

Modelado cinético para el proceso *Steam-Iron* mediante ajuste integral de datos de lecho fijo

J. Plou¹, P. Durán¹, J. Herguido¹, J.L. Sánchez², J.A. Peña¹

¹Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)

²Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)

Instituto en Investigación en Ingeniería de Aragón (i3A)

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor, s/n, 50018, Zaragoza, España.

Tel. +34-976762390, Fax +34-976762043, e-mail: jap@unizar.es

Resumen

Se ha determinado el modelo cinético para la reacción gas-sólido no catalítica entre óxidos de hierro y mezclas hidrógeno/metano, mediante un procedimiento de ajuste integral de datos. Este tipo de reacciones suponen una interesante alternativa para producir hidrógeno sin generar CO₂. En las condiciones de reacción utilizadas, el metano actúa como inerte, siendo el hidrógeno la especie activa de la fase gaseosa. El proceso actúa como un purificador de corrientes ricas en hidrógeno, separando éste de la de metano. Los datos empíricos han sido obtenidos en laboratorio en un reactor de flujo en pistón (FBR). Éstos han consistido en ciclos de reducción con hidrógeno y oxidación con vapor de agua. El sólido reaccionante es un óxido de hierro dopado con Al₂O₃ y CeO₂, que mejora sustancialmente las características del óxido de hierro puro original (Fe₂O₃). Para llevar a cabo el ajuste, se ha utilizado un modelo de reactor de lecho fijo (FBR) unidimensional y en estado no estacionario, junto con un modelo cinético tipo *Avrami* (JMAK), tanto para la etapa de reducción como la de oxidación, cuyos valores iniciales de los parámetros cinéticos fueron obtenidos mediante ajuste diferencial de datos en termobalanza. Los valores de los parámetros obtenidos mediante el procedimiento diferencial han sido optimizados (*Levenberg-Marquardt*), para tener en cuenta el efecto del equilibrio de reacción entre las especies gaseosas.

Palabras clave: Hidrógeno, purificación, ciclos redox, *steam iron*, ajuste integral, simulación numérica.

1. Introducción

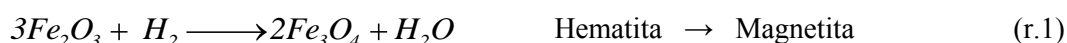
El hidrógeno y las pilas de combustible han adquirido una gran importancia durante la última década (Helmont y Eberle, 2007), debido a la búsqueda de alternativas energéticas a los combustibles fósiles. En este contexto, el hidrógeno se postula como un vector energético capaz de transportar la energía generada a partir de fuentes renovables. Consecuencia de ello son los esfuerzos que se están realizando en la dirección de mejorar las tecnologías vinculadas con éste, aumentando su eficiencia y eficacia. Dentro de las tecnologías del hidrógeno hay varios ámbitos a cubrir: producción, separación y almacenamiento. Todas ellas requieren de un importante esfuerzo investigador, y cada una de ellas está siendo abordada de forma simultánea con la esperanza de materializarse en un futuro próximo.

Actualmente la mayor parte de la producción de hidrógeno (hasta un 80%), se realiza a partir de gas natural mediante el reformado de éste con vapor de agua (Winter, 2009). El motivo es su bajo coste y relativamente sencilla tecnología. La descomposición termocatalítica o pirólisis de

metano, produce mezclas de alta concentración de hidrógeno, pero dado que la reacción está muy limitada por el equilibrio (conversión de equilibrio de metano entorno al 80% a 800 °C), se impone la necesidad de separación entre el hidrógeno y el metano no convertido.

El proceso “*steam iron*”, conocido desde principios del siglo XX (Messerschmitt, 1910), supone una posible solución al problema de la separación. Consiste en ciclos de reducción y oxidación alternativos entre el hierro y sus óxidos. La reducción del óxido de hierro se realiza mediante el gas de alimentación (hidrógeno y metano). El hidrógeno se produce en la etapa de oxidación, al hacer reaccionar vapor de agua con el hierro previamente reducido. La corriente de gas convertida en hidrógeno, con proporciones variables de agua, puede ser fácilmente separable por condensación de esta última.

Las principales reacciones del proceso son:



La reacción (r.1) sólo se produce durante el primer ciclo (primera reducción), ya que termodinámicamente no es posible reoxidar la magnetita hasta hematita con vapor en condiciones de temperatura y presión parcial moderadas como las utilizadas en este estudio ($T \leq 600$ °C, $p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1$ bar). Los ciclos del proceso “*steam-iron*” se basan por tanto en la reversibilidad de la segunda reacción (r.2).

Siguiendo con este planteamiento y para el presente trabajo, se han simulado mezclas de metano/hidrógeno como las que razonablemente podrían obtenerse en un reactor de descomposición termocatalítica de metano (TCD) (Moliner et al., 2004). A temperaturas suficientemente bajas (en torno a 500°C), el hidrógeno es capaz de reducir el óxido de hierro (Fe_2O_3 ó Fe_3O_4), manteniendo el metano su papel inerte. Como consecuencia del consumo de hidrógeno, se produce una concentración de la corriente en metano. El hidrógeno puede volver a recuperarse mediante la oxidación del hierro con vapor de agua en la etapa de oxidación. De este modo se cierra un proceso cíclico, en que el hidrógeno es consumido en la etapa de reducción (r.1) y/o (r.2 directa), y regenerado en la de oxidación (r.2 inversa).

Es muy importante caracterizar el comportamiento cinético de las reacciones involucradas y modelar correctamente cómo se verifica el proceso, ya que ésta es la clave para poder posteriormente utilizar la simulación del reactor en que se lleva a cabo el proceso como una herramienta de predicción, incluyendo la posibilidad de realizar estimaciones económicas razonables. Asimismo, el modelo cinético permite establecer pautas de operación en procesos de producción y almacenamiento, mediante ligeras modificaciones del esquema del proceso.

El principal objetivo de este trabajo ha sido establecer el modelo cinético más adecuado a la reacción de *steam-iron*, y adicionalmente modelar el comportamiento de un reactor de lecho fijo (PFR) que ha operado en nuestro laboratorio en régimen experimental. Para ello se ha tomado como base una cinética determinada mediante TGA operando en régimen de reactor diferencial (Peña et al., 2010), (Lorente et al., 2008), y un modelo básico de reactor programado en MATLAB® (Adánez et al., 2008). Los resultados obtenidos modificando, tanto el modelo cinético, como los valores de los parámetros de éste, han permitido mejorar considerablemente la capacidad de predicción del modelo de reactor, abriendo la posibilidad de integrar el modelo

de este equipo en el de un proceso de producción y purificación de hidrógeno a mayor escala. Asimismo, ha permitido interpretar algunos resultados experimentales que hasta la fecha no habían encontrado una justificación plausible.

2. Experimental

El sistema experimental se describe de forma esquemática en la Figura 1. Básicamente se divide en tres zonas: alimentación, reacción y análisis.

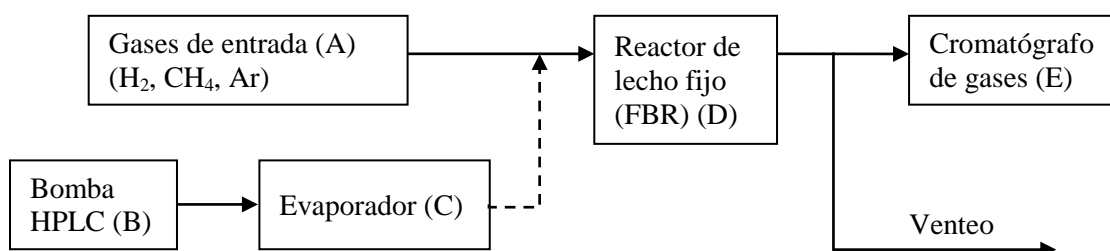


Figura 1- Diagrama de bloques de la instalación experimental

En la zona de alimentación se encuentran los medidores de flujo másico (A) que controlan el flujo de gases. Los gases utilizados fueron argón como diluyente, e hidrógeno y metano como gases reaccionantes. El caudal de agua, que se alimenta como líquido, se controla mediante una bomba HPLC (B) y se hace pasar por un serpentín que produce la evaporación del agua (C). El sistema está ajustado para mantener un flujo de vapor constante.

En la zona de reacción se encuentra el reactor PFR (D), construido en cuarzo. El lecho de óxido de hierro contiene 3.75 g de sólido compactado en un diámetro de 1.6 cm y una altura de 4.5 cm. El régimen de los experimentos ha sido isoterma. Tal condición se controla mediante un conjunto de cinco termopares colocados a distintas alturas del lecho (posición axial). Las temperaturas de trabajo han estado comprendidas entre 450°C y 600°C.

La zona de análisis consta de un cromatógrafo de gases (E) dotado de detector de conductividad térmica y dos columnas empaquetadas. El hecho de mantener el agua en forma de vapor, que también es analizada, provoca que todos los conductos de gases sean de metal, y estén calorifugados para evitar la condensación en puntos fríos de la instalación.

El sólido utilizado en los experimentos ha sido un óxido de hierro dopado con alúmina y ceria. Ha sido sintetizado mediante el método sol-gel por citratos y calcinado a 620°C (Kircherova et al., 2002). Este sólido, de características mejoradas respecto al óxido de hierro puro original, es el resultado de estudios realizados anteriormente en el que la hematita de partida había sido dopada con diferentes óxidos metálicos en pequeñas cantidades (Durán et al., 2008). La alúmina ofrece una estabilidad estructural que disminuye el efecto de sinterización, mientras el óxido de cerio, es un reconocido promotor en las reacciones de reducción y oxidación (Pérez-Alonso et al., 2006).

3. Modelo cinético

Las cinéticas que gobiernan las reacciones sólido-gas no catalíticas, pueden clasificarse según diferentes tipos de modelo matemático: modelos de nucleación, modelos de geometría decreciente, modelos de difusión y modelos de orden de reacción (Anexo I).

El modelo cinético tomado como punto de partida para este estudio ha sido obtenido a partir de experimentos realizados en termobalanza actuando como reactor diferencial (Palacios, 2009). Se ha observado que un modelo cinético de núcleo decreciente es capaz de explicar el comportamiento experimental en los procesos de reducción, mientras que las oxidaciones parecen acomodarse mejor a un modelo tipo Avrami (*Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov* ó JMAK) (Johnson y Mehl, 1939), (Avrami, 1939, 1940 y 1941), (Kolmogorov y Nauk, 1937).

Según el modelo de núcleo decreciente, las ecuaciones que describen el comportamiento del sólido son las siguientes (Levenspiel, 1999):

$$X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \quad (\text{ec. 1})$$

$$-r_A = b_r^{-1} \cdot C_{B0} \cdot \frac{\partial X_B}{\partial t} = b^{-1} \cdot C_{B0} \cdot \frac{k'}{\rho_B \cdot r_p} C_A^n \cdot \left(1 - X_B\right)^{2/3} \quad (\text{ec. 2})$$

Para las reacciones de oxidación con vapor de agua, las ecuaciones utilizadas siguen un modelo JMAK:

$$X_B = 1 - \exp(-M \cdot t^N) \quad (\text{ec. 3})$$

$$M = k \cdot C_A^n \quad (\text{ec. 4})$$

$$-r_A = b_o^{-1} \cdot C_{B0} \cdot N \cdot M^{1/N} \cdot \left(1 - X_B\right) \cdot \left(-\ln \left(1 - X_B\right)\right)^{\frac{N-1}{N}} \quad (\text{ec. 5})$$

A pesar del buen ajuste de estas cinéticas a los datos experimentales obtenidos mediante TGA, se ha observado que el modelo cinético no es capaz de predecir fenómenos como el efecto de “frenado” de la reacción que se verifica en un reactor de lecho fijo. El motivo es que en la termobalanza, y debido a su configuración (reactor diferencial con evacuación inmediata de gases), en ningún momento se produce una presión de vapor de agua suficientemente alta como para llegar a una situación de equilibrio de reacción.

Para intentar acomodar dicho fenómeno, se ha considerado la posibilidad de incluir el efecto del equilibrio entre especie reactiva y producto, utilizando una expresión al estilo de las ecuaciones tipo *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson* (LHHW) (Levenspiel, 1999). De este modo, la ec. 4 se transforma en la ec. 6:

$$M' = k \cdot C_A \left(1 - \frac{C_A}{C_{A,eq}}\right)^n \quad (\text{ec. 6})$$

De esta forma el equilibrio en la reacción queda descrito por el parámetro K_{eq} , que corresponde con el cociente entre la concentración de producto y la concentración de reactivo elevados a 4 (coeficiente estequiométrico), y que puede ser predicho de forma teórica a partir del valor de la

energía libre de Gibbs (ΔG°). Según la reacción r.2, la constante termodinámica y la relación de equilibrio teórica pueden expresarse según la (ec. 7).

$$K_{\text{eq,red}} = \frac{H_2O^4}{H_2^4} = R_{\text{eq,red}}^4 \quad (\text{ec. 7})$$

Para la etapa de oxidación, el valor de la relación de equilibrio se corresponde con la inversa.

$$K_{\text{eq,red}}^{-1} = K_{\text{eq,ox}} \quad (\text{ec. 8})$$

Además, la forma derivada de las ecuaciones cinéticas se puede englobar en una generalizada (Sestak y Berggren, 1971):

$$\frac{dX_B}{dt} = k \cdot X_B^a \cdot (1 - X_B)^b \cdot -\ln(1 - X_B)^c \quad (\text{ec. 9})$$

Los valores de a, b y c pueden encontrarse en el Anexo I. De esta manera la simulación es más versátil, al poder ensayar varios tipos de modelos cinéticos cambiando únicamente estos parámetros.

4. Modelo de reactor de lecho fijo (FBR)

El reactor simulado corresponde a un modelo de lecho fijo ideal (flujo pistón para el gas), en el que se produce la reacción gas-sólido no catalítica. Debido a la complejidad de simulación de este tipo de reacciones, se han adoptado las siguientes hipótesis:

- A pesar de que las reacciones tiene un carácter endotérmico (reducción) o exotérmico (oxidación), las reducidas dimensiones del lecho hacen que existan evidencias empíricas de isotermicidad, siendo el gradiente térmico comparable a la precisión máxima de los termopares.
- Motivado parcialmente por la hipótesis anterior, se considera que no existen perfiles radiales de temperatura ni concentración. En consecuencia, el reactor se considera unidimensional (eje “z”) y sin difusión.
- El sistema opera intrínsecamente en estado no estacionario debido al consumo del reactivo sólido y gaseoso, variables en el tiempo y la posición.

En consecuencia, las ecuaciones que rigen el comportamiento del reactor de lecho fijo ideal en estado no estacionario para la reducción y oxidación del sólido pueden describirse según las (ec. 10) y la (ec. 11).

$$u \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} + -r_A = 0 \quad (\text{ec. 10})$$

$$b \cdot -r_A = (C_{B0}) \cdot \frac{\partial X_B}{\partial t} \quad (\text{ec. 11})$$

Éstas, junto con las ecuaciones de velocidad ec. 2 y ec. 5, conforman todas las ecuaciones necesarias para la simulación del reactor. No obstante, para aumentar la versatilidad del modelo de reactor, se ha optado por utilizar la ecuación generalizada (ec. 9), con la que se pueden realizar las simulaciones con varios modelos cinéticos.

El cálculo de las ecuaciones en derivadas parciales se llevó a cabo mediante un método de diferencias finitas hacia atrás, tanto en espacio como en tiempo (ecuaciones 12 y 13). Este método, no sofisticado, es suficiente para obtener resultados acordes a la realidad, siempre que el tamaño de paso sea suficientemente reducido.

$$C_A^{z,t} = \frac{C_A^{z,t-1} + u \cdot \frac{\Delta t}{\Delta z} \cdot C_A^{z-1,t} - \Delta t \cdot (-r_A)^{z,t-1}}{1 + u \cdot \frac{\Delta t}{\Delta z}} \quad (\text{ec. 12})$$

$$X_B^{z,t} = X_B^{z,t-1} + \frac{\Delta t \cdot b \cdot (-r_A)}{C_{B0}} \quad (\text{ec. 13})$$

El algoritmo de simulación del comportamiento del reactor ha sido programado en lenguaje MATLAB®.

5. Ajuste integral de datos

Los resultados de la simulación del reactor utilizando las cinéticas diferenciales a partir de los datos cinéticos de pérdida de peso en TGA, no ofrecieron la verosimilitud esperada respecto a los observados en el reactor FBR. Particularmente, y a modo de ejemplo, las Figuras 2 y 3 muestran la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo de reactor durante la etapa de oxidación utilizando dicha cinética.

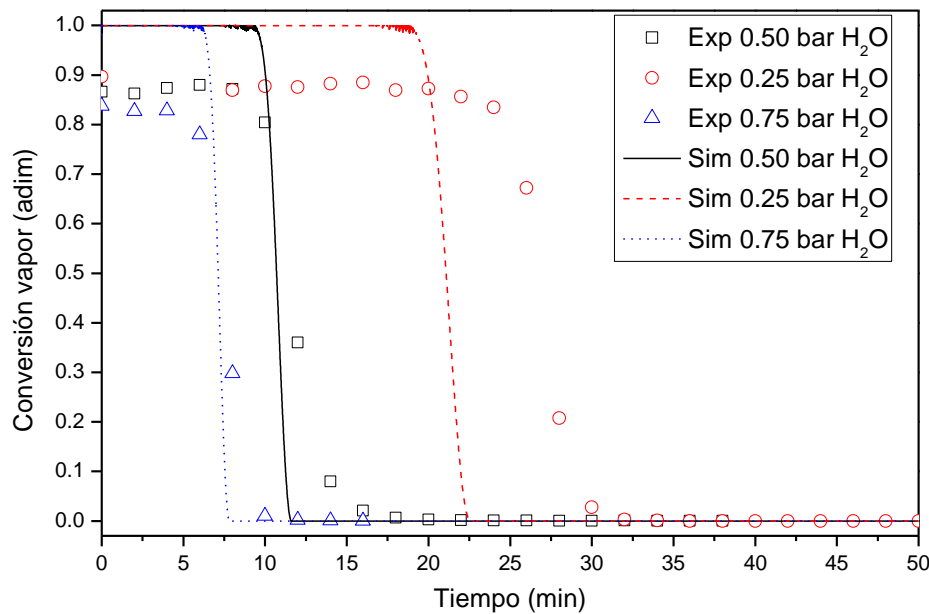


Figura 2.- Conversión de vapor para diferentes presiones parciales de vapor de agua en la alimentación para el proceso de oxidación. T = 500°C, 1^{er} ciclo.

La Figura 2 muestra los valores de conversión de vapor de agua en la etapa de oxidación para tres presiones parciales de vapor de agua diferentes en la alimentación (0.25 bar, 0.50 bar y 0.75 bar).

Se observa una considerable diferencia de comportamientos entre las predicciones efectuadas por el modelo (curvas) y los datos experimentales (símbolos). Durante los primeros minutos de reacción, la curva teórica muestra una conversión del 100% en todos los casos, e independientemente de la presión parcial de vapor introducida en el reactor. Este hecho es debido a que en la termobalanza (sistema con el que se obtuvo la cinética diferencial), el equilibrio de reacción entre especies gaseosas no fue tenido en cuenta a la hora de establecer el modelo cinético. El motivo es que los productos de reacción son evacuados instantáneamente tras producirse, y por tanto nunca llega al alcanzarse tal equilibrio entre hidrógeno y vapor de agua. Asimismo, en la zona próxima a la bajada brusca de conversión, se observan problemas de estabilidad en las curvas simuladas frente a las experimentales, que son considerablemente más suaves.

Similar efecto puede apreciarse en la Figura 3, en la que se muestran las conversiones de vapor para etapas de oxidación al llevar a cabo el proceso a distinta temperatura de operación (450, 500 y 550 °C).

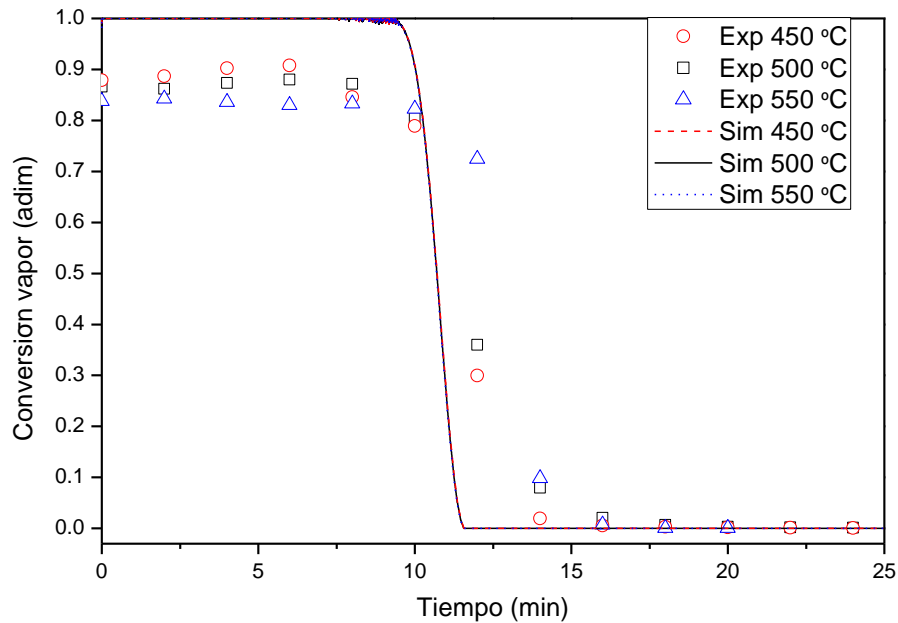


Figura 3.- Conversión de vapor para diferentes temperaturas de operación para el proceso de oxidación. $p_{H_2O} = 0.5$ bar, 1^{er} ciclo.

Como en la figura anterior (Figura 2), el efecto de equilibrio entre reactivos y productos no se ha tenido en cuenta para las curvas simuladas, siendo los parámetros cinéticos los correspondientes al ajuste diferencial (ver Tabla 1). El comportamiento de las simulaciones adolece de los mismos problemas que en el caso anterior, al no tener en cuenta el equilibrio termodinámico. Muestran inestabilidad en los cálculos (zona “encrespada” en torno a los 10 minutos) y una pendiente más acusada que los datos experimentales. Una particularidad de esta figura es el hecho de que la Energía de Activación (E_a) para el proceso de oxidación es nula, lo que implica que las tres curvas teóricas coinciden. Sin embargo, en los datos experimentales se aprecian ligeras diferencias entre ellos. Asimismo, en los datos experimentales, se observa una

cierta dependencia de la conversión inicial con la temperatura, lo que no ocurre con la predicción del modelo. Esta diferencia puede achacarse al distinto valor de la conversión de equilibrio para cada temperatura.

Teniendo en cuenta estas deficiencias en la capacidad predictiva del modelo cinético diferencial, se procedió a confeccionar un nuevo modelo cinético basado en el ajuste integral de datos experimentales medidos a la salida del reactor PFR. El algoritmo confeccionado (Figura 4), presenta las ventajas de simular el reactor de lecho fijo, por lo que el efecto de lecho, y su influencia sobre la cinética está incluido “*de facto*”. Adicionalmente, las modificaciones introducidas en la ec. 6 respecto a la ec. 4, asumen el efecto del equilibrio de reacción entre las especies gaseosas (H_2 y H_2O). Ambas modificaciones tienen la intención de salvaguardar los problemas enunciados bajo este mismo epígrafe.

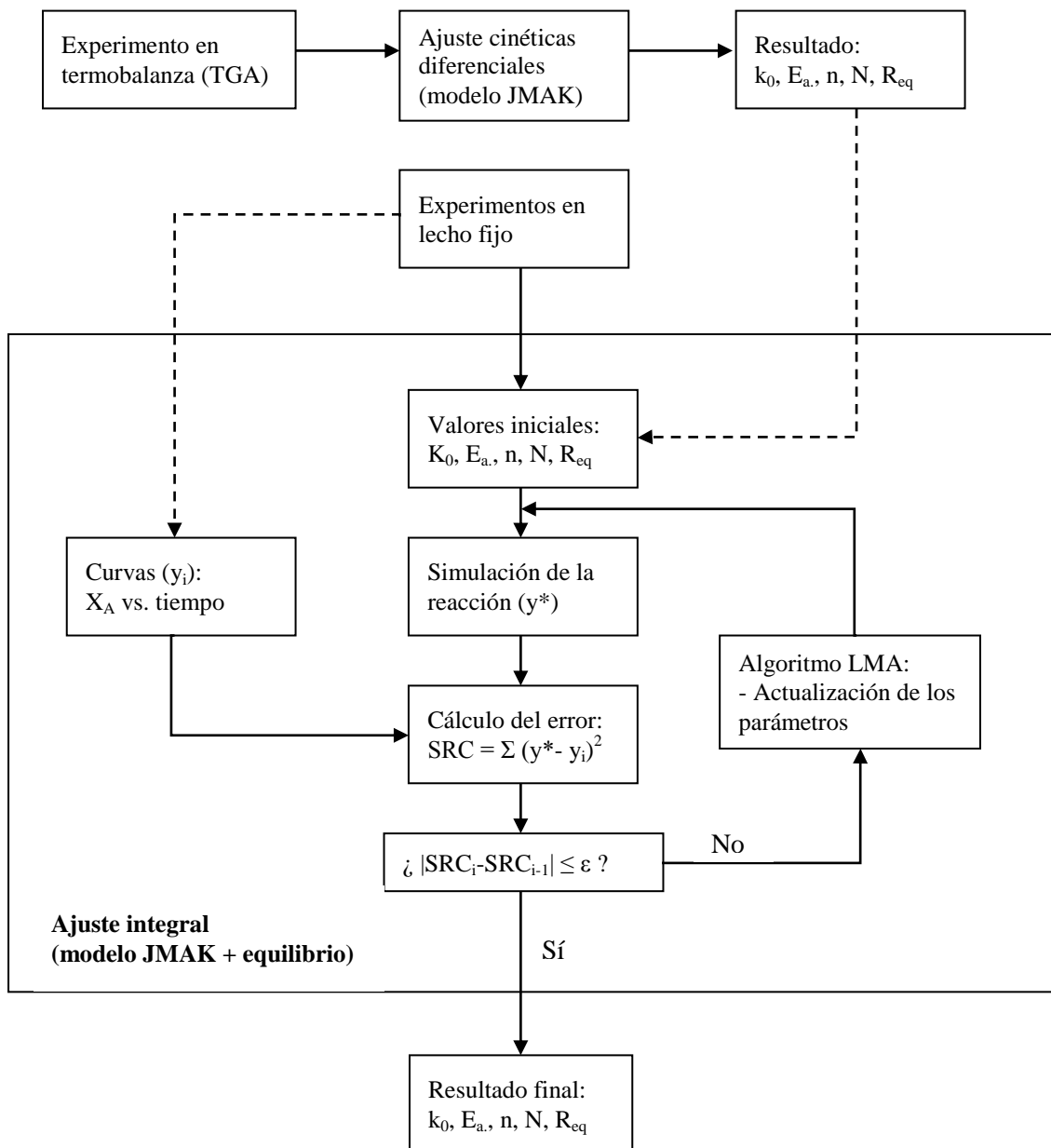


Figura 4.- Diagrama del algoritmo de optimización de los parámetros cinéticos utilizando el modelo JMAK y equilibrio en el reactor PFR.

Puesto que la fuente principal de error, son los valores de los parámetros cinéticos adjudicados en el análisis cinético diferencial, se planteó recalcularse el valor de estos parámetros mediante un método de ajuste integral de datos. Este planteamiento exige que los mencionados parámetros sean obtenidos a partir de los datos experimentales obtenidos en el reactor PFR. Adicionalmente, pueden utilizarse los modelos cinéticos basados en JMAK, debido a la adecuación que presentan tanto en la reacción de reducción como de oxidación.

El programa confeccionado lleva a cabo la simulación de la reducción u oxidación del lecho de sólido, tomando como punto de partida los valores de los parámetros obtenidos en el análisis cinético diferencial. Los resultados así obtenidos, son comparados con los datos empíricos obtenidos a la salida del reactor de lecho fijo. A partir de la diferencia entre ambos se obtiene el valor del error cometido (SRC: suma de residuos al cuadrado), que es minimizado a través de un algoritmo de optimización basado en el de *Levenberg-Marquardt* (LMA) (Levenberg, 1944), (Marquardt, 1963). Este método ha sido escogido por considerarse el más idóneo debido a su robustez y bajo número de iteraciones necesario.

En el proceso de ajuste integral de datos, cada iteración del algoritmo de optimización requiere la simulación completa del lecho del sólido con un conjunto de valores de los parámetros cinéticos. Dependiendo de la exactitud demandada, los tiempos de ejecución relacionados con cada una de las simulaciones completas del reactor están comprendidos entre los 2 y 10 minutos en un ordenador basado en un procesador Intel Pentium® 4 a 3.2 GHz. El ajuste integral de un conjunto de datos empíricos obtenidos con temperatura y presión parcial de alimentación constante, puede llevar en torno a un día completo de cálculo con este mismo tipo de máquina.

Debido al gran volumen de datos empíricos obtenidos en laboratorio, la simulación de cada una de las condiciones de partida propuestas, junto con la optimización de los parámetros cinéticos es inviable debido al elevado tiempo de cálculo necesario si se utilizan procesadores como los enunciados anteriormente. Para solucionarlo, el algoritmo ha sido adaptado para poder ser ejecutado en el clúster de supercomputación HERMES del i3A (Hermes, 2010). Una prueba de la mejora producida es la reducción del tiempo de ejecución en aproximadamente un factor de 50.

Para la obtención de los valores óptimos de los parámetros se ha procedido a la estrategia de ajustar primeramente cada una de las curvas empíricas por separado, con presión parcial de alimentación y temperatura fija (ajuste diferencial individual). Posteriormente, con los parámetros cinéticos calculados para todas las reducciones y oxidaciones, se ha utilizado el promedio de los anteriores como valores iniciales para ajustar todas las curvas a un único juego de parámetros cinéticos (ajuste integral global). Cabe recordar en este punto, que los modelos cinéticos deben ser únicos (para todas las reducciones por un lado, y para todas las oxidaciones por otro), y por tanto, todos y cada uno de los datos experimentales deben contribuir a que los valores de los parámetros de éstos sean los mejores posibles.

6. Resultados y discusión

Siguiendo la estrategia de cálculo mencionada anteriormente (ajuste global tras ajuste individual), se han estudiado las variaciones que se producen en el comportamiento del lecho de sólido al modificar las condiciones de operación. La cantidad de datos ajustados es elevada.

En el caso de las reducciones se han ajustado 45 curvas y para las oxidaciones 50 curvas. Todas ellas corresponden a 4 temperaturas diferentes, 5 presiones parciales de gas reactivo diferentes y 5 ciclos de reducción-oxidación sucesivos.

En las reducciones, debido a la baja conversión no se aprecian los cambios con nitidez (figura 5). A pesar de ello, en la ampliación se puede observar como las mejoras realizadas han sido muy favorables. Se ha observado que no existe desaceleración a lo largo de los ciclos y el tiempo de reacción es de un orden de magnitud mayor que en las oxidaciones. Además, las velocidades de reacción son más bajas que en las oxidaciones y no llegan al equilibrio al pasar por el lecho.

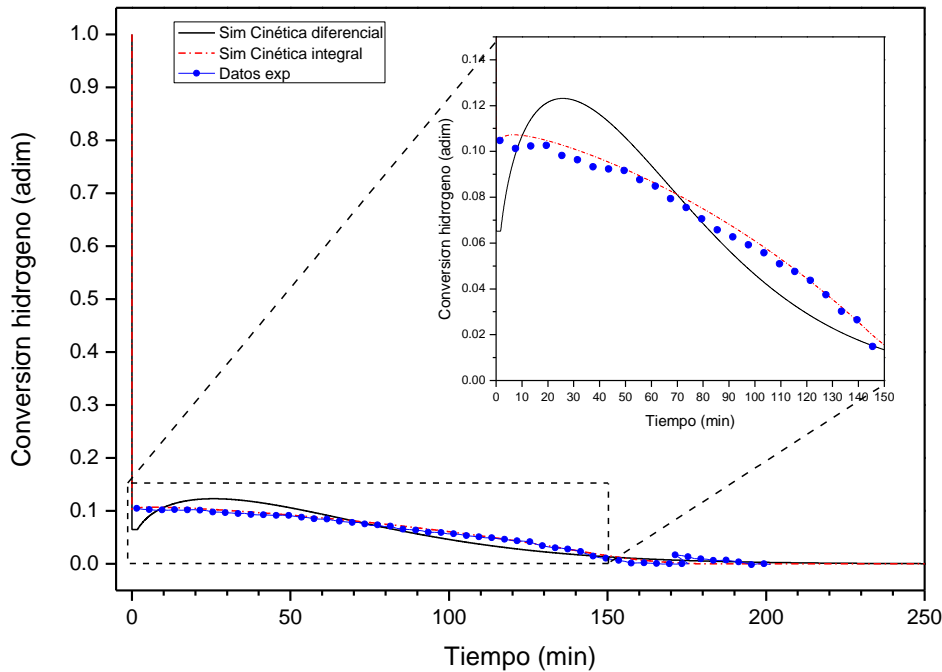


Figura 5 - Detalle de las curvas simuladas con la cinética diferencial y con la cinética integral en la reducción a 500 °C, $p_{H_2}=0.5$ bar y 2º ciclo.

En las etapas de oxidación es donde mejor se aprecian las mejoras introducidas por el ajuste integral de datos. La figura 6 muestra el cociente del factor pre-exponencial (k_0) de los distintos ciclos, respecto al del primero (k_0^1) en las etapas de oxidación, y para las condiciones consideradas estándar ($T= 500$ °C, $p_{H_2O}= 0.5$ bar). En ésta, puede apreciarse una pérdida de reactividad del sólido con una tendencia de caída exponencial a lo largo de los ciclos y con un valor residual (k_∞) aproximadamente constante, la cual puede explicarse con la ecuación 14 y 15 (Corella et al., 1988).

$$-\frac{dk_0^{ciclo}}{d ciclo} = \sigma \cdot k_0^{ciclo} - k_\infty \quad (ec. 14)$$

$$\frac{k_0^{ciclo}/k_0^1 - k_\infty}{1 - k_\infty} = \exp -\sigma \cdot (ciclo - 1) \quad (ec. 15)$$

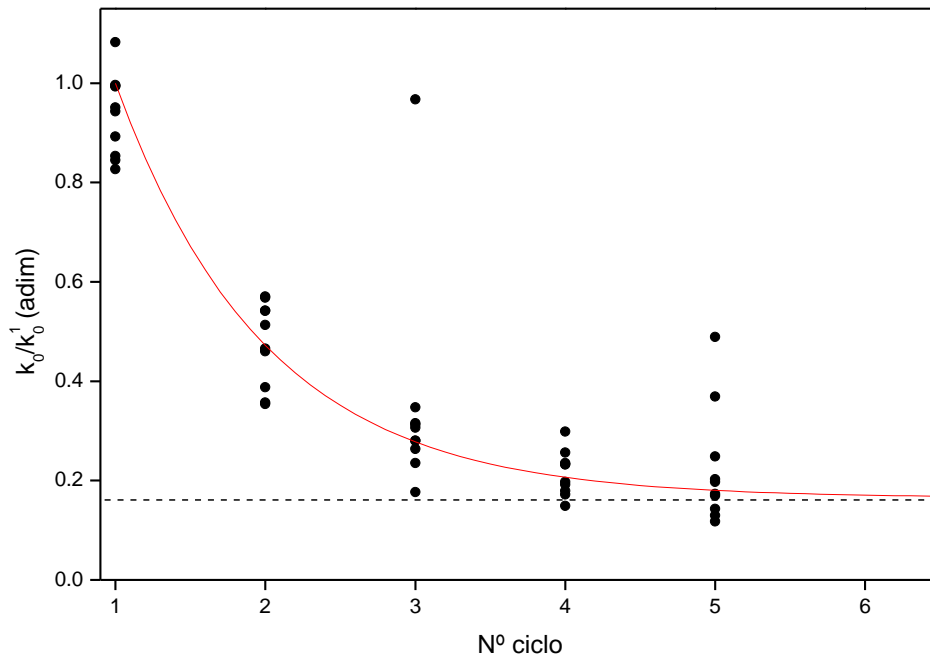


Figura 6 - Factores pre-exponenciales de las etapas de oxidación, relativas al del primer ciclo ($T= 500\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}= 0.5\text{ bar}$).

En la figura 7 se representan los resultados del experimento considerado estándar ($T = 500^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5\text{ bar}$) para varios ciclos y las simulaciones correspondientes a las mismas condiciones. Comparando ambas gráficas se puede observar como la ecuación 15, implementada en la simulación, es capaz de predecir el comportamiento de la conversión de vapor en las oxidaciones a lo largo de los ciclos.

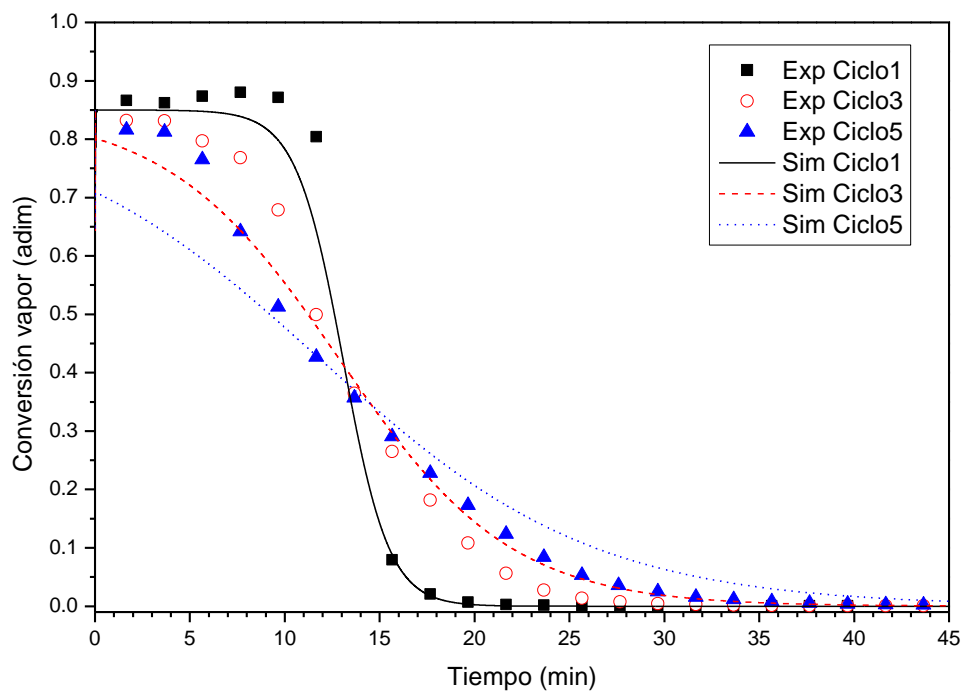


Figura 7 - Conversión de vapor experimentales para diferentes ciclos de operación para el proceso de oxidación. $T = 500^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5 \text{ bar}$.

La Figura 8 muestra la comparación entre las curvas experimentales y las simuladas de las oxidaciones a diferentes presiones parciales de vapor de agua en la alimentación. La principal mejora es que los valores iniciales de conversión corresponden a las conversiones de equilibrio mostradas por los datos experimentales. Las velocidades de reacción han disminuido lo suficiente para que muestren unas curvas más suavizadas y acordes con los datos experimentales.

El efecto de la temperatura se puede observar en la Figura 9. A diferencia de los resultados descritos en la Figura 3, con el ajuste integral de datos, el modelo es capaz de predecir las conversiones iniciales que corresponden básicamente al equilibrio termodinámico entre el reactivo (agua) y el producto (hidrógeno). Del mismo modo, las energías de activación para el proceso de oxidación son nulas, debiéndose la diferencia de comportamiento exclusivamente al mayor valor de la conversión de equilibrio a cada una de las temperaturas. El valor nulo de la energía de activación para el proceso de oxidación, parece estar motivado por un proceso de difusión interna de reactivos (vapor de agua) hacia el interior del sólido (hierro metálico). Este fenómeno (que no depende de la velocidad con la temperatura) ha sido constatado experimentalmente (Palacios, 2009).

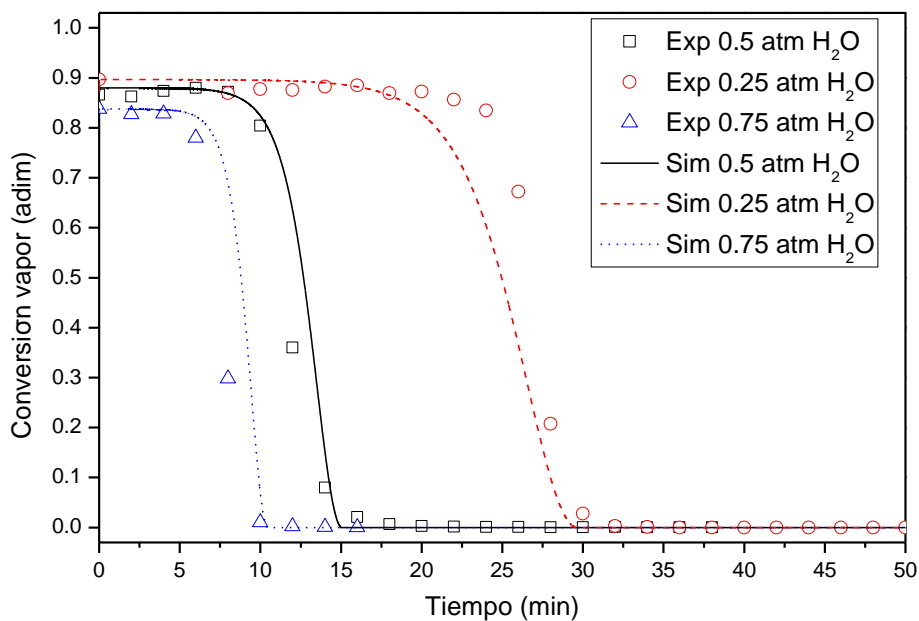


Figura 8 - Conversión de vapor de agua para diferentes presiones parciales en la alimentación para las reacciones de oxidación. T = 500°C, 1^{er} ciclo.

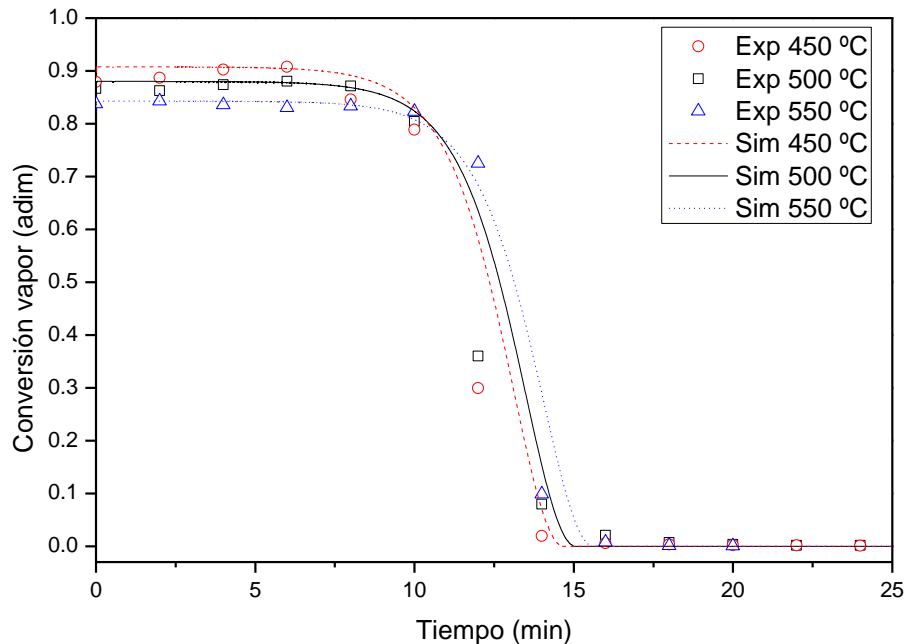


Figura 9 - Conversión de vapor para diferentes temperaturas de operación para las reacciones de oxidación. p_{H₂O} = 0.5 bar, 1^o ciclo.

Si se comparan los valores de los parámetros con la cinética diferencial tomada como punto de partida, con los valores mejorados mediante el ajuste integral de datos (Tabla 1), puede

observarse que el factor pre-exponencial de las reducciones es un orden inferior, mientras en las oxidaciones es aproximadamente la mitad. A partir del quinto ciclo, según la ecuación 15, disminuye hasta 0.165 como valor asintótico constante (figura 5). Tanto el orden de reacción del gas, como la constante N de Avrami, son próximos a la unidad.

Finalmente, el equilibrio se ha ajustado también con una función lineal dependiente de la temperatura según la ec. 16

$$X_{eq} = b + m \cdot T \quad (\text{ec. 16})$$

Las desviaciones de los valores teóricos de la conversión de equilibrio obtenido mediante el software HSC[®] 5.11 (*Outotec Research Oy*), son achacables a errores experimentales. La Figura 10 muestra la comparación entre los valores teóricos y los experimentales.

Tabla 1: Valores de los parámetros cinéticos con cinética diferencial y cinética integral.

Parámetro cinético	Unidades	Cinética diferencial (Curva a curva)	Cinética integral (promedio)	Cinética integral (global)
Reducción				
Factor pre-exponencial	k_{or} (atm ⁻ⁿ min ^{-N})	$4 \cdot 10^4$	$3.9 \cdot 10^3$	$4.8 \cdot 10^3$
Energía de activación	E_{ar} (kJ/kmol)	$7.5 \cdot 10^4$	$7.7 \cdot 10^4$	$7.7 \cdot 10^4$
Orden n de reacción del gas	n_r (adim)	1.19	1.23	1.1
Constante N de Avrami	N_r (adim)	1.39	1.13	1.0
Coef. conversión equilibrio	b_r (adim)	---	0.45	0.6
Coef. Conversión equilibrio	m_r (K ⁻¹)	---	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-4}$
Oxidación				
Factor pre-exponencial	k_{oo} (atm ⁻ⁿ min ^{-N})	3.019	0.79	$1.68 \cdot k_0^{\text{ciclo}}$
Energía de activación	E_{ao} (kJ/kmol)	0	0	0
Orden n de reacción del gas	n_o (adim)	0.68	0.75	0.8
Constante N de Avrami	N_o (adim)	0.95	0.95	1.0
Coef. conversión equilibrio	b_o (adim)	---	1.44	1.6
Coef. conversión equilibrio	m_o (K ⁻¹)	---	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$
Coef. pérdida reactividad	σ	---	---	1
Factor pre-exp. residual	k_{∞}	---	---	0.165

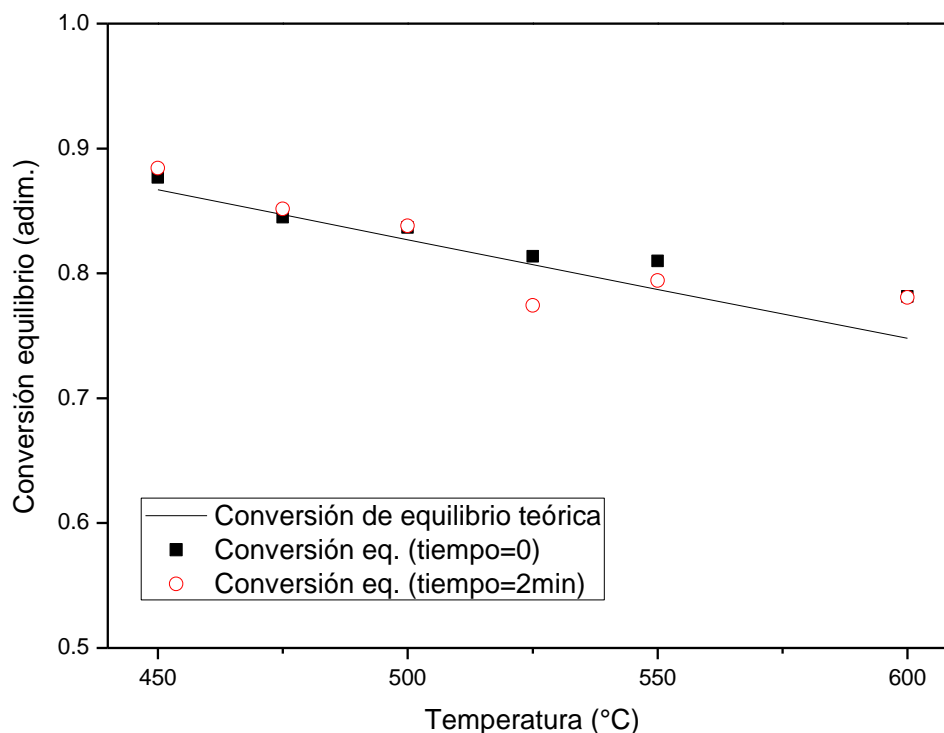


Figura 10 – Conversión de equilibrio teórica y conversión experimental en los primeros instantes de la reacción

7. Conclusiones

Se ha simulado un reactor de lecho fijo con las modificaciones oportunas para que muestre el efecto del equilibrio termodinámico existente entre las especies reaccionantes y el efecto de lecho. Este equilibrio no había sido tenido en cuenta en el modelo cinético original (cinética diferencial), obtenido a partir de datos procedentes de un sistema termogravimétrico. Para llevar a cabo esta importante mejora, los valores de los parámetros cinéticos han sido optimizados mediante un algoritmo basado en el método de Levenberg-Marquardt.

Mediante el ajuste individual de los datos se ha conseguido observar el efecto que provoca la temperatura, la presión parcial de reactivo, así como el número de ciclo. En las oxidaciones se observa que tras cada ciclo de reducción-oxidación, la reactividad disminuye de forma potencial y que la dependencia de la cinética respecto a la temperatura es despreciable. Por el contrario, las reducciones no pierden actividad a lo largo de los ciclos, indicando que es el proceso de oxidación el que puede limitar la vida útil del sólido.

Como consecuencia del elevado número de datos y condiciones de operación, puede concluirse que los resultados obtenidos se consideran suficientemente representativos del proceso estudiado.

Como conclusión final al estudio, el modelo de reactor basado en la cinética integral es capaz de ser utilizado para describir muy adecuadamente el proceso “*steam-iron*” para la purificación de

corrientes de hidrógeno y metano. Éste puede ser utilizado para llevar a cabo cambios de escala, o predecir el efecto de la variación de la presión parcial de reactivos o la temperatura. Asimismo se configura como una excelente plataforma para abordar el cálculo de los previsible perfiles de temperatura y concentración en dimensionales axiales y radiales que deberán darse en reactores de mucho mayor envergadura.

8. Agradecimientos

Este trabajo ha sido soportado por el programa de becas de Iniciación a la Investigación del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (i3A) y el proyecto CENIT-SPHERA (CDTI), del cual, Gas Natural SDG es la empresa líder del consorcio.

9. Nomenclatura

X_B, α	Conversión de sólido (adim)
t	Tiempo (min)
τ	Tiempo de conversión completa de partícula (min)
$-r_A$	Velocidad de reacción del gas ($\text{mol m}^{-3} \text{min}^{-1}$)
b	Relación estequiométrica (adim)
C_{B0}	Concentración inicial de sólido (mol m^{-3})
k	Constante cinética del modelo JMAK ($\text{bar}^{-n} \cdot \text{min}^{-N}$)
k'	Constante cinética del modelo MND ($\text{mol}^n \text{min}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{m}^{-1}$)
k_0^{ciclo}	Constante pre-exponencial en el ciclo i ($\text{bar}^{-n} \cdot \text{min}^{-N}$)
k_∞	Constante pre-exponencial residual (adim)
σ	Constante de pérdida de reactividad (adim)
ρ_B	Densidad del sólido (kg m^{-3})
r_p	Radio de partícula (m)
C_A	Concentración del gas reactivo (mol m^{-3})
C_A^*	Concentración del gas producto (mol m^{-3})
R_{eq}	Relación de equilibrio (adim)
K_{eq}	Constante termodinámica de equilibrio (adim)
M	Constante cinética modificada (min^{-N})
M'	Constante cinética modificada con equilibrio (min^{-N})
u	Velocidad de flujo (m/min)

Superíndices

n	Orden de reacción del gas (adim)
N	Constante de Avrami (adim)
a, b, c	Parámetros de la ecuación generalizada
z	Posición en el eje axial
t	Posición en tiempo
*	Producto

Subíndices

A	Respecto al gas
B	Respecto al sólido
r	Reducción
o	Oxidación

Bibliografía

- Adánez I., Durán P., Romero E., Herguido J., Peña J.A., (2008). Fixed bed reactor simulation for the steam-iron process, Book of Abstracts; TP13-032, XI Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona, 2008.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I General Theory, *Journal of Chemical Physics*, 7 , p. 1103
- Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II Transformation-Time relations for random distribution of nuclei , *Journal of Chemical Physics*, 8 , p. 212.
- Avrami, M. (1941). Kinetics of phase change. III Granulation, phase change and microstructure, *Journal of Chemical Physics*, 9 , p. 177.
- Corella, J., Adanez, J. y Monzón, A. (1988), Some intrinsic kinetic equations and deactivation mechanisms leading to deactivation curves with residual activity. *Industrial Engineering Chemical Research* 27: pp. 375–381
- Duran, P., Romero E., Herguido J., Peña J. A., (2008). Separation and storage of hydrogen by redox process using modified iron oxides in fixed bed reactor, Proc. of the I Simposio Ibérico de Hidrógeno: Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas (Hyceltec), Bilbao.
- Helmont, R., Eberle U., (2007). Fuel Cell vehicles: Status. *Journal of Power Sources*, 165: pp. 833-843.
- HERMES, Clúster de Supercomputación. Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (<http://web.hermes.cps.unizar.es/wiki/index.php/Inicio>).
- HSC[®] Chemistry 5.11, Outotec Research Oy, Pori, Finland. (<http://www.outotec.com>)
- Johnson, W. A. and Mehl, R. F. (1939). Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, *AIME Transactions*, 135 (1939), p. 416.
- Kirchnerova, J., Alifanti, M. y Delmon, B. (2002). Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃-CeO₂-Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion, *Applied Catalysis A: General*, 231:pp. 65-80.
- Kolmogorov, A. N., (1937). On statistical theory of metal crystallisation, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Matematicheskaya*, 3, p. 355
- Levenberg, K.,(1944). A method for solution of certain problems in least squares, *Quarterly of Applied Mathematics*, 2 pp. 164-168.
- Levenspiel, O., (1999). Chemical Reaction Engineering., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(11)pp 4140-4143..
- Lorente E., Peña J.A., Herguido J., (2008). Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:pp. 615-626.
- Marquardt D. W., (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of Society for Industrial and Applied Mathematics*, Vol. 11, 2 pp. 431-441.

- Messerschmitt A., (1910). Process of producing hydrogen, U.S. Patent 971,206, (1910).
- Moliner R., Suelves I., Lázaro M.J., Moreno O., (2004). Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:pp. 293-300.
- Palacios A. (2009). Estudio cinético y de estabilidad de óxidos de hierro aditivados para purificación de corrientes ricas en hidrógeno. Master Thesis. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza 2009.
- Peña J. A., Palacios A., Martínez L., Romero E., Durán P., Herguido J., (2010). Effect of Impurities of the Solid on the Subsequent Hydrogen Release in Steam- Iron Process, Proceedings of the 18th World Hydrogen Energy Conference, Essen Germany, pp. 379-382.
- Pérez-Alonso F.J., Melian-Cabrera I., Granados M.L., Kapteijn F., Fierro J.L.G., (2006). Synergy of $\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxides for N_2O decomposition. *Journal of Catalysis*, 2392006;:pp. 340-346.
- Sestak, J. y Berggren, G. (1971), Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures, *Thermochimica Acta* 3 pp. 1-12.
- Winter C.J., (2009). Hydrogen energy – abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 S1-S52.

Anexo I

Modelo		Forma diferencial [§] : $f(\alpha)=(1/k) \cdot (d\alpha/dt)$	a [#]	b [#]	c [#]	Forma integral [§] : $g(\alpha)=kt$
Modelos nucleación						
Ley potencial (P2)		$2 \cdot \alpha^{1/2}$	1/2	0	0	$\alpha^{1/2}$
Ley potencial (P3)		$3 \cdot \alpha^{2/3}$	2/3	0	0	$\alpha^{1/3}$
Ley potencial (P4)	m [«]	$4 \cdot \alpha^{3/4}$	3/4	0	0	$\alpha^{1/4}$
Avrami (JMAK ó A-E) (A2)	2.00	$2 \cdot 1 - \alpha \cdot -\ln 1 - \alpha^{1/2}$	0	1	1/2	$-\ln 1 - \alpha^{1/2}$
Avrami (JMAK ó A-E) (A3)	3.00	$3 \cdot 1 - \alpha \cdot -\ln 1 - \alpha^{2/3}$	0	1	2/3	$-\ln 1 - \alpha^{1/3}$
Avrami (JMAK ó A-E) (A4)	4.00	$4 \cdot 1 - \alpha \cdot -\ln 1 - \alpha^{3/4}$	0	1	3/4	$-\ln 1 - \alpha^{1/4}$
Avrami (JMAK ó A-E) (AN)	N	$N \cdot 1 - \alpha \cdot -\ln 1 - \alpha^{N-1/N}$	0	1	(N-1)/N	$-\ln 1 - \alpha^{1/N}$
Prout-Tompkins (B1)		$\alpha \cdot (1 - \alpha)$	1	1	0	$\ln \alpha / (1 - \alpha)$
Modelos de geometría decreciente						
Área decreciente (R2)	1.04	$2 \cdot 1 - \alpha^{1/2}$	0	1/2	0	$1 - 1 - \alpha^{1/2}$
Volumen decreciente (R3)	1.08	$3 \cdot 1 - \alpha^{2/3}$	0	2/3	0	$1 - 1 - \alpha^{1/3}$
Modelos de difusión						
Difusión 1-D (D1)	0.62	$1/2 \cdot \alpha$	1	0	0	α^2
Difusión 2-D (D2)		$-\ln 1 - \alpha^{-1}$	0	0	-1	$1 - \alpha \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha$
Difusión 3-D-Jander ec. (D3)	0.57	$3/2 \cdot 1 - \alpha^{2/3} \cdot (1 - 1 - \alpha^{1/3})$	---	---	---	$1 - 1 - \alpha^{1/3}^2$
Ginstling-Brounshtein (D4)		$3/2 \cdot 1 - \alpha^{-1/3} - 1$	---	---	---	$1 - 2/3 \cdot \alpha - 1 - \alpha^{2/3}$
Modelos de orden de reacción						
Orden cero (F0/R1)		1	0	0	0	α
Primer orden (F1)		$1 - \alpha$	0	1	0	$-\ln 1 - \alpha$
Segundo orden (F2)		$1 - \alpha^2$	0	2	0	$1 - \alpha^{-1} - 1$
Tercer orden (F3)		$1 - \alpha^3$	0	3	0	$1/2 \cdot 1 - \alpha^{-2} - 1$

«: Al representar $\ln(-\ln(1-\alpha))=m \cdot \ln(t)+m \cdot \ln(k)$, la pendiente “m” es igual al parámetro “N” de Avrami en la reacción.

§: La notación f(α) y g(α) en ocasiones sale invertida dependiendo del autor.

#: Corresponde a los valores de la ecuación generalizada: $\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^a \cdot 1 - \alpha^b \cdot -\ln 1 - \alpha^c$