

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 072**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/08** (2006.01)

**C01B 3/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2015 PCT/EP2015/067143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16041672**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2015 E 15748206 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3194331**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis de hidrógeno**

30 Prioridad:

**19.09.2014 EP 14185630**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.02.2019**

73 Titular/es:

**VITO NV (50.0%)  
Boeretang 200  
2400 Mol, BE y  
UNIVERSITEIT ANTWERPEN (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MICHIELS, KOEN;  
SPOOREN, JEROEN;  
MEYNEN, VERA y  
QUAGHEBEUR, MIEKE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 701 072 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la síntesis de hidrógeno

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5 La presente invención se refiere a métodos para la síntesis de gas hidrógeno (H<sub>2</sub>) en condiciones hidrotérmicas suaves. Los procedimientos descritos aquí se pueden usar además para el tratamiento de corrientes residuales que contienen hierro.

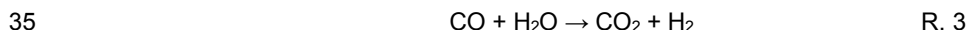
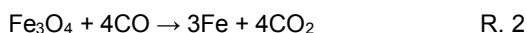
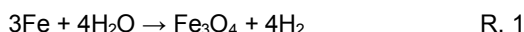
**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 El gas hidrógeno (H<sub>2</sub>) es un gas aplicado habitualmente en diversas industrias. Por ejemplo, se usa como materia prima para la producción de diferentes sustancias químicas (tales como amoníaco vía el proceso de Haber-Bosch), y como reactivo clave en refinerías, por ejemplo, en la desulfuración e hidrocrackeo. Además, el gas hidrógeno se considera que es una alternativa prometedora para los combustibles fósiles, debido a que las celdas de combustibles de hidrógeno no emiten contaminantes del aire tales como CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, a la vez que proporcionan una eficiencia energética que puede ser tres veces mayor que un motor de combustión interna típico usado en coches.

15 Los procedimientos de síntesis de hidrógeno comerciales convencionales implican típicamente el uso de combustibles fósiles, agua, o biomasa, como fuentes. Más particularmente, alrededor de 98% del gas hidrógeno anual producido globalmente se obtiene vía el reformado de hidrocarburos, que derivan de reservas de combustibles fósiles. Sin embargo, el reformado de hidrocarburos no es un procedimiento sostenible debido a que requiere el uso de combustibles fósiles y da como resultado la producción de dióxido de carbono. Por lo tanto, se requieren métodos  
20 alternativos para producir gas hidrógeno para satisfacer la demanda futura de gas hidrógeno. Actualmente se están explorando diversos procedimientos sostenibles alternativos, tal como la síntesis de hidrógeno a través de la reducción de agua.

25 Recientemente, ha habido un renovado interés en el denominado "procedimiento de vapor-hierro" y sus variantes, que es uno de los métodos conocidos más antiguos para producir hidrógeno, y se describe en la patente alemana DE 266863.

30 El procedimiento de vapor-hierro es un procedimiento cíclico para la escisión de agua que se lleva a cabo típicamente a temperatura elevada (750-850°C) y presión elevada (por encima de 70 bares). El procedimiento implica principalmente en una primera reacción (R. 1) la oxidación exotérmica de hierro metálico Fe<sup>0</sup> en presencia de vapor para formar magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y gas hidrógeno; y en una segunda reacción (R. 2), la reducción endotérmica de magnetita mediante un gas reductor tal como monóxido de carbono para obtener hierro metálico (o Fe<sup>0</sup>), dando como resultado una conversión global de agua y del gas reductor, tal como monóxido de carbono, en gas hidrógeno y dióxido de carbono (R. 3):



Según R. 1, el rendimiento máximo teórico de gas hidrógeno es igual a 4,81% en peso del hierro metálico consumido, que corresponde a 537 l de gas hidrógeno (temperatura y presión estándar) por kg de hierro metálico.

40 El procedimiento de vapor-hierro se desarrolló y estuvo operativo a principios del siglo 20, pero más tarde se sustituyó por los procedimientos más eficientes de reformado a base de combustibles fósiles. Recientemente ha ganado interés debido a su simplicidad, su flexibilidad de materia prima, su disposición para usar fuentes de energía renovables, y a la pureza elevada del hidrógeno obtenido. Sin embargo, un inconveniente importante del procedimiento de vapor-hierro sigue siendo su eficiencia limitada, su elevado consumo de energía, y la generación de cantidades significativas de dióxido de carbono. En consecuencia, existe la necesidad de métodos mejorados para la síntesis de gas hidrógeno.

**SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

45 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método de síntesis para la producción de hidrógeno que sea más económico y/o consuma menos energía. Se ha identificado un método para llevar a cabo la oxidación de un compuesto que contiene hierro, tal como hierro metálico Fe<sup>0</sup>, usando agua para formar magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y gas hidrógeno (R. 1) en condiciones más favorables que las usadas actualmente. De hecho, los presentes inventores  
50 han encontrado que, usando un procedimiento hidrotérmico en presencia de iones carbonato, es posible producir hidrógeno con purezas y rendimiento elevados, en condiciones sorprendentemente suaves.

Más particularmente, la presente invención proporciona así un procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno (H<sub>2</sub>) en un reactor en condiciones hidrotérmicas, que comprende (a) poner en contacto hierro metálico (Fe<sup>0</sup>) y/o un

- compuesto que comprende Fe(II) con una composición acuosa, teniendo la composición acuosa un pH de 6,5 o superior, y que comprende iones carbonato y bicarbonato en una concentración total de al menos 0,01 M, obteniendo de ese modo una mezcla de reacción; y someter dicha mezcla de reacción a condiciones hidrotérmicas;
- 5 (b) hacer reaccionar dicha mezcla de reacción a una temperatura de reacción por encima de 120°C y que no excede 240°C, y una presión entre 1 bar y 70 bares; obteniendo de ese modo magnetita y gas hidrógeno.
- En realizaciones particulares del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, la cantidad total de dióxido de carbono, ácido carbónico, bicarbonato, y carbonato, dentro de dicho reactor está por debajo de 0,75 moles por litro de dicha composición acuosa.
- 10 En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, dicha composición acuosa se obtiene disolviendo una cantidad apropiada de un carbonato y/o bicarbonato en un líquido acuoso, y opcionalmente, es decir, si dicha composición acuosa tiene un pH de 6,5 o inferior, ajustando el pH de dicho líquido.
- En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, dicha composición acuosa se obtiene disolviendo una cantidad apropiada de dióxido de carbono en un líquido acuoso.
- 15 En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, la atmósfera inicial en dicho reactor comprende al menos 90% en peso de dióxido de carbono y/o vapor de agua.
- En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura por encima de 130°C y que no excede 180°C.
- En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, dicha reacción se lleva a cabo a una presión entre 5 bares y 30 bares.
- 20 En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, dicho hierro metálico y/o compuesto que contiene Fe(II) se proporciona como un polvo.
- En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, dicha reacción se lleva a cabo en un reactor cerrado, en el que dicha composición acuosa ocupa entre 20% y 60% del volumen del reactor interno.
- 25 En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno, dicha reacción se lleva a cabo en una atmósfera que comprende menos de 1% en peso de oxígeno.
- En ciertas realizaciones, el presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno comprende poner en contacto hierro metálico y/o un compuesto que contiene Fe(II) con una composición acuosa que tiene un pH de 10 o mayor y que comprende iones carbonato en una concentración de al menos 0,01 M, a una temperatura por encima de 130°C y que no excede 180°C y una presión entre 1 bar y 30 bares; obteniendo de ese modo magnetita y gas hidrógeno;
- 30 en el que la cantidad total de dióxido de carbono, ácido carbónico, bicarbonato, y carbonato, dentro de dicho reactor, está por debajo de 0,50 moles por litro de dicha composición acuosa.
- Se proporciona además aquí un procedimiento para tratar una corriente residual que comprende hierro metálico y/o un compuesto que comprende Fe(II), que comprende las etapas de poner en contacto dicha corriente residual con una composición acuosa que comprende una concentración total de iones carbonato y bicarbonato de al menos 0,01 M, opcionalmente, cuando la composición acuosa tiene un pH de 6,5 o inferior, ajustar el pH de dicha composición acuosa a un pH por encima de 6,5, y calentar dicha composición acuosa a una temperatura por encima de 100° y que no excede 240° y una presión entre 1 bar y 50 bares; obteniendo de ese modo magnetita y gas hidrógeno.
- 35 En ciertas realizaciones del presente procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno y procedimientos para tratar una corriente residual, el compuesto que comprende Fe(II) se selecciona de la lista que consiste en carbonato de hierro, wustita, troilita, pirrotita, y pirita.
- 40 En ciertas realizaciones de los presentes procedimientos para la síntesis de gas hidrógeno o para tratar una corriente residual, dicha composición acuosa tiene un pH de 7 o mayor, y comprende al menos 0,05 M de iones carbonato.
- En ciertas realizaciones de los presentes procedimientos para la síntesis de gas hidrógeno o para tratar una corriente residual, dicha composición acuosa tiene un pH entre 6,5 y 12.
- 45 Los presentes procedimientos permiten la síntesis de gas hidrógeno a temperatura y presión relativamente bajas. Se puede obtener gas hidrógeno de alta pureza, de forma que no se necesita ninguna purificación adicional del gas hidrógeno. Además, los presentes procedimientos pueden corrientes residuales que comprenden hierro metálico o compuestos que contienen hierro. Lo anterior y demás proporcionan un rendimiento elevado de hidrógeno.
- 50 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS
- La siguiente descripción de las figuras de realizaciones específicas de los métodos e instrumentos descritos aquí es de naturaleza meramente ejemplar, y no pretende limitar las presentes enseñanzas, su aplicación, o usos. A lo largo

de los dibujos, números de referencia correspondientes indican partes y características similares o correspondientes.

- 5 Fig. 1 Gráfica de la cantidad total de gas (a 30°C) (marcadores en blanco, eje izquierdo) y la fracción en masa de gas hidrógeno (marcadores en negro, eje derecho) obtenidos tras 16 horas de reacción hidrotérmica de polvo de hierro metálico con un tamaño de grano de 100  $\mu\text{m}$  a temperaturas diferentes que oscilan de 120° a 280°C. Se usó una sobrepresión inicial de 5 bares de dióxido de carbono.
- 10 Fig. 2 Gradiente de solubilidad de dióxido de carbono a una sobrepresión de 5 bares en 40 ml de una disolución 1 M de hidróxido potásico (no había polvo de hierro metálico presente). Los experimentos se llevaron a cabo en un autoclave cerrado de 100 ml a temperatura ambiente (~25°C).
- Fig. 3 Cantidad absoluta de gas hidrógeno (a 30°C) obtenida con 5 bares de sobrepresión de dióxido de carbono inicial, obtenida tras la reacción hidrotérmica de polvo de hierro metálico con tamaño de grano de 100  $\mu\text{m}$  a diferentes temperaturas.
- 15 Fig. 4 Fracción másica relativa de las fases cristalinas en los productos sólidos obtenidos tras la reacción hidrotérmica de polvo de hierro metálico con tamaño de grano de 100  $\mu\text{m}$  a diferentes temperaturas con 5 bares de sobrepresión de dióxido de carbono inicial, según se determina mediante difracción de polvo de rayos X. Las fracciones másicas son valores relativos.
- Fig. 5 Cambio de la energía libre de Gibbs estándar en función de la temperatura para las reacciones que se producen propuestas.
- 20 Fig. 6 Cambios en la presión del reactor a lo largo del tiempo en función del tamaño de grano (líneas continuas, eje izquierdo). Los experimentos se realizaron a una temperatura de reacción de 160°C y con una sobrepresión inicial de 5 bares de dióxido de carbono (temperatura: línea punteada, eje derecho).
- 25 Fig. 7 Análisis de la fase gaseosa para reacciones llevadas a cabo en presencia de gas de dióxido de carbono y en presencia de gas nitrógeno. El rendimiento de magnetita en porcentaje relacionado se representa en cursiva. Los experimentos hidrotérmicos se llevaron a cabo a una temperatura de reacción de 160°C durante 16 horas con polvo de hierro metálico con tamaño de grano de 100  $\mu\text{m}$ .

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 30 Aunque sirva potencialmente como una guía para la comprensión, cualesquiera signos de referencia usados aquí y en las reivindicaciones no se deben de interpretar como limitantes de su alcance.

Como se usan aquí, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen referentes singulares y plurales, excepto que el contexto dicte claramente otra cosa.

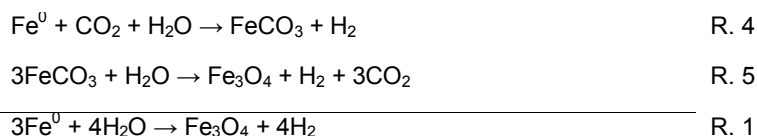
- 35 Las expresiones “que comprende”, “comprende” y “comprendido por”, como se usan aquí, son sinónimas de “que incluye”, “incluye” o “que contiene”, “contiene”, y son inclusivas o de extremos abiertos, y no excluyen miembros, elementos o etapas del método no citados adicionales. Las expresiones “que comprende”, “comprende” y “comprendido por”, cuando se refieren a componentes, elementos o etapas del método citados, también incluyen realizaciones que “consisten en” dichos componentes, elementos o etapas del método citados.

- 40 Excepto que se defina de otro modo, todos los términos usados a la hora de describir los conceptos descritos aquí, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen el significado como se entiende habitualmente por alguien de pericia normal en la técnica. Por medio de una guía adicional, las definiciones para los términos usados en la descripción se incluyen para apreciar mejor la enseñanza de la presente descripción. Los términos o definiciones usados aquí se proporcionan solamente para ayudar a comprender las enseñanzas proporcionadas aquí.

- 45 La expresión “condiciones hidrotérmicas”, como se usa aquí, se refiere a una reacción llevada a cabo en un medio acuoso, en el que la temperatura de reacción está por encima de la temperatura de ebullición de dicho medio a presión atmosférica.

- 50 Se proporcionan aquí procedimientos para la síntesis de gas hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), también denominado aquí como “hidrógeno”. Los presentes inventores han encontrado que se puede producir hidrógeno con pureza y rendimiento elevados en condiciones hidrotérmicas suaves, que consume menos energía en comparación con los métodos de síntesis de hidrógeno convencionales.

Los procedimientos descritos aquí pueden implicar la oxidación de hierro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) usando agua, para formar magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hidrógeno (R. 1). En la bibliografía, se cree que esta reacción implica la formación de un intermedio de carbonato de hierro, que reacciona posteriormente a magnetita:



Las ecuaciones de reacción R. 4 y R. 5 sugieren que el dióxido de carbono realiza un papel catalítico para la reacción global R. 1. Sin embargo, los presentes inventores han encontrado que en particular la presencia de iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) en el medio de reacción es importante para la síntesis de hidrógeno en condiciones hidrotérmicas suaves. Los iones carbonato no necesitan estar presentes necesariamente en el medio de reacción a través de la disolución del gas de dióxido de carbono. Como se usa aquí, la expresión "la reacción" se refiere a la reacción global R. 1, y de este modo incluye R. 4 y R. 5, excepto que se defina explícitamente de otro modo. Se señala que, en algunos casos, la magnetita puede reaccionar posteriormente para formar hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con la formación de gas hidrógeno adicional.

En consecuencia, los procedimientos descritos aquí pueden comprender poner en contacto hierro metálico con una composición acuosa que comprende iones carbonato en condiciones hidrotérmicas. Sin embargo, los presentes procedimientos también pueden implicar el uso de compuestos que comprenden Fe(II) en lugar de hierro metálico, que también pueden conducir a la formación de hidrógeno y magnetita (y/u otros compuestos que contienen Fe(II)) en condiciones hidrotérmicas. En consecuencia, los procedimientos descritos aquí comprenden sin embargo poner en contacto compuesto que contiene hierro con una composición acuosa que comprende iones carbonato en condiciones hidrotérmicas. La expresión compuesto "que contiene hierro", como se usa aquí, se refiere a hierro metálico o a un compuesto que comprende Fe(II). Los ejemplos no limitantes de compuestos adecuados que contienen Fe(II) incluyen carbonato de hierro ( $\text{FeCO}_3$ ), wustita ( $\text{FeO}$ ), troilita ( $\text{FeS}$ ), pirrolita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ; en la que x está entre 0 y 0,2), y pirita ( $\text{FeS}_2$ ). De hecho, en presencia de dióxido de carbono o iones carbonato, estos compuestos pueden formar intermedios de carbonato de hierro, que pueden reaccionar posteriormente para formar magnetita. Los compuestos preferidos que contienen hierro son hierro metálico y carbonato de hierro. En realizaciones particulares, el compuesto que contiene hierro es o comprende hierro metálico.

Típicamente, las condiciones hidrotérmicas dan lugar a una presión por encima de la presión atmosférica. La reacción se lleva a cabo entonces preferiblemente bajo presión autógena, es decir, sin aplicar presión adicional. En la presente invención, en la que el disolvente de la fase líquida es agua, las condiciones hidrotérmicas implican una presión mayor que 1 bar y una temperatura mayor que 100°C.

En realizaciones particulares, la reacción se lleva a cabo como una reacción discontinua en un reactor cerrado. Sin embargo, se prevé que, en otras realizaciones, la reacción se puede llevar a cabo como una reacción continua. Los reactores compatibles con los reactivos y las condiciones de reacción según los presentes procedimientos son bien conocidos en la técnica. De hecho, los presentes procedimientos permiten la síntesis de hidrógeno en condiciones hidrotérmicas suaves, y por lo tanto no requieren reactores muy especializados. La persona experta entenderá que el compuesto que contiene hierro se puede poner en contacto con la composición acuosa antes o después de entrar en el

Sin desear estar atados por la teoría, el reactor contendrá típicamente tres fases diferentes en cualquier etapa de la reacción:

- (i) una fase sólida que contiene uno o más compuestos que contienen hierro, tales como, pero sin limitarse a, hierro metálico, carbonato de hierro, y magnetita;
- (ii) una fase líquida, es decir, la composición acuosa que comprende iones carbonato, estando dicha fase líquida en contacto con dicha fase sólida; y
- (iii) una fase gaseosa, también denominada aquí como "atmósfera", que puede contener gases tales como hidrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, y otros gases (inertes) opcionales.

Aunque la composición de la fase líquida puede cambiar ligeramente a medida que transcurre la reacción, por ejemplo, debido a cambios en la presión en el reactor, la fase líquida corresponde esencialmente a la composición acuosa que comprende iones carbonato, que está en contacto con el compuesto o compuestos que contienen hierro. En consecuencia, las características de la fase líquida como se describe aquí también se aplican típicamente a la composición acuosa, y viceversa. Se ha de observar que, en ciertas realizaciones, la fase sólida puede no estar presente (inicialmente), más particularmente si el compuesto que contiene hierro es soluble en agua. Típicamente, entonces se obtendrá una fase sólida al formar la magnetita.

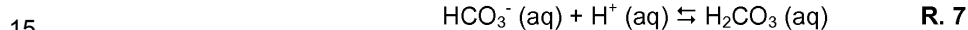
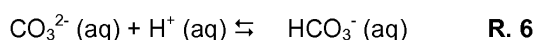
Existe una solución de compromiso entre los volúmenes relativos de la fase líquida y de la fase gaseosa en el reactor. Un mayor volumen de la fase líquida puede acelerar la reacción, mientras que el volumen de la fase gaseosa limita la cantidad de gas hidrógeno que se puede producir en un lote. Típicamente, la composición acuosa ocupará entre 20% y 60% del volumen del reactor. En consecuencia, la fase gaseosa ocupará típicamente entre 40% y 80% del volumen del reactor. El volumen de compuesto que contiene hierro está típicamente por debajo de 5% del volumen del reactor. En ciertas realizaciones, el volumen de compuesto que contiene hierro está por debajo

de 3% del volumen del reactor, preferiblemente por debajo de 1% del volumen del reactor. Sin embargo, no se excluye que, en ciertas realizaciones, el volumen de compuestos que contienen hierro esté por encima de 5% del volumen del reactor.

5 La expresión “disolución acuosa” o “composición acuosa”, como se usa aquí, se refiere respectivamente a una disolución o composición en la que el disolvente comprende al menos 50% en peso (por ciento en peso) de agua. Los posibles codisolventes incluyen, pero no se limitan a, alcoholes tales como etanol o propanol. En realizaciones preferidas, el disolvente usado para preparar la composición acuosa que contiene carbonato comprende al menos 95% de agua, preferiblemente al menos 99% de agua. Lo más preferible, la disolución o composición acuosa está esencialmente libre de disolventes distintos de agua. Como se usa aquí, la expresión “composición acuosa” incluye disoluciones acuosas. En realizaciones preferidas, la composición acuosa citada aquí es una disolución acuosa.

En los métodos pretendidos aquí, un compuesto que contiene hierro se pone en contacto con una composición acuosa que comprende iones carbonato.

En disoluciones y composiciones acuosas, los iones carbonato forman típicamente un equilibrio con iones bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ):



En consecuencia, la fase líquida comprende típicamente no solo iones carbonato, sino también iones bicarbonato y ácido carbónico. En los presentes procedimientos, la fase líquida tiene un pH por encima de 6,5, al cual la concentración relativa de ácido carbónico es insignificante con respecto a las cantidades de iones bicarbonato y carbonato.

20 A una concentración total dada de iones carbonato y bicarbonato en disolución, la cantidad relativa de iones carbonato aumenta al aumentar el pH de la disolución. A un pH por encima de alrededor de 10,5, la concentración de iones carbonato se hace mayor que las concentraciones de bicarbonato, y a un pH por encima de alrededor de 11,5, la concentración relativa de iones bicarbonato se hace insignificante. Sin embargo, aumentar el pH hasta alrededor de 10 o más puede hacer que la formación de carbonato de hierro sea menos favorable. En consecuencia, el pH de la composición acuosa se mantendrá típicamente por debajo de 14, preferiblemente por debajo de 13. En realizaciones particulares, el procedimiento como se pretende aquí comprenderá así poner en contacto uno o más compuestos que contienen hierro con una composición acuosa que comprende iones carbonato que tiene un pH de 6,5 o mayor, pero preferiblemente por debajo de 13. En realizaciones particulares, la composición acuosa que comprende iones carbonato tiene un pH que oscila de 6,5 a 12; más particularmente, que oscila de 7 a 11. En realizaciones específicas, la composición acuosa que comprende iones carbonato puede tener un pH que oscila de 6,5 a 9,5.

35 El pH de una disolución o composición acuosa se puede incrementar añadiendo una cantidad apropiada de una o más bases a la disolución. Las bases adecuadas incluyen, pero no se limitan a, hidróxido sódico y/o hidróxido potásico. En consecuencia, en realizaciones particulares, la composición acuosa comprende hidróxido sódico y/o hidróxido potásico. En realizaciones particulares adicionales, la concentración de hidróxido sódico y/o hidróxido potásico está entre 0,05 y 5 M, tal como alrededor de 1 M. Típicamente, la composición acuosa usada en el presente procedimiento no está amortiguada. Los iones carbonato/bicarbonato pueden proporcionar un amortiguador a alrededor de un pH de alrededor de 10,3, pero esto no es necesario para los presentes procedimientos.

40 Como se describe anteriormente, los presentes procedimientos implican poner en contacto un compuesto que contiene hierro con una composición acuosa que comprende iones carbonato. La presencia de iones carbonato en la fase líquida es necesaria para permitir la formación de gas hidrógeno en las condiciones suaves descritas aquí (véase posteriormente). Típicamente, esto significa que se establece un contacto entre una fase sólida que comprende hierro y una fase líquida que comprende agua e iones carbonato. Estará claro para la persona experta que tal contacto se puede establecer de diversas maneras. Por ejemplo, esto puede implicar poner en contacto en primer lugar el compuesto o compuestos que contienen hidrógeno con agua, seguido de la adición de iones carbonato; o poniendo en contacto el compuesto o compuestos que contienen hierro con una composición acuosa que ya comprende iones carbonato. Además, si es necesario, el pH de la composición acuosa se puede ajustar antes y/o después de poner en contacto la composición acuosa con el compuesto que contiene hierro. Si los presentes procedimientos implican el uso de compuestos que contienen  $\text{Fe(II)}$  solubles en agua, entonces el hierro puede estar presente en disolución como iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Nuevamente, los compuestos que contienen  $\text{Fe(II)}$  se pueden añadir antes de los iones carbonato, o viceversa.

55 Como se indica anteriormente, los iones carbonato en disoluciones o composiciones acuosas están en equilibrio con iones bicarbonato. La fase líquida en los procedimientos descritos aquí comprende carbonato y bicarbonato en una concentración total (es decir, la suma de las concentraciones respectivas de carbonato y bicarbonato) de al menos 0,01 M, preferiblemente al menos 0,05 M, lo más preferible, al menos 0,1 M. En consecuencia, los presentes procedimientos implican poner en contacto un compuesto que contiene hierro con una composición acuosa que

comprende una concentración total de carbonato y bicarbonato de al menos 0,01 M, preferiblemente al menos 0,05 M, incluso más preferiblemente al menos 0,1 M. Se prefiere además que la relación molar de carbonato/bicarbonato en la composición acuosa sea al menos 1, al menos 5, o incluso al menos 10. Esta relación molar se determina mediante el pH de la composición acuosa, como se describe anteriormente. En ciertas realizaciones, la composición acuosa tiene un pH de 9 o más, y comprende al menos 0,025 M de iones carbonato. En realizaciones adicionales, la composición acuosa tiene un pH de 10 o más, y comprende al menos 0,050 M de iones carbonato.

Una composición acuosa que comprende iones carbonato como se usa en los presentes procedimientos se puede preparar de diversas maneras. Más particularmente, una disolución que contiene carbonato se puede obtener mediante disolución directa de un carbonato o bicarbonato, o mediante disolución “*in situ*” de dióxido de carbono procedente de la fase gaseosa en el reactor.

En realizaciones particulares, la composición acuosa que forma la fase líquida se puede obtener disolviendo una cantidad apropiada de un carbonato y/o bicarbonato en agua o un líquido acuoso, para obtener una disolución de carbonato de la concentración deseada para la reacción.

Se puede usar cualquier carbonato y/o bicarbonato que tenga una solubilidad apropiada en la composición acuosa para alcanzar la concentración deseada de iones carbonato. Los carbonatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales de carbonato tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, y carbonato de litio. Los bicarbonatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales de bicarbonato tales como bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, y bicarbonato de litio.

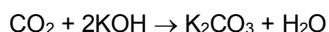
Opcionalmente, más particularmente si la composición acuosa tiene un pH de 6,5 o menor, la preparación de la composición acuosa puede comprender además ajustar el pH mediante la adición de una o más bases, como se describe anteriormente. El ajuste del pH se puede realizar antes o después de la disolución del carbonato y/o bicarbonato.

Adicionalmente, o como alternativa, la composición acuosa se puede obtener disolviendo una cantidad apropiada de dióxido de carbono gaseoso en agua o un líquido acuoso, para obtener una disolución de carbonato de la concentración deseada. De hecho, se sabe que el dióxido de carbono gaseoso se disuelve en agua, formando de ese modo ácido carbónico:



La disolución de dióxido de carbono se puede facilitar incrementando el pH de la disolución. De hecho, un mayor pH favorecerá la transformación de ácido carbónico en iones bicarbonato y/o carbonato, incrementando de ese modo la solubilidad de dióxido de carbono según la ecuación R. 8.

Sin estar atados de ningún modo por la teoría, se cree que, cuando se hace uso de una disolución de hidróxido potásico, tiene lugar la conversión de dióxido de carbono y una parte de hidróxido potásico, conduciendo a la formación de carbonato potásico.



Se puede suponer que la formación de carbonato potásico se produce en dos etapas. La primera etapa incluye la disolución en y la reacción con agua de dióxido de carbono, que conduce a la formación de ácido carbónico, y en la segunda etapa, este ácido carbónico se convierte en carbonato potásico con la ayuda de hidróxido potásico.

En consecuencia, en realizaciones específicas, la composición acuosa se puede obtener disolviendo una cantidad apropiada de dióxido de carbono en un líquido acuoso a un pH de al menos 8, preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 12. Está claro que a medida que la disolución de dióxido de carbono da como resultado la formación de un ácido, el pH de la disolución disminuirá a medida que se disuelva más dióxido de carbono. Si se desea, se puede realizar un ajuste subsiguiente del pH hasta un pH mayor, añadiendo una o más bases como se describe anteriormente.

En la práctica, la disolución de dióxido de carbono se lleva a cabo típicamente poniendo en contacto un líquido acuoso con dióxido de carbono gaseoso, que tiene una presión (parcial) entre 1 y 20 bares. Esto se puede llevar a cabo dentro o fuera del reactor. Si se lleva a cabo en un reactor cerrado, la presión se escoge preferiblemente de manera que todo o la mayoría del dióxido de carbono se pueda disolver en la fase líquida. Los inventores han encontrado que una presión de dióxido de carbono entre 3 y 10 bares puede proporcionar resultados particularmente buenos. Sin embargo, la presión óptima puede depender de la relación del volumen de la fase líquida y gaseosa en el reactor, y puede ser mayor cuando la relación volumétrica gas/líquido es baja, y menor cuando esta relación es alta.

Independientemente del método usado para producir la disolución que contiene carbonato y la relación del volumen de la fase líquida y gaseosa en el reactor, se prefiere que la suma de las cantidades de dióxido de carbono, iones carbonato, iones bicarbonato, y ácido carbónico, esté por debajo de 0,75 moles por litro de la disolución acuosa. De

esta manera, se puede asegurar que la mayoría de estos componentes estará presente en disolución, dejando así una fase gaseosa que contiene una cantidad mínima de dióxido de carbono tras la reacción. Los inventores han encontrado que esto no solo permite producir gas hidrógeno de alta pureza, sino también puede incrementar el rendimiento de hidrógeno del procedimiento. En realizaciones adicionales, la suma de las cantidades de dióxido de carbono, iones carbonato, iones bicarbonato, y ácido carbónico, está por debajo de 0,50 moles por litro de la fase líquida.

Está claro a partir de la ecuación R. 1 que el carbonato y otros componentes tales como bases en la composición acuosa no se consumen en la reacción global. En consecuencia, es posible reciclar la composición acuosa en un procedimiento por lotes adicional. Puesto que en la reacción se consume algo de agua, la concentración de carbonato puede aumentar gradualmente después de varios usos de la disolución. En consecuencia, de tiempo en tiempo, se puede añadir una cantidad de agua a la disolución entre reacciones, para restaurar la concentración original de carbonato.

Los procedimientos descritos aquí permiten la síntesis de gas hidrógeno en condiciones hidrotérmicas suaves. La reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 120°C y 240°C, y a una presión entre 1 bar y 70 bares. Estas condiciones requieren mucha menos energía para mantenerlas que las condiciones requeridas para el procedimiento de vapor-hierro convencional (temperatura de 750-850°C, presión por encima de 70 bares). En realizaciones adicionales, la reacción se lleva a cabo a una temperatura que es una temperatura entre 120°C y 240°C (es decir, una temperatura que está por encima de 120°C y que no excede 240°C), y a una presión entre 1 bar y 50 bares.

En realizaciones particulares, la reacción se lleva a cabo a una temperatura que es una temperatura entre 130°C y 180°C. En todavía realizaciones adicionales, la reacción se lleva a cabo a una temperatura por encima de 140°C pero que no excede 175°C, por ejemplo, a alrededor de 160°C. Más particularmente, se pretende que se mantenga continuamente una temperatura constante o casi constante (+/-5°C) a lo largo de la reacción (= temperatura de la reacción). En realizaciones particulares, esto implica que la temperatura de la reacción se mantenga durante al menos 4 h, más particularmente al menos 12 h, tal como 16 h. Los inventores han encontrado que se pueden obtener rendimientos de hidrógeno particularmente elevados cuando se trabaja a una temperatura dentro de los intervalos de temperatura anteriores. Estas temperaturas son sorprendentemente bajas en comparación con los procedimientos de escisión de agua convencionales que implican la reducción de hierro.

En realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo a una presión entre 1 bar y 30 bares, más particularmente entre 5 y 30 bares, incluso más particularmente entre 5 y 25 bares. La presión típicamente no es constante, y puede cambiar a medida que la reacción transcurre, particularmente en un reactor cerrado. De hecho, en un reactor cerrado, la presión aumentará a medida que se genera gas hidrógeno. En un experimento típico, la reacción puede comenzar a una presión entre 1 y 5 bares (a una temperatura de alrededor de 25°C), y puede terminar a una presión entre 20 y 30 bares (a la temperatura de la reacción) (véase adicionalmente, Fig. 6).

A medida que transcurre la reacción y se genera más gas hidrógeno, la presión parcial de gas hidrógeno en el reactor aumentará. La reacción terminará típicamente tan pronto como se alcance una cierta presión (total) en el reactor, o cuando la velocidad de la reacción (es decir, la cantidad de gas hidrógeno generada por unidad de tiempo) caiga por debajo de un cierto nivel umbral. En consecuencia, los presentes procedimientos pueden implicar monitorizar la presión total en el reactor y/o la presión parcial de gas hidrógeno en el reactor.

La atmósfera en el reactor puede comprender otros gases distintos del gas hidrógeno generado durante la reacción. Típicamente, tales otros gases (si están presentes) también estaban inicialmente presentes en el reactor, y su presencia en el producto final puede ser deseable o no.

De hecho, ciertas aplicaciones no requieren gas hidrógeno puro, sino una mezcla de hidrógeno y uno o más gases adicionales. Por ejemplo, para soldadura, se usan mezclas de gas nitrógeno (N<sub>2</sub>) y gas hidrógeno. En consecuencia, en ciertas realizaciones, la reacción se puede llevar a cabo en presencia de gas nitrógeno.

En ciertas realizaciones, se prefiere que el gas hidrógeno obtenido vía los presentes procedimientos sea tan puro como sea posible. En estas realizaciones, se prefiere que, al terminar la reacción, la mayoría de la fase gaseosa presente en el reactor sea gas hidrógeno. Típicamente, la fase gaseosa se enfría primero, a fin de condensar la mayoría del vapor de agua presente en la fase gaseosa. En realizaciones particulares, al enfriar el reactor hasta una temperatura por debajo de 30°C, la fase gaseosa comprende al menos 95% en moles de gas hidrógeno, preferiblemente al menos 97% en moles, más preferiblemente al menos 99% en moles.

Esto se puede obtener asegurándose de que, al comienzo de la reacción, los componentes principales de la atmósfera en el reactor se puedan disolver en la fase líquida. Típicamente, tales componentes incluirán vapor de agua y dióxido de carbono. En consecuencia, en cierta realización, la atmósfera inicial en el reactor, es decir, la atmósfera antes de que se haya formado cualquier cantidad significativa de hidrógeno – ya sea a temperatura ambiente o a la temperatura de la reacción –, comprende al menos 75% en moles de dióxido de carbono y/o vapor de agua, preferiblemente al menos 90% en moles, más preferiblemente al menos 95% en moles, y lo más preferible al menos 99% en moles. A fin de permitir que la mayoría del dióxido de carbono se disuelva en la fase líquida, se



prefiere además que la suma de las cantidades de dióxido de carbono, iones carbonato, iones bicarbonato, y ácido carbónico, esté por debajo de 0,75 moles por litro de la fase líquida, como se describe anteriormente.

5 Puesto que el presente procedimiento implica la oxidación de hierro con agua, se prefiere que la atmósfera en la reacción esté libre de otros agentes oxidantes, en particular oxígeno gaseoso ( $O_2$ ). De hecho, cualquier oxígeno presente en el reactor puede conducir a la oxidación de hierro metálico, que entonces ya no está disponible para la reacción con agua según la reacción R. 1. Además, cualquier hidrógeno formado según la ecuación R. 4 o R. 5 reaccionará con oxígeno para formar agua. En consecuencia, la presencia de oxígeno puede reducir significativamente el rendimiento del procedimiento. Sin embargo, se observa que una presencia inicial de oxígeno en el reactor no evita totalmente la síntesis de hidrógeno, en tanto que se use un exceso de hierro en comparación con la cantidad de oxígeno en el reactor. No obstante, en realizaciones preferidas, la atmósfera inicial en el reactor comprende menos de 1% en moles de oxígeno, más preferiblemente menos de 0,1% en moles.

15 La reacción se lleva a cabo típicamente bajo agitación de la fase líquida, a fin de asegurar un contacto óptimo entre la fase líquida y la sólida. En realizaciones particulares, el compuesto que contiene hierro usado en los presentes procedimientos se proporciona como un polvo. Esto proporciona una gran relación de superficie a volumen, y permite acelerar la reacción. Preferiblemente, esta relación es tan alta como sea posible. Esto ayuda a acelerar la reacción, y puede asegurar que la mayoría o todo el hierro reacciona. En ciertas realizaciones, el compuesto que contiene hierro se proporciona como un polvo que tiene un tamaño promedio de grano por debajo de 25  $\mu m$ . En realizaciones adicionales, el polvo tiene un tamaño promedio de grano por debajo de 10  $\mu m$ , por ejemplo alrededor de 5  $\mu m$ . Los valores del tamaño promedio de partícula citados aquí son promedios en peso, según se determina usando difracción por láser del polvo seco (dispersado). Preferiblemente, el intervalo de la distribución de tamaños está en el intervalo de 1 a 3.

20 En ciertas realizaciones, los presentes procedimientos pueden comprender poner en contacto un compuesto que contiene hierro con una composición acuosa que tiene un pH de 10 o mayor y que comprende al menos 0,01 M de iones carbonato, a una temperatura entre 130°C y 180°C y una presión entre 1 bar y 30 bares, obteniendo de ese modo magnetita y gas hidrógeno; en el que la cantidad total de dióxido de carbono, ácido carbónico, bicarbonato, y carbonato, en el interior de dicho reactor, está por debajo de 0,50 moles por litro de dicha composición acuosa. Los presentes inventores han encontrado que, bajo tales circunstancias, se pueden obtener rendimientos de hidrógeno particularmente elevados.

25 Los presentes procedimientos proporcionan una alternativa para la ecuación R. 1 del procedimiento de vapor-hierro como se describe anteriormente, y permite convertir hierro metálico y/u otros compuestos que contienen hierro en magnetita en condiciones hidrotérmicas suaves. Los presentes procedimientos se pueden implementar en un procedimiento cíclico, en el que la magnetita se convierte nuevamente en hierro metálico, por ejemplo, según la ecuación R. 2.

30 En cierta aplicación, la reconversión de magnetita en hierro metálico no es necesaria. Por ejemplo, los presentes procedimientos se pueden usar para el tratamiento de corrientes residuales (sólidas) que contienen hierro, más particularmente corrientes residuales que comprenden compuestos que contienen hierro como se describe anteriormente. Tales corrientes residuales se pueden producir en talleres de galvanoplastia, molinos de acero, fundiciones, herrerías, molienda química, operaciones de estirado de cables, molienda y corte de herrería, y similares. Los presentes procedimientos proporcionan un valor añadido a tales materiales de desecho al usarlos para la síntesis de gas hidrógeno. De este modo, los presentes procedimientos se pueden usar para el tratamiento de materiales residuales que comprenden uno o más compuestos que contienen hierro. El pretratamiento de los materiales residuales para los presentes procedimientos está limitado: la corriente residual se puede mezclar como tal con agua que comprende una cantidad apropiada de iones carbonato como se describe anteriormente, y se pueden añadir bases para proporcionar un pH adecuado.

35 En ciertas realizaciones, la corriente residual se puede someter a una o más etapas de procesamiento seleccionadas de:

- incremento del contenido de hierro, por ejemplo, vía separación magnética;
- disminución del tamaño promedio de partículas de la corriente residual (sólida);
- lavado, por ejemplo, para eliminar sales solubles de la corriente residual; y
- 40 - eliminación de materiales que pueden tener un efecto negativo sobre la reacción, tal como un oxidante, por ejemplo, vía separación física o química.

En ciertas realizaciones, se proporciona aquí un procedimiento para tratar una composición residual que comprende compuestos que contienen hierro, que comprende:

- 45 - poner en contacto dicha composición residual con una composición acuosa que comprende una concentración total de iones carbonato y bicarbonato de al menos 0,01 M de iones carbonato;

- opcionalmente, ajustar el pH de dicha composición acuosa hasta un pH por encima de 6,5; y
- calentar dicha composición acuosa a una temperatura entre 100° y 240° y una presión entre 1 bar y 50 bares, obteniendo de ese modo magnetita y gas hidrógeno.

5 En ciertas realizaciones, la composición acuosa que se pone en contacto con la composición residual que contiene hierro es también una composición residual, por ejemplo, una disolución residual acuosa básica que tiene un pH por encima de 10 (lo que permite la disolución del dióxido de carbono); y/o disoluciones residuales acuosas que comprenden iones carbonato.

## EJEMPLOS

10 Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar los métodos y aplicaciones reivindicados, y de ningún modo están destinados, y de ninguna manera se deben interpretar que limitan el alcance de la presente invención.

### 1. Materiales y métodos

#### 1.1 Materiales

15 Los polvos de hierro metálico comerciales que tienen una pureza de al menos 99% y que tienen tamaños promedio de grano de 100  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$  se obtuvieron de UTP Schweissmaterial y Merck Millipore, respectivamente. Las reacciones se llevaron a cabo usando una disolución acuosa de hidróxido potásico (Alfa Aesar, 85% mínimo) de 1 M, que tiene un pH de aproximadamente 14 para promover la disolución del dióxido de carbono. No había ningún sistema amortiguador del pH. La disolución se preparó usando agua Milli-Q desgasificada. El dióxido de carbono gaseoso que tiene una pureza de al menos 99,5% se adquirió de Air Products.

#### 1.2 Experimental

20 Las reacciones hidrotérmicas se llevaron a cabo en autoclaves cerrados de 100 ml premex reactor ag®. La temperatura, la presión y la velocidad de agitación se ajustaron y se registraron en línea, usando una unidad de control digital y una unidad de registro. El tiempo de calefacción, definido como el tiempo para aumentar la temperatura hasta un punto fijo, depende de la temperatura de reacción deseada. Inherente al sistema calefactor aplicado, se observó un exceso de temperatura de como máximo 5°C durante un período de tiempo corto. Sin embargo, en todos los casos, el punto fijo se alcanzó en menos de 30 minutos.

30 Se aplicó el siguiente método experimental general. En primer lugar, se cargaron  $4 \cdot 10^{-2}$  moles de hierro metálico en un autoclave, seguido de la adición de 40 ml de una disolución de hidróxido potásico 1 M. Subsiguientemente, el autoclave se inundó con dióxido de carbono para eliminar el aire contenido y crear así una atmósfera libre de oxígeno. Después, el espacio libre restante del autoclave (aproximadamente 60 ml) se llenó únicamente, a aproximadamente 25°C, con la cantidad deseada de dióxido de carbono gaseoso. Típicamente, se añadió una sobrepresión de 5 bares, que se calcula en base a la ley de gases ideales, que corresponde a 15 mmoles de  $\text{CO}_2$ . Aquí en lo sucesivo, la sobrepresión inicial de dióxido de carbono, a 25°C y tomando un volumen de aproximadamente 60 ml, se representará como  $p_i(\text{CO}_2)$ . Finalmente, la temperatura se incrementó hasta la temperatura de reacción fijada, y se permitió la agitación a 250 revoluciones por minuto.

35 Se aplicó agitación para evitar que la fase sólida se pegue a la parte inferior del autoclave, y para asegurar un contacto suficiente entre las diferentes fases. Las reacciones se llevaron a cabo durante 16 horas, incluyendo el tiempo de calefacción, pero excluyendo el tiempo para enfriar hasta la temperatura ambiente. Después de estas 16 horas, el autoclave se enfrió en aire ambiente hasta aproximadamente 30°C, mientras se agitaba continuamente a 250 rpm. Obsérvese que algunos de los experimentos se llevan a cabo en condiciones diferentes. En tales casos, las diferencias en las condiciones se mencionan explícitamente.

#### 1.3 Análisis

45 Los constituyentes de la fase gaseosa en el reactor se identificaron y cuantificaron tras la reacción acoplado el autoclave, a una temperatura de aproximadamente 30°C, a un cromatógrafo de gases Bruker 450-GC, cuyo canal del detector de conductividad térmica (TCD) se calibró para dióxido de carbono e hidrógeno con la ayuda de mezclas de gases de calibración proporcionadas por Air Products. Los rendimientos de hidrógeno en porcentaje se calcularon en base a R. 1 y la ley de gases ideales con, como parámetros, la presión final medida a 30°C, el porcentaje molar medido de gas hidrógeno, y el volumen gaseoso estimado.

50 Se aplicaron diversas técnicas analíticas *ex situ* para estudiar la fase sólida, recuperada sobre un filtro de membrana de éster de celulosa mixto de Whatman ME25 (tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ ). La difracción de polvo de rayos X se llevó a cabo con un sistema PANalytical X'PERT PRO, con material de ánodo de cobre, e hizo posible identificar (base de datos ICDD) y semicuantificar (base de datos ICSD) los productos de la fase cristalina. Los difractogramas obtenidos se analizaron con la ayuda de software HighScore Plus. Las imágenes de SEM se obtuvieron con un aparato JEOL JSM-6340F equipado con un Bruker XFlash Detector 5030 y un sistema Bruker QUANTAX 200 EDS para investigar cambios en el nivel del tamaño de grano (las muestras sólidas se embebieron y pulieron). Las

distribuciones de tamaños de grano se midieron mediante análisis de tamaños de partículas por difracción por láser, que se llevaron a cabo mediante un aparato Malvern Mastersizer X (método de polvo seco).

## 2. Resultados

### 2.1 Evaluación del sistema de reacción

5 Se llevaron a cabo experimentos hidrotérmicos en condiciones de reacción variables con polvo de hierro metálico con tamaño de grano de 100  $\mu\text{m}$ , para evaluar las condiciones para la producción máxima de gas hidrógeno. Se llevaron a cabo experimentos (a 25°C, tomando un volumen de aproximadamente 60 ml), con una sobrepresión inicial de dióxido de carbono  $p_i(\text{CO}_2)$  de 5 bares, en un intervalo de temperaturas de 140°C hasta 260°C, con etapas de 20°C. La Fig. 1 muestra la cantidad total de gas tras la reacción a 30°C, expresada como la cantidad de sobrepresión, y el porcentaje molar de gas hidrógeno obtenido.

Se obtiene gas hidrógeno muy puro (> 99% en moles) tras la reacción a todas las temperaturas ensayadas por encima de 120°C. La ausencia de dióxido de carbono tras la reacción es debida a la solubilidad del dióxido de carbono. A temperatura ambiente, dióxido de carbono a 5 bares (sobrepresión) se puede disolver casi completamente en 40 ml de una disolución 1 M de hidróxido potásico, como se muestra en la Fig. 2.

15 La Fig. 3 muestra las cantidades absolutas de hidrógeno producido en mmoles para cada experimento. Estas cantidades se calcularon aplicando las cantidades totales medidas de gas y las fracciones másicas de gas hidrógeno. A una sobrepresión inicial de dióxido de carbono de 5 bares, se encuentra un máximo de aproximadamente 7 bares de gas hidrógeno a una temperatura de reacción de 160°C.

20 A partir de los análisis de difracción de polvo de rayos X, se encontró que había dos fases cristalinas diferentes en el producto sólido tras la reacción: hierro metálico (Fe) y/o magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A partir de los análisis semicuantitativos, se encontró que no había fases amorfas. En la Fig. 4 se muestran las diferentes fases junto con sus fracciones másicas relativas, presentes en los productos sólidos que se obtienen en condiciones de reacción diferentes.

25 Los resultados de difracción de polvo de rayos X señalan claramente la influencia de las cantidades de dióxido de carbono usadas sobre las composiciones de los productos sólidos finales. De hecho, los resultados revelan que el hierro metálico se convierte en magnetita en todas las temperaturas aplicadas, excepto a 120°C. Además, la cantidad más elevada de magnetita se encuentra a una temperatura de reacción de 160°C, lo que está de acuerdo con la cantidad máxima de gas hidrógeno producida.

30 A mayores temperaturas de reacción, la reacción hacia la magnetita se puede inducir mediante cinética alterada. Sin embargo, una mayor temperatura de reacción también puede tener una influencia negativa sobre la reacción, puesto que la reacción global R. 1 es exotérmica.

35 La Fig. 5 sugiere que R. 4, que es la conversión de hierro metálico en carbonato de hierro(II), se hace termodinámicamente más difícil a medida que aumenta la temperatura, debido a la influencia menos negativa en la energía libre de Gibbs. Por el contrario, la conversión de carbonato de hierro(II) en óxido de hierro(II, III) (R. 5) tiene lugar preferiblemente a mayores temperaturas debido a una disminución de la diferencia en la energía libre de Gibbs como función de la temperatura. Por tanto, R. 4 y R. 5 tienen condiciones de temperaturas óptimas opuestas. Esta observación sugiere que se puede esperar una temperatura de reacción óptima para R. 1, probablemente a menores temperaturas, a fin de obtener el rendimiento en porcentaje más elevado de gas hidrógeno. La suposición está reforzada por la observación de que no se observa siderita en la fase sólida tras el tratamiento hidrotérmico, que indica que R. 5 es una reacción rápida, y que R. 4 es la etapa limitante de la velocidad. Sin embargo, la temperatura óptima solamente se puede determinar experimentalmente debido a que se ha de incluir la cinética de la reacción. Los experimentos mencionados anteriormente con  $p_i(\text{CO}_2) = 5$  bares, llevados a cabo en un intervalo de temperatura de 140°C hasta 260°C, con etapas de 20°C, muestran que la temperatura óptima es 160°C.

### 2.2 Influencia del tamaño de grano del polvo de hierro metálico

45 A fin de estudiar el efecto del tamaño de grano, estos resultados se compararon con experimentos similares usando dos polvos de hierro metálico que tienen un tamaño promedio de grano de 5  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ , respectivamente, que se trataron hidrotérmicamente a 160°C con  $p_i(\text{CO}_2) = 5$  bares. En la Fig. 6 se muestran los cambios en la presión del reactor durante estos experimentos.

50 Los resultados indican que, independientemente del tamaño de grano de la partícula de hierro, la presión del reactor cambia como sigue: en primer lugar, durante los primeros 10 minutos, la presión de la reacción disminuye debido a la disolución del dióxido de carbono y al efecto inexistente o débil de la presión autógena del agua (< 130°C). En segundo lugar, la presión autógena del agua aumenta en un intervalo de tiempo de 20 minutos como resultado de la elevación de temperatura (130-160°C). En tercer lugar, tras un pequeño exceso de temperatura, la temperatura de reacción se estabiliza en 160°C y la presión de reacción aumenta adicionalmente, lo que se puede explicar por la formación de gas hidrógeno (160°C). Finalmente, después de un tiempo de reacción de 16 horas, el reactor se enfría. Por tanto, la presión del reactor disminuye debido a la atenuación y eventualmente la desaparición del efecto de la presión autógena del agua. La presión del reactor presente tras la reacción a 30°C, que se define como la

presión final, deriva principalmente del gas hidrógeno formado, como se describe anteriormente.

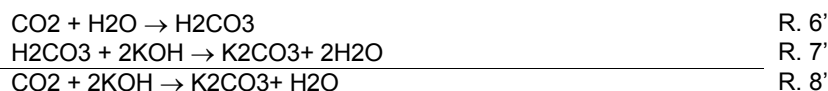
La Fig. 6 muestra además que se obtiene una elevación en pendiente en la presión para polvo de hierro de 5  $\mu\text{m}$ , con respecto a la misma cantidad de polvo de 100  $\mu\text{m}$  más grueso, indicando así que la reactividad (es decir, la cinética de la reacción) se correlaciona con la superficie específica disponible. La velocidad de reacción se puede calcular que es aproximadamente 2,5 veces mayor para polvo de hierro de 5  $\mu\text{m}$  en comparación con polvo de hierro de 100  $\mu\text{m}$ . De hecho, las derivadas de las curvas de presión frente al tiempo suavizadas sugieren que el tiempo de reacción eficaz, definido como el intervalo de tiempo tras el cual la presión del reactor se hace constante, es aproximadamente 12 horas en el caso de granos de 5  $\mu\text{m}$ , y al menos 16 horas para granos de 100  $\mu\text{m}$ . Además, la diferencia en la presión final, que es un indicador para la cantidad de hidrógeno producida, demuestra que la conversión de hierro metálico en magnetita es más completa para tamaños más finos de grano de hierro.

Se estudió la fase sólida obtenida en ambos experimentos antes y después del tratamiento hidrotérmico. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de cartografiado elemental mediante espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDS) revelaron que, en las partículas de 100  $\mu\text{m}$ , la formación de magnetita tiene lugar en la superficie de los granos de hierro metálico, mientras que el núcleo interno de los granos no se convierte. Por otro lado, las partículas de 5  $\mu\text{m}$  se convirtieron totalmente en magnetita.

Los rendimientos de hidrógeno en porcentaje de los tratamientos hidrotérmicos de los dos polvos de hierro metálico se calcularon en base a R. 1 y la ley de gases ideales, con, como parámetros, la presión final medida a 30°C, la fracción molar medida de gas hidrógeno, y el volumen gaseoso estimado. Los rendimientos de hidrógeno en porcentaje son 81% para el polvo de 5  $\mu\text{m}$  y 38% para el polvo de 100  $\mu\text{m}$ . Además de los rendimientos de hidrógeno en porcentaje, los rendimientos de magnetita en porcentaje se evaluaron de forma similar a 78% y 36% respectivamente. Estos cálculos del rendimiento confirman la mayor conversión en el caso de polvo de hierro metálico con tamaños de grano pequeños.

### 2.3 Ensayos de referencia sobre el papel de hidróxido potásico

$p_i(\text{CO}_2) = 5$  bares es igual a 15 mmoles de dióxido de carbono (calculado aplicando la ley de gases ideales con 25°C y 60 ml como parámetros). Esta cantidad de dióxido de carbono es capaz de disolverse en 40 ml de una disolución 1 M de hidróxido potásico (es decir, 40 mmoles de KOH), cuyo pH es (inicialmente) aproximadamente 14 (véase la Fig. 2). Como se observa experimentalmente, la ausencia de un sistema amortiguador, y la aparición de equilibrios químicos de dióxido de carbono en la fase sólida, provocan una disminución del pH hasta aproximadamente 11. A este pH, el dióxido de carbono está en la fase líquida presente principalmente en forma de iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Por tanto, sugerimos que tiene lugar la conversión de dióxido de carbono (15 mmoles) y una parte de hidróxido potásico (30 mmoles), que conduce a la formación de carbonato potásico (15 mmoles) representado por R. 8'. Probablemente, la formación de carbonato potásico se produce vía dos etapas. La primera etapa incluye la disolución de dióxido de carbono, que conduce a la formación de ácido carbónico (R. 6'). En la segunda etapa, este ácido carbónico se convierte en carbonato potásico con la ayuda de hidróxido potásico (R. 7').



A fin de confirmar el papel del hidróxido potásico, se llevaron a cabo dos ensayos de referencia hidrotérmicos. El primer ensayo de referencia hidrotérmico aplicó 40 ml de una disolución acuosa de carbonato potásico 0,375 M (J.T. Baker Chemical, 99,9%) (es decir, 15 mmoles de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), cuyo pH sumó aproximadamente 11. Este experimento se llevó a cabo durante 16 horas a 160°C con 40 mmoles de polvo de hierro metálico con tamaño de grano de 5  $\mu\text{m}$  en presencia de una atmósfera anóxica (inundada con dióxido de carbono), sin  $p_i(\text{CO}_2)$ . El segundo experimento de referencia hidrotérmico buscó investigar la ausencia de KOH en el sistema de reacción, y aplicó 40 ml de agua Milli-Q. Este experimento también se llevó a cabo durante 16 horas a 160°C con 40 mmoles de polvo de hierro metálico con tamaño de grano de 5  $\mu\text{m}$  con la presencia de  $p_i(\text{CO}_2) = 5$  bares. Cuando el carbonato potásico estaba presente en disolución, se obtuvo una curva idéntica en comparación con la curva obtenida con un experimento con 40 ml de disolución 1 M de hidróxido potásico y  $p_i(\text{CO}_2) = 5$  bares (véase la Fig. 6), excepto por el cambio de presión inicial debido a la presencia de una sobrepresión de dióxido de carbono inicial. Los análisis de la fase gaseosa y de la fase sólida confirman esta similitud: se obtuvo un rendimiento de hidrógeno en porcentaje y un rendimiento de magnetita en porcentaje mayores que 80%. Cuando solamente estaba presente en el sistema de reacción agua Milli-Q y  $p_i(\text{CO}_2) = 5$  bares, la curva de evolución de la presión es significativamente diferente en comparación con la curva obtenida con el experimento estándar (40 ml de una disolución 1 M de hidróxido potásico y  $p_i(\text{CO}_2) = 5$  bares). En primer lugar, durante los primeros 10 minutos, la presión de la reacción no disminuyó tan significativamente. Esta observación indica una disminución en la disolución del dióxido de carbono. En segundo lugar, después de los primeros 10 minutos, el reactor aumenta abruptamente hasta una sobrepresión de aproximadamente 13,5 bares en 20 minutos, en los que la temperatura de reacción aumenta de 130°C hasta 160°C. Sugerimos que la presencia de una cantidad significativa de dióxido de carbono en la fase gaseosa provoca este incremento rápido en la presión del reactor según la ley de Gay Lussac. Ambas observaciones indican una menor disolución de  $\text{CO}_2$  en la fase líquida,

en comparación con el experimento estándar. La tercera diferencia observada en la curva de evolución de la presión es el incremento más lento y menor en la presión de la reacción cuando la temperatura del reactor es constante a 160°C debido a una disminución en la formación de gas hidrógeno. Esto último se confirma por la menor presión final de aproximadamente 9,5 bares (sobrepresión). Aparte de las diferencias en la evolución de la presión del reactor a lo largo del tiempo, se observaron diferencias en los resultados del análisis de la fase gaseosa y sólida. Los análisis de GC de la fase gaseosa mostraron la presencia de 70-75% en moles de hidrógeno y 30-25% en moles de dióxido de carbono. Los análisis de difracción de polvo de rayos X indicaron la presencia de tres fases cristalinas diferentes, a saber, hierro metálico Fe<sup>0</sup>, siderita FeCO<sub>3</sub>, y magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Por tanto, estos resultados del segundo experimento de referencia muestran que en ausencia de hidróxido potásico, la disolución de dióxido de carbono y la formación de hidrógeno son menos completas.

En base a ambos ensayos de referencia, concluimos que el hidróxido de potasio es necesario para potenciar la disolución del dióxido de carbono y la formación de carbonato potásico en el procedimiento de oxidación de hierro hidrotérmico mediado por dióxido de carbono. Además, parece que los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> principalmente son la fuente de CO<sub>2</sub> activa a la hora de ayudar a la formación de gas hidrógeno. Además, el pH de la disolución de carbonato potásico 0,375 M permaneció sin cambios, con respecto a las medidas antes y después del tratamiento hidrotérmico. Además, no se encontraron en la fase gaseosa compuestos que contienen carbono, y en la fase líquida tampoco se detectaron cantidades significativas de compuestos que contienen carbono orgánico. Estas observaciones indican que los iones netos no de carbonato se consumen durante la reacción. Por tanto, parece que es posible la reutilización de la disolución acuosa obtenida tras un tratamiento hidrotérmico si se añade a esta disolución la cantidad de agua consumida (R. 1).

A fin de confirmar esta indicación, llevamos a cabo un ensayo de referencia en el que se trató hidrotérmicamente polvo de hierro metálico de 5 μm puro, en ausencia de dióxido de carbono gaseoso adicional, durante 16 horas a 160°C en presencia de una disolución acuosa recuperada, a la que se añadió la cantidad de agua consumida. Esta disolución acuosa se recuperó de un experimento estándar en el que se formaron in situ iones carbonato mediante la disolución de aproximadamente 15 mmoles de dióxido de carbono en 40 ml de una disolución 1 M de hidróxido potásico. El rendimiento de hidrógeno en porcentaje y el rendimiento de magnetita en porcentaje obtenidos, ambos mayores que 80%, y la curva de evolución de la presión de este experimento de referencia son similares a los obtenidos con un experimento estándar (16 horas a 160°C con 40 mmoles de polvo de hierro metálico con tamaño de grano de 5 μm, 40 ml de una disolución 1 M de hidróxido potásico, y p<sub>i</sub>(CO<sub>2</sub>) = 5 bares). Por tanto, el medio de reacción se puede reutilizar, lo que implica que se puede reducir significativamente el consumo de hidróxido potásico. Además, los iones carbonato formados in situ parecen ayudar a la formación de hidrógeno al actuar como catalizadores.

De este modo, estos experimentos demuestran que los iones carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) que se forman en la disolución de la reacción desempeñan un papel esencial. Éstos se pueden formar mediante la disolución de CO<sub>2</sub> gaseoso en una disolución de KOH, provocando la formación de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### 2.4 Ensayo de referencia con nitrógeno gaseoso

A fin de comparar los procedimientos descritos aquí y confirmar el papel auxiliar de los iones carbonato, se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno (Air Products, pureza de al menos 99,998%) ensayos de referencia hidrotérmicos, realizados a 160°C con polvo de hierro metálico con tamaño de grano de 100 μm. En ausencia de dióxido de carbono, tiene lugar una conversión global de hierro metálico y agua en magnetita e hidrógeno, que es similar a la conversión con los procedimientos descritos aquí (R. 1), no obstante, vía otro mecanismo (R. 9 y R. 10):



R. 9 es conocida como corrosión de hidrógeno, una reacción de corrosión metálica que se produce en presencia de agua anóxica. R. 10 es conocida como la "reacción de Schikorr". Estas reacciones parciales se basan en hidróxido de hierro(II) como intermedio.

En el caso de un experimento hidrotérmico con una sobrepresión de dióxido de carbono inicial de 5 bares como se describe anteriormente, el pH de la disolución acuosa de hidróxido potásico disminuye rápidamente desde un valor de 14 hasta un valor estable de alrededor de 11, debido a la disolución del dióxido de carbono. En consecuencia, para una primera serie de ensayos de referencia, el pH de las disoluciones acuosas se ajustó con hidróxido potásico hasta aproximadamente 11, y la sobrepresión de nitrógeno inicial p<sub>i</sub>(N<sub>2</sub>) se ajustó como 0 bares (= inundado con nitrógeno gaseoso) o 5 bares. Los resultados obtenidos para estos experimentos muestran que la oxidación de hierro en estas condiciones de referencia está limitada: los rendimientos de hidrógeno en porcentaje y los rendimientos de magnetita en porcentaje fueron muy bajos a insignificantes, posiblemente debido a la formación lenta de hidróxido de hierro(II) en las condiciones aplicadas.

Se llevó a cabo una segunda serie de ensayos de referencia usando parámetros del sistema idénticos como se usan

en la primera serie de ensayos de referencia, excepto para el pH, que se ajustó con hidróxido potásico hasta aproximadamente 14. La Fig. 7 muestra los resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos de referencia con nitrógeno gaseoso en comparación con experimentos similares con dióxido de carbono gaseoso.

5 Los resultados muestran que se forma gas hidrógeno en las condiciones atmosféricas ensayadas diferentes, iniciado mediante la oxidación de hierro en magnetita.

10 En el caso de la inundación con nitrógeno gaseoso o dióxido de carbono gaseoso, la cantidad de gas hidrógeno producido es menor en comparación con una sobrepresión inicial de 5 bares del gas respectivo. Esta observación sugiere que la sobrepresión inicial de gas es relevante para la producción de hidrógeno en el caso de que la fase líquida no comprenda inicialmente carbonatos. Los resultados descritos anteriormente para una disolución de hidróxido potásico (sección 2.3) indican que tal sobrepresión no es necesaria si la fase líquida ya está provista de iones carbonato.

15 Además, se observó una diferencia notable en la composición gaseosa obtenida entre una atmósfera de nitrógeno gaseoso y una atmósfera de dióxido de carbono gaseoso. De hecho, la cantidad y pureza del gas hidrógeno producido es mayor cuando se usa dióxido de carbono gaseoso que cuando se usa nitrógeno gaseoso, posiblemente debido a la inercia y a la baja solubilidad en agua del nitrógeno en comparación con el dióxido de carbono.

En conclusión, la oxidación de hierro y la producción de hidrógeno relacionada parece ocurrir de diferentes maneras en condiciones anaerobias, dependiendo de la atmósfera aplicada.

20 Puesto que la reacción global (R. 1) es la misma para ambos sistemas, el rendimiento máximo teórico de hidrógeno debería ser independiente de la atmósfera gaseosa aplicada, sin considerar equilibrios químicos. A la vista de los resultados anteriores para las series primera y segunda de ensayos de referencia, un procedimiento a base de dióxido de carbono como se describe aquí puede ser evaluado como la mejor opción.

### 2.5 Ensayo a pH bajo

25 Se llevó a cabo un experimento de referencia para evaluar el efecto del pH del medio de reacción sobre el rendimiento de hidrógeno. El experimento se llevó a cabo a 160°C durante 16 horas con las siguientes condiciones de carga:  $4 \cdot 10^{-2}$  moles de polvo de hierro metálico con tamaño promedio de grano de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , 40 ml de agua ultrapura desgasificada (agua Milli-Q™), y 5 bares de dióxido de carbono gaseoso (sobrepresión). Por tanto, no se añadió ninguna base al medio de reacción. El pH inicial del agua ultrapura que se puso en contacto con el hierro metálico estaba entre 6,5 y 7.

30 Después de 16 horas de reacción, el contenido del reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente. La presión final obtenida a temperatura ambiente fue aproximadamente 10,5 bares (absoluta). La fase gaseosa en el reactor al final del procedimiento comprendió 70 a 75% en moles de gas hidrógeno y 30-25% en moles de dióxido de carbono gaseoso. El análisis de la fase sólida obtenida mediante difracción de polvo de rayos X mostró la presencia de un mínimo de tres fases cristalinas: además de  $\text{Fe}^0$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , también se encontró  $\text{FeCO}_3$ . El pH del medio de reacción tras la reacción fue aproximadamente 6.

35 La composición gaseosa final y el pH del medio de reacción indican una disolución y conversión incompletas de dióxido de carbono gaseoso en iones carbonato. Por tanto, se obtuvo menos gas hidrógeno puro con respecto a sistemas en los que se añade una base (por ejemplo, KOH) para incrementar el pH del medio de reacción. La formación de  $\text{FeCO}_3$  (estable) se puede explicar según la reacción propuesta que se produce R. 5: según el principio de Le Châtelier, la conversión de  $\text{FeCO}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que está directamente relacionada con la formación de gas hidrógeno, se produce preferiblemente a concentraciones bajas a insignificantes de dióxido de carbono. De este modo, como resultado de una menor solubilidad del dióxido de carbono (como carbonato), se obtiene una menor cantidad de gas hidrógeno.

45 En conclusión, este experimento muestra que, aunque la adición de una base no es esencial para la síntesis de gas hidrógeno según los procedimientos descritos aquí, se puede obtener un rendimiento y una pureza de gas hidrógeno mejorados con un medio de reacción alcalino inicial.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de gas hidrógeno ( $H_2$ ) en un reactor en condiciones hidrotérmicas, que comprende
- 5 (a) poner en contacto hierro metálico ( $Fe^0$ ) y/o un compuesto que comprende  $Fe(II)$  con una composición acuosa que tiene un pH de 6,5 o mayor y que comprende iones carbonato y bicarbonato en una concentración total de al menos 0,01 M, obteniendo de ese modo una mezcla de reacción; y someter dicha mezcla de reacción a condiciones hidrotérmicas;
- (b) hacer reaccionar dicha mezcla de reacción a una temperatura de reacción por encima de  $120^\circ C$  y que no excede  $240^\circ C$ , y una presión entre 1 bar y 70 bares; obteniendo de ese modo magnetita y gas hidrógeno.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad total de dióxido de carbono, ácido carbónico, bicarbonato, y carbonato, dentro de dicho reactor, está por debajo de 0,75 moles por litro de dicha composición acuosa.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho compuesto que comprende  $Fe(II)$  se selecciona de la lista que consiste en carbonato de hierro, wustita, troilita, pirrotita, y pirita.
- 15 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha composición acuosa tiene un pH de 7 o mayor, y comprende al menos 0,05 M de iones carbonato.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha composición acuosa se obtiene disolviendo una cantidad apropiada de un carbonato y/o bicarbonato en un líquido acuoso, y ajustando opcionalmente el pH de dicho líquido.
- 20 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha composición acuosa se obtiene disolviendo una cantidad apropiada de dióxido de carbono en un líquido acuoso.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la atmósfera inicial dentro de dicho reactor comprende al menos 90% en peso de dióxido de carbono y/o vapor de agua.
- 25 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura por encima de  $130^\circ C$  y que no excede  $180^\circ C$ .
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha reacción se lleva a cabo a una presión entre 5 bares y 30 bares.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha composición acuosa tiene un pH entre 6,5 y 12.
- 30 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho hierro metálico y/o compuesto que contiene  $Fe(II)$  se proporciona como un polvo.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha reacción se lleva a cabo en un reactor cerrado en el que dicha composición acuosa ocupa entre 20% y 60% del volumen interno del reactor.
- 35 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicha reacción se lleva a cabo en una atmósfera que comprende menos de 1% en peso de oxígeno.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende poner en contacto hierro metálico y/o un compuesto que contiene  $Fe(II)$  con una composición acuosa que tiene un pH de 10 o mayor y que comprende iones carbonato en una concentración de al menos 0,01 M, a una temperatura por encima de  $130^\circ C$  y que no excede  $180^\circ C$ , y a una presión entre 1 bar y 30 bares; obteniendo de ese modo magnetita y gas hidrógeno;
- 40 en el que la cantidad total de dióxido de carbono, ácido carbónico, bicarbonato, y carbonato, en el interior de dicho reactor, está por debajo de 0,50 moles por litro de dicha composición acuosa.
15. Un procedimiento para tratar una corriente residual que comprende hierro metálico y/o un compuesto que comprende  $Fe(II)$ , que comprende:
- 45 - poner en contacto dicha corriente residual con una composición acuosa que comprende una concentración total de iones carbonato y bicarbonato de al menos 0,01 M;
- si dicha composición acuosa tiene un pH de 6,5 o menor, ajustar el pH de dicha composición acuosa hasta un pH por encima de 6,5; y
- calentar dicha composición acuosa a una temperatura por encima de  $100^\circ$  y que no excede  $240^\circ$  y a una presión entre 1 bar y 50 bares; obteniendo de ese modo magnetita y gas hidrógeno.
- 50

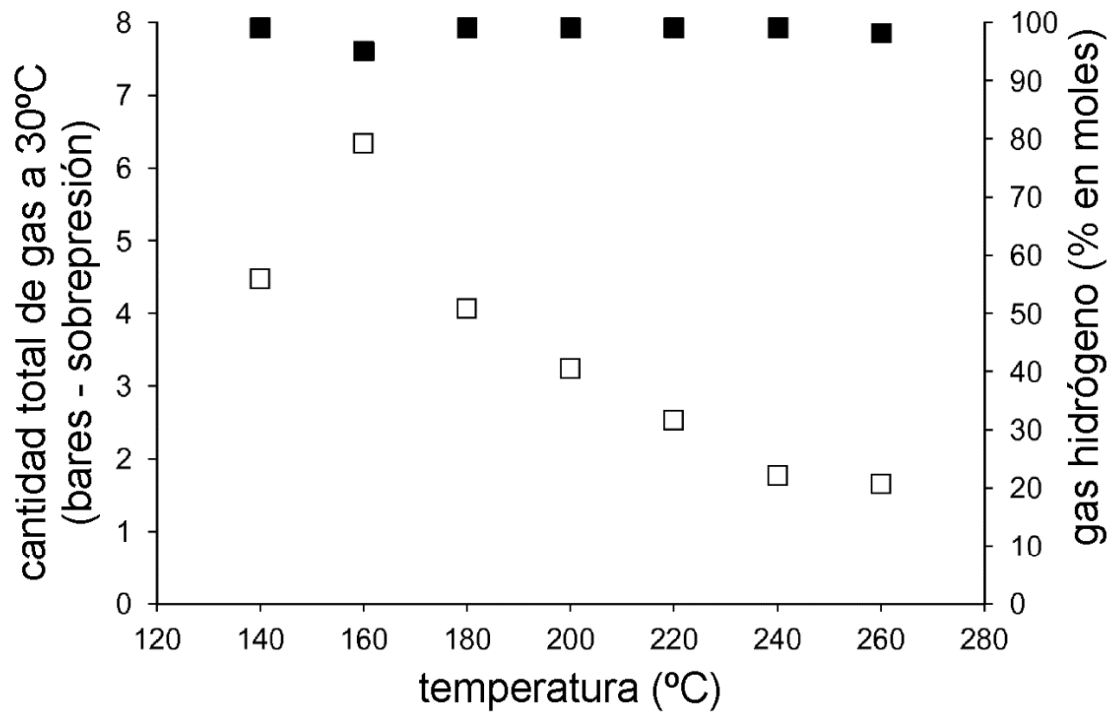


Fig. 1

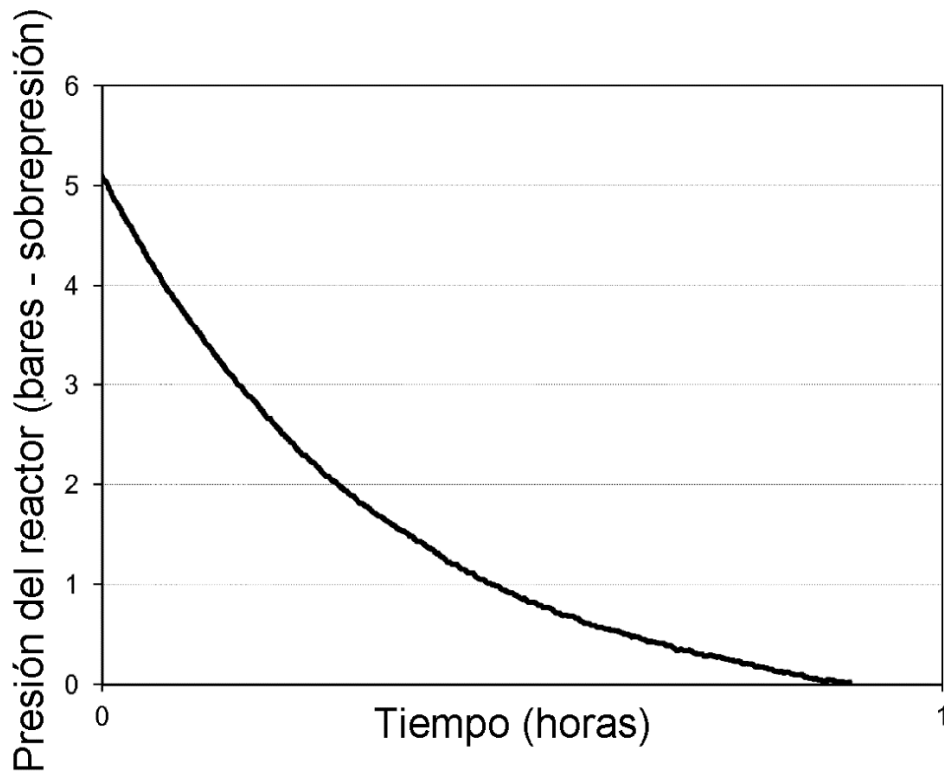


Fig. 2



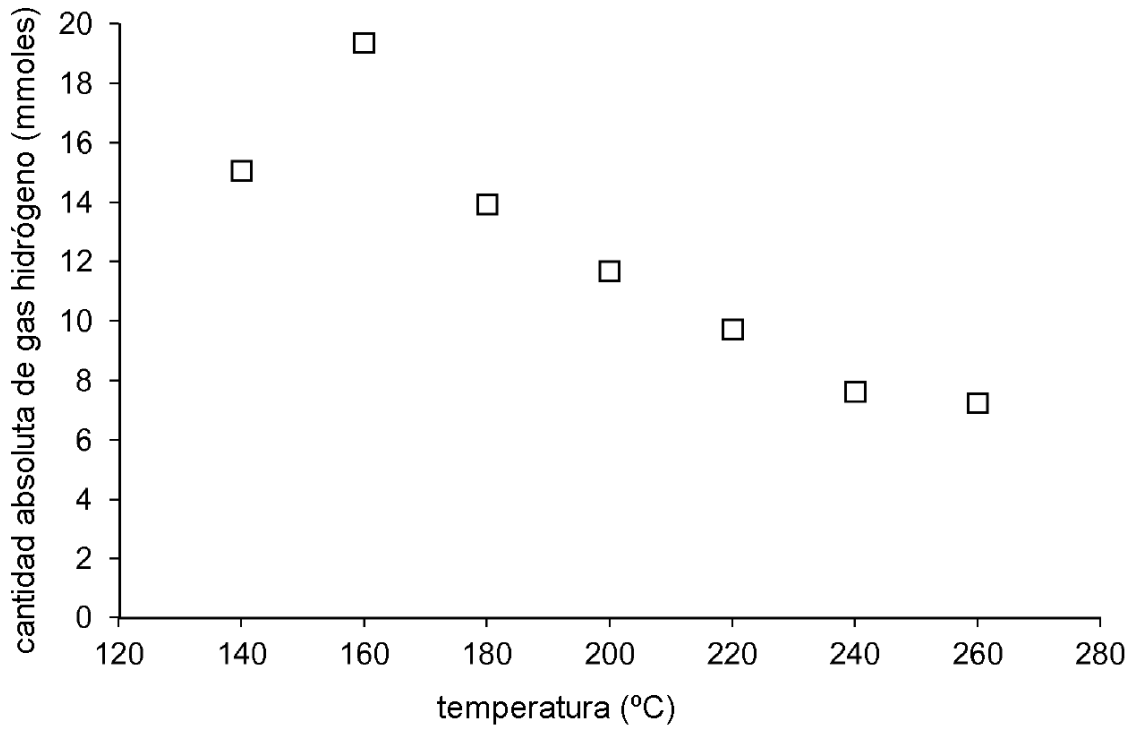


Fig. 3

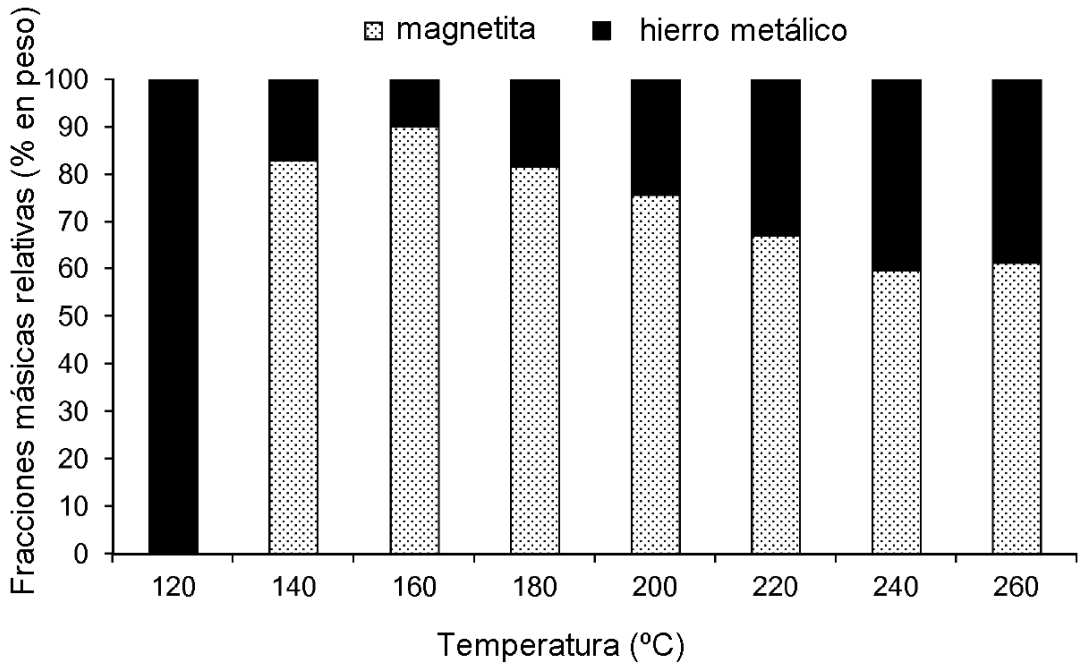


Fig. 4

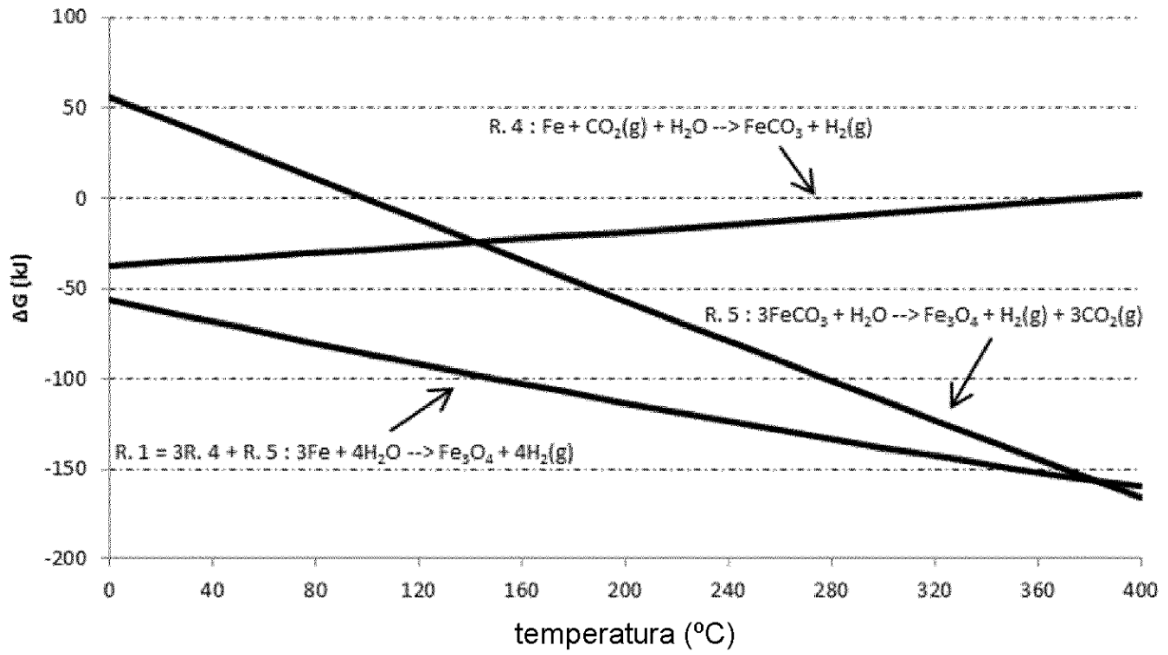


Fig. 5

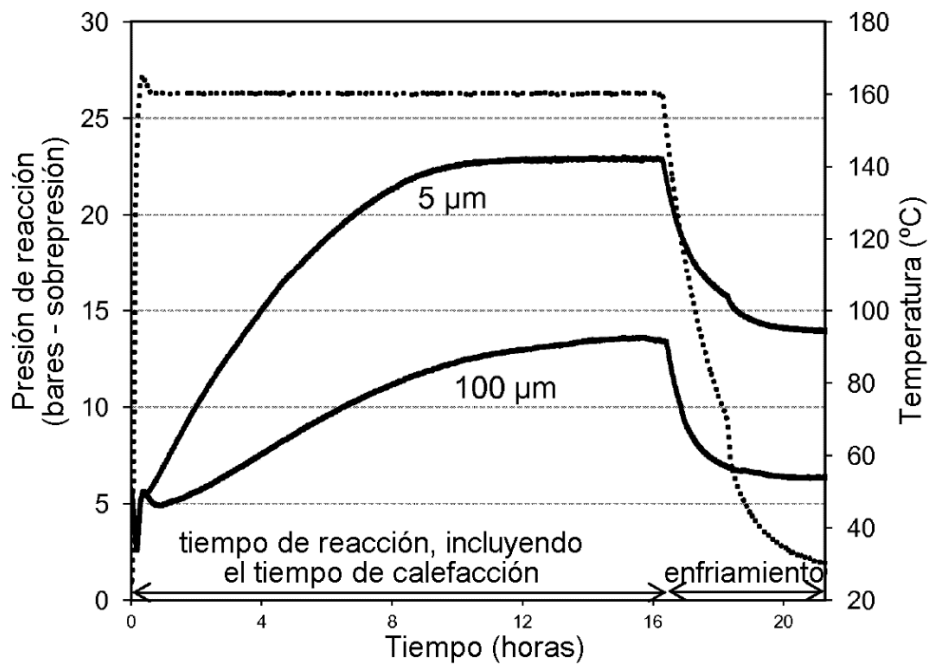


Fig. 6

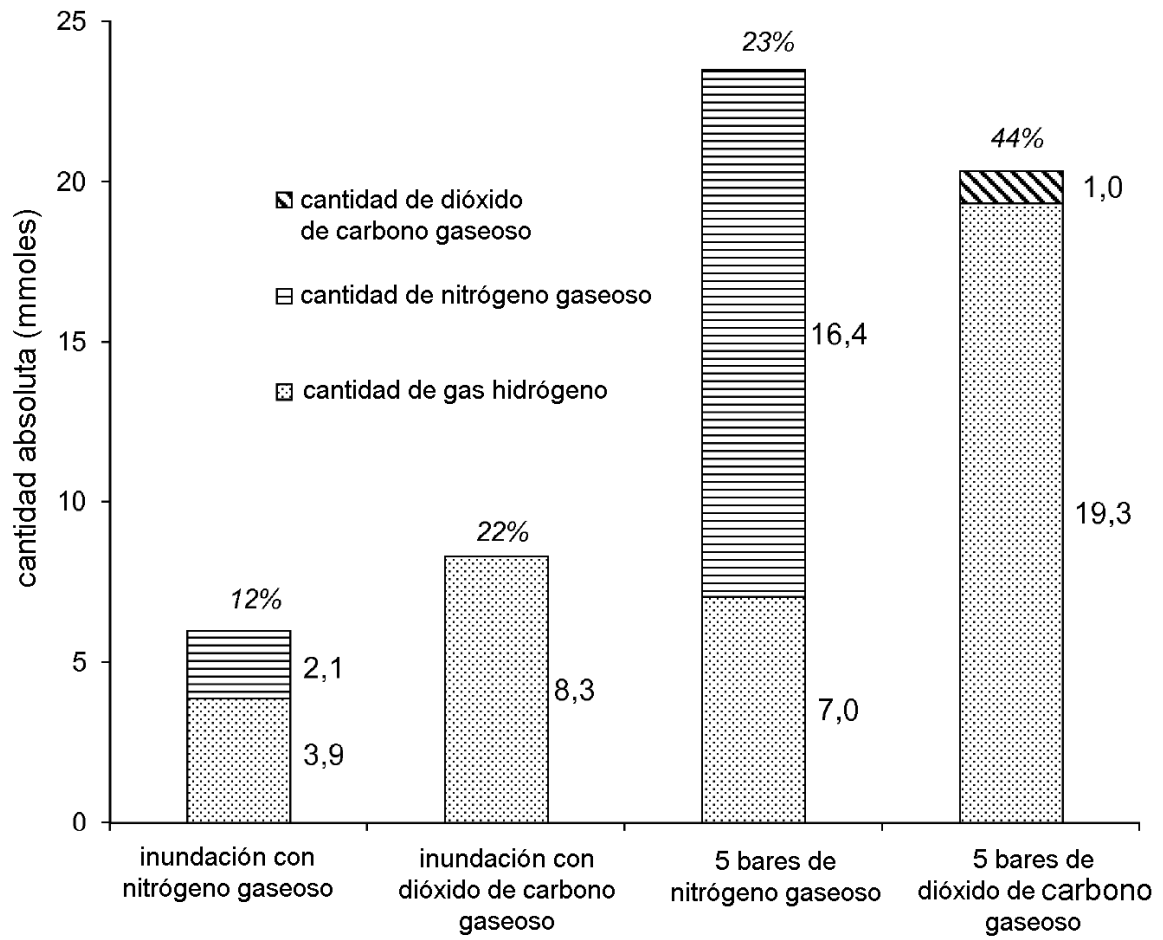


Fig. 7