* (WGS) ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\Delta H^\circ = 41 \text{ kJ/mol}$)) donde se produce la eliminación constante de los productos de reacción, se podría reducir la cantidad de catalizador en la reacción, así como, la reducción del tamaño de la zona de operación y, conjuntamente, mejorar las condiciones de presión y de temperatura [93].

Industrialmente la reacción *shift* se ha usado desde comienzos del siglo XX en la producción de hidrógeno a partir de gasificación de carbón para la síntesis de amoníaco en el proceso Haber-Bosch. Asociada a la captura de dióxido de carbono en pre-combustión, ha experimentado un resurgir en su estudio a nivel científico y en su desarrollo tecnológico.

Se trata de una reacción reversible, moderadamente exotérmica, limitada termodinámicamente a alta temperatura y cinéticamente a baja temperatura. A nivel industrial la operación se realiza en dos reactores catalíticos adiabáticos en serie, con enfriamiento intermedio. El primero se denomina de alta temperatura, operando a una temperatura de entrada en el intervalo de 593 a 633 K, mientras que el segundo, de baja temperatura lo hace a 473 K. Las primeras plantas europeas de demostración de la tecnología de captura de CO₂ en pre-combustión, ELCOGAS IGCC en Puertollano, España y Willem-Alexander Nuon IGCC, en Buggenum, Holanda, han adoptado esta tecnología *shift* de doble etapa, muy extendida y probada, y disponible comercialmente, para la producción de CO₂ e H₂ a partir de una corriente rica en CO.

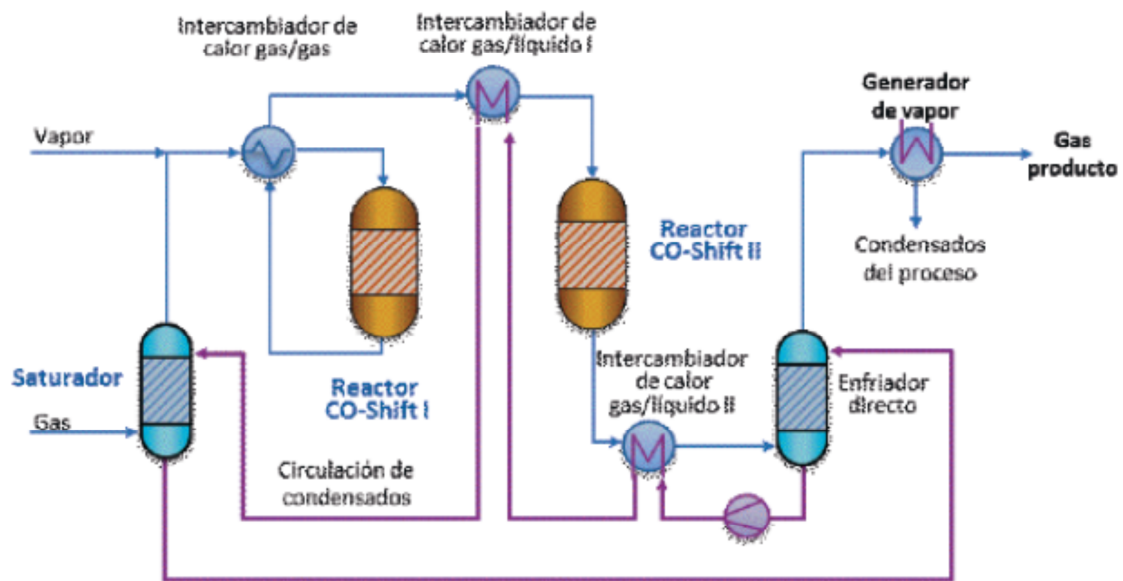


Figura 8 Esquema de un proceso convencional de WGS en dos etapas con enfriamiento intermedio.

En la etapa de alta temperatura se distingue entre catalizadores dulces, para los que es necesario retirar azufre de la corriente a tratar y ácidos que operan con azufre pero cuyo coste es mayor. La eficiencia en la conversión de CO es normalmente superior al 90%. Desde que Bosch y Wild lo patentaron en 1914, el catalizador dulce basado en óxidos mixtos de Fe/Cr se ha utilizado para la reacción *shift*, siendo ampliamente utilizado a nivel industrial para la reacción a alta temperatura. La formulación más habitual contiene alrededor de 80–90% en peso de Fe₂O₃, 8–10% Cr₂O₃, y el resto son promotores y estabilizadores entre los que hay que citar los óxidos de cobre, aluminio, magnesio y zinc.

Los catalizadores de baja temperatura o de segunda etapa *shift* están igualmente muy estudiados. La introducción del catalizador Cu-ZnO a principios de los años sesenta y posteriores formulaciones (Cu-ZnO-Cr₂O₃, Cu-Zn-Mn-Cr₂O₃ y especialmente Cu-ZnO-Al₂O₃) han permitido la producción de catalizadores con una elevada y estable área superficial que ha servido para estandarizar industrialmente la etapa *shift* de baja temperatura, que opera casi exclusivamente con catalizadores Cu-ZnO-Al₂O₃ [94].

Considerando esta aplicación concreta, si se compara los reactores convencionales de lecho fijo con los reactores de membrana, éstos poseen ciertas ventajas como:

- Mejora el rendimiento de las reacciones. Por el principio de *Le Chatelier*, al extraer uno de los productos de la reacción, ésta se ve desplazada hacia los productos.
- Los reactores de membrana se pueden dividir en dos compartimentos individuales. Esto es muy importante, porque se consiguen gases de alta pureza. Por ejemplo, si se estudia la reacción WGS, en el lado del permeado se consigue hidrógeno, y en el lado del retenido, se obtendría CO₂ si la reacción tiene una conversión completa.
- Se evita tener que enfriar el gas sintético producido con la finalidad de mejorar la conversión de CO. Por un lado a temperaturas elevadas se mejora la permeación de hidrógeno, por otro lado, la reacción *shift* es exotérmica, por lo tanto, la conversión de CO es mayor a menores temperaturas. No obstante, se ha confirmado que a temperaturas superiores de 573 K, la conversión de CO obtenida en los reactores de membrana es más alta que la predice el equilibrio termodinámico [95].
- Disminuye notablemente la relación de vapor/CO la cual debe de operar un reactor convencional de WGS, por ejemplo de una relación 9:1, a una relación aproximadamente de 2:1. Se sabe que altas relaciones de vapor/CO, pueden incrementar la velocidad de la reacción WGS. Al utilizar un reactor de membranas, debido a que el equilibrio se encuentra desplazado hacia los productos, se puede obtener la misma conversión que en un sistema tradicional pero, empleando un menor contenido de vapor de agua.
- Reduce significativamente la energía necesaria para comprimir el CO₂ debido a la completa selectividad de la membrana. A diferencia de otros procesos, el CO₂ de salida mantiene la misma presión de operación que en el proceso de separación de gases a través de la membrana.
- La combinación de dos procesos (reactor catalítico y unidad de separación de gases) en una sola unidad, elimina la necesidad de instalar una unidad de purificación de PSA y, por lo tanto, reduce el coste inmovilizado [28; 95; 97 - 99].

Como punto adicional, estas membranas poseen la habilidad única para ser infinitamente selectivas al hidrógeno y además, pueden operar bajo el intervalo de temperaturas donde opera la unidad de WGS [72]. Esta característica particular hace que se pueda combinar la membrana con un catalizador específico para la reacción WGS, dando origen al concepto de reactor de membrana.

Por estas razones, los reactores de membranas son excelentes candidatos para la purificación de hidrógeno, especialmente cuando se combina dentro del reactor de membranas la reacción y la separación en una sola unidad [28].

Los resultados más relevantes del uso de reactores catalíticos de membranas en los que se combina el uso de éstas con catalizadores y su aplicación a reacciones limitadas termodinámicamente han sido recopilados en varios *reviews* [28; 95, 100].

En el *review* de Mendes et al., se presenta una revisión detallada de la reacción *shift* en procesos industriales, se estudia la influencia de parámetros tales como la temperatura y composición del gas de alimentación sobre el sistema de reactor catalítico de membranas. También se analiza el comportamiento de la reacción empleando reactores tradicionales, realizando un análisis exhaustivo de los catalizadores más utilizados como de Fe y Cu. Además, realizan un análisis de desarrollo de nuevos catalizadores para la reacción *shift*. Asimismo, seleccionan el catalizador para emplearlo en un reactor de membranas. Estudian la cinética y los mecanismos de reacción de los catalizadores seleccionados, así como el sistema de purificación de hidrógeno utilizando reactores de membranas para, posteriormente realizar un análisis de los resultados obtenidos de varios trabajos científicos al estudiar los efectos de la temperatura, la relación H₂O/CO, la presión y el gas de arrastre sobre el reactor catalítico de membranas. Luego de comparar los resultados concluyen que: a temperaturas superiores de 573 K, la conversión de CO obtenida en los reactores de membrana es más alta que la predice el equilibrio termodinámico; la relación H₂O/CO > 1/1 afecta positivamente la conversión de CO; un aumento de la presión y por lo tanto, de la fuerza impulsora favorece la permeación de hidrógeno y consecuentemente aumenta la conversión de CO; la utilización del gas de arrastre disminuye la presión parcial de hidrógeno en el lado del permeado, aumentando la fuerza impulsora y obteniendo como resultado una mayor permeación de hidrógeno [95].

K. Babita y colaboradores, en su revisión, presentan un estudio de los aspectos termodinámicos de la reacción WGS en lecho fijo, así como de la estabilidad y la selectividad de los catalizadores utilizados para esta reacción. Seguidamente, realizan un estudio de los diferentes tipos de membranas utilizadas para la permeación de hidrógeno así como del tipo de catalizador. Estudian los mecanismos y la cinética de la permeación y de la reacción *shift*, así como algunos aspectos en el diseño y configuración de los reactores de membrana, y comparan diferentes modelos de simulación de reactor catalítico de membranas. Por último, realizan un análisis técnico-

económico de la viabilidad de la utilización de reactores catalíticos de membranas, aplicado a sistemas de pilas de combustible. Concluyen que no hay datos suficientes en la literatura para realizar un análisis del coste económico de su aplicación [100].

Asimismo, Lu y colaboradores realizan un resumen sobre los avances en membranas densas y porosas y comparan las propiedades de separación en los reactores de membranas, en particular, de las reacciones de reformado de gas natural, así como de la reacción *shift*. Argumentan que muchas de las revisiones del estado del arte acerca de reactores de membranas manifiestan la necesidad de optimizar la tecnología de membranas para su potencial aplicación industrial. Señalan que, una vez que los problemas se solventen, los beneficios de utilizar un reactor catalítico de membranas a nivel industrial serán más realistas [28].

Por otro lado, además de estos *reviews*, A. Criscuoli et al. realizaron una comparación entre los ensayos realizados en un reactor de lecho fijo y en un reactor de membranas de paladio utilizando dos mezclas de gases de $CO/CO_2/H_2/N_2/CH_4$ de (32/12/4/52 y 12,27/11,49/75/0/1,24) (% v/v). En el reactor de lecho fijo, a 595 K y manteniendo una relación H_2O/CO de 1, obtuvieron una conversión de CO de aproximadamente un 45 % al emplear la mezcla con un 32 (% v/v) de CO. Por el contrario, al emplear la mezcla con un 12,27% de CO, la conversión fue de aproximadamente un 35 %. Argumentaron que, cuando la composición del gas de entrada era termodinámicamente más favorable, consiguieron la más alta conversión. Es decir, cuando la energía de Gibbs necesaria para que ocurra la reacción tiene un valor más negativo, se alcanza más conversión de CO. Al utilizar un reactor de membranas utilizando helio como gas de arrastre y manteniendo las mismas condiciones de operación, incrementaron los valores de conversión de CO desde un 45 a un 100 % en la mezcla con un 32 (% v/v) de CO y desde un 35 % a un 50 % en la mezcla con un 12,27 % de CO. Concluyeron que la permeación de hidrógeno a través de la membrana creó un efecto favorable en la reacción. Asimismo, a partir de los datos teóricos, determinan que el grado de conversión de CO depende del espesor de la membrana de paladio [97].

Tosti realizó una descripción general acerca del estado del arte en la producción de membranas de paladio en los laboratorios de ENEA, en Italia. En particular han construido un reactor de membranas que alberga 19 tubos de membranas de Pd-Ag con un espesor entre 50-60 μm , diámetro de 10 mm y largo de 250 mm. Este reactor se utilizó para producir hidrógeno procedente de la reacción del reformado de etanol con vapor de agua. Obtuvieron 210 NL/h de hidrógeno puro al introducir 500 g/h de una mezcla agua/etanol con una relación molar de 10,5/1 a una temperatura de 673 K.

En otro experimento, empleando la misma reacción y utilizando el mismo reactor a 723 K, 200 kPa y utilizando nitrógeno como gas de arrastre, obtuvieron una recuperación de hidrógeno del más del 80 %. Tosti expone que las condiciones de operación en los reactores de membrana son diferentes a las de los procesos tradicionales donde no se utilizan membranas. Por ello, es importante desarrollar nuevos conceptos de diseño donde se pueda optimizar la recuperación del hidrogeno en reacciones limitadas termodinámicamente. [101].

En general, los autores anteriormente mencionados señalan las ventajas de trabajar con reactores de membranas utilizando reacciones limitadas termodinámicamente, lo que supone un factor limitante para los sistemas tradicionales. Siendo esta tecnología de gran interés. No obstante, integrar el concepto de trabajar con la reacción WGS y un reactor de membranas representa un desafío debido a que las condiciones de operación típicas, son diferentes de aquellas con las que se suele trabajar en sistemas de separadores de membrana. Esto se debe a que se pueden desarrollar altos gradientes de temperatura a lo largo del reactor, reacciones secundarias no deseadas (Bouduard, metanación) e inestabilidad en las presiones de permeación, entre otros [93 - 102].

Principales experiencias de membranas y reactores de membrana a escala de planta piloto o superior

Como se comentó anteriormente, a escala industrial, la producción de hidrógeno proviene de la gasificación del carbón, del reformado del gas natural y de la biomasa, entre otros procesos.

Uno de los trabajos pioneros en utilizar membranas para las reacciones de reformado de metano y la reacción *shift* para la producción de hidrógeno fue desarrollado en 1991 en la Universidad de Waseda en Japón. Emplearon una membrana de 20 μm de espesor, depositada sobre un metal poroso. Para ambas reacciones utilizaron reactores tubulares a temperaturas entre 623 y 723 K. Alcanzaron una mejora significativa en la conversión de metano comparando los valores de la reacción en equilibrio.

Posteriormente, se utilizaron las mismas membranas en las industrias de Tokio Gas y Mitsubishi Heavy Industries, donde se construyó la primera planta a escala piloto de reformado empleando membranas. El reactor de reformado es un reactor de lecho fijo, cilíndrico, con un diámetro de 0,06 m y 1 m de largo. El módulo de membranas está dispuesto de 96 piezas de 0,05 m de largo. Utilizaron como alimentación gas ciudad,

que contiene un 90 (% v/v) de metano a una temperatura entre 773 y 823 K y una presión de 1000 kPa. Luego de operar en periodos superiores a 1600 horas, obtuvieron como resultado una producción de 20 Nm³/h de hidrógeno con una pureza de 99,999 %.

Otro trabajo pionero fue desarrollado en Canadá en 1990 por la Universidad de British Columbia en Calgary. Adris y colaboradores inventaron el concepto de utilizar un reactor de lecho fluidizado de membrana en la reacción de reformado de metano y vapor. Este concepto se comprobó en una planta piloto en un reactor de lecho fluidizado de 0,097 m de diámetro y utilizando membranas de Pd de Johnson Matthey Ltd. A temperaturas por encima de los 10273 K y a 1500 kPa de presión, obtuvieron una capacidad de producción de 6 Nm³/h [103].

Pese a que tal como se ha discutido en la revisión del estado del arte, desde 1998 hasta hoy en día han aparecido en la literatura más de 500 *publicaciones sobre investigaciones en reactores de membrana, se han encontrado pocas con aplicaciones industriales* a gran escala. En la presente investigación, se ha trabajado a escala de planta piloto, realizado estudios en el caso del proceso de ciclo combinado de gas natural de una central eléctrica, así como también se han efectuado estudios a casos realistas como la planta de gasificación integrada en ciclo combinado de Växo Värnamo en Suecia, motivo por el cual este trabajo es novedoso

El objetivo del proyecto del caso de estudio de la planta de Växo Värnamo fue, demostrar la producción de un gas de síntesis rico en hidrógeno sobre la base de emplear vapor/oxígeno como agente de gasificación de la biomasa. El diagrama de este proceso está representado en forma de bloques (

Figura 9).

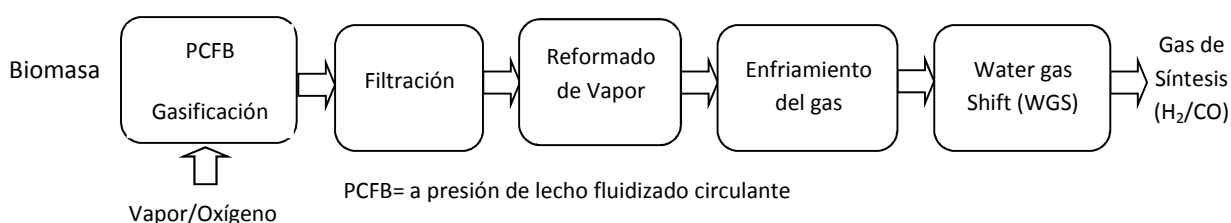


Figura 9 Esquema de bloques del proceso de producción de hidrógeno de la planta de Växo Varnåmo.

La primera parte muestra la alimentación de la biomasa previamente secada al gasificador con una relación dada de vapor/oxígeno quemado. En la segunda etapa, el gas continúa a una unidad de eliminación de partículas, en concreto un filtro de gas a

alta temperatura. Luego pasa a una unidad de reformado de vapor. A continuación, para evitar la sinterización y la desactivación del catalizador de Fe₃O₄/Cr₂O₃ empleado en la unidad de WGS, en la siguiente etapa el gas pasa a la unidad de enfriamiento del mismo (aproximadamente desde 1313 K hasta 593 K [93]). Una vez se ha enfriado el gas, la siguiente etapa del proceso es la reacción *Water Gas Shift* [104]. Bajo estas condiciones, el contenido de hidrógeno en el gas de síntesis alcanza valores entre 35 y 45 (% v/v) y el contenido de CO se ubica entre el 40 y 60 (% v/v) [105]. Debido al alto contenido de estos gases en el gas de síntesis, la propuesta de esta tesis fue la optimización de este proceso empleando una unidad de reactor catalítico de membranas donde la etapa de reactor de WGS y la separación de hidrógeno podría quedar reducida a una sola etapa, lo que conduciría a un sistema más integrado, dando como resultado el siguiente esquema (Figura 9).

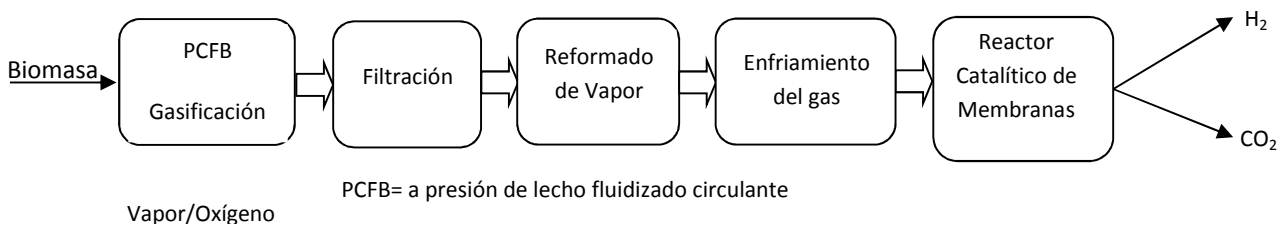


Figura 10 Optimización del proceso de producción de hidrógeno en la planta de Växo Varnämo.

Objetivos y alcance de la investigación

Debido al incremento del coste de la energía, es de vital interés buscar nuevas alternativas para valorizar los gases producidos dentro de procesos industriales tales como los de gasificación, así como reducir las emisiones de CO₂ debido a su contribución al efecto invernadero.

Dentro de este marco, el objetivo principal de este estudio es la optimización del proceso de enriquecimiento de hidrógeno de los principales gases provenientes de procesos tales como de gasificación, reformado auto-térmico de gas natural, entre otros, utilizando como herramienta un reactor/separador de membrana.

La capacidad de controlar la permeación de hidrógeno de la mezcla de gases tales como N₂; CO; CO₂, H₂O (vapor), así como la de mejorar el rendimiento de reacciones tales como la WGS es la clave de este sistema. Este trabajo se basa en esta propuesta.

Para lograr este objetivo, esta tesis se ha enfocado en dos partes fundamentales:

En la primera parte se realiza un estudio detallado del proceso de permeación del hidrógeno a través de una membrana inorgánica de paladio. Para ello fue crucial:

- ❖ Realizar una caracterización del comportamiento de la permeación del hidrógeno puro a través de las membranas inorgánicas de paladio. Para lograr esta caracterización se llevarán a cabo estudios sistemáticos sobre el efecto del caudal de alimentación, presión y temperatura sobre la permeación del hidrógeno.
- ❖ Identificar y comprender los diferentes factores que influyen en la separación del hidrógeno de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias de los principales gases provenientes del proceso de gasificación, es decir N₂, CO, CO₂, H₂ y H₂O. Para alcanzar este objetivo se llevarán a cabo estudios sistemáticos para determinar el efecto de gases como N₂, CO, CO₂ y H₂O (vapor), así como del caudal de alimentación, presión y temperatura sobre la permeación del hidrógeno.

Seguidamente, y de acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios de caracterización del proceso de permeación de hidrógeno a través de membranas inorgánicas de paladio utilizando una mezcla de gases, en la segunda parte de este estudio se evalúa el concepto de reactor catalítico de membranas aplicado a la

reacción *water-gas-shift*. Para completar satisfactoriamente este objetivo, es necesario:

- ❖ Evaluar las ventajas de utilizar un reactor catalítico de membranas sobre un reactor de lecho fijo.
- ❖ Evaluar el efecto de la presión de la temperatura sobre la permeación de hidrógeno a través de la membrana.
- ❖ Analizar la posibilidad del efecto catalítico de la membrana sobre la reacción *shift*.
- ❖ Determinar la permeabilidad de la membrana en ausencia y en presencia del catalizador.

- ❖ Llevar a cabo la caracterización de las reacciones catalíticas, así como realizar el análisis de sensibilidad del proceso para incrementar la conversión de CO de la reacción *Water Gas Shift* (WGS) empleando un reactor catalítico de membranas. En esta fase, se han analizado dos posibles casos.
 - i. En el primero, se han realizado estudios en el reactor catalítico de membranas utilizando un catalizador comercial de Fe/Cr. En este caso se consideró la permeación de hidrógeno a través de la membrana de paladio como el factor de control del proceso. Se analizará la recuperación de hidrógeno, así como el efecto de la permeación del mismo sobre la conversión de CO.
 - ii. En el segundo, se han llevado a cabo ensayos en el reactor catalítico de membranas pero, en este caso controlado por la eficacia del catalizador empleado, Fe/Cr ó ZnO/ZnAl₂O₄. Adicionalmente, se han realizado estudios de desactivación del catalizador en condiciones de altos contenidos de CO₂ y variación en la relación H₂O/H₂ en el sistema de reacción/separación. Además se sostendrá una comparación entre ambos catalizadores, definiendo para qué proceso industrial convendría utilizar el catalizador de Fe/Cr ó ZnO/ZnAl₂O₄.

Organización de la tesis

De acuerdo al artículo 4.4 del decreto 56/2005 del 21 de enero la presente Tesis Doctoral se presenta como un compendio de publicaciones. En este formato se incluyen el apartado de *Introducción*, que contiene los antecedentes más relevantes y una revisión del estado actual del tema así como los objetivos y el alcance de este trabajo. El apartado de descripción de aparatos y equipos empleados. Un apartado de *Discusión Integradora* en el que se presenta un resumen global integrador de los diferentes temas, así como un apartado dedicado a *Conclusiones y Futuras Propuestas*. Los resultados concretos se han recogido en las *Publicaciones I - V (Anexo I)* que constituyen el bloque de resultados correspondiente a los artículos publicados. Finalmente, como *Anexo II*, se adjuntan tres figuras que se mencionan en el apartado de *Discusión Integradora*.

DISCUSIÓN INTEGRADORA

En este apartado se presenta un resumen de los resultados más relevantes obtenidos en el trabajo de investigación realizado durante la presente tesis doctoral. Los artículos científicos publicados, los cuales se adjuntan en las publicaciones I-V del presente documento, recogen información detallada de los procedimientos, métodos experimentales y resultados de los distintos estudios realizados. Estos resultados se estructuran en dos bloques cuyos objetivos fundamentales son:

- Realizar un estudio detallado del proceso de permeación del hidrógeno a través de una membrana inorgánica de paladio.
- Realizar un estudio detallado del comportamiento de la permeación de hidrógeno y de la conversión de CO en un reactor catalítico de membranas, aplicado al caso de la reacción *water-gas-shift*

A continuación se presenta la discusión integradora de resultados, organizada de forma que se dé respuesta a ambos objetivos

1. Estudio detallado del proceso de permeación del hidrógeno a través de una membrana inorgánica de paladio.

Para lograr este primer objetivo, se estudió el comportamiento de la permeación de hidrógeno en la membrana de paladio respecto a hidrógeno puro y a diferentes mezclas de gases con hidrógeno (H₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/H₂O, H₂/H₂O/CO₂, H₂/N₂/CO, H₂/H₂O/CO₂/CO) empleando diferentes condiciones de operación (presión, temperatura, caudal de alimentación, concentración de los gases). Estos estudios se encuentran reflejados en las publicaciones I - IV de la presente tesis. Cabe destacar que, antes de realizar cada uno de estos experimentos se evaluó la estabilidad de la permeación de hidrógeno a través de la membrana por un tiempo de al menos 24 horas bajo diferentes condiciones de operación. Los resultados indican que en los ensayos realizados tanto en hidrógeno puro así como en la diferentes mezclas de gases, la respuesta del sistema de separación fue estable excepto en las mezclas con un contenido mayor de 12 (% v/v) de vapor de agua. Igualmente, luego de realizar los ensayos experimentales se observó que la membrana conservó sus propiedades de permeación. Los resultados más relevantes de cada efecto estudiado en cada una de las mezclas son los que se muestran a continuación:

Efecto de la presión de retenido en la permeación del hidrógeno.

Se ha estudiado el efecto de la presión en la permeación del hidrógeno a través de la membrana de paladio en hidrógeno puro (Publicaciones I y III), en mezclas binarias de

H₂/N₂; H₂/CO₂ e H₂/H₂O (Publicaciones I – IV) y en una mezcla cuaternaria de H₂/CO₂/CO/H₂O (Publicación III).

Los resultados obtenidos en hidrógeno puro así como en mezclas de H₂/N₂ (Publicaciones I y III) siguen la Ley de Sievert, es decir, el aumento del flujo de hidrógeno que permea a través de la membrana es proporcional a un aumento de la fuerza impulsora (diferencia de las raíces cuadradas de las presiones parciales de hidrógeno en ambos lados de la membrana). Se han calculado los valores de las permeancias en hidrógeno puro manteniendo el caudal de hidrógeno en 240 L/h, los valores obtenidos a 593, 653 y 723 K fueron 0,03; 0,04 y 0,06 mol/m².s.kPa^{0,5}, respectivamente. Asimismo, se evidenció una desviación de la Ley de Sievert al estudiar las mezclas H₂/CO₂ (Publicación IV), H₂/H₂O (Publicación III). Además del efecto en la permeación de hidrógeno que produce la polarización de la concentración de los gases impermeables y el agotamiento de hidrógeno en cada una de las mezclas estudiadas, se puede intuir, que esta desviación es debida a que el efecto de inhibición a la permeación de hidrógeno también va asociado a la competencia de la adsorción entre las mezclas H₂/H₂O y H₂/CO₂ (debido a la formación de CO y H₂O en el medio) por los sitios activos en la membrana de paladio. Realizando una comparación con los resultados obtenidos de las mezclas H₂/N₂; H₂/CO₂ e H₂/H₂O, se ha observado una tendencia de inhibición como sigue: H₂O>CO₂>N₂.

Asimismo, se demostró que la variación de la presión de alimentación tiene efectos importantes en la formación de CO y la recuperación de hidrógeno en una mezcla 50/50 H₂/CO₂ (% v/v) (Publicación II). Un aumento de la presión produjo un aumento de la permeación de hidrógeno, por lo tanto, por el principio de *Le Chatelier*, la reacción *shift* inversa (CO₂+H₂=CO+H₂O) (CO +H₂O = CO₂+ H₂) se mantiene en el lado de los productos. Por el contrario, al trabajar con menores presiones, permanece más hidrógeno disponible en el lado de retenido y éste puede reaccionar con el CO₂, resultando en una mayor conversión de CO₂. Con el fin de prevenir que se produzca la reacción *shift* inversa, es necesario emplear altas presiones de alimentación. Asimismo, a pesar de que a altas presiones (1000 kPa) se obtuvo una alta recuperación de hidrógeno (83,00 ± 0.09 %), todavía tuvo lugar la reacción *shift* inversa. Los resultados confirman que las variaciones de los cambios de presión afectan a la formación de CO y de H₂O.

Además, se ha realizado un estudio del efecto de presión en la permeación de hidrógeno empleando una mezcla cuaternaria de H₂/CO/CO₂/H₂O (17/19/7/57 % v/v) a 723, 653 y 593 K (Publicación III). Los resultados muestran una relación proporcional

de la recuperación de hidrogeno con el aumento de la presión (produce un aumento de la fuerza impulsora). No obstante, mientras que en los ensayos con hidrógeno puro se alcanzó un 100 % de la recuperación de hidrógeno empleando una presión parcial de 6,8 kPa^{0.5} (150 kPa), en estos estudios se obtuvo un 47 % de recuperación de hidrógeno cuando se aumentó la presión parcial a 11,5 kPa^{0.5}. Se intuye que esta reducción en la permeación pudo ser debida a la presencia de otros gases. En particular, el CO reduce significativamente la permeación de hidrógeno a temperaturas cercanas a 573 K. Además, al igual que con los estudios realizados empleando mezclas H₂/H₂O, al utilizar una mezcla con un contenido de H₂O 57 (% v/v) se generó una gran inestabilidad en el sistema de operación. Debido a esto, se puede concluir que, a pesar de que un aumento de presión pueda ejercer un efecto beneficioso en la permeación del hidrógeno a través de la membrana, también crea una inestabilidad en la permeación del hidrógeno. No obstante, las concentraciones finales de los gases estudiados a cada presión analizada fueron estables, lo que refleja que la inestabilidad en el sistema no es debida a se produjo la reacción *shift*. En resumen, al emplear mezclas de gases con altos porcentajes de vapor de agua (por ejemplo 57 % v/v), un aumento en la presión de alimentación favorece la permeación del hidrógeno a través de la membrana pero, al mismo tiempo, se observó que el sistema de separación de gases no fue estable. Cabe destacar que en la búsqueda bibliográfica realizada no se han encontrado estudios sobre el efecto de permeación de hidrógeno en mezclas cuaternarias sin la presencia de un catalizador.

Efecto de la temperatura en la permeación del hidrógeno.

Se evaluó el efecto de la temperatura en la permeación del hidrógeno en hidrógeno puro a velocidades espaciales entre 507 y 5068 h⁻¹ (Publicación I). Las energías de activación y los factores pre-exponenciales fueron determinados empleando las ecuaciones de Arrhenius y Richardson. Los resultados muestran que, en las condiciones de operación establecidas, la energía de activación adquiere un valor constante, lo que significa que la membrana alcanzó su capacidad máxima de permeación de hidrógeno. Además, el valor obtenido de la energía de activación (11,83 ± 0,74 kJ/mol) es menor que 30 kJ/mol e indica que el paso limitante en la permeación del hidrógeno es la difusión del mismo a través de la membrana de paladio.

Los estudios realizados sobre la influencia de la temperatura sobre la permeación de hidrógeno en mezclas con relaciones H₂/N₂ de (75/25; 50/50; 41,8/58,2; 25/75) a presiones parciales de H₂ de 150 kPa (Publicación I), dieron como resultado una

mayor permeabilidad a temperaturas y concentraciones de hidrógeno más altas, coincidiendo con la Ley de Arrhenius.

Asimismo, en las mezclas con una relación H_2/CO_2 de 75/25 y 41,8/58,2 (% v/v) a presiones parciales de hidrógeno de 150 kPa (Publicación II) se evidenció que el flujo de hidrógeno permeado es directamente proporcional a la temperatura, tal y como predice la Ley de Arrhenius. A pesar de esto, la presencia de otros gases tiene un fuerte efecto en la permeación de hidrógeno. En particular, el CO formado a menores temperaturas (debido a la reacción *shift* inversa ($CO_2+H_2=CO+H_2O$)) se puede adsorber en la superficie de la membrana, dejando menos sitios activos libres para que el hidrógeno se pueda adsorber en ella. Subsecuentemente, a menores temperaturas la permeación de hidrógeno está controlada por la posibilidad de la adsorción de hidrógeno, el agotamiento del hidrógeno en la superficie de la membrana y el resto de gases que no permean a través de la membrana. A mayores temperaturas, la permeación de hidrógeno está controlada por los mismos factores excepto la adsorción de CO.

Asimismo, a consecuencia de que en las mezclas H_2/CO_2 se puede producir la reacción *shift* inversa ($CO_2+H_2=CO+H_2O$) se realizaron ensayos específicos bajo las condiciones de reactor de lecho fijo y de reactor de membranas en mezclas con una relación de H_2/CO_2 de 75/25 y 41,8/58,2 (% v/v) (Publicación II). Los resultados muestran que tanto en condiciones de reactor de lecho fijo (cuando no se produce permeación de hidrógeno) así como en condiciones de reactor de membranas (cuando el hidrógeno permea a través de la membrana) la formación de CO fue proporcional a la temperatura. En condiciones de reactor de membranas, se obtuvo un mayor grado de formación de CO en las mezclas 75/25 (H_2/CO_2) respecto a las mezclas 41,8/58,2 (H_2/CO_2). Esto puede ser debido a que en las mezclas 75/25 (H_2/CO_2) el hidrógeno está en exceso, por lo tanto, su permeación no debería de estar limitada por la reacción *shift* inversa. Sin embargo, a medida que el hidrógeno permee a través de la membrana, esta mezcla se irá desplazando hacia relaciones de $H_2:CO_2$ de 1:1, que es cuando se tiene una mayor probabilidad de que ocurra la reacción *shift* inversa (según el análisis de sensibilidad realizado). Por el contrario la mezcla 41,8/58,2 (H_2/CO_2) se desplazó hacia una mezcla rica en CO_2 , reduciendo la posibilidad de formación de CO. Asimismo, los valores de formación de CO fueron menores a los obtenidos en condiciones de lecho fijo para la misma mezcla. Estos resultados indican que en condiciones de reactor de membranas es conveniente trabajar con mezclas de H_2/CO_2 con una relación cercana de 1:1. Además, se evidenció que en todas las mezclas estudiadas fue más favorable que se produzca la reacción *shift* inversa a 723 K. Es por

ello que, a pesar de obtener una menor recuperación de hidrógeno, en el orden de prevenir esta reacción, es recomendable trabajar con temperaturas menores de 723 K. Por otro lado, a temperaturas inferiores de aproximadamente 653 K, el CO y el H₂O formados también se pueden adsorber sobre la superficie de la membrana, creando un mayor efecto de inhibición que el de la polarización de la concentración.

Asimismo, también se ha estudiado el efecto de la reducción de la temperatura en mezclas binarias con relaciones H₂/N₂ de 41,8/58,2 y 17,2/88,2 (% v/v), respectivamente (Publicación I). En la mezcla con una relación H₂/N₂ de 41,8/58,2 (% v/v) se observó que la disminución del flujo de hidrógeno tiene una relación lineal con la reducción de la temperatura (desde 723 hasta 593 K). Por el contrario, en la mezcla con una relación H₂/N₂ 17,2/88,2 (% v/v), no se obtuvo una relación lineal, esto se atribuye de que además del efecto de la reducción de la temperatura, la permeación de hidrógeno se ve afectada por otros efectos tales como los problemas de transferencia de masa.

Además, se estudió el efecto de la reducción de la temperatura (desde 723 K hasta 593 K) en mezclas ternarias de H₂/N₂/CO (63,9/17,2/18,9 % v/v) (Publicación III). Se demostró que la temperatura tiene un fuerte efecto en la permeación de hidrógeno ya que se observó una fuerte reducción del flujo de hidrógeno permeado a partir de 653 K. Se puede deducir que a temperaturas mayores o iguales de 653 K, el efecto de adsorción del CO sobre la membrana de paladio es menor, consecuentemente, el efecto de inhibición del CO sobre la permeación del hidrógeno pasa a ser la polarización de la concentración. A menores temperaturas (> 653 K) el CO puede competir con el H₂ por los sitios activos del paladio para poder adsorberse, creando un efecto adicional al de los problemas de transferencia de masa.

Si se compara el efecto de la reducción de la temperatura en la permeación del hidrógeno en mezclas de H₂/N₂ y de H₂/N₂/CO (Anexo II, Figura 1), los resultados confirman que hasta una temperatura de aproximadamente 653 K, el efecto de inhibición en la mezcla ternaria es similar que en la mezcla binaria, por lo tanto se deduce que hasta esta temperatura el efecto de inhibición del CO es debido a la polarización de la concentración así como el agotamiento de hidrógeno en la superficie de la membrana. Si se continúan comparando ambas mezclas, cuando se reduce la temperatura por debajo de los 653 K, se observa una diferencia en la permeación del hidrógeno, dando valores de flujo de hidrógeno inferiores en la mezcla ternaria que en la mezcla binaria. Se deduce que este comportamiento es debido a que a partir de

esta temperatura, el CO se adsorbe en la superficie de la membrana, por lo tanto, pasa a competir con el hidrógeno por los sitios activos de la membrana de paladio.

El efecto de adsorción del CO sobre la superficie de la membrana también se apreció en los resultados obtenidos de recuperación de hidrógeno de las mezclas H₂/CO₂ (Publicación II) y H₂/N₂/CO (Publicación III). A 653 K, en la mezcla binaria de H₂/CO₂ se alcanzaron los mismos valores de contenido de CO que en la mezcla ternaria, alrededor de 5 (% v/v). Así que para ambas mezclas el CO tiene la misma probabilidad de adsorción. Además, en esta mezcla también se está produciendo H₂O, este compuesto aunado con el CO₂ presente, conllevan a generar una mayor inhibición en la permeación del hidrógeno. A 723 K, se estimó que no se producía la adsorción del CO, por lo tanto, el único efecto que puede estar presente es el de la polarización de la concentración. Se observó que el efecto de inhibición es similar para las mezclas de H₂/CO₂ e H₂/N₂/CO, señalando que la adsorción del CO ejerce un mayor efecto de inhibición que la polarización de la concentración de los gases.

Efecto del caudal de alimentación sobre la permeación de hidrógeno.

En los estudios realizados en hidrógeno puro (Publicación I) se evidenció que un aumento en el caudal de alimentación tiene un efecto significativo en la recuperación de hidrógeno. En los ensayos realizados se observó un 100 % de la recuperación de hidrógeno y un aumento en el flujo de hidrógeno permeado a menores caudales de alimentación. Este resultado sugiere que la membrana tiene la capacidad de permear todo el hidrógeno que es alimentado. Una vez alcanzado un valor de flujo de hidrógeno permeado cuasi estacionario (máximo flujo de hidrógeno permeado) los valores de recuperación de hidrógeno empiezan a descender, y un aumento en el caudal de alimentación no repercute en un aumento en la permeación de hidrógeno. Este resultado revela que la permeación de hidrógeno empieza a estar controlada por la membrana. Cuando se alimentó el reactor de membranas con hidrógeno puro, a 723, 653 y 593 K, los valores máximos de flujo de hidrógeno permeado fueron 0,28; 0,23 and 0,17 mol/m².s, respectivamente.

En cada una de las mezclas de H₂/N₂ (Publicación I); H₂/CO₂ (Publicación II); H₂/N₂/CO, se han realizado gráficos a diferentes concentraciones en función del caudal de alimentación o de las velocidades espaciales estudiadas a 593; 653 y 723 K, respectivamente.

En las mezclas de H₂/N₂ (Publicación I) los resultados muestran que a menores caudales de alimentación o velocidades espaciales, el tiempo de contacto con la

membrana es mayor, permitiendo al hidrógeno permear con mayor rapidez. Este comportamiento indica que la membrana todavía tiene la capacidad de permear más hidrógeno. Al aumentar el caudal de alimentación, se observó que los flujos de hidrógeno permeado alcanzaron su valor máximo, en este caso probablemente las moléculas de nitrógeno empezaron a saturarse en la superficie de la membrana, formando una capa densa de nitrógeno en todo su largo, previniendo la permeación de hidrógeno a través de la membrana. Este efecto se denomina como polarización de la concentración. Asimismo se determinó que el tipo de flujo que entra en el reactor en todo el intervalo de caudales de alimentación es laminar, por lo tanto, la probabilidad de que ocurra la polarización de la concentración de los gases en el lado de retenido es mayor. Cabe destacar que a la hora de diseñar los ensayos, además de tomar en cuenta la presión parcial de hidrógeno en la mezcla, también se tiene que tener en cuenta la presión de nitrógeno, debido a que su presión parcial puede influir en la permeación de hidrógeno. En particular, en las mezclas que contienen mayor contenido de hidrógeno, el flujo de hidrógeno alcanza un valor cuasi estacionario a menores caudales de alimentación, siendo el efecto de inhibición del nitrógeno en la permeación de hidrógeno menor en mezclas con un mayor contenido de hidrógeno. A causa de lo comentado anteriormente, un resultado interesante fue que en todas las mezclas estudiadas, se observó que los valores de la recuperación de hidrógeno empezaron a converger a una determinada velocidad espacial. A la hora de diseñar nuevos estudios este resultado sería apreciable, ya que en todas las mezclas analizadas se obtiene el mismo valor de recuperación de hidrógeno.

Asimismo, se ha analizado el efecto del caudal de alimentación en dos mezclas binarias con una relación H₂/CO₂ de 41,8/58,2 y 75/25 (% v/v), respectivamente (Publicación II). Se observó que un aumento en el caudal de alimentación causa un efecto negativo en la recuperación de hidrógeno. Destacando que el flujo de hidrógeno permeado alcanzó valores pseudo-estacionarios, la posibilidad de que se produzca la reacción *shift* inversa a menores caudales de alimentación es mayor que a mayores caudales. A menores caudales de alimentación el tiempo de contacto de los gases con la membrana es mayor, creando la oportunidad de que ocurra la reacción. Por el contrario, a mayores caudales de alimentación, el hidrógeno alcanza la superficie de la membrana con mayor rapidez, por consiguiente, éste tiene una mayor probabilidad de poder permear y, al mismo tiempo, se reduce la posibilidad de que produzca la reacción *shift* inversa.

Efecto del contenido de N_2 , CO_2 , H_2O y CO en la permeación de hidrógeno.

Los resultados obtenidos en los estudios sobre el efecto del contenido de nitrógeno en las mezclas binarias de H_2/N_2 mostraron una menor permeación de hidrógeno en las mezclas con un mayor contenido de nitrógeno (Publicaciones I y III). Además, en las mezclas H_2/N_2 se calculó el factor de eficiencia de la permeación de hidrógeno (Publicación I), se observó una disminución de la eficiencia cuando aumentaba la concentración de nitrógeno en la mezclas, probablemente esta disminución pueda ser debida al el efecto de la polarización de la concentración. Asimismo, al realizar estos ensayos (Publicaciones I y III) se demostró que el nitrógeno no se adsorbió en la membrana de paladio. Los análisis en la corriente de retenido indicaron la presencia de nitrógeno e hidrógeno y sólo se encontró hidrógeno en la corriente de permeado. Además, luego de efectuar los ensayos con las mezclas de H_2/N_2 se evaluó la permeación de la membrana en hidrógeno puro. Se observó que se conservaron las mismas propiedades de la membrana antes y después de los ensayos.

Asimismo, se ha estudiado el efecto del contenido de CO_2 sobre la permeación de hidrógeno en dos mezclas con una relación H_2/CO_2 de 75/25 y 41,8/58,2 (% v/v) (Publicación II). Se evidenció que en las mezclas con un mayor porcentaje de CO_2 resultaron en una menor permeación de hidrógeno a través de la membrana de paladio. Se acusa esta reducción de la permeación a efectos tales como la dilución del hidrógeno, la reducción de la presión parcial del mismo a lo largo de la membrana, la posibilidad de que ocurra la reacción *shift* inversa, así como el efecto de adsorción de los gases formados en la reacción (CO , CO_2 , H_2O). Asimismo, los estudios realizados empleando mezclas con una relación H_2/CO_2 de 60/40 y de 30/70 (% v/v) a 653 y 703 K (Publicación IV) mostraron una mayor recuperación de hidrógeno en las mezclas con un mayor porcentaje de hidrógeno. Se intuye que a pesar de que pueda ocurrir la reacción *shift* inversa, al operar con temperaturas mayores o iguales a 653 K, existe una menor posibilidad de que el CO formado pueda adsorberse en la superficie de la membrana y competir con el hidrógeno por los sitios activos en la membrana de paladio. Por lo tanto, se deduce que el efecto del agotamiento del hidrógeno en todo lo largo de la membrana, así como el efecto de la polarización de la concentración son las principales causas de la reducción de la permeación de hidrógeno en ambas mezclas.

Como se ha discutido en la revisión del estado del arte, varios autores sugieren que, el efecto de inhibición causado por el CO_2 y los gases generados es mayoritariamente debido al efecto de la polarización de la concentración en la capa adyacente en la

superficie de la membrana. Otros autores sugieren como otro efecto de inhibición la adsorción del CO₂ en la capa adyacente de la membrana, así como la deposición de carbón en la superficie de la membrana. En nuestro caso, probablemente pudo ocurrir la adsorción de CO₂ pero, los resultados obtenidos en los ensayos realizados manteniendo un caudal de hidrógeno en 240 L/h y una presión parcial de hidrógeno de 150 kPa (Publicación III) mostraron que la permeación de hidrógeno en presencia de CO₂ (desde 25 hasta 50 % v/v) se mantuvo con el tiempo. Además, se alcanzó el estado estacionario desde el comienzo de los ensayos. Igualmente, en los ensayos realizados con mezclas binarias con relaciones de H₂/CO₂ de 41,8/58,2 y 75/25 (% v/v) (Publicación II), se observó que al inicio de cada ensayo el balance de carbono no fue del 100 % pero el balance de H₂ alcanzó el 100 %. Se estima que durante este periodo de tiempo tuvo lugar la reacción de Boudouard ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$). Además, al final de los ensayos se encontró carbón en el tubo de acero donde va acoplada la membrana. Sin embargo, el hecho de que se produjera esta reacción no afectó a la permeación de hidrógeno a través de la membrana. No obstante, luego de cierto tiempo se alcanzó el 100 % del balance de carbono. Por otro lado, no se observaron signos de desactivación o adsorción irreversible ya que se obtuvieron los mismos valores de permeación de hidrógeno al volver a alimentar la membrana con hidrógeno puro. Debido a esto, se puede intuir que el efecto de inhibición causado por el CO₂ es, mayoritariamente, debido a la polarización de la concentración así como del agotamiento del hidrógeno en la capa adyacente a la membrana.

Conjuntamente, se ha estudiado el efecto del contenido de CO₂ (desde 0 hasta 58,2 %) sobre la permeación de hidrógeno en dos mezclas ternarias de H₂/N₂/CO₂ con un porcentaje de H₂ de 41,8 y 17,2 (% v/v), respectivamente, y a un caudal de 656 L/h o a una velocidad espacial de 5539 h⁻¹ (Publicación II). Se evidenció que el flujo de hidrógeno y la recuperación de hidrógeno se reducen cuando se aumenta el porcentaje de CO₂ en las mezclas. Esta reducción puede ser causada principalmente por la presión parcial de los gases que no permean a través de la membrana produciéndose el efecto de la concentración de polarización en la superficie de la membrana. Asimismo, se observó que no hubo una variación de la recuperación de hidrógeno cuando las mezclas tienen un 12 % o más de CO₂, atribuyendo este resultado al hecho de que la polarización de la concentración se suprime en gran medida por el aumento del caudal de alimentación. Cabe destacar que en base a la revisión bibliográfica realizada en el marco de la tesis, no se han encontrado estudios acerca del efecto de la inhibición del CO₂ utilizando concentraciones mayores del 39

(% v/v). Una de las aportaciones de este trabajo es el estudio de mezclas binarias con concentraciones mayores que este valor.

Igualmente, se estudió el efecto del contenido de vapor de agua (desde 31 a 61 % v/v) en mezclas binarias H₂/H₂O a 723 K y manteniendo la presión parcial de hidrógeno en 150 kPa (Publicación III). En general se observó que el flujo de hidrógeno permeado fue menos estable en comparación con los estudios realizados con otros gases (CO, CO₂, N₂). Asimismo, se evidenció más inestabilidad al aumentar el contenido de vapor de agua. No obstante, luego de un cierto período de tiempo el flujo de hidrógeno permeado se estabilizó hasta llegar a un estado estacionario.

Además de los estudios en las mezclas binarias de H₂/H₂O, también se estudió el efecto del aumento del contenido de agua (desde 0 hasta 33,79 %) en una mezcla de H₂/H₂O/CO₂ (Publicación II) con la finalidad de analizar el efecto del porcentaje de vapor de agua en el equilibrio de la reacción *shift* inversa. Los resultados muestran que al aumentar el contenido de H₂O en la mezcla se produce una reducción de la formación de CO, es decir la adición de vapor de agua inhibe que se produzca la reacción *shift* inversa. No obstante, un aumento en el contenido de vapor de agua produce una reducción de la recuperación de hidrógeno. Por esta razón, en futuros estudios se puede considerar la posibilidad de emplear gas de arrastre, en este sentido se puede ayudar a ajustar la fuerza impulsora en todo el largo de la membrana permitiendo aumentar el grado de permeación de hidrógeno. En el caso de su utilización en pre-combustión, el uso del gas de arrastre no es un problema ya que la mezcla de gas va a una turbina y, por lo tanto, se puede diluir en hasta un 50 % en N₂. Por otro lado, si se sigue la propuesta de establecer un sistema de separación de gases provenientes del proceso de gasificación donde se incluya un reactor de *Water Gas Shift* combinado con un reactor de separación de H₂/CO₂, se tendría que considerar la importancia del resultado a conseguir, es decir, si se contempla que es más importante conseguir la mayor separación de hidrógeno, se tienen que emplear mezclas con un menor contenido de vapor de agua. Si por el contrario, se quiere inhibir la reacción *shift* inversa, se conseguiría aumentado el contenido de vapor de agua en la mezcla, resultado en una menor recuperación de hidrógeno.

Se han realizado estudios comparativos sobre el efecto del nitrógeno, CO₂ y vapor de agua en la permeación de hidrógeno (Publicación III), estos muestran que se reduce la permeación de hidrógeno a medida que se aumenta la concentración de estos gases. Comparando con el nitrógeno, el CO₂ mostró un mayor efecto de inhibición a la permeación de hidrógeno. Además, este efecto fue proporcional al contenido de este

gas en la mezcla. Asimismo, se observó que en las mezclas con mayor contenido de hidrógeno (> 50 %) el vapor de agua tiene un efecto inhibitor más fuerte que el resto de los gases. No obstante, en la mezclas con menor contenido de hidrógeno (< 50 %) la inhibición del vapor de agua se vuelve independiente.

Asimismo, se realizaron estudios sobre el efecto de inhibición del CO en la permeación de hidrógeno empleando mezclas ternarias de H₂/N₂/CO con concentraciones de CO desde 5,2 hasta 18,9 % v/v, manteniendo una presión parcial de hidrógeno en 150 kPa a 723 K (Publicación III). Los resultados muestran que el CO no tiene un fuerte efecto de inhibición inclusive al operar con mezclas con un 18,9 (% v/v) de CO. Se demostró que a esta temperatura un aumento en el contenido de CO (o de su presión parcial) no influye en una reducción de la permeación.

2. Estudio detallado del comportamiento de la permeación de hidrógeno y de la conversión de CO en un reactor catalítico de membranas.

El entender el comportamiento de efectos tales como la presión, temperatura, caudal de alimentación, contenido de los gases impermeables en la permeación del hidrógeno es de vital importancia para poder desarrollar un sistema integrado como lo es un reactor catalítico de membranas. Es por ello, que en esta segunda parte se utilizaron los resultados obtenidos sobre los estudios del comportamiento de la permeación de hidrógeno en la membrana de paladio respecto a hidrógeno puro y a diferentes mezclas de gases con hidrógeno para estudiar el concepto de reactor catalítico de membranas, es decir, la relación entre la cantidad de hidrógeno producido (reacción catalítica) y eliminado (permeación de la membrana). Los estudios de reactor catalítico de membrana se han aplicado al caso concreto de la reacción *water-gas-shift*. Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos, el primero bajo el **régimen de la membrana** (Publicación IV) y el segundo bajo el **régimen del catalizador** (Publicación V).

En los ensayos realizados bajo el **régimen de la membrana** se trabajó con una mezcla de gas seco de H₂/CO/CO₂ (40/44/16 %v/v) con una relación H₂O/CO de 3 a una velocidad espacial de 16771 h⁻¹ (10,93 L/min), a temperaturas de 573 y 653 K, variando presiones desde 150 hasta 1000 kPa y empleando 39 ml de un catalizador de Fe-Cr. Dicha composición de gases es similar a la esperada en la central BIGCC de Värnamo (Suecia) a la salida de la etapa de reformado con vapor. En este trabajo se estudiaron los siguientes efectos:

Efecto de la presión de alimentación en la permeación de hidrógeno.

En estos ensayos también se evidenció una inestabilidad en el flujo de hidrógeno permeado (se trabajó con un 57 (% v/v) de vapor de agua). Se deduce que aunque desde un punto de vista macroscópico, las condiciones de operación no sufrieron cambios, a nivel microscópico, se podrían distinguir ligeros cambios. En términos microscópicos el proceso de permeación puede estar inhibido principalmente por el vapor de agua causando una resistencia a la permeación de hidrógeno debido a su acumulación en el lado del retenido, seguido por una liberación del agua en el lado del retenido, provocando un pequeño incremento en la permeación hasta volver a acumularse dentro del reactor. Consecuentemente, es un proceso complejo que envuelve diferentes pasos tales como, la resistencia de la permeación del lado de la alimentación dentro de la membrana de paladio. Es por ello que, se hace complejo diferenciar el efecto de inhibición causado por el CO o el CO₂ en la permeación del hidrógeno. En términos macroscópicos y a pesar de estas fluctuaciones, se evidenció un aumento del flujo de hidrógeno debido a que se está produciendo un aumento en la fuerza impulsora al incrementar la presión en el lado del retenido. Considerando la fuerza impulsora como la diferencia de las raíces cuadradas entre la presión de alimentación y de permeado, bajo estas condiciones de reacción, la fuerza impulsora resultante no fue suficiente para que todo el hidrógeno pueda permear a través de la membrana. Además, a las tres presiones estudiadas (500; 800 y 1000 kPa) se observa que a medida que transcurre el tiempo se alcanzan valores similares de permeación de hidrógeno, indicando que tanto la permeación del hidrógeno a través de la membrana, así como la reacción *shift*, llegan al equilibrio. Lo que significa que en el medio de reacción se está creando más hidrógeno y que al mismo tiempo, se está reduciendo el contenido de CO en el lado del retenido, por ejemplo a 500 kPa, el contenido de CO pasa desde un 40 (% v/v) hasta, aproximadamente, un 15 (% v/v). Asimismo, esta disminución del contenido de CO, causa una reducción de la competencia entre el hidrógeno y el CO por su adsorción por los sitios activos del paladio, creando un menor efecto de inhibición en la permeación del hidrógeno a través de la membrana.

Además, tal y como lo establece la Ley de Sievert, en la mezcla a 593 K se observó una relación lineal del aumento en el flujo de hidrógeno a medida que aumenta la fuerza impulsora. La fuerza impulsora se simboliza por la diferencia de las presiones parciales de la alimentación y del lado del permeado elevadas la raíz cuadrada, físicamente representa la difusión de los átomos de hidrógeno a través de la membrana, éste es el paso limitante de la permeación del hidrógeno en las

membranas gruesas, como es en el caso estudiado. Asimismo, a 653 K se observó un comportamiento similar.

Los resultados obtenidos muestran que a pesar de que se utilizó una membrana altamente selectiva al hidrógeno, la fuerza impulsora alcanzada dentro del sistema de reacción no fue lo suficientemente eficaz para que pueda permear todo el hidrógeno. Realizando un análisis de este resultado, en la primera parte de esta discusión integradora se estudió el efecto del caudal de alimentación o de la velocidad espacial en la recuperación de hidrógeno en diferentes mezclas de gases, los resultados mostraron que al alimentar diferentes mezclas con distintas concentraciones de hidrógeno e ir incrementando la velocidad espacial, se llega a un punto de convergencia en los gráficos analizados. En la membrana estudiada, se trabajó con una velocidad espacial de 16771 h^{-1} (18448 kg/Lh), considerando el catalizador presente en la mezcla), si se analizan los resultados obtenidos, a 653 K y una presión de 1000 kPa, se consiguió una recuperación de hidrógeno de un 20 %. Comparando este valor con los resultados obtenidos con esta mezcla de gases pero sin la presencia del catalizador, se obtuvo una recuperación de hidrógeno de aproximadamente un 30 % (Publicación III), por lo tanto, se podría deducir que se estaría trabajando en la zona de convergencia. Es decir, a pesar de producirse más hidrógeno en el medio de reacción, la recuperación del mismo sería la misma.

Efecto de la temperatura en la permeación de hidrógeno.

El transporte de hidrógeno a través de una membrana densa de paladio es un proceso que se activa con la temperatura. Para describir la relación entre la influencia de la temperatura y la permeación de hidrógeno se utiliza la Ley de Arrhenius. En este estudio solamente se ha trabajado con dos temperaturas, por lo tanto, no se pudo estimar esta relación.

Conversión de CO.

Cabe mencionar que en un lecho fijo, la presión no afecta al equilibrio de la reacción *water-gas shift* debido a que el número total de moles no cambia. Sin embargo, al utilizar una membrana dentro del sistema de reacción y aumentar la presión de alimentación, se produce un aumento de la fuerza impulsora resultando en una mayor permeación del hidrógeno a través de la membrana lo que, a su vez, produce una mayor conversión de CO de la que se obtendría en lecho fijo. Por lo tanto, al realizar una comparación de la conversión de CO en los ensayos realizados en lecho fijo con los ensayos empleando el reactor de membranas, la conversión de CO en condiciones

de lecho fijo, es decir en ausencia de permeación de hidrógeno, únicamente se ve afectada por la presencia del catalizador. Por el contrario, bajo condiciones de reactor de membranas las altas presiones en el lado de la reacción facilitan la permeación de hidrógeno. Los estudios realizados mostraron que a 593 K la conversión de CO en el lecho fijo fue de un 4,11 %. En cambio, en reactor de membranas la conversión llegó hasta un 15,75% cuando la presión de alimentación fue de 1000 kPa. Asimismo, a 653 K y 800 kPa se obtuvo una conversión de CO de un 68 %, mientras que en los estudios realizados bajo condiciones de lecho fijo a 653 K sólo se llegó a convertir un 45% de CO. A partir de estos resultados se demostró que hubo un aumento de la conversión de CO basándose en el efecto que puede causar la eliminación del hidrógeno del medio de reacción empleando una membrana de paladio, es decir, bajo el régimen de la membrana.

Cabe destacar que aparte de los resultados obtenidos en la Publicación IV, también se estudió el posible efecto catalítico sobre la reacción *shift* producido por el propio paladio de la membrana o como consecuencia de desplazar el equilibrio de la reacción *shift* por la eliminación del hidrógeno del medio de reacción y, al mismo tiempo, resultando en un aumento de la conversión de CO. Para ello se estudió el efecto de la presión (150 – 1000 kPa) y de la temperatura (593; 653 y 723 K) en la conversión de CO en la mezcla de gas seco sin la presencia de catalizador (Anexo II, Figura 2). Prácticamente en todas las presiones y temperaturas analizadas se obtuvo la misma conversión de CO indicando que a pesar de incrementarse el flujo de hidrógeno a medida que se aumenta la presión de alimentación, la permeación de hidrógeno resultante no afectó a la conversión del CO. Consecuentemente, la membrana de paladio ejerce poca o ninguna influencia en favorecer la conversión de CO.

Además de los estudios de reactor de membrana en presencia de catalizador, se analizaron los posibles efectos difusionales que puede ocasionar el catalizador pueden influenciar en la permeación del hidrógeno (Anexo II, Figura 3). Para ello se analizó el efecto de la fuerza impulsora en la mezcla de gas seco con y sin la presencia del catalizador de Fe-Cr. En las dos temperaturas estudiadas se obtuvieron permeancias similares demostrando que los efectos difusionales no son significativos comparados con el efecto causado por la fuerza impulsora en la permeación del hidrógeno a través de la membrana.

En los ensayos realizados bajo el ***régimen del catalizador*** se trabajó con una composición similar a la del proceso de ciclo combinado con gas natural de una central eléctrica (Publicación V). Este estudio resulta interesante ya que la mayor parte de

atención en separar el hidrógeno se centra en la permeación del mismo a través de una membrana. No obstante, estudiar el comportamiento del catalizador es de gran importancia ya que las condiciones empleadas en el reactor de membranas son diferentes a las condiciones en que los catalizadores comerciales están diseñados. Este estudio se refleja en los siguientes apartados:

Análisis técnico económico: estudio de la relación H₂O/H₂ en la etapa pre-shift.

En el análisis técnico económico realizado se evaluó el proceso termodinámico empleando un sistema de reformado auto-térmico de gas natural (ATR) seguido por un sistema de reactor catalítico de membranas y un sistema de captura de CO₂. Este análisis mostró que el empleo de catalizadores de metales preciosos es costoso, por esta razón los catalizadores empleados en este estudio fueron de Fe-Cr y TopsøeZnO/ZnAl₂O₄ de Haldor Topsøe. Asimismo, los estudios concluyen que la salida gas de la etapa *pre-shift* tiene una relación H₂O/H₂ < 0,5. Como consecuencia de esto, se sufre el riesgo de una sobre reducción del catalizador de Fe-Cr. Así que si se quiere operar el sistema de reactor de membranas con una relación de 0,5, se tendría que inyectar vapor de agua al sistema. Por consiguiente, al emplear un exceso de vapor, se reduce la recuperación de hidrógeno. Sin embargo, para obtener la misma recuperación de hidrógeno y mantener prácticamente la misma eficiencia en el proceso, se necesitaría un aumento en el área de la membrana. Consecuentemente, la adición de vapor de agua ayuda, pero el costo es más elevado.

Modelización de un reactor catalítico de membranas.

Para realizar los ensayos bajo el reactor catalítico de membranas inicialmente se hizo una modelización para estimar la cantidad de catalizador necesaria para alcanzar la máxima conversión de CO. Los resultados mostraron que emplear 50 ml de catalizador permitía operar bajo el régimen del catalizador y bajo el régimen de la membrana (variando el caudal de alimentación).

Efecto de la velocidad espacial en la conversión de CO.

En los dos catalizadores estudiados se realizaron ensayos bajo el reactor catalítico de membranas para estudiar la conversión de CO y la recuperación de hidrógeno en función al aumento de la velocidad espacial desde 1898 hasta 14874 L/kg. Se empleó una mezcla de H₂/CO/CO₂/H₂O de (41,78/5,16/12,7/40,36 % v/v) a 673 K, 3100 kPa y 52,8 L/h de gas de arrastre (Nitrógeno). Esta composición de gases simula la composición de los gases provenientes del proceso de ciclo combinado de gas natural (NGCC). Se observó que en todo el intervalo de velocidades espaciales

analizadas la conversión de CO disminuyó lentamente desde 98 % a 1898 kg/Lh hasta 89 % a 14874 kg/Lh. Asimismo, los resultados de la simulación mostraron una buena reproducibilidad de los resultados experimentales. Además, la variación de la velocidad espacial no afectó al equilibrio de la conversión de CO (65 %). También se observó claramente el efecto positivo de la permeación del hidrógeno sobre la conversión de CO obteniendo valores de conversión de CO por encima del equilibrio.

Estudio del efecto del contenido de CO₂ y la relación H₂O/CO sobre la estabilidad de los catalizadores bajo condiciones de reactor catalítico de membranas y de lecho fijo.

Se ha estudiado el efecto del aumento de la concentración de CO₂ sobre la estabilidad del catalizador de Fe-Cr a 673 K, 31000 kPa y 8991 kg/Lh en condiciones de reactor catalítico de membranas. Los resultados mostraron que en todos los ensayos realizados se restituyeron los valores anteriores de conversión de CO luego de aumentar la concentración de CO₂, indicando que no hubo desactivación irreversible del catalizador. En paralelo utilizando ambos catalizadores bajo condiciones de lecho fijo (donde no hay permeación de hidrógeno) a 623 K y 20000 kPa, se realizaron ensayos empleando la reacción *shift* aumentando la concentración de CO₂ (6,2 y 19,4 %) y manteniendo la relación H₂O/CO en aproximadamente 2.32. En las mezclas estudiadas se observó que la conversión de CO permanece estable con el tiempo, sugiriendo que ambos catalizadores no se desactivan. Además, se evidenció que el comportamiento de ambos catalizadores fue el mismo.

Estudios del efecto de la variación de H₂O/H₂ bajo condiciones de reactor de lecho fijo sobre la desactivación de los catalizadores.

Bajo condiciones de reactor de lecho fijo (donde no hay permeación de hidrógeno) y empleando una mezcla cuaternaria de H₂/CO/CO₂/H₂O (14,9/12,3/5,9/29,8 % v/v) denominada como mezcla estándar, se analizó la desactivación de los catalizadores debida a la reducción de la variación de la relación H₂O/H₂ (0,92 (mezcla estándar); 0,35; 0,24 y 0,16). Se obtuvo como resultado que al cambiar las condiciones a las condiciones estándar (relación H₂O/H₂ de 0,92), el catalizador de TopsøeZnO/ZnAl₂O₄ mostró un comportamiento reversible respecto a la conversión de CO en todas las variaciones de la relación H₂O/H₂, mientras que, el catalizador de Fe-Cr no tuvo este comportamiento cuando la relación H₂O/H₂ fue de 0,16. Es de esperar que el catalizador de TopsøeZnO/ZnAl₂O₄ demuestre este comportamiento debido a que está diseñado para operar con bajo contenido de vapor de agua. En cuanto al catalizador de Fe-Cr, se sabe que al trabajar con un bajo contenido de vapor de agua en presencia de CO y/o CO₂ puede conducir a la formación de carburo de hierro el cual

es catalíticamente activo para que ocurran las reacciones de metanación y de Fischer-Tropsch. Consecuentemente, un comportamiento típico cuando se trabaja con bajas relaciones H₂O/gas seco es la formación de carburo de hierro que conduce a la formación de metano, compuestos oxigenados y de hidrocarburos. La formación de estos compuestos cambia la selectividad del catalizador y puede causar su desactivación. Este comportamiento se vio reflejado cuando se determinó metanol y diferentes compuestos oxigenados al emplear el catalizador de Fe-Cr cuando las condiciones de relación vapor/gas seco fueron de 0,16.

CONCLUSIONS AND RECOMENDATIONS FOR FUTURE RESEARCH WORK

From the results of this thesis we can have the following conclusions:

1. A detailed study of the hydrogen permeation process through an inorganic palladium membrane.

Effect of the retentate pressure on hydrogen permeation.

- ❖ For pure hydrogen and for the binary mixtures, the pressure effect following the Sievert's Law, indicating that the hydrogen flux was increased as the driving force was increased. On the contrary, a deviation of this law was observed in the mixture of H₂/CO₂, in this case, the reverse water gas shift reaction occurs resulting in a gas mixture of CO, CO₂, H₂ and H₂O. In addition to, in the mixture of H₂/CO₂ with a relation of (50/50 % v/v), it was demonstrated that pressure changes are sensitive to CO and H₂O formation.
- ❖ Permeances values were calculated on pure hydrogen when the feed flow was 240 L/h. The values at 593, 653 and 723 K were 0.03; 0.04 y 0.06 mol/m².s.kPa^{0.5}, respectively. These values are similar than the report on literature.
- ❖ In H₂/N₂ mixtures, nitrogen partial pressure was related with the concentration polarization effect. This effect caused an important reduction on the hydrogen permeation.
- ❖ In quaternary mixtures of H₂/CO/CO₂/H₂O (17/19/7/57) (% v/v), the pressure effect promotes the hydrogen permeation. However, when this value was compared to pure hydrogen, less hydrogen recovery was obtained because of the presence of other gases. In addition to, results show that when a high content of water was used (H₂O of 57 (% v/v)) a high instability on the gas separation system was generated. Consequently, we can concluded that despite an increase of pressure promotes the hydrogen permeation, also generated a high instability on the gas separation system.

Temperature effect on hydrogen permeation.

- ❖ In all mixtures, a proportional relation of hydrogen permeation and temperature was observed. This result following the Arrhenius Law. Also, the limiting step on hydrogen permeation was its diffusion on the palladium membrane.
- ❖ Under membrane reactor conditions, is recommended work with a mixture of H₂/CO₂ with a relation 1:1. Additionally, the best operating conditions are at lower temperatures than 723 K, to avoid the reverse water gas shift reaction

and, at higher temperatures than 653 K, to avoid the CO adsorption on the active sites of the palladium membrane.

- ❖ When the temperature is lower than 653 K, the CO can be adsorb on the membrane surface, resulting in a reduction of hydrogen permeation. As a result of this, for mixtures of H₂/CO₂ and H₂/N₂/CO, it became clear that the inhibition effect on hydrogen permeation was similar.

Space velocity or feed flow effect on hydrogen permeation.

- ❖ The study of hydrogen recovery as a function of the feed gas flow rate or space velocity for different mixtures has provided insight to assess the different effects, which may cause a reduction of the hydrogen permeation through the palladium membrane. In case of mixtures, this reduction was probably due to effects such as polarization concentration or hydrogen depletion and, in pure hydrogen it was caused by the maximum capacity of the membrane to permeate hydrogen. In addition to, these studies provide a knowledge to define which effect predominate on hydrogen permeation through the palladium membrane, that is to say, due to the co-existence gas content on the hydrogen mixture, or if it is as a result of the feed gas flow rate, or both.
- ❖ For binary mixtures of H₂/CO₂ and H₂/N₂ and the ternary mixture of H₂/N₂/CO, an increase of feed flow rate cause a reduction of hydrogen permeation. This reduction was affected by the decreased of the contact time of the gas mixture with the surface of the membrane when the feed gas flow rate was increased. Therefore, the hydrogen depletion and the concentration polarization effect start to take place on hydrogen permeation process.
- ❖ For binary mixtures of H₂/CO₂ and H₂/N₂ and the ternary mixture of H₂/N₂/CO, as a set space velocity, all the hydrogen recovery values converge. In order to design new studies using other gas mixtures, this result will be useful.

Effect of N₂, CO₂, H₂O and CO on hydrogen permeation.

- ❖ In binary mixtures of H₂/N₂, when the nitrogen concentration was increased a reduction of permeation efficiency occurred, a likely consequence of the polarization concentration and hydrogen depletion effect.
- ❖ In binary mixtures of H₂/CO₂ and ternary mixtures of H₂/N₂/CO₂, an increase of CO₂ content produced a reduction on hydrogen permeation. Effects as polarization concentration, hydrogen depletion on the surface of the palladium

membrane and the possibility of the CO adsorption on the palladium active sites (at temperatures lower than 653 K) can cause this reduction. In addition to, when the CO₂ content has 12 % or more, it was observed that, probably, the effect of concentration polarization was largely suppressed by the increased of the feed flow rate.

- ❖ The steam addition in ternary mixtures of H₂/CO₂/H₂O can help to reduce the reverse water gas shift reaction and, at the same time, leads to a reduction of hydrogen permeation. For futures studies, the consideration to use sweep gas can be taken into account.
- ❖ In ternary mixtures of H₂/N₂/CO at 723 K, show that an increase of CO content did not affect the hydrogen permeation. At this temperature the CO cannot adsorb on the surface of the palladium membrane. Therefore, the content effect of N₂ and CO on hydrogen permeation was similar.
- ❖ The impermeable gases caused a reduction of hydrogen permeation but, in our case the membrane deactivation was not observed.
- ❖ In general, results of this first part of the thesis book provide information about the palladium membrane permeation capacities. In this sense, it provides a novel systematic methodology to define the operation conditions that could be taken into account when designing new studies for hydrogen permeation. For instance, the hydrogen separation from the main components of the synthesis gas from coal gasification, natural gas steam reforming or catalytic decomposition of NH₃.

2. Detailed study of the behavior of the hydrogen permeation and CO conversion in a catalytic membrane reactor.

Studies under *membrane regime*

Effect of the feed pressure on hydrogen permeation.

- ❖ An increase of retentate pressure and, therefore, the driving force, caused a lineal increased of the permeate hydrogen flux, following the Sievert's Law.
- ❖ High steam content (i. e. 57 % v/v) on gas mixture caused and instability on the separation system. The steam produced a resistance on hydrogen permeation due to its accumulation on the retentate side. In addition to, studies with binary mixtures confirm this behavior.

- ❖ It was proved that, all studies were made on the hydrogen recovery values converge zone. Besides of that, the hydrogen recovery values with the presence and without the presence of Fe-Cr catalyst were similar.

Conversion of CO.

- ❖ It was proved that, the constant hydrogen removal on the reaction caused an increase of CO conversion. Also, the CO conversion was higher than the equilibrium reaction, and, at the same time, the reduction of CO content results in less competition with hydrogen for the active sites of the palladium membrane. It was demonstrated that, the palladium membrane did not have a catalytic effect on the water gas shift reaction. A similar CO conversion in all pressures and temperatures was obtained.
- ❖ It was proved that, the inhibition/ diffusion effects caused by the presence of the catalyst were not significant. The permeances values at two temperatures were similar.
- ❖ It is concluded that, the hydrogen permeation process was influenced by the operating conditions (feed pressure, temperature and space velocity). In this study, these conditions were determined by Vaxjö Varnamö plant in Sweeden. However, we can optimize the result using, for example, higher feed pressures, reducing the space velocity or applying sweep gas.

Studies under **catalyst regime**

Techno-economic analysis: system study on the ratio H₂O/H₂ in the shift catalyst section

- ❖ Techno-economic analysis reveals that the operation -wise the conventional high temperature type catalyst, such as Fe-Cr and TopsøeZnO/ZnAl₂O₄ can be a good alternative to be used on a catalytic membrane reactor under conditions of natural gas combined cycle (NGCC). However, the use of Fe-Cr catalyst requires an extra steam injection that results in a 0.7 % efficiency penalty and approx. 30 % extra membrane area to arrive at 98 % of hydrogen recovery.

Effect of the space velocity on the CO conversion

- ❖ Results show that with a variation of the space velocity (from 1800 to 14874 Kg/Lh) at 31000 kPa, T= 673 K, 0.88 L/min (N₂) of sweep gas, CO conversion was closer to 100 % for both catalyst.

Study of the effect of CO₂ content and the H₂O/CO ratio on the stability of the catalyst at the conditions of catalytic membrane and fixed bed reactors.

- ❖ At the catalytic membrane reactor conditions, an increase of CO₂ content does not affect the catalytic activity or the stability of the Fe-Cr catalyst, besides the hydrogen permeation through the palladium membrane.
- ❖ At the fixed bed reactor conditions, an increase of CO₂ content, keeping the H₂O/CO ratio, did not caused a reduction of CO conversion.

Studies of the effect of the variation of H₂O/H₂ ratio at the fixed bed reactor conditions on the deactivation of the catalyst.

- ❖ Low H₂O/dry gas ratio (=0.16) lead to the Fe-Cr catalyst to lose its selectivity and stability. The chromatography analysis show the formation of methanol and another oxygenate compounds. On the contrary, for the TopsøeZnO/ZnAl₂O₄ catalyst a high selectivity was generally observed under these conditions.
- ❖ It is recommended to use the TopsøeZnO/ZnAl₂O₄ catalyst when the feed gas mixture has a steam/H₂ ratio lower than 0.5 or it has a low ratio steam/dry gas. In case of if the Fe-Cr catalyst is used, a penalty would be paid to supply the steam to the membrane system. According to the analysed studies it is necessary to consider the associated energy cost.
- ❖ According with the results of this thesis, membranes are excellent candidates for hydrogen separation, especially when the membrane reactor combines the reaction and the separation in one unit. In addition to, the operating conditions and the type of catalyst to be used in the catalytic membrane reactor depend on the industrial process. The obtained results show the viability to use this system in process such as NGCC and IGCC.

Future proposal

The following initiatives could expand the current result and improve and optimize the reaction/separation system.

- ❖ Study the application of the reaction/separation system in others reactions that are equilibrium limited.
- ❖ Study the effect of polluting gases such as H₂S, NH₃, etc.
- ❖ Synthesizing other type of membranes such as Pd/Cu and compare to the results of this thesis.

CONCLUSIONES Y FUTURAS PROPUESTAS

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1 Estudio detallado del proceso de permeación del hidrógeno a través de una membrana inorgánica de paladio.

Efecto de la presión de retenido en la permeación de hidrógeno.

- ❖ El efecto de la presión en hidrógeno puro así como en las mezclas binarias de H₂/N₂ siguen la Ley de Sievert, es decir, un aumento de la fuerza impulsora es proporcional al aumento del flujo de hidrógeno que permea a través de la membrana. Por el contrario, al estudiar la mezcla binaria de H₂/CO₂ se observó una desviación probablemente debida a la presencia de CO y H₂O (por la producción de la reacción *shift* inversa) en la mezcla de gases. Asimismo, al estudiar la mezcla binaria H₂/CO₂ con una relación (50/50 % v/v) se demostró que las variaciones de los cambios de presión son sensibles a la formación de CO y H₂O.
- ❖ Se han calculado los valores de las permeancias en una mezcla de hidrógeno puro, manteniendo el caudal de hidrógeno en 240 L/h, los valores obtenidos a 593, 653 y 723 K fueron 0,03; 0,04 y 0,06 mol/m².s.kPa^{0,5}, respectivamente. Estos valores son similares a los reportados en la literatura.
- ❖ En las mezclas binarias de H₂/N₂, la presión parcial de nitrógeno está relacionada con el efecto de la polarización de la concentración. Este efecto produce una importante reducción de la permeación de hidrógeno.
- ❖ Se ha comprobado que un aumento de presión favorece la permeación de hidrógeno al estudiar este efecto en la mezcla cuaternaria H₂/CO/CO₂/H₂O (17/19/7/57) (% v/v). No obstante, debido a la presencia de otros gases se obtuvo una menor recuperación de hidrógeno al comparar este valor con el alcanzado en los ensayos con hidrógeno puro. Además, los resultados muestran que al utilizar una mezcla con un contenido de H₂O de 57 (% v/v), se genera una gran inestabilidad en el sistema de separación de gases. Consecuentemente, se puede concluir que a pesar de que un aumento de presión pueda ejercer un efecto beneficioso en la permeación de hidrógeno a través de la membrana también crea una inestabilidad en el sistema de separación de gases.

Efecto de la temperatura en la permeación de hidrógeno

- ❖ En todas las mezclas analizadas hubo una relación proporcional de la permeación con la temperatura, el cual concuerda con la Ley de Arrhenius. Asimismo, se demostró que el paso limitante en la permeación de hidrógeno es la difusión del mismo a través de la membrana de paladio.
- ❖ Se ha comprobado que para trabajar bajo condiciones de reactor de membranas es preferible utilizar mezclas con una relación H_2/CO_2 similar a 1:1. Además, es recomendable emplear temperaturas menores de 723 K para evitar que se produzca la reacción *shift* inversa, y temperaturas mayores de 653 K para impedir que se produzca la adsorción de CO en los sitios activos de la membrana de paladio.
- ❖ Cuando se reduce la temperatura por debajo de 653 K, el CO se puede adsorber en la superficie de la membrana de paladio resultando en una disminución de la permeación de hidrógeno. A consecuencia de esto, se evidenció que el efecto de inhibición a la permeación de hidrógeno fue similar en las mezclas H_2/CO_2 y $H_2/N_2/CO$.

Efecto de la velocidad espacial o caudal de gas sobre la permeación de hidrógeno

- ❖ Los estudios de la recuperación de hidrógeno en función al caudal de alimentación han proporcionado una visión general de los diferentes efectos que pueden causar una reducción de la permeación de hidrógeno a través de la membrana de paladio. En el caso de las mezclas, esta reducción de la permeación puede ser debida a efectos tales como la concentración de la polarización, el agotamiento de hidrógeno a través de la membrana o la adsorción de CO en la superficie de la membrana. En el caso de hidrógeno puro, esta reducción es causada por la máxima capacidad que tiene la membrana de permear el hidrógeno. Además, estos estudios han proporcionado un entendimiento para poder descifrar cual es el efecto que más predomina en la permeación de hidrógeno a través de la membrana de paladio. Es decir, si es debido al contenido del gas coexistente en la mezcla con el hidrógeno, si es debido al efecto del caudal de alimentación, o ambos.
- ❖ En las mezclas binarias de H_2/CO_2 y H_2/N_2 y en la mezcla ternaria de $H_2/N_2/CO$ se evidenció que el aumento del caudal de alimentación causa una reducción en la permeación de hidrógeno. Esta reducción es debida a que tiempo de contacto de los gases con la membrana disminuye al aumentar el caudal de alimentación, por lo tanto, el agotamiento de hidrógeno en la superficie de la membrana así como el efecto de la polarización de la concentración empiezan a tomar importancia en el proceso de permeación de hidrógeno.

- ❖ En las mezclas binarias (H_2/N_2 y H_2/CO_2) y en la mezcla ternaria de $H_2/N_2/CO$ se evidenció que a una determinada velocidad espacial los valores de recuperación de hidrógeno empezaron a converger. A la hora de diseñar nuevos ensayos, este resultado sería valioso, ya que empleando diferentes mezclas de gases se obtendría la misma recuperación de hidrógeno.

Efecto del contenido de N_2 , CO_2 , H_2O y CO en la permeación de hidrógeno.

- ❖ Un aumento en el contenido de nitrógeno en las mezclas H_2/N_2 produce una disminución de la eficiencia de la permeación de hidrógeno. Esta reducción puede ser debida a efectos tales como la concentración de la polarización y el agotamiento del hidrógeno en todo el largo de la membrana.
- ❖ Un aumento en el contenido de CO_2 sobre las mezclas binarias de H_2/CO_2 y sobre las mezclas ternarias de $H_2/N_2/CO_2$ causa una reducción en la permeación de hidrógeno. Efectos tales como la polarización de la concentración, el agotamiento del hidrógeno en la superficie de la membrana y la posible adsorción del CO en los sitios activos del paladio (a temperaturas menores de 653 K) pueden causar esta disminución. Además, se evidenció que no hubo una variación de la recuperación de hidrógeno cuando las mezclas ternarias tienen un 12 % o más de CO_2 , probablemente la polarización de la concentración se suprime en gran medida por el aumento del caudal de alimentación.
- ❖ La adición de vapor agua en mezclas ternarias de $H_2/CO_2/H_2O$ puede ayudar a reducir la reacción *shift* inversa pero, al mismo tiempo se reduce la permeación de hidrógeno. La consideración de utilizar gas de arrastre, puede ser un objetivo a estudiar en estudios futuros.
- ❖ Se ha demostrado que a 723 K un aumento en el contenido de CO en mezclas ternarias de $H_2/N_2/CO$ no afecta a la permeación de hidrógeno. A esta temperatura el CO no se adsorbe en la membrana, por lo tanto, el efecto que causa el contenido de nitrógeno y de CO en la mezcla es similar.
- ❖ Los gases impermeables (N_2 , CO_2 , H_2O y CO) ocasionan una disminución de la permeación de hidrógeno pero, en nuestro caso no se ha producido la desactivación de la membrana.
- ❖ En general, los resultados de esta primera parte proporcionan información sobre la capacidad de permeación de la membrana de paladio. En este sentido, se proporcionó una novedosa metodología sistemática para definir las condiciones de operación que se pueden considerar para diseñar nuevos estudios de separación de hidrógeno. Por ejemplo, la separación de hidrógeno

de los principales componentes del gas de síntesis provenientes de la gasificación del carbón, reformado de gas natural o de la descomposición catalítica del NH₃.

2 Estudio detallado del comportamiento de la permeación de hidrógeno y de la conversión de CO en un reactor catalítico de membranas.

Ensayos bajo el **régimen de la membrana**

Efecto de la presión de alimentación en la permeación de hidrógeno

- ❖ Un aumento de la presión de retenido y por lo tanto la fuerza impulsora producen un aumento lineal del flujo de hidrógeno permeado, coincidiendo con la Ley de Sievert.
- ❖ El trabajar con altas cantidades de vapor de agua (por ejemplo 57 % v/v) en la mezcla de gases causa inestabilidad en el sistema de separación de gases. El vapor de agua causa una resistencia a la permeación del hidrógeno debido a su acumulación en el lado de retenido. Además, los ensayos realizados con mezclas binarias de H₂/H₂O confirman este comportamiento.
- ❖ Se ha comprobado que los ensayos se realizaron en la zona de convergencia de los valores de recuperación de hidrógeno (GHSV = 16771 h⁻¹), se obtuvo una recuperación de hidrógeno similar cuando se realizaron los ensayos con la presencia y sin la presencia del catalizador de Fe-Cr.

Conversión de CO

- ❖ Se ha demostrado que la eliminación de hidrógeno en el medio de reacción causa un aumento en la conversión de CO, obteniendo valores por encima del equilibrio de la reacción *shift*. Al mismo tiempo, al reducirse el contenido de CO resulta en una menor competencia con el hidrógeno por los sitios activos de la membrana de paladio.
- ❖ Se ha comprobado que la membrana de paladio no tiene efecto catalítico sobre la reacción *shift*. En todas las presiones y temperaturas analizadas se obtuvo prácticamente la misma conversión de CO.
- ❖ Se ha demostrado que los efectos difusionales y/o de inhibición inducidos por el catalizador en el medio de reacción no son significativos. En las dos temperaturas estudiadas se obtuvieron permeancias similares.
- ❖ Se concluye que el proceso de permeación de hidrógeno se ve influenciado según las condiciones de operación (presión de alimentación, temperatura y

velocidad espacial). En este estudio, estas condiciones fueron predeterminadas por las condiciones del proceso de la planta Vaxjö Varnamö en Suecia. No obstante, los resultados obtenidos se pueden optimizar utilizando por ejemplo, mayores presiones de alimentación, reduciendo la velocidad espacial o utilizando gas de arrastre.

Ensayos bajo el **régimen del catalizador**

Análisis técnico económico: estudio de la relación H_2O/H_2 en la etapa pre-shift

- ❖ El análisis técnico económico revela que el empleo de catalizadores convencionales de alta temperatura tales como Fe-Cr y TopsøeZnO/ZnAl₂O₄ son una buena alternativa para emplear la reacción de *water gas shift* en un reactor catalítico de membranas bajo condiciones de ciclo combinado de gas natural (NGCC). No obstante, si se emplea el catalizador de Fe-Cr se tendría que pagar una penalización de 0,7 % de eficiencia y utilizar aproximadamente un 30 % más en el área de la membrana para mantener la recuperación de hidrógeno en 98 %.

Efecto de la velocidad espacial en la conversión de CO

- ❖ Empleando ambos catalizadores, se ha conseguido mantener la conversión de CO cerca del 100 % al aumentar la velocidad espacial (desde 1800 hasta 14874 Kg/Lh) a 31000 kPa, T= 673 K, 0,88 L/min de gas de arrastre (N₂).

Estudio del efecto del contenido de CO_2 y la relación H_2O/CO sobre la estabilidad de los catalizadores bajo condiciones de reactor catalítico de membranas y de lecho fijo.

- ❖ En condiciones de reactor de membrana, un aumento del contenido de CO_2 en la mezcla de gases no afecta la actividad catalítica o la estabilidad del catalizador de Fe-Cr así como la permeación de hidrógeno a través de la membrana.
- ❖ En condiciones de lecho fijo, un aumento en el contenido de CO_2 manteniendo la relación H_2O/CO estable no causa una reducción en la conversión de CO.

Estudios del efecto de la variación de H_2O/H_2 bajo condiciones de reactor de lecho fijo sobre la desactivación de los catalizadores.

- ❖ Bajas relaciones $H_2O/gas\ seco (=0,16)$ conducen a que el catalizador de FeCr pierda selectividad y estabilidad, los análisis realizados con el cromatógrafo de gases demostraron la formación de metanol y otros compuestos oxigenados.

Por el contrario, se demostró que el catalizador de $\text{TopsøeZnO/ZnAl}_2\text{O}_4$ mantiene una alta estabilidad bajo estas condiciones.

- ❖ Se recomienda utilizar el catalizador de $\text{TopsøeZnO/ZnAl}_2\text{O}_4$ cuando condiciones de operación en donde la mezcla de gas alimentada tiene una relación vapor/H₂ < 0,5 o tienen una baja relación vapor/gas seco. En caso de que se quiera utilizar un catalizador de Fe-Cr, se tendría que pagar una penalización al suministrar vapor al sistema de membranas. Según los estudios analizados se tendría que considerar el costo energético asociado.
- ❖ De acuerdo a los resultados obtenidos en esta tesis, la utilización de las membranas son excelentes candidatos para la purificación de hidrógeno, especialmente cuando el reactor de membranas combina la reacción y la separación en una sola unidad. Además, las condiciones de operación a seguir, así como el tipo de catalizador que se puede emplear viene determinado por el proceso industrial. Los resultados obtenidos muestran que el uso de sistemas de reacción/separación son viables para procesos tales como NGCC e IGCC.

Futuras propuestas

Las siguientes iniciativas podrían ampliar el resultado actual para mejorar y optimizar el sistema de separación/reacción de gases.

- ❖ Estudiar la aplicación del sistema de reacción/separación de gases en otras reacciones limitadas por su equilibrio.
- ❖ Estudiar el efecto de gases contaminantes tales como H₂S, NH₃, etc.
- ❖ Elaborar otro tipo de membranas tales como Pd/Cu y comparar éstas con los resultados obtenidos en la presente tesis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] IEA, Hydrogen co-ordination group. Hydrogen Production and Storage, R&D Priorities and Gaps. OECD/IEA, 2006.
- [2] Fiorot S. Tesis Doctoral. Co clean up processes of reformat H₂ gas streams for pem fuel cell applications. Politécnico de Turín. 2006.
- [3] Yun S., Oyama T., Correlations in Palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science* 2011; 375: 28-45.
- [4] Sánchez J.M., Barreiro M.M., Maroño M., Hydrogen enrichment and separation from synthesis gas by the use of a membrane reactor. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35: S132-S144.
- [5] Haryanto A., D Fernando S, Adnikari S., Ultrahigh temperature water gas shift catalysts to increase hydrogen yield from biomass gasification. *Catalysis Today* 2007; 129: 269–274.
- [6] Laborde M. A., Rubiera F. La energía del hidrógeno. Red Temática: Red Iberoamericana de Hidrógeno. Programa Iberoamericano para el desarrollo. Ciencia y Tecnología para el desarrollo (CYTED). 2010. ISBN: 978-987-26261-0-5.
- [7] Centro Nacional de Experimentación en Tecnologías del Hidrógeno y Pilas de Combustible. Memoria de Purificación y Separación de hidrógeno, subproyecto N° 8. Producción de Hidrógeno utilizando energías renovables. Proyecto Singular Estratégico. 2009.
- [8] Ma Y. H. Capítulo 13: Composite Pd and Pd/Alloy Membranes. *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Application Part II*. Springer 2009; pp 241.
- [9] Sanz A. Diseño de ciclos psa para la captura de CO₂ de gases de combustión con adsorbentes comerciales. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense. 2012.
- [10] Faraji S., Sotudeh- Gharebagh R., Mostoufi N., Hydrogen Recovery from Refinery Off-gases. *Journal of Applied Sciences* 2005; 5: 459-464.
- [11] David O. Tecnologías de membranas para la recuperación de hidrógeno y monóxido de carbono en gases residuales. Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria. 2012.

- [12] Mivechian A., Pakizeh M., Hydrogen recovery from Tehran refinery off-gas using pressure swing adsorption, gas absorption and membrane separation technologies: Simulation and economic evaluation. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2013; 30: 937-948.
- [13] Linde. Hydrogen Recovery by Pressure Swing Adsorption. Engineering Division headquarters: Linde AG. 2009.
- [14] Sánchez J. M, Maroño M., Cabanillas A., State of the Art Review on Separation of Hydrogen by Membranes and Water Gas Shift Reaction Catalysts. Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas. Deliverable Number D103. CHRISGAS, 2005.
- [15] Noble R. D., Stern S. A. Membrane separations technology. Principles and applications. Membrane Science and Technology Series, 2. Elsevier 2003; pp 591.
- [16] Benito J.M., Conesa A., Rodríguez M. A., Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 2004; 43: 829-842
- [17] Gallucci F., Basile A., Ibney F., Introduction – A Review of Membrane Reactors. Membranes for membrane reactors. Preparation, Optimization and Selection. John Wiley & Sons Ltd 2011; pp 4.
- [18] Yamaura S., Inoue A., Capítulo 20. Preparation and Characterization of Amorphous Alloy Membranes. Membranes for membrane reactors. Preparation, Optimization and Selection. John Wiley & Sons Ltd 2011; pp 459.
- [19] Basile A., Gallucci F., Final Remarks. Membranes for membrane reactors. Preparation, Optimization and Selection. John Wiley & Sons Ltd 2011; pp 591.
- [20] McNaught A. D., Wilkinson A.. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. XML publicación en internet, version corregida: <http://goldbook.iupac.org>. 2006.
- [21] Ayturk M. E., Mardilovich I. P., Engwall E. E, Ma Y. H., Synthesis of composite Pd-porous stainless steel (PSS) membranes with a Pd/Ag intermetallic diffusion barrier. *Journal of Membrane Science* 2006; 285: 385-394.
- [22] Gavalas G. R., Capítulo 12. Zeolite Membranes for Gas and Liquid Separations. Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation. John Wiley & Sons Ltd 2006.; pp 307.

[23] Alique D. Modificación de soportes tubulares de acero y estudio del método de deposición de pd y aleaciones mediante electroless plating para la preparación de membranas selectivas al H₂. Tesis Doctoral. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Departamento de tecnología química y energética, tecnología. Química y ambiental y tecnología mecánica. Universidad Rey Juan Carlos. 2014.

[24] Hsieh H.P., Inorganic Membranes for Separation and Reaction. Membrane Science and Technology Series 3. Elsevier 1996; pp 15.

[25] Basile A., Gallucci F., Tosti S., Capítulo 8. Synthesis, Characterization and Applications of Palladium Membranes. Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications. Membrane Science and Technology Series 13. Elsevier 2008; pp 255.

[26] Dittmeyer R., Hölleina V., Daubb K., Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. Journal of Molecular Catalyst A:Chemical 2001; 173: 135-184.

[27] Baker R.W. Membrane Technology Applications. Second edition. John Wiley & Sons Ltd 2004; pp 311.

[28] Lu G. Q., Diniz da Costa J.C., Inorganic Membranes for hydrogen production and purification: a Critical Review and Perspective. Journal of Colloid and Interface Science 2007; 314: 589–603.

[29] Grashoff G. J., Pilkington C. E., Corti C. W., The Purification of Hydrogen a review of the technology emphasizing the current status of palladium membrane diffusion. Platinum Metals Rev. 1983; 27: 157-169.

[30] Kluiters S.C.A., Status review on membrane system for hydrogen separation. Intermediate Report EU 2004. Project MIGREYD NNES-2001-670.

[31] Knapton A. G., Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes a review of high permeability materials. Platinum Metals Rev. 1977; 21: 44-50.

[32] European Commission. Enterprise and Industry. Critical raw materials for the EU. 2010.

- [33] Uemiya S., Kude Y., Sugino K., Sato N., Matsuda T., Kikuchi E., A Palladium/Porous Glass Composite Membrane for Hydrogen Separation. *Chem. Lett.* 1988; 10: 1687-1690.
- [34] Ø. Hatlevik Ø., Gade S. K., Keeling M. K, Thoen P. M., Davidson A.P., Wayet J. D. Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance. *Separation and Purification Technology* 2010; 73: 59–64.
- [35] Tong H. D., Berenschot J.W. E., De Boer M. J, Gardeniers J. G. E., Wensink H., Jansen H.V., Nijdam W., Elwenspoek M. C., Gielens F. C, van Rijn. C. J. M., Microfabrication of Palladium–Silver Alloy Membranes for Hydrogen Separation. *Journal of Microelectromechanical systems* 2003; 12: 622-629.
- [36] Peters T. A., Tucho W. M., Ramachandran A., Stange M., Walmsley J. C., Holmestad R., Borg A., Bredesen R., Thin Pd–23% Ag/stainless steel composite membranes: long-term stability, life-time estimation and post-process characterization. *Journal of Membrane Science* 2009; 326: 572-581.
- [37] Mejdell A.L., Jøndahl M., Peters T.A., Bredesen R., Venvikv H.J., Experimental investigation of a microchannel membrane configuration with a 1.4 µm Pd/Ag23 wt.% membrane—Effects of flow and pressure. *Journal of Membrane Science* 2009; 327:6-10.
- [38] Abate S., Genovese G., Parathoner S., Centi G., Performances and stability of a Pd based supported thin film membrane prepared by EPD with a novel seeding procedure. Part 1- behavior in H₂:N₂ mixtures. *Catalysis Today* 2009; 145: 63-71.
- [39] Shu J., Grandjean B. P. A., Van Neste A., Kaliaguine S. Catalytic palladium-based membrane reactors: A review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1991; 69: 1036–1060.
- [40] She Y., Han J., Ma H., Palladium Membrane Reactor for the dehydrogenation of ethyl benzene to styrene. *Catalysis Today* 2001; 67: 42-43.
- [41] Dolan M. D., Dave N. C., Ilyushechkin A. Y., Morpeth L. D., McLennan K. G., Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes. *Journal of Membrane Science* 2006; 285:30-55.

- [42] Aoki K., Yokoyama S., Kusakabe K., Morooka S. Preparation of supported palladium membrane and separation of hydrogen. Korean Journal of Chemical Engineering 1996; 13 (5): 530-537.
- [43] Rothenberger K. S., Cugini A. V., Howard B. H., Richard P., Ciocco M. V., Morreale Bryan D., Enick R. M, Mardilovich I. P., Ma. Y. H. High Pressure Hydrogen Permeance of Porous Stainless Steel Coated with Thin Palladium Film via Electroless Plating. Journal of Membrane Science 2004, 244: 55–68.
- [44] CMC Instruments GmbH. <http://www.cmc-instruments.de/>.
- [45] CRI Catalyst Company <http://www.cricatalyst.com/>.
- [46] Worcester Polytechnic Institute (WPI). <https://www.wpi.edu/>.
- [47] NGK Insulators, LTD. <http://www.ngk.co.jp/english/index.html>.
- [48] Energy research Centre of the Netherlands (ECN). <https://www.ecn.nl/nl/>.
- [49] Dalian Institute of Chemical Physics (DICP). <http://english.dicp.cas.cn/>.
- [50] BP. <https://www.bp.com/>.
- [51] Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development (ENEA). <http://www.enea.it/en>.
- [52] Stiftelsen for industriell og teknisk forskning (SINTEF). <http://www.sintef.no/home/>.
- [53] Arizona State University (ASU). <http://www.asu.edu/>.
- [54] Gas Technology Institute (GTI). <http://www.gastechnology.org/Pages/default.aspx>.
- [55] Escuela de Minas de la Universidad de Colorado. <https://www.mines.edu/>.
- [56] Pall. <http://www.pall.com/main/home.page>.
- [57] Chevron. <http://www.chevron.com/>.
- [58] Idatech Llc. www.idatech.com.
- [59] ATI Wah Chang Corporation.
<https://www.atimetals.com/businesses/atispecialtyalloysandcomponents/Pages/default.aspx>.
- [60] The National Energy Technology Laboratory (NETL). <http://www.netl.doe.gov/>.

[61] MRT: <http://www.membranereactor.com/index.html>.

[62] Peters T.A., Stange M., Klette H., Bredesen R., High pressure performance of thin Pd-23% Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *Journal of Membrane Science* 2008; 316: 119-127.

[63] Hou K., Hugues R., The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes. *Journal of Membrane Science* 2002; 206: 119-130.

[64] Morreale B.D., Ciocco M. V., Enick R. M., Morsi B. I. , Howard B. H., Cugini A. V., Rothenberger K. S., The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science* 2003: 212; 87-97.

[65] Ceylan A. B. Preparation of Pd-Ag/PSS Composite Membranes for Hydrogen Separation. Tesis Doctoral. Worcester Polytechnic Institute. 2004.

[66] Mendes D., Chibante V.; Zheng J. M.; Tosti S.; Borgognoni F.; Mendes A.; Madeira L., Enhancing the production of Hydrogen via Water-gas shift reaction using Pd-based membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 12596-12608.

[67] Wang D., Flanagan T., Permeation and diffusion of Hydrogen through Pd Membranes (U). DOE document WSRC-MS2002-00899.

[68] James R. T., Temperature and pressure effects on hydrogen permeation in palladium based membranes. Tesis de Maestría. Universidad de Maryland. 2010.

[69] Fort D., Harris I.R., The physical properties of some palladium alloy hydrogen diffusion membrane material. *Journal of the Less Common Metals* 1975; 41: 313-327.

[70] Hui L., Hengyong X., Wenzhao L., Study of n value and α/β palladium hydride phase transition within the ultra-thin palladium composite membrane. *Journal of Membrane Science* 2008: 324: 44-49.

[71] Li A. Liang W., Hughes R., The effect of the carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane. *Journal of Membrane Science* 2000; 165:135-141.

[72] Li A., Liang W., Hughes R., Characterization and permeation of palladium/stainless steel composite membranes. *Journal of Membrane Science* 1998; 149: 259-268.

[73] Wang W., Pan X., Zhang X., Yang W., Xiong G., The effect of co-existing nitrogen on hydrogen permeation through thin Pd composite membranes. *Separation and Purification Technology* 2007; 54: 262-271.

[74] Scura F., Barbieri G., Drioli E., H₂ for PEM-FC: effect of CO in the purification by means of Pd-based membranes. *Desalination* 2006; 200: 239-241.

[75] Unemoto A., Kaimai A., Sato K., Otake T., Yashiro K., Mizusaki J., Kawada T., Tsuneki T., Shirasaki Y., Yasuda I., Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H₂O, CO, CO₂ or CH₄. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 4023-4029.

[76] Mejdell A. L., Jøndahl M., Peters T., Bredesen R., Venvik H. Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a 3 mm Pd/Ag 23 wt. % membrane employed in a microchannel membrane configuration. *Separation and Purification Technology* 2009; 68: 178-184.

[77] Gielens F. C., Knibbelera R., Duysinx P., Tongb H., Vorstmana M., Keurentjesa J., Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes. *Journal of Membrane Science* 2006; 279: 176-185.

[78] Abate S., Genovese C., Perathoner S. Centi G., Pd-Ag thin film membrane for H₂ separation, Part 2. Carbon and oxygen deposition in the presence of CO/CO₂ in the feed and the effect on the H₂ permeability. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 5400-5409.

[79] Abate S., Centi G., Perathoner S., Su D., Weinberg G., The influence of the nanostructure on the effect of CO₂ on the properties of Pd-Ag thin-film for H₂ separation. *Applied Catalysis A: General* 2011; 391: 158-168.

[80] Hui L., Goldbach A., Wenzhao L., Hengyong X, CO₂ Decomposition over Pd Membrane Surfaces. *The Journal of Physical Chemical B Letters* 2008; 112: 12182-12184.

[81] Agustine A., Ma Y. H., Kazantzis N., High pressure palladium membrane reactor for the high temperature water-gas-shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36: 5350-5360.

[82] Gao H., Lin Y. S., Yongdan L., Baoquan Z., Chemical Stability and Its Improvement of Palladium-Based Metallic Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004; 43: 6920-6930.

[83] Hui L., Dijkstra J.W., Pieterse J. A. Z., Boon J., Brink R. W., Jansen D., Towards full-scale demonstration of hydrogen-selective membranes for CO₂ capture: Inhibition effect of WGS-components on the H₂ permeation through three Pd membranes of 44 cm long. *Journal of Membrane Science* 2010; 363: 204-211.

[84] Chabot J., Lecomte J., Grumet C., Sannier J., Fuel Clean-up system: poisoning of Palladium-silver membranes by gaseous impurities. *Fusion Technology* 1988;14: 614-618.

[85] Hui L., Goldbach A., Wenzhao L., Hengyong X., PdC formation in ultra-thin membranes during separation of H₂/CO mixtures *Journal of Membrane Science* 2007; 299: 130-137.

[86] Flanagan T., Wang D., Shanahanb K., Inhibition by the gaseous impurities of hydrogen absorption by Pd and by internally oxidized Pd-alloys. *Phys. Chem- Chem. Phys.* 2000; 2: 4976-4982.

[87] Uemiya S., Kato W., Uyama A., Kajiwara M., Kojima T., Kikuchi E., Separation of hydrogen from a gas mixtures using supported platinum-group metal membrane. *Separation and Purification Technology* 2001; 22-23: 309-317.

[88] Barbieri G., Scura F., Lentini F., De Luca G., Drioli E., A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes. *Separation and Purification Technology* 2008; 61:217-224.

[89] Gallucci F., Chiaravalloti F., Tosti S., Drioli E., Basile A., The effect of mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: Experimental study and theoretical approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 1837-1845.

[90] Nguyen T., Mori S., Suzuki M., Hydrogen permeance and the effect of H₂O and CO on the permeability of the Pd 0.75Ag 0.25 membranes under gas-driven permeation and plasma driven permeation. *Chemical Engineering Journal* 2009; 155: 55-61.

[91] Dominic R., Comparative studies of CO and H₂O interactions with Pd (111) surface: A theoretical study of poisoning. *Applied Physics Letters* 2006; 88: 051908-051908-3.

[92] Julbe A., Ayrál A., Catalytic Membrane Reactors involving Inorganic Membranes – A short overview –Institut Européen des Membranes (ENSCM, UM2, CNRS). 2010.

- [93] Anderson D., Evenson C., Harkins T., Jack D., Mackay R., Mundschau M. Inorganic Membranes For Energy and Fuel Applications. Capítulo 9. Springer 2009; pp 155.
- [94] Sánchez J. M., Captura de CO₂: tecnologías para una captación a gran escala. 1^a Edición, Junio 2014 © Plataforma Tecnológica Española del CO₂.
- [95] Mendes D., Mendes A., Madeira L. M., Iulianelli A., Sousa J. M., Basile A., Special Theme Research Article: The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors – a review. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2010; 5: 111–137.
- [96] Uyilyoha O., H₂ Production in Palladium & Palladium–Copper Membrane Reactors At 1173K in the presence of H₂S. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería. Universidad de Pittsburgh. 2007.
- [97] Criscuoli A., Basile A., Drioli E., An analysis of the performance of membrane reactors for the water–gas shift reaction using gas feed mixtures. Catalysis Today 2000; 56: 53–64.
- [98] Gallucci F., De Falco M., Tosti S., Marrelli L., Basile A., Ethanol steam reforming in a dense Pd–Ag membrane reactor: A modelling work. Comparison with the traditional system. International Journal of Hydrogen Energy 2008; 33: 5583-5588.
- [99] Cobden P., van Beurden P., Reijers H. Th. J., Elzinga G. D., Kluiters S. C. A., Dijkstra J. W., Sorption-enhanced hydrogen production for pre-combustion CO₂ capture: Thermodynamic analysis and experimental results. International Journal of Greenhouse Gas Control I 2007; 170-179.
- [100] Babita K., Sridhar S., Raghavan K. V., Review. Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGSR-Review of their status, challenges and opportunities. International Journal of Hydrogen Energy 2011; 36: 6671-6688.
- [101] Tosti S., Overview of Pd-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories. International Journal of Hydrogen Energy 2010; 35: 12650-12659.
- [102] Twigg M.V., Catalyst Handbook. Segunda Edición, Wolfe Publishing Ltd., 1989.
- [103] Patil C. S., Membrane Reactor Technology for Ultrapure Hydrogen Production. Tesis Doctoral. Universidad de Twente. 2005.

[104] Bengtsson S., Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas (CHRISGAS). Intermediate Report. April 2008.

[105] Maroño M., Sánchez J. M., Ruiz E., Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe–Cr Water Gas Shift catalyst. International Journal of Hydrogen Energy 2010; 35: 37 – 45.

ANEXO I

Publicación I:

Barreiro M. M., Maroño M., Sánchez J. M., Hydrogen separation studies in a membrane reactor system: Influence of feed gas flow rate, temperature and concentration of the feed gases on hydrogen permeation. Applied Thermal Engineering 2015; 74: 186-193.



Hydrogen separation studies in a membrane reactor system: Influence of feed gas flow rate, temperature and concentration of the feed gases on hydrogen permeation



M.M. Barreiro*, M. Maroño, J.M. Sánchez

CIEMAT, Combustion and Gasification Division, Avenida Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2013

Accepted 15 December 2013

Available online 25 December 2013

Keywords:

Pd-based membrane

Hydrogen separation

Inhibition factors

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate H₂ separation using the membrane separation technology. The results of permeation using pure H₂ and binary mixtures of H₂/N₂ are presented.

The main operating parameters that can affect the permeability of the inorganic Pd-based membrane, such as temperature (at 723, 653 and 593 K), pressure (from 100 to 250 kPa), concentration of the feed gases (from 17.2 to 75 % v/v of H₂), and gas space velocity (GHSV) were studied (from 507 to 8108 h⁻¹). Furthermore, an identification of the inhibition factors to permeability was performed. In addition, the maximum permeation of hydrogen in pure H₂ and H₂/N₂ binary mixtures was determined.

Results showed that temperature, feed flux, and gas composition had a strong influence on the hydrogen recovery (HR).

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Due to their good performance in terms of high hydrogen permeance and perm-selectivity, Pd composite membranes have been studied in a variety of technological processes including hydrogen separation and purification [1].

In a membrane reactor, the chemical conversion and product purification by separation take place in the same device. For reactions limited by thermodynamic equilibrium (e. g. most dehydrogenation reactions), the removal of products by a membrane reactor can improve the conversion beyond the equilibrium and the reactions become limited by the kinetics associated with the reaction system and the catalyst [2]. In this sense, Pd and Pd alloy membranes have been successfully used to study equilibrium-limited reactions such as the water gas shift and steam reforming reactions with beneficial effects in terms of production of high purity H₂ causing the increase of the conversion of the feed CO, CH₄ and methanol, respectively.

Recently, the catalytic decomposition of ammonia (NH₃) appears to be another potential method for the production of clean hydrogen [3]. NH₃ has a high-hydrogen storage capacity (17.6 wt%)

and can be readily stored as a liquid under ambient temperature when the mild pressure of ±0.8 MPa is applied, producing a very high-hydrogen volumetric density of 120 kg m⁻³, which is higher than the liquid hydrogen [4].

Due to the fact that the NH₃ is carbon free at the point of use, it produces CO_x (x = 1, 2) free hydrogen after decomposition. It appears that the on-site technique for ammonia-based hydrogen generation could by-pass the problems related to the purification and storage of hydrogen. Furthermore, it has been reported that the NH₃ decomposition is a more economical process for hydrogen generation compared to methanol reforming [5].

The H₂ permeation behaviour through a Pd membrane was studied by F.R. García-García et al., they investigated a diluted ammonia decomposition in a packed-bed Pd membrane reactor in a temperature range of 600–675 K. Conversions of 100% were reached at temperatures of 640 K, exceeding approximately 2% if the corresponding thermodynamic equilibrium conversion [6]. Gang Li et al. investigated theoretically and experimentally the effect of the operating conditions on a membrane reactor performance using a H₂-selective microporous silica membrane, as well as, they studied the H₂ yield and H₂ purity. Their results were in agreement with those calculated by the simulation model [4]. Wei-Hsin Chen et al. investigated the hydrogen permeation and recovery from H₂–N₂ gas mixtures using Pd membranes. They found that

* Corresponding author.

E-mail addresses: mdelmar.barreiro@ciemat.es, mariamar11@gmail.com (M.M. Barreiro).

the concentration of polarization reduces the permeance of the membrane [3].

Based on the prior discussion, operating the membrane reactors under optimal operation conditions leading to high hydrogen recovery is still a challenge.

For the membranes that are produced nowadays, the influence of the temperature, pressure and the feed flux for pure H₂ permeation is commonly predicted/governed by the Arrhenius and Sievert's law [7–10]. In addition, it is well known that the presence of other gases, along with H₂, has an influence on the permeation of H₂, not only as a result of dilution effects but also by mass transfer limitation [8,11–15].

According to literature hydrogen permeation can be affected by:

- **Gas dilution.** Comparing with pure hydrogen, when a mixture of gas is fed, the H₂ partial pressure is reduced, and hence the driving force. As a consequence the permeated H₂ flux is reduced [17].
- **Depletion of the H₂ at the feed side.** When H₂ is depleted from the feed/retentate side, the driving force will decline as it achieves the same pressure of H₂ in the permeate side [14].
- **Concentration polarization.** If the membrane is 100% selective to H₂, the other gases co-existing in the mixture – N₂ in this case – will be retained on the surface of the membrane and will form a layer which in turn will produce an additional resistance. This will cause insufficient mass transport in the gas phase and will lower the effective H₂ partial pressure difference, which consequently will result in a reduction of the H₂ flux. In addition, N₂ presence may modify the H₂ permeation performance of the membrane and, this effect is reported to be proportional to the N₂ partial pressure [13,14].
- **Operating temperature and pressure.** A gradual increase of the H₂ permeate flux with an increase in temperature and the feed pressure is usually expected as predicted by the Arrhenius Law and Sievert's law [16,17].
- **Feed gas flux.** The increase in the feed gas flow-rate produces an increase of the H₂ permeate flux until the maximum value is

reached. At the same time, the hydrogen recovery HR decreases. Therefore, at higher feed flow rate, the H₂ permeation starts to be independent of the total feed flux [17,18].

Based on the discussion above and by examining membrane behaviour, a greater understanding of the governing processes can be attained to promote practical solutions of obtaining high purity hydrogen at high efficiency. Therefore, the aim of the present study was to design a novel systematic methodology to reach the optimal operation conditions of the membrane reactor. To do that the main operating parameters that can influence the H₂ permeation of the membrane were analysed. Feed gas consisted of pure H₂ and binary H₂/N₂ mixtures. In this sense, this mixture was selected as a base case to study on going works where permeation under other gas mixtures is studied [19]. The effect on hydrogen permeation of temperature, pressure, feed gas flow-rate and gas composition was determined and results are discussed.

2. Experimental section

2.1. Test rig and membrane

Permeation to hydrogen of a 0.012 m² active surface Pd-based membrane prepared on porous (316 L) stainless steel (PSS) tubular support (O.D. = 2.54 cm; L = 15 cm) was determined. The composed Pd-based membrane was tested using a bench-scale tube and shell membrane reactor. The membrane reactor is housed in a 3-zone electric furnace with independent temperature control. Gas temperature is monitored at the reactor inlet, permeate and retentate side. The gas was fed into the annular space surrounding the Pd selective membrane. The reactor and the membrane were supplied by CRI Criterion Inc., USA. The reactor was assembled on an experimental hot gas treatment test rig in which mixtures of up to 2 Nm³ h⁻¹ of a gas can be prepared and fed. Permeation can be determined up to 793 K and 1200 kPa. A schematic of the experimental setup is shown in Fig. 1.

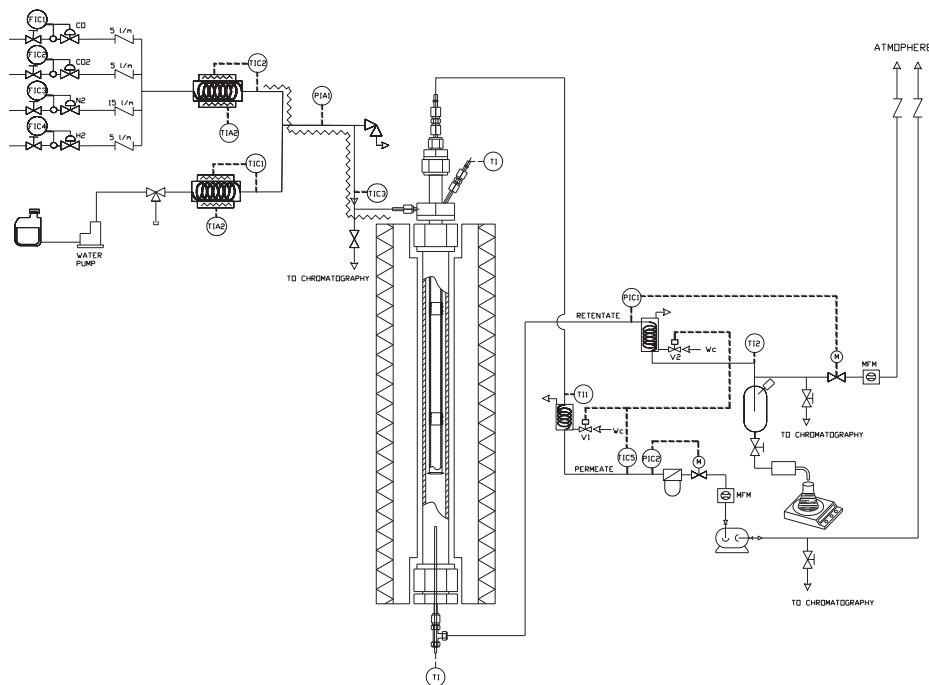


Fig. 1. Test rig.

2.2. Experimental programme

The effect of the feed gas flow-rate on H₂ permeation for the case of pure H₂ and for H₂/N₂ binary mixtures of 17.2/82.8; 25/75; 50/50; 75/25% v/v was studied at 593, 653 and 723 K. Those compositions were selected with the intention of simulating the hydrogen content in a full syngas mixture. The H₂ partial pressure was kept at 150 kPa, and the total feed gas flow-rate was varied from 60 to 960 L/h. Besides for H₂/N₂ mixtures, it must be taken into account that because of the limitation of the plant, it was not possible to achieve the same total feed gas flow rate for all mixtures. The effect of feed pressure was determined using a stream of 240 L/h of pure H₂ at 593, 653 and 723 K. Feed pressure was changed from 50 to 210 kPa.

The effect of temperature on two H₂/N₂ binary mixtures at a given feed gas flow-rate was also studied. Starting at 723 K, the temperature was reduced to 653 K at a rate of 0.5 °C per minute, while maintaining H₂ partial pressure at 150 kPa. The temperature was then kept constant for 1 h. This procedure was repeated from 653 K to 623 K and from 623 K to 593 K. For all the tests, the performance of the membrane was studied in absence of sweep gas.

3. Results and discussion

3.1. Permeation studies: pure hydrogen

3.1.1. Effect of the space velocity – GHSV – or feed gas flow-rate

Fig. 2 shows a graph of the hydrogen recovery (HR) as a function of the feed gas flow-rate-or expressed as the resulting gas hourly space velocity value GHSV – at the three temperatures studied. The GHSV value was estimated as the feed gas flow-rate divided by the annular volume surrounding the membrane. HR was calculated as the permeate flow divided by the H₂ feed flow, multiplied by 100%.

Under these operating conditions, 100% hydrogen recovery was obtained at all studied temperatures at the lower feed flow rates.

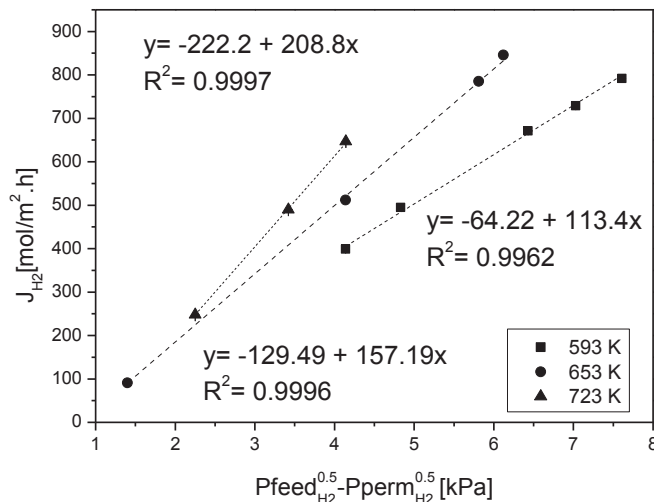


Fig. 3. Hydrogen permeate flux as a function of the driving force ($P_{feed}^{0.5} - P_{perm}^{0.5}$) at different temperatures. Operating conditions: $F_{feed} = 240$ L/h, $P_{perm} = 0$ kPa (rel.).

These results suggest that the membrane had the capability to permeate all the H₂ that was being fed. Moreover, Fig. 2 shows that when the feed flux achieved 180, 240 and 288 L/h at 593, 653 and 723 K, respectively it had a significant influence on the HR values. A maximum H₂ flux was reached, and from this point on a further increase of feed gas did not result in higher permeation. The membrane was not able to permeate all the feed flux of H₂, and because of that the HR values started to decrease. This result can reveal that when the HR value started to reduce or the hydrogen flux achieves the pseudo-plateau level, the hydrogen permeation started to be controlled by the membrane.

Furthermore, at 593, 653 and 723 K the maximum H₂ flux is 0.17, 0.23 and 0.28 mol/m² s, respectively. This behaviour follows the

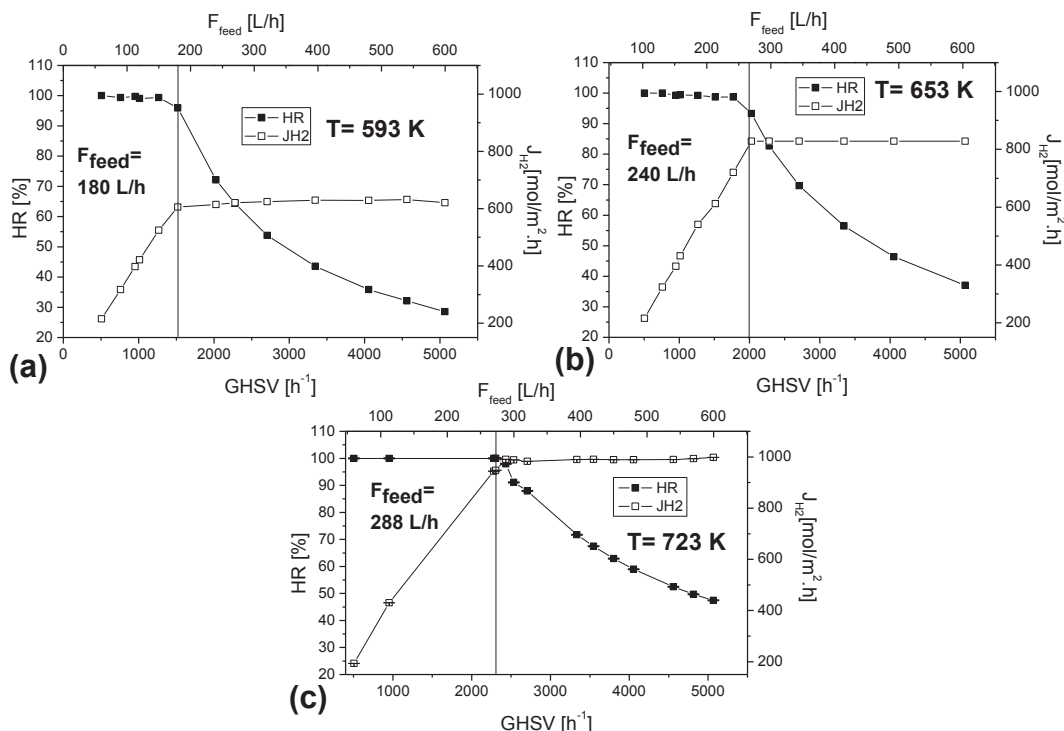


Fig. 2. Hydrogen permeate flux, J_{H2} and hydrogen recovery HR as a function of feed gas flow-rate or space velocity GHSV at (a) 593 K; (b) 653 K and (c) 723 K at $\Delta P_{H_2}^{0.5} = 5.6$ kPa.

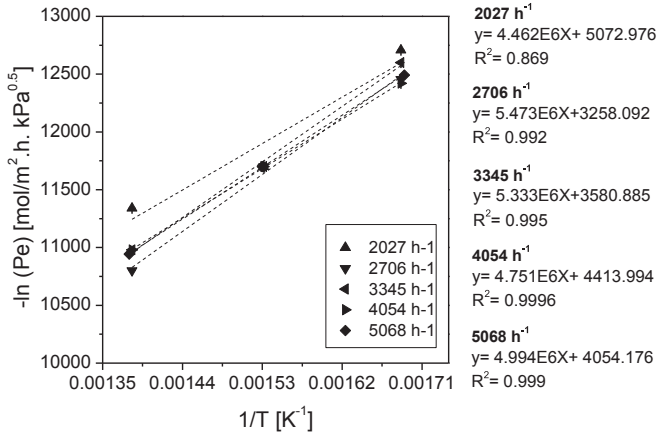


Fig. 4. Arrhenius graph for different feed flux or GHSV at 5.8 kPa^{0.5}.

Arrhenius law, because the H₂ permeability increases with the temperature. [20].

3.1.2. Effect of the feed pressure

Pure H₂ permeability tests were performed at different pressures (Fig. 3). From the relationship between H₂ flux and pressure, H₂ permeance was obtained as the slope of the linear fit. The value for 593; 653 and 723 K is 0.03; 0.04; 0.06 mol/m² s kPa^{0.5},

respectively. The linear regression analysis followed the Sievert's Law, showing a coefficient of determination R² value of 0.994; 0.999 and 0.999, for each temperature respectively.

Additionally, a good linear regression indicates that the membrane itself is dense. The presence of pores or any defect including the weld on the steel tube, would result in a deviation from Sievert's law and would cause H₂ to permeate following the Knudsen diffusion or Poiseuille flux laws. This type of flux can influence the linearity regression on Sievert law [13].

3.1.3. Effect of temperature

The effect of temperature on H₂ permeation at different space velocities – GHSV (507–5068 h⁻¹) was investigated. Fig. 4 shows the Arrhenius plot for different GHSV. The driving force in all experiments was kept at 5.8 kPa^{0.5}.

With the linear regression results and using an Arrhenius-type equation adjustment (Eq. (1)), the activation energy (E_a) was calculated.

$$\ln L_{H_2} = \ln L_{H_2}^0 - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \tag{1}$$

where, L_{H₂} is the permeance, L_{H₂}⁰ is the pre-exponential factor, E_a, the activation energy and R and T, the universal gas constant and the temperature, respectively.

Furthermore, the pre-exponential factor was calculated using the Richardson equation (Eq. (2)).

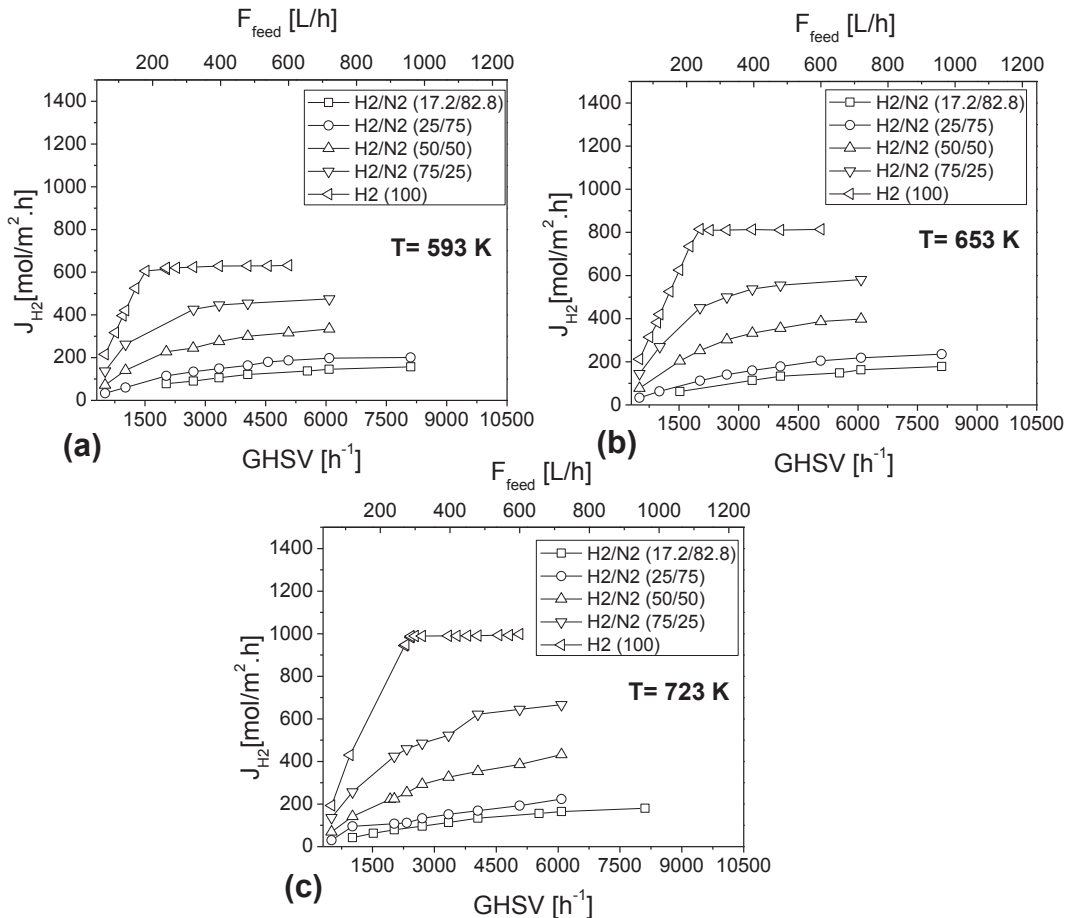


Fig. 5. Relationship between H₂ permeate flux and GHSV or feed flux for all different binary mixtures of H₂/N₂ at (a) 593; (b) 653 and (c) 723 K. Operating conditions: P_{ph₂} = 150 kPa (rel.); P_{perm} = 0 kPa (rel.).

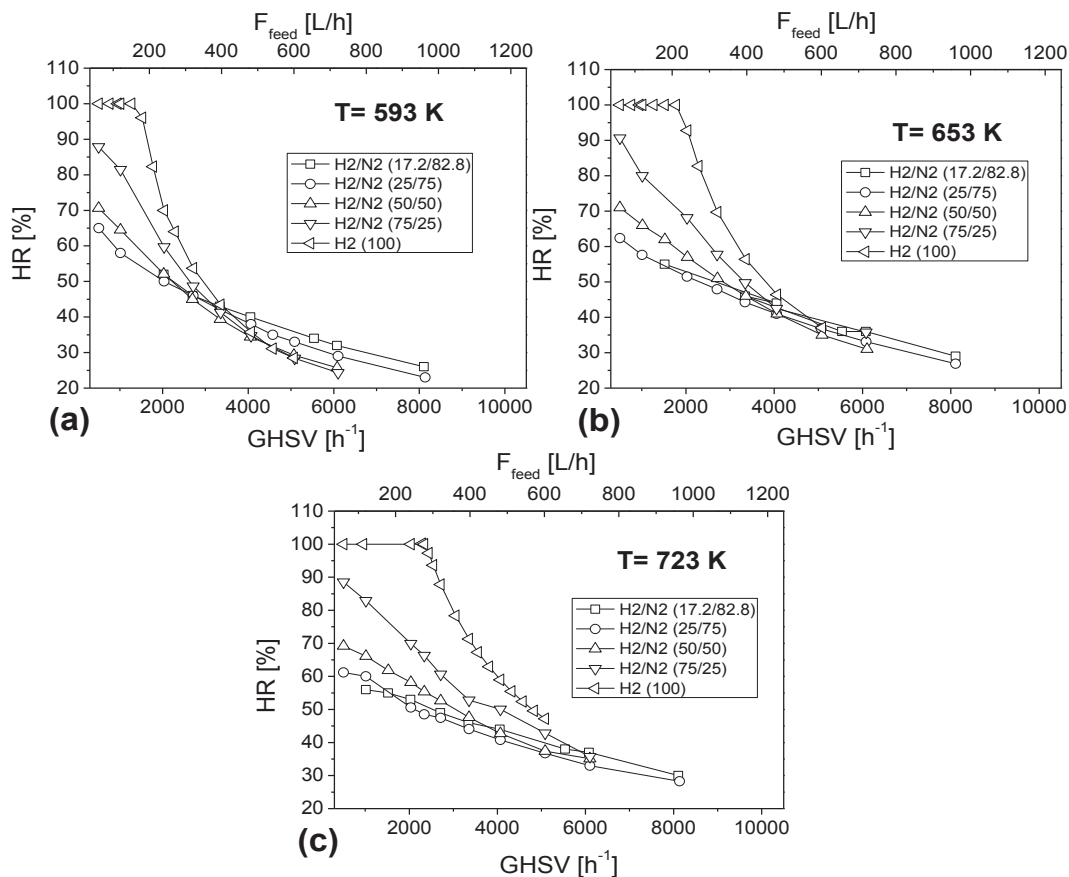


Fig. 6. Effect of the feed flux or GHSV and H₂ content on the HR on H₂/N₂ binary mixtures at (a) 593; (b) 653 and (c) 723 K respectively. Operating conditions: $P_{\text{pH}_2} = 150$ kPa (rel.); $P_{\text{perm}} = 0$ kPa (rel.).

$$J_{\text{H}_2} = \frac{L_{\text{H}_2}^0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{\gamma} \left(p_{\text{pH}_2, \text{feed}}^{0.5} - p_{\text{pH}_2, \text{perm}}^{0.5} \right) \quad (2)$$

where, J_{H_2} is the hydrogen flux, g the membrane thickness and $(p_{\text{pH}_2, \text{feed}}^{0.5} - p_{\text{pH}_2, \text{perm}}^{0.5})$ the driving force.

As well as, in Fig. 4, it can be seen that all the slopes of the regression lines are similar, meaning that in all the range of feed flow rate the limiting process for H₂ permeation did not change. Average values of 11.83 ± 0.74 kJ/mol and 3.38 ± 0.05 mol/m² s kPa^{0.5} for the activation energy and the pre-exponential factor, were calculated respectively. Moreover, this low value of activation energy (<30 kJ/mol) indicates that the limiting process on the hydrogen permeation is the bulk diffusion through the Pd membrane [21].

From a fundamental point of view and for future tests it is very important to characterize the H₂ permeation properties of the Pd membrane between 593 and 723 K. Those temperatures can be the working temperatures for hydrogen production such as for instance steam reforming, WGS or ammonia decomposition.

3.2. Permeation studies in presence of nitrogen

3.2.1. Effect of the space velocity – GHSV – or feed gas flow-rate and H₂ content of binary mixtures

The effect of space velocity on H₂ permeation was also studied for H₂/N₂ mixtures, which content ranged from 17.2 (% v/v) to 75 (% v/v) of H₂.

A graph of the H₂ permeate flux as a function of the feed gas flow-rate or GHSV at the three temperatures studied has been depicted (Fig. 5).

As can be seen in Fig. 5, the values of the H₂ permeate flux slowly increased as did the value of GHSV, suggesting that the increase of the GHSV or feed flux has a positive effect on H₂ permeation.

Results show that at less feed flow rate or GHSV, the contact time of the gases with the membrane is longer, allowing the H₂ to permeate quickly from the retentate side. This behaviour indicates that the membrane still has the capacity to permeate more hydrogen [7].

On increasing GHSV, the H₂ permeate flux reached a pseudo-plateau value, what may mean that the nitrogen molecules gradually started to saturate the surface of the membrane, and consequently, a dense gas layer of N₂ was formed which prevented hydrogen to permeate through the membrane.

Furthermore, in Fig. 5 it can be seen how the H₂ permeate flux reached faster the stationary value at lower feed flux values for the mixtures with higher H₂ content. This was most likely because the inhibition effect was weaker in these mixtures.

For example, for the mixture with 75 (% v/v) of H₂ and at 593 K, the H₂ permeate flux reached the stationary value at 3345 h^{-1} , and hydrogen permeation flux was almost constant at higher GHSV values. In comparison to the mixture with 25 (% v/v) of H₂ content, at 3345 h^{-1} , the H₂ flux did not reach the pseudo-plateau value yet, and the H₂ permeate flux continued to increase until it reached the maximum H₂ flux at 6081 h^{-1} , implying that this stationary value started at 6081 h^{-1} .

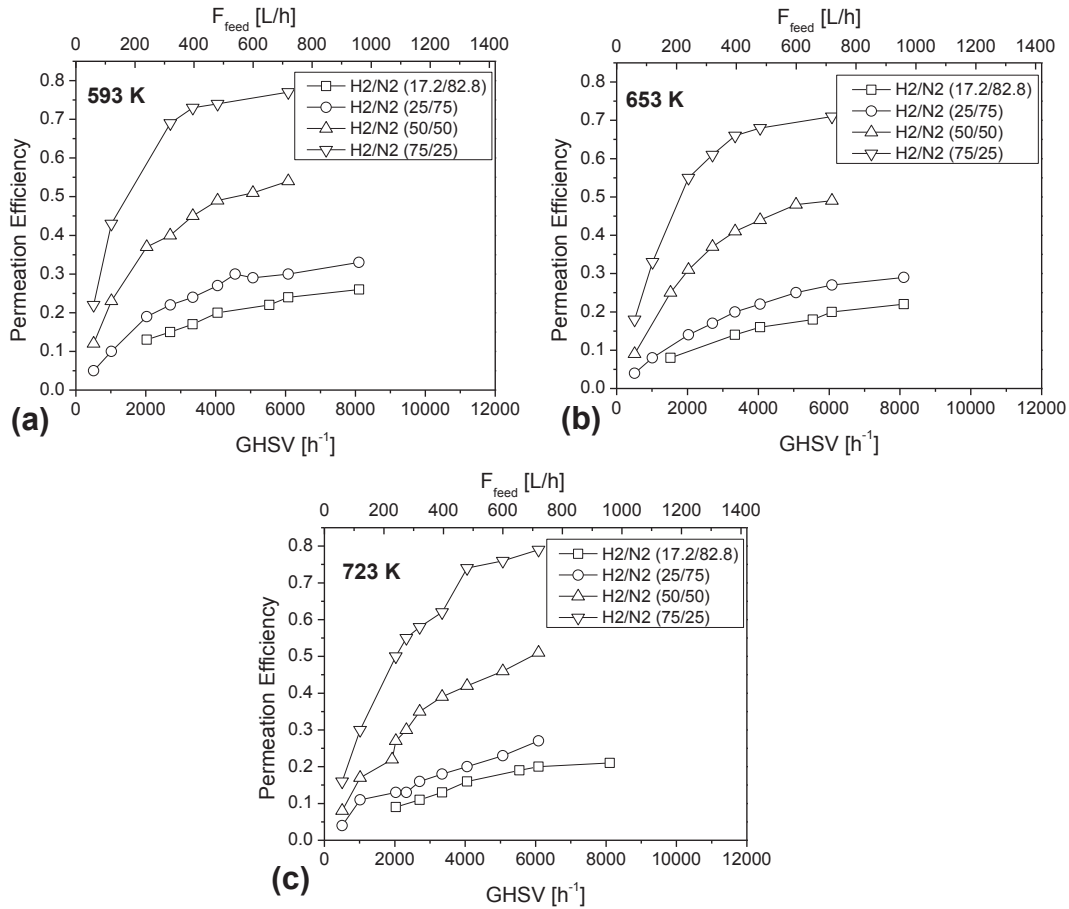


Fig. 7. Permeation efficiency on hydrogen permeation as a function of the feed flow rate or GHSV at (a) 593 K; (b) 653 K; (c) 723 K.

Fig. 6 shows the HR as a function of the feed gas flow-rate or resulting GHSV value for all the binary mixtures.

Results showed a dependence of the HR on the GHSV, and indicated the existence of an inhibition effect of the N₂ under H₂ permeation. It also showed a higher inhibition effect on the mixtures with more N₂ content.

The permeation rate for pure hydrogen started to increase until it reached the maximum hydrogen flux. Comparing it with the mixtures, the rate of the H₂ permeation was apparently limited for the possibility of a dense gas film of N₂ being formed on the adjacent layer of the membrane surface and hence blocking the H₂ to permeate through the membrane [12]. This resistance is known as concentration polarization [14,15,18]. Furthermore, the effect of the concentration polarization can be influenced by the partial pressure of the gas – N₂ – on the retentate side [12].

Throughout this work, the H₂ partial pressure was kept at 150 kPa for all the tests conducted with the binary mixtures. Therefore, the feed pressure was varied, obtaining a different N₂ partial pressure for each mixture. For example, with respect to the mixture with less H₂ content – 17.2 (% v/v) – the total pressure was kept at 870 kPa, obtaining a N₂ partial pressure of 720 kPa. On the contrary the mixture with a H₂ content of 75 (% v/v), the total pressure was 200 kPa, obtaining a N₂ partial pressure of 140 kPa.

This resulted in lower HR values for the mixture with 17.2 (% v/v) of H₂ than the values for the mixtures with higher H₂ content, due to the concentration polarization of N₂ over H₂. Furthermore, in Fig. 6 the results show a converging point of all the HR values at a certain feed gas flow-rate or GHSV for all mixtures.

Interestingly result of this behaviour is in Fig. 6(a) at 3345 h⁻¹ all the HR values in all the studied mixtures converge and similar results were obtained at 653 and 723 K (Fig. 6(b) and (c)). Therefore, although less HR is obtained, the optimal conditions to recover the same amount of hydrogen for all the mixtures were found. In order to design new studies using other mixtures of gases, this result will be useful.

In general, the feed gas flow-rate or GHSV had an important effect on the permeation of hydrogen through the membrane. With an increase of GHSV, the HR was reduced (see Fig. 6). A.L. Mejdell et al. [18] found similar results using mixtures of 1:1 H₂/N₂ at 573 K. Using feed gas flow-rates of 0.1 and 0.3 L/min and maintaining the feed pressure constant the result was that the HR values decreased at higher GHSV.

In Fig. 7 the permeation efficiency on hydrogen permeation was calculated for all the mixtures. The permeation efficiency factor on the hydrogen permeation is defined as Eq. (3).

$$\text{Permeation efficiency} = 1 - \left(\frac{J_{H_2 \text{ pure}} - J_{H_2 \text{ mixture}}}{J_{H_2 \text{ pure}}} \right) \quad (3)$$

where $J_{H_2 \text{ pure}}$ is the hydrogen permeate flux using as a feed gas pure hydrogen and the $J_{H_2 \text{ mixture}}$ is the hydrogen flux using as a feed gas the mixture.

Results show that when the N₂ concentration in the binary mixture was increased a reduction of the efficiency occurred, a likely consequence of the polarization effect. Before and after the

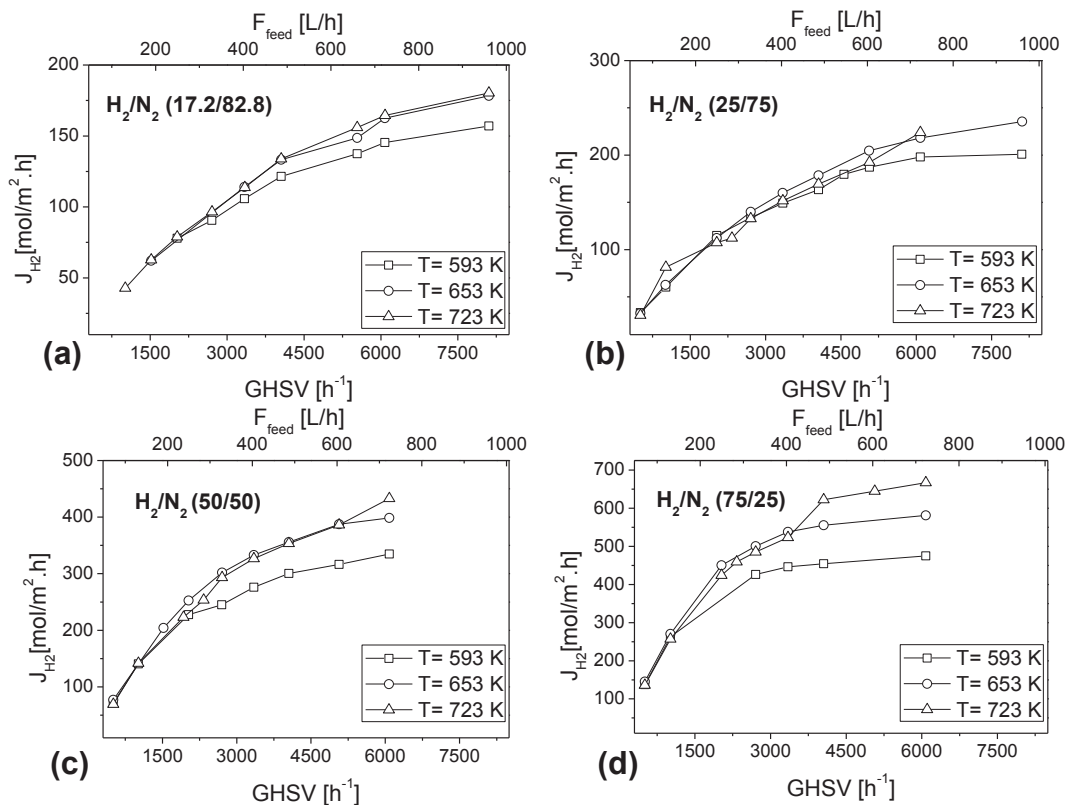


Fig. 8. Effect of temperature on permeation in binary mixtures: (a) H_2/N_2 (17.2/82.8); (b) H_2/N_2 (25/75); (c) H_2/N_2 (50/50); (d) H_2/N_2 (75/25). Operating conditions: P_{pH_2} : 150 kPa (rel.); P_{perm} : 0 kPa (rel.).

test conducted, assessment on pure H_2 at 240 L/h and 723 K was made. Same H_2 permeation values were obtained. Those results indicate that an irreversible adsorption of N_2 on the membrane did not happen which is in agreement with results published in the literature [17].

Furthermore, when the operating temperature was increased, the efficiency on H_2 permeation was increased. This result is in agreement with the Arrhenius law which states that the H_2 permeation increments at higher temperatures.

As shown, the difference of H_2 permeation between pure H_2 and binary mixtures of H_2/N_2 suggests that the presence of the others gases can influence H_2 permeation, due to e.g. mass transfer problems through the membrane. T.A. Peters et al. [14] obtained similar results as the ones presented in this work. They changed from a pure H_2 feed stream to a mixture of 1:1 H_2/N_2 . The explanation was that the reduction of the permeate H_2 flux was due to the depletion of the H_2 in the feed, as well as, the concentration polarization produced on the adjacent layer of the membrane.

The mixtures of H_2/N_2 at different feed flow rates are particularly important to predict the mass transfer problems on hydrogen permeation in presence of an inert gas, as well as, it provides the starting point to study the mass transfer problems when a mixture is studied with a non-inert gas such as CO or CO_2 .

3.2.2. Effect of the temperature

Fig. 8 shows the influence of the temperature as a function of the H_2 flux for four different H_2/N_2 mixtures. In agreement with the solution-diffusion mechanism, for all mixtures, higher permeability at higher temperatures and H_2 content can be seen [7].

Due to the fact that in the mixtures with less hydrogen content, e.g. H_2/N_2 (17.2/88.2 (% v/v)) and H_2/N_2 (25/75 (% v/v)), there is a

higher concentration polarization of nitrogen at the membrane surface, a remarkable difference between the hydrogen flux as a function of each temperature was not observed. On the contrary, for the mixtures with higher hydrogen content, e.g. H_2/N_2 (50/50 (% v/v)) and H_2/N_2 (75/25 (% v/v)), the concentration of polarization was lower and the difference between the permeate hydrogen flux at each temperature was more noticeable.

Furthermore, in Fig. 9 where the hydrogen flux is depicted as a function of the temperature reduction ramp of 0.5 °C per minute for

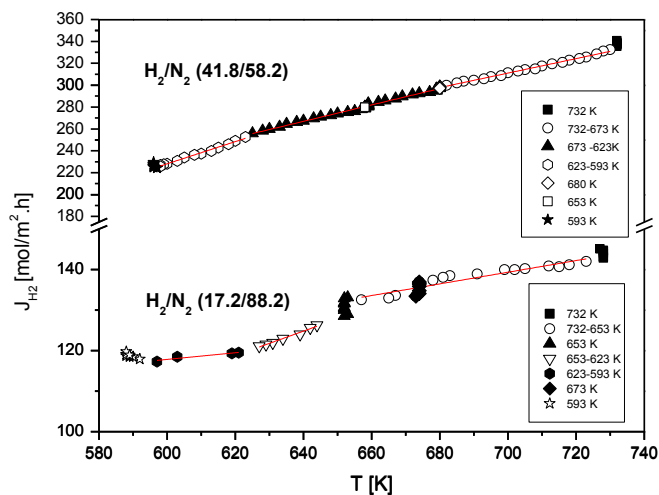


Fig. 9. Effect of temperature on permeation in binary mixtures of H_2/N_2 (17.2/82.8) and (41.8/58.2). Operating conditions: $F_{feed} = 656$ L/h, P_{pH_2} : 150 kPa (rel.); P_{perm} : 0 kPa (rel.).

binary mixtures with a H₂ content of 41.8 and 17.2 (% v/v), it can be seen that the difference between the hydrogen flux was more noteworthy, showing a total reduction of hydrogen from 723 K to 593 K of 9% and 18% for the mixtures with 17.2 and 41.8 (% v/v), respectively.

Note that for the hydrogen rich mixture (H₂/N₂ 41.8/58.2 (% v/v)), there exists a linear relationship between hydrogen permeation flux and temperature. This trend is consistent throughout the whole temperature range studied (593–723 K). Moreover a similar trend was observed when feeding pure hydrogen – not shown in the figure. This means that hydrogen permeation is controlled mainly by the temperature. Physically, the kinetic energy of the hydrogen molecules is higher at higher temperature. This facilitates the chemical dissociation of the hydrogen at the membrane surface [3].

On the contrary, for the hydrogen lean mixture (H₂/N₂ 17.2/88.2 (% v/v)), a very different behaviour is observed. For each temperature range it can be seen a change on the slope of the permeation line. This might be caused by the mass transfer limitations. These results confirmed those of the study of the influence of the feed flux on hydrogen permeation discussed above.

4. Conclusions

For all the mixtures, H₂ permeation is related to the operating temperature and pressure. The results show that, at higher temperatures permeation of hydrogen through the membrane increased which is in agreement with the Arrhenius law.

Furthermore, for pure hydrogen test, H₂ permeate flux is proportional to the difference of the square root of the partial H₂ pressures at both sides of the membrane following Sieverts law.

The activation energy and the pre-exponential values were determined from the Arrhenius and Richardson equations. Results show that at an established operating condition, the activation energy reached a constant value, meaning that the membrane reached the maximum capacity to permeate the hydrogen.

Additionally, for pure hydrogen and for each temperature, the maximum H₂ flux values were 0.28; 0.23 and 0.17 mol/m² s for 723, 653 and 593 K, respectively.

The H₂ permeation efficiency values were calculated for each mixture at 593, 653 and 723 K and at different GHSV. Probably the reduction of the efficiency was caused by the concentration polarization or the hydrogen depletion or both.

According to the Arrhenius law, less inhibition was found when the temperature was increased. For binary mixtures of H₂/N₂, the inhibition factor in all the GHSV range was obtained.

The study of the hydrogen recovery as a function of the feed gas flow rate or space velocity for different mixtures has provided insight to assess the different effects that may cause a reduction of H₂ permeation through the Pd membrane. In case of mixtures, this reduction was probably due to effects such as concentration polarization or hydrogen depletion and, in pure hydrogen it was caused by the maximum capacity of the membrane to permeate hydrogen.

In general, results of this investigation provide information about the Pd membrane capacities. In this sense, it provides a novel systematic methodology to define the operating conditions that could be taken into account when designing new studies for hydrogen separation. For example, the hydrogen separation from the main components of synthesis gas from coal gasification, natural gas steam reforming or catalytic decomposition of NH₃. Moreover, those results can be used to study membrane reactor concepts, relationship between the amount of hydrogen produced (catalytic reaction) and removed (membrane permeance). Either,

the experiments can be conducted under the control regime of the catalyst or under the control regime of the membrane.

Acknowledgements

The financial support provided via the European Commission (EC) 7th Framework Programme FECUNDUS Project contract No. RFCR-CT-2010-00009 2010–2013.

References

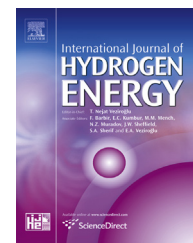
- [1] W. Wang, X. Pan, X. Zhang, W. Yang, G. Xiong, The effect of co-existing nitrogen on hydrogen permeation through thin Pd composite membranes, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 262–271.
- [2] Y. She, J. Han, H. Ma, Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethyl benzene to styrene, *Catal. Today* 67 (2001) 43–53.
- [3] W. Chen, M. Hsia, Y. Lin, Y. Chi, C. Yang, Hydrogen permeation and recovery from H₂–N₂ gas mixtures by Pd membranes with high permeance, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14730–14742.
- [4] G. Li, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Ammonia decomposition in catalyst membrane reactors: simulation and experimental studies, *AIChE* 59 (1) (2013) 168–178.
- [5] S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au, A mini-review on ammonia decomposition catalyst for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications, *Appl. Catal., A: Gen.* 277 (2004) 1–9.
- [6] F.R. García-García, H. Ma, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, High purity hydrogen production by low temperature catalytic ammonia decomposition in a multifunctional membrane reactor, *Catal. Commun.* 9 (2008) 482–486.
- [7] A. Li, W. Liang, R. Hughes, Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes, *J. Membr. Sci.* 149 (1998) 259–268.
- [8] F. Galluci, F. Chiaravallotti, S. Tosti, E. Drioli, A. Basile, The effect of the mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: experimental and study theoretical approach, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1837–1845.
- [9] Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes, in: R. Mallada, M. Menendez (Eds.), *Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Applications*, Membrane Science and Technology, Series 13, Elsevier, 2008, p. 282.
- [10] D. Mendes, A. Mendes, L.M. Madeira, A. Iulianelli, J.M. Sousa, A. Basile, The water–gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (2010) 111–137.
- [11] K. Hou, R. Hughes, The effect of the external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes, *J. Membr. Sci.* 202 (2002) 119–130.
- [12] A. Unemoto, A. Kaimai, K. Sato, T. Otake, K. Yashiro, J. Mizusaki, T. Tsuneki, Y. Shirasaki, I. Yasuda, Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H₂O, CO, CO₂ or CH₄, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4023–4029.
- [13] S. Abate, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, Performance and stability of a Pd-based membrane prepared by EDP with a novel seeding procedure. Part 1 – behaviour in H₂:N₂ mixtures, *Catal. Today* 145 (2009) 63–71.
- [14] T.A. Peters, M. Stange, H. Klette, R. Bredesen, High pressure performance of thin Pd–23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift mixtures, influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 119–127.
- [15] H. Li, J.W. Dijkstra, J.A.Z. Pieterse, J. Boon, R.W. van de Brink, D. Jansen, Toward full-scale demonstration of hydrogen-selective membranes of CO₂ capture: inhibition effect of WGS-components on the H₂ permeation through three membranes of 44 cm long, *J. Membr. Sci.* 363 (2010) 204–211.
- [16] H. Li, H. Xu, W. Li, Study of *n* value and *α/β* palladium hydride phase transition within the ultra-thin palladium composite membrane, *J. Membr. Sci.* 324 (2008) 44–49.
- [17] A. Li, W. Liang, R. Hughes, The effect of the carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane, *J. Membr. Sci.* 165 (2000) 135–141.
- [18] A.L. Mejdell, M. Jondahl, T.A. Peters, R. Bredesen, H.J. Venvik, Experimental investigation of a micro channel membrane configuration with a 1.4 mm Pd/Ag 23 wt.% membrane—effect of feed and pressure, *J. Membr. Sci.* 327 (2009) 6–10.
- [19] M.M. Barreiro, M.M. Maroño, J.M. Sánchez, Hydrogen permeation through a Pd-based membrane in H₂/CO₂, H₂/N₂/CO₂ and H₂/H₂O/N₂/CO₂ mixtures: influence of gas flow rate, temperature and concentration of feed gases, in: 11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Porto, July 7–11 2013. Book of abstracts: S-1-P37.
- [20] R. Dittmeyer, V. Hölllein, K. Dau, Membrane reactor for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 135–184.
- [21] S. Yun, T. Oyama, Correlations in palladium membrane for H₂ separations – a review, *J. Membr. Sci.* 375 (2011) 28–45.

Publicación II:

Barreiro M. M., Maroño M., Sánchez J. M., Hydrogen permeation through a Pd-based membrane and RWGS conversion in H_2/CO_2 , $H_2/N_2/CO_2$ and $H_2/H_2O/CO_2$ mixtures. International Journal of Hydrogen Energy 2014; 39: 4710–4716.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijhe

Hydrogen permeation through a Pd-based membrane and RWGS conversion in H₂/CO₂, H₂/N₂/CO₂ and H₂/H₂O/CO₂ mixtures

M.M. Barreiro*, M. Maroño, J.M. Sánchez

Combustion and Gasification Division, Avenida Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 August 2013

Received in revised form

13 November 2013

Accepted 20 November 2013

Available online 31 December 2013

Keywords:

Pd-based membranes

Hydrogen separation

Inhibition effects

ABSTRACT

This study investigated the effect of gases such as CO₂, N₂, H₂O on hydrogen permeation through a Pd-based membrane –0.012 m²– in a bench-scale reactor. Different mixtures were chosen of H₂/CO₂, H₂/N₂/CO₂ and H₂/H₂O/CO₂ at temperatures of 593–723 K and a hydrogen partial pressure of 150 kPa. Operating conditions were determined to minimize H₂ loss due to the reverse water gas shift (RWGS) reaction. It was found that the feed flow rate had an important effect on hydrogen recovery (HR). Furthermore, an identification of the inhibition factors to permeability was determined. Additionally, under the selected conditions, the maximum hydrogen permeation was determined in pure H₂ and the H₂/CO₂ mixtures. The best operating conditions to separate hydrogen from the mixtures were identified.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Conventional systems for H₂ separation in pre-combustion CO₂ capture consist of low temperature chemical scrubbing followed by PSA. Pd and Pd-alloy membranes separate H₂ and CO₂ at high temperature [1] and are regarded as a suitable alternative technology for pre-combustion CO₂ capture at high temperature. If used after the water gas shift (WGS) stage, the membrane can ideally split the CO₂ and H₂-rich feed stream into a pure H₂ permeate stream and a pure CO₂ retentate stream at high pressures and temperatures, thus saving on capital and operating cost for compression [2]. With respect to temperature and pressure, nowadays is improved the stability of Pd membranes on metallic supports up to 773 K and 32 bar is nowadays sufficiently proved; therefore, the next step is to evaluate efficiency on the

hydrogen permeation through the Pd membrane in presence of other gases [3].

In general, the gases that can produce a reduction on the hydrogen permeating flux can be divided into three main groups on the basis of their interactions with the metal surface: inert gases (e.g. Ar, He, N₂), inhibitor gases (e.g. CO) and poisonous gases (e.g. H₂S). The adsorption energy for the inert gases is negligible and H₂ flux decrease is principally due to the (1) dilution of the feed mixture, and consequently reducing the H₂ partial pressure at the feed flow. (2) H₂ depletion along feed flow direction e.g. reduced the partial pressure and hence driving force for permeation, due to selective removal of hydrogen, and (3) a build-up of hydrogen depleted layer adjacent to the membrane surface (concentration polarization effect). On the contrary, the inhibitors absorb strongly on the membrane surface. In this case, H₂ flux (J_{H₂}) reduction is caused by all effects mentioned above

* Corresponding author.

E-mail addresses: mdelmar.barreiro@ciemat.es, mariamar11@gmail.com (M.M. Barreiro).

and in addition adsorption of the inhibitor on the surface of the membrane [4–6].

In literature, studies elaborate on the influence of temperature and concentration of other gases on the hydrogen permeation. For example, Hou et al. investigated the influence of CO, CO₂ and H₂O on the hydrogen permeation through a Pd/Ag membrane. They concluded that the order of the inhibition on the hydrogen permeation corresponded to the adsorption capability of the gases on the Pd/Ag surface membrane, being H₂O > CO > CO₂. Note, at temperatures of 673 K and above, the influence of H₂O and CO were regarded insignificant. Unemoto et al. applied 10% of co-existing gas (CO, H₂O, CO₂) found that CO had a stronger effect on hydrogen permeation than CO₂ and H₂O. However, at elevated temperatures (600–800 K) this tendency shifted and H₂O became more inhibitive than CO and CO₂ gases. Li et al. found that at 673 K, CO reduced the hydrogen permeation more than CO₂ at similar concentrations [7–9].

Throughout these studies, no consensus exists on the influence of the temperature and gas concentrations on the H₂ permeation. Also, most literature studies do not consider the occurrence of the reverse WGS reaction (RWGS: CO₂ + H₂ = CO + H₂O) with some exceptions. For example, Gielens et al. studied the influence of steam and CO₂ on the JH₂ on a Pd and Pd/Ag membranes, using a gas composition of H₂/CO₂ of (20/20% v/v) at 723 K and 623 K. They concluded that only a small part of the inhibition effect is due to the products of CO and H₂O can adsorb on the surface of the membrane [10]. Li et al. studied a binary mixture of H₂/CO₂ of (10/40) (% v/v) and observed the production of CO, H₂O and also CH₄. They obtained CO and H₂O as dominating products in near stoichiometric amounts, indicating that the RWGS reaction was the primary reaction catalysed by the membrane. Methanation was suggested as a minor reaction, but those results were not very conclusive [11].

Against this background this work evaluated the effect on H₂ permeation of pressure, gas flow-rate, temperature, and gas composition in H₂/CO₂ mixtures. Particular attention was given to studying the H₂ enrichment and separation from gas mixtures resembling the output of the WGS unit covering gas mixtures of H₂/H₂O/CO₂ and H₂/N₂/CO₂. Here we do consider the occurrence of the RWGS reaction taking place in the membrane reactor in the presence of H₂–CO₂–H₂O.

2. Experimental

2.1. Description of the membrane and the membrane separator plant

Permeation of a 0.012 m² active surface area composite Pd-based membrane prepared on a porous (316 L) stainless steel (PSS) tubular support (O.D. = 2.54 cm; L = 15 cm) was determined. The composite Pd-based membrane was tested using a bench-scale tube-and-shell membrane separator module. The gas was fed into the annular space surrounding the Pd H₂-selective membrane. The membrane separator module was supplied by CRI Catalyst Co., U.S. The reactor was assembled on an experimental hot gas treatment test rig capable of preparing and feeding gas mixtures of up to 2 Nm³/h flow rate.

Permeation can be determined up to 793 K and 1700 kPa. A schematic of the experimental setup is shown in Fig. 1.

2.2. Experimental setup

For all the experiments the membrane was tested in pure H₂ experiments before and after exposure to CO₂ for comparison and identifying signs of deterioration. The permeate side was kept at atmospheric pressure for all test.

2.2.1. Effect of pressure on H₂ permeation for a mixture of H₂/CO₂ (50/50) (% v/v)

Testing was conducted as follows: Initially the mixture was supplied at the Fixed Bed Reactor (FBR) conditions at a pressure of 100 kPa. Under this low pressure condition, no hydrogen permeation will occur which enables quantification of conversion reactions only such as RWGS. Next, the pressure was raised to 1000 kPa where hydrogen permeation will occur in parallel to conversion reactions (Membrane Separator Module (MSM) conditions). Results from both test conditions will be compared. Next, the pressure was again reduced to 800 kPa and later from 800 to 500 kPa to measure additional data points with lower contribution of hydrogen permeation. All mixed gasses were delivered to the system at 480 NL/h and 723 K. Values are shown in Table 1.

2.2.2. Effect of feed gas flow-rate, H₂ concentration and temperature on H₂ permeation for mixtures of H₂/CO₂

Mixtures of H₂/CO₂ (41.8/58.2) and (75/25) (% v/v) were prepared for these experiments. Values are shown in Table 1.

2.2.3. Effect of the CO₂ content on H₂ permeation in H₂/N₂/CO₂ ternary mixtures

The experimental matrix to study the effect of CO₂ content on the hydrogen permeation in H₂/N₂/CO₂ mixtures is shown in Table 1.

2.2.4. Effect of H₂O content in mixtures of H₂/CO₂/H₂O

Table 1 shows the experimental matrix to study of the effect of H₂O content to inhibit the RWGS reaction.

3. Results and discussion

3.1. Effect of pressure on H₂ permeation for a mixture of H₂/CO₂ (50/50) (% v/v)

Fig. 2 shows the CO₂ conversion and the Hydrogen Recovery (HR) percentages as a function of the feed pressure. The CO₂ conversion and the HR are defined by equations (1) and (2), respectively.

$$\text{CO}_2 \text{ Conversion} = \frac{(\text{mol CO}_{2i} - \text{mol CO}_{2f})}{\text{mol CO}_{2i}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{HR} = \frac{F_{\text{H}_2}(\text{perm})}{F_{\text{H}_2}(\text{feed})} \times 100\% \quad (2)$$

where, mol CO_{2i} stands for the amount of CO₂ in moles and the mol CO_{2f} for the final amount of CO₂ in moles; F_{H₂} perm is the permeate flow rate and F_{H₂} is the retentate flow rate.

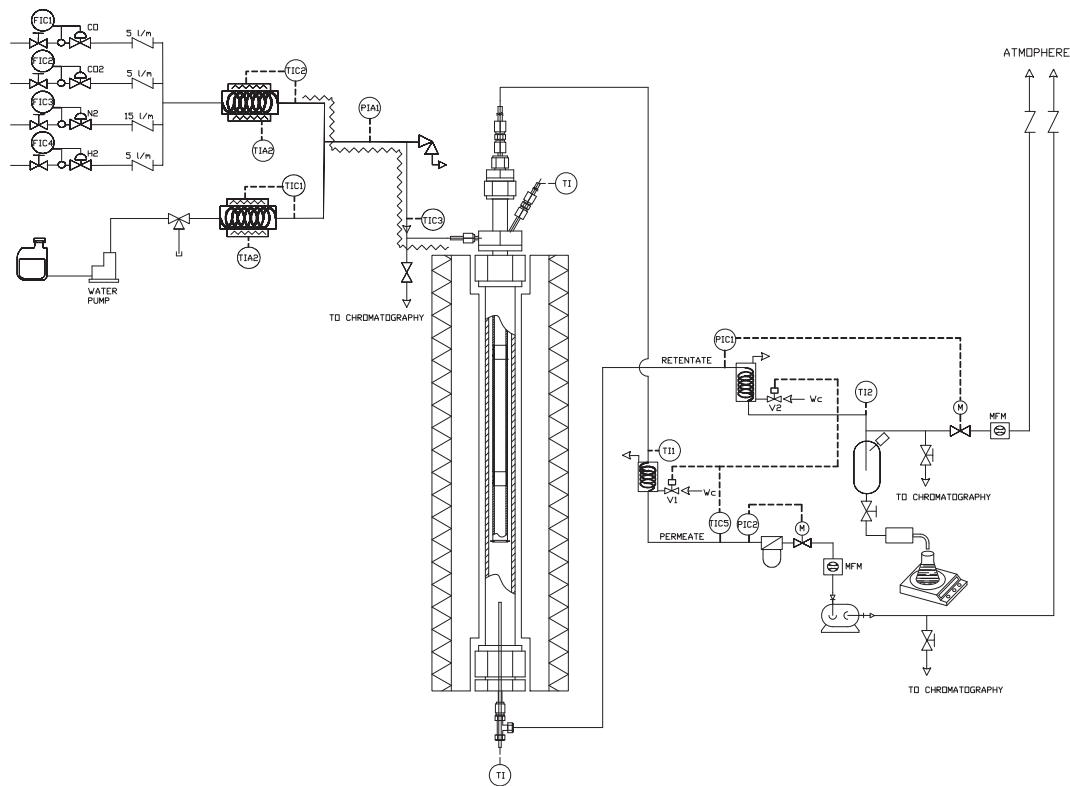


Fig. 1 – Schematic of the bench-scale membrane apparatus used in this work.

The CO_2 conversion reduced with feed pressure. At the same time, when the feed pressure was raised, an increase of HR was observed.

Results show that the gas separation system was sensitive to the variation of the feed pressure, at pressure levels above the FBR conditions. Under described MSM conditions, increased hydrogen permeation occurred as the feed pressure was raised. Hence, on the retentate side the equilibrium of the RWGS reaction shifted to H_2 and CO_2 reaction products (Le Chatelier Law). As a result, CO_2 conversion was reduced. Vice versa, a higher CO_2 conversion was obtained at lower feed pressure, because more hydrogen remained available for the RWGS.

Furthermore, it was noticed that at the beginning of each test, the carbon mass balance did not add up 100% but, the hydrogen mass balance add up 100%. Due to this result, it is assumed that during a certain time the Boudouard reaction ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) had happened. Also, at the end of the experiment carbon was found at the steel tube. Subsequently, the occurrence of this reaction did not affect the hydrogen permeation through the membrane. Additionally, after a certain time the carbon mass balance reached 100%.

In order to prevent the RWGS reaction a high feed pressure is used. At a pressure of 1000 kPa a conversion HR value of 83% was achieved, while CO_2 conversion remained only 2%.

Pure CO_2 was supplied to the MSM with a flow rate of 240 NL/h at a temperature of 723 K and a pressure of 150 kPa in order to validate that the CO_2 did not permeate through the membrane. No damage was done to the membranes, as the same hydrogen permeation values of $0.23 \text{ mol/m}^2 \text{ s}$ were observed in pure H_2 tests before and after exposure to CO_2 .

3.2. Effect of feed gas flow-rate, H_2 concentration and temperature on H_2 permeation for mixtures of H_2/CO_2

Some degree of RWGS also occurred during the hydrogen permeation experiments described earlier. To study this reaction, specific tests were carried out under MSM and FBR conditions with gas mixtures compositions as shown in Table 1. Table 2 shows the gas composition of CO , H_2 and CO_2 on the retentate side and the CO formation. The CO formation is defined by equation (3).

$$\text{CO formation} = \frac{(\text{mol CO})}{\text{mol CO}_{2i}} \times 100 \quad (3)$$

where, mol CO stands for the amount of CO in moles in the retentate side and the mol CO_{2i} for the initial amount of CO_2 in moles.

In general, for all mixtures the CO formation increased with temperature. Always the mixture H_2/CO_2 with volume ratio of 75/25 had a higher CO formation than the mixture with volume ratio of 41.8/58.2. This may be due to the fact that upon permeation the former mixture with volume ratio of 75/25 was shifted into a ratio of 1:1, and then the RWGS was favourable to occur, meanwhile the mixture of 41.8/58.2 was shifted into a mixture rich in CO_2 , e.g. at 723 K and 396 L/h, the final ratio of H_2 to CO_2 was 62/31 and 23/68 for the mixtures H_2/CO_2 75/25 and 41.8/58.2, respectively.

The reaction rate of the RWGS was expected to be higher for stoichiometric 1:1 molar ratios for H_2/CO_2 . This situation is obtained for gas mixture H_2/CO_2 of 41.8/58.2. Under FBR conditions, where no hydrogen gas is permeating through the

Table 1 – Experimental matrix of the study about the effect of the influence of feed flow rate, CO₂ content and H₂O content of H₂/CO₂ mixtures on hydrogen permeation.

Membrane type		Palladium-based
2.2.1 Effect of pressure on H ₂ permeation	H ₂ /CO ₂ [% vol.]	50/50
2.2.2. Feed gas flow rate studies	H ₂ /CO ₂ [% vol.]	75/25 41.8/58.2
2.2.3. CO ₂ studies	H ₂ /N ₂ /CO ₂ [% vol.]	17.2/82.8 17.2/77.6/5.2 17.2/74.8/8 17.2/70.8/12 17.2/63.9/18.9 17.2/41/41.8
2.2.4. H ₂ O studies	H ₂ /H ₂ O/CO ₂ [% vol.]	47.68/46.44/5.88 47.62/46.44/5.99 46.42/45.22/8.36 43/41.89/15.11 33.54/32.67/33.79
^a Gas space velocity [h ⁻¹]		5539–16771
Temperature [K]		593/653/723
Relative PpH ₂ [kPa]		150
Relative pressure (permeate side)		Atmospheric
Sweep gas		No

^a The GHSV value was estimated as the feed gas flow-rate divided by the annular volume surrounding the membrane.

membrane indeed the CO formation increased when the temperature increased [12] as is evident from the reduction of CO₂ and hydrogen on the retentate side.

Under MSM conditions, the situation was created where supplied hydrogen was permeating through the membrane, as well as being consumed by the RWGS conversion reaction. Both processes are expected to be proportional to the temperature, although, the CO yield was smaller than under FBR conditions. The reason is attributed to the changing gas mixture composition, going from a ratio of H₂:CO₂ close to 1:1 to a mixture rich in CO₂. Hence, operation under MSM conditions was beneficial to suppress the secondary conversion reaction.

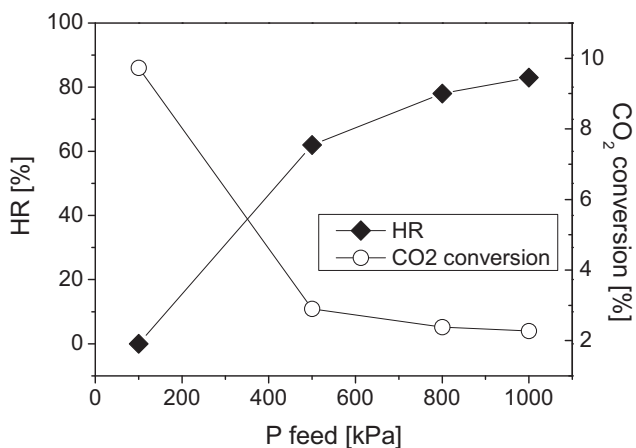


Fig. 2 – CO₂ conversion and Hydrogen Recovery (HR) vs. the feed pressure. Operating conditions: $F_{\text{feed}} = 480$ NL/h; $T = 723$ K; $P_{\text{perm}} = 0$ kPa (rel).

Lower CO formation was also observed for all temperatures when the feed flow rate was increased. Interestingly, these conversion values reached the values of CO yield corresponding to FBR conditions, where no hydrogen permeation occurred. Probably this behaviour was due to two effects: First, the residence time for the RWGS to occur was lower. Second, the effect caused by the hydrogen permeation through the membrane. At higher feed flow rate, the hydrogen flux achieved a pseudo-plateau value and, consequently, the HR was reduced.

Note that the CO yield under FBR conditions was lower than the CO formation under MSM conditions. At temperatures above 593 K the CO formation increases and the difference between FBR and MSM values are higher. This may be explained by the fact that the RWGS was not favourable at this temperature. The recorded difference was highest at 723 K where the RWGS was most favourable ~3% for the FBR and MSM, respectively.

At 723 K, the amount of remaining hydrogen on the retentate side was reduced from 75 to 68% and the CO₂ increased from 25 to 27% under MSM conditions at e.g. 396 L/h. This means that the H₂/CO₂ mixture started to approximate the ideal stoichiometric ratio of 1:1, being most favourable for RWGS reaction. Therefore, although less HR is obtained, in order to prevent the RWGS temperatures lower than 723 K are advised.

In all mixtures, for all temperatures the hydrogen content remaining at the retentate side were increased as the feed flow rate was increased. Although hydrogen permeation is proportional to temperature, the JH₂ flux reached a pseudo-plateau value and from this point and above the HR values started to decrease.

Furthermore, the hydrogen content at the retentate side increased but never reached the value of the FBR as the feed flow rate increased. This result showed that the HR was less when the feed flow rate increased.

Besides it is clearly seen that CO formation decreased on increasing the feed gas flow rate. This happened for both mixtures and at all temperatures. Furthermore, similar CO formation resulted when the feed flow rate increased comparing the FBR and MSM conditions. Result shows that even when the hydrogen permeation happened, the amount of hydrogen that remained at the retentate side could react with the CO₂ to produce the RWGS.

Following the quantification of the RWGS reaction, we analyse the CO₂ inhibition effect. In all situations, under steady-state test conditions there was sufficient hydrogen remaining at the retentate side to analyse the level of CO₂ inhibition to hydrogen permeation. For this purpose, the hydrogen flux (JH₂) and HR values were calculated as a function of the feed flow rate after the steady state of the RWGS was achieved (Fig. 3).

The JH₂ flux and the HR can be influenced by the following effects:

3.2.1. CO₂ inhibition effect

For all temperatures, JH₂ and HR in mixtures were smaller than in pure H₂ tests. For a given feed gas flow-rate the JH₂ and HR decreased on increasing CO₂ content in the mixture. In pure H₂ tests, permeation reached a pseudo-plateau value

Table 2 – CO formation values and gas composition of CO, CO₂ and H₂ on the retentate side at FBR and MSM (dry basis).

Mix. H ₂ /CO ₂	Temp. [K]	F _{feed} [NL/h]	CO		CO ₂		H ₂		CO formation	
			FBR [% v/v]	MSM [% v/v]	FBR [% v/v]	MSM [% v/v]	FBR [% v/v]	MSM [% v/v]	FBR [% v/v]	MSM [% v/v]
(41.8/58.2)	593	120	<1	3	58	71	41	25	1	2
		240		1		67		32		1
		320		1		64		34		1
	723	396	1	1	58	64	41	34	1	1
		480	1	1	58	64	41	34	1	1
		120		10		72		18		11
		240	8	8	54	71	38	21	11	10
		396		8		68		23		9
		480	8	7	54	67	38	26	10	8
(75/25)	593	60	1	2	25	44	72	55	2	4
		240	1	2	25	44	72	54	2	4
		396	1	1	25	31	71	68	2	3
	723	656	1	1	25	28	71	71	2	2
		240		8		37		55		20
		396	4	7	22	31	74	62	13	18
		656	4	5	22	27	74	68	13	16

which is ascribed to the maximum J_{H_2} that the membrane can permeate. When the maximum J_{H_2} flux was reached, and from this point on, a further increase of feed gas did not result in higher permeation. The membrane was not able to permeate all the feed flux of H₂, and because of that, the HR values started to decrease [13].

When the CO₂ content of the mixture was increased, the slope of the line/curve of the J_{H_2} flux deviate from the slope obtained with pure hydrogen. Hence the hydrogen flux value was smaller when the CO₂ content of the mixture was higher. Likewise, when the hydrogen content in the mixture was higher, the slope of the line obtained was close to the slope of the

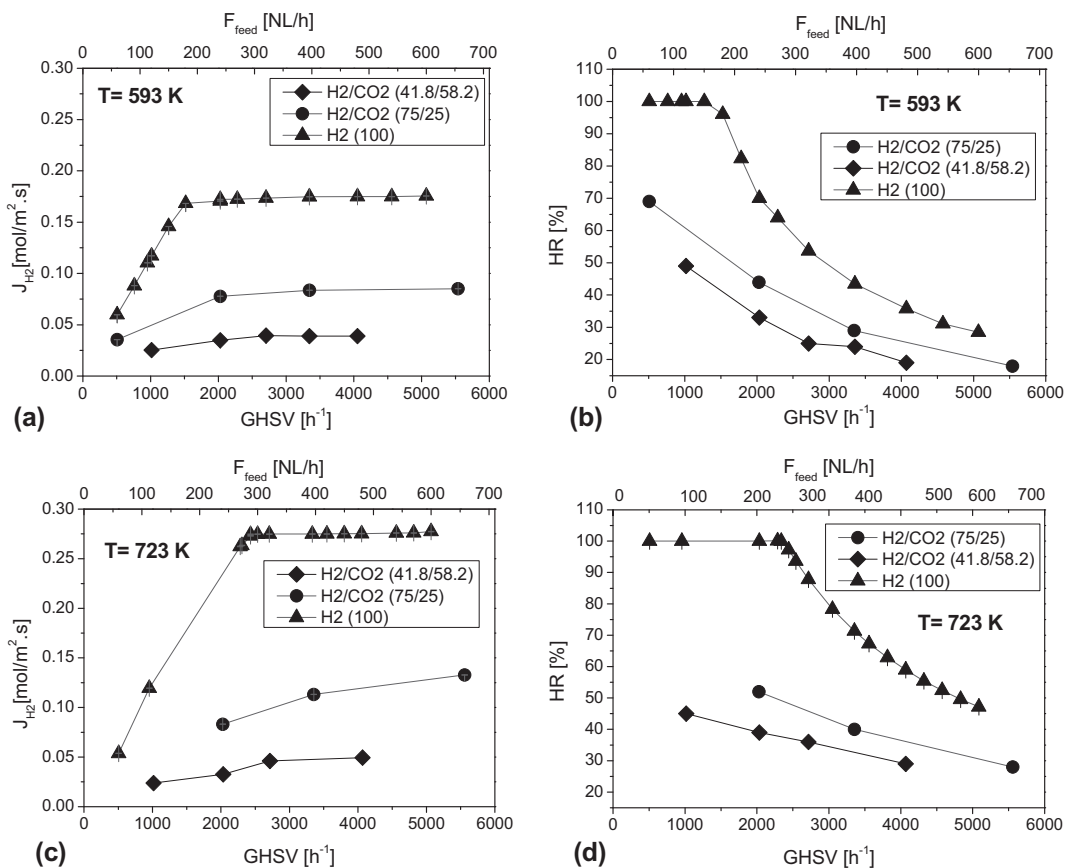


Fig. 3 – J_{H_2} flux vs. feed gas-flow rate or GHSV and HR values as a function of the feed flow rate or GHSV for different mixtures of H₂/CO₂ and pure H₂ at ((a) and (c)) 593; y ((b) and (d)) 723 K. Operating conditions: $P_{pH_2} = 150$ kPa (rel.); $P_{perm} = 0$ kPa (rel.).

pure hydrogen, showing less inhibition of the CO₂ on the hydrogen permeation.

At all temperatures hydrogen flux and HR of the mixtures were lower than in pure hydrogen. The reduction of JH₂ with respect to pure H₂ experiments is attributed to inhibition factors such as dilution, drop of driving force along the membrane – e.g. decrease of H₂ partial pressure in the mixture as H₂ permeates, with the possibility that the RWGS occurred with a consumption of H₂– [10], as well as, the adsorption effect of the formed gases from the reaction (CO; CO₂ and H₂O) and the concentration polarization effect of all gases. The effect of increased of the CO₂ partial pressure is related to the concentration polarization effect, and consequently will result in a reduction of the H₂ flux [11]. It must be taken into account that in order to keep the same H₂ partial pressure in each mixture, a change of the feed pressure was necessary, resulting in a higher CO₂ partial pressure in the mixture of 41.8/58.2.

3.2.2. Feed gas flow rate or GHSV effect

For pure hydrogen 100% of HR was obtained at all temperatures and at lower feed flow rates. These results suggest that the membrane had the capability to permeate all the H₂ that was being fed. Moreover, in all mixtures it can be seen that an increase of the feed gas flow rate had a significant negative influence on the HR values.

Enhancement of the hydrogen flux could be observed as a function of the feed gas flow rate until a pseudo-plateau value of the hydrogen flux was reached.

At lower feed flow rates, the contact time of gases with the membrane was higher, and the possibility to produce the RWGS was higher. In agreement with Augustine et al. [14], the inhibition effect to the hydrogen permeation was attributed to mass transfers limitations caused by the insufficient amount of hydrogen in the retentate side and the interaction between the impermeable species and the membrane surface.

On the contrary at higher feed flow rate, the hydrogen could reach the surface of the membrane faster, hence, the probability for hydrogen to permeate was higher. As a result, the hydrogen concentration at the retentate side decreased and the extension of the RWGS was reduced. In this case and following the argument of Augustine et al., after reaching the maximum hydrogen flux, the hydrogen permeation was limited by the permeance of the membrane and the interaction between the co-existing gases.

3.2.3. Temperature effect

In all mixtures, the HR and JH₂ increased with temperature, as predicted by the Arrhenius Law.

At 723 K the HR values in the mixture of 41.8/58.2 were similar to the HR values in the mixture of 75/25. This may be because in mixtures of 41.8/58.2, when the hydrogen started to permeate through the membrane, the H₂/CO₂ mixture goes from having a ratio of 1:1 to a CO₂ rich mixture and, whereas the mixture of 75/25 goes from being a mixture rich in hydrogen to a mixture with a ratio 1:1. Hence, besides the increment of the hydrogen permeation as a function of the temperature, the presence of other gases has a stronger effect on the hydrogen permeation.

Additionally, the CO that was formed at lower temperatures may adsorb on the surface of the membrane, leaving less

active sites to allow the hydrogen to adsorb in its surface [6]. Subsequently, the hydrogen permeation at lower temperatures was controlled by the possibility of the adsorption of the CO, the temperature and the rest of impermeable gases. The hydrogen permeation at higher temperatures was controlled by the same factors, except for the CO adsorption.

3.3. Effect of the CO₂ content on H₂ permeation in H₂/N₂/CO₂ ternary mixtures

Fig. 4 shows the increase of the CO₂ content in the H₂/N₂/CO₂ mixture, e.g. replacement of N₂ by CO₂ resulted in a small reduction of the HR and JH₂ values.

In the mixture of 41.8/58.2, when the CO₂ content reached 41.8 (% v/v) – when the ratio of H₂:CO₂ is 1:1 – the JH₂ and HR was reduced by 28% and 3% respectively. On the other hand, for the mixture with 17.2 (% v/v) of H₂, when the CO₂ content in the feed gas reached 41.8 (% v/v), the reduction of the JH₂ and the HR was 33% and 0.95%, respectively.

The H₂ flux and HR were reduced when the CO₂ content was increased. This reduction may be caused mainly by the partial pressure of the impermeable gases at the retentate side, leading to concentration polarization of the gases on the surface of the membrane.

As a consequence of this difference between the CO₂ partial pressure for each mixture, a larger hydrogen flux reduction in the mixtures with 17.2% of hydrogen was obtained. Therefore, higher CO₂ inhibition was observed on the hydrogen permeation principally caused by the polarization concentration.

In mixtures containing 12% CO₂ and more, no significant variation of the HR values was observed. This could be ascribed to the fact that the concentration polarization is largely suppressed with the increase of feed flow rate [15] and thus the bulk diffusion or surface reaction kinetics becomes the rate-limiting step for H₂ permeation.

3.4. Effect of H₂O content in mixtures of H₂/CO₂/H₂O

Fig. 5 presents HR values and CO₂ conversion, and therefore H₂ loss, due to the RWGS for different H₂/CO₂/H₂O mixtures.

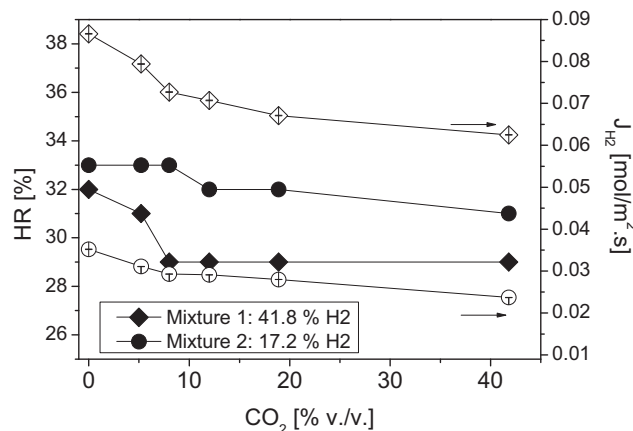


Fig. 4 – Effect of CO₂ content on HR and JH₂ for H₂/N₂/CO₂ mixtures. Operating conditions: T = 723 K; P_{pH₂} = 150 kPa (rel); P_{perm} = 0 kPa (rel); F_{feed} = 655.8 NL/h.

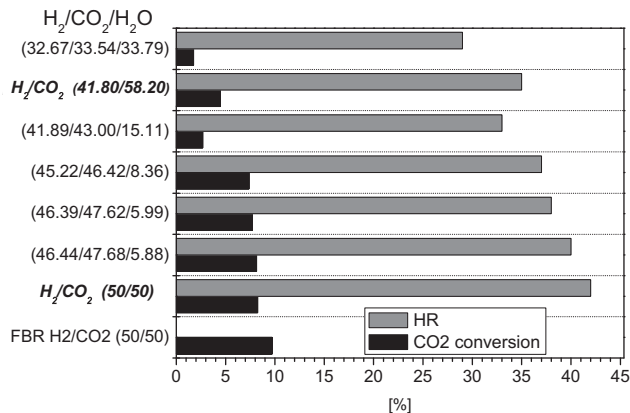


Fig. 5 – HR and CO₂ conversion in different ternary mixtures of H₂/CO₂/H₂O. Operating conditions: T = 723 K; P_{feed} = 330 kPa; P_{perm} = 0 kPa.

Conversion of CO₂ under FBR conditions is shown for comparison.

According to the Le Chatelier principle, increasing the H₂O content in the system, leads to a reduction of the CO₂ conversion.

The binary mixture of H₂/CO₂ (41.8/58.2) (% v/v) can be compared to the ternary mixture of H₂/CO₂/H₂O (41.89/43.33/15.11) (% v/v). The values of HR for those two mixtures (35% and 33%, respectively) were similar, when it was possible to have CO₂ conversion.

Even if for all the mixtures the same hydrogen partial pressure was not kept, the results show that the addition of steam proved to be able to reduce the extent of the RWGS, e.g. less CO₂ was consumed, as well as, the addition of the steam prevent the adsorption of CO₂ on the Pd surface and therefore reduces the RWGS. However, an increase of water content in the mixture also caused a reduction of HR.

For future studies the possibility to use sweep gas can be taken into account. The sweep gas can help to adjust the driving force over the length of the membrane and as a consequence the degree of the H₂ removal. Again, with lower hydrogen content in the retentate, the occurrence of the RWGS reaction could be prevented. In the case of pre-combustion mode the use of the sweep gas is not a problem since the mixture that goes to the gas turbine can be diluted up to 50% of N₂.

4. Conclusions

Based on the results obtained in this work, it is shown that operating pressure has an important effect on HR and CO₂ conversion. At the set operation condition, CO₂ content does not have a strong inhibition effect on H₂ permeation. However, the RWGS takes place due to the co-existence of H₂ and CO₂. Results show that at higher feed flow rates in both binary mixtures the HR values were similar. Therefore, the best operating conditions for hydrogen permeation are lower temperatures to avoid the RWGS and higher feed flow rates. Moreover, adding H₂O helps reduce the extent of RWGS, but it also leads to a reduction of H₂ permeation.

Acknowledgements

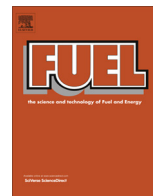
The financial support provided by the European Commission (EC) through FECUNDUS Project: RFCR-CT-2010-00009 is acknowledged.

REFERENCES

- [1] Lu GC, Diniz da Costa JC, Duke M, Giessler S, Socolow R, Williams RH, et al. *J Colloid Interface Sci.* 2007;314.
- [2] Bose AC. *Inorganic membranes for energy and environmental applications.* Springer Science+Business Media; 2009. pp. 155–71.
- [3] Pinacci P, Brogliaa M, Vallia C, Capannelli G, Comite A. Evaluation of the water gas shift reaction in a palladium membrane reactor. *Catal Today* 2010;156:165–72.
- [4] Mejdell AL, Jondahl M, Peters TA, Bredesen R, Venvik HJ. Effect of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a 3 mm Pd/Ag 23 wt.% membrane employed in a microchannel membrane configuration. *Sep Purif Technol* 2009;68:178–84.
- [5] Barbieri G, Scura F, Lentini F, De Luca G, Drioli E. A novel equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd–Ag membranes. *Sep Purif Technol* 2008;61:217–24.
- [6] Galluci F, Chiaravalloti F, Tosti S, Drioli E, Basile A. The effect of mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: experimental study and theoretical approach. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1837–45.
- [7] Hou K, Hughes R. The effect of the external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes. *J Memb Sci* 2002;202:119–30.
- [8] Unemoto A, Kaimai A, Sato K, Otake T, Yashiro K, Mizusaki J, et al. Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H₂O, CO, CO₂ or CH₄. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4023–9.
- [9] Li H, Dijkstra JW, Pieterse JAZ, Boon J, van de Brink RW, Jansen D. Toward full-scale demonstration of hydrogen-selective membranes of CO₂ capture: inhibition effect of WGS-components on the H₂ permeation through three membranes of 44 cm long. *J Memb Sci* 2010;363:304–2011.
- [10] Gielens FC, Knibbeler RJJ, Duysinx PFJ, Tong HD, Vorstman MAG, Keurentjes JTF. Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes. *J Memb Sci* 2006;279:176–85.
- [11] Li H, Golbach A, Tang CH, Boon J, Pieterse JAZ, Dijkstra JW, et al. The reverse water gas shift reaction over Pd membranes. ICCMR 10, 2011 [Book of abstracts].
- [12] Mendes D, Mendes A, Madeira LM, Iulianelli A, Sousa JM, Basile A. Special theme research article: the water-gas shift reaction from conventional catalyst systems to Pd-based membrane reactors-a review. *Asia-Pac J Chem Eng* 2010;5:111–37.
- [13] Barreiro MM, Maroño M, Sánchez JM. Hydrogen separation studies in a membrane reactor system: Influence of GHSV, temperature and concentration of the feed gases on hydrogen permeation. CCT; 2013 [Book of abstracts].
- [14] Agustine A, Ma YH, Kazantzis N. High pressure palladium membrane reactor for the high temperature water-gas-shift reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5350–60.
- [15] Zhang J, Liu DY, He MF, Xu HY, Li WZ. Experimental and simulation studies on concentration polarization in H₂ enrichment by highly permeable and selective Pd membranes. *J Membr Sci* 2006;274:83.

Publicación III:

Sánchez J. M., Barreiro M. M., Maroño M., Bench-scale study of separation of hydrogen from gasification gases using a Pd-based membrane reactor. *Fuel* 2014; 116: 894–903.



Bench-scale study of separation of hydrogen from gasification gases using a palladium-based membrane reactor



J.M. Sánchez*, M.M. Barreiro, M. Maroño

CIEMAT, Combustion & Gasification Division, Avenida Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- ▶ Separation of H₂ from main components of syngas using a Pd-based membrane reactor shown feasible.
- ▶ N₂, CO₂, H₂O and CO led to a decrease of H₂ permeation but not to membrane deactivation.
- ▶ When CO₂ was present in the gas mixture the reverse WGS reaction was found to be taking place.
- ▶ A strong inhibition to H₂ permeation due to CO was noticed on decreasing *T* from 723 K to 598 K.
- ▶ Under full syngas, separation of hydrogen was still achievable, but recovery was smaller.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 August 2012

Received in revised form 19 February 2013

Accepted 19 February 2013

Available online 21 March 2013

Keywords:

Gasification

Dense metal membrane

Hydrogen separation

ABSTRACT

The aim of this work was to study separation of hydrogen from the main components of *syngas*, i.e. synthesis gas from gasification of e.g. coal, biomass or wastes. Experiments were performed in a bench-scale facility designed to treat up to 2 m³ h⁻¹ (STP) at 873 K, and 1.2 MPa. A Pd-based membrane (O.D. = 0.0254 m; *L* = 0.15 m) from CRI Catalyst Co., US was used.

Firstly the membrane was tested in pure hydrogen experiments. Permeation was determined as a function of pressure and temperature. An increase of pressure resulted in an increase of permeation. An increase of temperature also enhanced permeation.

The presence of nitrogen or carbon dioxide resulted in a decrease of hydrogen permeation. Carbon dioxide inhibited hydrogen permeation to a slightly higher extent than nitrogen, and in addition the reverse water–gas–shift WGS reaction was found to be taking place. Steam also led to a decrease of hydrogen permeation. The effect of carbon monoxide was also analysed. At 723 K, it did not modify hydrogen permeation, regardless carbon monoxide content in the feed gas. A strong inhibition was noticed, however, on decreasing operating temperature. Production of a pure hydrogen permeate stream was achievable even when a mixture similar in composition to a synthetic unconverted shift gas was fed to the reactor. However, hydrogen recovery was smaller.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the growing concern about the depletion of fossil fuels and the environmental problems associated to their conversion into energy, hydrogen energy systems are becoming more attractive and hydrogen is recognised as one of the most promising energy carriers [1]. There are a vast number of ways to produce hydrogen ranging from water electrolysis and chemical conversion of natural gas, to thermo-chemical conversion of coal, biomass and wastes via gasification. In the latter case, in order to obtain hydrogen from the resulting synthesis gas (“syngas”) or from the products of the steam reforming and water gas shift reactions,

separation of hydrogen from carbon dioxide and residual carbon monoxide is necessary. Conventional processes for hydrogen separation from such streams include amine absorption (separation of carbon dioxide), pressure swing adsorption (PSA) and membrane separation. Absorption of carbon dioxide onto various amine-based solvents is a very mature technology, and is performed on a large scale. The main drawback is that solvent-based recovery may require refrigeration and/or additional heating that can reduce thermal efficiency. Another disadvantage of solvent absorption/regeneration is that carbon dioxide is recovered at reduced pressure. Pressure swing adsorption (PSA) is a technology used to separate a certain gas species from a mixture of gases under pressure. It operates at near-ambient temperatures and one of the primary applications of PSA is in the removal of carbon dioxide (CO₂) as the final step in the large-scale commercial synthesis of hydrogen

* Corresponding author.

E-mail address: josemaria.sanchez@ciemat.es (J.M. Sánchez).

(H₂) for use in oil refineries and in the production of ammonia (NH₃). Due to the maturity level of those technologies first demo projects dealing with pre-combustion CO₂-capture at large scale – Puertollano & Buggenum CO₂ capture pilots – rely on gas shifting of the gasification raw gas followed by amine washing and PSA units. Palladium and palladium-alloy membranes are regarded as a suitable alternative technology for hydrogen separation [2]. In comparison with scrubbing and PSA systems, palladium-based membranes offer the advantage of working at higher temperatures since they operate typically around 573 K. Other advantages of membranes over conventional systems include the ability to retain both hydrogen and carbon dioxide at high pressures, thus saving on capital and operating costs for compression [3]. A hydrogen separation membrane unit can ideally split the feed gas containing a mixture of hydrogen and carbon dioxide into a pure hydrogen permeate stream and a pure carbon dioxide retentate stream and can be integrated with upstream water–gas-shift WGS and gas cleaning technologies and downstream technologies such as fuel cells and/or hydrogen turbines for power production. Moreover, membranes can be coupled to catalysts in order to conduct simultaneously equilibrium-limited reactions and hydrogen separation in a single catalytic membrane reactor (CMR), and hence leading to a much more integrated approach [4,5]. Thus, dense metal membranes based on palladium and its alloys have frequently been applied in membrane reactors for water gas shift and steam reforming reactions to achieve high conversion and production of pure hydrogen simultaneously [6–9]. The process chain for a gas purification process layout with hydrogen separation by membranes is shown in Fig. 1. Compared to scrubbing and PSA systems, the technology for dense hydrogen membranes is, however, still under development. Several issues, from manufacturing of less expensive materials, optimising operating conditions, assessing the effect of co-existing main gas components to demonstrating resistance to contaminants commonly found in synthesis gas should be addressed.

Hydrogen transport in palladium-based membranes is a complex process. It includes adsorption of hydrogen molecules on the membrane surface, dissociation into atomic hydrogen, transition of atomic hydrogen from the surface into the bulk metal, atomic diffusion through the bulk metal, recombinative desorption and gas transport away from the surface to the bulk gas [10].

In addition to the complexity of the process, permeation of hydrogen through the membrane can decrease due to the presence of other gas components co-existing with hydrogen in the gas mixture. According to the review published by Unemoto et al., CH₄, CO₂, CO and H₂O usually lead to a reduction of hydrogen flux through palladium membranes [11]. Hydrogen permeation in mixtures of hydrogen with other gases is reported to be influenced by several factors which reduce the effective hydrogen partial pressure difference or the dissociative adsorption of hydrogen on the

palladium surface. Those factors include: (i) hydrogen dilution in the feed side by the presence of other gas components [12], (ii) hydrogen depletion of the bulk feed due to hydrogen removal along the length of the membrane module [13], (iii) the build-up of a hydrogen-depleted layer adjacent to the membrane surface due to gas phase mass transport limitation [14], (iv) and possible competitive adsorption of other gas components on the membrane surface [15,16].

Based on the discussion above, this work evaluates the effect on hydrogen permeation of the main gas components which are present with hydrogen in *syngas*. To that aim, systematic permeation studies were performed to determine the effect of nitrogen, carbon dioxide, steam and carbon monoxide. Permeation studies for pure hydrogen were conducted first to establish the base case for comparison. Finally permeation under a synthetic unconverted shift gas mixture was evaluated.

2. Materials and methods

2.1. Test rig

Hydrogen permeation tests were performed in a bench-scale facility located at CIEMAT in which a gas flow-rate of up to 2 m³ h⁻¹ (STP) can be treated, at a temperature of 873 K and up to 1.2 MPa. A schematic of the experimental setup is shown in Fig. 2. Pure gas components (H₂, CO, CO₂, and N₂) are supplied from gas cylinders to the mixture preparation section. Each gas feed line consists of a mass flow controller (FCX, Bronkhorst High Tech) with an accuracy of 0.01 l min⁻¹. Steam is produced by feeding water to an electrically heated coiled tube vaporiser by means of a displacement pump (Dosapro). The dry feed gas mixture is fed to a pre-heater. The piping connecting the pre-heater, the steam line and the reactor is traced and thermally insulated to avoid gas cooling and steam condensing in cold spots of the system. Dry gas and steam are mixed before entering the reactor. Pressure of the wet gas mixture is measured in the feed line (PIA1). The retentate and permeate streams leaving the reactor are fed to two heat-exchangers in parallel (Cooler) in order to cool the gases and condense all the water. The cooling fluid is liquid water. Permeate and retentate gas flow rates are measured with mass flow meters (MFM1, MFM2, Bronkhorst High Tech, with an accuracy of 0.01 l min⁻¹) or in the case of small gas flow rate (<10 ml min⁻¹) using a portable volumetric gas flow-meter with an accuracy of 1 ml min⁻¹. Pressure on both sides is controlled by back pressure regulators (PIC1, PIC2). A number of type K thermocouples are used to control gas temperature at the desired value along the plant (TIC1 to TIC5). Inlet gas, permeate gas and retentate gas compositions are measured by gas chromatography using a 5890 Series II Hewlett–Packard gas chromatograph, equipped with a thermal conductivity detector (TCD), with an accuracy of 0.01%.

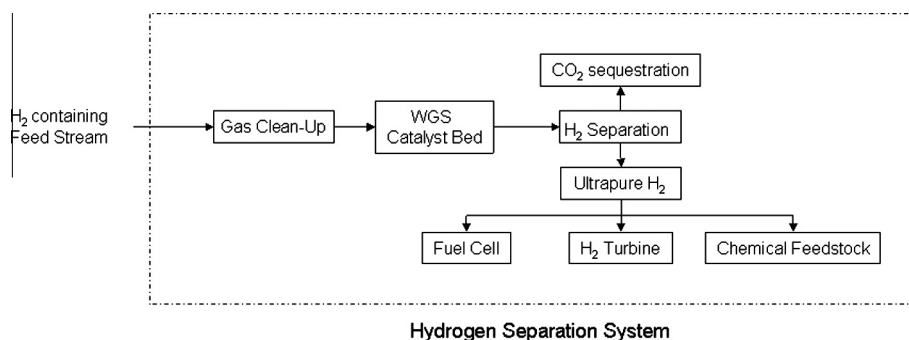


Fig. 1. Application of hydrogen separation membrane for hydrogen production and carbon dioxide sequestration (Anderson et al. [3]).

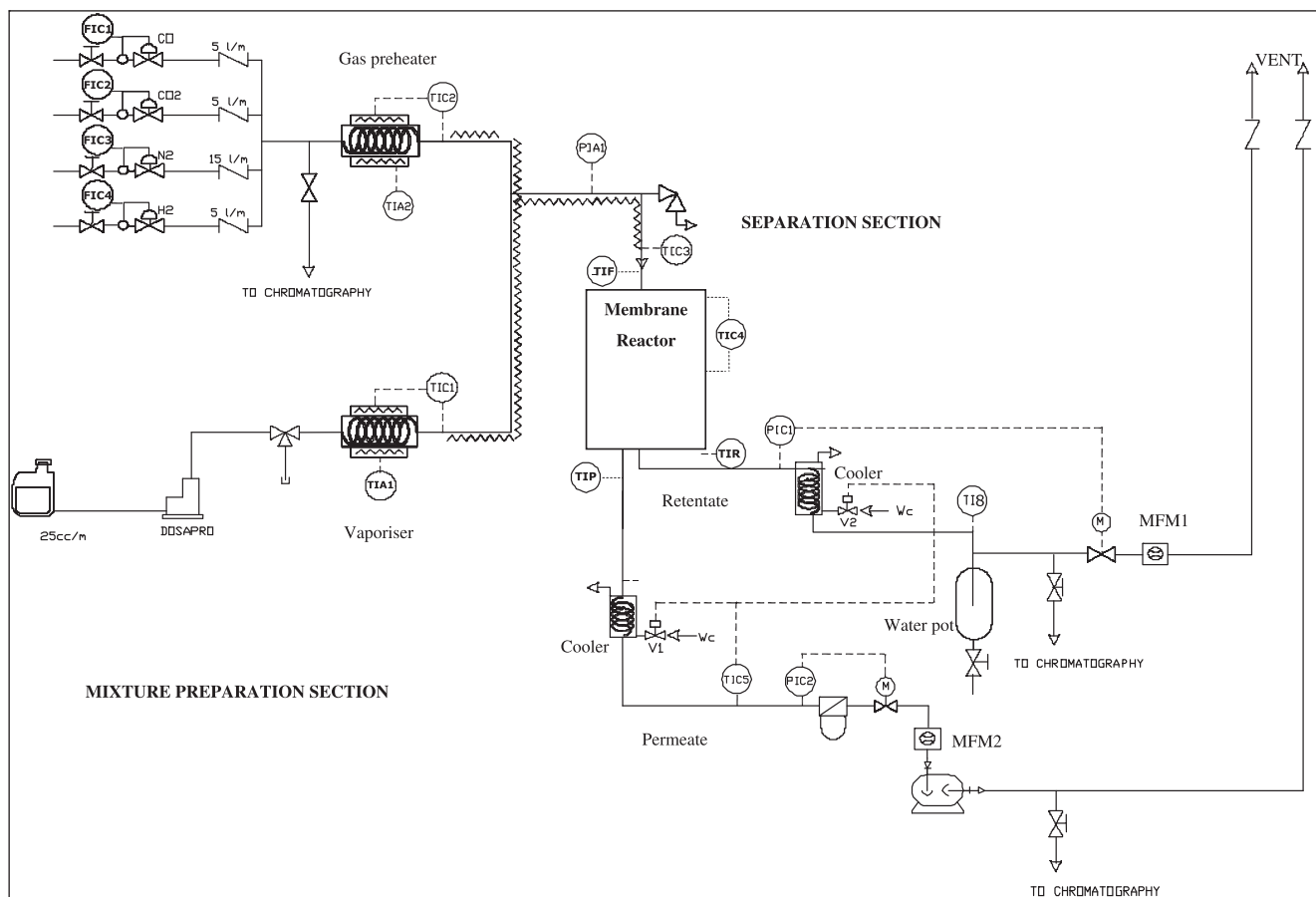


Fig. 2. Schematic of the bench-scale membrane apparatus used in this work.

The experimental facility has local control and on-line remote control, based on R485 digital communications. The process is automatically monitored and the main parameters are continuously recorded.

2.2. Membrane

The membrane studied is a pre-commercial prototype supplied by CRI Criterion Inc., USA. The membrane consists of a dense palladium layer deposited on a porous stainless steel tube (2.54 cm o.d., 15 cm length) welded in one end to a 316 l stainless steel tube and to a capped 316 l tube on the other end. The final membrane-tube assembly is 70 cm long and it is housed in a tubular reactor. The membrane reactor is placed in a 3-zone electric furnace with independent temperature control (TIC4). Gas temperature is monitored at the reactor inlet (TIF), permeate side (TIP) and retentate side (TIR).

2.3. Experimental program

The experimental program comprised hydrogen permeation studies under different operating conditions and different gas environments. The following studies are presented in this work

- Permeation of hydrogen in pure hydrogen experiments.
- Permeation of hydrogen in binary and ternary mixtures.
- Permeation of hydrogen in synthetic unconverted shift gas mixtures.

For the experiments dealing with permeation in pure hydrogen, the effect of pressure and temperature on permeation was determined.

The aim of the studies using binary and ternary mixtures was to analyse the effect of nitrogen, carbon dioxide, steam and carbon monoxide on hydrogen permeation. The effect of temperature on hydrogen permeation was also studied for ternary mixtures containing nitrogen (N_2), hydrogen (H_2) and carbon monoxide (CO). Two gas compositions were selected: 63.9% N_2 , 17.2% H_2 and 18.9% CO and 69.8% N_2 , 25% H_2 and 5.2% CO respectively.

Finally, the performance under a synthetic unconverted shift gas mixture was evaluated. Composition was 17% H_2 , 19% CO, 7% CO_2 and 57% H_2O . This gas composition is similar to the gas composition which would correspond to the unconverted gas in the conventional Water Gas Shift Unit of Växjö Värnamo Biomass Gasification Centre (VVBGC) if the plant had come into operation [17]. The rebuilt VVBGC was planned as an 18 MWth pressurised circulating fluidised bed gasifier working on steam/oxygen. The operating temperature of the gasifier should have been 1223–1273 K and pressure 1.8 MPa. Although this plant is put back in mothball, the gas composition chosen for the present study can be taken nonetheless as representative of pressurised steam/oxygen-blown gasification. For our permeation experiments the steam to CO ratio was chosen within the average range of excess steam in conventional water–gas–shift reactors ($R(H_2O/CO) = 3$). Thus, the resulting unconverted shift *syn-gas* composition shown above was used. As discussed in the introduction section, assessment of the resistance of the membrane to the presence of trace pollutants derived from the biomass feedstock would have been a challenge but it was out of the scope of this work. The aim of this test was to analyse the performance of the membrane under the simultaneous presence of major components of *syn-gas* and also to determine if the membrane itself had activity towards the shift reaction. It also focused on providing more detailed permeation data and an insight on the effect of gas components on

hydrogen permeation for a previous study which had dealt with hydrogen production in a water–gas shift Pd-based catalytic membrane reactor [18]. Permeation under the unconverted shift gas mixture was measured for three different temperatures (593 K, 653 K and 723 K) and at several feed gas pressures (from 150 kPa to 1 MPa).

In addition to the studies above, permeation of other pure gases, nitrogen and carbon dioxide was also conducted to check if the membrane was permeable to them. Very demanding operating conditions in terms of feed gas flow-rate (F) and pressure (P) were chosen ($FN_2 = 10 \text{ l min}^{-1}$ (STP), $P = 1 \text{ MPa}$, $T =$ from 298 K to 723 K; $FCO_2 = 4 \text{ l min}^{-1}$ (STP), $P = 1 \text{ MPa}$, $T =$ from 593 K to 723 K). In pure nitrogen or carbon dioxide permeation tests, gas flow-rate measured in the permeate side was less than 8 ml min^{-1} what meant that less than 0.08% of the nitrogen or 0.2% of the carbon dioxide fed into the feed side was able to flow through the palladium layer. It can be concluded therefore that the membrane was essentially impermeable to nitrogen and carbon dioxide. In other words, the membrane was completely selective to hydrogen and the palladium layer did not have defects or pinholes. Similarly, steam or carbon monoxide were not measured in the gas chromatography analysis of the permeate gas stream during the binary and ternary tests. Therefore, it can be concluded that the membrane was also impermeable to them.

2.4. Experimental procedure

The hydrogen separation experiments were performed according to the following procedure. Nitrogen was fed to the reactor until the test temperature was reached. Then, the nitrogen stream was ceased, and the process gas mixture was fed. Each gas (H_2 , N_2 , CO_2 and CO) was fed independently and its flow-rate was set according to the desired value to make the final gas mixture. Steam was added to the dry mixture. The system was pressurised to the desired pressure in the feed side, while atmospheric pressure was held in the permeate side. Slipstreams of feed gas, retentate gas and permeate gas were analysed by gas chromatography. In each experiment, hydrogen permeation was measured for several hours and in most cases for 24 h to ensure that steady-state conditions were reached.

2.5. Theoretical background

It is well-known that the hydrogen transport in a dense palladium layer can be described, in a first approximation, by the coupling of the adsorption-dissociation step on the membrane surface with the diffusion process in the bulk of the metal layer. When the adsorption is fast enough so that the diffusion in the metal bulk becomes the rate controlling step of the entire process, the so-called diffusion-limited regime holds and the hydrogen permeate flux, $n_{H_2, per}$ ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), can be expressed by the Sievert's law: [19].

$$\begin{aligned} n_{H_2, per} &= P_{H_2} \frac{(p_{H_2, ret}^{0.5} - p_{H_2, perm}^{0.5})}{t} \\ &= P_{H_2}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{(p_{H_2, ret}^{0.5} - p_{H_2, perm}^{0.5})}{t} \end{aligned} \quad (1)$$

where R is the universal gas constant [$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$], T is the absolute temperature (K), p_{H_2} is the hydrogen partial pressure at the interface in the retentate (ret) or permeate (per) side (Pa), t is the membrane thickness (m), $P_{H_2}^0$ is the pre-exponential factor of hydrogen permeability P_{H_2} , [m^3 (STP) $\text{m}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$], and E_a represents the apparent activation energy for hydrogen permeability (J mol^{-1}). From the definition of P_{H_2} in Eq. (2), hydrogen permeance, K_{H_2}

[m^3 (STP) $\text{m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$], through the Pd-based membrane can be defined as follows:

$$K_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{t} = \frac{n_{H_2, per}}{(p_{H_2, ret}^{0.5} - p_{H_2, perm}^{0.5})} \quad (2)$$

Eqs. (1) and (2) also apply in the presence of supported composite membranes when the resistance in the porous support can be neglected. Otherwise, when the relative weight of the resistance within the porous support plays an important role on the hydrogen transport, a modification of the theoretical exponent of the Sievert's law to an empirical one, $0.5 < n < 1$, is reported in the literature in more theoretically informed models [20].

3. Results and discussion

3.1. Permeation studies: pure hydrogen

Permeation of hydrogen was measured at pressures ranging from 20 kPa to 150 kPa. The effect of temperature was determined between 593 K and 723 K. It was avoided to use temperatures below 573 K to minimise the risk of palladium embrittlement and phase transformation, which could have led to cracks in the metal film [21]. Due to limitations in the experimental facility, hydrogen feed flow-rate (F_{H_2}) was set at 4 l min^{-1} .

Evolution of hydrogen permeate flow-rate was monitored. Hydrogen flux increased slightly with time, reaching a maximum, and then it decreased until a stationary value was reached. This trend was more easily noticed at the lowest pressure. It must be pointed out that for a feed pressure above 150 kPa all hydrogen was able to permeate through the membrane.

Hydrogen permeate flux through the membrane – n_{H_2} ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) – was obtained by dividing the permeate flow-rate at steady-state conditions (F_{perm} $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$) by the membrane surface area, which was 0.01216 m^2 . In addition, hydrogen permeate flux was calculated in molar basis, J_{H_2} ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) in order to be able to compare our results with data published in literature.

Flux of hydrogen ranged from 6.7 to $18.97 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ which is in agreement with performance data published by other authors using membranes from the same supplier [22]. As expected, an increase of operating pressure resulted in an increase of hydrogen permeation. Thus, at 723 K hydrogen permeation flux increased from $0.08 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 20 kPa to $0.21 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 150 kPa.

Eq. (1) was used to determine the relationship between pressure and the hydrogen permeate flux. As discussed in the Theoretical Background section, for commercially available palladium-based membranes, which tend to be thick, diffusion of hydrogen atoms through the lattice is particularly slow, and the hydrogen permeation at constant temperature through a dense palladium membrane is described by the Sievert's law, according to Eq. (1). To check if our membrane followed the Sievert's law, in Fig. 3, hydrogen permeate flux was plotted as a function of the difference of the square root of hydrogen partial pressure on both sides of the membrane. Fig. 3 shows that the membrane under study followed Sievert's law very nicely with a good coefficient of determination R^2 value, $R^2 = 0.997$.

Eq. (2) was used to estimate the permeance in pure hydrogen experiments. The slope of the linear fit in Fig. 3 is the permeance of the membrane. The resulting value was $2.8 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-0.5}$ ($1.1 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$), which is in good agreement with permeances reported for dense Pd-membranes in the review published by Basile et al. [5] and similar to values reported elsewhere for membranes similar to the one used in the present work [23].

The effect of temperature on the hydrogen permeate flux was also determined. An increase of the operating temperature favoured hydrogen permeation through the membrane, especially

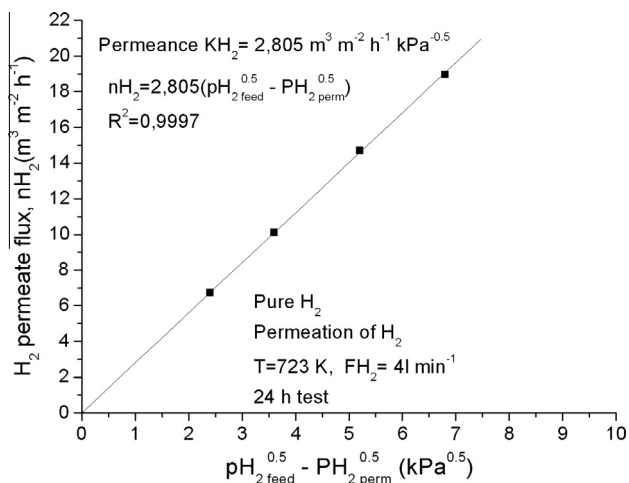


Fig. 3. Sievert plot for pure hydrogen permeation experiments at $T = 723$ K.

between 623 K and 673 K. Further increase to 723 K enhanced permeation. Hydrogen permeation flux increased from $0.153 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 593 K to $0.215 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 723 K. This is in agreement with the expected performance since according to Morreale et al. [24] the rate of permeation through solid barriers typically increases at an exponential rate as temperature increases. In dealing with palladium membranes, the same authors reported that it had also been found that the permeability increases at high temperatures because the exothermic hydrogen adsorption on the palladium was dominated by the endothermic activation energy for diffusion.

According to Eq. (1), the relationship between hydrogen permeability and temperature can be described by an Arrhenius-type law. Several authors have estimated the values of the pre-exponential factor, $P^0\text{H}_2$, and the apparent activation energy, E_a , for palladium alloy dense membranes. Basile et al. published an excellent summary of permeability data of palladium-based membranes [5]. According to their publication, values for E_a and $P^0\text{H}_2$ are in the range between $12.5\text{--}48.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $3.8 \times 10^{-6}\text{--}9.3 \times 10^{-5} \text{ mol m s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$, respectively.

In Fig. 4, the Arrhenius plot of the hydrogen permeability against the reciprocal temperature is presented. Based on the plot, the apparent activation energy and the pre-exponential factor were estimated. In the present study, values of apparent activation energy and pre-exponential factor for hydrogen permeability are

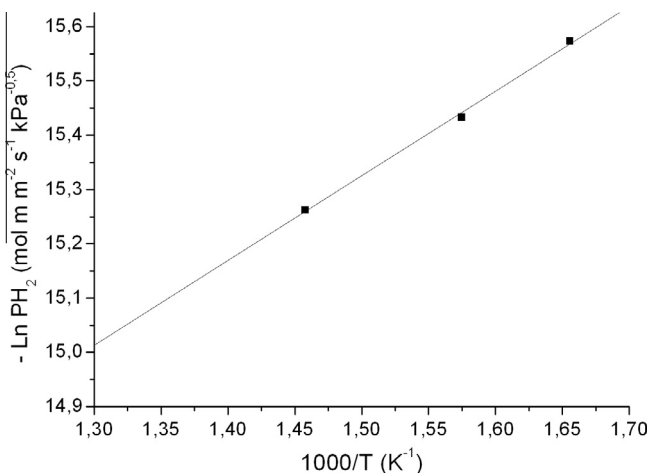


Fig. 4. Arrhenius plot for permeation in pure hydrogen experiments.

$12.96 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $4.33 \times 10^{-5} \text{ mol m s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-0.5}$ respectively, which are of the same order of magnitude as the data published by Basile et al. [5].

3.2. Hydrogen permeation in mixtures

The objective of this study was to determine the effect on hydrogen permeation of the gas components which co-exist with hydrogen in *syngas*. The effect of nitrogen, carbon dioxide and steam was determined using binary mixtures. In the case of carbon monoxide, binary mixtures were avoided because according to literature, carbon monoxide could irreversibly deactivate the membrane. Ternary mixtures containing nitrogen in addition to hydrogen and carbon monoxide were used instead. Finally, studies using a synthetic unconverted shift gas mixture were carried out.

3.2.1. Effect of nitrogen on hydrogen permeation

From the point of view of inhibition to permeation, nitrogen is in principle considered to be an inert gas with a very weak adsorption capacity on the palladium surface. The decrease of hydrogen permeation found for hydrogen–nitrogen mixtures has been usually ascribed to polarisation concentration and hydrogen depletion along the membrane, i.e. due to concentration gradients axially and longitudinally [12,23,25]. Due to that concentration gradient, driving force-difference of hydrogen partial pressure-decreases locally, and, therefore, also does hydrogen flux. Other authors, however, have claimed that nitrogen is not an inert gas as far as permeation is concerned. Thus, the inhibition effect to hydrogen permeation in the presence of nitrogen has been attributed by Wang et al. to blockage of the effective permeation area on the palladium layer due to the formation of nitrogen species (NH_x , $x = 0\text{--}2$) [26]. Those species did not diffuse through the membrane but were released as ammonium species (NH_4^+) during regeneration with hydrogen at high temperature. Abate et al. [27] came to same finding and proposed a formation mechanism for N_x species. In their work ammonia was not formed but nitrogen was measured in the permeate side.

In the present study, operating conditions for permeation experiments using nitrogen–hydrogen mixtures were as follows: Hydrogen partial pressure in the feed gas ($p\text{H}_2$ feed gas) was held at 150 kPa. In this way driving force for permeation was also constant in all tests. Hydrogen flow-rate in the feed gas mixture ($F\text{H}_2$ feed gas) was 4 l min^{-1} (STP), i.e. the same hydrogen feed flow rate as in the permeation experiments carried out with pure hydrogen. Temperature (T) was set at 723 K. Nitrogen content in the mixtures ranged from 25 to 75% vol/vol.

As can be observed in Fig. 5, hydrogen permeate flow-rate decreased on increasing nitrogen content in the mixture. The decrease in permeation is in agreement with the results obtained by Li [12] and Peters [25], and according to their studies it can be due to polarisation concentration and hydrogen depletion along the length of the membrane.

Contrary to the results obtained by Wang et al. [26] and Abate et al. [27], in our study only hydrogen was present in the permeate gas. The analysis of the retentate stream showed only hydrogen and nitrogen. Other N-containing species were not detected during hydrogen–nitrogen separation tests or during the subsequent tests using pure hydrogen in the feed gas. This fact suggests that nitrogen did not adsorb on the palladium surface or if it did so, it desorbed immediately. At 723 K and for a hydrogen partial pressure of 150 kPa, hydrogen permeation flux ranged from $0.064 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for a mixture containing 25% vol H_2 in N_2 to $0.143 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for a mixture containing 75% vol H_2 in N_2 . When pure hydrogen was fed under the same operating conditions, the permeation flux was $0.215 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Despite the loss of permeation in the presence of nitrogen, the membrane did not show any signs of

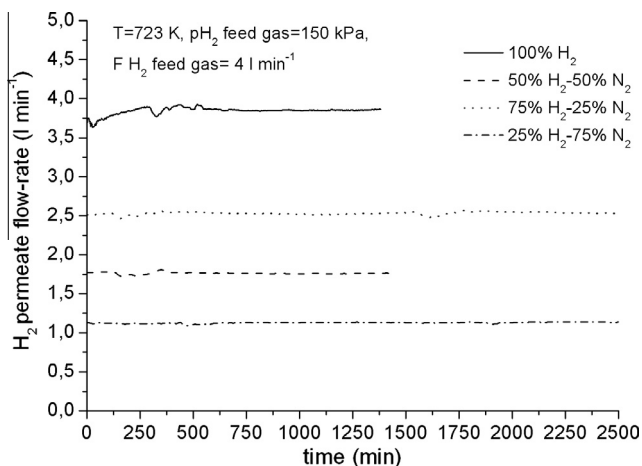


Fig. 5. Permeation of hydrogen in binary mixtures: effect of nitrogen content on hydrogen permeate flow rate.

deterioration or deactivation. When it was subjected again to permeation with pure hydrogen, the original permeation values were restored.

3.2.2. Effect of carbon dioxide on hydrogen permeation

In addition to inhibition due to depletion and concentration gradients, it has been published that hydrogen permeation can decrease in the presence of carbon dioxide due to competitive adsorption on dissociation active sites [28], deposition of carbon species on the surface of the membrane [29,30], and as a result of formation of carbon monoxide and steam (water) from the reverse water gas shift reaction [31]. Mejdell et al. [29] reported that the inhibition was stronger as carbon dioxide content increased. Besides, hydrogen permeation flux in presence of carbon dioxide decreased with time and a long time was needed until a stationary state was reached. These authors also concluded that the inhibition effect of carbon dioxide was lower on increasing temperature. On the other hand, some discrepancy is found in literature about whether inhibition by carbon dioxide can be considered to be irreversible [31] or not [32].

Operating conditions for our permeation studies using hydrogen–carbon dioxide mixtures were as follows: Carbon dioxide content in the mixture ranged from 25% vol to 50% vol. Due to limitations of the experimental facility, it was not possible to make a mixture with more than 50% vol CO₂. Temperature (*T*) was held at 723 K. Hydrogen flow-rate in the feed gas (*F*H₂ feed gas) was 4 l min⁻¹ (STP). Hydrogen partial pressure in the feed gas (*p*H₂ feed gas) was 150 kPa in all tests. As discussed in Section 2.3, tests conducted feeding pure carbon dioxide showed that this gas was not able to permeate through the membrane.

Fig. 6 shows the hydrogen permeate flow-rate for the different mixtures. As happened in the presence of nitrogen, carbon dioxide also led to a decrease of hydrogen permeation at a given driving force. Hydrogen permeation flux dropped to 0.085 mol m⁻² s⁻¹ for a mixture containing 50% H₂ and 50% CO₂ while it was 0.140 mol m⁻² s⁻¹ for a mixture containing 75% H₂ and 25% CO₂. As in the case of nitrogen–hydrogen mixtures tests, this decrease in hydrogen permeation is believed to be due basically to hydrogen depletion along the membrane. Contrary to the results reported by Mejdell et al. [29] in our case permeation of hydrogen in presence of carbon dioxide did not decay with time and a steady state value was achieved from the beginning of the permeation runs.

Nevertheless, in agreement with the results presented by Gielens et al. [31], significant amounts of carbon monoxide and water were measured in the analysis of the retentate stream. This means that the reverse water gas shift reaction was taking place

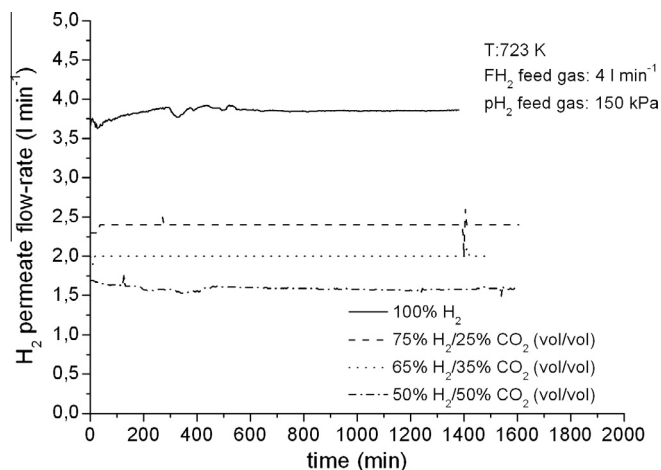


Fig. 6. Permeation of hydrogen in binary mixtures: effect of carbon dioxide content on hydrogen permeate flow rate.



Carbon monoxide content in the retentate gas stream reached average values as high as 7.56% vol/vol d.b. when a mixture containing 50% CO₂ and 50% H₂ was fed to the membrane reactor. Unfortunately, as Fig. 7 shows, our results do not show a conclusive relationship between the extent of the reaction and the CO₂/H₂ ratio in the gas. The overall trend was that carbon monoxide rose at the beginning of each test, and decreased afterwards until a stationary concentration was reached. Despite the reaction between hydrogen and carbon dioxide, no signs of deactivation or irreversible adsorption on the membrane were detected since hydrogen permeation recovered its original value when pure hydrogen was fed again.

3.2.3. Effect of steam on hydrogen permeation

The effect of steam on hydrogen permeation seems to be somehow contradictory according to the results published in literature. On the one hand some authors have concluded that steam inhibited hydrogen permeation due to its adsorption on the active sites for dissociation of molecular hydrogen [31]. Other studies have shown that steam was even able to dissociate on the palladium layer and permeated through the membrane [33]. On the other hand, other authors such as Li et al. [12] used steam to regenerate deactivated membranes and to enhance hydrogen permeation.

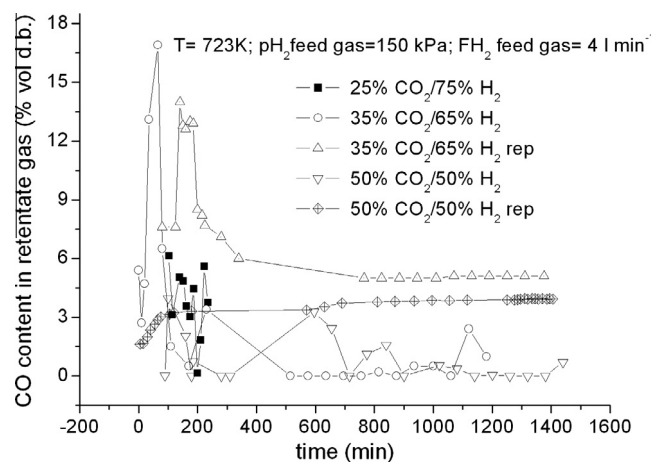


Fig. 7. Carbon monoxide formation during hydrogen separation tests using CO₂/H₂ mixtures.

Finally, as already discussed for other co-existing gases, the presence of steam is expected to limit permeation due to axial and longitudinal concentration gradients.

Operating conditions for permeation studies using hydrogen-steam mixtures were as follows: Steam content in the mixture ranged from 31% vol to 61% vol. Temperature (T) was held at 723 K and hydrogen partial pressure (p_{H_2} feed gas) was 150 kPa. Hydrogen flow-rate in the feed gas (F_{H_2}) was also constant for all tests, 4 l min^{-1} .

In Fig. 8 hydrogen permeate flow-rate is depicted. As Fig. 8 shows, when steam co-existed with hydrogen in the gas fed to the reactor, hydrogen permeate flow rate was less stable than in the case of other co-existing gases, nitrogen and carbon dioxide (Figs. 5 and 6, respectively). The fluctuation in hydrogen permeation was more noticeable when the mixture contained more steam. However, the system tended to evolve to a steady state value for which hydrogen permeate flow rate was very similar, regardless of steam content in the mixture. For hydrogen-rich mixtures, i.e. containing 50% H_2 or more, hydrogen permeation increased gradually until a stable value was achieved. For mixtures containing less than 50% hydrogen permeation decreased until reaching a steady state value. In the presence of steam, hydrogen permeation flux ranged from $0.095 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for the mixture containing 39% vol H_2 in H_2O to $0.110 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for the mixture containing 69% H_2 and 31% H_2O .

3.2.4. Comparative study of the effect of nitrogen, carbon dioxide and steam on hydrogen permeation

As discussed above, nitrogen, carbon dioxide and steam inhibited hydrogen permeation in a reversible way. Fig. 9 shows a comparison of the effect of the three gases on hydrogen permeation. Hydrogen permeate flux decreased when the concentration of the co-existing gas increased. In the case of nitrogen, inhibition to hydrogen permeation followed a linear trend with its content in the mixture. Carbon dioxide caused a slightly higher inhibition but it was also proportional to its content in the feed gas. Steam showed different effects depending on its concentration in the feed gas. It inhibited hydrogen permeation more strongly than nitrogen or carbon dioxide when the mixture was hydrogen-rich, i.e. when hydrogen concentration was higher than 50%. On the other hand, inhibition became almost independent of steam content for steam-rich mixtures ($[H_2] < 50\%$).

3.2.5. Effect of carbon monoxide on hydrogen permeation

According to literature, the presence of carbon monoxide can lead to severe deactivation of palladium-based membranes. Carbon

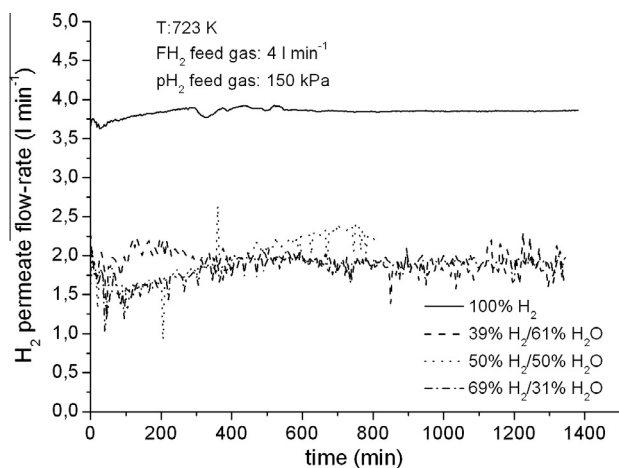


Fig. 8. Permeation of hydrogen in binary mixtures: influence of steam content on hydrogen permeate flow rate.

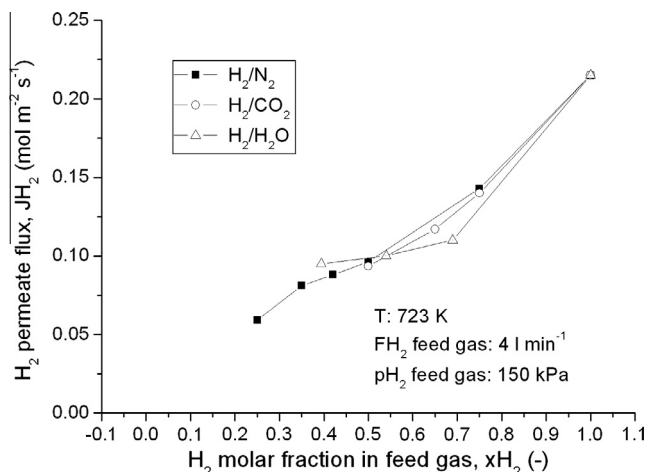


Fig. 9. Permeation of hydrogen in binary mixtures: comparison of the effect of nitrogen, carbon dioxide and steam on hydrogen permeation.

monoxide has been reported to adsorb strongly on the palladium surface, deactivating and blocking hydrogen dissociation sites [32]. Besides competitive adsorption, for systems including carbon monoxide and hydrogen several chemical reactions can happen in the temperature range in which permeation takes place, such as the Boudouard reaction, methane formation and reduction with carbon formation [34]. The influence of carbon monoxide on hydrogen permeation has been found to depend on its content in the mixture [35], and the operating temperature. At high temperature the inhibition to hydrogen permeation caused by carbon monoxide resulted to be milder [36,37]. Furthermore, Pd/Ag alloy membranes have been proved to be more resistant to inhibition by carbon monoxide than Pd-based membranes [38,39].

Table 1 shows the operating conditions for the permeation tests carried out in the presence of carbon monoxide. In this case nitrogen was also fed to prevent severe deactivation of the membrane. Initially a mixture containing nitrogen and hydrogen was fed, and nitrogen was replaced by carbon monoxide in a step-wise manner to produce the desired ternary mixture. Temperature (T) was held at 723 K, hydrogen partial pressure in the feed gas (p_{H_2} feed gas) was 150 kPa and hydrogen flow-rate (F_{H_2}) was 4 l min^{-1} . For Mix 4, hydrogen flow-rate was 1.88 l min^{-1} .

Contrary to what was expected, in the present study carbon monoxide did not have a strong inhibition effect on hydrogen permeation at 723 K, even when feeding mixtures with as much as 18% vol CO. As can be observed in Fig. 10, for the different mixtures studied hydrogen permeate flux remained very stable on

Table 1

Operating conditions for permeation studies using nitrogen–hydrogen–carbon monoxide mixtures.

Mixture	Gas composition $N_2/H_2/CO$ (% vol/vol)	Feed gas flow-rate (l min^{-1}) (STP)	Pressure retentate side (kPa)
Mix 1	53.1/41.8/5.2	9.56	380
Mix 2	59.8/35/5.2	11.43	430
Mix 2	57/35/8	11.43	430
Mix 2	53/35/12	11.43	430
Mix 3	69.8/25/5.2	16	600
Mix 3	67/25/8	16	600
Mix 4	77.6/17.2/5.2	10.93	870
Mix 4	74.8/17.2/8	10.93	870
Mix 4	70.8/17.2/12	10.93	870
Mix 4	63.9/17.2/18.9	10.93	870

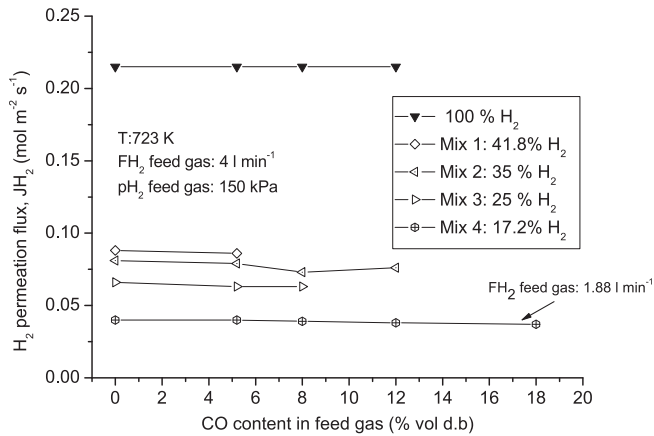


Fig. 10. Permeation of hydrogen in $N_2/CO/H_2$ ternary mixtures: effect of carbon monoxide content on hydrogen permeate flow rate at 723 K.

increasing carbon monoxide. This is in agreement with the results published by Galluci [36] and Chabot [37]. Secondary reactions did not occur in disagreement with the work of Li et al. [34]. From the data shown in Fig. 10 it could be projected that a further increase of carbon monoxide content – or its partial pressure – should not have to have necessarily a detrimental effect on permeation at least at 723 K, which was the highest temperature tested. This should be demonstrated, nevertheless, experimentally.

Operating temperature, however, had a significant effect on hydrogen permeation as can be seen in Fig. 11. The drop in hydrogen permeation was particularly noticeable when temperature was lowered from 653 K to 593 K, in agreement with the results published by Flanagan et al. [32] and Scura et al. [35]. Thus, as shown in Fig. 11, for the 63.9% $N_2/17.2\% H_2/18.9\% CO$ mixture, hydrogen permeation flux decreased from $0.040 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 723 K, to $0.022 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 593 K. Similarly, for the mixture 53.1% $N_2/41.8\% H_2/5.2\% CO$ a decrease in flux, from $0.085 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 723 K to $0.050 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 593 K, was noticed. Despite the loss in permeation capacity, the analysis of the retentate stream was very stable, without any indication of secondary reactions taking place. Only hydrogen, nitrogen and carbon monoxide were measured in the analysis of the retentate side stream what means that carbon monoxide disproportionation (Boudouard reaction) or methane formation did not occur. Even so, from the experimental

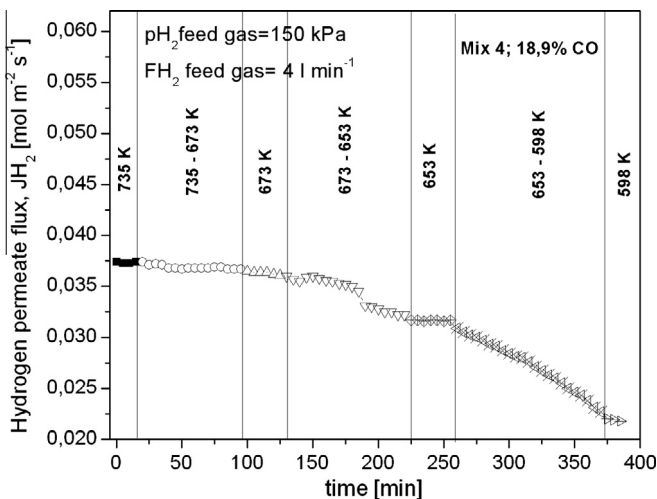


Fig. 11. Permeation of hydrogen in $N_2/CO/H_2$ ternary mixtures: effect of temperature.

data presented in this work it could be projected that running permeation at low temperature (593 K) in the presence of gases containing a high partial pressure of carbon monoxide should be avoided.

3.2.6. Permeation in a synthetic unconverted shift gas mixture

Upon having studied separately the effect on permeation of the main components which can co-exist with hydrogen in syngas, the performance of the membrane in hydrogen separation from an unconverted shift gas mixture was evaluated. The gas fed to the membrane reactor was a mixture as follows: 17% $H_2/19\% CO/7\% CO_2/57\% H_2O$ (% vol), which corresponds to a typical gas composition of unconverted shift gas from oxygen-steam gasification. Three different temperatures were studied, 593 K, 653 K, and 723 K. Total feed gas pressure was set at different values, starting at 150 kPa and up to 1 MPa. Gas flow-rate fed into the membrane reactor was 10.95 l min^{-1} (STP). The relationship between hydrogen permeation flux and driving force under unconverted gas water-gas-shift WGS conditions is presented in Fig. 12. At the lowest feed pressure hydrogen was not able to permeate due to a lack of driving force. As happened for pure hydrogen, an increase in permeation was achieved on increasing feed pressure. Rising temperature also increased permeation.

In addition to permeability and selectivity, another very important parameter to be considered when a membrane reactor is used for producing ultra pure hydrogen is the hydrogen recovery factor in the permeate side of the membrane. The recovery factor is defined as the ratio of the hydrogen separated to hydrogen that enters the membrane reactor with the feed gas. Fig. 13 shows hydrogen recovery for the tests conducted using the synthetic unconverted shift gas mixture. Hydrogen recovery in pure hydrogen experiments is shown for comparison.

As shown in Fig. 13 separation of a pure hydrogen stream in the permeate side was still achieved under the unconverted shift gas mixture conditions. However, due to the simultaneous presence of nitrogen, carbon dioxide, steam and carbon monoxide, hydrogen recovery was much smaller than in pure hydrogen permeation experiments. Thus, whereas in pure hydrogen experiments, 100% hydrogen recovery was achieved at 723 K for a driving force of $6.8 \text{ kPa}^{0.5}$ (Feed gas pressure, 150 kPa), in the unconverted shift gas mixture experiments the maximum recovery was around 47%, in spite of increasing driving force up to $11.5 \text{ kPa}^{0.5}$ (Feed gas pressure, 1 MPa). From the experimental data under

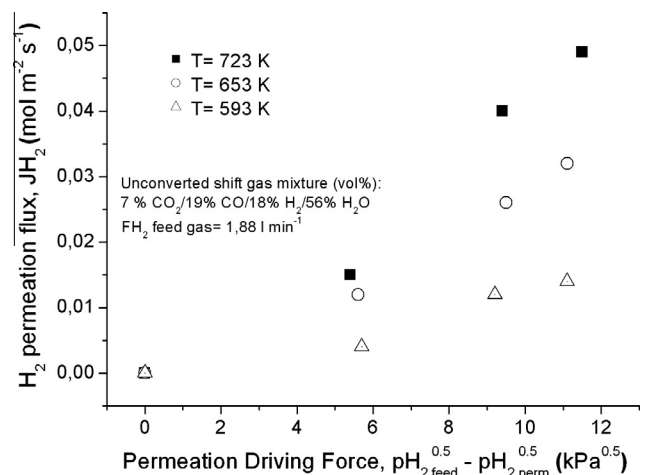


Fig. 12. Hydrogen permeation in unconverted shift gas mixture experiments: effect of driving force and temperature.

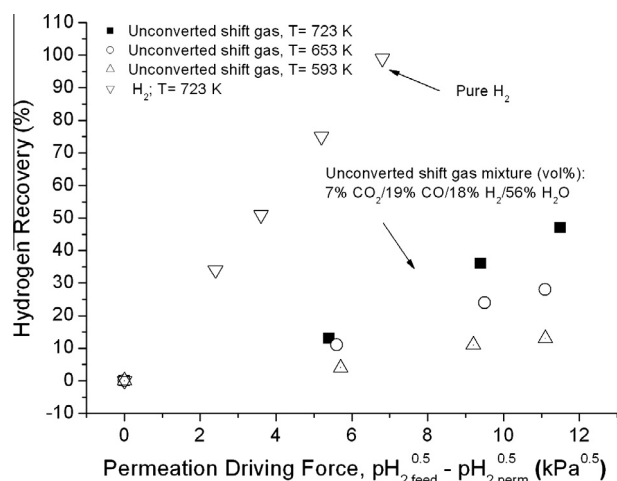


Fig. 13. Hydrogen recovery: comparison of hydrogen recovery under pure hydrogen and under unconverted shift gas conditions.

unconverted shift gas conditions gathered in this work it could be projected that a higher system pressure would in principle mean a higher recovery of hydrogen in the permeate side due to an increase of permeation driving force, i.e. higher hydrogen partial pressure. However, on the other hand, it has also been shown that the presence of other gases, mainly carbon monoxide, reduced significantly hydrogen permeation, particularly at temperatures close to 573 K. Hence, a higher partial pressure of carbon monoxide – due to a higher system pressure or a syngas containing more carbon monoxide – would be likely to lead to a large reduction of hydrogen permeation, which could be less significant at high temperature, e.g. 723 K. Nevertheless, as discussed in the introduction section, hydrogen permeation in gas mixtures is affected by a number of factors from hydrogen dilution and depletion along the length of the membrane module to competitive adsorption of other gas components on the membrane surface. For that reason, although the experimental conditions presented in this work are relevant for technical applications, one should be cautious when trying to use the results presented in this work to predict the performance of the membrane under very different operating conditions, e.g. if the partial pressure of carbon monoxide becomes much higher. It should be better determined experimentally and supported by modelling tools.

4. Conclusions

Separation of hydrogen from the main components of synthesis gas using a palladium-based membrane was experimentally determined at bench-scale. The performance of the membrane was studied first in pure H_2 experiments. The permeance of the membrane at 723 K resulted to be $2.8 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-0.5}$. Permeation flux followed Sievert's law, i.e. the hydrogen permeate flow rate was proportional to the difference of the square root of the hydrogen partial pressure on both sides of the membrane. A good linear relationship between hydrogen permeability and temperature was found. Afterwards the effect of other gases on the performance of the membrane was studied. Their presence resulted in a decrease of hydrogen permeation. Nitrogen, carbon dioxide and steam caused similar inhibition to permeation. It is likely that the inhibition effect was due to dilution and hydrogen depletion, and showed to be reversible, since hydrogen permeation recovered its original value when pure hydrogen was fed again. Secondary reactions did not occur except when co-feeding hydrogen and carbon dioxide, for which the reverse water gas shift reaction was

noticed. It resulted in formation of carbon monoxide in the retentate side. At 723 K, carbon monoxide did not affect hydrogen permeation to more extent than nitrogen, and hydrogen permeation flow-rate remained stable when nitrogen in the mixture was replaced by carbon monoxide. However, on decreasing temperature from 723 K to 593 K, hydrogen permeation halved. Despite the loss in permeation the membrane did not show signs of deactivation, since full hydrogen permeation was restored as soon as flow of nitrogen and carbon monoxide stopped. Even for the case of unconverted shift gas composition, the results show that the use of a palladium membrane reactor still allowed for separation of hydrogen from the other gas components, producing pure hydrogen in the permeate stream. Hydrogen recovery dropped to slightly below 50% when the unconverted shift gas mixture was fed at 723 K and at a driving force of $11.5 \text{ kPa}^{0.5}$, feed gas pressure 1 MPa – in comparison with 100% hydrogen recovery achieved when feeding only H_2 at 723 K and at a driving force of $6.8 \text{ kPa}^{0.5}$ – feed gas pressure, 150 kPa.

On-going and future activities include: A finer-tune-up of operating conditions to avoid or at least minimise undesired secondary reactions, the evaluation of the effect of feed gas flow-rate on hydrogen permeation, and the identification of the operational window of permeation-controlled regime for integration of the membrane with catalytic and sorption enhanced membrane reactor processes.

Acknowledgements

This research was financed by the European Union, Research Fund for Coal and Steel, FECUNDUS Project (RFCS-CT-2010-00009), and by the Spanish Ministry of Science and Innovation through the Projects PSE-H2RENOV (PSE-120000-2009-16) and CAPHIGAS (ENE2009-08002).

References

- [1] Veziroglu TN, Sahin S. 21st Century's energy: hydrogen energy system. *Energy Convers Manage* 2008;49:1820–31.
- [2] Lu GQ, Diniz da Costa JC, Duke M, Giessler S, Socolow R. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review. *J Colloid Interf Sci* 2007;314:589–603.
- [3] Anderson DH, Evenson IV CR, Harkins TH, Jack DS, Mackay R, Mundschaug MV. Hydrogen separation using dense composite membranes Part 2: process integration and scale-up for H_2 production and CO_2 sequestration. In: Bose AC, editor. *Inorganic membranes for energy and environmental applications*. Springer Science + Business Media LLC; 2009. p. 155–71.
- [4] Ma YH. Palladium membranes for hydrogen separation. In: Peinemann KV, Pereira Nunes S, editors. *Membranes for hydrogen conversion*, vol. 2. Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2008. p. 245–61.
- [5] Basile A, Galluci F, Tosti S. Synthesis, Characterization and applications of palladium membranes. In: Mallada R, Menendez M, editors. *Membrane science and technology series 13, inorganic membranes synthesis, characterization and applications*. UK: Elsevier; 2008. p. 255–324.
- [6] Tong JH, Matsumura Y, Suda H, Haraya K. Experimental study of steam reforming of methane in a thin ($6 \mu\text{m}$) Pd-based membrane reactor. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:1454–65.
- [7] Lin YM, Liu SL, Chuang CH, Chu YT. Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: experimental and modelling. *Catal Today* 2003;82:127–39.
- [8] Shu J, Grandjean BPA, Kaliaguine S. Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors. *Appl Catal A - Gen* 1994;119:305–25.
- [9] Basile A, Chiappetta G, Tosti S, Violante V. Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor. *Sep Purif Technol* 2001;25:549–71.
- [10] Ward TL, Dao T. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes. *J Membr Sci* 1999;153:211–31.
- [11] Unemoto A, Kaimai A, Sato K, Otake T, Yashiro K. Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H_2O , CO , CO_2 or CH_4 . *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4023–9.
- [12] Li A, Liang W, Hughes R. The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane. *J Membr Sci* 2000;165:135–41.

- [13] Wang WP, Thomas S, Zhang XL, Pan XL, Yang WS, Xiong GX. H₂/N₂ gaseous mixture separation in dense Pd/ α -Al₂O₃ hollow fiber membranes: experimental and simulation studies. *Sep Purif Technol* 2006;52:177–85.
- [14] Zhang J, Liu D, He M, Li W. Experimental and simulation studies on concentration polarization in H₂ enrichment by highly permeable and selective Pd membranes. *J Membr Sci* 2006;274:83–91.
- [15] Amandusson H, Ekedahl LG, Dannetun H. Hydrogen permeation through surface modified Pd and Pd–Ag membranes. *J Membr Sci* 2001;193:35–47.
- [16] Rothenberger KS, Cugini AV, Howard BH, Killmeyer RP, Ciocco MV, Morreale BD, et al. High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating. *J Membr Sci* 2004;244:55–68.
- [17] Brandin J, Lilledahl T. Unit operations for production of clean hydrogen-rich synthesis gas from gasified biomass. *Biomass Bioenergy* 2011;35:S8–S15.
- [18] Sanchez JM, Barreiro MM, Maroño M. Hydrogen enrichment and separation from synthesis gas by the use of a membrane reactor. *Biomass Bioenergy* 2011;35:S132–44.
- [19] Catalano J, Guazzone F, Mardilovich IP, Kazantzis NK, Ma YH. Hydrogen production in a large scale water gas shift Pd-based catalytic membrane reactor. *Ind Eng Chem* 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/ie2025008>.
- [20] Caravella A, Barbieri G, Drioli E. Modelling and simulation of hydrogen permeation through supported Pd-alloy membranes with a multicomponent approach. *Chem Eng Sci* 2008;63:2149–60.
- [21] Paglieri SN, Way JD. Innovations in palladium membrane research. *Separ Purif Rev* 2002;31(1):1–169.
- [22] Nijmeijer A, Saukaitis J, Engwall E, Del Paggio A, Veenstra P. Pre-combustion fuel decarbonization with pure palladium and palladium alloy membranes. *AICHE Meeting*; 2011. <<http://aiche.confex.com/aiche/2011/webprogrampreliminary/Paper220042.html>>.
- [23] Augustine AS, Ma YH, Kazantzis NK. High pressure palladium membrane reactor for the high temperature water gas shift reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5350–60.
- [24] Morreale BD, Ciocco MV, Nick RM, Morsi BI, Howard BH, Cugini AV. The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *J Membr Sci* 2003;212:87–97.
- [25] Peters TA, Stange M, Klette H, Bredesen R. High pressure performance of thin Pd–23%Ag/stainless steel composite membranes in water–gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *J Membr Sci* 2008;316(1–2):119–27.
- [26] Wang W, Pan X, Zhang X, Yang W, Xiong GW. The effect of co-existing nitrogen on hydrogen permeation through thin Pd composite membranes. *Sep Purif Technol* 2007;54:262–71.
- [27] Abate S, Genovese C, Perathoner S, Centi G. Performances and stability of a Pd-based supported thin film membrane prepared by EPD with a novel seeding procedure. Part 1 – Behaviour in H₂:N₂ mixtures. *Catal Today* 2009;145(1–2):63–71.
- [28] Hou K, Hughes R. The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes. *J Membr Sci* 2002;206(1–2):119–30.
- [29] Mejdell AL, Jondahl M, Peters TA, Bredesen R, Venvik HJ. Effect of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a ~3 μ m Pd/Ag 23 wt% membrane employed in a microchannel membrane configuration. *Sep Purif Technol* 2009;68:178–84.
- [30] Abate S, Genovese C, Perathoner S, Centi G. Pd–Ag thin film membrane for H₂ separation. Part 2. Carbon and oxygen deposition in the presence of CO/CO₂ in the feed and the effect on the H₂ permeability. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(11):5400–9.
- [31] Gielens FC, Knibbeler RJ, Duysinx PFJ, Tong HD, Vorstman MAG, Keurentjes JTF. Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes. *J Membr Sci* 2006;279(1–2):176–85.
- [32] Flanagan T, Wang D, Shanahan KL. Inhibition by the gaseous impurities of hydrogen absorption by Pd and by internally oxidized Pd-alloys. *Phys Chem Chem Phys* 2000;2:4976–82.
- [33] Gao H, Lin YS, Li Y, Zhang B. Chemical stability and its improvement of palladium-based metallic membranes. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:6920–30.
- [34] Li H, Goldbach A, Li W, Xu H. PdC formation in ultra-thin Pd membranes during separation of H₂/CO mixtures. *J Membr Sci* 2007;299:130–7.
- [35] Scura F, Barbieri G, Drioli E. H₂ for PEM-FC: effect of CO in the purification by means of Pd-based membranes. *Desalination* 2006;200(1–3):239–41.
- [36] Galluci F, Chiaravallotti F, Tosti S, Drioli E, Basile A. The effect of mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: experimental study and theoretical approach. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(12):1837–45.
- [37] Chabot J, Lecomte J, Grumet C, Sannier J. Fuel clean-up system: poisoning of palladium silver membranes by gaseous impurities. *Fusion Technol* 1988;14:614–8.
- [38] Khan NA, Uhl A, Shaikhutdinov S, Freund HJ. Alumina supported model Pd–Ag catalysts: a combined STM, XPS, TPD and IRAS study. *Surf Sci* 2006;600(9):1849–53.
- [39] Sakamoto Y, Chen FL, Kinari Y, Sakamoto F. Effect of carbon monoxide on hydrogen permeation in some palladium-based alloy membranes. *Int J Hydrogen Energy* 1996;21(11/12):1017–24.

Publicación IV:

Barreiro M. M., Maroño M., Sánchez J. M., Hydrogen enrichment and separation from synthesis gas by the use of a membrane reactor. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35: S132-S144.

Available at www.sciencedirect.com<http://www.elsevier.com/locate/biombioe>

Hydrogen enrichment and separation from synthesis gas by the use of a membrane reactor

J.M. Sánchez*, M.M. Barreiro, M. Maroño

CIEMAT, Combustion and Gasification Division, Avenida Complutense, 22, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2010

Received in revised form

14 March 2011

Accepted 16 March 2011

Available online 15 April 2011

Keywords:

Gasification

Water-gas-shift

Fe–Cr catalyst

H₂ production

Pd membrane reactor

ABSTRACT

One of the objectives of the CHRISGAS project was to study innovative gas separation and gas upgrading systems that have not been developed sufficiently yet to be tested at a demonstration scale within the time frame of the project, but which show some attractive merits and features for further development. In this framework CIEMAT studied, at bench scale, hydrogen enrichment and separation from syngas by the use of membranes and membrane catalytic reactors.

In this paper results about hydrogen separation from synthesis gas by means of selective membranes are presented. Studies dealt with the evaluation of permeation and selectivity to hydrogen of prepared and pre-commercial Pd-based membranes. Whereas prepared membranes turned out to be non-selective, due to discontinuities of the palladium layer, studies conducted with the pre-commercial membrane showed that by means of a membrane reactor it is possible to completely separate hydrogen from the other gas components and produce pure hydrogen as a permeate stream, even in the case of complex reaction system (H₂/CO/CO₂/H₂O) under WGS conditions gas mixtures.

The advantages of using a water-gas shift membrane reactor (MR) over a traditional fixed bed reactor (TR) have also been studied. The experimental device included the pre-commercial Pd-based membrane and a commercial high temperature Fe–Cr-based, WGS catalyst, which was packed in the annulus between the membrane and the reactor outer shell. Results show that in the MR concept, removal of H₂ from the reaction side has a positive effect on WGS reaction, reaching higher CO conversion than in a traditional packed bed reactor at a given temperature. On increasing pressure on the reaction side permeation is enhanced and hence carbon monoxide conversion increases.

© 2011 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Most of the world's energy demand is currently met by fossil fuels i.e. petroleum, natural gas and coal. Due to the growing concern about their depletion and the environmental problems associated to their conversion into energy, hydrogen energy systems are becoming more attractive and hydrogen is recognized as one of the most promising energy carriers [1]. Although

currently over 96% of hydrogen is still produced from fossil fuels [2], natural gas being the dominant feedstock, biomass-based hydrogen production is gaining increasing attention. Since biomass is renewable and has a small net CO₂ impact compared to fossil fuels, biomass has the potential to accelerate the realization of hydrogen as a major fuel of the future [3]. There are two main routes for biomass-based hydrogen production; namely thermo-chemical and bio-chemical, but they have major

* Corresponding author. Tel.: +34 913466377; fax: +34 913466269.

E-mail address: josemaria.sanchez@ciemat.es (J.M. Sánchez).
0961-9534/\$ – see front matter © 2011 Published by Elsevier Ltd.
doi:10.1016/j.biombioe.2011.03.037

challenges to overcome [4]. Biomass has low hydrogen content, around 6 wt%; the energy content is low as well and up to now there are no completed technology demonstrations. These facts would appear, not to make it in principle very interesting to use biomass to produce hydrogen. Over the past several decades, however, many investigations on various hydrogen production methods have been conducted and biomass gasification is nowadays becoming a mature technology, and starts to be considered as economically viable and competitive with the conventional natural gas reforming method [5–10]. Within this framework, the primary objective of the CHRISGAS project at the onset of the project was to demonstrate at the 18 mega watt-scale Värnamo plant the manufacture of a hydrogen-rich gas from a renewable feedstock, primarily woody biomass in the rebuilt Växjö Värnamo Biomass Gasification Centre (VVBGC) in Sweden [11] in which demonstration of the production of a clean hydrogen-rich synthesis gas is to be based on pressured steam/oxygen-blown gasification of biomass, followed by cleaning and upgrading, particularly by the use of steam reforming and water-gas shift steps.

In parallel with the preparation work for demonstration testing a comprehensive program of research and complementary product development was launched. Thus one of the objectives of the CHRISGAS project was to study innovative gas separation and gas upgrading systems that have not been developed sufficiently yet to be tested at a demonstration scale within the time frame of the project, but which showed some attractive merits and features for further development. In this framework CIEMAT has studied, at bench scale, hydrogen enrichment and separation from syngas by the use of membranes and has looked into the assessment of membrane catalytic reactors (MCR) as a valuable tool for conversion enhancement of the equilibrium limited WGS reaction by selective permeation of a reaction product; i.e. hydrogen, through the membrane.

On this research field, Lu et al. recently published an in depth critical review and perspective on inorganic membranes for hydrogen production and purification [12]. According to this and other scientific review works [13,14] palladium and Pd-alloys membranes are excellent candidates for hydrogen purification, especially when incorporated with a catalytic reactor combining reaction and separation in a single unit. The achievement of the theoretically infinite selectivity to hydrogen transport of palladium-based membranes continues to draw major research efforts. There are a good number of research groups investigating the field of catalytic WGS membrane reactors from the research, technological and economical viewpoints [15–20].

However, according to the review published by Lu et al., the use of Pd membranes in WGS reactors imposes several limitations on the catalyst. Among them, and besides high selectivity towards hydrogen separation, the most restrictive one is that the catalyst must be operated above 523 K when CO is present, and whenever possible above 573 K to minimize the risk of palladium embrittlement and phase transformation which would lead to cracks in the metal film. In that sense only high temperature WGS catalysts can be regarded as suitable to be combined with palladium membranes.

Following the above constraints this paper presents results of the experimental studies conducted by CIEMAT in the

CHRISGAS and HENRECA projects [21,22]. Results about the use of membranes for hydrogen separation on bench scale level are presented. The performance of palladium membranes from two sources was evaluated. The study of WGS reaction in a membrane reactor (MR) and the comparison with WGS in traditional fixed bed reactors (TR) was also undertaken.

2. Experimental

2.1. Membranes

Pd membranes from two sources have been tested. The first batch consisted of membranes prepared by a Spanish University (University Rey Juan Carlos) within a project funded by the Ministry of Education and Science of Spain, with the acronym of HENRECA [22]. Fig. 1a shows a picture of one of those membranes. The membrane support consists of a porous stainless steel tube (O.D. = 12.7 mm; L = 80 mm) supplied by Mott Metallurgical, which had a pore size of 0.2 μm and a porosity of 20%. The porosity of the support was reduced by brushing. An intermediate silicalite layer was deposited onto the support, which was then coated with a Pd film by electroless plating. Thickness of the selective

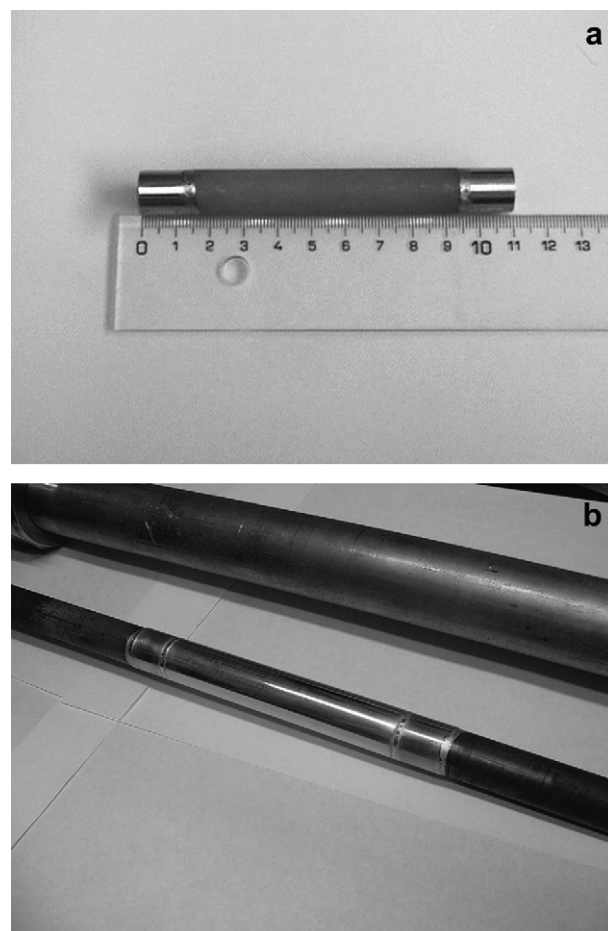


Fig. 1 – a – Prepared membrane provided by URJC. b – Pre-commercial membrane provided by CRI.

palladium layer after plating was estimated to be between 14 and 24 μm . Detailed information about membrane preparation procedure is available [23]. The membrane module consists of four tubular membranes assembled on a metal distributor that forces the feed gas to flow through the inner side of the membrane. The whole structure is located in a metal cylindrical reactor of 90 mm OD \times 150 mm length able to withstand pressures up to 2 MPa and temperatures up to 773 K.

The second membrane studied is a pre-commercial prototype supplied by CRI Criterion Inc., USA. The dense palladium membrane is supported on a porous tube (O.D. = 2.54 cm; L = 15 cm) and it was supplied welded to a solid-wall 316SS tube (Fig. 1b). The final membrane tube assembly is 70 cm long and it is housed in a tubular reactor.

2.2. Catalyst

A commercial high temperature WGS catalyst, industrially used in standard H_2 and ammonia production plants, was selected for the catalytic membrane reactor tests. This type of catalysts consists basically of a mixture of iron and chromium oxides. It is already in the active phase, magnetite (Fe_3O_4), so it does not require a pre-reduction step. For testing, it was available in tablets of 6×6 mm. Results published [24] proved that operating in fixed bed, the catalyst is able to convert more than 90% of the CO contained in the synthesis gas into CO_2 and H_2 under specific operating conditions (temperature,

space velocity and steam to CO ratio), and can therefore be regarded as suitable to be used at VVBGC.

For WGS studies in the membrane reactor, the iron chromium catalyst was placed on the shell side of the reactor (reaction side) to make up a catalyst bed of 4.9 cm length (39 cm^3 volume), aligned with the membrane zone. This configuration was the only one possible because one end of the membrane tube was a blind-end cap and the other one was provided welded to the reactor head. Consequently it was not feasible to place the catalyst inside the membrane, which would have been the preferred choice to prevent damage of the membrane, e.g. due to local hot points on the vicinity of the membrane related to catalyst activity. Inert alumina spherical pellets were also placed on the shell side of the reactor to support the catalyst.

2.3. Test rig

Experiments were conducted on a bench scale level, on a facility located at CIEMAT where up to $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (at standard conditions, 273 K, 101 kPa) can be treated, at a temperature of 773 K and up to 1400 kPa.

As Fig. 2 shows, the facility consists of a gas feeding system based on mass flow controllers (MFCs) to feed H_2 , N_2 , CO , and CO_2 , a steam feeding system including a water storage vessel, a positive displacement pump and an electrical vaporiser for steam production, a gas preheating system, the membrane reactor, and the permeate and

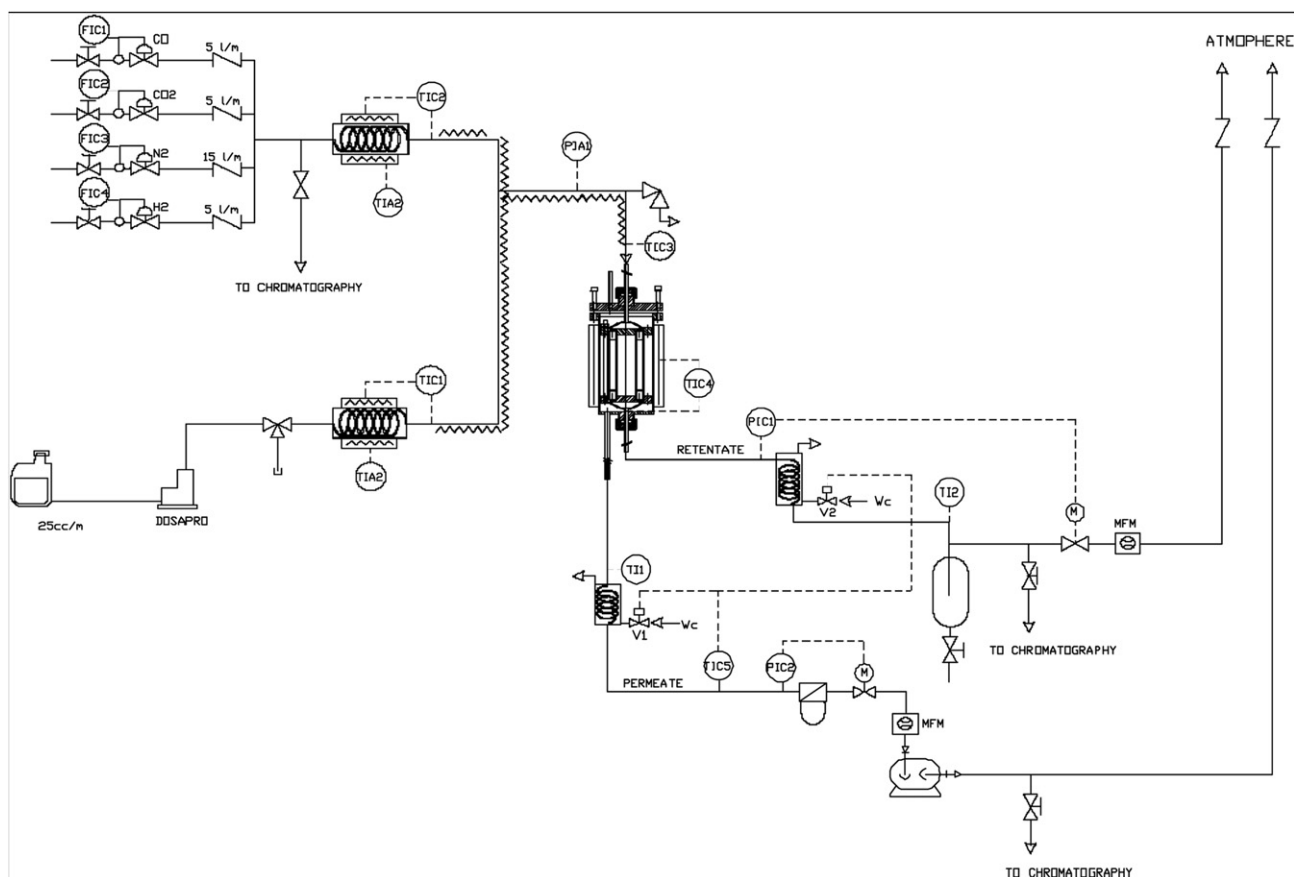


Fig. 2 – Scheme of the gas separation test rig.

retentate conditioning system including gas cooling, the back-pressure control system consisting of valves (PCVs) and flow-rate measurement by means of mass flow meters (MFMs). Inlet gas, permeate gas and retentate gas compositions are measured by gas chromatography using a 5890 Series II Hewlett–Packard gas chromatograph, equipped with a thermal conductivity detector (TCD). Depending on the membrane studied, it was necessary to change the membrane reactor oven. Fig. 3 shows the test rig when the pre-commercial membrane was being studied.

The experimental facility has local control and on-line remote control, based on R485 digital communications. The process is automatically monitored and the main parameters are continuously recorded.

2.4. Experimental programme

The experimental programme has comprised measurement of H₂ permeation of prepared and pre-commercial membranes and water-gas shift studies conducted in a membrane reactor.

Table 1 summarises the operating conditions for permeation studies on the prepared membranes. The testing programme consisted of the study of permeation of nitrogen and hydrogen. Performance of the membrane was studied without using sweep gas. Gas flow-rate is expressed at standard conditions of temperature and pressure, i.e. 273 K and 101 kPa. Permeation using pure nitrogen was determined at different temperatures: 298 K, 593 K and 653 K for two feed gas flow-rates, 0.5 l min⁻¹ and 0.75 l min⁻¹, and changing trans-membrane pressure between 20 and 130 kPa in a stepwise mode. Performance assessment in terms of permeation of H₂ was determined using a stream of pure hydrogen. Temperature was kept at 593 K, feed gas flow-rate was set at 0.5 l min⁻¹

and 0.75 l min⁻¹, standard conditions of temperature and pressure, 273 K, 101 kPa and trans-membrane pressure was changed in the range from 10 to 70 kPa.

Performance of the pre-commercial membrane on a bench scale level was determined firstly for pure nitrogen (0.75 and 1 l min⁻¹, at room temperature, 593 K, 653 K, and 703 K) and afterwards by means of permeation studies using two-component mixtures (H₂/N₂; H₂/CO₂). Table 2 gives an overview of the experimental conditions for which hydrogen permeation has been determined. Hydrogen content in the mixture was set at 30 vol%, 60 vol%, and 70 vol%. Gas flow-rate of the mixture was fixed at 0.75, 1.88 and 3.75 l min⁻¹ expressed at standard conditions of temperature and pressure, 273 K, 101 kPa. Two permeation temperatures, 653 K and 703 K were evaluated. The effect of temperature, gas composition and pressure on permeation has been studied. Differences in operation conditions for permeation measurements of both membranes were due to their different characteristics, such as membrane size, robustness, ability to withstand pressure and permeation behaviour shown. For instance, in the case of prepared membranes (Table 1) an increase of feed pressure, and accordingly trans-membrane pressure beyond the reported values, resulted in all feed gas flowing through the membrane. Direct comparison of prepared and pre-commercial membrane is therefore not feasible.

Finally, a series of WGS reaction experiments were conducted in a membrane reactor, on a bench scale level. Table 3 presents the experimental conditions under which the system was studied. Based on results obtained in previous water-gas shift studies conducted in fixed bed [24] for the WGS membrane reactor experiments, space velocity, temperature and steam to CO ratio were set purposely at values which were known beforehand that would not fully convert CO into CO₂ and H₂. Thus, it would be possible to see if there is any effect



Fig. 3 – Membrane reactor bench scale plant with the oven for pre-commercial membrane installed.

Table 1 – Operating conditions for permeation studies on prepared membranes.

Operating parameter	
Membrane type	Palladium-based
Permeation: N ₂	Feed gas flow-rate (l min ⁻¹) 0.5 (standard conditions, 273 K, 101 kPa) 593
Permeation: H ₂	Feed gas flow-rate (l min ⁻¹) 0.5 (standard conditions, 273 K, 101 kPa) 593
Pressure (retentate side) (kPa)	20–130 (N ₂) 10–70 (H ₂)
Pressure (permeate side)	Atmospheric
Sweep gas	No

on CO conversion enhancement due to removing hydrogen from the reaction environment. In addition to CO conversion results, hydrogen permeation data under water-gas shift gas mixture were obtained.

2.5. Experimental procedure and activity measurements

In a typical permeation run the facility was heated up to process temperature by flowing N₂ through the different units that make up the facility: gas pre-heater, traced line and membrane reactor. This is the so-called preheating stage. Process pressure was precisely controlled by control valves located on the retentate and permeate streams. When process conditions had been attained in the reactor, process gases

Table 2 – Operating conditions for permeation and selectivity studies of the CRI pre-commercial membrane.

Operating parameter	
Membrane type	Palladium-based
Gas composition (vol%)	H ₂ /N ₂ 30% H ₂ , 70% N ₂ 60% H ₂ , 40% N ₂ 70% H ₂ , 30% N ₂ H ₂ /CO ₂ 30% H ₂ , 70% CO ₂ 60% H ₂ , 40% CO ₂
Feed gas flow-rate (l min ⁻¹) (standard conditions, 273 K, 101 kPa)	0.75 1.88 3.75
Temperature (K)	653 703
Pressure (retentate side) (rel kPa)	100–350
Pressure (permeate side)	Atmospheric
Sweep gas	No

Table 3 – Operating conditions for WGS membrane reactor studies.

Operating parameter	
Membrane type	Palladium-based
Catalyst type	Iron–Chromium-based
Gas composition (dry basis)	CO (vol%) 44 CO ₂ (vol%) 16 H ₂ (vol%) 40
Dry Feed gas flow-rate (l min ⁻¹) (standard conditions, 273 K, 101 kPa)	4.71
Gas space velocity (h ⁻¹)	16 771
Steam/CO ratio (mol mol ⁻¹)	3
Total Gas flow-rate (l min ⁻¹) (standard conditions, 273 K, 101 kPa)	10.93
Temperature (K)	593 653
Pressure (retentate side) (kPa)	150 500 800 1000
Pressure (permeate side)	Atmospheric
Sweep gas	No

were allowed to flow in. H₂, N₂ and CO₂ were fed independently by means of mass flow controllers and gas flow and gas composition were set according to the desired values. Permeate and retentate gas flow-rates were measured with mass flow meters or in the case of small gas flow-rate (<1 l min⁻¹) using a portable volumetric gas flow meter. To analyse gas composition, slipstreams of feed gas, retentate gas and permeate gas were diverted to the gas analysis system. Hydrogen permeation was typically measured for 6–8 h. For some tests, the system was left in hydrogen/nitrogen overnight to determine permeation over longer periods.

For WGS membrane reactor studies the experimental procedure followed was basically similar to the permeation test procedure. The catalyst was placed beforehand in the membrane reactor outer shell surrounding the membrane tube. After assembling the catalytic membrane reactor the experimental procedure followed the steps described above for the preheating stage. Water was fed in liquid state according to the desired steam to CO ratio using a displacement pump. In order to produce steam a vaporiser was used. When process temperature was achieved permanent gases H₂, CO and CO₂ were fed individually as pure gases and in accordance with their set value for the experiment. The main process parameters, gas flow of the different components, temperature, pressure, as well as permeate and retentate gas flow-rate were recorded every 5 min by the data acquisition software. The system was allowed to reach stationary state in terms of hydrogen permeation before starting the analysis of composition of retentate, permeate and feed gas streams. For gas analysis the gas chromatograph described above was used. An experimental run lasted typically 8 h consisting of 2 h for the heating stage, 1½ hours to determine permeation and the rest to conduct the WGS experiment in the membrane reactor.

3. Results and discussion

3.1. Permeation studies

Performance of a membrane can be determined in terms of flux and selectivity.

Permeate flux of a species through a gas separation membrane can be calculated using the following general Equation (Eq. 1):

$$\frac{Q}{l} = (P_{xf}^n - P_{xp}^n) \quad (1)$$

Where:

J = flux ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

Q = permeability ($\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-n}$)

l = membrane thickness (m)

$P_{x,f}$ = Partial pressure of species x at feed stream (Pa)

$P_{x,p}$ = Partial pressure of species x at permeate stream (Pa)

n = pressure exponent (usual values between 0.5 and 2).

As can be seen from Eq. (1) above, gas permeation is driven by the differential partial pressure of gases. In porous membranes gas molecules are transported by diffusion through the pores and all gas components can permeate to some degree. The driving force is the difference of pressure between both sides of the membrane and a value of $n = 1$ is mostly used. Depending on pore size, it can be distinguished between meso-porous membranes, in which gas transport follows Knudsen diffusion and micro-porous membranes, which have much smaller pore size and for which gas permeation occurs by molecular sieving. On the other hand, for dense membranes, such as Pd-based membranes, which do not have any pores, the prevailing transport mechanism is the so-called solution-diffusion mechanism and only some components are able to permeate. Of all the gas components present in syngas only hydrogen is able to permeate through dense Pd membranes. If diffusion of hydrogen through the membrane is considered the rate-limiting step, hydrogen flow will follow Sievert's law, being directly proportional to the difference of the square root of hydrogen partial pressure on both sides of the membrane and n is equal to 0.5 [25].

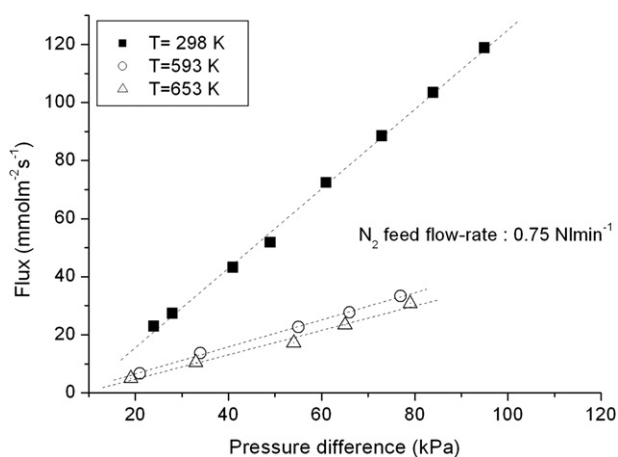


Fig. 4 – Effect of temperature on N_2 permeation for prepared membranes ($\text{FN}_2 = 0.75 \text{ l min}^{-1}$).

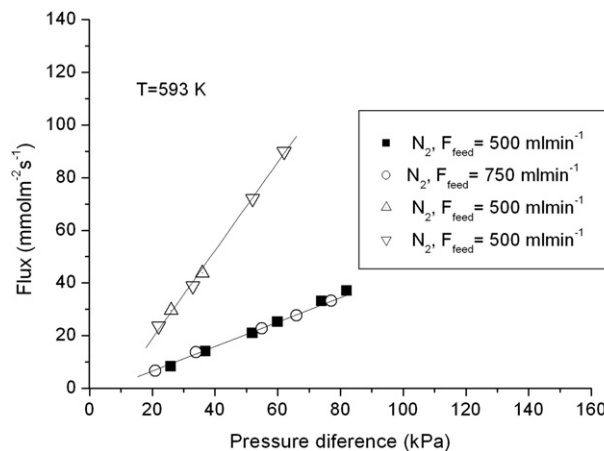


Fig. 5 – Effect of feed gas flow-rate on hydrogen and nitrogen flux for prepared membranes ($T = 593 \text{ K}$).

Besides permeation flux, another parameter must be considered when studying the performance of a membrane for separation of gas components. This parameter is called selectivity and can be defined as the ratio between permeation fluxes for two given components. Porous membranes provide high flux but their selectivity is low and depends on the relative size ratio between gas molecules and membrane pores. Effective separation is only possible when the membrane pore size is smaller than the mean free path of the molecules of gas. The theoretical separation factor for meso-porous membranes, i.e. for those following Knudsen diffusion, is calculated as the square root of the ratio between molecular weights (Eq. 2).

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (2)$$

On the other hand, for dense membranes, the solution-diffusion mechanism provides an infinite selectivity to H_2 and this characteristic makes palladium membranes very interesting for their potential application in equilibrium limited reactions.

As the experiments in this paper were conducted in the absence of sweeping gas, volumetric flux through the membrane J ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) was obtained by dividing the permeate flow-rate directly measured by the mass flow meter at steady-state conditions (F_p) by the membrane surface area and then converted to mass flux J ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). The relationship between measured permeation flux and driving force – either the difference of pressure between feed side and permeate side, or the difference of the square root of hydrogen partial pressure on both sides of the membrane – was then derived in order to determine the permeation mechanism which governs the membranes studied. Selectivity values were estimated when other species were able to permeate in addition to hydrogen.

3.1.1. Prepared membranes

Permeation using pure nitrogen was determined at different temperatures, 298 K, 593 K and 653 K for two feed gas flow-

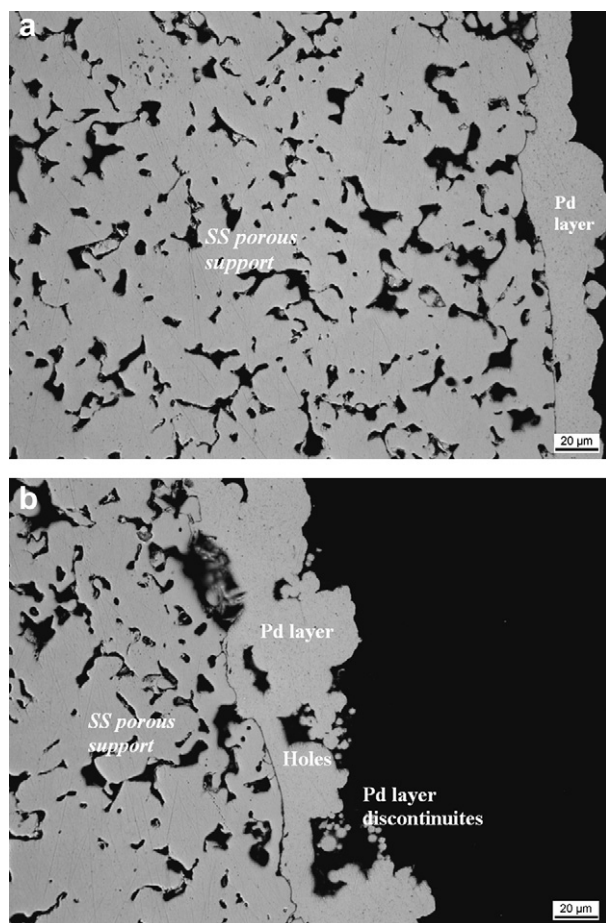


Fig. 6 – Optical microscopy images of prepared Pd membranes after testing (a) continuous layer of Pd (b) discontinuities of Pd layer.

rates, 0.5 l min^{-1} and 0.75 l min^{-1} , expressed at standard conditions of temperature and pressure, i.e. 273 K and 101 kPa. Pressure at the retentate side and hence trans-membrane pressure was changed between 20 and 130 kPa in a stepwise mode. Permeation of H_2 was determined at 593 K, feed gas flow-rate was set at 0.5 l min^{-1} and 0.75 l min^{-1} and trans-membrane pressure was changed in the range from 10 to 70 kPa. It was found that nitrogen and hydrogen were able to permeate through the membrane.

At room temperature – 298 K – values of permeation of N_2 between $20 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $12 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ were obtained when feed gas flow-rate FN_2 was set at 0.75 l min^{-1} . For permeation of nitrogen through porous stainless steel tubes at room temperature, values within the same range have been reported by other authors [26]. A linear dependence of nitrogen flux through the membrane with the difference of pressure between both sides of the membrane was observed which suggests that Knudsen diffusion can be the prevailing transport mechanism.

The effect of temperature on nitrogen permeation for the same value of feeding gas flow-rate ($\text{FN}_2 = 0.75 \text{ l min}^{-1}$) is shown in Fig. 4. If nitrogen transport through the membrane is governed by Knudsen diffusion, then a decrease in N_2 flux

with increasing temperatures will be observed as reported by other authors [27]. Results shown in Fig. 4 confirm that permeation of N_2 decreases with temperature reaching values of N_2 flux between 6.7 and $33 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 593 K and 5 and $30 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 653 K with pressure ranging from 20 to 130 kPa.

Hydrogen and nitrogen permeation flux and the influence of feed gas flow-rate on permeation flux are shown in Fig. 5. A comparison between hydrogen and nitrogen fluxes shows that at 593 K and $F = 0.75 \text{ l min}^{-1}$, while values between $25 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $80 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ are obtained for H_2 in the pressure range of 20–70 kPa, flux of N_2 remained between $6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $25 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. These values allowed the theoretical selectivity to be calculated (estimated as the ratio between H_2 and N_2 fluxes), giving values between 2.85 and 3.75 which is approximately the expected value for Knudsen diffusion. As happened for permeation of nitrogen, a linear relationship between hydrogen flux and driving force – differential pressure – was found which suggests that H_2 is basically transported through the membrane pores. This explains the low values of selectivity. Looking at the effect of feed gas flow-rate on permeation pattern, a similar trend in performance is observed in Fig. 5 for pure N_2 and pure H_2 permeation. For both gases, permeation flux fits with pressure difference. For each gas, despite using two different feed gas flow-rates, 0.75 and 0.5 l min^{-1} , values of permeation flux fall on the same line. Thus, permeation flux seems to be a function of pressure difference (driving force for transport across the membrane) and it does not seem to depend on feed gas flow-rate. Nitrogen is able to permeate through the pores due to the lack of a continuous, homogeneous palladium layer. The smaller size of the molecules of H_2 seems to favour, however, their transport through the narrowest pores of the membrane, and therefore its flux is higher than the nitrogen one. Furthermore the presence of the layer of palladium may be providing some additional transport for hydrogen by means of other mechanisms, such as superficial diffusion and solution-diffusion which can contribute to increase H_2 flux.

After testing, membranes were characterised by Optical Microscopy, SEM (Scan Electron Microscopy) and by EDX

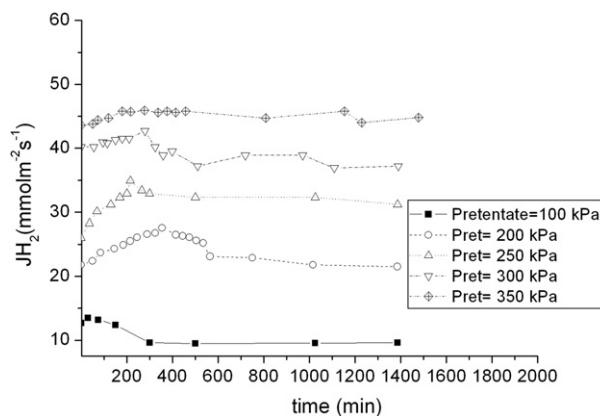


Fig. 7 – Typical evolution of hydrogen flux over time observed for the pre-commercial membrane when using binary mixtures $\text{FH}_2 = 0.45 \text{ l min}^{-1}$; $\text{FN}_2 = 0.23 \text{ l min}^{-1}$; $T = 703 \text{ K}$.

(Energy Diffusion Spectroscopy). Optical Microscopy images (Fig. 6) of the cross-section of the membrane showed the presence of a continuous layer of palladium deposited onto the support on some parts of the membrane (Fig. 6a), while others showed discontinuities, pinholes or even small nodules (Fig. 6b). The intermediate silicalite layer was not detected looking at the cross-section membrane's rim image. SEM analysis showed that palladium was covering the porous support but allowing the presence of some discontinuities and holes. EDX analysis showed palladium as the only species present on the deposited layer, even when analysing the interior of some pinholes. Low selectivity shown by the membranes was therefore ascribed to defects found on the palladium layer.

In summary the experiments carried out with pure N₂ show that the Pd layer on the prepared membranes is not defect-free but there are pinholes or discontinuities which allows nitrogen to be transported through the membrane. The prevailing separation mechanism was found to be Knudsen diffusion, instead of the solution-diffusion mechanism which should have been provided by a continuous, dense Pd layer. This means that the technique used to prepare the membranes was not efficient enough to guarantee the continuity of the layer of palladium deposited favouring the presence of pinholes and pores which reduced dramatically selectivity of the membrane to H₂. The membranes showed high permeation flux but very low selectivity, close to Knudsen separation factor. Therefore, these membranes did not show potential for carrying out WGS studies in a membrane reactor since the main requirement for their application is that hydrogen selectivity must be as high as possible and ideally infinite so that only hydrogen is removed from the reaction chamber.

3.1.2. Pre-commercial membranes

In order to determine defects or pinholes present on the palladium layer, permeation of nitrogen was measured in the first place. To achieve this aim pure nitrogen was fed at two

different gas flow-rates, 0.75 and 1 l min⁻¹. Reactor temperature was set at different values: room temperature, 593 K, 653 K and 703 K. Pressure was varied between 100 and 350 kPa. Permeate flow-rate was measured by means of a volumetric gas meter, with an accuracy of 1 ml min⁻¹. In contrast with the prepared membranes, nitrogen was not detected in any of the tests in the permeate stream.

After checking that the membrane was leak-free and nitrogen was not permeating, hydrogen permeation and selectivity studies were conducted using two-component mixtures (H₂/N₂; H₂/CO₂). During testing, evolution of hydrogen flux at different values of retentate pressure (Pret) was typically determined as Fig. 7 shows. Hydrogen flux slightly increases with time, reaching a maximum, then decreases and finally reaches a stationary value. This effect is independent of temperature and hydrogen content in the gas mixture and was more noticeable when low gas flow-rate, F = 0.75 l min⁻¹, was used. When gas flow-rate was increased, stationary state was achieved faster.

Maximum flux of hydrogen that permeated through the membrane is presented in Table 4 for different operating conditions. As can be seen, hydrogen flux is clearly affected by process operation conditions.

For instance, in Fig. 8 the effect of feed gas flow-rate on hydrogen permeation flux is depicted. Experimentally measured H₂ flux has been plotted against the difference of the square root of hydrogen partial pressure on both sides of the membrane, which corresponds to transport through a thick palladium layer following the mechanism of solution-diffusion and when diffusion of atomic hydrogen through the dense metal layer is the rate-limiting step. As can be observed, for the operation range studied, a good correlation between the square root of the hydrogen partial pressure difference and the hydrogen flux is found which suggests that solution-diffusion might be the main mechanism governing hydrogen transport for the membrane under study. However, linear portions clearly extrapolate to a non-zero intercept; above all

Table 4 – Measured H₂ permeate flux under different operating conditions using the pre-commercial membrane.

Mixture	[H ₂] (vol%)	T (K)	F _{feed} (l min ⁻¹) (s.c. 273 K, 101 kPa)	Driving force (kPa ^{0.5}) PH _{2feed} ^{0.5} - PH _{2perm} ^{0.5}	Max P feed (kPa)	Maximum Pret (kPa)	Maximum H ₂ flux (mmol m ⁻² s ⁻¹)
H ₂ /N ₂	30	653	0.75	2.1	380	350	5.5
H ₂ /N ₂	30	653	1.88	2.7	410	350	15.5
H ₂ /N ₂	30	653	3.75	2.1	570	350	46.1
H ₂ /N ₂	30	703	0.75	2.1	377	350	5.3
H ₂ /N ₂	60	653	0.75	6.7	365	350	21.2
H ₂ /N ₂	60	653	1.88	6.1	397	350	57
H ₂ /N ₂	60	703	0.75	6.5	358	350	20
H ₂ /N ₂	70	653	1.88	3.5	167	100	58
H ₂ /CO ₂	30	653	1.88	2.5	459	350	5.1
H ₂ /CO ₂	30	653	1.88	3.05	437	350	9.8
H ₂ /CO ₂	30	653	3.75	4.35	586	350	39
H ₂ /CO ₂	30	703	1.88	5.26	600	350	34
H ₂ /CO ₂	60	653	1.88	6.35	415	350	40
H ₂ /CO ₂	60	703	1.88	5.6	466	350	32.4
H ₂ /CO ₂ / CO/H ₂ O	16	593	10.93	3.8	1030	1000	4.3
H ₂ /CO ₂ / CO/H ₂ O	16	653	10.93	2.6	941	800	5.4

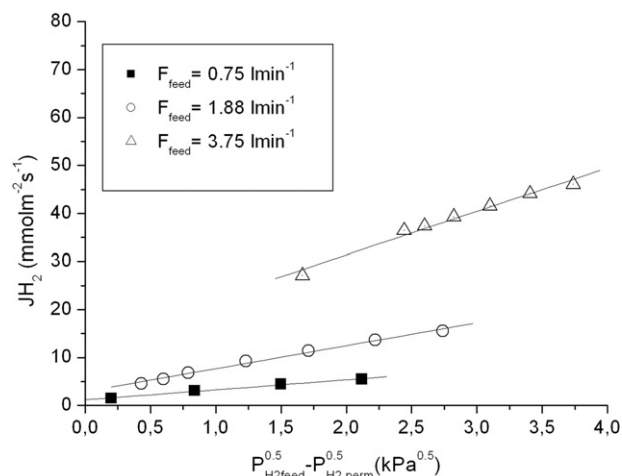


Fig. 8 – Hydrogen flux for the pre-commercial membrane as a function of feed gas flow-rate ($[H_2] = 30 \text{ vol}\%$, $[N_2] = 70 \text{ vol}\%$, $T = 653 \text{ K}$).

for the highest feed flow-rate studied, which indicates that in the smaller driving force range other mechanisms may be playing a role on hydrogen permeation. Experimental points for higher values and more importantly for smaller values of driving force should be obtained to confirm to what extent solution-diffusion and other mechanisms are governing hydrogen transport. Regarding the effect of feed gas flow-rate on hydrogen permeation it was found that for H_2/N_2 binary mixtures for the experimental range evaluated, an increase of gas flow-rate has a positive effect on hydrogen flux as Fig. 8 shows. Similar behaviour has been observed by other authors. For instance Peters et al. [18] reported an increase of hydrogen flux in 50 vol% H_2 /50 vol% N_2 with total feed flow-rate at 673 K and 2600 kPa. Ma et al. [28] have reported a similar effect for a 20 vol% CO_2 /80 vol% H_2 mixture at 673 K, and two pressures 500 and 1400 kPa. According to these studies, the effect of feed flow-rate on flux is significant, but levels off at high rates when gas phase diffusion and hydrogen depletion along the membrane are overcome. Such a flow-rate value was not reached in our case, which means that feed flow-rate could be increased further until reaching the “level-off” value.

When assessing the feasibility of a membrane for hydrogen separation another important parameter is hydrogen recovery which gives the ratio between hydrogen permeating through the membrane to hydrogen fed to the membrane reactor. Fig. 9 shows hydrogen recovery for the CRI membrane under different experimental conditions. Hydrogen recovery ranged from 20% for a hydrogen-lean (30 vol%) mixture in CO_2 ($F = 1.88 \text{ l min}^{-1}$, $T = 653 \text{ K}$) to 80% for a hydrogen-rich (70 vol%) mixture in N_2 for the same total feed gas flow-rate and temperature. When feeding mixtures of hydrogen with other gases into the membrane reactor, permeated hydrogen flux obtained – and therefore hydrogen recovery – is influenced by several factors such as gas mixture, H_2 content in the feed, and temperature as shown in Fig. 9; and also in the results summarised in Table 4. Higher hydrogen content in the feed gas improves H_2 recovery due to a higher driving force. Looking at the effect of gas components, CO_2 presence in the mixture

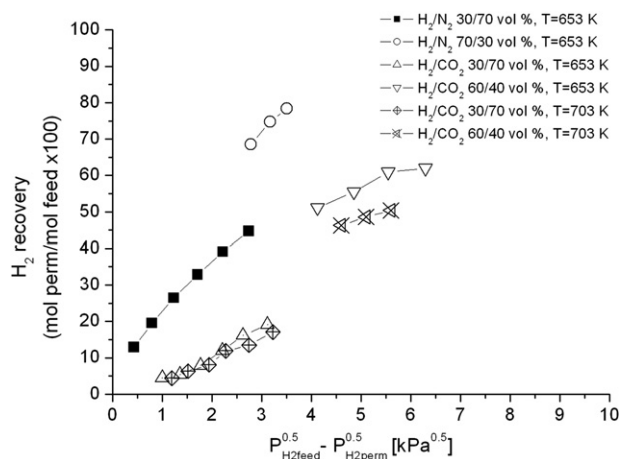


Fig. 9 – Hydrogen recovery during separation tests with binary mixtures and under different experimental conditions.

reduces hydrogen recovery. This effect is more important at 703 K than at 653 K. In literature it is widely acknowledged that hydrogen flux is reduced due to the presence of other gas components. A number of reasons are given such as dilution of hydrogen by other gas components, hydrogen depletion along the membrane length, concentration polarization adjacent to the membrane surface, and effects due to surface adsorption [18,29–36]. Although not within the scope of this work, it is therefore deemed necessary, for the membrane here studied, to conduct and report in future works a thorough analysis on the effect on hydrogen permeation of the different gas components involved in particular in WGS reaction and in general in synthesis gas (CO , CO_2 , H_2O , N_2 and light hydrocarbons). It would also be worthwhile to explore the occurrence of reactions that could be catalyzed by the Pd membrane itself

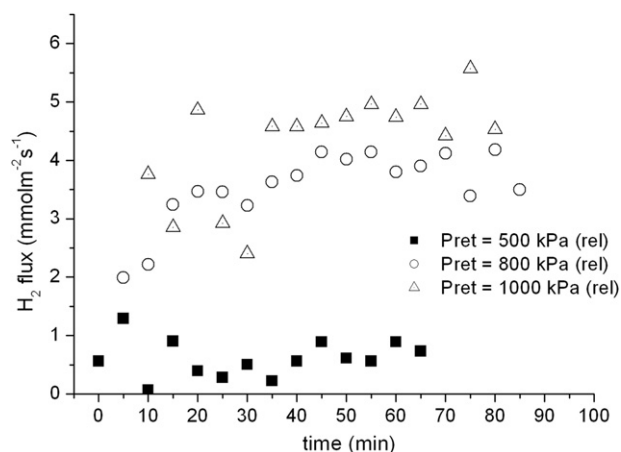


Fig. 10 – Flux of hydrogen permeated through the pre-commercial membrane under WGS conditions ($T = 593 \text{ K}$, $P_{\text{perm}} = 100 \text{ kPa (rel)}$; $F_{\text{feed gas (dry)}} = 4.71 \text{ l min}^{-1}$; Feed gas composition (dry basis) = $CO 44 \text{ vol}\%$, $H_2 40 \text{ vol}\%$, $CO_2 16 \text{ vol}\%$; $R (H_2O/CO) = 3 \text{ mol mol}^{-1}$; $GHSV = 16771 \text{ h}^{-1}$).

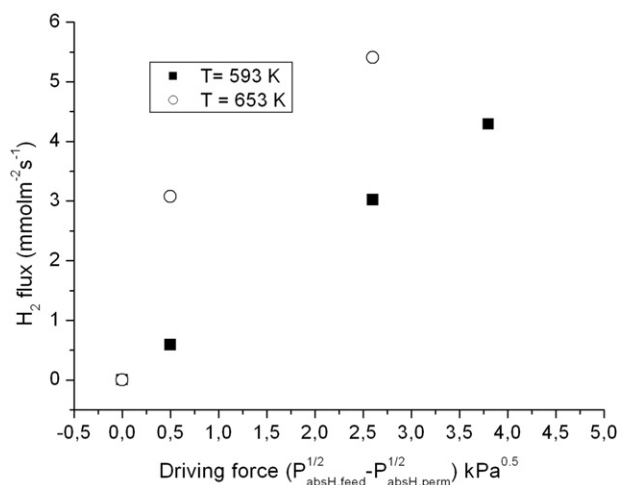


Fig. 11 – Effect of temperature on hydrogen flux under WGS conditions ($P_{\text{perm}} = 100$ kPa (rel); F feed gas (dry) = 4.71 l min⁻¹; Feed gas composition (dry basis) = CO 44 vol%, H₂ 40 vol%, CO₂ 16 vol%; R (H₂O/CO) = 3 mol mol⁻¹; GHSV = 16771 h⁻¹).

such as methane formation which, although not discussed here, was found to be forming to a small extent (less than 1 vol%) when feeding CO₂/H₂ mixtures.

It is important to highlight that during testing, regardless of operating conditions neither N₂ nor CO₂ have been detected in the permeate stream. This result was expected as according to transport mechanism dense palladium membranes feature exclusive selectivity to hydrogen provided that the membrane has no pinholes. This means that the membrane studied is defect-free. In this sense results are very encouraging since they show that it is feasible to separate H₂ from CO₂ using Pd-based membranes like the one under study, yielding a pure H₂ permeate stream and a CO₂-rich retentate stream at high pressure. Hydrogen flux is low (approximately 15%) compared to hydrogen separation targets derived from economic models set by the US Department of Energy, Office of Fossil Energy for the period 2009–2016. However, this is basically attributed to the fact that permeation results have been obtained for a quite small difference of hydrogen partial pressure between feed and permeate gas (150 kPa, maximum) in comparison with 100 psi ΔP (700 kPa) which is the reference value set by the US Department of Energy, Office of Fossil Energy [37]. This means that there is still room for improvement. Hydrogen flux and hydrogen recovery can be enhanced when increasing feed pressure.

3.2. WGS studies in membrane reactor

WGS experiments in the membrane reactor were carried out at two different temperatures (593 K and 653 K). For each temperature, the reaction was conducted at several pressures of the retentate stream (150, 500, 800 and 1000 kPa), relative to atmospheric pressure. Dry gas composition was: CO (44 vol%), H₂ (40 vol%), CO₂ (16 vol%) which is, with the exception of CH₄, similar to the expected gas composition at VVBGC after the

steam reformer. Permeate pressure was kept at atmospheric pressure and sweep gas was not used. H₂O to CO ratio was set at 3, and gas hourly space was kept at 16 771 h⁻¹. Under such experimental conditions CO conversion is not expected to be complete as reported elsewhere [24] and thus it is possible to determine if H₂ removal from the reactor enhances conversion of CO.

The catalytic activity of the WGS catalyst is expressed as the percentage of CO converted (vol%) calculated as follows:

$$X_{\text{CO}}(\%) = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{in}} - F_{\text{CO}}^{\text{out}}}{F_{\text{CO}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

Where:

X_{CO} is the conversion of CO calculated in %

$F_{\text{CO}}^{\text{in}}$ is the molar flow-rate of CO in the feeding gas

$F_{\text{CO}}^{\text{out}}$ is the molar flow-rate of CO in the exit gas (retentate side).

From the WGS studies in the membrane reactor the following results are obtained:

- Flux of hydrogen as a function of driving force for the complex system (H₂/CO/CO₂/H₂O) under WGS conditions.
- Effect of temperature on hydrogen flux for the system (H₂/CO/CO₂/H₂O).
- CO conversion in traditional fixed bed reactor (in absence of hydrogen permeation) and in membrane reactor (in presence of permeation).

Concerning hydrogen permeation, as obtained for binary mixtures, only hydrogen flows through the membrane even for a complex gas mixture under water-gas shift conditions (CO, 19 vol%; H₂ 17 vol%, CO₂ 7 vol%, H₂O, 57 vol%). Maximum H₂ permeated flux achieved for the synthesis gas mixture ranged between 4.29 mmolH₂ m⁻² s⁻¹ at 593 K and 1000 kPa feed pressure and 5.41 molH₂ m⁻² s⁻¹ at 653 K and 800 kPa feed pressure, which are on average one order of magnitude

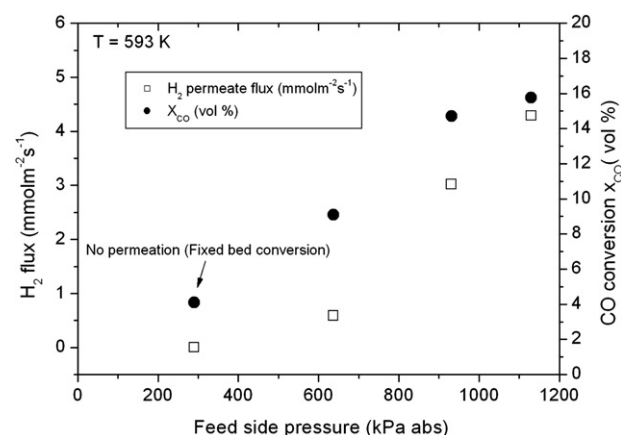


Fig. 12 – CO conversion and hydrogen permeate flux in the membrane reactor at 593 K versus retentate pressure ($P_{\text{perm}} = 100$ kPa (rel); F feed gas (dry) = 4.71 l min⁻¹; Feed gas composition (dry basis) = CO 44 vol%, H₂ 40 vol%, CO₂ 16 vol%; R (H₂O/CO) = 3 mol mol⁻¹; GHSV = 16771 h⁻¹).

smaller than the values obtained for H_2/N_2 and H_2/CO_2 mixtures as can be seen comparing hydrogen permeation flux shown in Table 4. This may be an indication that the presence of CO and H_2O negatively influences membrane efficiency due either to dilution by the presence of other gas components or to some inhibition effect. Moreover, operating conditions for which hydrogen permeation under WGS conditions has been determined differed significantly from the studies presented for binary mixtures in terms of total feed gas flow-rate and hydrogen content, which can therefore result in quite different values for hydrogen permeation flux.

Flux of hydrogen as a function of retentate pressure for a complex system ($H_2/CO/CO_2/H_2O$) under WGS conditions is presented in Fig. 10. For the test shown in the figure the temperature at which the reaction was conducted was 593 K.

Looking at Fig. 10 it can be noted that, despite fluctuations, hydrogen permeated flux is higher on increasing pressure at the shell side, i.e. retentate pressure, due to an enhancement of pressure driving force. No permeation was observed for the lowest retentate pressure studied 150 kPa. Estimation of driving force (the difference of the square root of hydrogen partial pressure on both sides of the membrane) shows that for that retentate pressure, and under those reactor conditions, the resulting driving force is not enough for hydrogen to permeate. A similar behaviour was found at 653 K. As was the case for binary mixtures, an increase on pressure on the retentate side resulted in more hydrogen flowing through the membrane to the permeate side.

In Fig. 11 the effect of temperature on H_2 flux is plotted. Permeation fluxes at two temperatures, 593 K and 653 K are shown in the graph. As can be seen, permeation increases with temperature which is often the case reported in literature for permeation of hydrogen. Hydrogen transport through a dense palladium film is claimed to be an activated process and an Arrhenius-type law is commonly used to describe the relationship between hydrogen permeation rate and temperature [13]. Since only two temperatures were studied in this work such a relationship cannot be estimated.

As happened for separation of hydrogen in simple mixtures – Fig. 8 – a good linear relationship between driving force ($P_{\text{feed}}H_2^{0.5} - P_{\text{perm}}H_2^{0.5}$) and flux of hydrogen is found for H_2 separation at 593 K under water-gas shift mixtures. However, at 653 K, though the number of experimental data is quite limited, the relationship between driving force and flux of hydrogen is poorer which suggests that the other components present in WGS gas may be affecting permeation, as was the case in binary CO_2/H_2 mixtures, Fig. 9.

Concerning CO conversion, due to WGS reaction, Fig. 12 shows the beneficial effect of removing hydrogen from the reaction side. It is known that WGS reaction is not affected by the reaction pressure in a traditional packed bed reactor because the overall number of moles does not change. On the other hand, as the driving force for H_2 permeation increases with the higher pressure on the reaction side (retentate side) the in-situ removal of hydrogen results in an increase of CO conversion in the case of the membrane reactor as Fig. 12 shows. As long as hydrogen does not start to permeate, i.e. when there is not enough driving force for hydrogen transport, it can be assumed that the membrane reactor will work as a fixed bed reactor. As soon as hydrogen begins to permeate

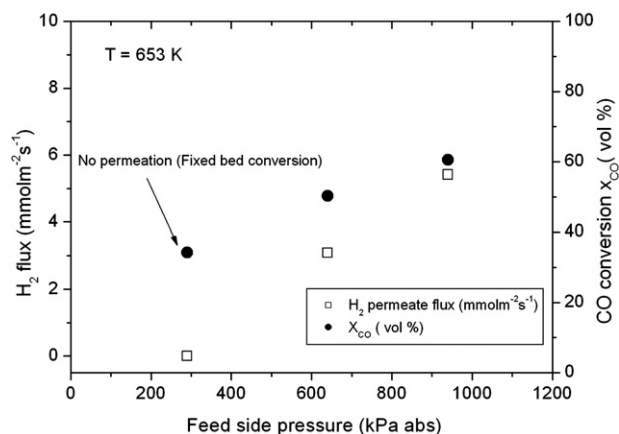


Fig. 13 – CO conversion and hydrogen permeate flux in the membrane reactor at 653 K versus retentate pressure ($P_{\text{perm}} = 100$ kPa (rel); F feed gas (dry) = $4,71\ l\ min^{-1}$; Feed gas composition (dry basis) = CO 44 vol%, H_2 40 vol%, CO_2 16 vol%; R (H_2O/CO) = $3\ mol\ mol^{-1}$; $GHSV = 16771\ h^{-1}$).

there is an enhancement of carbon monoxide conversion. Thus at 593 K (Fig. 12) CO conversion increases from 4.11% when hydrogen is not removed, i.e. under fixed bed, traditional reactor conditions, to 15.75%, when pressure at the retentate side is 1000 kPa rel (feed pressure 1130 kPa abs), in the membrane reactor concept.

Removal of hydrogen through the membrane also enhances CO conversion at the second temperature studied, as Fig. 13 shows. It can be seen that as hydrogen permeate flux increases as a result of a higher pressure and hence higher driving force, conversion of carbon monoxide also increases. At 653 K there is an enhancement of CO conversion from 34.25% (traditional reactor, no permeation) to 60.5% when retentate pressure was set at 800 kPa (feed pressure 940 kPa abs).

A similar beneficial effect on water-gas shift conversion enhancement is reported by other authors working on this field. Despite the numerous experimental data available [38], comparison of results is difficult because many of them were obtained under simplified conditions (CO/H_2O only) [15–17]; with a different type of catalyst, low temperature CuO–ZnO catalyst [16,39], with different membrane type or support [40–42], or although with similar membranes and catalysts, under very different experimental conditions [28,43–45].

4. Conclusions

Feasibility of hydrogen separation from synthesis gas and hydrogen enrichment by means of palladium-based membranes and membrane catalytic reactors has been studied on a bench scale level. Permeation studies show that the use of a palladium membrane reactor allows for a complete separation of hydrogen from the other gas components, producing pure hydrogen as permeate stream. Membrane reactor studies show that this approach gives the possibility for producing a hydrogen-rich gas combining the

separation properties of the membrane with a catalytic reaction such as the water-gas shift reaction in only one unit. As expected, selective permeation of H₂ through the membrane leads to conversion enhancement of the equilibrium limited WGS reaction, giving the possibility of achieving higher conversion than in a traditional reactor configuration under the same operation conditions.

Acknowledgements

The financial support provided via the European Commission (EC) 6th Framework Programme (CHRISGAS Project contract number SES6-CT-2004-502587) is gratefully acknowledged. The authors also wish to thank the Ministry of Science and Education of Spain for their financial support (Plan Nacional de I+D+I 2004–2007, HENRECA project ENE2004-07758-C02-01).

URJC and CRI Criterion Inc. provided membrane samples for this study.

REFERENCES

- [1] Veziroglu TN, Sahin S. 21st century's energy: hydrogen energy system. *Energ Convers Manag* 2008;49(7):1820–31.
- [2] Marban G, Solis TV. Towards the hydrogen economy. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(12):1625–37.
- [3] Kalinci Y, Hepbasli A, Dincer I. Biomass-based hydrogen production: a review and analysis. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(2):8799–817.
- [4] Meng N, Leung D, Leung M, Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Technol* 2006;87(5):461–72.
- [5] Saxena RC, Seal D, Kumar S, Goyal HB. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. *Renew Sust Energ Rev* 2008;12(7):1909–27.
- [6] Zhang R, Cummer K, Suby A, Brown RC. Biomass-derived hydrogen from an air-blown gasifier. *Fuel Process Technol* 2005;86(8):861–74.
- [7] Mahishi MR, Goswami DY. Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(16):3831–40.
- [8] Florin NH, Harris AT. Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: the implications of thermodynamic equilibrium. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(17):4119–34.
- [9] Aznar MP, Caballero MA, Corella J, Molina G, Toledo JM. Hydrogen production by biomass gasification with steam–O₂ mixtures followed by a catalytic steam reformer and a CO-shift system. *Energ Fuel* 2006;20(3):1305–9.
- [10] Lu P, Yuan Z, Ma L, Wu C, Chen Y, Zhu J. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renew Energ* 2007;32(13):2173–85.
- [11] CHRISGAS fuels from Biomass: Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas, Intermediate Report, April 2008, [accessed 08.03.11] http://lnu.se/polopoly_fs/1.33805!CHRISGAS_Intermediate%20Report_April%202008.pdf.
- [12] Lu GQ, Diniz da Costa JC, Duke M, Giessler S, Socolow R. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review. *J Colloid Interface Sci* 2007;314(2):589–603.
- [13] Ma YH. Palladium membranes for hydrogen separation. In: Peinemann KV, Pereira Nunes S, editors. *Membranes for hydrogen conversion*, Vol. 2. Weinheim: WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co; 2008. p. 245–61.
- [14] Basile A, Galluci F, Tosti S. Synthesis, characterization and applications of palladium membranes. In: Mallada R, Menendez M, editors. *Membrane science and technology series 13, inorganic membranes synthesis, characterization and applications*. UK: Elsevier; 2008. p. 255–324.
- [15] Brunetti A, Barbieri G, Drioli E, Lee KH, Sea B, Lee DWWGS. Reaction in a membrane reactor using a porous stainless steel supported silica membrane. *Chem Eng Process* 2007;46(2):119–26.
- [16] Criscuolo A, Basile A, Drioli E. An analysis of the performance of membrane reactors for the water-gas shift reaction using gas feed mixtures. *Catal Today* 2000;56(1–3):53–64.
- [17] Basile A, Chiappetta G, Tosti S, Violante V. Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water-gas shift membrane reactor. *Sep Purif Technol* 2001;25(1–3):549–71.
- [18] Peters TA, Stange M, Klette H, Bredesen R. High pressure performance of thin Pd–23%Ag/stainless steel composite membranes in water-gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *J Memb Sci* 2008;316(1–2):119–27.
- [19] Boutikos P, Nikolakis V. A simulation study of the effect of operating and design parameters on the performance of a water-gas shift membrane reactor. *J Memb Sci* 2010;350(1–2):378–86.
- [20] Amelio M, Morrone P, Gallucci F, Basile A. Integrated gasification gas combined cycle plant with membrane reactors: technological and economical analysis. *Energ Convers Manag* 2007;48(10):2680–93.
- [21] Albertazzi S, Basile F, Brandin J, Einvall J, Hultberg C, Fornasari G. The technical feasibility of biomass gasification for hydrogen production. *Catal Today* 2005;106(1–4):297–300.
- [22] Maroño M, Sánchez JM, Calles JA, Sanz R. Sociedad Española de Química Industrial e Ingeniería Química. Hydrogen enrichment of gasification gases by means of catalytic membranes. In: 10th Mediterranean congress of chemical engineering; 15–19 Nov 2005; Barcelona; 2005. p. 128. Book of Abstracts.
- [23] Calles JA, Sanz R, Alique D. Study of preparation of Pd-based membranes by electroless plating over PSS supports. In: Société OSC, Euromembrane, editors. *The EMS conference*; 6–10 Sept 2009; Montpellier; 2009. p. 216. Book of Abstracts.
- [24] Maroño M, Sanchez JM, Ruiz E. Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe–Cr water-gas shift catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(1):37–45.
- [25] Dittmeyer R, Höllein V, Daub K. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *J Mol Catal A Chem* 2001;173(1–2):135–84.
- [26] Mardilovich MP, She Y, Ma Y, Rei MH. Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support. *AIChE J* 1998;44(2):310–22.
- [27] Uemiya S, Kajiwaru M, Kojima T. Composite membranes of group viii metal supported on porous alumina. *AIChE J* 1997;43(11A):2715–23.
- [28] Ma YH, Ayrtuk ME, Augustine AS, Kazantzis NK. Palladium membrane reactor for water-gas shift reaction. In: 9th International conference on catalysis in membrane reactors; 28th June–2nd July 2009; Lyon; 2009. p. 41–2. Book of Abstracts.
- [29] Li A, Liang W, Hughes R. The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane. *J Memb Sci* 2000;165(1):135–41.
- [30] Hou K, Hughes R. The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation

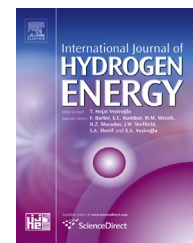
- through thin Pd/Ag membranes. *J Memb Sci* 2002;206(1–2): 119–30.
- [31] Gielens FC, Knibbeler RJJ, Duysinx PFJ, Tong HD, Vorstman MAG, Keurentjes JTF. Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes. *J Memb Sci* 2006;279(1–2):176–85.
- [32] Guazzone F, Engwall EE, Ma YH. Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n -value in composite palladium–porous stainless steel membranes. *Catal Today* 2006;118(1–2):24–31.
- [33] Galluci F, Chiaravallotti F, Tosti S, Drioli E, Basile A. The effect of mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: experimental study and theoretical approach. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(12):1837–45.
- [34] Caravella A, Barbieri G, Drioli E. Concentration polarization analysis in self-supported Pd-based membranes. *Sep Purif Technol* 2009;66(3):613–24.
- [35] Catalano J, Baschetti MG, Sarti GC. Influence of the gas phase resistance on hydrogen flux through thin palladium–silver membranes. *J Memb Sci* 2009;339(1–2):57–67.
- [36] Abate S, Genovese C, Perathoner S, Centi G. Performances and stability of a Pd-based supported thin film membrane prepared by EPD with a novel seeding procedure. Part 1 – behaviour in $H_2:N_2$ mixtures. *Catal Today* 2009;145(1–2): 63–71.
- [37] US Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. Hydrogen from coal programme: research, development and demonstration plan for the period 2009 through 2016 external draft; Sep 2009. p. 34.
- [38] Iyoha O, Enick R, Killmeyer R, Howard B, Morreale B, Ciocco M. Wall-catalyzed water-gas shift reaction in multi-tubular Pd and 80wt%Pd–20wt%Cu membrane reactors at 1173 K. *J Memb Sci* 2007;298(1–2):14–23.
- [39] Arstad B, Venvik H, Klette H, Walmsley JC, Tucho WM, Holmestad R. Studies of self-supported 1.6 μ m Pd/23 wt% Ag membranes during and after hydrogen production in a catalytic membrane reactor. *Catal Today* 2006;118(1–2): 63–72.
- [40] Kikuchi E, Uemiya S, Sato N, Inoue H. Membrane reactor using micro-porous glass-supported thin film of palladium: application to the water-gas shift reaction. *Chem Lett* 1989; 18(3):489.
- [41] Uemiya S, Sato N, Ando H, Kikuchi E. The water-gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor. *Ind Eng Chem Res* 1991;30(3):585–9.
- [42] Tosti S, Violante V, Basile A, Chiappetta G, Castelli S, de Francesco M. Catalytic membrane reactors from tritiated water in the ITER fuel cycle. *Fusion Eng Des* 2000;49–50: 953–8.
- [43] Ayturk ME, Kazantzis NK, Ma YH. Modeling and performance assessment of Pd- and Pd/Au-based catalytic membrane reactors for hydrogen production. *Energ Environ Sci* 2009;2: 430–8.
- [44] Pinacci P, Broglia M, Valli C. Evaluation of the water-gas shift reaction in a palladium membrane reactor. In: 9th International conference on catalysis in membrane reactors; 28th June–2nd July 2009; Lyon; 2009. p. 77–8. Book of Abstracts.
- [45] Barbieri G, Brunetti A, Scura F, Drioli E. CO inhibition effect on Pd-based membrane reactors performance for water-gas shift reaction. In: 9th international conference on catalysis in membrane reactors; 28th June–2nd July 2009; Lyon; 2009. p. 63–4. Book of Abstracts.

Publicación V:

Barreiro M. M., Pieterse J. A. Z., Raju G., Non-precious metal (pre-)commercial catalysts for Pd membrane water gas shift. International Journal of Hydrogen Energy 2015; 40: 3538–3547.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ije

Non-precious metal (pre-)commercial catalysts for Pd membrane water gas shift

M.M. Barreiro ^{a,*}, J.A.Z. Pieterse ^b, G. Raju ^b

^a CIEMAT, Combustion and Gasification Division, Avenida Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

^b Energy Research Center of the Netherlands, P.O. Box 1, 1755 ZG Petten, The Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2014

Received in revised form

26 August 2014

Accepted 4 September 2014

Available online 30 September 2014

Keywords:

Pd membrane

Low-cost base metal catalyst

Pre-combustion CO₂ capture

Techno-economic evaluation

ABSTRACT

Development of membrane-reactors for use in pre-combustion CO₂ capture power schemes is of great interest. The local environment of the catalysts at the catalytic membrane reactor (CMR) conditions is different from conventional applications, inducing changes in demands to the catalyst properties. Here, the use of low-cost base metal catalysts in membrane assisted-water gas shift (MWGS) reaction is studied. A conventional high temperature FeCr-based shift catalyst was studied in a membrane reactor with feed gas mimicking combined-cycle power plant process gas. Combining the catalyst with hydrogen selective Pd membranes, results in approximately 95% hydrogen recovery and CO conversion. No loss of selectivity (through methanation and Fisher–Tropsch reaction) and stability was found during tests, according to expectations, i.e. steam/H₂ > 0.5 and steam/CO > 2. However, in order to meet these conditions in an ATR + pre-shift based natural gas combined cycle (NGCC) process, steam injection is required at the cost of an efficiency penalty and higher membrane surface area. Using severe conditions representing coal-gasification (IGCC) conditions with high CO concentration and steam/CO < 2, higher hydrocarbons and oxygenates are indeed being formed and catalyst deactivation is unavoidable. For both coal and gas-fired combined-cycle power plants, an alternative catalyst (Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst) was identified with similar hydrogen recovery and activity but superior selectivity and stability to the FeCr type catalyst at steam/H₂ < 0.5 and steam/CO < 1.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Concerns about the climate impacts of the emissions of combined-cycle power plants have prompted interest in technologies for CO₂ capture and sequestration (CCS) [1]. Pre-combustion capture is a possible option to attain carbon capture before fuel combustion, by producing a hydrogen rich

fuel and CO₂ stream for storage. Syngas main components are: CO, CO₂ and H₂, especially after syngas cleaning processes to remove particulates, tar, NH₃, H₂S and HCl. After CO conversion into CO₂ by water gas shift (WGS) reaction, the final syngas components are mainly H₂ and CO₂, which may be separated into a H₂ stream for energy production, while CO₂ flow goes to storage. There are four major possible processes for H₂ and CO₂ separation: chemical or physical absorption,

* Corresponding author. Tel.: +34 91 346 67 01.

E-mail addresses: mdelmar.barreiro@ciemat.es, mariammar11@gmail.com (M.M. Barreiro).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.023>

0360-3199/Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

cryogenic separation or membrane separation. The choice of the separation technology should consider syngas composition, operating temperature, pressure and process cost [2].

An advanced technology with the potential of efficiency and cost improvements is the use of hydrogen selective membranes [3].

Most of the attention in the field of membrane reactor research is devoted to the membrane. However, studying the catalyst could be of great importance since the environment of the catalyst in the catalytic membrane reactor (CMR) is different from that where a commercial shift catalyst is designed for. Carbon formation, methanation and loss of activity and selectivity were encountered, indicative of the harsh conditions in the membrane reactor.

A techno-economic analysis of the CCS process has shown that a precious catalyst is too costly. Therefore a study of low-cost commercial catalysts, FeCr-based and Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst, were made. Experiments focussed on obtaining insight in the factors that govern the performance of these catalysts in a membrane reactor. Special attention was given to the performance of the catalyst using various steam-to-CO (dry gas) ratios and high CO₂ concentration. Conditions were subject to change depending on the specific membrane feed condition of interest, e.g. derived from coal-gasification or natural gas reforming, number of pre-shift sections, staged or non-staged operation, as well as, along the membrane reactor length during conversion and hydrogen removal. Too low steam-to-dry gas ratios in combination with high feed pressures were seen to trigger Fisher–Tropsch (FT) reaction and methanation. The higher alkanes and alcohols produced lower the selectivity of the catalyst and cause catalyst deactivation. Similarly, too low steam-to-hydrogen ratio may cause over-reduction of the Fe phase and consequently alter the selectivity of the catalyst and impose deactivation.

At this purpose, two types of experimental test using the low-cost base metal catalysts were carried out:

- 1) A single tube membrane reactor at high feed pressure was used to study overall performance of the membrane reactor with high temperature shift catalyst. Based on a simulation study (1D model, counter-current) the feed flow range is chosen to ideally assess both the membrane-controlled operation and the catalyst-controlled operation of the membrane reactor. This way both the catalysts and reactor performance is assessed. A new (pre-) commercial catalyst, Haldor Topsøe promoted ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst was now available and its performance is compared with commercial iron–chromium catalyst from a different vendor.
- 2) Simultaneously, selectivity issues and phenomena like deactivation by carbon formation and the effect of it on the performance and stability of the catalyst with various simulated membrane conditions, including varying steam-to-CO (dry gas) ratios and feed gas high in CO₂ was studied using a high pressure flow-through test rig for catalyst testing.

For FeCr type shift catalysts studied in a membrane reactor with H₂ selective Pd membrane and feed gas mimicking combined-cycle power plant process gas, no loss of selectivity

and stability was found during tests according to expectations. However, in order to meet these conditions in a natural gas combined cycle (NGCC), steam must be injected, at the cost of an efficiency penalty and higher membrane surface area. An alternative catalyst, Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst, was identified with superior selectivity and stability at low steam content.

Experimental

Techno-economic analysis: system study on the H₂O/H₂ ratio in the shift catalyst sections

System studies have been performed using the flow sheeting tool Aspen Plus using the Soave Redlich Kwong equation of state and ASME steam tables for the steam system. The auto-thermal reformer and water gas shift reactors have been modeled as Gibbs minimization reactors. The membrane water gas shift reactor has been modeled with in-house user sub-routine. This model is a non-isothermal 1-dimensional model with discretization over the reactor length, accounting for reaction and permeation, including effects of hydrogen depletion at the feed side and enrichment at the permeate side [4]. The starting points for the system simulation have been taken from IEA [5]. The gas turbine and steam cycle have been modeled in a simplified approach, first separately and parameters (isentropic efficiencies, approach temperature) have been tuned to match the literature performance. These parameters have been fixed for all simulations. For the auto-thermal reformer an outlet temperature of 1261.5 K has been assumed, adiabatic operation and a S/C ratio of 1.4. The water gas shift reactor has been assumed adiabatic with only CO, H₂, CO₂ and H₂O taking part in the reaction and all other components inert. More details on the system modeling has been published in Ref. [6].

Catalytic membrane reactor (CMR) studies

Modeling of the water gas shift CMR

One-dimensional model simulations of the membrane reactor concept were conducted to determine the effect of simultaneous hydrogen separation on CO conversion in the WGS reaction. Furthermore, this model was used to make an estimation of the optimum amount of catalyst inside the reactor. The software Aspen Plus User Model with a Fortran sub-routine was used as a tool to make this model [4,5,7,8]. The assumptions of this model are:

1. The model is 1-dimensional, i.e. there are no radial gradients of the concentration, velocity, pressure and temperature.
2. The reactor is at steady state.
3. Ideal plug flow on both sides of the membrane (no axial dispersion is present).
4. There are no mass and heat transfer limitations taken into account.
5. All gaseous substances are considered as ideal gases

This model is a non-isothermal 1-dimensional model with discretization over the reactor length, accounting for reaction

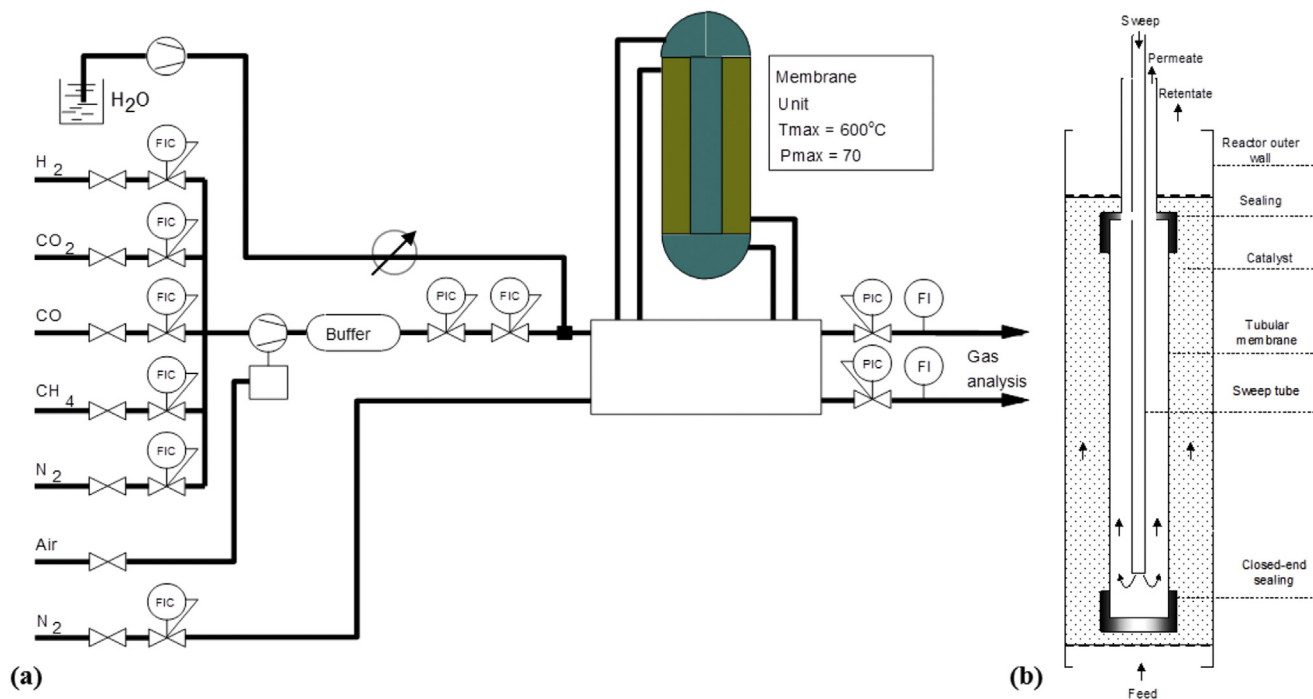


Fig. 1 – (a) Simplified flowsheet of the high pressure gas separation equipment (b) Scheme of tubular membrane reactor arrangement.

and permeation, including effects of hydrogen depletion at the feed side and enrichment at the permeate side [4].

Test rig

A high pressure, high temperature facility for testing under realistic process conditions (feed pressures up to 6400 kPa, temperatures up to 973 K) has been used for membrane reactor tests (see Fig. 1(a)). The facility contains a one-tube membrane reactor (module, see Fig. 1(b)). The feed is fed on the outside of a tubular Pd membrane with a ceramic support, with O.D. 1.41 cm, was supplied in this project by Dalian Institute (DIPC) using ECN supports [9]. The membranes are 0.0195 m of length and 0.0086 m² of area, with a thickness of 5.46 and 5.78 mm respectively. The catalyst is placed between the outside of the tubular membrane and inside of the metal tube in which the membrane is placed. Sweep is introduced through an insert tube and in co-current mode to avoid back-permeation of hydrogen from the permeate side to the feed side. The module is placed in an oven that can be heated to a maximum temperature of 973 K. The feed line is passed through the oven to pre-heat the feed stream prior to entering the membrane module. Next to the oven temperature, the catalyst temperature was measured at the reactor entrance and outlet.

Feed and sweep gasses are supplied through mass flow controllers. Retentate and permeate compositions are analyzed with a Varian 3600 gas chromatograph.

CMR: experimental program

To conduct the experiments, 50 ml of catalyst volume (sieve fraction 0.85–1.18 μm) was inserted in the reactor. The catalyst was diluted 1:1 with inert alumina (sieve fraction

0.85–1.18 μm). The FeCr catalyst (commercial, obtained from non-disclosed catalyst vendor) was reduced for 8 h using 0.5 NL/min of 20% H₂ and 20% H₂O in N₂ stream at atmospheric pressure and 673 K. The alternative catalyst – Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst – was activated at 673 K for 180 min using 1 NL/min of 20% H₂ and 80% N₂ stream at atmospheric pressure. The permeate side of the membrane is at atmospheric pressure.

In order to guard the membrane hydrogen flux performance during the period of the catalytic measurements, the hydrogen flux was measured before, halfway and at the end of the testing using a H₂/N₂/H₂O feed mixture of 40% H₂, 40% N₂ and 20% H₂O. The flux was found largely constant throughout the test periods for both catalysts. A pure H₂ permeance test was carried out halfway and at the end of the test period for the Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst (pure H₂ permeance was omitted for FeCr to avoid reduction) and was found to be 5.6·10⁻⁷ mol/m²·s·Pa and stable throughout the experiment.

Gas hourly space velocity (GHSV) experiments were carried out following at 673 K, 3100 kPa of feed pressure, 100 kPa of sweep pressure and 0.88 NL/min of feed of sweep gas. The procedure was increase from 1 NL/min to 7.5 NL/min the feed gas.

Problems were encountered with water in the system. The reducer valve to adjust pressure in the system is a manual valve at low temperature and condensation causes accumulation of water at this point.

As a result experiments using more than 3.4 L/min of dry gas were diluted with N₂ of the feed gas composition. Activity of the catalyst at various steam-to-CO ratios and high CO₂ concentrations was determined using 6 NL/min of dry gas as a feed gas composition. Table 1 gives the feed gas composition used for

Table 1 – Feed Gas Composition used in the CMR experiments.

Measurement	Feed gas composition at 6 L/min of dry gas; components are in vol%								
	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	N ₂	S/CO	S/H ₂	S/dry gas ^a	CO ₂ /CO
Non diluted feed gas									
1	39	13	4	44		10.1	1.1	0.8	2.9
2	25	43	6	26		4.6	1.0	0.4	7.8
3	20	59	4	17		4.5	0.9	0.2	15.5
4	20	45	5	28		5.3	1.4	0.4	8.8
5	4	85	7	5		0.7	1.3	0.05	13.1
N ₂ diluted feed gas									
1.1	22	7	2	43	25	10.1	1.1	0.8	2.9
2.1	13	22	3	50	13	4.6	1.0	0.35	7.8
3.1	11	32	2	45	9	4.5	0.9	0.2	16
4.1	10	37	2	40	11	5.3	1.05	0.2	18.0
5.1	11	27	3	42	16	5.3	1.4	0.4	8.8
6.1	4	85	7	0	5	0.7	1.3	0.05	12.1

^a S/dry gas or S/DG: H₂O/(H₂ + CO + CO₂).

the experiments of undiluted and N₂ diluted feed gas composition respectively. Operating conditions were 3100 kPa, 0.88 NL/min of nitrogen sweep gas, 100 kPa of sweep pressure and 673 K.

The ATR + pre-shift derived syngas used in system analysis is 4.4% CO, 18.9% CO₂, 20.1% H₂O, 54.9% H₂, 0.9% CH₄ and 0.8% N₂. The choice for a much higher steam concentration in the membrane reactor testing was twofold: 1) given the nature of one of the catalysts (FeCr) the H₂O/H₂ should be in excess of 0.5 and 2) methanation reaction was previously observed with FeCr catalyst in despite the high steam content for reasons unclear to the author (possibly by over-reduction of a poor FeCr catalyst batch or instability of the steam supply) [7]. In order to separate the effect of steam/CO and CO₂ from deactivation by over-reduction (and the consequent FT and methanation reactions) it was decided to choose the steam concentration (again) on the safe side (H₂O/H₂ close to 1).

Packed-bed multi-reactor (PBMR) studies

Test rig

Fig. 2(a) shows a schematic representation of the Spider test rig used for the testing at 2000 kPa total pressure. It contains 8 reactors in parallel, each capable of holding either sieve fractions or pellets. Also, a schematic representation of the reactor filling for sieve fractions are given in Fig. 2(b). The catalyst temperature when using sieve fractions is measured in the catalyst bed via a thermocouple tube. The catalyst bed is positioned in the annulus around this tube. The temperature when using pellets is measured at the outer wall of the reactor at the height of the catalyst bed. The reactors are placed by sets of 4 reactors in 2 separate heaters. A dry mixture gas consisting of N₂, CO, CO₂, H₂, and CH₄ is created using Bronkhorst mass flow controllers. This mixture is distributed over the reactors by means of Bronkhorst mass flow controllers. Each reactor is equipped with a miniature evaporator, in which the dry mixture gas is used to evaporate a Bronkhorst Liquiflow controlled liquid water flow. Between the evaporator and the reactor, additional feed lines for contaminants are installed. Four of the reactors can be fed with a contaminant in Ar mixture, the other four reactors are fed with the same amount of N₂. The reactors are made of Inconel-600 and

the catalyst bed is held in position by means of a clamped metal gauze. The bed is positioned such that the catalyst is in the isothermal zone of the reactor oven blocks. Within this isothermal zone of 0.03 m height, the temperature is constant within 1 K. Each reactor outlet is sequentially sampled by a micro-GC for N₂, Ar/O₂, CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂S and COS. The sample is depressurized to 150 kPa and dried by means of a Perma Pure prior to injection in the GC. The outlet of every reactor is connected to a common outlet in which the pressure is controlled. In case oxygenates are tested, a second GC is installed that allows sampling of wet gas since drying would lead to significant (if not entire) loss of oxygenated components. The GC was equipped with a methaniser, converting the separated components into CH₄, allowing ppm range detection using a FID analyzer.

Experimental program

To conduct the experiments FeCr type and Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst was tested as powder with 212–300 μm as a sieve fraction. Catalyst samples were diluted with α-alumina with a sieve fraction between 212 and 300 μm.

The feed gas composition denoted as the “standard conditions” was 12.3% CO; 5.9% CO₂; 14.9% H₂; 29.8% H₂O; and 37.2% N₂ using 30,000 h⁻¹ as GHSV. Due to experimental limitations during the testing the absolute CO concentration was chosen a bit higher than during the membrane reactor testing. The high CO concentration is close to the ATR process gas without any pre-shift section. High CO concentrations also represent the inlet gas for the membrane reactor in integrated gasification combined-cycle power plants (IGCC).

Tests were run in mixtures with different feed flow compositions of H₂O/CO (S/CO) and H₂O/(Dry gas). All gas mixtures were certified calibration gases. The flow rate of each gas was controlled by a mass flow meter. Water was injected into a flowing gas stream by a calibrated water pump and vaporized in a heated gas feed line before entering the reactor. A condenser filled with cold water was installed at the reactor exit to collect the water. The exit gas was analyzed by a Gas Chromatograph. The CO conversion was calculated from the concentration of CO in the feed gas composition and the concentration of CO and CO₂ detected.

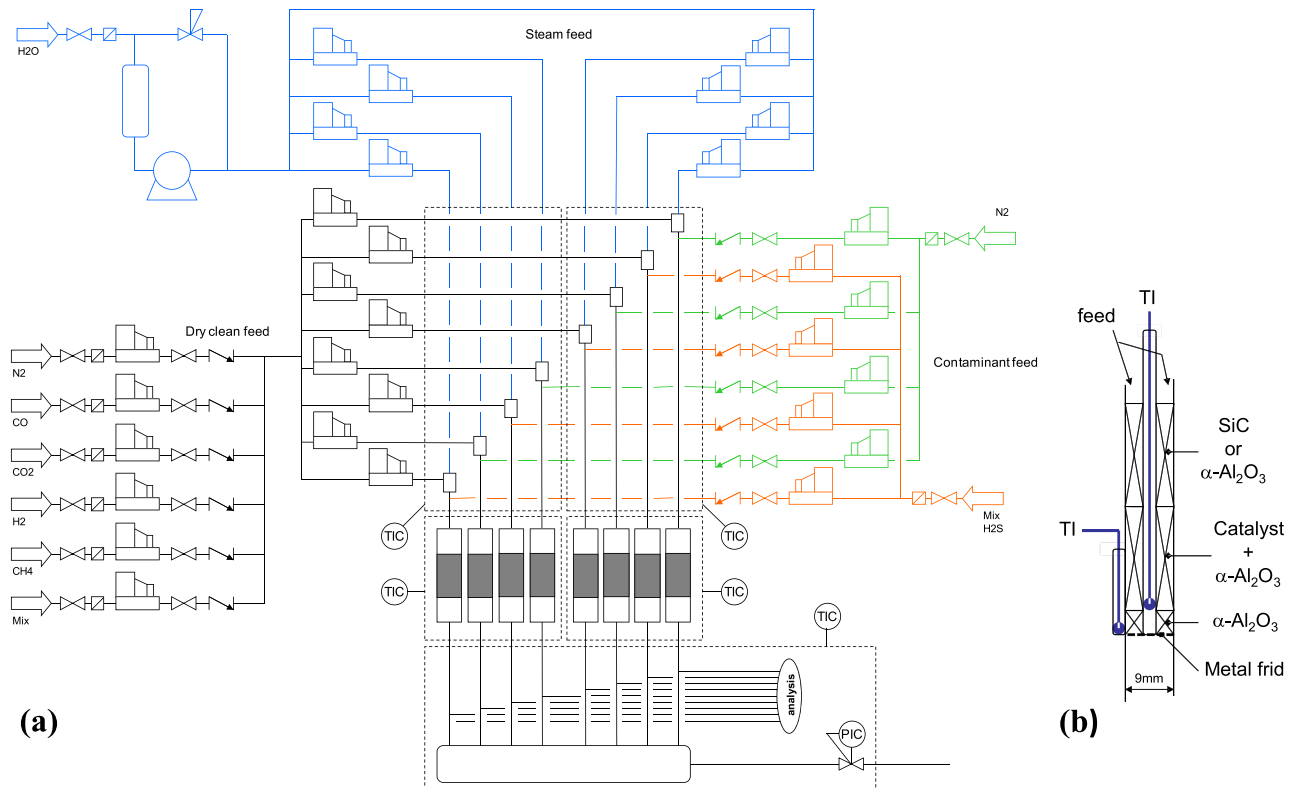


Fig. 2 – (a) Schematic representation of the Spider test rig. Note the 3 feeding sections: i) the dry clean feed section produces a dry mixture of CO, CO₂, H₂ and N₂, ii) the steam feed adds water to the evaporator for the reactors producing a clean wet feed and iii) the contaminants feed which is added to the clean wet feed producing a wet contaminated feed for reactors 1, 2, 5, and 6. (b) Schematic representation of the reactor filling for the Spider test rig. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Prior to testing, the catalysts are in-situ activated according to the following procedure:

- Increase reactor pressure to 2000 kPa with N₂ at room temperature
- Heat in N₂ to 473 K with 5 K·min⁻¹, 100 Nml·min⁻¹
- Add steam, hold for 30 min, 32% H₂O in N₂, 100 Nml·min⁻¹
- Add H₂, hold for 30 min, 32% H₂O 14% H₂ in N₂, 100 Nml·min⁻¹
- Add CO and CO₂, hold for 30 min, 13% CO 6.2% CO₂ 32% H₂O and 14% H₂ in N₂, 100 Nml·min⁻¹
- Heat to 573 K with 2 K min⁻¹

Following the activation route, the catalysts were exposed to an aging procedure that represents initial catalyst deactivation. This procedure accelerated catalyst deactivation, crucial to study the effect of S/CO variation in the limited allocated time-span of the experiment. It consists of the following steps:

- Increase reactor temperature in syngas from 573 K to the desired aging temperature at 0.2 K min⁻¹
- Holding the syngas feed at the desired aging temperature 813 K for 24 h
- Decreasing the temperature in syngas to the desired level at 0.5 K min⁻¹

The procedure of the test for the study of the catalyst stability is described below:

Typical temperature program:

- 573–753 K activity (12 K/h)
- 813 K, 24 h accelerated aging
- 673 stability
- 12 h excursion to lowered S/CO = 0.90; S/DRY GAS ratio = 0.35
- 12 h standard conditions
- 12 h excursion to lowered S/CO = 0.59; S/DRY GAS ratio = 0.22
- 12 h standard conditions
- 12 h excursion to lowered S/CO = 0.41; S/DRY GAS ratio = 0.16 (at 673 K)
- 12–44 h standard conditions

Results and discussion

Techno-economic analysis: system study on the H₂O/H₂ ratio in the shift catalyst sections

A system study on an auto-thermal reformer (ATR) and WGS and CCS down-stream, was carried out by evaluating the process thermodynamics using Aspen software. The ATR uses

a S/C ratio of 1.4. The H_2O/H_2 ratio at the various sections in the process is shown in Table 2, under “Low H_2O/H_2 ”. For the “low H_2O/H_2 ” situation the feed in the pre-shift H_2O/H_2 ratio is >0.5 but the exit is <0.5 . The last part of the pre-shift and beginning of membrane reactor has a limitation in terms of low H_2O/H_2 ratio. It was calculated that H_2O/H_2 ratio is <0.5 for 20% of the membrane reactor length with the risk of over-reduction of the FeCr catalysts in this area. Addition of steam before the shift catalyst section could help to increase the ratio. As show in Table 2, the H_2O/H_2 ratio after addition of steam is represented under “High H_2O/H_2 ”. Here, steam is added to enter the MWGS section with $H_2O/H_2 = 0.5$ and the S/C ratio and the CO_2 capture values were kept. However, the overall efficiency was 0.7% lower for the case “high H_2O/H_2 ” than for the case “low H_2O/H_2 ” due to high steam usage for the process (See Table 3). Also the membrane area requirement is increased with approximately 1300 m^2 due to reduction in flux over the membrane at constant hydrogen recovery. Clearly the addition of steam helps out but at a price.

An alternative approach in which the hydrogen is removed by an extra membrane separator prior to entering the MWGS, i.e. separating H_2 before pre-shifting to meet H_2O/H_2 ratio higher than 0.5, was also studied. Based on the study, however, very high membrane area requirement, $>8000 m^2$, to achieve 98% H_2 recovery was obtained. As such, this approach was not considered a viable option.

Modelling of the CMR

In order to combine the WGS reaction kinetics with the membrane permeance data, kinetic parameters for the Fe–Cr catalyst described in literature were investigated. Many kinetic studies of WGS reactions over Fe–Cr catalyst have been reported in literature [9–13]. Differences in the rate expressions among the authors have been especially marked in their opinion on the reaction mechanism and whether work was conducted under conditions with diffusion limitation. More information on the various mechanisms can be found by Lund et al. [13]. (carbonate mechanism), Newsome [14], Tinkle and Dumesic [15] (the oxidation-reduction mechanism (regenerative mechanism). Kinetic expressions use (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) LHHW-form and the power law expression [15,16]. Table 4 includes some of reaction orders reported in literature for High Temperature WGS conversion as well as the reaction orders used in this study to make the simulations of the catalytic membrane reactor. The kinetics used in the present study is derived at ECN at 2000 kPa using the high pressure test rig.

The simulation was first used to estimate how much catalyst is required to maximize CO conversion (and hydrogen recovery) at $Q_{H_2} 5.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$.

Table 3 – System parameters for two H_2O/H_2 ratio cases.

	Low H_2O/H_2	High H_2O/H_2
S/C ratio in ATR	1.4	1.4
Efficiency, %	45.09	44.41
CO_2 capture, %	99.9	99.9
Net Electricity, MW	437.4	431.2
H_2 recovery, %	98.23	98.27
Membrane area, m^2	4560	5900
H_2 permeated, kmol/hr	11,083	11,100
Membrane flux, $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$	0.6751	0.5226

The following assumptions for a single catalytic membrane reactor simulation were taken into account:

- > Counter-current module
- > N_2 Sweep gas
- > Total pressure, 3100 kPa
- > Isothermal, 673 K

Fig. 3 shows the results of the simulation. From the figure it was decided that the use of 50 ml of catalyst would allow to generate membrane reactor performance data from both catalyst-controlled and membrane-controlled regimes by variation of feed flow (space velocity (GHSV)).

Effect of GHSV at the CMR

Space velocities were varied from 1800 to 14,874 L/kg h to ensure enough variation to:

- 1) demonstrate near-100% CO conversion (hydrogen recovery)
- 2) access catalyst-controlled regime, required to study catalyst deactivation

Fig. 4 shows a comparison of the activity of both catalysts with respect to GHSV at $P = 3100 \text{ kPa}$, $T = 673 \text{ K}$, 0.88 NL/min of N_2 as sweep gas for experimental, simulation and equilibrium results.

The membrane studied showed excellent selectivity to hydrogen as neither N_2 nor CO_2 was detected in the permeate stream during the course of the experiments. Results show that for both catalyst, with an increase of the GHSV the CO conversion decreased slowly from approximately 98% at 1898 L/kg h to 89% at 14874 L/kg h for both catalysts (taking into account the error in the measurement (i.e. $\approx 5\%$ for GC)). Simulation results reproduce the experimental results fairly well. The variation of the GHSV has no effect on the WGS equilibrium CO conversion (of 65%). Clearly, the membrane boosted the conversion as a result of the H_2 permeance to conversion levels far beyond the equilibrium conversion.

Table 2 – H_2O/H_2 ratio at the various section of the ATR-shift-MWGS process.

	Low H_2O/H_2			High H_2O/H_2		
	Pre-shift in	MWGS in	MWGS out	Pre-shift in	MWGS in	MWGS out
H_2O/H_2	0.734	0.366	18.146	0.941	0.501	26.714
H_2O/CO	1.978	4.586	42.086	2.533	8.262	239.773
$H_2O/\text{dry gas}$	1.316	0.832	0.658	1.685	1.161	1.024

Table 4 – Reaction orders and apparent activation energies of power function rate expressions reported for high temperature of FeCr catalyst.

Reference	a (CO)	b (CO ₂)	c (H ₂)	d (H ₂ O)	Ea (KJ/mol)	Temperature (K)
Hla [16]	1.00	−0.36	−0.09	0	111	723
Hla [16]	0.90	−0.16	−0.05	0.31	88	723
Newsome [14], small Particles	0.93	−0.31	0	0.24	106	603–773
Newsome [14], large particles	0.87	−0.18	0	0.26	60	603–773
E. Xue [17]	1.00	−0.6	0	0.25		
Flytzani-Stephanopoulos [10]	0.80	−0.30	−0.30	0.20		723
Bolbro, H. [18]	0.90	−0.65		0.25		
Packed-bed micro-reactor experiments	0.56	0.18	4.18	0.34	38	623 pellets/673 powder
This study	0.90	−0.26	−0.05	0.31	60.00	673

Rate = $k(\text{CO})^a(\text{H}_2\text{O})^b(\text{CO}_2)^c(\text{H}_2)^d(1 - \beta)$; $\beta = (\text{PCO}_2\text{PH}_2/\text{PCOPH}_2\text{O}) \times (1/\text{K})$; K = equilibrium constant for WGS.

Catalyst study on the effect of CO₂ and H₂O/CO at the CMR and PBMR

In order to use the Fe–Cr catalyst effectively, the hematite (Fe₂O₃) must be converted to magnetite (Fe₃O₄) and any CrO₃ converted to Cr₂O₃. Operation at low steam contents of the syngas feed is known to negatively affect activity, selectivity and even mechanical integrity of FeCr-based catalysts. According to Twigg [19], the equilibrium between the Fe₂O₃ and Fe₃O₄ phases is determined by the ratios H₂O/H₂ and CO₂/CO. At 673 K, Fe₃O₄ is the stable phase when the H₂O/H₂ ratio exceeds 0.1 or the CO₂/CO ratio exceeds 1.2. Note that catalysis concerns surface reactions while the numbers given by Twigg are based on bulk chemistry (thermodynamics). Moreover, higher demands to the ratio's H₂O/CO and H₂O/H₂ are also mentioned in literature [7,20,21], being the H₂O/CO ratio (>2), the H₂O/H₂ ratio (>0.4), the CO₂/CO ratio (normally >1.2) and the steam-to-dry gas ratio. The feed composition should be balanced, meaning that the ratio between the reducing components CO and H₂ and the oxidizing components CO₂ and H₂O is within the safe limits.

Hence, a careful control of H₂O/H₂ and CO₂/CO ratios for each measurement was required to (a) support the interchange between different oxides of iron, (b) prevent the reduction of Fe oxides to Fe, which leads to methanation, and (c) to avoid condensation of water, which damages chromium oxides [22]. The overall ratio that is most critical following the experience of catalyst vendors is the steam/dry-gas ratio,

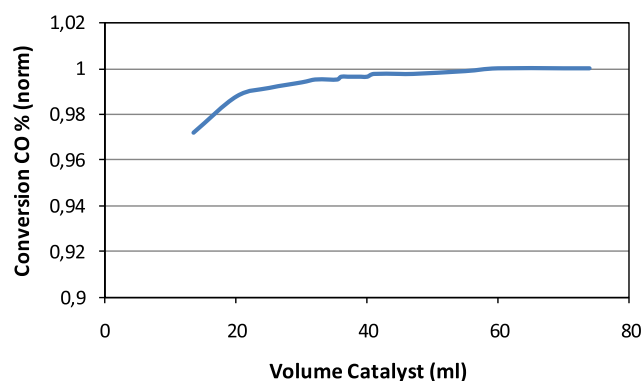


Fig. 3 – Effect of the amount of catalyst in the catalytic membrane reactor as predicted by the 1D model.

which should be above 0.42. When the syngas is too reductive, metallic iron can be formed in absence of CO_x, while otherwise iron-carbide can be formed. Iron-carbide is active in the Fischer–Tropsch reaction, producing hydrocarbons and oxygenates. It should be noted that no carbon deposition and methane was found in any of the membrane reactor measurements. Indeed, the operating conditions of the membrane-WGS experiments (except for the final measurement number 5), did not favor reduction of iron oxides.

Lund et al. have reported that on Fe–Cr catalyst the reaction decreased by several orders of magnitude in CO₂-rich gas. Also irreversible deactivation was claimed by Lund however one may argue that the conditions close to equilibrium conversion chosen in this study does not justify such claims. As mentioned above, CO₂ enrichment of the gas occurs when the WGS reaction is integrated with hydrogen permeation through a dense membrane.

Effect of CO₂

The effect of CO₂ concentration on the WGS activity and stability with the FeCr was tested. The results are shown in Table 5.

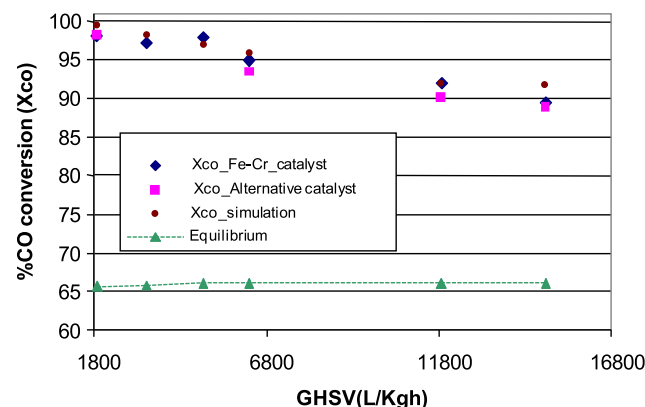


Fig. 4 – Influence of GHSV on CO conversion during WGS reaction over FeCr commercial, Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst (denoted alternative catalyst) and simulation data in a catalytic membrane reactor at P = 3100 kPa and T = 673 K. The dashed line indicates thermodynamic equilibrium conversion of the WGS reaction. Hydrogen recovery was 95% max.

Table 5 – CO₂ inhibition effect for FeCr catalyst at the CMR.

Measurement	GHSV= 8991 kg/Lh, P= 3100 kPa, T=673 K			
	CO ₂ [%]	Xco [%] ±4% t=1h	Xco [%] ±4% t=24h	Xco [%] equilibrium
1	13	89	89	69
2	43	67	70	27
3	59	23	24	29
4	45	72	74	34

CO conversion returned to previous conversion levels after exposure to higher concentrations of CO₂ so no sign of irreversible deactivation by CO₂ was found during the limited time frame of the experiment.

In parallel, a similar experiment was carried out in the packed-bed multi-reactor test rig at 2000 kPa as shown in Table 6 and Fig. 5. In this case, the CO₂ concentration was increased with constant H₂O/CO ratio (Table 6).

Fig. 5 presents the CO conversions as a function of time at the low and the high CO₂ concentrations. Results show that the CO conversion remains stable suggesting that both catalyst did not suffer a deactivation in time. Note that the stability is measured at conversion levels far from equilibrium conversion (β value \ll) of the CO conversion (Table 6). Also, it can be noticed that the presence of higher amounts of CO₂ does not lead to catalyst deactivation. Additionally, the behavior of both catalysts is the same.

H₂O/CO variation experiments at the PBMR

In Fig. 6 and 7 the activity for the FeCr and Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst in terms of CO conversion are plotted in time. The steam/dry-gas ratio at the standard condition was 0.92. The excursions at 70 h, 140 h and 190 h were at steam/dry-gas ratios of 0.35, 0.24 and 0.16, respectively. For both catalysts, during the first 50 h the catalysts were activated and accelerated the aging according with the experimental procedure. Additionally, to study a harsh condition of the catalyst similar to the CMR experiments, for ratio 0.16 it was considered to increase the temperature from 623 to 673 K.

As a result of both catalysts, the selectivity for the water gas shift reaction (CO₂ product) remains largely unchanged throughout these experiments: only trace amounts of by-products (<100 ppm) have been measured.

For the FeCr catalyst, the activity following the excursion to S/DG = 0.35 is not influenced. The excursion to S/DG = 0.24

only marginally negatively influenced catalyst activity. Remarkably, the catalyst activity following the excursion to S/DG = 0.16 when is operating on the harsh conditions (at 673 K) only recovers very slowly and did not return to the initial conversion level at the standard condition (S/DG = 0.92) within the next 50 h (See Fig. 6).

For the Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst, the S/DG ratio excursions did not have a marked influence on the catalyst stability. During the whole 220 h stability test during which the excursion was performed, the catalyst activity only dropped 6% relative. These results are expected for the Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst, since it has been developed to operate at decreased steam contents.

Furthermore, it is well known that low steam contents in the presence of CO and/or CO₂ can lead to the formation of iron-carbide, which is catalytically active for the methanation and Fischer–Tropsch reaction. Typical behavior at low steam/dry-gas ratio is the formation of Fe-carbide and subsequent loss of selectivity and deactivation via the formation of methane, oxygenates and higher hydrocarbons [23]. For that reason, to identify the stability of both type of catalysts during the excursions, the oxygenate components of the gaseous products were measured using a GC.

Fig. 8 shows oxygenate concentrations measured during the S/DG ratio of 0.16 excursion for Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄

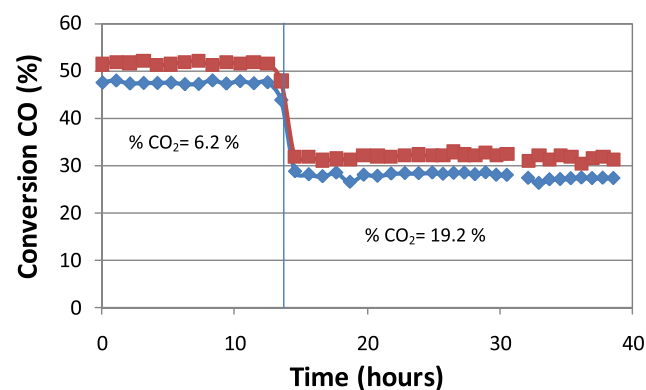


Fig. 5 – Influence of CO₂ on CO conversion during WGS reaction over FeCr commercial (Blue line), Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst (Red line) in a fixed bed catalytic reactor at P = 2000 kPa and T = 623 K. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 6 – CO₂ inhibition effect for FeCr catalyst at the PBMR.

CO ₂ (%)	S/CO	CO conversion% equilibrium	β^*
6.2	2.32	90.2	<0.01
19.4	2.37	74.0	<0.01

* $\beta = p_{CO_2} p_{H_2} / K_p p_{CO} p_{H_2O}$, p_X is the partial pressure of the gases, with X = CO₂, H₂, H₂O and CO and K_p is the equilibrium constant.

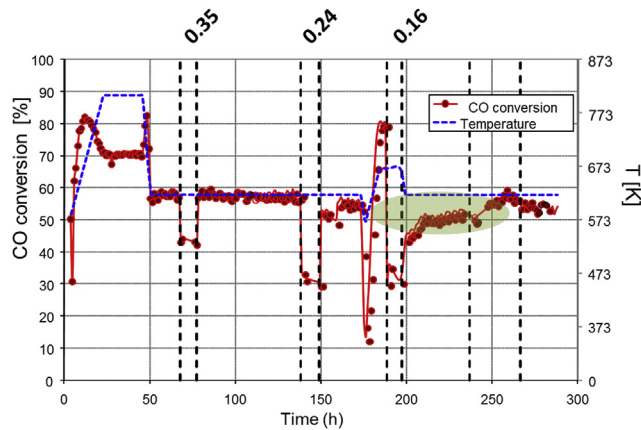


Fig. 6 – Activity of the FeCr catalyst following the low steam/dry-gas ratio excursions.

catalyst and for FeCr catalyst. It should be noted that the GC was calibrated in the 1000–5000 ppm range for methanol and formic acid only. Other oxygenates components have not been identified and are denoted A, C, D and E. During the excursions, no formic acid was detected for any of the catalysts. The concentrations of the other oxygenated products were much lower than calibrated, meaning that the absolute numbers in the figures are not accurate. Methanol is observed at all times for all catalysts, caused by the presence of Copper in all catalysts, which is the active component in the methanol formation reaction. Equilibrium amounts of methanol are to be expected amounting to 10 ppm wet. Additionally, over FeCr catalyst, besides methanol, other oxygenates have not been identified. But, these components have GC residence times close to methanol. For the Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst, no other species as methanol are detected. Note that the oxygenates represent catalyst poisons or precursors to poisons. The ppm level of oxygenates found in this study has been formed during the 10 h S/DG excursion and is expected to form significant deposit concentrations after more realistic operation periods. Hydrocarbon formation, not shown, followed the same trend with a large concentration found for

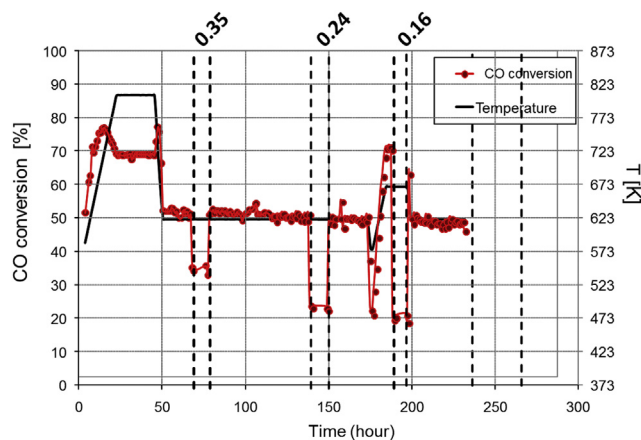


Fig. 7 – Activity of the Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst following the low steam/dry-gas ratio excursions.

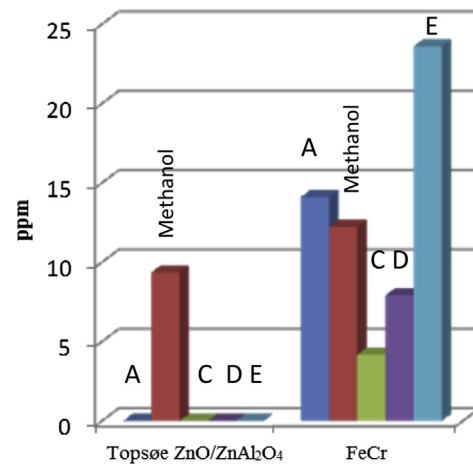


Fig. 8 – Oxygenate concentrations of the different catalysts at S/DG = 0.16, P = 2000 kPa and 673 K. A, C; D, E are oxygenates components that have not been identified by the GC.

FeCr and only minor concentration found with Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst. The carbon formed over FeCr is mainly trapped in ethylene and acetylene, known as precursors for larger polymeric deposits and to cause catalyst deactivation.

Conclusions

This work describes the performance of Fe–Cr and Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalysts in a WGS Pd membrane reactor. Membrane-reactors may be used in pre-combustion CO₂ capture power schemes. Techno-economic analysis reveals that operation-wise the conventional FeCr type HTS catalyst may be a good choice for MWGS operation under NGCC-type conditions. However the use of conventional FeCr type HTS catalyst in a ATR-pre-shift-CCS power scheme requires extra steam injection that result to 0.7% efficiency penalty and approx 30% extra membrane area to arrive at 98% recovery.

Results of the CMR experiments show that with a variation of the space velocities between 1800 and 14874 Kg/Lh at 3100 kPa, T = 673 K, 0.88 L/min of N₂ as Sweep gas, near-100% CO conversion for both catalyst was achievable. Also, CO₂-rich operation on the catalytic membrane reactor does not affect the catalyst activity or stability; neither does it affect hydrogen permeation through the Pd membrane.

Results of the FBR shows, for both catalyst, high ratios of CO₂/CO reduce the conversion of the CO. Under conditions with low steam content – S/DG = 0.16 – the Fe–Cr catalyst lost both selectivity and stability as was demonstrated by formation of methanol and other oxygenates components. For the Topsøe ZnO/ZnAl₂O₄ type catalyst high stability was generally observed even with very low steam content and S/DG.

We conclude that low-cost base metal based catalysts can be successfully used in membrane-reactors To avoid catalyst activity loss by over-reduction of Fe₃O₄ and oxygenate formation, to use ZnO/ZnAl₂O₄ type (non-PM) catalyst under conditions with steam/H₂ < 0.5 or low steam/dry-gas is recommended.

Acknowledgment

The authors thank Eric van Dijk (ECN) and Saskia Booneveld (ECN) for assistance with the high pressure catalyst testing, Jan Wilco Dijkstra for reviewing the system analysis work and Dick Meyer (ECN) and Raghu Sumbharaju (ECN) for the assistance with the membrane reactor testing.

REFERENCES

- [1] Ku AY, Kulkarni P, Shisler R, Wei W. Membrane performance requirements for carbon dioxide capture using hydrogen-selective membranes in integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants. *J Memb Sci* 2011;367:233–9.
- [2] Pinto F, André RN, Franco C, Carolino C, Gulyurtlu I. Effect of the syngas composition on hydrogen permeation through a Pd–Ag membrane. *Fuel* 2013;103:444–53.
- [3] Dijkstra JW, Pieterse JAZ, Li H, Boon J, van Delft YC, Raju G, et al. Development of membrane reactor technology for power production with pre-combustion CO₂ capture. *Energy Proc* 2011;4:715–22.
- [4] Dijkstra JW, Raju G, Peppink G, Jansen D. Techno-economic evaluation of membrane technology for pre-combustion decarbonisation. Water–gas-shift or reforming?. In: 10th international conference on greenhouse gas control technologies, GHGT10; 2010.
- [5] IEA GHG. Leading options for the capture of CO₂ emissions at power stations. IEA Greenhouse Gas R&D Programme; 2000. PH3/14.
- [6] Dijkstra JW, Peppink G, Tjeerdsma AM, Reijers HTJ. Modeling tools for the design of pre-combustion decarbonisation reactors and zero emission power plants; CATO WP2.2. Deliverable 15. Energy research Centre of the Netherlands; 2009. ECN-E–;09–027.
- [7] Leendertse GP. Model equations in WGS_{MR} and memsim, implementation details. (ECN) Energy Research Centre of the Netherlands; 2003. ECN 3718-GR 03/04.
- [8] Leendertse GP. Model equations in USRMRM and MLMMRM; ECN/E&S/PSE-2007–GR1. 2008.
- [9] Li H, Pieterse JAZ, Dijkstra JW, Haije WG, Xu HY, Bao C, et al. Performance test of a bench-scale multi-tubular membrane reformer. *J Memb Sci* 2011;373:43–52.
- [10] Flytzani-Staphanopoulos M. Water-gas shift with integrated hydrogen separation process. Final report 2004. DOE Award Number: DE-FG2600-NT40819. 4 Colby St., Medford, MA 02155: Tufts University. Department of Chemical and Biological Engineering; 2004.
- [11] Boon J, van Dijk HAJ, Pirgon-Galin Ö, Haije W, van den Brink RW. Water–gas shift kinetics over fe-cr-based catalyst: effect of hydrogen sulphide. *Catal Lett* 2009;131:406–12.
- [12] Maroño M, Sánchez JM, Ruiz E. Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe–Cr water gas shift catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:37–45.
- [13] Lund CRF. Water–gas shift kinetics over iron oxide catalysts at membrane reactor conditions. Final report, DOE award no.: DE-FG2699–FT40590. Chemical Engineering Department, University at Buffalo (SUNY-Buffalo).
- [14] Newsome DS, Kellogg P. The water gas shift reaction. *Catal Rev Sci Eng* 1980;21:275–318.
- [15] Tinkle M, Dumesic J. Isotopic exchange measurements of the rates of magnetite: implications for water–gas shift. *J Catal* 1978;103:65–78.
- [16] Hla SS, Park D, Duffy GJ, Edwards JH, Roberts DG, Iyushechkin A, et al. Kinetics of high temperature water–gas shift reaction over two iron-based commercial catalyst using simulated coal-derived gases. *Chem Eng J* 2009;146:148–54.
- [17] Xue E, O’Keeffe M, Ross JRH. Water–gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. *Catal Today* 1996;30:107–18.
- [18] Bolbro H. An investigation on the kinetics of the conversion of carbon monoxide with water vapour over iron oxide based catalysts. 2nd ed. Copenhagen: Haldor Topsoe, Gjellerup; 1969.
- [19] Twigg MV. Catalyst development for WGS. Part 2. Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and applications, vol. 3. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd; 2003. p. 190–201.
- [20] Smith BRJ, Loganathany M, Shantha MS. A review of the water gas shift reaction kinetics. *Int J Chem React Eng* 2010;8:1–32.
- [21] Ratnasamy C, Wagner JP. Water gas shift catalyst. *Catal Rev* 2009;51:325–440.
- [22] Trimm DL. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. *Appl Catal A* 2005;296:1–11.
- [23] Abdulhamidc H, Simone Albertazzia S, Basile F, Brandinb J, Sanatic M, Trifirò F. Clean hydrogen-rich synthesis gas, report on catalytic wgs reaction studies. Contract No: SES6-CT-2004–502587, Report No. CHRISGAS WP12_D150. 2007.

ANEXO II

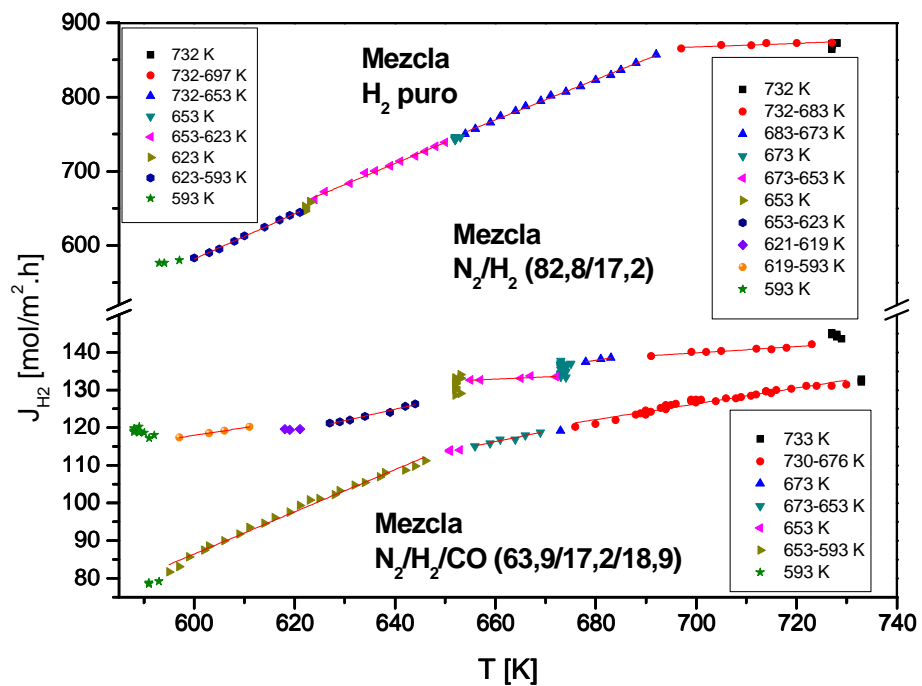


Figura 11 Efecto de la disminución de la temperatura en la permeación de hidrógeno en mezclas de H_2/N_2 (17,2/82,8) (% v/v) y de $H_2/N_2/CO$ (17,2/63,9/18,9) (% v/v). Condiciones de operación: $Q_{alim} = 656$ L/h; $P_{P_{H_2}} = 150$ kPa (rel.), $P_{ret} = 870$ kPa (rel.), $P_{perm} = 0$ kPa (rel.).

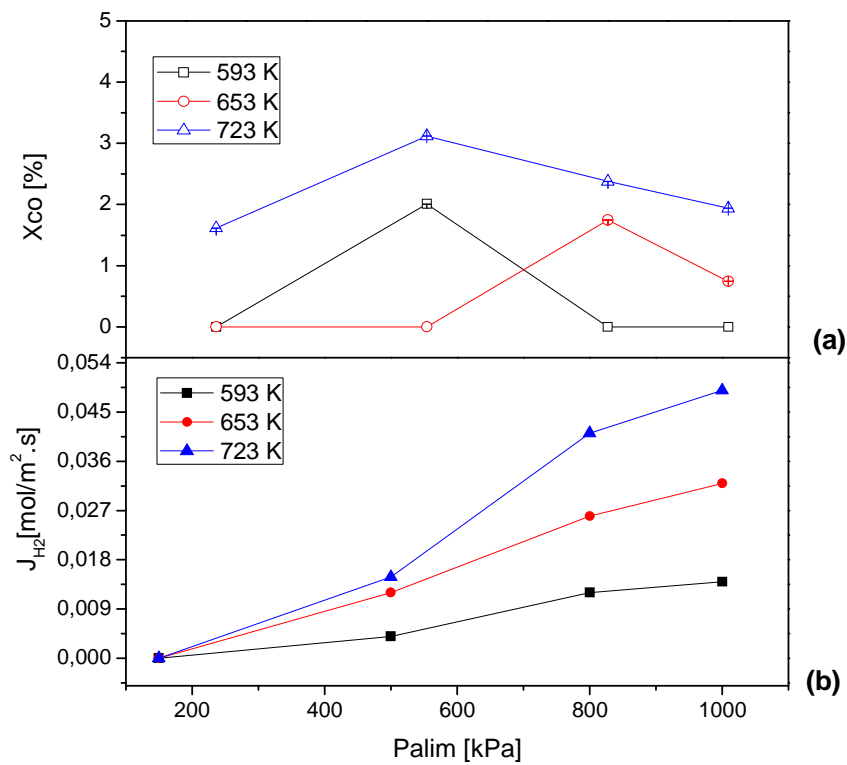


Figura 12 (a) Conversión de CO en función de la presión de alimentación en el reactor **(b)** Flujo de hidrógeno permeado en función de la presión de alimentación en el reactor. Condiciones del ensayo: $P_{perm} = 0$ kPa (rel); Q_{alim} (gas seco) = 4,71 L/min; Composición de gases en base seca = 44% v/v CO, 40% v/v H_2 , 16% v/v CO_2 ; R (H_2O/CO) = 3 mol/mol; $GHSV = 16771$ h^{-1} .

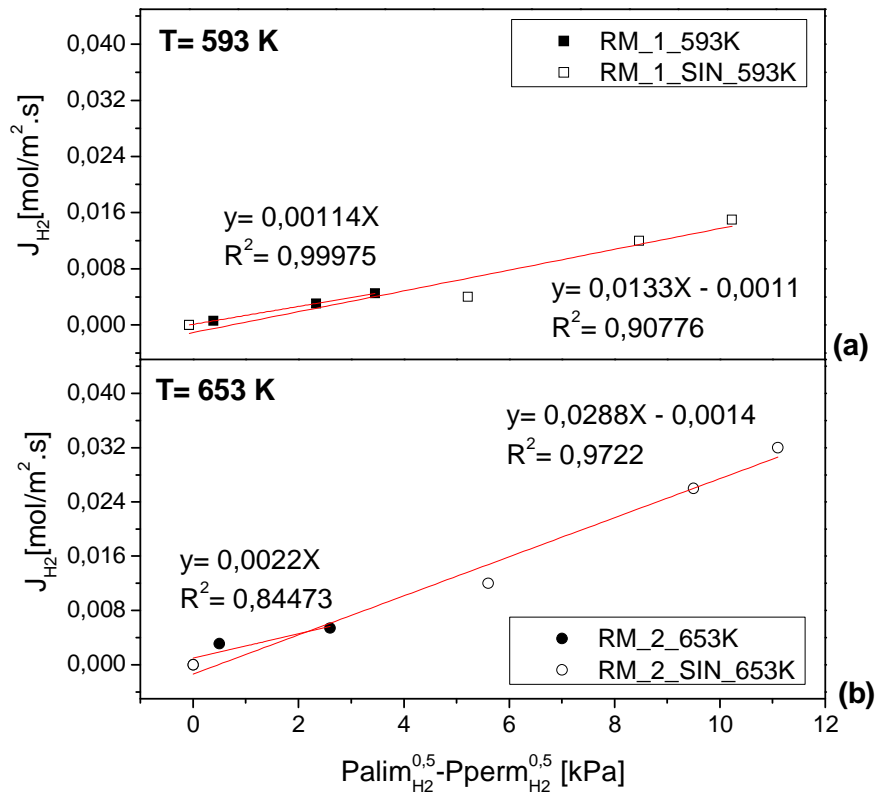


Figura 13 (a) Flujo de hidrógeno permeado a través de la membrana en condiciones de RCM con y sin utilización de un catalizador **(a)** 593 K **(b)** 653 K. Condiciones del ensayo: $P_{perm} = 0$ kPa (rel); Q_{alim} (gas seco) = 4,71 L/min; Composición de gases en base seca = 44% v/v CO , 40% v/v H_2 , 16% v/v CO_2 ; R (H_2O/CO) = 3 mol/mol; $GHSV = 16771$ h^{-1}