

12 DE AGOSTO DE 2021

PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO

Pierre Arneodo Larochette

DEPARTAMENTO FISICOQUÍMICA DE MATERIALES
GERENCIA DE INVESTIGACIÓN APLICADA
CENTRO ATÓMICO BARILOCHE



LA NECESIDAD DE PURIFICAR HIDRÓGENO

LA PRODUCCIÓN Y LAS APLICACIONES

Varios factores determinan la pureza del hidrógeno en su etapa de producción, entre ellos:

- La materia prima
- El método de producción
- Las condiciones de operación

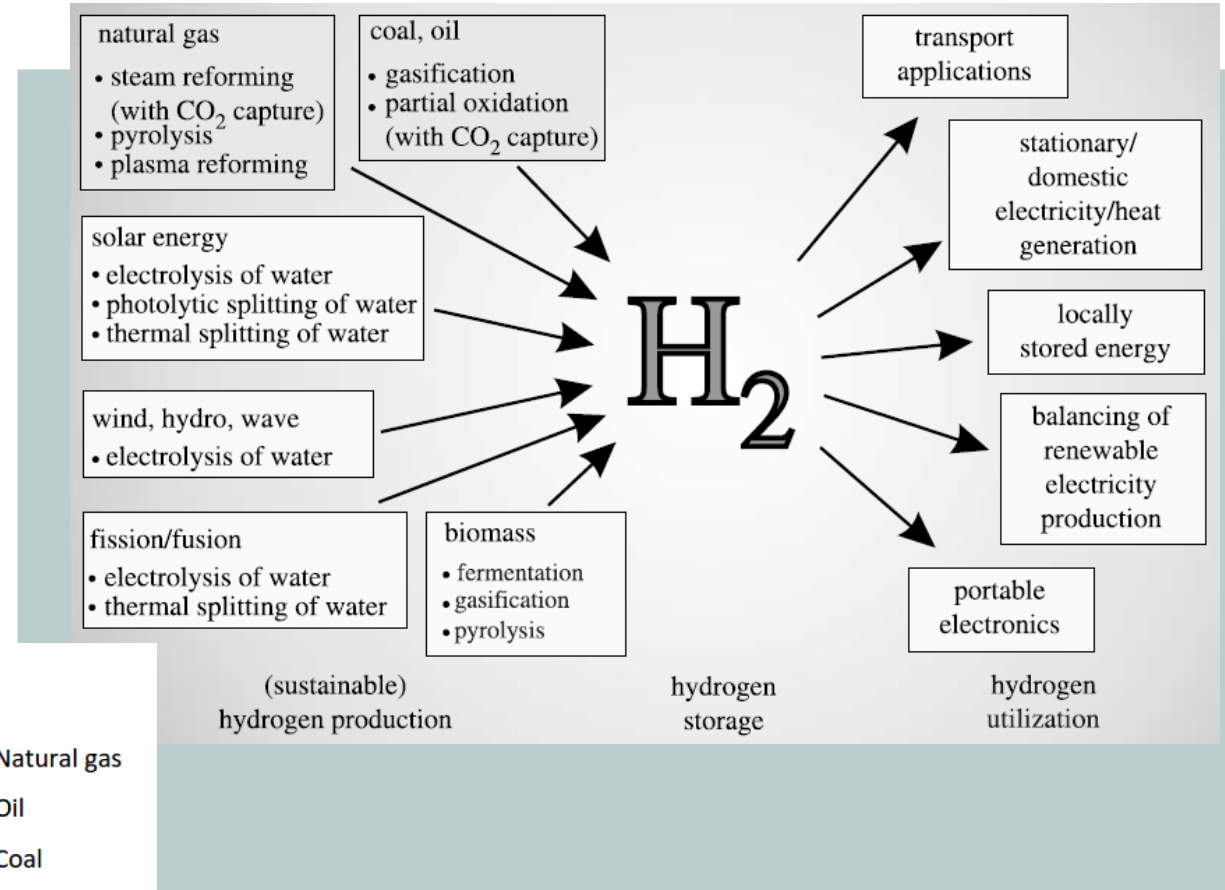
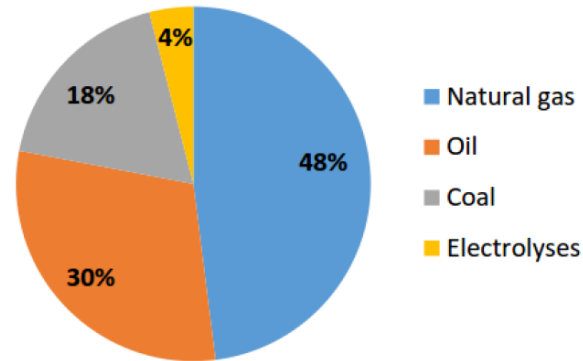
Y esta pureza condiciona las posibilidades de su utilización en aplicaciones tecnológicas.



Ilustración: F. Cova

MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE H₂

RECORDEMOS QUE EL HIDRÓGENO SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA COMBINADO CON OTROS ELEMENTOS



Hydrogen energy

P. Edwards, V. Kuznetsov, W. David
Phil. Trans. R. Soc. A. 2007, **365**, 1043.

PRODUCCIÓN DE H₂

COMPOSICIÓN DEL HIDRÓGENO CRUDO SEGÚN EL PROCESO CON EL QUE FUE OBTENIDO

Component (%)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	Ar	Total Sulfur	H ₂ O	O ₂	Others
Coal gasification [27]	25–35	35–45	15–25	0.1–0.3	0.5–1	-	0.2–1	15–20	-	-
Natural gas reforming [28]	70–75	10–15	10–15	1–3	0.1–0.5	-	-	-	-	-
Methanol reforming [29]	75–80	0.5–2	20–25	-	-	-	-	-	-	-
Coke oven gas [30]	45–60	5–10	2–5	25–30	2–5	-	0.01–0.5	-	0.2–0.5	2–5
Methanol purge gas [31]	70–80	4–8	5–10	2–8	5–15	0.1–2	-	-	-	-
Synthetic ammonia tail gas [32]	60–75	-	-	-	15–20	-	-	1–3	10–15	-
Biomass gasification [33]	25–35	30–40	10–15	10–20	1	-	0.2–1	-	0.3–1	-

[27] Gasificación de carbón

[30] Gas de horno de coque

[32] Gas de cola de síntesis de amoníaco

A review of hydrogen purification technologies for fuel cell vehicles

Z. Du, C. Liu, J. Zhai, X. Guo, Y. Xiong, W. Su, G. He

Catalysts 2021, **11**, 393.

H₂ PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE

Concentraciones máximas de contaminantes aceptables en hidrógeno para celdas de combustible, según las normas SAE J2719 e ISO 14687-2.

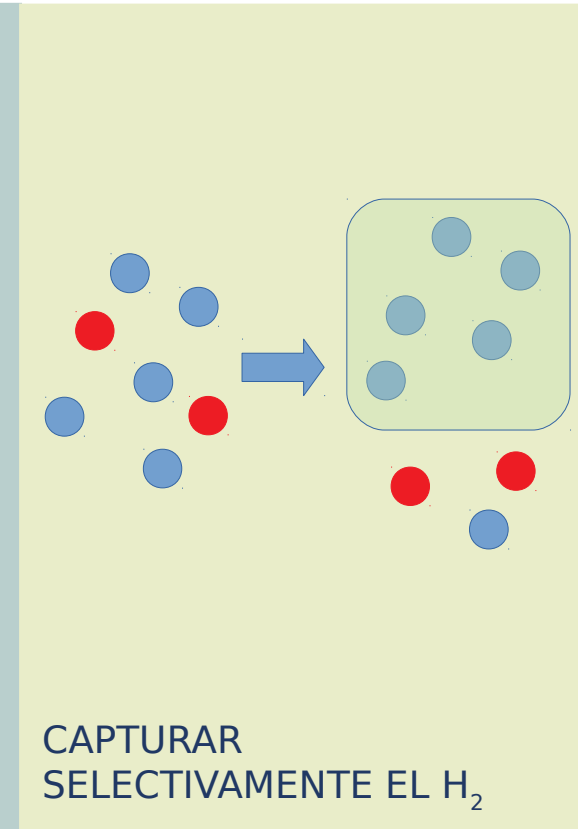
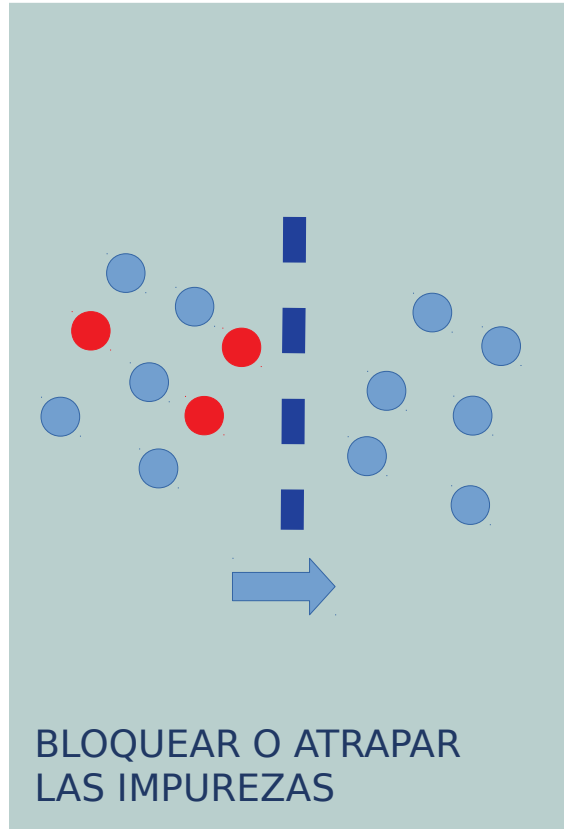
Hydrocarbons: hidrocarburos
Ammonia: amoníaco
Sulphur: azufre

Contaminant	Allowable Limit
Helium (He)	300 ppm
Nitrogen (N ₂) & Argon (Ar)	100 ppm
Water (H ₂ O)	5 ppm
Oxygen (O ₂)	5 ppm
Carbon Dioxide (CO ₂)	2 ppm
Total Hydrocarbons	2ppm
Formic Acid (CH ₂ O ₂)	0.2 ppm
Carbon Monoxide (CO)	0.2 ppm
Ammonia (NH ₃)	0.1 ppm
Total halogenated compounds ^a (Halogenate ion basis)	0.05 ppm
Formaldehyde (CH ₂ O)	0.01 ppm
Total Sulphur (incl. H ₂ S)	0.004 ppm
Particles	1 mg/kg H ₂

Hydrogen production for energy: An overview
F. Dawood, M. Anda, G. M. Shafiullah
Int. J. Hydrogen Energy 2020, **45**, 3847.

ESTRATEGIAS PARA PURIFICAR H₂

-  Hidrógeno
-  Impurezas
-  Impurezas menos perjudiciales



ALGUNOS PARÁMETROS RELEVANTES

- **Pureza**
Porcentaje de H₂ en el producto, o ppm de impurezas
- **Tasa de recuperación**
Cantidad de H₂ producido en relación al ingresado (%)
- **Caudal**
Volumen de H₂ producido por unidad de tiempo
- **Costo energético**
Energía consumida por unidad de masa (o volumen) de H₂ producido

MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE H₂

FÍSICOS

Adsorción

Separación por
membranas

Separación a
baja temperatura

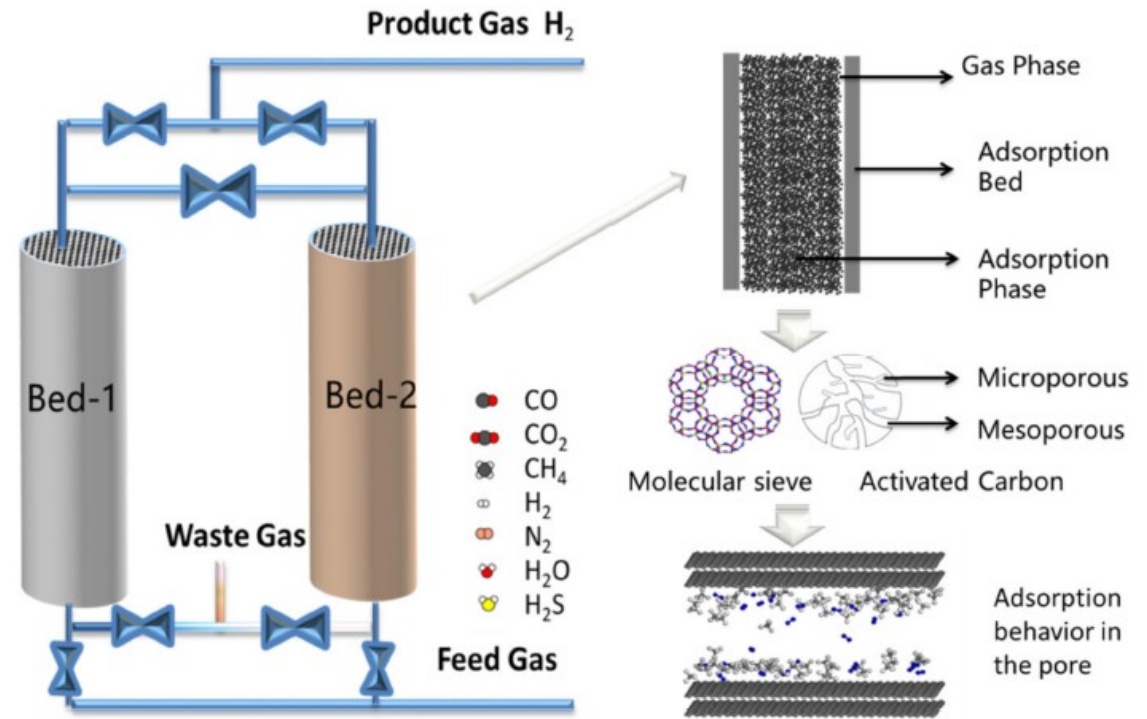
QUÍMICOS

Separación por
hidruros metálicos

Catálisis

PSA (*pressure swing adsorption*)

- En una primera etapa, a alta presión, los contaminantes se adsorben sobre el material del reactor. A la salida del mismo se obtiene H₂ de mayor pureza.
- En la segunda etapa, a baja presión, se hace circular en sentido inverso un gas de purga que arrastra los contaminantes.



A review of hydrogen purification technologies for fuel cell vehicles

Z. Du, C. Liu, J. Zhai, X. Guo, Y. Xiong, W. Su, G. He
Catalysts 2021, **11**, 393.

PSA (*pressure swing adsorption*)

- Adsorbentes tradicionales: tamices moleculares (*molecular sieves*) de zeolitas, carbón o alúmina activados, silica gel.
- Campos en desarrollo: materiales nuevos y más selectivos. Remoción de CO₂.



Adekom

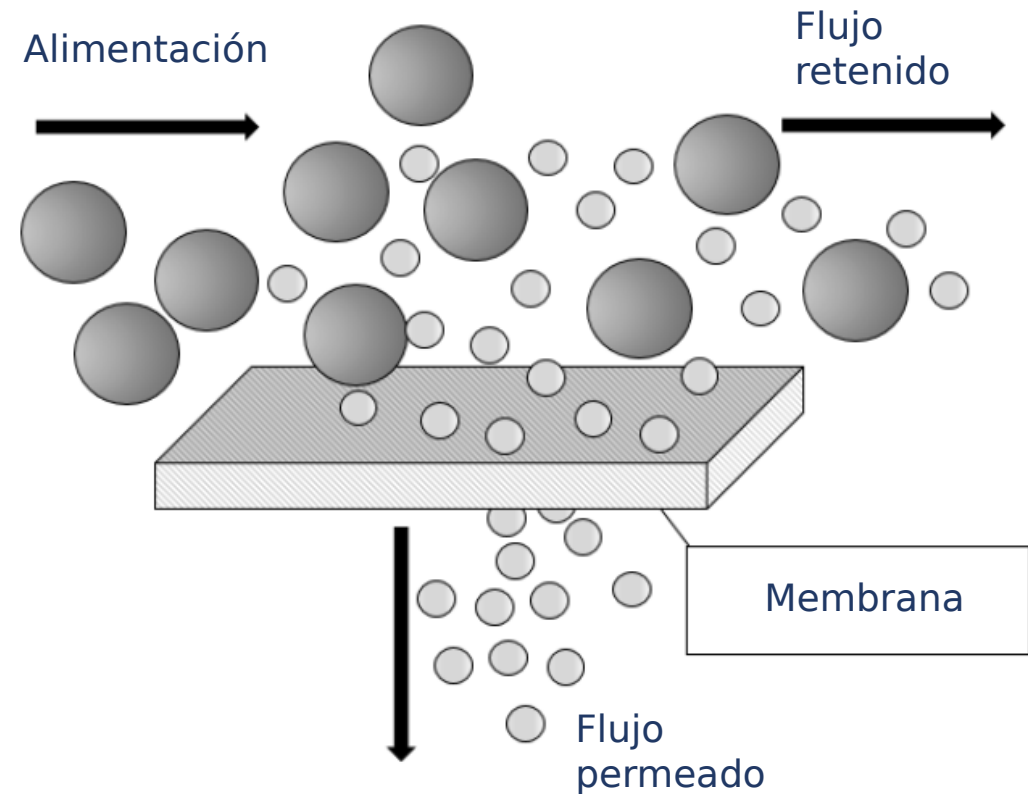


Air Products

MEMBRANAS

METÁLICAS

- El hidrógeno se disocia en electrones y protones. Los protones difunden a través de la membrana. Alta selectividad.
- Metales: Paladio (caro y frágil a bajas temperaturas), vanadio, niobio, tantalio (se oxidan). Combinaciones.



A review on the production and purification of biomass-derived hydrogen using emerging membrane technologies

H. Yin, A. Yip
Catalysts 2017, **7**, 297.

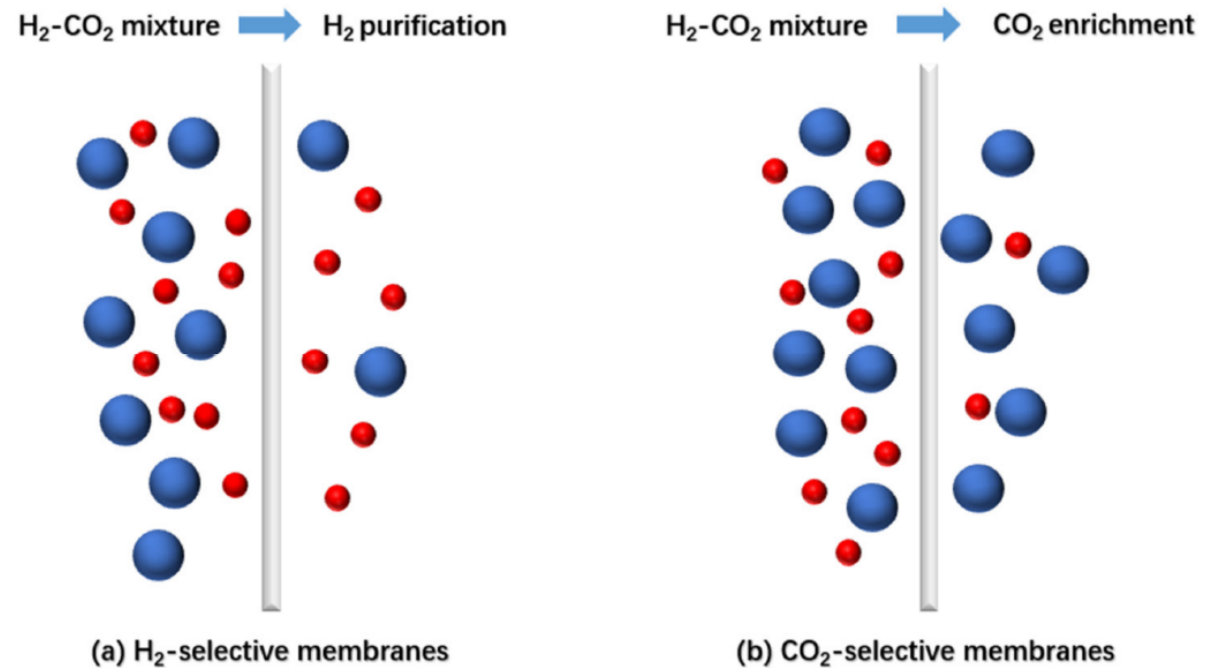
MEMBRANAS

POLIMÉRICAS

- Su funcionamiento se basa en las diferentes tasas de permeación de los compuestos.
- Compromiso permeabilidad/selectividad. Combinación con otros materiales (zeolitas, dióxido de silicio, inorgánicos, otros polímeros).

BASE CARBONO

MOF (*metal-organic frameworks*)

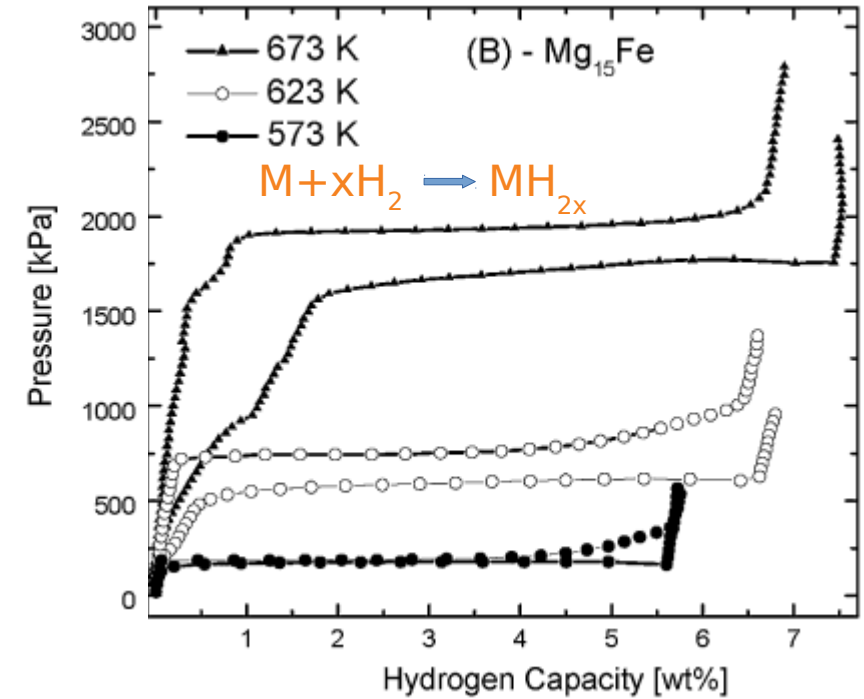
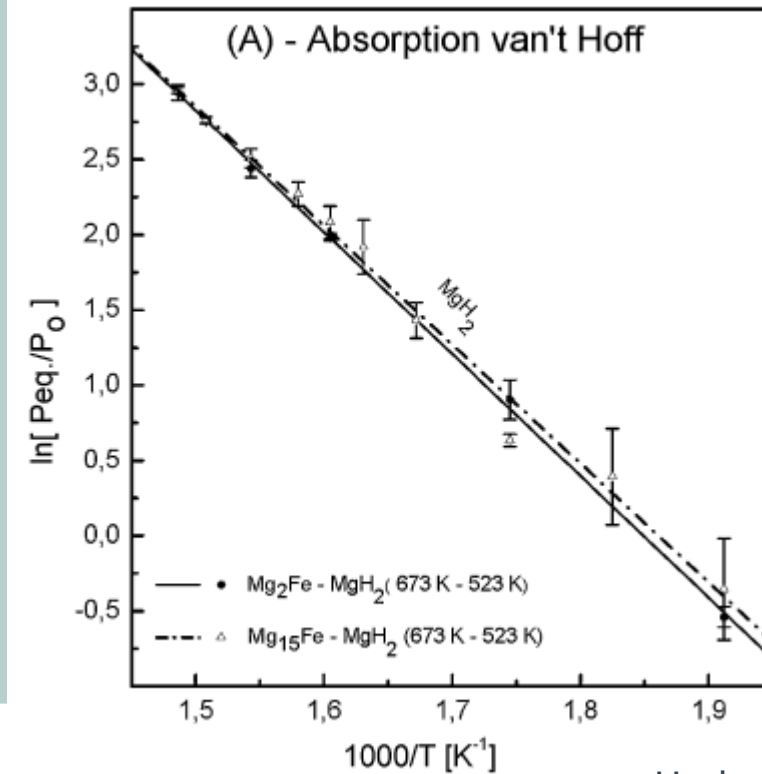


A review of hydrogen purification technologies for fuel cell vehicles

Z. Du, C. Liu, J. Zhai, X. Guo, Y. Xiong, W. Su, G. He
Catalysts 2021, **11**, 393.

HIDRUROS

- El material reacciona con el hidrógeno y forma un hidruro.
- En la reacción inversa se obtiene hidrógeno de alta pureza.
- Aspectos críticos: envenenamiento por los contaminantes y consumo de energía (entalpía de la reacción).



Hydrogen storage properties of Mg_xFe (x: 2, 3 and 15) compounds produced by reactive ball milling

J. Puzkiel, P. Arneodo Larochette, F. Gennari
J. Power Sources 2009, **186**, 185.

CATALIZADORES

- Conversión de CO en compuestos menos perjudiciales para las celdas de combustible (CO₂, metano).

CRIOGÉNICOS

- Estos métodos aprovechan las diferentes volatilidades de los compuestos. La del hidrógeno es muy alta.

EN RESUMEN

Pathway	Technology	Purity (%)	Recovery Rate (%)	R&D Area
Membrane (Diffusion) & (Membrane Reactors)	Palladium membrane	99.99,999	99	Reduce cost
	Noble metal membrane	99.8	95	Reduce working Heat
	Solid polymer electrolyte	92–98	>85	Purity/Recovery rate balance
	Polymer Membrane	99.5	>95	Mitigate Technical challenges
	Carbon membranes Metal–organic frameworks			
Chemical-Catalytic	Recombination/ Deoxygenation	99.999	99	Reduce catalyst cost Mitigate Technical challenges
	Noble/Non-Noble-based catalysts			
Physical	Water gas shift reaction			
	Metal hydride	99–99.99	75–95	Expensive/Simple to use
	Pressure swing adsorption	98–99.999	46–85	Enhance recovery rate
	Cryogenic separation	95–99.8	95	Purity/Recovery rate balance

Hydrogen production for energy: An overview

F. Dawood, M. Anda, G. M. Shafiullah
Int. J. Hydrogen Energy 2020, **45**, 3847.

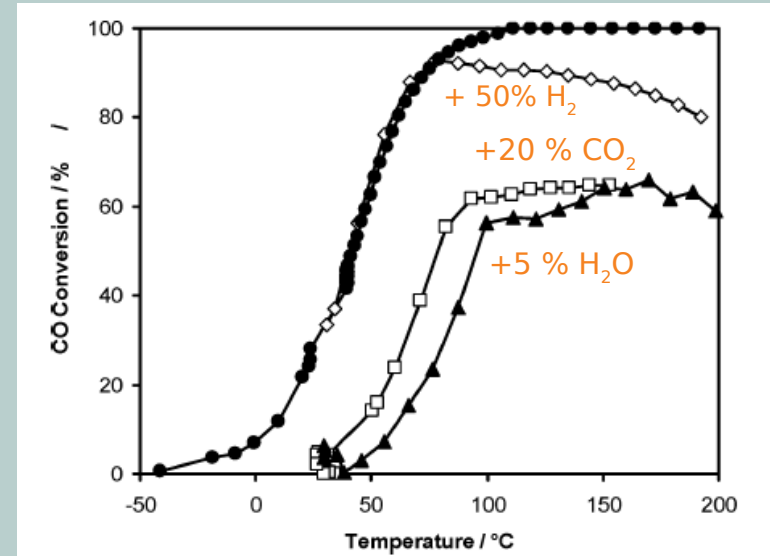
NUESTRO APORTE

OXIDACIÓN PREFERENCIAL DEL CO

Monolayer protected gold nanoparticles on ceria for an efficient CO oxidation catalyst

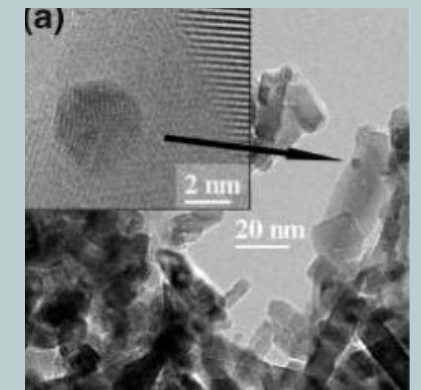
N. Hickey, P. Arneodo Larochette, C. Gentilini, L. Sordelli, L. Olivi, S. Polizzi, T. Montini, P. Fornasiero, L. Pasquato, M. Graziani
Chem. Mater. 2007, 19, 650.

- Las nanopartículas de Au sobre un soporte de CeO_2 catalizan la reacción de oxidación del CO, incluso en presencia de otros gases.



Conversión de CO en CO₂
(flujo de He con 1% de CO y 1% de O₂)

Nanopartículas de Au
(imágenes de TEM)



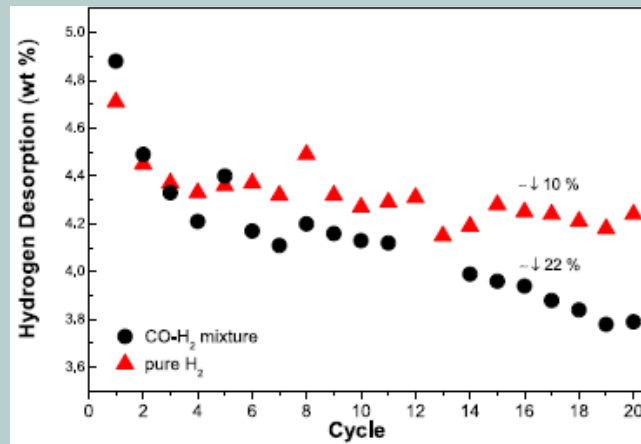
EFFECTO DEL CO EN HIDRUROS

Interaction between $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ and CO: Effect on the hydrogen storage behavior of the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH composite catalyst

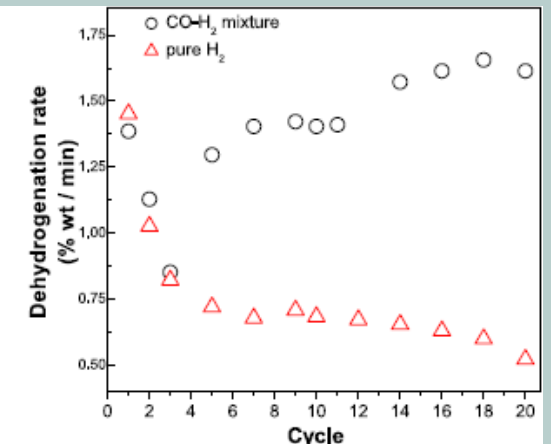
N. Gamba, G. Amica, P. Arneodo Larochette, F. Gennari
Int. J. Hydrogen Energy 2017, 42, 6024.

Mezcla con 0.1 mol de CO

- La presencia de CO degrada las propiedades del hidruro.



Capacidad de almacenamiento de H₂



Velocidad de la reacción de deshidrogenación

MUCHAS GRACIAS