

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y ENERGÉTICA, TECNOLOGÍA QUÍMICA
Y AMBIENTAL Y TECNOLOGÍA MECÁNICA



PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ENERGÍA SOLAR CONCENTRADA MEDIANTE EL CICLO TERMOQUÍMICO Mn_2O_3/MnO

Tesis Doctoral

Carolina Herradón Hernández

2014

JUAN ÁNGEL BOTAS ECHEVARRÍA y JAVIER MARUGÁN AGUADO,
Profesores Titulares del Departamento de Tecnología Química y Energética,
Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Mecánica de la Universidad Rey
Juan Carlos,

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “Producción de H₂ a partir de energía solar concentrada mediante el ciclo termoquímico Mn₂O₃/MnO”, constituye la memoria que presenta Dña. Carolina Herradón Hernández para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos el presente certificado en
Móstoles a 5 de Mayo de 2014.

Fdo. Juan Ángel Botas Echevarría

Fdo. Javier Marugán Aguado

“Nothing worth having was ever achieved without effort”

~ Theodore Roosevelt

AGRADECIMIENTOS

Dicen que todo en la vida llega y así es, sólo se necesita un poco de paciencia. Después de casi cinco años de trabajo, esfuerzo e incertidumbre aquí estoy, escribiendo la última página de esta tesis doctoral. En ella quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos los que de manera directa o indirecta han colaborado y me han apoyado para alcanzar esta meta.

En primer lugar me gustaría agradecer a los directores de este trabajo, Dr. D. Juan Ángel Botas Echevarría y Dr. D. Javier Marugán Aguado por la orientación y supervisión del mismo a lo largo de estos años.

También quisiera hacer extensiva mi gratitud al Dr. Raúl Molina Gil por su interés y su apoyo en el trabajo diario de laboratorio y en la preparación de contribuciones a congresos y publicaciones.

Gracias a todos los técnicos de laboratorio de LATEP y LABTE. A los primeros por su colaboración en el buen funcionamiento de las termobalanzas y a los segundos por su ayuda en el empleo de técnicas como el ICP. De manera especial quiero dar las gracias a David y a Luismi por ayudarme con el montaje y la puesta en marcha de la instalación en la que he desarrollado la mayor parte de este trabajo de investigación.

También quiero agradecer al profesor Dr. Alan Weimer por darme la oportunidad de realizar la estancia predoctoral en su grupo de investigación de la Universidad de Colorado y a todos los componentes de su grupo por lo bien que me recibieron. Especialmente a Brian Evanko, Chris Muhich y Kayla Weston por la experiencia tan buena que supuso trabajar con ellos.

A mis compañeros de la antesala 237 Montaña, Almu, Hely y Laura B. por acogerme con los brazos abiertos cuando empecé esta andadura. A Asun, a quién conocí haciendo el proyecto fin de carrera y en la que siempre he encontrado palabras de apoyo. A Maite y Alfredo, con los que, en los dos últimos años, he compartido comidas, risas y algún que otro llanto. A ellos, en particular, y a todos mis compañeros de los antiguos departamentos DTQE y DTQA, en general, gracias por haber formado parte de esta etapa de mi vida.

A Laura y Marta, hermanas más que amigas y amigas más que compañeras. Sin vosotras no hubiera sido posible.

A mis padres y a mi hermana, gracias por estar ahí en todo momento, por apoyarme, comprenderme, consolarme, animarme. El mérito de mis logros os pertenece.

Por último, pero no menos importante, gracias a todos mis amigos, en especial a Jose, Raquel, Bea y Sara, por hacerme sonreír en los momentos más complicados.

ÍNDICE

SUMMARY.....	i - xxxiv
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN.....	9
2.1. Panorama energético actual	9
2.2. El hidrógeno como vector energético.....	11
2.2.1. Métodos de producción de hidrógeno	13
2.2.2. Producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos	17
2.2.3. Ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos.....	20
2.3. Tecnología de concentración solar para producción de hidrógeno	26
2.4. Principios de la energía solar concentrada	27
2.5. Dispositivos para concentrar la radiación solar	29
2.6. Reactores termoquímicos solares.....	30
3. OBJETIVOS	37
4. METODOLOGÍA	41
4.1. Cálculos termodinámicos.....	41
4.1.1. HSC Chemistry 6.1	48
4.1.2. Aspen Plus V7.1.....	56
4.2. Materiales empleados.....	64
4.3. Preparación de materiales	64

4.3.1.	Tamizado	64
4.3.2.	Conformado	65
4.3.3.	Ensayos de resistencia mecánica	68
4.4.	Instalaciones experimentales.....	70
4.4.1.	Termobalanza	70
4.4.2.	Mufla Tubular.....	72
4.4.3.	Horno tubular acoplado a analizador de gases.....	73
4.4.4.	Ensayos de ciclabilidad.....	80
4.5.	Caracterización de fases cristalinas mediante DRX.....	80
5.	RESULTADOS	85
5.1.	Estudio termodinámico.....	85
5.1.1.	Ciclo termoquímico $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$	85
5.1.2.	Ciclo termoquímico ZnO/Zn	98
5.1.3.	Ciclo termoquímico $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$	109
5.1.4.	Ciclo termoquímico $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$	120
5.2.	Validación experimental de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$	138
5.2.1.	Ensayos en mufla tubular y análisis mediante DRX	138
5.2.2.	Ensayos en termobalanza.	144
5.3.	Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$	151
5.3.1.	Ensayos preliminares	151
5.3.2.	Modelado cinético	165

5.3.3.	Determinación del mejor modelo cinético y cálculo del factor pre-exponencial	183
5.4.	Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO	191
5.4.1.	Ensayos con Mn_2O_3 en polvo	193
5.4.2.	Ensayos con Mn_2O_3 conformado en forma de pellets	204
5.4.3.	Modelado cinético	213
5.5.	Etapa de producción de hidrógeno	220
5.5.1.	Estudio experimental de la reacción entre MnO y $NaOH$	220
5.5.2.	Modelado cinético de la reacción entre MnO y $NaOH$	234
5.6.	Evaluación de la ciclabilidad	238
6.	CONCLUSIONES	247
7.	BIBLIOGRAFÍA	253

SUMMARY

SUMMARY

I. INTRODUCTION

Nowadays more than 87 % of the global energy demand is still covered by fossil fuels such as coal, oil and natural gas. This dependence has important economic and environmental implications. On the economic side it is noteworthy that the production, located in certain areas of the world, is essentially governed by political factors resulting in volatile and high prices. Also due to the absence of viable alternatives, the depletion of oil reserves will result in a progressive rise which will change the overall economic development. From the environmental viewpoint the combustion of fossil fuels is the main cause of greenhouse gases emissions (carbon dioxide) responsible for the global warming effect to our planet¹

The need of sustainable energy system as well as increasingly ambitious policy targets to reduce greenhouse gas emissions have created a need for alternative fuels and energy sources. In this context, hydrogen has been proposed for decades as a promising energy carrier for a future low carbon energy economy. Hydrogen can be generated from many energy sources, including reforming of natural gas or gasification of coal². However these routes for hydrogen economy do not release the world from the fossil fuel dependence so a massive hydrogen use is reasonable only if renewable energy sources are used for its production. Direct splitting of water using concentrated solar energy is the most direct and clean method to obtain hydrogen (R1).



However, from a practical viewpoint this reaction implies significant difficulties derived of the required high temperatures. According to Perkins and Weimer a value of zero for ΔG_r

¹ Campen A, Mondal K, Wiltowski T. Separation of hydrogen from syngas using a regenerative system. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33:332-339.

² Pregger T, Graf D, Krewitt W, Sattler C, Roeb M, Möller S. Prospects of solar thermal hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34:4256-4267.

SUMMARY

(Gibbs free energy of the reaction) is reached only at temperatures of ca. 4250 °C³ whereas Kogan and co-workers showed that even at temperatures of 2250 °C only a 25 % of dissociation of the water can be reached⁴. Temperatures as high as 1500-1600 °C are possible to achieve in modern solar concentrating systems with concentration factors in the range of 1500-5000. However, this value is far from 2250 °C and there are also inherent problems associated to this technology. First of all, selection of the material for the reactor becomes a critical point in the design of the system. Secondly, it is necessary to separate the hydrogen and the oxygen at that temperature in order to avoid recombination at lower temperature or the formation of explosive mixtures when reducing the temperature. Some research has been done on this field, such as the design of porous ceramic membranes semi permeable to O₂ or H₂^{5,6,7}, although the gas flow rates are considerable low and the sintering of the porous structure at such high temperatures reduce their permeability. Other alternatives, such as palladium-based membranes for H₂ and catalytic membranes for oxygen separation have been also tested, although the application is limited to temperatures in the range of 530-870 °C^{8,9}. Finally, higher temperature implies higher radiation losses in a solar collector system, since it is proportional to the fourth power of temperature, with a direct impact in the efficiency of the water splitting process. For those reasons, water splitting by solar-driven thermochemical cycles represents a promising technology to reduce the extremely high temperatures of the direct water splitting. Thermochemical cycles involve two or more

³ Perkins C, Weimer AW. Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004; 29:1587-1599.

⁴ Kogan A, Spiegler E, Wolfshtein M. Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products. III. Improvement of reactor efficiency by steam entrainment. *International Journal of Hydrogen Energy* 2000; 25:739-745.

⁵ Kogan A. Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products - IV. Development of porous ceramic membranes for a solar thermal water-splitting reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2000; 25:1043-1050.

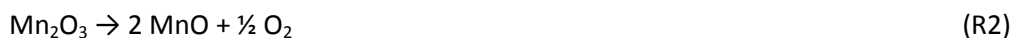
⁶ Ohya H, Yatabe M, Aihara M, Negishi Y, Takeuchi T. Feasibility of hydrogen production above 2500 K by direct thermal decomposition reaction in membrane reactor using solar energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002; 27:369-376.

⁷ Baykara SZ. Experimental solar water thermolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004; 29:1459-1469.

⁸ Atkin I, Elder RH, Priestman GH, Sinclair DC, Allen RWK. High temperature oxygen separation for the sulphur family of thermochemical cycles - part I: Membrane selection and flux testing. *International Journal of Hydrogen Energy*, in press doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.113.

⁹ Oyama ST. Hydrogen selective thin palladium-copper composite membranes on alumina supports. *Journal of Membrane Science* 2011; 378:179-185.

steps in which the net result of all of them is the dissociation of water (R1) although it occurs through two or more endo- and exothermic reactions with lower temperature requirements. Among all of them, the metallic oxides cycles of 2 or 3 steps have been the most attractive thermochemical cycles for coupling with concentrated solar thermal energy. Two steps metallic oxide cycles involve a first reaction in which the metallic oxide is reduced at high temperature with release of O₂ and a second reaction in which the metal reacts with water to form H₂ and regenerating the metallic oxides. Fe₃O₄/FeO, Zn/ZnO, SnO/SnO₂ and CeO₂/Ce₂O₃ are examples of redox systems that have been studied in the literature^{10,11,12,13,14}. Despite their apparent simplicity, the temperatures for the reduction step are still really high (1630-2270 °C) and, although a solar reactor have been successfully used in the lab for the dissociation of ZnO at 1700 °C¹⁵, several studies have diverted attention to different alternatives to lower the temperature required for the process. In this context, cycles based on more than two steps, require lower temperatures¹⁶. Sturzenegger and Nüesch proposed in 1999 a new manganese-oxide-based cycle for the production of solar hydrogen¹⁷. This cycle consists of three steps (reactions 2 - 4) in which the Mn₂O₃ is reduced to MnO that can react with NaOH, producing NaMnO₂ and releasing hydrogen. The final step would be the regeneration of the initial Mn₂O₃ and the NaOH employed to close the reaction cycle.



¹⁰ Steinfeld A, Sanders S, Palumbo R. Design aspects of solar thermochemical engineering - A case of study: Two-step water-splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system. *Solar Energy* 1999; 65: 43-53.

¹¹ Abanades S, Flamant G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy* 2006; 80:1611-1623.

¹² Müller R, Steinfeld A. H₂O-splitting thermochemical cycle based on ZnO/Zn-redox: Quenching the effluents from the ZnO dissociation. *Chemical Engineering Science* 2008; 63:217-227.

¹³ Charvin P, Lemont F, Flamnat G. Novel two-step SnO₂/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33:6021-6030.

¹⁴ Meier A, Steinfeld A. Solar thermochemical production of fuels. *Advances in Science and Technology* 2010; 74:303-312.

¹⁵ Schunk LO, Haeberling P, Wepf S, Wuillemin D, Meier A, Steinfeld A. A Receiver-Reactor for the Solar Thermal Dissociation of Zinc Oxide. *Journal of Solar Energy Engineering* 2008; 130:021009-1-021009-6.

¹⁶ Charvin P, Abanades S, Lemort F, Flamant G. Hydrogen production by Three-Step Thermochemical Cycle Using Hydroxides and Metal Oxide Systems. *Energy & Fuels* 2007; 21: 2919-2928.

¹⁷ Sturzenegger M, Nüesch P. Efficiency analysis for a manganese-oxide-based thermochemical cycle. *Energy* 1999; 24: 959-970.

SUMMARY



Early papers focused on the theoretical analysis of the efficiency of the cycle¹⁷, whereas more recent studies report experimental data that prove the feasibility of the essential high temperature reduction step¹⁸.

In this way, the main objective of this work is to understand in detail how the steps which constitute the thermochemical cycle of the manganese oxide (II) work and its viability to be coupled with concentrated solar energy to produce hydrogen in a totally clean and renewable way.

Funding for this research was conducted by the Spanish Ministry of Science and Innovation through the project “Renewable Hydrogen” (2009/00192/001-PSEH2RENOV) and by Madrid Regional Government through the project “Thermal use of the solar energy in a manageable, modular and efficient way in high concentration systems” (SOLGEMAC 2010/00058/001). In this sense, this thesis is part of researchers of the Chemical and Environmental Engineering Group at the Rey Juan Carlos University and IMDEA Energy Institute of Madrid (Spain), in which the study of the different stages of thermochemical cycle of manganese oxide and solar reactor design are developed.

II. METHODOLOGY

II.1. Materials

Commercial manganese oxides (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 and MnO) were purchased from Sigma Aldrich and used without further treatment.

II.2. Equilibrium calculations

Equilibrium compositions as a function of temperature have been calculated following standard thermodynamic methods. Coefficients of the temperature dependence

¹⁸ Francis TM, Lichty PR, Weimer AW. Manganese oxide dissociation kinetics for the Mn_2O_3 thermochemical water-splitting cycle. Part I: Experimental. *Chemical Engineering Science* 2010; 65:3709-3717.

equation of specific heat at constant pressure (C_p) and values for the standard enthalpies of formation (ΔH_f°), standard Gibbs energies of formation (ΔG_f°), and the derived standard entropies of formation (ΔS_f°) of the compounds involved in the different studied thermochemical cycles were obtained from HSC Chemistry 6.1 and Aspen Plus V7.1 databases. Equilibrium constants (K_p) of the reactions at constant pressure as a function of temperature were calculated from the values of the Gibbs energy of reaction (ΔG_r) computed from the standard enthalpies and entropies of formation and the temperature dependence of the specific heat of the species according to the following equations:

$$K_p = \exp\left(\frac{\Delta G_r^T}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta H_r^T - T\Delta S_r^T}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad (2)$$

$$\Delta S_r^T = \Delta S_r^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (3)$$

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=\text{products}} \sigma_i(\Delta H_f^0)_i - \sum_{i=\text{reactants}} \sigma_i(\Delta H_f^0)_i \quad (4)$$

$$\Delta S_r^0 = \sum_{i=\text{products}} \sigma_i(\Delta S_f^0)_i - \sum_{i=\text{reactants}} \sigma_i(\Delta S_f^0)_i \quad (5)$$

$$\Delta C_p(T) = \sum_{i=\text{products}} \sigma_i(C_p(T))_i - \sum_{i=\text{reactants}} \sigma_i(C_p(T))_i \quad (6)$$

where σ_i represents the stoichiometric coefficients. Once computed K_p , the evolution of the initial reaction mixture to the equilibrium compositions at a constant pressure (P_T) has been calculated. The molar amount of O_2 or H_2 that has appeared through the reaction ($N_{O_2}^{rq}$ or $N_{H_2}^{rq}$) is obtained from the difference between the initial amount ($N_{O_2}^0$ or $N_{H_2}^0$) and its equilibrium amount ($N_{O_2}^{eq}$ or $N_{H_2}^{eq}$), computed from the reaction equilibrium constant

SUMMARY

through the partial pressure and the gas composition at the equilibrium ($P_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ and $y_{\text{O}_2}^{\text{eq}}$, respectively) as follows:

$$P_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = K_p^{1/\sigma_{\text{O}_2}} \quad (7)$$

$$P_{\text{H}_2}^{\text{eq}} = P^0 - P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}} \quad (8)$$

$$y_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{eq}}}{P_T} \quad (9)$$

$$N_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = N_{\text{N}_2} \frac{y_{\text{O}_2}^{\text{eq}}}{1 - y_{\text{O}_2}^{\text{eq}}} \quad (10)$$

$$N_{\text{O}_2}^{\text{rq}} = N_{\text{O}_2}^{\text{eq}} - N_{\text{O}_2}^0 \quad (11)$$

Finally, the molar amount of the solid phases at the equilibrium has been calculated from the reacted O_2 or H_2 according to the stoichiometry of the reaction. For instance for reaction (R5) the following expressions has been used:

$$N_{\text{reactant}}^{\text{eq}}(s) = N_{\text{reactant}}^0 - \frac{\sigma_{\text{reactant}}}{\sigma_{\text{O}_2}} N_{\text{O}_2}^{\text{rq}} \quad (12)$$

$$N_{\text{product}}^{\text{eq}}(s) = N_{\text{product}}^0 + \frac{\sigma_{\text{product}}}{\sigma_{\text{O}_2}} N_{\text{O}_2}^{\text{rq}} \quad (13)$$

II.3. Thermogravimetric experiments

Thermogravimetric measurements were performed in a *TGA/DSC1 STARE System (Mettler, Toledo)* with a maximum operation temperature of 1600 °C.

- ***Isothermal thermal reduction experiments for thermodynamic validation.*** The experiments were carried out under nitrogen flow (50 cm³/min), to keep an inert environment around the Mn_2O_3 sample (50 mg) placed in a platinum crucible of 0.15 cm³

of total volume (0.11 cm³ of free gas volume once the sample is placed inside). The temperature programme consists of different steps. Firstly the TG was ramped up to 150 °C with a heating rate of 20 °C/min and this temperature was kept constant for 30 minutes. This step is used to remove water traces in the sample. Then, the temperature was risen up to the required value ranging from 550 to 1500 °C, with a heating rate of 20 °C/min. Next, isothermal conditions were kept for four hours to measure the weight loss which takes place as a consequence of the thermal reduction and releasing of O₂ to the gas phase. Finally, the TG was cooled down to 40 °C with a rate of 10 °C/min.

- ***Non-isothermal thermal reduction step experiments for kinetic studies.*** The experiments were carried out under nitrogen flow (50 cm³/min), to keep an inert environment around the Mn-oxide solid sample (50 mg) placed in a Pt90/Rh10 platinum crucible over a sapphire disc to avoid direct contact with the thermobalance support. Preliminary experiments were conducted to verify the inert behaviour of the crucible in the whole range of temperatures used in this study. The gas flow and composition, particle size and initial mass of Mn₂O₃ values were previously optimized to guarantee that the experimental results are not controlled by external mass transport. The temperature programme starts from room temperature with a heating rate of 20 °C/min up to 150 °C. This temperature was kept constant for 30 minutes to remove water traces in the solid sample. Then, the temperature was risen up to 1500 °C with different heating rates of 2, 5, 10 and 20 °C/min. Finally, the sample was cooled down to 40 °C with a rate of 10 °C/min. As the reduction process takes place at temperatures above 500 °C, the relative weight loss experimental curves have been corrected assuming the weight at 500 °C as the initial value in order to avoid distortions due to low temperature drying processes. Under these experimental conditions normalised TGA data can be used to calculate the kinetics of both reactions, taking into account that the weight loss along the process is directly related to the release of oxygen following reactions R5 and R6. Normalised TGA curves have been determined by calculation of the reaction conversion as the ratio between the experimental weight loss and the maximum weight loss of the step estimated theoretically from the reaction stoichiometry.





(R6)

II.4. Reactions in a tubular furnace

Thermochemical experiments were also carried out using a 40-fold higher amount of solid reactant (2 g of Mn_2O_3) in a high temperature furnace. Experimental conditions (heating rate, isothermal program, $Q_{\text{N}_2}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ ratio, etc) were the same than those used in TG experiments. Solids at the end of the reaction have been analyzed by X-Ray diffractometry using a Philips PW3040/00 X'Pert MPD/MRD equipment.

II.5. Reactions in a high temperature furnace coupled to a gas analyzer

The installation is shown in Figure 1. As it can be seen, the tubular furnace (*Nabertherm serie 2009*) is connected with a nitrogen line. N_2 works as the carrier of the released gases in the reactions carried out. Its flow is regulated by a mass flow controller. Once the gases pass through the furnace they get a moisture trap where humidity traces are eliminated. Then the stream passes through a purge system to ensure the gas flow getting the gas analyzer is constant 40 L/h. The gas analyzer equipment (*Emerson Xstream*) consists of a paramagnetic gas analyzer for O_2 measurements, and a based on the thermal conductivity measurement principle analyzer to measure the H_2 . Standard gas mixtures of 0.5 % in O_2 and 0.5 % in H_2 were used for the calibration of the equipment.

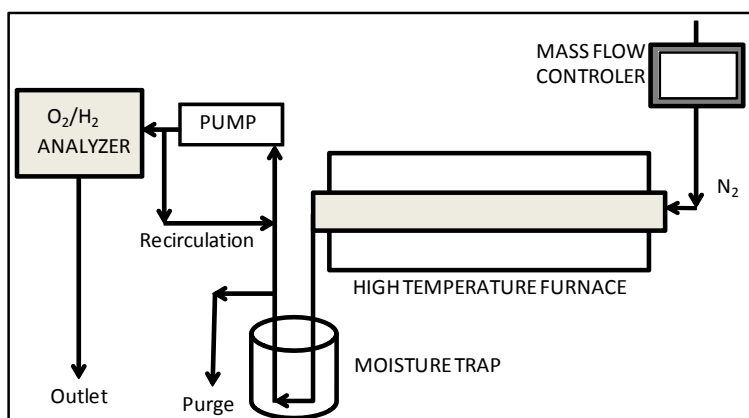


Figure 1. Schematic representation of the high temperature furnace coupled to the gas analyzer

- **Scaling-up thermal reduction experiments.** A Pt90/Rh10 platinum crucible allowing a mass up to 5 g was placed inside as support for the Mn₂O₃. The experiments were developed under nitrogen flow to keep an inert environment and the oxygen released was analyzed by continuous measuring with the paramagnetic gas analyzer from *Emerson Xstream*. Preliminary experiments were conducted to optimize conditions to guarantee that the experimental results are not controlled by external mass transport. After that, different experiments were carried out in order to validate the kinetic parameters obtained previously in a thermogravimetric analysis system¹⁹. Due to the high temperatures in which the reactions take place, a non-isothermal approach has been used to carry out the experiments with a temperature programme from room temperature to 1500 °C at different heating rates, from 2 to 20 °C/min. The resultant materials obtained after the reactions were characterized by X-Ray diffractometry using a PW3040/00 X'Pert MPD/MRD equipment.

- **Hydrogen production step experiments.** The hydrogen formation by reaction of MnO with NaOH was studied in the high temperature furnace as shown in Figure 1. Pt Pt90/Rh10 platinum crucible, resistant to NaOH corrosion at temperatures above 1300 °C,

¹⁹ Kogan A, Spiegler E, Wolfshtein M. Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products. III. Improvement of reactor efficiency by steam entrainment. *International Journal of Hydrogen Energy* 2000; 25:739-745.

was placed inside as support for the MnO/NaOH mixtures. Stoichiometric MnO/NaOH mixtures and also an excess of twice NaOH respect to the stoichiometry of reaction 2 were studied. The reactants were moltured before the reactions to homogenize the reactant mixture. The temperature was increased up to 1300 °C with different heating rates, from 2 to 20 °C/min. Since the hydrogen produced in the reaction is carried out from the reactor to the analyzer with a nitrogen flow of 50 L/h, the response of the analyzer is obtained in volume percent of hydrogen in the flow with time. Integration of the graph obtained, taking into account the gas flow in the reactor (50 L/h plus the contribution of the hydrogen release during the reaction) and the simplification of the mixture as a perfect gas, allow the transformation of the response in total volume of hydrogen produced and the corresponding hydrogen mass. The resultant material obtained after the reaction was characterized by X-Ray diffractometry using a PW3040/00 X'Pert MPD/MRD equipment.

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.1. Thermodynamic study

The study has been carried out using the method described at the methodology. Coefficients of the temperature dependence equation of specific heat at constant pressure (C_p) and values for the standard enthalpies of formation (ΔH_f°), standard Gibbs energies of formation (ΔG_f°), and the derived standard entropies of formation (ΔS_f°) were obtained from HSC and ASPEN databases.

i. Thermal reduction

In this work, four thermochemical cycles have been selected to develop the thermodynamic study: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$; ZnO/Zn ; $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$; $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$. This way, the theoretical temperatures obtained for the thermal reduction of different cycles can be compared ensuring they have been calculated with the same method. For the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ cycle the reaction starts at 2575 °C or 2300 °C depending on the used database, HSC or

ASPEN respectively. In bibliography the values proposed are 2700 °C²⁰ or 2300 °C²¹. In the case of ZnO/Zn cycle thermal reduction temperature is 2050 °C, using HSC database, or 2175 °C, when Aspen database is used. Temperatures proposed in bibliography vary from 2400 °C²⁰ to 2000 °C²². CeO₂/Ce₂O₃ cycle needs 2400 °C or 2450 °C using HSC or ASPEN respectively. Information about this cycle is even more limited than the rest. Some authors propose 2000 °C as the reduction temperature, when pressure is 100 mbar^{23,24}. Mn₂O₃/MnO cycle thermal study showed the process takes place through two chemical reactions (two steps R5 and R6). The temperature for the first transformation, Mn₂O₃/Mn₃O₄, is estimated in 650 °C, reaching total conversion at 870 °C, while the second one, Mn₃O₄/MnO, occurs between 1525 °C and 1600 °C regardless the database. Based on the calculations the temperatures required in this cycle are the lowest ones, so this is the selected cycle to be studied more in detail.

As it can be seen in Figure 2 the reactions take place sequentially so the three solid phases involved in the process never coexist. Some thermodynamic studies of the Mn-oxide cycle reported in the literature show significant discrepancies in their conclusions about the temperatures in which the reactions take place and the coexistence of the different solid phases involved (Mn₂O₃, Mn₃O₄ and MnO). One of them, using the *FACT* software (*Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*, from McGill University) concluded that the thermal reduction of the Mn₂O₃ occurs through two sequential chemical reactions with no coexistence of the three solid phases at the same time²⁵. According to this study the first transformation, Mn₂O₃ into Mn₃O₄, starts at 775 °C and is completed at 875 °C. After that, the second reaction, Mn₃O₄ to MnO, takes place at 1425

²⁰ Perkins C, Weimer AW. Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004; 29:1587-1599.

²¹ Xiao L, Wu SY, Li YR. Advances in solar hydrogen production via two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal redox reactions. *Renewable Energy* 2012; 41.

²² Steinfeld A. Hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002; 27: 611-619.

²³ Abanades S, Flamant G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy* 2006; 80:1611-1623.

²⁴ Xiao L, Wu SY, Li YR. Advances in solar hydrogen production via two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal redox reactions. *Renewable Energy* 2012; 41.

²⁵ Perkins C, Weimer AW. Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004; 29:1587-1599.

SUMMARY

°C and it is completed at 1550 °C. However, another study, using the *HSC chemistry 6.1* software (from Outotec Research Oy) reported a completely different equilibrium composition with the temperature²⁶. In that case, the results obtained show that both reactions take place in a really wide range of temperature. The first transformation starts at 330 °C and the second transformation at 800 °C, and both reactions coexist and run simultaneously even at temperature higher than 1800 °C, leading to a conversion of 95 % at 2000 °C. Obviously, in that case the three phases of manganese oxide will be present at the same time in the process for temperatures above 800 °C.

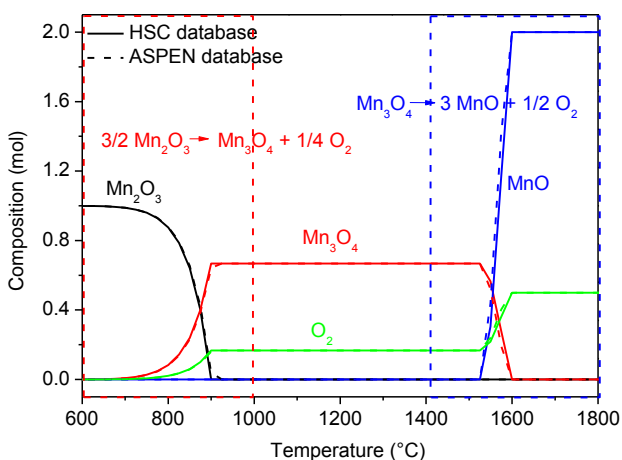


Figure 2. Influence of temperature on the thermodynamic equilibrium of the solid phases of the first step of the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ thermochemical cycle at 1 bar of total pressure and a ratio inert gas/solid of 1

The equilibrium compositions are strongly influenced by operational conditions. As it can be seen in Figure 3 the higher the pressure of the system the higher the temperature needed to start and complete the process. A similar effect occurs when the $\text{N}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ molar ratio is modified. As it can be seen in Figure 4 if $\text{N}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ molar ratio increases the

²⁶ Charvin P, Abanades S, Lemort F, Flamant G. Hydrogen production by Three-Step Thermochemical Cycle Using Hydroxides and Metal Oxide Systems. *Energy & Fuels* 2007; 21:2919-2928.

equilibrium compositions move towards lower temperatures since higher N_2/Mn_2O_3 molar ratios mean a decrease in oxygen partial pressure. In Figure 5 it can be seen that the presence of initial amounts of oxygen shift the equilibrium compositions towards higher temperatures.

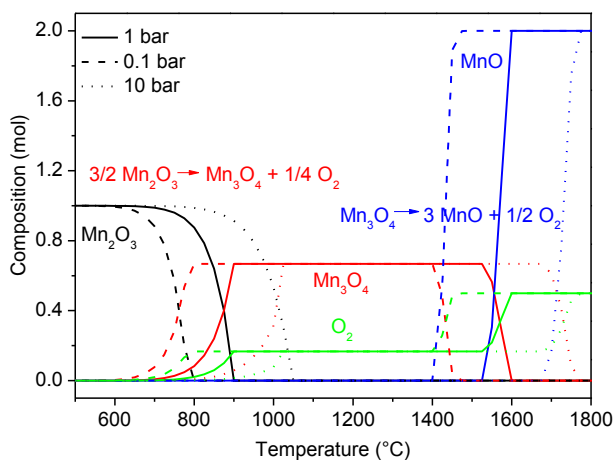


Figure 3. Effect of total pressure in the thermodynamic equilibrium of the solid phases of the first step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle at an inert gas/solid ratio of 1

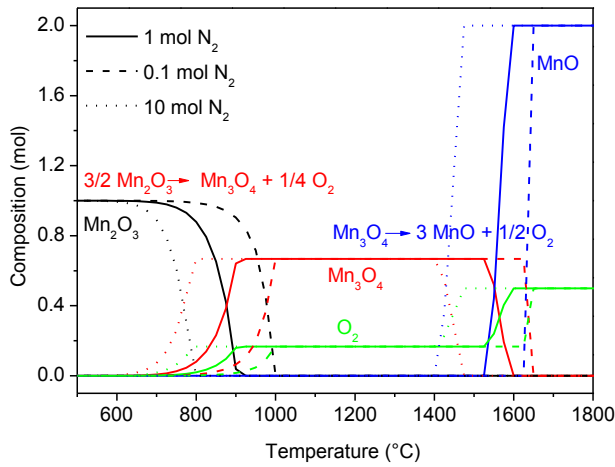


Figure 4. Influence of the gas/solid molar ratio in the thermodynamic equilibrium of the solid phases of the first step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle at 1 bar of total pressure

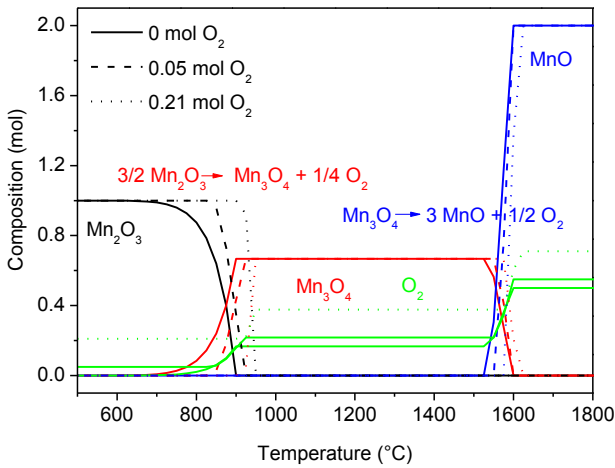


Figure 5. Influence of the O_2 concentration in the gas phase in the thermodynamic equilibrium of the solid phases of the first step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle at 1 bar of total pressure and a gas/solid molar ratio of 1

In summary, from all the previous results, it can be concluded that presence of air instead nitrogen does not affect dramatically the temperatures in which the first step of the manganese oxide thermochemical cycle proceeds, whereas low pressures and high gas/solid ratios seem to be a good choice to reduce the temperatures of reactions involved in thermal reduction of Mn_2O_3/MnO cycle.

ii. Hydrogen production

As it was explained in the introduction, two-step thermochemical cycles produce H_2 by means of reaction between the reduced oxide and H_2O . But, this is possible only if ΔG of the metal oxide reduction reaction is higher than the water one²⁷. If not the oxide needs a stronger oxidizing compound such as KOH or NaOH. This is the case of the Mn-oxide thermochemical cycle. The hydrogen production takes place through the reaction the reaction between MnO and NaOH (R3).

The second step of the Mn-oxide thermochemical cycle has been hardly reported in literature since thermodynamic data of the mixed oxides are not available²⁸. In this work coefficients of the temperature dependence equation of specific heat at constant pressure (C_p) and values for the standard enthalpies of formation (ΔH_f°), standard Gibbs energies of formation (ΔG_f°), and the derived standard entropies of formation (ΔS_f°) for $NaMnO_2$ were estimated by the calculation of the heat capacity at constant pressure and 25 °C using the Neumann-Kopp rule (NKR) for binary mixed oxides²⁹. All the parameters are summarized in Table 1.

Table 1. Thermodynamic parameters for the compounds involved in the hydrogen production with MnO and NaOH

Chemicals	Coefficients of the equation $C_p(T)$ (J/mol·K) ^a	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol·K)	ΔS_f° (J/mol·K)
-----------	---	--------------------------------	----------------------------------	---------------------------------

²⁷ Charvin P, Abanades S, Lemort F, Flamant G. Hydrogen production by Three-Step Thermochemical Cycle Using Hydroxides and Metal Oxide Systems. *Energy & Fuels* 2007; 21: 2919-2928.

²⁸ Lima H, Oyama ST. Hydrogen selective thin palladium-copper composite membranes on alumina supports. *Journal of Membrane Science* 2011; 378:179-185.

²⁹ Bayón A., de la Peña O'Shea V., Serrano D.P., Coronado J.M. Influence of structural 13 and morphological characteristics on the hydrogen production and sodium recovery in the NaOH-MnO thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, (in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.101>).

SUMMARY

	A	B	C	D			
MnO	42.1	17.0	-2.4	-4.2	-385.2	-403.0	59.7
NaOH	90.5	-7.1	-1.1	0.4	-417.1	-439.6	75.5
H ₂	22.5	17.0	0.4	11.1	0.0	-39.0	130.7
NaMnO ₂	98.1	14.55	-16.8	0.0	-770.7	-818.3	103.1

$$^a C_p = A+B \cdot (10^{-3}) \cdot T + C \cdot (10^5) \cdot T^{-2} + D \cdot (10^{-5}) \cdot T^2$$

According to predicted equilibrium compositions (Figure 6), the reaction takes place completely between 0 and 100 °C, which is a much lower temperature range than that proposed experimentally in literature³⁰. The reason is that those predictions establish the upper limit of conversion achievable at a certain temperature, but the results shown in Figure 6 correspond to thermodynamic equilibrium and it does not take into account if the temperatures allow suitable kinetics for the reaction.

³⁰ Ohya H, Yatabe M, Aihara M, Negishi Y, Takeuchi T. Feasibility of hydrogen production above 2500 K by direct thermal decomposition reaction in membrane reactor using solar energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002; 27:369-376.

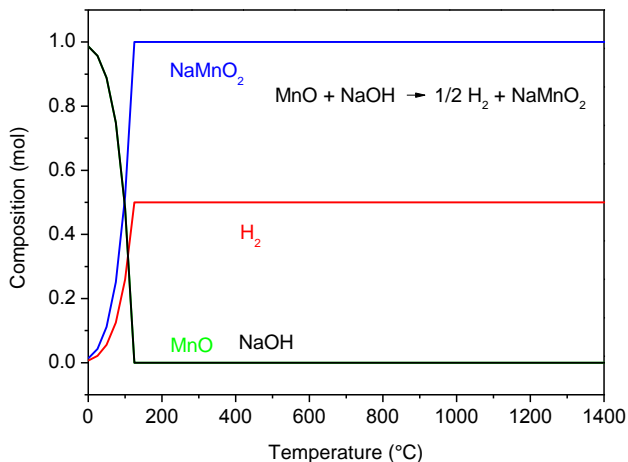


Figure 6. Influence of temperature on the thermodynamic equilibrium of the solid phases of the first step of the Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle at 1 bar of total pressure and a ratio N₂/MnO of 1

Equilibrium composition is strongly influenced by the operational conditions. Figure 7 shows the influence of the pressure on the process. It is clearly evident that the lower the pressure the lower the required reaction temperature. Thus the influence of the N₂/MnO molar ratio has been also studied by calculation of equilibrium composition corresponding to 1 mol of MnO and 1 mol of NaOH with 0.1, 1 and 10 mol of N₂, at 1 bar of total pressure (Figure 8). An increase of the inert gas/MnO molar ratio displaces the equilibrium ca. 50 °C to lower temperatures. On the contrary, a remarkable shift to higher temperatures is obtained lowering the N₂ proportion in the system. Nevertheless, the displacement to higher temperatures is less pronounced than that obtained by increasing the total pressure of the system (Figure 7).

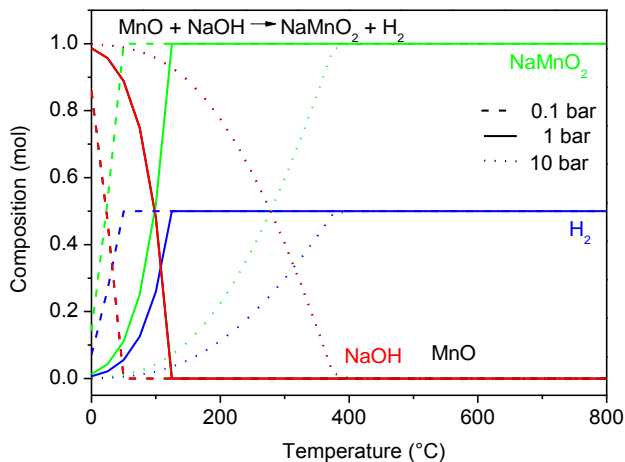


Figure 7. Effect of total pressure in the thermodynamic equilibrium of the solid phases of the second step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle at a ratio N_2/MnO of 1

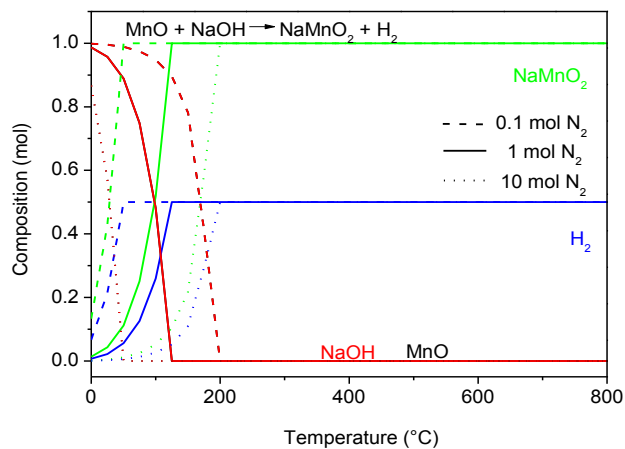


Figure 8. Influence of the gas/solid molar ratio in the thermodynamic equilibrium of the solid phases of the second step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle at 1 bar of total pressure

iii.Recovery of reactants

The last step of the Mn-oxide thermochemical cycle is the reaction between NaMnO_2 and H_2O (R4) to recover the initial compounds and close the cycle. Figure 9 shows that the reaction can be carried out from 0 °C to 150 °C spontaneously.

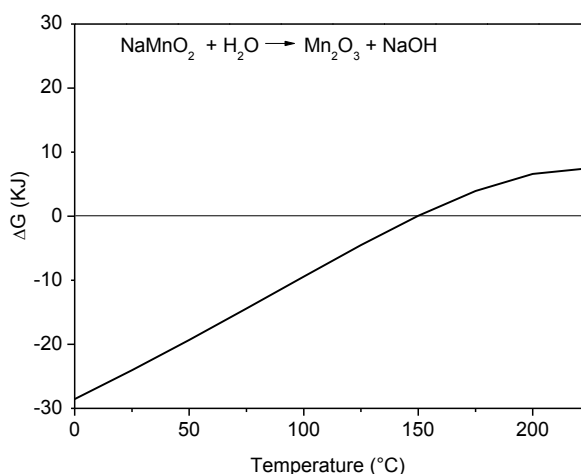


Figure 9. Gibbs energy as a function of the temperature for the third step of the Mn-oxide thermochemical cycle

III.2. Experimental validation

Two sets of experiments at different temperature ranges were carried out in a tubular furnace to focus the study in each individual reaction step (550 to 1000 °C to study the first reduction reaction and 1150 to 1500 °C for the second reaction to MnO). After the experiments in the tubular furnace the resultant solid was analyzed by XRD. As it can be seen in Figure 10, the first thermal reduction of Mn_2O_3 to Mn_3O_4 takes place with a total conversion at temperatures between 700 and 750 °C. Presence of MnO phase is not detected at 1000 °C. The thermal reduction of Mn_3O_4 to MnO occurs during a wider range of temperatures, leading to mixtures of both oxides when working in the range of 1150 °C to 1350 °C, obtaining a total conversion to MnO when the initial Mn_2O_3 is treated at

SUMMARY

temperatures above 1450 °C (Figure 11). So it can be concluded that reactions are consecutive and there is no coexistence of the three oxides.

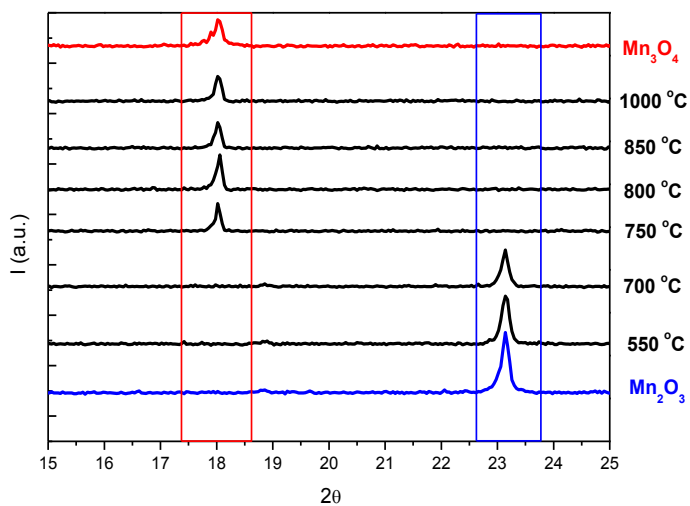


Figure 10. X-Ray diffraction patterns of Mn₂O₃ samples after heating in a range of temperatures of 550-1000 °C (first thermal reduction step of Mn₂O₃ to Mn₃O₄, R5)

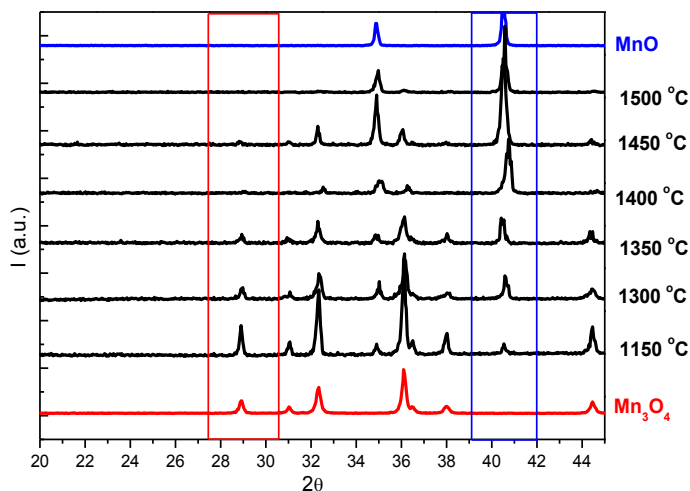


Figure 11. X-Ray diffraction patterns of Mn₂O₃ samples after thermal reduction in a range of temperatures of 1150-1500 °C (second thermal reduction step of Mn₃O₄ to MnO, R6)

In order to find out the evolution of the reactions, thermogravimetric analyses were carried out registering the evolution of O₂ during the thermal reduction of Mn₂O₃ to MnO through the weight loss of the initial solid sample along a defined temperature program. First of all, the first reaction of the process (R5) has been studied by TG analysis of a Mn₂O₃ sample heating up to different temperatures ranging from 550 to 1000 °C (Figure 12). The results show that a negligible conversion is obtained at 550 °C. For higher temperatures, a significant conversion is observed, being the reaction rate much higher as the temperature increases. The maximum is reached at 850 – 1000 °C. The experimental weight loss is in agreement with the theoretical value of 3.4 % calculated from the stoichiometry of reaction R5.

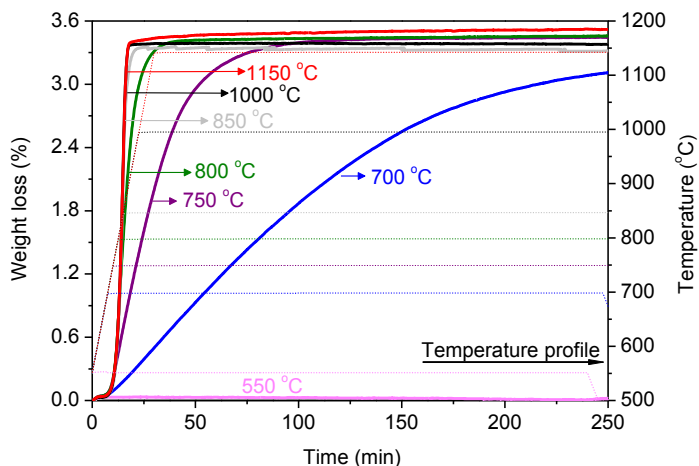


Figure 12. Experimental thermogravimetric curves for the thermal reduction of Mn_2O_3 to Mn_3O_4 at 1000 °C (Heating rate: 20 °C/min; initial temperature: 150 °C; initial mass of Mn_2O_3 : 50 mg; gas flow: 50 cm^3/min)

Thermogravimetric experiments at temperatures ranging from 1150 to 1500 °C were also carried out to study the second reaction step of thermal reduction of Mn_3O_4 to MnO (Figure 13). In all the experiments a total conversion of the first reaction step is observed during the heating ramp (45 min corresponds to 1050 °C). Differences appear in the second reaction step, from a negligible conversion at 1150 °C to an increased reaction rate for higher temperatures, reaching the maximum theoretical weight loss of 10.1 % that corresponds to the total conversion according to the stoichiometry of reactions R5 and R6. As it can be seen in Table 2 the starting temperature for reaction R5 are practically the same and the difference at the ending temperature is surely due to kinetics, which are not taken into account in thermodynamic calculations. The second reaction starting and ending temperatures are lower than the theoretical ones because experiments are carried out under nitrogen flow which takes the produced O_2 out of the system shifting the equilibrium to lower temperatures. So a good accuracy can be concluded for the method after the experimental validation.

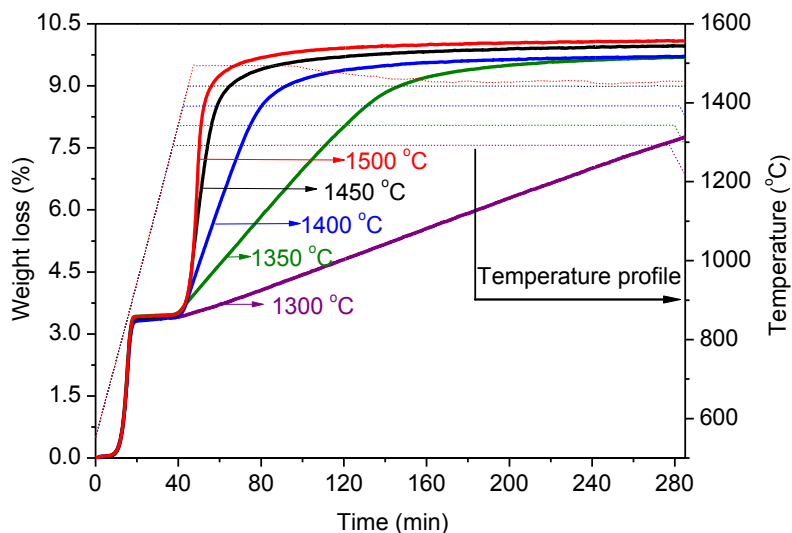


Figure 13. Thermogravimetric profiles of Mn_2O_3 thermal reduction at temperature ranging from 1150 to 1500 °C and equilibrium curve obtained at 1500 °C (Heating rate: 20 °C/min; initial temperature: 150 °C; initial mass of Mn_2O_3 : 50 mg; gas flow: 50 cm^3/min).

Table 2. Theoretical and experimental temperatures

	$3 \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 3 \text{MnO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$			
	$T_{\text{theoretical}}$	$T_{\text{experimental}}$	$T_{\text{theoretical}}$	$T_{\text{experimental}}$
Inicio	650 °C	680 °C	1525 °C	1200 °C
Fin	870 °C	950 °C	1600 °C	1500 °C

III.3. Kinetic study of the thermal reduction of the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ cycle

As it can be seen in the previous experiments, the reaction starts before reaching the selected temperature for the isothermal process. For this reason, non-isothermal conditions have been selected over isothermal ones to develop the kinetic study.

SUMMARY

Kinetic studies of thermally activated reactions are usually carried out under both isothermal and non-isothermal heating³¹. However, non-isothermal conditions are preferred when studying high temperature processes, due to the unavoidable progress of the reaction taken place during the heating before reaching the desired temperature. This behavior can be seen in the results shown at the experimental validation section.

Preliminar experiments were carried out to study the influence of the inert flow gas, its composition, the particle size and the initial Mn₂O₃ mass. Then 50 cm³/min of pure N₂ and 50 mg of commercial particle size Mn₂O₃ were the chosen conditions to obtain experimental weight loss curves in TGA experiments at four different heating rates avoiding the effect of diffusion phenomena on the reactions. This way, the reactions (R5 and R6) are defined as a function of the temperature.

The basic kinetic equation of non-isothermal techniques is adapted from isothermal formalism expressed in equation 14, where α is the extent of the reaction, T the temperature, $k(T)$ the temperature dependant rate constant and $f(\alpha)$ the reaction model that describes the dependence of the reaction rate on the extent of the reaction.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (14)$$

The temperature dependence of k can be described by the Arrhenius equation, leading to equation 15, in which E is the activation energy and A the preexponential factor:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (15)$$

In case of non-isothermal conditions at constant heating rate ($\beta = dT/dt$), the time dependence of the above equations can be eliminated (equation 16).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (16)$$

³¹ Vyazovkin S, Wight C. Kinetics in solids. Annual Review of Physical Chemistry 1997; 48: 125-149.

The differential equation (16) can be solved by selecting a specific kinetic model for the function $f(\alpha)$, being reported in the literature up to 26 different equations based on different mechanistic considerations³². Direct model fittings were carried out by formulation of a nonlinear programming problem that minimize the sum of quadratic residuals (SQR) using a sequential quadratic programming (SQP) method. The objective function is coupled with a fourth-order Runge-Kutta method for the resolution of the differential equation 16 assuming each specific kinetic equation. Three different models with different mechanistic assumptions like F_1 , D_1 and R_3 fit quite well the experimental data. The best fit was obtained for the F_1 model, the first-order model, also called the Mampel model, very similar to that model for homogeneous kinetics, in which the reaction rate is proportional to the fraction remaining of reactant. The contracting volume model, R_3 , reproduced also quite well the results, specially for reaction R5. This model assumes that nucleation occurs rapidly on the surface of the crystal, reducing consequently the volume of the original solid particle. Finally, the D_1 , one-dimension diffusion model, is the third fitting model in terms of minimum values of SQR. This model, the mobility of the constituents of the system is controlling the overall rate and the conversion fraction is directly proportional to product layer thickness³³. However, they lead to significant differences in the values of activation energies and consequently to differences in several orders of magnitude in the values of the preexponential factors. Moreover, for a fixed model, the values estimated for E and A are significantly different depending on the experimental heating rate. Thus, for the first order kinetic model, F_1 , the best fitting model by far of all the tested, values of $\log A$ and E are ranging from 10.06 to 10.75 and 256.57 to 269.44 kJ/mol, respectively, depending on the heating rate. In bibliography³⁴ it is reported that any model could fit virtually an experimental TGA experiment changing the duplet E and A . This is due to the strong correlation existing between both kinetic parameters, which means that very similar fitting can be obtained for very different values of E and A . From a theoretical viewpoint, these results are not

³² Noisong P, Danvirutai C. Kinetics and mechanism of thermal dehydration of $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in a nitrogen atmosphere. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2010; 49: 3146-3151.

³³ Khawam A, Flanagan D. R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *Journal of Physical Chemistry B* 2006; 110: 17315-17328.

³⁴ Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2000; 60: 641-658.

SUMMARY

acceptable, as the activation energy should be an intrinsic parameter of the process, independent of the kinetic model equation and the heating rate. For that reason, it was proposed that model fitting should be carried out simultaneously to several experiments performed under different heating rates, assuming that the values of E and A are independent of β .

Simultaneous fitting of TGA curves obtained under different heating rates allows the calculation of unique values of Arrhenius parameters for a specific kinetic model. From all the 19 tested kinetic models, again the best fitting is obtained with F_1 and R_3 models. However, those values estimated for kinetic parameters show a significant disparity in the values of the activation energy and consequently of the preexponential factor obtained with each model. For this reason, a model free determination of the activation energy directly from the experimental data would be necessary to estimate the value of E with increased physical significance.

Ozawa³⁵ and Friedman³⁶ methods, equations 17 and 18 respectively, are representative isoconversional model free procedures for the calculation of activation energies of solid reactions at high temperatures.

$$\log\beta = \text{Constant} - 0,4567 \frac{E}{RT_1} \quad (17)$$

$$\ln\left[\beta \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (18)$$

Thus, for a fixed value of α , the activation energy as a function of α can be obtained from the slope of the plot $\log\beta$ vs. $1/T$ in Ozawa method (equation 17), or from the slope of the plot $\ln[\beta \cdot d\alpha/dT]$ vs. $1/T$ in the case of Friedman method (equation 18). Table 3 shows that the standard deviation of the Friedman method results is higher than results calculated

³⁵ Wang S-X, Tan Z-C, Li Y-S, Sun L-X, Li Y. A kinetic analysis of thermal decomposition of polyaniline/ZrO₂ composite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2008; 92: 483-487.

³⁶ Kanungo SB, Mishra SK. Kinetics of thermal dehydration and decomposition of Fe (III) chloride hydrate (FeCl₃·xH₂O). *Journal of Thermal Analysis* 1997; 48: 385-401.

by Ozawa method, as a result of the numerical error of the computation of the $d\alpha/dT$ data.

Table 3. Mean values of activation energy, E, calculated by Ozawa and Friedman methods

Reaction	E_{OZAWA} (kJ/mol)	E_{FRIEDMAN} (kJ/mol)
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$	254.14 ± 2.56	246.27 ± 3.48
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$	479.76 ± 2.85	465.50 ± 20.5

Once good values for the apparent activation energy have been estimated, the best values for the preexponential factor can be obtained by using a multivariate nonlinear regression to fit simultaneously the data of all the experiments with different heating rates. The procedure is similar to that previously described for the direct model fitting method, but in this case fixed values of E are used. Once again, from all the different kinetic models, models F_1 and R_3 leads to the best fitting results, especially with E values estimated by Ozawa method. Table 4 summarizes the results obtained for the pre-exponential factor together with the corresponding fitting error.

Table 4. Kinetic parameters calculated with sequential isoconversional and multivariate nonlinear regression method. Fitting error expressed as the sum of quadratic residuals (SQR)

Reaction R5				
Kinetic Model	Ozawa: E = 254.14 kJ/mol		Friedman: E = 246.27 kJ/mol	
	Log A (min^{-1})	SQR	Log A (min^{-1})	SQR
F_1	9.94	2.31	9.53	3.04
R_3	9.4	14.72	8.99	3.17
Reaction R6				
Model	Ozawa: E = 479.76 kJ/mol		Friedman: E = 465.52 kJ/mol	
	Log A (min^{-1})	SQR	Log A (min^{-1})	SQR
F_1	11.85	39.58	11.4	41.35
R_3	11.31	72.25	10.86	69.73

III.4. Scaling-up of the thermal reduction of the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ cycle

In the previous section a combination of an isoconversional method and a multivariate nonlinear regression procedure has been proposed for the determination of the activation energy and pre-exponential factor of the kinetic model that best reproduces the first step of the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ thermochemical cycle. This research, carried out in a thermobalance set-up, is limited to small amounts of Mn-oxide. The aim of this part is the validation of the calculated kinetic parameters in a much larger scale high temperature tubular furnace coupled to a gas analyser operating with higher masses of manganese oxide and taking oxygen concentration measurements in a more realistic reactor configuration for the design of solar reactors for commercial purposes.

Preliminary experiments were carried out to study the influence of the inert flow gas, its composition, the particle size and the initial Mn_2O_3 mass. Then $50 \text{ dm}^3/\text{h}$ of pure N_2 and 0.75 g of commercial particle size Mn_2O_3 were the chosen conditions to obtain experimental values of oxygen release for each reaction (R5 and R6) at four different heating rates avoiding the effect of diffusion phenomena on the reactions. The results of amount of oxygen release as a function of the temperature can be easily transformed into conversion of the Mn_2O_3 and then into weight loss data simulating thermogravimetric curves (Figure 14).

Data from Figure 14 can be used for the calculation of kinetic parameters as the raw data in the same way that those obtained in a real thermobalance. So, the application of the mathematical procedure proposed in the previous section to Figure 14 data proposes first order kinetic model F_1 as the best fitting and accurate values of activation energy (E_a) and pre-exponential factor ($\log A$) for the reactions shown in Figure 14. Comparison of those results with those obtained previously estimated from thermogravimetric analysis are depicted in Table 5. A very good agreement between both set of values is clearly observed, whereas the predicted values of weight loss obtained with the model totally fit the calculated TGA curve from the experimental data. Those results validate the procedure proposed for the calculation of the kinetic parameters, confirming their accuracy.

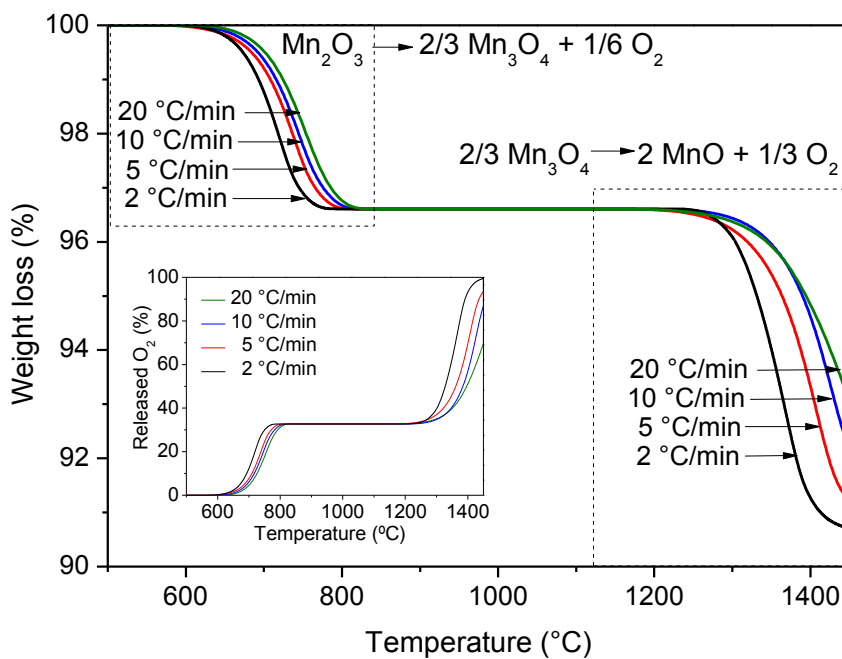


Figure 14. Calculated thermogravimetric data from Mn_2O_3 thermal reduction O_2 release measurements at different heating rates

Table 5. Comparison of the kinetic parameter estimated in different scale experimental setup

Reaction system	Mn_2O_3 to Mn_3O_4 (R5)		Mn_3O_4 to MnO (R6)	
	Log(A)	Ea(kJ/mol)	Log(A)	Ea(kJ/mol)
Tubular furnace	11.05	252	12.05	474
Thermogravimetric system	9.9	254	11.8	479

III.5. Experimental study of the hydrogen production

Validation of the previous thermodynamic calculations has been carried out in the high temperature tubular furnace equipped with a hydrogen analyzer. According to the thermodynamic study results the reaction could take place from 75 °C, however experiments show that a temperature of at least 450 °C is needed to reach an acceptable reaction rate. Thus, the process is probably highly conditioned by kinetics and diffusion phenomena shifting the reaction to higher temperatures than those predicted by the thermodynamics. Experiments at different heating rates showed a maximum conversion of 85 % independently of the heating ramp. A similar behaviour has been reported in experiments performed at 850 °C in bibliography³⁷. Since NaOH is liquid from ca. 320 °C and the boiling point is around 1390 °C, it has a small, but not negligible, vapour pressure under the selected conditions. Actually, a total sodium loss of ca. 30 % under vacuum conditions (and below that value with a purge gas) has been reported in literature³⁷, which is consistent with the results obtained in the present work, limiting the total conversion of MnO when a stoichiometric amount of NaOH is used. Additionally, NaOH is a highly hygroscopic chemical, so the theoretical mass introduced in the reactor could be slightly lower than the corresponding to stoichiometric MnO/NaOH ratio due to the presence of water in its structure.

So working with a NaOH excess is necessary to reach 100 % conversions but this condition favours even more diffusion phenomena. In order to ruled out the effect of mass and heat transfer, further experiments were performed using a mixture with a MnO/NaOH ratio of 1/2 but lowering the total mass of solid in the reactor to 0.75 g (Figure 15). According to previous experiences, this mass of solid allows a really thin layer of particles close to a monolayer in the bottom of the crucible used as support inside the reactor. The results obtained demonstrated the great influence of the physical phenomena mentioned previously, that could be minimized by decreasing the total mass in the system. Also XRD analyses of Na-Mn mixed oxide obtained as a secondary product in the reaction showed a phase distribution highly dependent on the temperature and the MnO/NaOH molar ratio.

³⁷ Kreider PB, Funke HH, Cucho K, Schmidt M, Steinfeld A, Weimer AW. Manganese oxide based thermochemical hydrogen production cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36: 7028-7037.

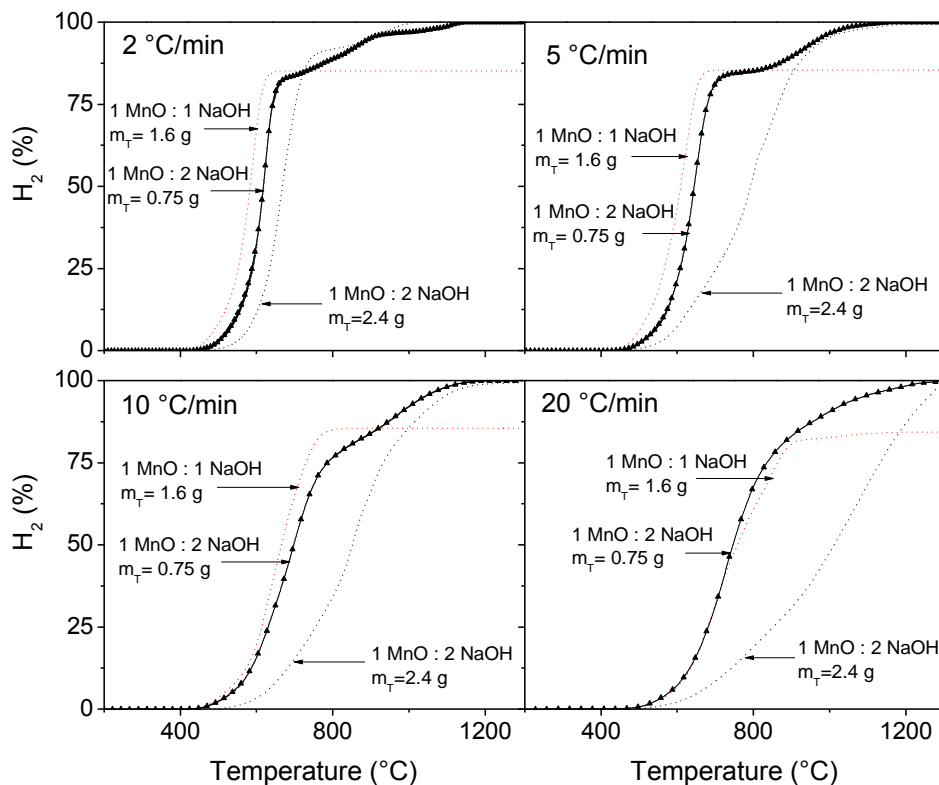


Figure 15. Hydrogen production with mixtures with MnO/NaOH ratios of 1/1 and 1/2 and different total mass at heating rates of 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min and 20 °C/min

The application of the mathematical procedure for kinetic modeling proposed for the thermal reduction to this process shows great dependence of the activation energy and the conversion. From 0 to 80 % of conversion the shape of this dependence in solid state reactions is indicative of limiting control by diffusion phenomena as reported in literature^{38, 39}. A second process takes relevance for conversions higher than 80 %. A

³⁸ Vyazovkin S, Wight C. Kinetics in solids. Annual Review of Physical Chemistry 1997; 48: 125-149.

³⁹ Vyazovkin S, Wight CA. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. International Reviews in Physical Chemistry 1998; 17: 407-433.

SUMMARY

similar increasing dependence of the activation energy on conversion has been reported in literature for processes involving competing or consecutive reactions. This fact could be consequent with the solid phase transitions occurring at high temperatures. Summarizing, the hydrogen production following the manganese oxide thermochemical cycle involves a chemical reaction between MnO and NaOH, a number of physical processes (heat and mass transfer) and solid phase transformations. Thus, the activation energy is a composite value determined by the activation energies of those elementary processes. Nevertheless, an averaged kinetic parameters and model for the overall process can be calculated by simultaneous fitting of MnO conversion vs. Temperature curves obtained under different heating rates by formulation of a nonlinear programming problem that minimize the sum of quadratic residuals using a sequential quadratic programming method⁴⁰. Among the different models with different mechanistic assumptions proposed in literature for solid-state reactions⁴¹, the best fit was obtained for the first-order model, F_1 , in which the overall reaction rate is proportional to the remaining fraction of reactant⁴². Values of 130 kJ/mol and 4.43 min^{-1} were obtained for averaged parameters E_a and $\log A$, respectively. It is clear that even the best fitting shown in Figure 16 exhibits a great difference between experimental and calculated data for heating rates of 10 and 20 °C/min. It is related to the physical processes, mainly the heat transfer rate, which is of critical influence especially at higher heating rates. Additionally, a remarkable displacement between experimental and calculated data is obtained for lower heating rates when reaction reaches a conversion higher than 80 %. The dependence of the activation energy on conversion changes dramatically for values higher than 80 %, in which the presence of competitive reactions between solid phase transitions, as well as the MnO / NaOH reaction could be governing the overall process rate.

⁴⁰ Botas JA., Marugán J., Molina R., Herradón C., Kinetic modelling of the first step of Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37: 7017-7025.

⁴¹ Noisong P, Danvirutai C. Kinetics and mechanism of thermal dehydration of KMnPO₄·H₂O in a nitrogen atmosphere. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2010; 49: 3146-3151.

⁴² Khawam A, Flanagan DR. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *Journal of Physical Chemistry B* 2006; 110: 17315-17328.

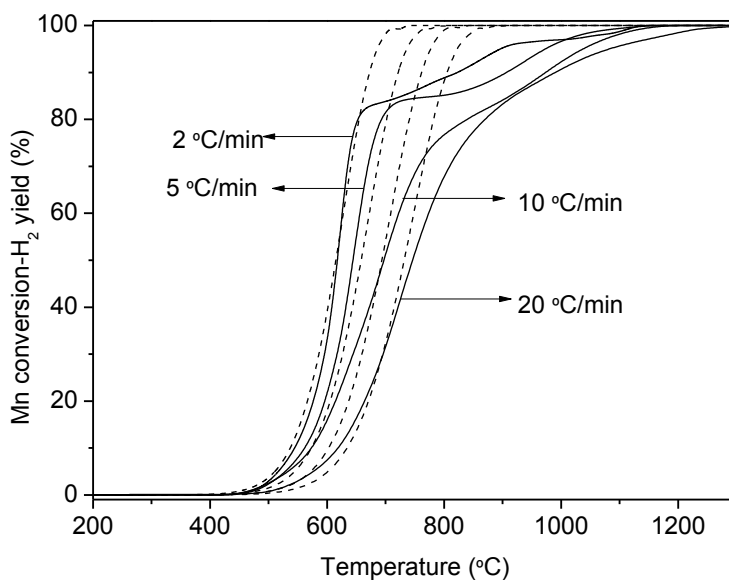


Figure 16. Experimental (solid lines) and calculated (dashed lines) values for the hydrogen production reaction with mixtures with MnO/NaOH ratios of 1/2 and a total mass of 0.75 g according to first order model F_1

III.6. Cyclability

The viability of Mn-oxide thermochemical cycle for a future larger scale application strongly depends on how the material behaves with a higher number of cycles and the way it affects to hydrogen production. The results obtained during the 3 cycles, in terms of hydrogen release and efficiency respect to the theoretical production according to R1 are shown in Table 6.

Table 6. Hydrogen production results in three cycles with Mn_2O_3 as starting solid

Cycle	H ₂ production	Efficiency
	(mmol H ₂ /g solid)	(mmol H ₂) _{experimental} / (mmol H ₂) _{theoretical} *
1	5.84	0.922
2	6.05	0.956
3	6.08	0.960

* Assuming that all the initial solid is Mn_2O_3 in each cycle

The theoretical mmolH₂/gMn₂O₃ ratio is 6.33, obtaining values of 6.05 and 6.08 for the last two cycles. It means an efficiency of 95.6 and 96.0 %, respectively. The lower hydrogen production for the first cycle has been also reported for two step cycles based on ferrites⁴³. This effect must be related to chemical, structural or morphological modifications in the material during the process. XRD diffraction of the initial Mn_2O_3 material and the resultant solid after each cycle is shown in Figure 17-a. It is clearly evident that the initial manganese oxide is not recovered after the third step of the thermochemical cycle. The solid is a mixture of MnO_2 and $\text{H}_{16}\text{Mn}_{12}\text{Na}_4\text{O}_{36}$. However, after the first step of each cycle, only MnO was detected (results not shown) indicating a transformation of all the phases towards the reduced manganese oxide. It should be pointed out that the oxygen production in the first step of the cycles was increased from 3.3 mmol/g initial solid (corresponding to the theoretical oxygen production according to reaction R2) to 5.1 mmol/g solid after the 3 cycles, which is in accordance with the thermal reduction of MnO_2 and other oxidized phases of manganese oxides, such as Mn_5O_8 . Thermal reduction of MnO_2 towards MnO has been widely reported in literature, occurring by formation of Mn_2O_3 in the range of 450-550 °C, Mn_3O_4 in the range of 700-800 °C and finally MnO at temperature higher than 1300 °C⁴⁴. Additionally, the

⁴³ Fresno F, Fernández-Saavedra R, Gómez-Mancebo MB, Vidal A, Sánchez M, Rucandio MI, Quejido AJ, Romero M. Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles: Evaluation of the activity of commercial ferrites. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009, 34: 2918-2924.

⁴⁴ Dose WM, Donne SW. Manganese dioxide structural effects on its thermal decomposition. *Material Science* 2011, 176: 1169-1177.

combination of traces of water and temperature provokes the reaction R4, third step of the cycle, washing out the residual NaMnO_2 of the material.

A high increase in the hydrogen production rate was also observed in cycles 2 and 3 respect to the first cycle (Figure 17-b). Although the solid obtained after the first step was MnO in all the cases, the smaller sizes obtained after each step, due to the amount of solid withdrawn for XRD measurements can be influenced by heat and mass transfer phenomena in the solid bed formed in the crucible during the experiments. Actually, preliminary experiments demonstrate a remarkable influence of both physical processes in the overall reaction rates, especially with solid masses above 0.75 g in the experimental set-up. In this work, the initial Mn_2O_3 mass for the first cycle was 1.15 g, being 0.72 and 0.15 g for the subsequent cycles. Thus, the reaction rate shown in Figure 17-b for the first cycle could be highly influenced by mass and heat transfer phenomena, controlling the overall hydrogen production rate.

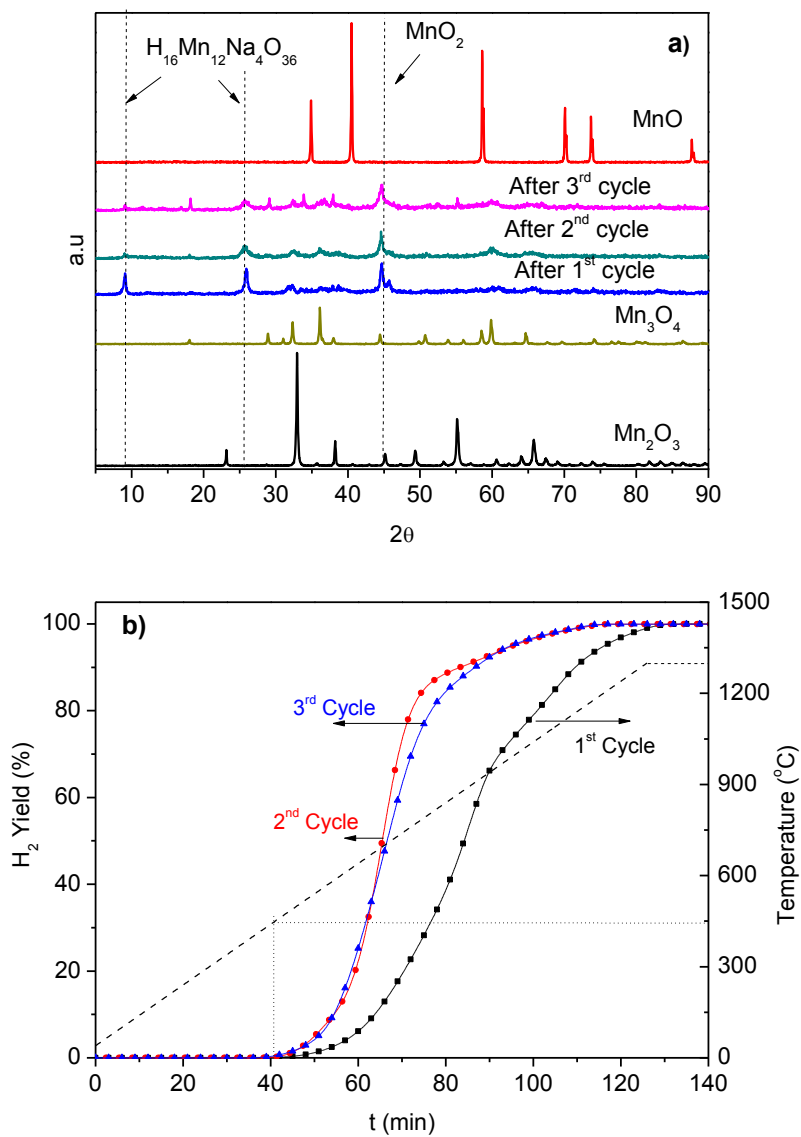


Figure 17. a) XRD diffractions for the resultant solids after each cycle, and b) Results of the hydrogen production step time for each cycle

IV. CONCLUSIONS

The thermodynamic study shows how the temperatures vary depending on the database used to develop the calculations, which explain the differences observed in bibliography. Among the different cycles selected for the study, the estimated reduction temperatures for the Mn-oxide thermochemical cycle are the lowest. Thermodynamic studies also reveal a critical influence of the inert gas/solid ratio, pressure and composition of the inert gas in the equilibrium of the first step of this cycle. Taking into account that Mn-oxide cycle showed the lowest reduction temperatures in all the studies and given the importance of this parameter for large scale cycles viability it was the selected cycle to be thoroughly studied.

The experimental data obtained both in a high temperature furnace and a thermobalance confirm the thermodynamic simulation according to which the thermal reduction of Mn_2O_3 takes place through a sequential mechanism of two reactions without simultaneous coexistence of the three manganese oxides solid phases involved in the process. The first reaction (reduction of Mn_2O_3 to Mn_3O_4) requires temperatures above 700 °C to take place with acceptable kinetics, whereas the second reaction (reduction of Mn_3O_4 to MnO) requires heating up above 1350 °C to achieve a satisfactory reaction rate. Experimental results confirmed the critical influence of variables like inert gas/solid molar ratio and composition of the inert gas. Summarizing all the results, it can be concluded that this work demonstrate that the first step of the Mn-oxide thermochemical cycle for hydrogen production can be carried out with total conversion at temperatures compatible with solar energy concentration devices.

The combination of isoconversional methods for the estimation of realistic activation energy values and a multivariate nonlinear regression procedure for the determination of the best kinetic model and preexponential factor has allowed the calculation of the kinetic parameters of the first step of the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ thermochemical cycle for solar H_2 production. The process takes place through two sequential reactions following a first order kinetic model with activation energies of 254.14 and 479.76 kJ/mol and preexponential factors of 9.9 and 11.8 min^{-1} , respectively. The application of the same procedure to high-temperature furnace results give values of 253 and 474 kJ/mol for

SUMMARY

activation energy and 11.05 and 12.05 min^{-1} for preexponential factors. The similar obtained values validate the mathematical procedure proposed.

Hydrogen production reaction step is highly influenced by diffusion phenomena. For this reason although the thermodynamic study proposed that the reaction could take place from 0 °C the experimental starting temperature is 450 °C. Besides that it is necessary to work with a NaOH excess to reach 100 % of conversion in the hydrogen production since NaOH partially vaporized during the process. However this over-stoichiometric ratio slows down the process not only because of diffusion and heat transfer phenomena but also because of changes in the solid phase during the process. Finally, the kinetic study reveals a strong dependence of the activation energy and conversion, which is related to the presence of diffusion phenomena and the presence of competitive reactions such as Na-Mn-O solid phase transformations. A first order reaction model with values of 130 kJ/mol and 4.43 min^{-1} for the averaged parameters E_a and $\log A$, respectively, can be used for a partial description of the process especially at low heating rates. However, this model cannot describe the mechanism governing the final part of the reaction when the conversion reaches values higher than 80 %.

Finally, cyclability experiments show an average of produced hydrogen of 6 mmolH_2/g solid after three sequential cycles which mean an efficiency of 94.6 %. This result means it is still necessary to continue with the optimization of the recovery of products step since it is the one limiting the efficiency values. However it can be said that the results show the viability of the cycle to be combined with concentrated solar energy which means a very important advantage for a future industrial use.

1. RESUMEN

1. RESUMEN

La demanda energética mundial, se ve cubierta en más de un 87 % por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción, centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Asimismo en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles que afecten al desarrollo económico global. Desde el punto de vista ambiental, la combustión de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono), responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta.

Esta situación no resulta sostenible a medio plazo, de ahí que las investigaciones se hayan desviado hacia la búsqueda de alternativas energéticas viables. Entre éstas, el hidrógeno se presenta como un vector energético muy prometedor, sin embargo, los métodos actuales de producción de hidrógeno basados en energías renovables son muy costosos y no están suficientemente desarrollados. Como consecuencia, algunas valoraciones de su potencial han centrado la atención en su producción, considerándolo un aspecto crucial para su desarrollo.

Por todo ello, la posibilidad de obtener hidrógeno a partir de procesos como la termólisis del agua, en la que únicamente se produce H_2 y O_2 , está cobrando cada vez mayor importancia. El inconveniente de este método son las elevadas temperaturas necesarias para llevar a cabo la reacción de disociación del agua por lo que, las investigaciones se centran, especialmente, en ciclos termoquímicos de múltiples etapas basados en óxidos metálicos que permiten trabajar a temperaturas más bajas y cuyo resultado neto es el mismo que en la termólisis directa del agua.

Así, este trabajo surge de la necesidad de obtener datos realistas de temperatura de reacción de los distintos ciclos termoquímicos debido a las discrepancias encontradas en bibliografía, para realizar un posterior estudio en detalle del ciclo seleccionado. En este sentido, esta tesis doctoral forma parte de un trabajo más amplio desarrollado conjuntamente, en materia de ciclos termoquímicos, entre los investigadores del Grupo

1. RESUMEN

de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos y el Instituto IMDEA Energía en el que se abordan tanto el estudio de las distintas fases del ciclo termoquímico del óxido de manganeso como el diseño del reactor solar. Para ello, se diseñó un programa informático de fácil manejo, que permite calcular las temperaturas de reacción y composiciones en el equilibrio de los distintos ciclos termoquímicos. Se observó que en las aplicaciones informáticas comerciales empleadas en bibliografía no se conoce la secuencia de cálculo, haciendo imposible un análisis completo de los resultados obtenidos. También se pudo ver que los resultados pueden variar en función de la base de datos utilizada. Por ello el estudio termodinámico se realizó empleando dos bases de datos distintas, HSC y ASPEN v7.1.

Del estudio termodinámico de la primera etapa de cada uno de los ciclos estudiados se obtuvo que la reducción térmica del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ se produciría a partir de 2575 °C o 2300 °C en función de la base de datos empleada, HSC o ASPEN respectivamente; en el caso de la reducción del ciclo ZnO/Zn la temperatura de reacción sería 2050 °C y 2150 °C al usar las bases de datos HSC y ASPEN respectivamente. Las temperaturas de reducción obtenidas para la reducción térmica del ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ son 2400 °C y 2450 °C al utilizar las bases de datos HSC y ASPEN respectivamente. En el caso de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ el estudio mostró que tendría lugar a través de dos reacciones consecutivas que se producen a las temperaturas de 650 °C y 1550 °C respectivamente, independientemente de la base de datos utilizada, generándose como especie intermedia Mn_3O_4 . En todos los casos, siguiendo el principio de Le Châtelier para los equilibrios, se observó que la reducción térmica se veía favorecida, es decir, las temperaturas requeridas para ser llevada a cabo eran inferiores, cuando se disminuye la presión del sistema, se incrementa la cantidad de gas portador (N_2) o la corriente de gas portador no contiene O_2 .

Del estudio termodinámico de la segunda etapa de cada uno de los ciclos analizados se comprobó que existe una diferencia importante en los resultados obtenidos según la base de datos utilizada. La reacción de hidrólisis para el ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ se produciría a 725 °C o a 375 °C al emplear la base de datos de HSC y ASPEN, respectivamente; en el caso del ciclo ZnO/Zn la hidrólisis se produciría hasta 2250°C al usar la base de datos HSC y en todo el rango de temperaturas estudiado al emplear la base de datos de ASPEN. Las temperaturas de hidrólisis obtenidas para el ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ son 1300 °C y 1375 °C al

utilizar las bases de datos HSC y ASPEN, respectivamente. La reacción de hidrólisis entre MnO y H₂O no se produce en el rango de temperaturas estudiado con las dos bases de datos. En este caso la producción de hidrógeno, se da mediante reacción entre MnO y NaOH, por lo que después de ésta se necesita una etapa de recuperación de reactivos, que se realiza a través de la reoxidación de los productos con agua vapor. El rango de temperaturas en el cual se produce la primera es 250 °C - 2000 °C mientras que la recuperación se produciría hasta 175 °C, según la base de datos de HSC.

A partir de los resultados obtenidos en el estudio termodinámico se decidió profundizar en el estudio del ciclo Mn₂O₃/MnO ya que las temperaturas obtenidas para la etapa de reducción térmica son significativamente menores, lo cual supone una ventaja desde el punto de vista de combinarlo con la tecnología solar concentrada. Por ello, el siguiente paso fue la validación de los resultados teóricos con ensayos experimentales que se realizaron en una mufla tubular. Se seleccionó un caudal de nitrógeno de 2 L/min para el tratamiento de 2 g de Mn₂O₃ y se fue modificando la temperatura. Una vez completadas las reacciones, las muestras sólidas se analizaron mediante difracción de rayos X y se pudo comprobar que, tal como predecía el estudio termodinámico, las reacciones transcurren de forma consecutiva y en ningún momento se observa coexistencia de los tres óxidos de manganeso implicados en el proceso.

Seguidamente, se llevó a cabo un estudio cinético mediante ensayos experimentales en termobalanza, empleando condiciones de reacción equivalentes a las empleadas en las reacciones llevadas a cabo en la mufla tubular. Los resultados experimentales mostraron que la primera reacción de reducción, en la que el Mn₂O₃ se transforma en Mn₃O₄, tiene lugar a partir de 700 °C y alcanza la conversión máxima a 850 °C. La segunda reacción implicada en esta primera etapa del ciclo, en la que el Mn₃O₄ se transforma en MnO, comienza a 1300 °C y alcanza su conversión máxima a 1450 °C. Además, en ambas transformaciones la velocidad de reacción aumenta a medida que se eleva la temperatura.

Dada la naturaleza del proceso se trató de realizar un modelado cinético de los datos experimentales obtenidos en termobalanza, en condiciones isoterma, usando un modelo cinético de primer orden. Sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios y sugerían la existencia de control difusional en el proceso, lo cual fue confirmado con experimentos

1. RESUMEN

realizados con diferentes masas de sólido. Puesto que el proceso no se ajustaba a una cinética ordinaria y que gran parte de la reacción se produce antes de alcanzar la temperatura deseada se decidió trabajar en condiciones no isotermas.

En primer lugar se realizó un estudio experimental en termobalanza, llevando a cabo ensayos dinámicos, en los que se evaluó la influencia del caudal gas de arrastre, su composición, el tamaño de partícula de sólido, la masa inicial de reactivo Mn_2O_3 , y la rampa de calefacción. Así, se escogieron como condiciones de reacción más adecuadas para minimizar los fenómenos de difusión y poder realizar el modelado cinético $50\text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 puro y 50 mg de Mn_2O_3 .

A través de los ensayos termogravimétricos en dinámico la reacción se pudo describir como una función de la temperatura y los datos experimentales se ajustaron a diferentes modelos cinéticos. En la mayoría de los casos se pudo apreciar un buen ajuste, sin embargo los valores de los parámetros de Arrhenius (energía de activación y factor preexponencial) estimados a través de los diferentes ajustes no coincidían. Con el fin de obtener valores únicos de energía de activación y factor preexponencial se aplicó un método de regresión no lineal multivariable para el ajuste simultáneo de todos los experimentos realizados con las diferentes rampas de temperatura. Sin embargo, también en este caso los valores obtenidos para los parámetros de Arrhenius fueron significativamente diferentes dependiendo de la ecuación cinética empleada. Finalmente, se eligieron dos métodos isoconversionales (Ozawa y Friedman) para calcular la energía de activación, y una rigurosa regresión no lineal multivariable, para el cálculo del factor preexponencial dependiente del modelo. Finalmente el mejor ajuste se obtuvo con el modelo F_1 , que estimó los valores de energía de activación en $254,1$ y $479,8\text{ kJ/mol}$ y los factores preexponenciales en $9,9$ y $11,8\text{ min}^{-1}$ para las dos reacciones que tienen lugar en la etapa de reducción térmica respectivamente.

Dadas las pequeñas cantidades de Mn_2O_3 a las que se encuentran limitados los ensayos en termobalanza, el siguiente paso fue llevar a cabo la primera etapa del ciclo en una instalación a mayor escala con el objetivo de validar los parámetros cinéticos obtenidos en una configuración de reactor más realista de cara al diseño de reactores solares que se puedan comercializar. Para ello, en primer lugar se llevó a cabo un estudio experimental en horno tubular de la etapa de reducción con el óxido inicial en polvo. Se realizaron

ensayos con distintos caudales de gas inerte, diferentes tamaños de partícula para el material en polvo, distintas masas iniciales de Mn_2O_3 y diferentes rampas de calentamiento hasta alcanzar la temperatura final del proceso, en los que se midió la cantidad de oxígeno liberado durante el proceso de reacción. De esta manera se evaluó la influencia de los fenómenos de difusión, a mayor escala, en la etapa de reducción térmica. Los resultados experimentales revelaron que, especialmente durante la segunda reacción de la etapa de reducción térmica, tienen lugar fenómenos difusionales que ralentizan la liberación de oxígeno cuanto mayor es la masa inicial de óxido, pero que el diámetro de partícula no influye significativamente. Por tanto, a partir de este estudio se decidió trabajar con el óxido comercial y se fijaron como condiciones óptimas, para realizar el estudio cinético garantizando la ausencia de fenómenos de difusión, 50 L/h de N_2 y 0,75 g de Mn_2O_3 . Teniendo en cuenta que la liberación de O_2 está directamente relacionada con la sucesiva transformación de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 y MnO , las medidas de oxígeno en función de la temperatura se pueden transformar fácilmente en conversión de Mn_2O_3 y, por último, en datos de pérdida de peso, obteniendo así las curvas termogravimétricas equivalentes. La aplicación del procedimiento matemático explicado en párrafos anteriores a estas “curvas termogravimétricas simuladas” mostró que, los valores de E y de factor preexponencial para las dos reacciones eran 253 y 482 kJ/mol y 10,6 y 12,3 min^{-1} , respectivamente, siendo el modelo de orden 1, F_1 , el que proporcionaba el mejor ajuste nuevamente. Estos resultados, muy similares a los obtenidos con los datos de los ensayos en termobalanza, validan el procedimiento propuesto para el cálculo de los parámetros cinéticos y confirman su precisión.

Una vez definida la primera etapa del ciclo se decidió continuar el estudio de la segunda, llamada en este trabajo, etapa de producción de hidrógeno. A pesar de que el estudio termodinámico estimaba que la reacción podía producirse a partir de 75 °C, los resultados experimentales han mostrado que se necesita la temperatura de, al menos, 450 °C para alcanzar una velocidad de reacción satisfactoria. Este hecho indica que el proceso se ve fuertemente condicionado por la cinética química y los fenómenos de difusión, desplazando la reacción hacia temperaturas superiores a las estimadas por la termodinámica. Además se ha comprobado que para alcanzar el 100 % de conversión es necesario trabajar con exceso de NaOH, lo que acentúa el efecto de los fenómenos de difusión. Además el sólido resultante muestra una distribución de fases que presenta una

1. RESUMEN

acusada dependencia de la temperatura y de la proporción NaOH/MnO, a su vez muy influyente en la velocidad de reacción del proceso. Para realizar el estudio cinético de la segunda etapa, los datos experimentales de H₂ liberado en función de la temperatura se transformaron en conversión de MnO y se aplicó el mismo procedimiento matemático que en la primera etapa. Sin embargo, en este caso la energía de activación muestra una fuerte dependencia de la conversión, lo que manifiesta que la reacción entre MnO y NaOH incluye una serie de procesos físicos y de transformación de fases que impiden la obtención de un valor fijo de E. Aún así, se realizó un ajuste parcial de la reacción, hasta el 80 % de conversión, con valores promedio de energía de activación y factor preexponencial de 130 kJ/mol y 4,43 min⁻¹ respectivamente. El modelo de primer orden F₁ fue, de nuevo, el que proporcionó el mejor ajuste.

Para finalizar, con el objetivo de evaluar el funcionamiento del ciclo completo y la capacidad de ciclabilidad del material estudiado, se realizaron tres ciclos completos consecutivos y se comprobó que la cantidad media producida de hidrógeno era de 6 mmol H₂/g sólido lo que supone una eficiencia del ciclo del 94,6 %.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Panorama energético actual

La situación energética actual representa una de las mayores preocupaciones para la humanidad ya que, más del 80 % de la energía que se consume proviene de los conocidos combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural. De hecho, el elevado crecimiento económico de los países desarrollados tras la segunda guerra mundial y el crecimiento actual de los denominados países emergentes han sido posibles gracias a la existencia de grandes cantidades de energía, a bajo precio, almacenada en la Tierra en forma de combustibles fósiles (PER 2011-2020). Sin embargo la sostenibilidad de este modelo energético es complicada principalmente por el fuerte impacto que presenta la dependencia de los combustibles fósiles tanto a nivel económico como ambiental.

Desde el punto de vista socioeconómico, la producción de los combustibles fósiles está centralizada en zonas geográficas de elevada inestabilidad política y social, lo que se traduce en una falta de seguridad en el abastecimiento energético así como en precios elevados y volátiles. Una de las zonas con mayor dependencia energética y por lo tanto más vulnerable en este ámbito es Europa. La dependencia energética de la UE está hoy en día, por encima del 50 % y la de España supera el 80 %. Las proyecciones para el año 2030 estiman que la dependencia externa de la UE seguirá aumentando y que el petróleo y gas natural mantendrán su posición de fuentes primarias dominantes en el mix energético (Bachiller, 2010). Esto implica que la UE seguirá siendo una región altamente sensible a las oscilaciones de los precios internacionales de la energía. En la Figura 2.1 se puede ver que en la última década se ha producido un incremento de los precios de la energía sin precedentes. En términos ajustados por inflación los precios medios anuales de petróleo (Brent) de los últimos cinco años fueron un 230 % mayores que durante el mismo periodo de hace diez años; en el caso del carbón, el aumento fue del 140 % y en el del gas natural fue del 90 %. Durante el año 2012, los precios del petróleo se mantuvieron más o menos constantes pero a niveles máximos, superando los 110 \$ por barril; los precios del gas se dividieron por regiones, cayeron significativamente en EE.UU. (-32 %), pero aumentaron de manera notable en otras regiones del mundo y el del carbón se redujo a nivel mundial. Por otra parte, dada la creciente demanda energética, no hay que olvidar que las reservas de petróleo, gas natural y carbón, no son infinitas y, por tanto, llegará un momento en el

2. INTRODUCCIÓN

que se agoten o no sea rentable explotar los yacimientos que queden, afectando al desarrollo económico global (BP Statistical Review 2013).

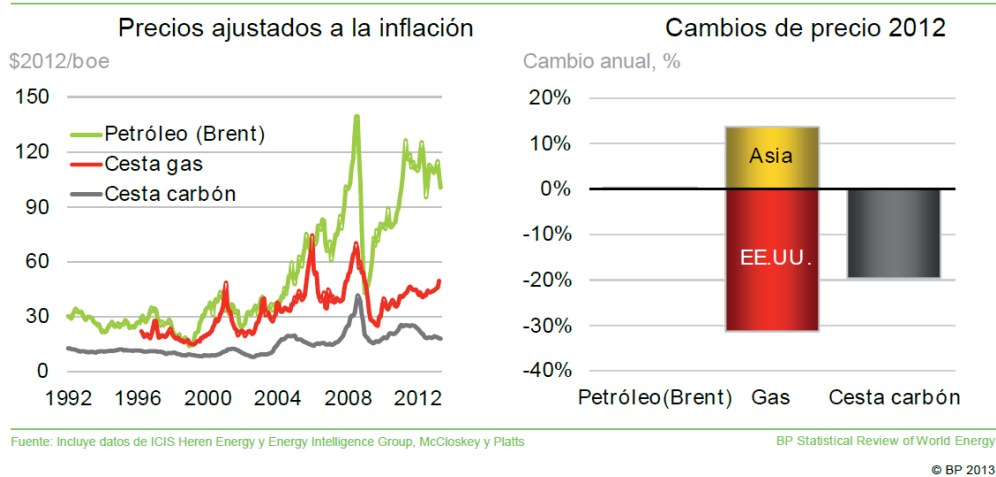


Figura 2.1. Evolución de los precios de los combustibles fósiles en los últimos 20 años (BP Statistical Review, 2013)

Desde el punto de vista del medio ambiente, el uso de combustibles fósiles está asociado a graves problemas de contaminación ya que su combustión es responsable de la incesante emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero, que están directamente relacionados con el calentamiento global del planeta y el cambio climático. En concreto el CO₂, principal gas de efecto invernadero, ha incrementado su concentración en la atmósfera desde el nivel preindustrial de 280 ppm hasta un valor actual de 387 ppm (Bachiller, 2010). Este incremento también tiene efectos muy perjudiciales para los océanos ya que éstos, en su conjunto, absorben 1/3 de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, lo que está derivando en un problema de acidificación del agua de este medio (Bachiller, 2010).

En base a toda la problemática anterior se puede decir que crecimiento económico y protección del medio ambiente deben abordarse como una sola cuestión para poder satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones para satisfacer las propias. De ahí la relevancia que han ido adquiriendo las

energías renovables, cuya utilización es clave para reducir el problema ambiental. De hecho son consideradas por la Agencia Internacional de la Energía (AIE) como una de las alternativas con mayor contribución a la reducción de emisiones para el periodo 2008-2050 y menores costes marginales, pues es imprescindible que el coste de la energía no frene el crecimiento económico.

Se conocen como energías renovables aquéllas que se obtienen de fuentes inagotables o que se pueden regenerar de forma natural. Entre ellas destacan: la energía eólica terrestre y marina, energía solar fotovoltaica y térmica, la biomasa, energía hidráulica, energía mareomotriz, energía geotérmica. Todas ellas están siendo objeto de investigación en mayor o menor medida.

Estas energías presentan la ventaja, frente a los combustibles fósiles, de ser autóctonas, por lo que reducirían la dependencia energética y aumentarían la seguridad en el abastecimiento energético. Entre sus inconvenientes cabe destacar el bajo desarrollo tecnológico de algunas de ellas y su producción intermitente, ya que muchas de ellas dependen de las condiciones climáticas. Sin embargo estos inconvenientes no son definitivos pues a medida que se incrementen las inversiones, aumentará el grado de madurez de las tecnologías y la producción intermitente dejará de ser un problema en cuanto se desarrolle una forma de almacenar esa energía. Una posibilidad, para dicho almacenamiento, es el uso del hidrógeno como vector energético (Perkins y col., 2004).

2.2. El hidrógeno como vector energético

El hidrógeno se presenta como un vector energético muy prometedor como sustituyente parcial de los combustibles fósiles en las próximas décadas ya que no tiene impacto sobre el medio ambiente, sobre todo si se produce por un método limpio, por ejemplo a partir de agua y energía solar (Perkins y col., 2004). Esta idea es la que conforma la base para alcanzar una economía en la que se reduzca al máximo la utilización del carbón en favor de las energías limpias y renovables.

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro y no tóxico, el más ligero de todos los compuestos y su contenido energético por unidad de peso (120,7 kJ/kg) es el más elevado comparado con cualquier combustible conocido.

2. INTRODUCCIÓN

Entre sus grandes ventajas cabe destacar que se puede producir en cualquier lugar del mundo, ya que es posible obtenerlo a partir de multitud de fuentes, tanto renovables como no renovables. Además se trata de un combustible muy limpio que produce las mínimas emisiones cuando se lleva a cabo la combustión, directamente o en combinación con combustibles fósiles.

Cuando se emplea para obtener energía el único producto al que da lugar es agua, por lo que carece de la problemática relacionada con la emisión de contaminantes, hecho muy importante en sus aplicaciones dentro del sector del transporte.

Por último, la interconversión hidrógeno/electricidad tiene lugar con una elevada eficacia, lo cual también presenta un punto a su favor.

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación de la economía del hidrógeno, no es inmediata y requiere dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales que se describen a continuación.

Hay que tener en cuenta que el hidrógeno es altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello, se deben adoptar normativas de seguridad específicas, muy diferentes a las que se aplican para otros compuestos como la gasolina, el butano o el gas natural.

El almacenamiento de hidrógeno también es objeto de estudio, ya que debido a su baja densidad se necesitan volúmenes muy elevados para abastecer a procesos de alta demanda energética. Actualmente se investiga en el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos. Además se necesita desarrollar un sistema de distribución de hidrógeno, que resulta costoso en comparación con la red eléctrica ya existente.

Otra barrera a superar se encuentra en el alto precio y la fiabilidad de las pilas de combustible para producción de electricidad. El empleo de electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, los cuales tienen un elevado precio de mercado y problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, también son objeto de investigación.

Por último, desde el punto de vista de la producción de hidrógeno, los métodos actuales son costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas, consumiendo estos combustibles y generando, a su vez, residuos como el CO₂. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados, y a nivel industrial su coste es aún mayor. Por ello algunas de las valoraciones del potencial de una economía del hidrógeno han centrado su atención en la producción del mismo, y lo han considerado un aspecto crucial en su desarrollo (Rosen y col., 2010).

2.2.1. Métodos de producción de hidrógeno

El hidrógeno no es una fuente de energía, sino un vector energético y como tal, ha de obtenerse a partir de otras materias primas (agua, combustibles fósiles, biomasa) por lo que le va asociado un consumo energético. A continuación se muestra una tabla resumen (Tabla 2.1) de los principales procesos de obtención de hidrógeno en función de la energía primaria y materia prima consumidas.

Tabla 2.1. Principales procesos de obtención de hidrógeno (González, 2005)

Energía primaria	Procesos	Materias Primas
Nuclear	Electrólisis	Agua
	Termólisis	
Renovable	Electrólisis/Termólisis	Agua
	Gasificación	Biomasa
	Fotólisis	
Fósil	Reformado con vapor Oxidación parcial	Gas natural
		HC's pesados-ligeros
		Coque, Carbón

A) Gasificación

Se trata de un proceso que convierte materiales carbonosos, como carbón, petróleo, biocombustibles o biomasa en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, que recibe el nombre de gas de síntesis, mediante reacción del material crudo con una

2. INTRODUCCIÓN

cantidad de oxígeno o vapor controlada. El consumo energético del proceso es elevado aunque menor que en el caso de la electrólisis. A diferencia de ésta se producen grandes cantidades de dióxido de carbono, lo cual da lugar a problemas medioambientales, aunque si se parte de biomasa esto deja de ser un inconveniente ya que, tratada debidamente no genera liberación neta de CO₂, pues es fijado por fotosíntesis durante el crecimiento de la biomasa y liberado durante la utilización. El problema es que los rendimientos obtenidos con este procedimiento son relativamente bajos (Fernández y col., 2001).

B) Oxidación parcial

El combustible empleado reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica obteniéndose hidrógeno (reacciones 2.1 y 2.2) y puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores que disminuyen la temperatura de reacción. La oxidación parcial presenta la ventaja de que la tecnología empleada en este método se encuentra muy desarrollada, sin embargo produce CO₂ como subproducto. Además el coste de inversión es muy elevado. Las conversiones que se alcanzan cuando se emplea este método se encuentran entre el 70 % y el 80 % (Laborde, 2004; Brown, 2001).



C) Reformado con vapor

El combustible reacciona con vapor de agua formando dióxido de carbono e hidrógeno. Es una reacción endotérmica, por lo que es necesario un aporte suplementario de calor para que tenga lugar la reacción. Este proceso cuenta con una tecnología madura, como en el caso de la oxidación parcial, con la ventaja de un menor coste de inversión y una mayor conversión (superior al 90 %). Por otra parte, sigue presentando el inconveniente de la generación de dióxido de carbono (reacción 2.3).



Actualmente, el 86 % del hidrógeno industrial producido procede del reformado de hidrocarburos en la producción de gas de síntesis. Evidentemente esta ruta de producción

de hidrógeno no libera de la dependencia de los combustibles fósiles y además genera emisiones de dióxido de carbono. Para un futuro se desea que el hidrógeno se produzca a partir de una fuente química, limpia y renovable combinada con una fuente de energía limpia y sostenible, buscando además la obtención de una corriente de hidrógeno limpia y libre de otros gases como el CO o el CO₂, que pueden perjudicar futuros usos del mismo, como por ejemplo en aplicaciones de pilas de combustible. De ahí que la posibilidad de obtener hidrógeno a partir de procesos como la electrólisis y la termólisis del agua cobre cada vez una mayor importancia.

D) Electrólisis

Consiste en la ruptura de la molécula de agua, mediante el aporte de una corriente eléctrica, para generar hidrógeno y oxígeno. Se trata del método más simple y maduro de producción de hidrógeno mediante una técnica limpia. Sin embargo, el hidrógeno producido mediante esta técnica tan solo supone el 4 % de la producción de hidrógeno total. Esto es, principalmente porque la electrólisis del agua requiere un elevado consumo de electricidad, por ello todavía no es un proceso apto para competir con aquéllos dependientes de los combustibles fósiles (Wei y col., 2010).

E) Termólisis

Al igual que la electrólisis, consiste en la disociación de la molécula del agua, pero en este caso empleando una fuente de calor. La reacción neta sería la siguiente (reacción 2.4):



Esta reacción produce sólo oxígeno e hidrógeno. Cuando estos productos se combinan para producir energía el único producto formado es agua, por lo que el ciclo es inherentemente sostenible y libre de contaminantes. Para proporcionar la energía necesaria para llevar a cabo esta reacción endotérmica se está examinando el uso de energía solar concentrada, que debidamente utilizada puede ser una fuente de energía renovable, limpia y sostenible. De hecho, se ha comprobado que los reactores térmicos solares pueden alcanzar fácilmente temperaturas entre 1500 K y 2500 K e incluso mayores. Sin embargo, como se puede observar en los valores de la energía libre de Gibbs en la Figura 2.2 la reacción de disociación del agua se encuentra favorecida a

2. INTRODUCCIÓN

temperaturas por encima de 4000 K, por lo que aún se quedaría lejos de las temperaturas que pueden alcanzar los reactores (Perkins y col., 2004).

Por otro lado, estas temperaturas requeridas dificultan el proceso por la incapacidad de los materiales de soportar dichas temperaturas. Además, el H₂ y O₂ producidos deben separarse a elevada temperatura ya que si esto no ocurre así tienen tendencia a recombinarse pudiendo formar mezclas explosivas. Por ello, se han realizado estudios para diseñar tecnologías que pudieran llevar a cabo esta separación. Entre ellas, están el uso de membranas porosas principalmente construidas con circonio, las cuales han mostrado una excelente permeabilidad al hidrógeno pero presentan el problema de que superada la temperatura de sinterización del Circonio (2073 K) se produce el bloqueo de poros, reduciendo la permeabilidad (Kogan y col., 2000).

En resumen, como la temperatura, los materiales y los requisitos de separación para la termólisis directa del agua son muy severos, apenas existe esperanza de que ésta pueda llegar a ser económicamente viable. Este hecho, ha motivado la búsqueda de ciclos de etapas múltiples, cuyo resultado neto es el mismo, la disociación del agua en sus elementos constituyentes, pero que operen a temperaturas más bajas (< 2500 K) reduciendo muchas de las restricciones que se dan en el proceso de separación directa del agua (Perkins y col., 2004). En la Figura 2.2 aparece también la información de varios de estos ciclos.

A lo largo del siguiente apartado se desarrolla el funcionamiento, las ventajas y los inconvenientes de este tipo de procesos así como los diferentes tipos que aparecen en bibliografía y que han despertado el interés de los investigadores como consecuencia de las temperaturas que requieren ya que, a pesar de ser elevadas, se pueden alcanzar empleando la energía solar concentrada. Se trataría, por tanto, de procesos totalmente limpios y renovables, lo que les hace muy atractivos desde el punto de vista ambiental.

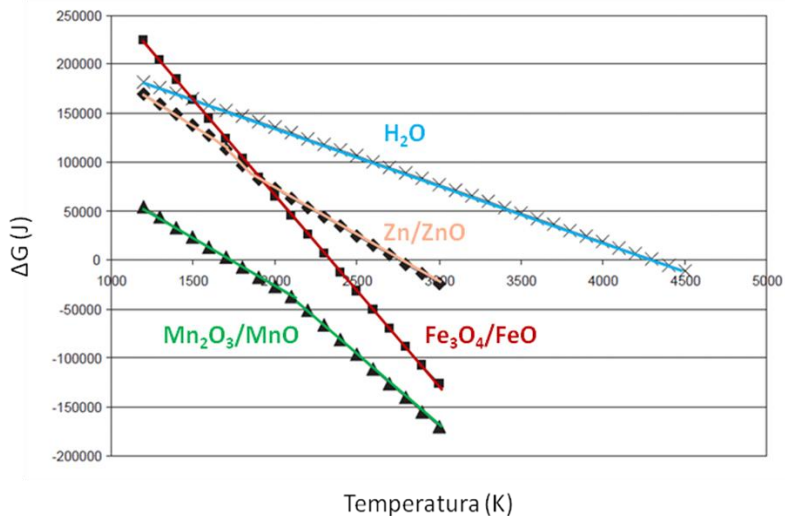


Figura 2.2. Estimación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para reacciones de reducción de distintos ciclos mediante el software FACT (Perkins y col, 2004)

2.2.2. Producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos

La descomposición termoquímica del agua consiste en la conversión del agua en hidrógeno y oxígeno en etapas sucesivas de reacciones químicas endo- y exotérmicas. De esta forma se consigue reducir las temperaturas de operación, lo que supone una ventaja en términos de eficiencia, materiales y beneficios económicos, y además el oxígeno y el hidrógeno se producen en diferentes etapas por lo que desaparece la necesidad de buscar una forma de separación de los mismos y no existe posibilidad de formación de mezclas explosivas (Perkins y col., 2004).

La viabilidad de los ciclos termoquímicos se basa en factores tales como el número de reacciones implicadas (a más reacciones, más complejidad), las temperaturas máximas de trabajo, la disponibilidad y coste de los reactivos, el poder corrosivo de los mismos, la necesidad o no de transporte de sólidos, etc. (Cabrera y col., 2006). Las características más importantes que debe tener un ciclo para ser considerado interesante serían (Abbasi y col., 2010):

2. INTRODUCCIÓN

- El cambio en la energía libre de cada una de las reacciones debe aproximarse a cero en un rango de temperaturas estrecho y alcanzable con los medios actuales.
- El número de etapas ha de ser el mínimo posible.
- Cada etapa individual debe ser una reacción rápida. En conjunto la velocidad debe ser similar al resto de las etapas de proceso (ninguna etapa debe ralentizar el proceso).
- Los productos de reacción no deben dar lugar a reacciones secundarias y cualquier separación debe ser mínima en términos de consumo energético.
- Los productos intermedios deben ser fácilmente manipulables.

En la Tabla 2.2 se muestra una clasificación de diferentes tipos de ciclos termoquímicos atendiendo a la temperatura de trabajo que requieren. Los ciclos termoquímicos de la familia del azufre, clasificados como ciclos de temperatura moderada, presentan el potencial para dar lugar a una elevada eficiencia en la producción de hidrógeno a gran escala, sin embargo la mayoría de estos procesos han sido evaluados únicamente desde el punto de vista teórico por lo que la tecnología necesaria para ser llevados a cabo todavía no está preparada. De hecho el mayor inconveniente que presentan los ciclos de la familia del azufre está en las atmósferas altamente corrosivas que presentan sus etapas clave. Esto unido a las temperaturas de trabajo de este tipo de procesos hace que se necesiten materiales muy avanzados así como diseños y métodos de fabricación especiales para ser llevados a cabo (Roeb y col, 2013). También los ciclos del tipo UT-3 se incluyen en el grupo de temperatura moderada y han sido extensamente estudiados, principalmente porque presentaban una eficiencia térmica teórica elevada. Sin embargo estos estudios han demostrado que esta razón no es determinante en la viabilidad de un proceso de este tipo. Concretamente las investigaciones realizadas en torno al ciclo UT-3 (Lemort y col, 2006) han demostrado que las propiedades fisicoquímicas de los reactivos así como su toxicidad dan lugar a severas limitaciones que impiden que el proceso se desarrolle según lo esperado, lo cual se traduce finalmente en una disminución de la eficiencia del proceso.

Tabla 2.2. Clasificación de ciclos termoquímicos en función de la temperatura (Martínez-Val, 2006)

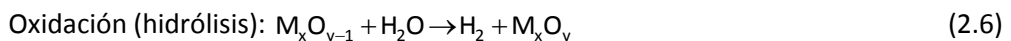
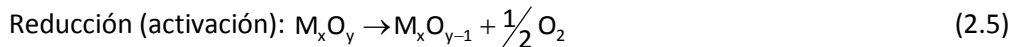
Ciclos termoquímicos de "temperatura moderada"		
	Reacción endotérmica	Temperatura
Ciclos de la familia del azufre	Descomposición del ácido sulfúrico $H_2SO_4(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O + \frac{1}{2}O_2$	700 °C
	$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$	
Ciclos del tipo UT-3	Hidrólisis del bromuro de calcio y bromuro de hierro	600 °C
	$CaBr_4(s) + H_2O(g) \rightarrow CaO(s) + 2HBr(g)$	
	$3FeBr_2(s) + H_2O(g) \rightarrow 3Fe_2O_4 + 6HBr(g) + H_2(g)$	
Ciclos termoquímicos de alta temperatura		
	Reacción endotérmica	Temperatura
Reducción de óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $M_xO_y \rightarrow xM(g) + \frac{y}{2}O_2$	< 2500 °C

Estas consideraciones han promovido el estudio de otros ciclos que, aunque tengan una eficiencia energética menor, emplean reactivos con menor toxicidad que, por ejemplo, los bromuros. De esta forma se facilitaría la construcción de instalaciones en las que desarrollar experimentalmente los procesos, ya que los materiales de construcción no estarían sometidos a atmósferas de trabajo tan corrosivas, mientras que la limitada eficiencia energética se podría contrarrestar combinando el proceso con una fuente de energía abundante y relativamente barata (Lemort y col, 2006). De ahí que en los últimos años las investigaciones se hayan dirigido hacia los ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos, clasificados en la Tabla 2.2 como ciclos de elevada temperatura y cuyas características más importantes se desarrollarán a lo largo del siguiente apartado.

2. INTRODUCCIÓN

2.2.3. Ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos

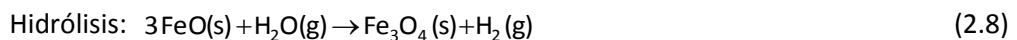
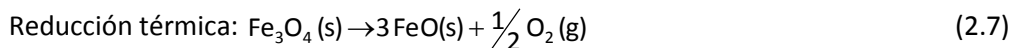
Durante los últimos años, las investigaciones se han centrado en ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos, que incluyen únicamente dos etapas de reacción de oxidación/reducción (reacción 2.5 y 2.6), por lo que proporcionan una aparente simplicidad y se caracterizan por tener elevadas eficiencias. Las etapas representativas de este tipo de ciclos en general son las siguientes:



A continuación se describen algunos de los ciclos de dos etapas más estudiados:

A) Fe_2O_3/FeO

Fue propuesto originalmente por Nakamura en 1977. Se trata de un ciclo muy interesante de cara al futuro debido a que los materiales no son corrosivos y las reacciones son muy simples. Las reacciones involucradas en este ciclo son:



La primera reacción (2.7), reducción térmica de la magnetita (Fe_3O_4) para producir oxígeno y wüstita (FeO), es fuertemente endotérmica y se produce a elevadas temperaturas 2200 °C. Al tratarse de una reacción gas/sólido, la separación de productos, y por tanto la minimización de procesos de recombinación, es muy sencilla. En la segunda reacción del ciclo (2.8), ligeramente exotérmica, el agua se hidroliza en presencia de FeO para producir hidrógeno y Fe_3O_4 , a temperaturas de alrededor de 600 °C.

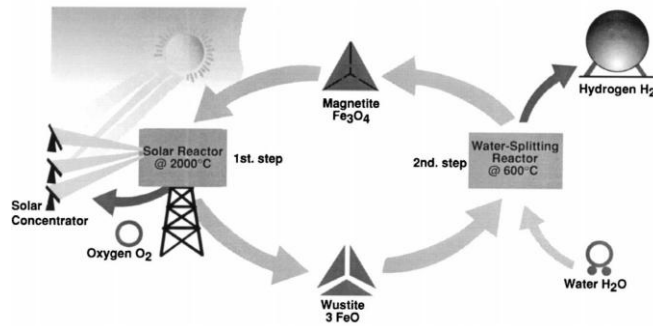
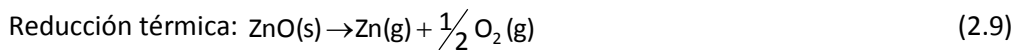


Figura 2.3. Ciclo termoquímico solar para la disociación del agua usando el par redox $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ a partir de energía solar (Steinfeld y col., 1999)

Uno de los principales problemas asociados a este ciclo es la desactivación por sinterización de las partículas de óxido debido a la elevada temperatura requerida en la etapa de reducción térmica (Gokon y col., 2008). Dicha temperatura se puede disminuir sustituyendo parcialmente el Fe^{2+} por metales en el mismo estado de oxidación. Experimentalmente se ha probado con ferritas comerciales de cinc, níquel y cobre, siendo la ferrita de níquel la que ha proporcionado los mejores resultados de ciclabilidad (Fresno y col., 2009).

B) ZnO/Zn

Las reacciones que tienen lugar en este ciclo son las siguientes:



La primera reacción (2.9), reducción térmica de óxido de cinc para producir cinc metálico y oxígeno, es endotérmica y se necesita una temperatura de unos 2020 °C para que se produzca. La segunda etapa del ciclo, (2.10), es una reacción exotérmica y tiene lugar a la temperatura de 420 °C (Grupta y col., 2008).

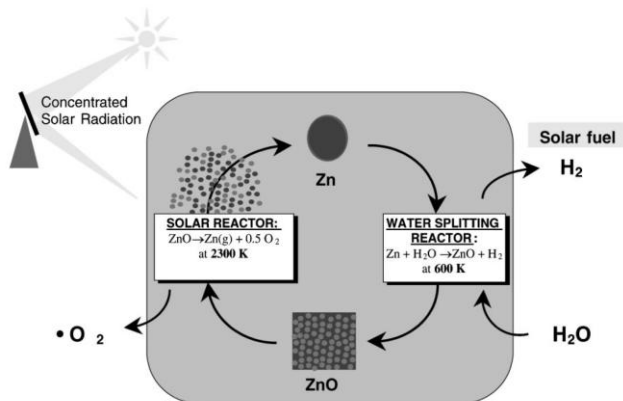
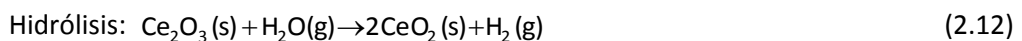
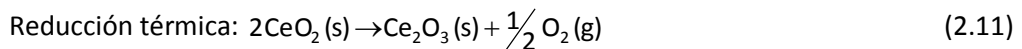


Figura 2.4. Ciclo termoquímico para la disociación del agua usando el par redox ZnO/Zn a partir de energía solar (Weidenkaff y col., 2000)

Como se muestra en la Figura 2.4, igual que en el ciclo Fe₂O₃/FeO, el proceso pretende que la energía solar sea la encargada de proporcionar la energía necesaria para llevar a cabo la reducción térmica del óxido de cinc. Una de las características de este ciclo es que el cinc producido está en fase gaseosa y puede coexistir con el oxígeno en una fase metaestable, lo que puede dar lugar a los indeseados fenómenos de recombinación si en el medio existen sitios de nucleación. Para evitar estos fenómenos se están investigando diferentes maneras de separar los productos, como la cristalización o los métodos electrolíticos in situ (Steinfeld y col., 2002).

C) CeO₂/Ce₂O₃

Fue propuesto por Abanades y Flamant en 2006. Las reacciones involucradas en este proceso son las siguientes:



En la primera etapa, (2.11), se produce la reducción del óxido de Cerio (IV) (CeO₂) a óxido de Cerio (III) (Ce₂O₃). Esta etapa es altamente endotérmica por lo que tiene lugar a elevadas temperaturas (2000 °C). Posteriormente, se produce la hidrólisis de Ce₂O₃,

(2.12), en presencia de vapor de agua, para dar lugar a CeO_2 e hidrógeno. Esta reacción es ligeramente exotérmica y las temperaturas requeridas son menores (120 - 320 °C) (Abanades y col., 2006).

Como se puede ver en la Figura 2.5 en cada etapa de la reacción se produce la liberación de uno de los productos, alternativamente O_2 y H_2 . Durante la separación de los productos de la primera etapa, al contrario de lo que ocurre en el ciclo de ZnO/Zn , el Ce_2O_3 se mantiene en fase sólida mientras que el oxígeno se libera en fase gas, por lo que es separado fácilmente. Así, durante el enfriamiento, no hay riesgo de que el oxígeno y el óxido reaccionen para producir el óxido original (Villafán-Vidales y col., 2009). Otra ventaja del ciclo es que no presenta reacciones secundarias que den lugar a productos no deseados (Abanades y col., 2006).

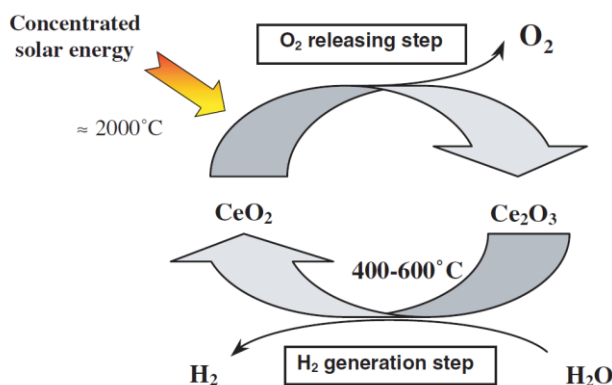


Figura 2.5. Ciclo termoquímico para la disociación del agua usando el par redox $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ a partir de energía solar (Abanades y col., 2006)

A pesar de las ventajas que presentan los ciclos de dos etapas, las temperaturas requeridas para la etapa de reducción térmica del óxido, todas por encima de los 1700°C , han propiciado la búsqueda de ciclos de más de dos etapas en los que la temperatura necesaria para desarrollar esta etapa sea inferior. Es el caso del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ cuya eficiencia máxima teórica es ligeramente inferior a la de los ciclos de dos etapas, dada la irreversibilidad de cada una de las etapas y la transferencia entre ellas. Sin embargo, las temperaturas requeridas para la etapa de reducción son menores, haciéndolo, desde este

2. INTRODUCCIÓN

punto de vista, muy atractivo para su aplicación en reactores solares (Perkins y col., 2004).

D) $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

En 1999 M. Sturzenegger y P. Nüesch propusieron un ciclo basado en óxidos de manganeso para la producción solar de hidrógeno. Este ciclo consta de tres etapas en las que tienen lugar las siguientes reacciones químicas:

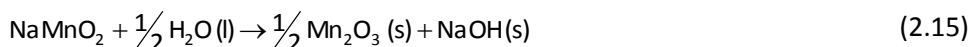
1) Reducción térmica del óxido con liberación de oxígeno



2) Liberación de hidrógeno por reacción con NaOH



3) Disociación del agua y recuperación de productos

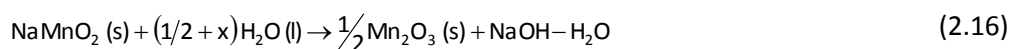


En la Figura 2.2 se puede ver que, en este ciclo, la temperatura necesaria para llevar a cabo la etapa de reducción térmica del óxido, que se corresponde con aquella a la que la ΔG_f es cero, es menor (1800 K). Esta disminución de temperatura reduce los requerimientos energéticos, facilita la elección de materiales para la construcción del reactor solar y las pérdidas por rerradiación pueden considerarse aceptables. Todo ello conduce, desde el punto de vista térmico, a una mayor eficiencia global del reactor. Sin embargo, desde el punto de vista químico, incluye un mayor número de reacciones, lo cual se traduce en una disminución de la eficiencia teórica del proceso. La ventaja es que se trata de etapas en las que es más sencillo alcanzar valores de conversión real máximos por lo que el resultado neto puede ser favorable para este tipo de ciclos termoquímicos.

Como se puede ver en la Figura 2.6, además de la reacción química correspondiente, cada etapa lleva implícito un proceso de separación de productos. En el caso de la etapa de descomposición térmica del óxido la separación del oxígeno liberado del sólido reducido no plantea a priori grandes dificultades. De forma similar, la separación del hidrógeno

producido en la etapa 2 tampoco supone un problema técnico. Sin embargo, es en la separación del NaOH de los productos de la etapa de disociación del agua donde se encuentran las mayores limitaciones en cuanto a la viabilidad de este ciclo termoquímico. Esto se debe, principalmente, a que en la reacción que tiene lugar en la segunda etapa del ciclo se produce, además de hidrógeno, un producto sólido que contiene sodio y que forma una fase muy estable (Na-Birnessite, $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$). Tanto es así, que alrededor del 10 % de Na se queda formando parte del óxido mixto incluso después de lavar el sólido con una cantidad de agua suficiente como para obtener una disolución de NaOH 0,1 M (Kreider y col., 2011).

Sturzenegger y Nuesch (1999) propusieron que, mientras que la segunda etapa de reacción se lleva a cabo con NaOH puro en fase líquida ya que se encuentra fundido a la temperatura de la reacción, Figura 2.6, la reacción de hidrólisis se podría llevar a cabo en exceso de agua, lo que implicaría una recuperación sencilla del Mn_2O_3 de la solución, y una posterior etapa de recuperación del NaOH del líquido de acuerdo a:



Como ya se ha comentado en párrafos anteriores y se muestra en el esquema de la Figura 2.6, el atractivo de este proceso es que pueda ser combinado con una fuente de energía limpia y renovable como es la energía solar. El objetivo es emplear la radiación solar concentrada como fuente calorífica de alta temperatura, para llevar a cabo la reacción de reducción de descomposición del óxido metálico que es la etapa más limitante desde el punto de vista térmico (Steinfeld, 2004).

2. INTRODUCCIÓN

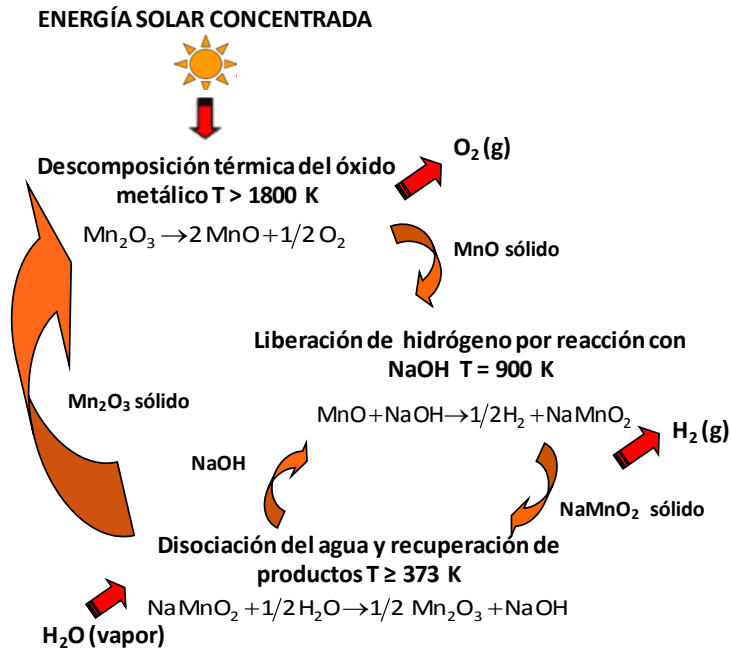


Figura 2.6. Reacciones químicas involucradas en el ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

2.3. Tecnología de concentración solar para producción de hidrógeno

Una de las fuentes de energía más abundante en la superficie de la tierra es la luz solar. De hecho, no es pequeño el número de científicos e ingenieros en todo el mundo que están intrigados con un dato bastante sorprendente: ocupando tan sólo el 0,1 % de la superficie terrestre con colectores solares que operen simplemente con una eficiencia del 20 %, se podría reunir la energía necesaria para abastecer las actuales necesidades energéticas anuales de todos los ciudadanos del planeta (Steinfeld, 2001). Además la reserva de energía solar es ilimitada, ningún gobierno es propietario de ella y su utilización es ecológicamente respetuosa. Estas razones son más que suficientes para esperar un incremento en el uso de esta energía si no fuera porque la radiación solar que alcanza la tierra está muy diluida (1 kW/m^2), es intermitente (sólo está disponible durante

el día) y está desigualmente distribuida sobre la superficie terrestre (mayoritariamente entre 30° latitud norte y 30° latitud sur) (Steinfeld, 2001).

Todo ello ha motivado la búsqueda de procesos que puedan convertir la radiación solar intermitente en energía química almacenable, en forma de combustible que pueda ser transportado y distribuido. Los medios a través de los que la luz solar puede ser empleada para producir combustibles se pueden encontrar en los escritos de dos de los científicos más relevantes del siglo XIX: Carnot y Gibbs. Ellos crearon la disciplina de la *Termodinámica*, que es el estudio de cómo un tipo de energía puede ser transformada en otra, por ejemplo energía solar en energía química. Con la superficie solar, como una reserva térmica a 5800 K, y la terrestre, como disipador térmico, el 95 % de la energía solar podría, en principio, ser transformada en energía química. Por tanto está en los investigadores el reto de diseñar y desarrollar la tecnología que pueda aprovechar este límite (Steinfeld, 2001).

2.4. Principios de la energía solar concentrada

La energía termosolar emplea la luz solar directa que no es desviada por nubes, humo o polvo suspendido en la atmósfera y que llega a la superficie terrestre en forma de rayos paralelos. La concentración de estos rayos se consigue a través de dispositivos ópticos, llamados de forma genérica colectores de concentración, que constan de un concentrador y un receptor. La luz solar incide sobre el concentrador y es reflejada hacia el receptor, que es el elemento donde la radiación se absorbe y se convierte en otro tipo de energía, generalmente térmica o química. El balance de energía para un receptor perfectamente aislado, que no se refrigerase por ningún otro medio que no fuese la emisión de radiación correspondiente a su propia temperatura se define a través de la ecuación 2.18 (Steinfeld, 2004).

$$\epsilon_{ef} \cdot \sigma \cdot T_{m\acute{a}x}^4 = \alpha_{ef} \cdot c \cdot G \rightarrow T_{m\acute{a}x} = \left(\frac{\alpha_{ef} \cdot c \cdot G}{\epsilon_{ef} \cdot \sigma} \right)^{0,25} \quad (2.18)$$

donde α_{ef} y ϵ_{ef} son la absorptividad y la emisividad efectivas del receptor, respectivamente; σ es la constante de Stefan-Boltzman ($\sigma = 5,6705 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$); G es la irradiación total que incide sobre el concentrador, multiplicada por la razón de concentración c , que físicamente representa la ventaja que supone incorporar un sistema óptico de

2. INTRODUCCIÓN

concentración de la radiación solar, y $T_{\text{máx}}$ es la máxima temperatura que puede alcanzar un receptor hipotético, también llamada temperatura estacionaria o temperatura adiabática media.

El máximo valor de la razón de concentración puede determinarse mediante un criterio termodinámico. De esta forma cuando un colector hipotético alcance el equilibrio termodinámico, su temperatura máxima será igual a la temperatura del sol, es decir 5780 K, bajo la hipótesis de cuerpo negro. En este momento el valor de la α_{ef} y ϵ_{ef} coinciden ya que el espectro con que emite el cuerpo es exactamente igual al espectro solar. Suponiendo que sobre el colector incide una radiación de 1350 W/m^2 , que es el valor de irradiación solar admitido actualmente, se obtiene la ecuación 2.19:

$$c = \frac{\sigma \cdot T_{\text{máx}}^4}{G} \approx 46500 \quad (2.19)$$

Así, en la Figura 2.7 se observa que para un valor de irradiación fijo e igual a 1350 W/m^2 se puede obtener la temperatura máxima de un colector en equilibrio ($\alpha_{\text{ef}} = \epsilon_{\text{ef}}$), a través de la ecuación anterior.

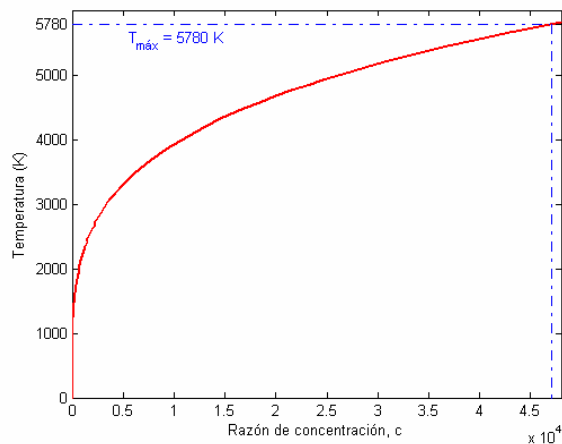


Figura 2.7. Variación de la temperatura máxima de un colector de concentración frente a la razón de concentración (Montes y col, 2005)

2.5. Dispositivos para concentrar la radiación solar

Como ya se ha comentado en el apartado anterior la concentración de la luz solar se consigue mediante dispositivos ópticos que reciben el nombre genérico de colectores de concentración. Estos sistemas constan principalmente de dos elementos: el concentrador y el receptor. En la Figura 2.8 se muestra un esquema representativo de los principales colectores de energía solar térmica de alta temperatura. El colector solar cilindro parabólico (Figura 2.8a) consiste en parábolas lineales que concentran la radiación solar en las líneas centrales por donde circula un fluido y se pueden alcanzar hasta 400 °C (Winston y col., 2005). El reactor torre central de potencia (Figura 2.8b) consta de un campo de espejos (con seguimiento de 2 ejes) que concentran la radiación solar en un receptor situado en lo alto de una torre donde se puede alcanzar una temperatura de hasta 1300 °C (Winston y col., 2005). Los colectores disco parabólico (Figura 2.8c) concentran la radiación solar en el eje de la parábola donde se encuentra el receptor térmico y pueden alcanzar temperaturas superiores a 1500 °C (Winston y col., 2005). El cuarto tipo de colector solar, sistemas de doble concentración (Figura 2.8d), consiste en un campo de heliostatos que reflejan la radiación solar a una torre reflectante y ésta a un receptor en tierra equipado con un concentrador secundario. Los sistemas de doble concentración consiguen mayores temperaturas debido a que a mayores tasas de concentración de la energía solar se producen menos pérdidas en forma de calor lo que permite alcanzar mayores temperaturas (Winston y col., 2005). Estos sistemas se están desarrollando ya que han demostrado ser viables a escala piloto.

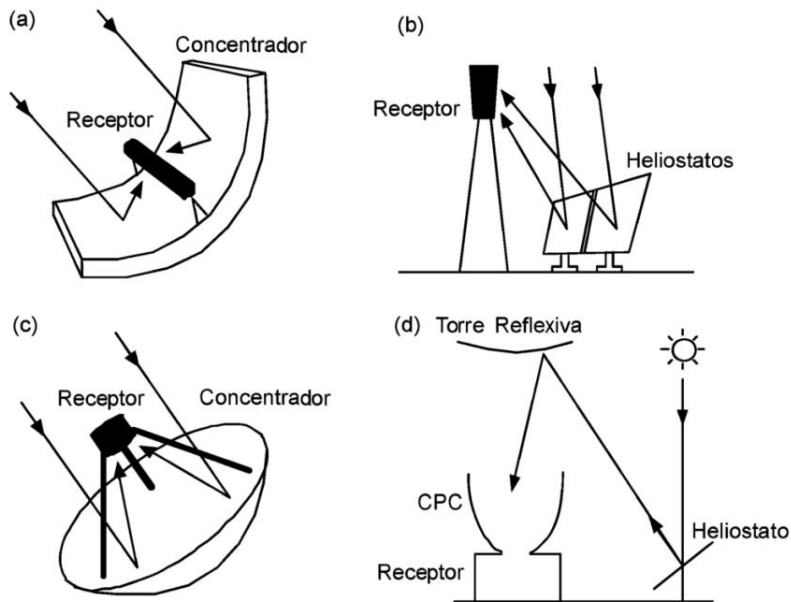


Figura 2.8. Principales colectores de energía solar térmica de alta temperatura: (a) cilindro parabólico, (b) torre central de energía, (c) disco parabólico, (d) doble concentración

2.6. Reactores termoquímicos solares

Los reactores termoquímicos para producir hidrógeno, a escala de laboratorio, propuestos en bibliografía utilizan normalmente receptores tipo cavidad. En este tipo de sistemas la radiación solar concentrada entra por una pequeña apertura y sufre reflexiones múltiples antes de ser absorbida. La eficiencia de absorción de la energía solar, se define como la velocidad neta a la que la energía está siendo absorbida dividida por la energía solar procedente del concentrador (ecuación 2.20). A temperaturas alrededor de los 1000 K, la energía neta absorbida se ve afectada principalmente por las pérdidas de radiación a través de la apertura (Steinfeld, 2004).

$$\eta_{\text{absorción}} = 1 - \left(\frac{\sigma \cdot T^4}{I \cdot c} \right) \quad (2.20)$$

Donde c es la razón de concentración; I es la intensidad de radiación y $\eta_{\text{absorción}}$ es la eficiencia solar de absorción.

La principal dificultad para la construcción de los reactores es conseguir las razones de concentración solar necesarias para alcanzar las altas temperaturas requeridas en la primera etapa de los ciclos (reducción térmica del óxido metálico). En los últimos años se han realizado significativos progresos en el desarrollo de sistemas ópticos para concentración solar a gran escala, capaces de desarrollar razones de concentración solar correspondientes a temperaturas en estacionario superiores a 3000 K, que permiten la conversión de energía solar en energía térmica a temperaturas del orden de 2000 K y superiores.

Una variable de diseño muy importante es la distribución del óxido metálico, a partir del cual se llevará a cabo el ciclo, dentro del reactor. Dicha disposición debe realizarse de tal forma, que se maximice la eficiencia energética y se minimice la pérdida de carga en la liberación del hidrógeno producido. Por ello, no es recomendable el uso del material en polvo, ya que aumenta la pérdida de carga y puede producir obstrucciones. La solución encontrada en muchos casos es la conformación del óxido metálico en forma de pellets o granza, de manera que presente suficiente resistencia térmica y mecánica para trabajar optimizando las condiciones de operación.

Otra variable muy importante en el diseño del reactor es el material empleado en su construcción. Los materiales utilizados deben tener gran resistencia a las altas temperaturas y a los enfriamientos y calentamientos rápidos. Los prototipos desarrollados hasta ahora proponen como materiales adecuados zirconia (ZrO_2) y carburo de silicio (SiC). Estos materiales cerámicos han demostrado buen comportamiento frente a dichas condiciones (Perkins y col., 2004).

En la última década se han llevado a cabo, a escala de laboratorio, estudios experimentales empleando diferentes modalidades de configuración de reactor termoquímico. A continuación se describen algunas de las más relevantes.

Dentro del marco del proyecto europeo SOLCINC (2001-2005) se empleó con éxito por primera vez la energía solar en una planta piloto para conseguir energía almacenable a partir de un mineral. Las plantas de tamaño industrial que se desarrollarán a partir de este prototipo de 300 kW construido en el *Weizmann Institute of Science* (Israel), se prevé que alcancen rendimientos de entre un 50 y un 60 %. Cuanto mayor sea el rendimiento,

2. INTRODUCCIÓN

menor será el área de colectores necesaria y menores serán los costes del sistema de concentración solar, que normalmente corresponden a la mitad de la inversión total del conjunto de la planta solar-química (Cabrera y col., 2006).

En el *laboratorio de procesos, materiales y energía solar CNRS* (Francia) se realizaron pruebas con un horno solar compuesto por un reflector (heliostato) y un espejo parabólico, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.9. La muestra se sitúa en el foco y es ahí donde alcanza la temperatura deseada. De manera opcional se puede poner alrededor de la muestra un recipiente de cristal para controlar la atmósfera (Charvin. y col., 2007).

En la Figura 2.10 se muestra el esquema de un reactor de tipo AFR (*aerosol flow reactor*) con dos zonas de operación. La primera zona en una zona caliente donde se lleva a cabo la reducción del óxido metálico. Los elementos de dicha parte del reactor están fabricados en grafito de alta densidad, además el tubo del reactor situado en el centro del horno contiene un 99,8 % de alúmina. La segunda zona o zona de enfriamiento (quench) consiste en dos tubos concéntricos de cobre que permiten un enfriamiento uniforme a lo largo del tubo. Esta disposición inhibe la reoxidación del óxido reducido. Este tipo de configuración permite que el horno opere a temperaturas de 2173 K, aunque la temperatura límite de operación la marca la resistencia de la alúmina presente en el tubo (Francis y col., 2010).

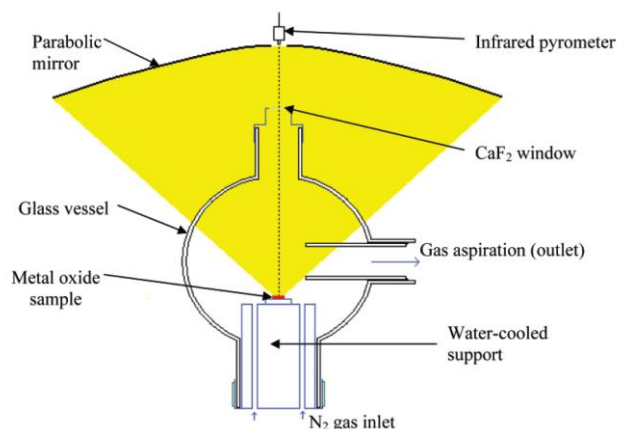


Figura 2.9. Esquema de reflector y espejo parabólico (Charvin. y col., 2007)

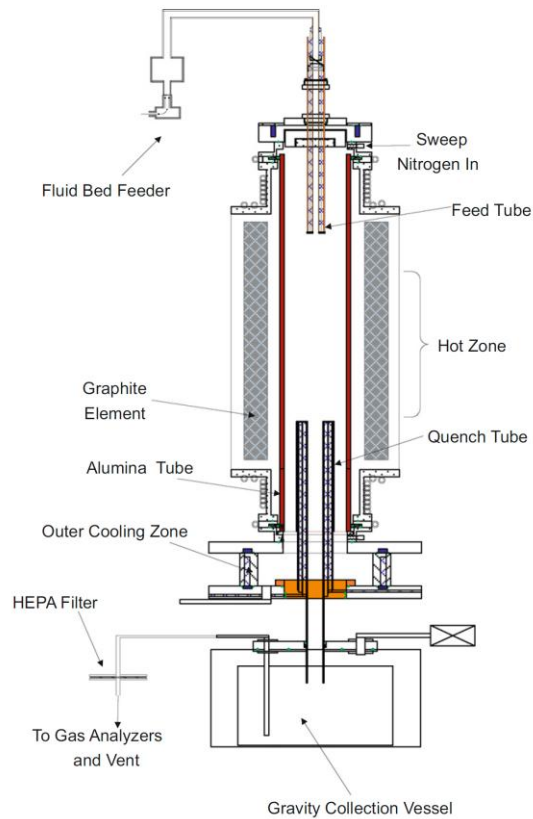


Figura 2.10. Esquema de reactor tipo AFR (Francis y col., 2010)

En el Centro Aeroespacial Alemán (DLR) han sido diseñados, construidos y probados dos prototipos de horno solar, para la producción de hidrógeno a través de ciclos termoquímicos principalmente basados en óxidos de hierro. El primer reactor, mostrado en la Figura 2.11a, consta de una única cámara monolítica y un soporte de canales cerámicos con forma de panel de abeja dentro de un reactor-receptor solar. Dicho soporte es recubierto con ferrita en polvo, en una configuración similar a la del convertidor catalítico de los tubos de escape en los coches. Con esta configuración se consigue llevar a cabo todo el proceso de producción de hidrógeno en un único receptor-reactor solar, se reduce significativamente la temperatura del proceso y se minimiza la recombinación de O_2 e H_2 fijando el oxígeno en el óxido metálico. La dificultad que presenta esta instalación es que, a elevada temperatura, el óxido de hierro no es

2. INTRODUCCIÓN

químicamente inerte y puede reaccionar con el SiC sin embargo, no está muy claro dónde y por qué puede afectar esta sustancia al desarrollo de la reacción. Seguidamente, para poder realizar un suministro continuo de hidrógeno y tener así un sistema semi-continuo, construyeron un segundo reactor. Este reactor consta de dos canales separados con absorbedores en forma de panel de abeja en cada uno de ellos, Figura 2.11b (Xiao y col., 2012). Así, mientras en uno de los canales tiene lugar la reacción de disociación de la molécula de agua a unos 1073 K, en el otro canal el material está siendo regenerado a temperaturas de hasta 1473 K. Los resultados experimentales obtenidos del reactor prototipo así como las simulaciones realizadas con el modelo de reactor correspondiente apoyan el desarrollo y verificación de una estrategia de proceso para la producción continua de hidrógeno a gran escala (Roeb y col., 2009).

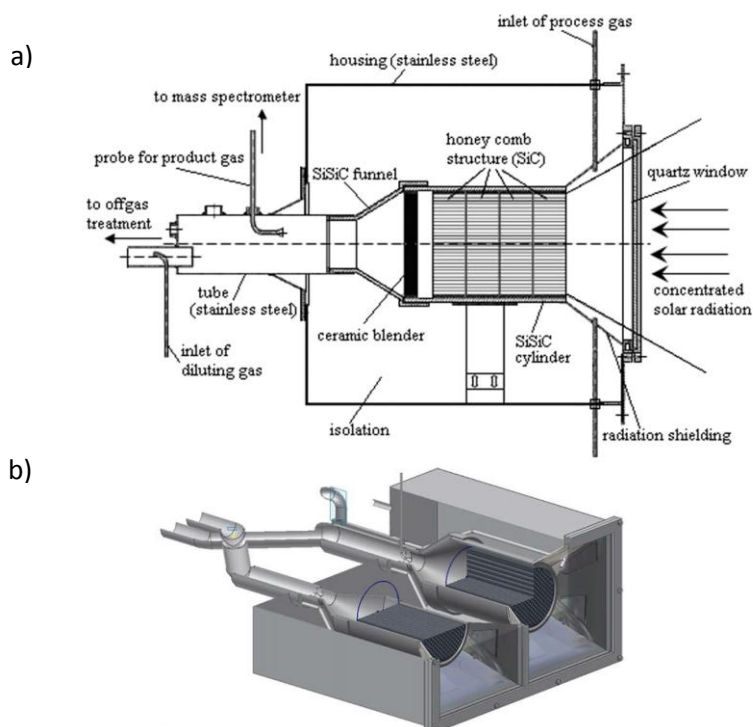


Figura 2.11. a) Reactor solar con soporte de canales cerámicos en disposición de panel de abeja propuesto por DLR, Colonia, Alemania. b) Reactor solar formado por dos canales con absorbedores en forma de panel de abeja construido por DLR, Colonia, Alemania (Roeb y col., 2009; Roeb y col., 2006)

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

La presente tesis doctoral se enmarca en la línea de investigación de *producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos* y su objetivo principal es conocer en detalle cómo se desarrollan las etapas que componen el ciclo termoquímico del óxido de manganeso y su viabilidad para ser acoplado con la energía solar concentrada para producir hidrógeno de una manera totalmente limpia y renovable.

La financiación de esta investigación se ha realizado a través de los proyectos *Hidrógeno Renovable* (2009/00192/001-PSEH2RENOV) del Ministerio de Ciencia e Innovación, y *SOLGEMAC: Aprovechamiento térmico de la energía Solar de manera Gestionable, Eficiente y Modular en sistemas de Alta Concentración* (2010/00058/001) de la Comunidad de Madrid. En este sentido, esta tesis doctoral forma parte de un trabajo más amplio desarrollado conjuntamente, en materia de ciclos termoquímicos, entre los investigadores del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos y el Instituto IMDEA Energía en el que se abordan tanto el estudio de las distintas fases del ciclo termoquímico del óxido de manganeso como el diseño del reactor solar.

Para la consecución de este objetivo general se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

1. Realizar un estudio teórico de los aspectos termodinámicos de las etapas que componen varios ciclos termoquímicos ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, ZnO/Zn , $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ y $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$), con la finalidad de:
 - Conocer la distribución de las diferentes fases sólidas presentes en cada sistema en función de la temperatura.
 - Estimar las temperaturas a las que tienen lugar las distintas transformaciones involucradas en el proceso.
 - Estimar las máximas conversiones que se pueden alcanzar en función de la temperatura.

3. OBJETIVOS

2. Realizar un estudio experimental de la primera etapa del ciclo, etapa de reducción térmica, en función de la temperatura, empleando para ello una termobalanza, con objeto de:
 - Determinar las temperaturas a las que tienen lugar las transformaciones involucradas en el proceso y comprobar si se corresponden con las estimadas mediante el estudio termodinámico.
 - Analizar la influencia de diferentes variables en la velocidad de reacción de cada una de las transformaciones que tienen lugar durante esta primera etapa.
 - Realizar un modelado cinético del proceso.
3. Cambiar la escala de la etapa de reducción térmica a un horno de alta temperatura con la perspectiva de:
 - Analizar la influencia de variables como caudal, masa inicial de reactivo, tamaño de partícula y rampa de temperatura de calentamiento para establecer las condiciones óptimas de reacción.
 - Realizar el modelado cinético del proceso y compararlo con el obtenido a partir de los ensayos en termobalanza.
4. Estudiar experimentalmente la 2ª etapa del ciclo termoquímico con el objetivo de maximizar la producción de hidrógeno e identificar las especies sólidas que se forman en función de las condiciones de reacción empleadas.
5. Repetir el ciclo completo, incluida la etapa de recuperación, varias veces para analizar el rendimiento del proceso y el grado de desactivación que pueda sufrir el material a medida que aumenta el número de ciclos al que es sometido.

4. METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

En este apartado se describen detalladamente los métodos y materiales utilizados y la instalación experimental con la que se ha llevado a cabo la investigación. Así, para comenzar, se explican los cálculos termodinámicos realizados para poder estimar las composiciones de equilibrio de las especies presentes en cada una de las etapas de los distintos ciclos termoquímicos estudiados en el apartado 5.1 de resultados. Para continuar, se detallan los materiales con los que se ha trabajado experimentalmente y se explica el procedimiento seguido en la preparación de dichos materiales. Por último, se describen las instalaciones experimentales y técnicas de caracterización empleadas para desarrollar esta investigación.

4.1. Cálculos termodinámicos

El cálculo de las composiciones en equilibrio de las distintas especies que intervienen en cada uno de los procesos estudiados se ha realizado en base métodos termodinámicos estándar siguiendo para ello los principios básicos de la termodinámica.

El programa diseñado calcula la espontaneidad de los ciclos termoquímicos y la composición en el equilibrio de los reactivos y productos. Para los cálculos, el programa considera que los óxidos metálicos están en estado sólido (si en bibliografía no se especifica lo contrario) y se utiliza como gas de arrastre una cantidad conocida de gas inerte, en este caso nitrógeno. Lo que se va a evaluar en el programa es la temperatura a la que la reacción es espontánea partiendo de las cantidades iniciales de los compuestos presentes en la reacción así como del caudal de gas inerte y de la presión del sistema.

El programa se basa en el primer y segundo principio de la termodinámica (ecuaciones 4.1 y 4.2).

$$H=U+P \cdot V \quad (4.1)$$

$$G=H-T \cdot S \quad (4.2)$$

4. METODOLOGÍA

En el caso de las reacciones químicas, el primer principio se emplea para calcular el calor de reacción y el segundo principio es el método empleado para predecir si una reacción se produce en unas condiciones determinadas.

El calor de una reacción no es una magnitud definida mientras que no se indiquen las condiciones del proceso. Así, a volumen constante el calor absorbido o desprendido es ΔU , mientras que a presión constante es igual a ΔH . Por tanto, en condiciones de presión y temperatura constantes el calor de transformación se puede definir como el calor transferido desde el medio en la transformación completa de reactivos en productos según se muestra en la ecuación 4.3 (Atkins, 1999).

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=\text{productos}} \sigma_i(\Delta H_f^0)_i - \sum_{i=\text{reactivos}} \sigma_i(\Delta H_f^0)_i \quad (4.3)$$

donde σ_i son los coeficientes estequiométricos de los diferentes compuestos, ΔH_f^0 es la entalpía de formación de cada uno de ellos.

La ecuación 4.3 es aplicable a cualquier reacción química siempre que, en el intervalo de temperaturas considerado, los reactivos o los productos no experimenten un cambio de fase, pues en ese caso hay que tener en cuenta la variación de entropía del cambio de fase.

La entropía de reacción se calcula de manera análoga a la entalpía de reacción (ecuación 4.3) a través de la diferencia entre las entropías de reactivos y productos como se muestra en la ecuación 4.4.

$$\Delta S_r^0 = \sum_{i=\text{productos}} \sigma_i(\Delta S_f^0)_i - \sum_{i=\text{reactivos}} \sigma_i(\Delta S_f^0)_i \quad (4.4)$$

La energía libre de Gibbs de la reacción, que representa una medida de la espontaneidad de la reacción, viene dada por la relación entre la entalpía y la entropía según se muestra en la ecuación 4.5, calculándose ΔH_r^0 con la ecuación 4.3 y ΔS_r^0 con la ecuación 4.4.

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad (4.5)$$

Por tanto, conociendo la estequiometría de la reacción así como las entalpías y entropías estándar de formación de los reactivos y los productos se puede calcular la variación de la energía libre de Gibbs a 25 °C.

La entalpía de una sustancia varía con la temperatura. Para calcular la entalpía de las diferentes sustancias a las distintas temperaturas, es necesario conocer la dependencia de la entalpía con la temperatura. A presión constante la derivada de la entalpía con la temperatura es la capacidad calorífica C_p (ecuación 4.6):

$$C_p = \left[\frac{\partial H_r^T}{\partial T} \right]_p \quad (4.6)$$

Para una variación infinitesimal de temperatura:

$$dH = C_p \cdot dT \quad (4.7)$$

Cuando el objetivo es calcular la entalpía de la reacción a distintas temperaturas se recurre a un cambio finito de la ecuación 4.7:

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad (4.8)$$

Al igual que ocurre con la entalpía, la entropía también varía con la temperatura por lo que hay que ir actualizando su valor. Se calcula de manera análoga a la entalpía. Sin embargo, hay una diferencia importante y es que a la entropía estándar de los elementos a 25 °C no se les asigna el valor cero, porque el cero de entropía se corresponde con el cero absoluto de temperatura y las entropías absolutas se pueden calcular.

$$\left[\frac{\partial S_r^T}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\Delta_r C_p^T}{T} \right]_p \quad (4.9)$$

Al igual que en el caso anterior, la entropía a diferentes temperaturas se calcula mediante cambios finitos de la ecuación 4.9.

4. METODOLOGÍA

$$\Delta S_r^T = \Delta S_r^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (4.10)$$

A partir de las ecuaciones 4.8 y 4.10 se puede calcular la variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura sustituyendo los valores de entalpía y entropía obtenidos a determinadas temperaturas en la ecuación 4.5.

Por tanto, calculando los valores de la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas se puede estimar a partir de qué temperatura se produce espontáneamente una reacción, si ésta es endotérmica, y a partir de cuál deja de producirse, en el caso de que sea exotérmica. Así, en el caso de los ciclos termoquímicos de óxidos metálicos, que constan de una primera reacción muy endotérmica y una segunda ligeramente exotérmica, este cálculo permite definir, aproximadamente, la temperatura de trabajo en cada una de las etapas.

La termodinámica considera las reacciones químicas como procesos que transforman los reactivos en productos sin tener en cuenta el mecanismo de reacción ni la velocidad. Es decir, las reacciones químicas tienen lugar en unas determinadas condiciones experimentales y llevan al sistema a un estado final de equilibrio en el que la evolución se ve interrumpida. El estado de equilibrio depende de la naturaleza de las especies que intervienen en el proceso, reactivos y productos, así como las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo la reacción (Rodríguez Renuncio y col., 1998).

Aunque existen reacciones que ocurren de manera prácticamente completa, hasta agotar alguno de los reactivos, puede decirse que, en general, las reacciones químicas son reversibles ya que el sentido espontáneo de la reacción depende de las condiciones del proceso (Atkins, 1999).

Como se ha mencionado anteriormente, la energía libre de Gibbs es una medida de equilibrio. Al conocer los valores de la energía de Gibbs se puede conocer la composición de las distintas especies en el equilibrio.

La energía Gibbs de reacción, ΔG_r , se define según la ecuación 4.11.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R \cdot T \cdot \ln Q \quad (4.11)$$

siendo Q el cociente de reacción, que se calcula a través de la ecuación 4.12.

$$Q = \prod_i \cdot a_i^{\sigma_i} \quad (4.12)$$

donde σ_i y a_i son el coeficiente estequiométrico y la actividad de cada compuesto respectivamente. Puesto que los reactivos tienen coeficiente estequiométrico negativo, automáticamente aparecen en el denominador cuando el producto se escribe explícitamente.

La actividad de sólidos es 1, por lo que estas sustancias no contribuyen en Q aunque participen en la reacción química.

En el equilibrio la pendiente de G es cero por lo que $\Delta G_r = 0$. En estas condiciones las actividades tienen sus valores de equilibrio. Se deduce la ecuación 4.13.

$$K = (\prod_i \cdot a_i^{\sigma_i})_{\text{equilibrio}} \quad (4.13)$$

Una constante de equilibrio expresada en función de actividades (o fugacidades) recibe el nombre de constante de equilibrio termodinámica. Las actividades que aparecen en la ecuación 4.13 son reemplazadas a menudo por los valores numéricos de concentraciones molares, mientras que las fugacidades son reemplazadas por presiones parciales. En ambos casos, las expresiones resultantes son aproximaciones.

Al introducir $\Delta G_r = 0$ en la ecuación 4.11 y reemplazar Q por K se obtiene:

$$\Delta G_r = R \cdot T \cdot \ln K \quad (4.14)$$

Despejando la constante de equilibrio

$$K_p = \exp\left(\frac{\Delta G_r^T}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta H_r^T - T\Delta S_r^T}{RT}\right) \quad (4.15)$$

En este caso los términos de la constante de equilibrio son fugacidades, por lo que se aproximan a las presiones parciales de los gases que forman parte de la reacción. De manera que la constante de equilibrio queda:

4. METODOLOGÍA

$$K_p = \frac{\prod_{k=\text{productos}} (P_k^{\text{eq}})^{\sigma_k}}{\prod_{k=\text{reactivos}} (P_k^{\text{eq}})^{\sigma_k}} \quad (4.16)$$

Una vez conocido el valor de la constante de equilibrio se pueden calcular las composiciones de equilibrio de las diferentes sustancias presentes en la reacción. En la etapa de reducción térmica de la mayoría de los ciclos termoquímicos, el único compuesto gaseoso que forma parte de la reacción es el oxígeno. En esos casos la presión parcial del oxígeno en la reacción se calcula mediante la ecuación 4.17.

$$P_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = K_p^{1/\sigma_{\text{O}_2}} \quad (4.17)$$

Para los otros casos, la concentración de los compuestos se puede poner en función de la concentración de un gas de referencia, teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos.

La ley de Raoult dice que la presión parcial de un compuesto es igual a la presión total del sistema por su fracción molar, en este caso la presión parcial del oxígeno se determina con la ecuación 4.18.

$$P_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = y_{\text{O}_2}^{\text{eq}} \cdot P_T \quad (4.18)$$

Para el caso de la hidrólisis, se emplea el mismo método sólo que varía el cálculo de las fracciones molares gaseosas ya que hay dos gases en la reacción, el hidrógeno y el agua. El agua es un reactivo y el hidrógeno un producto. La relación estequiométrica entre el agua y el hidrógeno es 1:1. La relación entre ellos se muestra en la ecuación 4.19.

$$P_{\text{H}_2}^{\text{eq}} = P^0 - P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}} \quad (4.19)$$

El procedimiento para calcular las composiciones es igual que el de reducción, sustituyendo la presión parcial y concentración de oxígeno por la presión parcial y concentración de hidrógeno.

Despejando la fracción molar de oxígeno de la ecuación 4.18 se obtiene la ecuación 4.20.

$$y_{O_2}^{eq} = \frac{p_{O_2}^{eq}}{P_T} \quad (4.20)$$

Como ya se ha mencionado anteriormente, se utiliza un gas inerte como medio de reacción. Un gas inerte no afecta a la reacción, pero sí al equilibrio. Al añadir un gas inerte a un sistema en equilibrio, manteniendo constante la presión, el equilibrio se modifica si $\Delta v \neq 0$, porque las presiones parciales varían (Atkins, 1999). La dependencia de los gases con el gas inerte viene expresada en la ecuación 4.21.

$$N_{O_2}^{eq} = N_{N_2} \cdot \frac{y_{O_2}^{eq}}{1 - y_{O_2}^{eq}} \quad (4.21)$$

Una vez conocida la concentración de oxígeno en el equilibrio, se puede calcular la cantidad de oxígeno que se ha producido en la reacción ($N_{O_2}^{rq}$) con la ecuación 4.22.

$$N_{O_2}^{rq} = N_{O_2}^0 - N_{O_2}^{eq} \quad (4.22)$$

siendo $N_{O_2}^0$ la cantidad inicial de oxígeno presente en la reacción. Una vez conocida la cantidad de oxígeno producida se pueden calcular las composiciones en equilibrio de todos los reactivos y productos que forman parte del sistema de equilibrio, de acuerdo con la estequiometría de la reacción (ecuaciones 4.23 y 4.24).

$$N_{reactivo}(s) = N_{reactivo}^0 - \frac{\sigma_{reactivo}}{\sigma_{O_2}} N_{O_2}^{rq} \quad (4.23)$$

$$N_{producto}^{eq}(s) = N_{producto}^0 + \frac{\sigma_{producto}}{\sigma_{O_2}} N_{O_2}^{rq} \quad (4.24)$$

Estos cálculos se realizarán para cada una de las etapas de los ciclos termoquímicos objeto de estudio partiendo de valores de C_p , ΔH_f^0 y ΔS_f^0 procedentes de las bases de datos de dos programas informáticos diferentes: HSC Chemistry 6.1 y ASPEN Plus V7.1.

4.1.1. HSC Chemistry 6.1

HSC Chemistry 6.1, al que se hará referencia durante este trabajo como HSC, es un programa con un amplio rango de posibilidades de aplicación en la industria, la investigación y la educación ya que permite llevar a cabo cálculos termoquímicos que utilizan una base de datos integrada que incluye más de 11.000 compuestos químicos.

En este trabajo, se ha utilizado la base de datos del programa para obtener los valores ΔH_f^0 y ΔS_f^0 así como los parámetros a partir de los cuales se puede calcular C_p en función de la temperatura de cada uno de los compuestos que aparecen en las etapas de los diferentes ciclos termoquímicos estudiados. Hay que puntualizar que la base de datos diferencia en los compuestos dos fases. En la primera los compuestos se encuentran en estado sólido y líquido. En la segunda fase los compuestos se encuentran en estado gaseoso. Sin embargo, en ambos casos la ecuación que relaciona C_p con la temperatura es la ecuación 4.25.

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-5} \cdot T^2; T_1 \leq T \leq T_2 \quad (4.25)$$

En el caso de que la temperatura no se encontrara en el rango comprendido entre T_1 y T_2 el cálculo se realizará mediante extrapolación lineal.

A continuación se muestran los datos termodinámicos proporcionados por la base de datos de HSC para cada uno de los compuestos que aparecen en los diferentes ciclos que se estudian en este trabajo (Tabla 4.1-Tabla 4.15), para estudiar los ciclos Fe_3O_4/FeO , ZnO/Zn , CeO_2/Ce_2O_3 y Mn_2O_3/MnO .

Los datos correspondientes al producto sólido $NaMnO_2$ empleados en este trabajo proceden de la publicación Bayón y col., 2013. En ella se explica cómo fueron calculados mediante el programa HSC. Los valores se muestran en la Tabla 4.15.

Tabla 4.1. Datos facilitados por HSC para el oxígeno en fase gas

Formula	O ₂	CAS Number	7782-44-7		
M (g/mol)	32	Fase	g	ΔH_f° (kJ/mol)	0,0
T _{eb} (K)	90,2	ΔG_f° (kJ/mol)	-61,2	ΔS_f° (J/(mol·K))	205,1
T ₁ (K)	100	298,15	700	1200	2500
T ₂ (K)	298,15	700	1200	2500	4500
A (J/(mol·K))	29,8	22,1	29,8	34,9	32,7
B	-6,2	20,9	7,9	1,3	3,1
C	0,0	1,6	-6,2	-14,1	-17,3
D	16,0	-8,2	-2,2	0,2	-0,2

Tabla 4.2. Datos facilitados por HSC para el cinc en fase gas

Formula	Zn	CAS Number	7440-66-6		
M (g/mol)	65,4	Fase	g	ΔH_f° (kJ/mol)	130,4
T _{eb} (K)	692,7	ΔG_f° (kJ/mol)	82,4	ΔS_f° (J/(mol·K))	161,0
T ₁ (K)	298,115	4200	8000		
T ₂ (K)	4200	8000	10000		
A (J/(mol·K))	20,9	31,6	-59,2		
B	-0,1	-4,6	11,3		
C	-0,1	-108,4	8629,9		
D	0,0	0,5	-0,3		

4. METODOLOGÍA

Tabla 4.3. Datos facilitados por HSC para el agua en fase gas

Formula	H ₂ O	CAS Number	7732-18-5		
M (g/mol)	18,0	Fase	g	ΔH_f° (kJ/mol)	-241,8
T _{eb} (K)	273,2	ΔG_f° (kJ/mol)	-298,1	ΔS_f° (J/(mol·K))	188,8
T ₁ (K)	298,15	1100	2800		
T ₂ (K)	1100	2800	8400		
A (J/(mol·K))	28,4	31,4	43,0		
B	12,5	14,1	6,1		
C	1,3	-25,0	-49,2		
D	0,4	-1,8	-0,4		

Tabla 4.4. Datos facilitados por HSC para el hidrógeno en fase gas

Formula	H ₂	CAS Number	1333-74-0		
M (g/mol)	2,0	Fase	g	ΔH_f° (kJ/mol)	0,0
T _{eb} (K)	20,3	ΔG_f° (kJ/mol)	-39,0	ΔS_f° (J/(mol·K))	130,7
T ₁ (K)	50	298,15			
T ₂ (K)	298,15	5000			
A (J/(mol·K))	22,5	25,9			
B	17,0	4,8			
C	0,4	1,6			
D	11,1	-0,4			

Tabla 4.5. Datos facilitados por HSC para el óxido de hierro (II y III)

Formula	Fe ₃ O ₄	CAS Number	1309-38-2		
M (g/mol)	231,5	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-1115,5
T _{fus} (K)	1870	ΔG_f° (kJ/mol)	-1159,1	ΔS_f° (J/(mol·K))	146,1
T ₁ (K)	298,15	850	1870		
T ₂ (K)	850	1870	2000		
A (J/(mol·K))	475,2	49,8	213,4		
B	-873,7	72,5	0,0		
C	-120,5	855,5	0,0		
D	800,7	0,0	0,0		

Tabla 4.6. Datos facilitados por HSC para el óxido de hierro (II)

Formula	FeO	CAS Number	1345-25-1		
M (g/mol)	71,8	Fase	S	ΔH_f° (kJ/mol)	-267,3
T _{fus} (K)	1650	ΔG_f° (kJ/mol)	-284,4	ΔS_f° (J/(mol·K))	57,6
T ₁ (K)	298,15	600	900	1300	1650
T ₂ (K)	600	900	1300	1650	5000
A (J/(mol·K))	50,3	30,8	90,4	153,7	68,2
B	3,7	46,2	-38,0	-82,1	0,0
C	-1,9	11,7	-83,8	-374,8	0,0
D	8,2	-19,3	15,4	22,0	0,0

4. METODOLOGÍA

Tabla 4.7. Datos facilitados por HSC para el óxido de cinc

Formula	ZnO	CAS Number	1314-13-2		
M (g/mol)	81,4	Fase	S	ΔH_f° (kJ/mol)	-350,5
T_{fus} (K)	2248	ΔG_f° (kJ/mol)	-363,4	ΔS_f° (J/(mol·K))	43,2
T_1 (K)	298,15	2250			
T_2 (K)	2250	4000			
A (J/(mol·K))	47,6	67,0			
B	3,9	0,0			
C	-7,5	0,0			
D	1,3	0,0			

Tabla 4.8. Datos facilitados por HSC para el cinc en estado sólido

Formula	Zn	CAS Number	7440-66-6		
M (g/mol)	65,4	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	0,0
T_{fus} (K)	692,7	ΔG_f° (kJ/mol)	-12,4	ΔS_f° (J/(mol·K))	41,6
T_1 (K)	100	400	692,73		
T_2 (K)	400	692,73	6000		
A (J/(mol·K))	23,8	35,1	31,4		
B	8,3	-35,6	0,0		
C	-0,5	-2,6	0,0		
D	-3,8	44,0	0,0		

Tabla 4.9. Datos facilitados por HSC para el óxido de cerio (IV)

Formula	CeO ₂	CAS Number	1306-38-3		
M (g/mol)	172,1	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-1090,4
T _{fus} (K)	2673,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-1109,0	ΔS_f° (J/(mol·K))	62,3
T ₁ (K)	298,15	2753			
T ₂ (K)	2753	5000			
A (J/(mol·K))	70,5	120,0			
B	9,5	0,0			
C	-10,4	0,0			
D	0,0	0,0			

Tabla 4.10. Datos facilitados por HSC para el óxido de cerio (III)

Formula	Ce ₂ O ₃	CAS Number	1345-13-7		
M (g/mol)	328,2	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-1812,4
T _{fus} (K)	2503,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-1856,8	ΔS_f° (J/(mol·K))	148,8
T ₁ (K)	298,15	1300	2350	2390	2523
T ₂ (K)	1300	2350	2390	2523	6000
A (J/(mol·K))	114,8	306,8	2016,8	160,0	200,0
B	38,3	-89,6	-1051,3	0,0	0,0
C	-7,7	-963,3	-16987,1	0,0	0,0
D	0,0	18,2	170,4	0,0	0,0

4. METODOLOGÍA

Tabla 4.11. Datos facilitados por HSC para el óxido de manganeso (III)

Formula	Mn ₂ O ₃	CAS Number	1317-34-6		
M (g/mol)	157,9	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-959,0
T _{fus} (K)	1620	ΔG_f° (kJ/mol)	-991,9	ΔS_f° (J/(mol·K))	110,5
T ₁ (K)	298,15				
T ₂ (K)	1400				
A (J/(mol·K))	103,5				
B	35,1				
C	-13,5				
D	0,0				

Tabla 4.12. Datos facilitados por HSC para el óxido de manganeso (II y III)

Formula	Mn ₃ O ₄	CAS Number	1317-35-7		
M (g/mol)	228,8	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-1387,8
T _{fus} (K)	1835,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-1434,2	ΔS_f° (J/(mol·K))	155,6
T ₁ (K)	298,15	1445			
T ₂ (K)	1445	1835			
A (J/(mol·K))	146,6	210,0			
B	48,5	0,0			
C	-18,3	0,0			
D	0,0	0,0			

Tabla 4.13. Datos facilitados por HSC para el óxido de manganeso (II)

Formula	MnO	CAS Number	1344-43-0		
M (g/mol)	70,9	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-385,2
T_{fus} (K)	2115,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-403,0	ΔS_f° (J/(mol·K))	59,7
T_1 (K)	298,15	2115			
T_2 (K)	2115	2500			
A (J/(mol·K))	42,1	60,7			
B	17,0	0,0			
C	-2,4	0,0			
D	-4,2	0,0			

Tabla 4.14. Datos facilitados por HSC para el hidróxido de sodio en estado líquido

Formula	NaOH	CAS Number	1310-73-2		
M (g/mol)	40,0	Fase	l	ΔH_f° (kJ/mol)	-417,1
T_{fus} (K)	596,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-439,6	ΔS_f° (J/(mol·K))	75,5
T_1 (K)	298,15				
T_2 (K)	1800				
A (J/(mol·K))	90,5				
B	-7,1				
C	-1,1				
D	0,4				

Tabla 4.15. Datos estimados con datos de HSC de NaMnO₂

Formula	NaMnO ₂	CAS Number	-		
M (g/mol)	109,9	Fase	s	ΔH ⁰ _f (kJ/mol)	-787,6
T _{fus} (K)	-	ΔG ⁰ _f (kJ/mol)	-818,3	ΔS ⁰ _f (J/(mol·K))	103,1
T ₁ (K)	298,15				
T ₂ (K)	1300				
A (J/(mol·K))	98,1				
B	14,55				
C	-16,8				
D	0,0				

4.1.2. Aspen Plus V7.1

Aspen Plus V7.1, al que se hará referencia como ASPEN a lo largo de este trabajo, es una herramienta de modelado de procesos para el diseño conceptual, la optimización y vigilancia del comportamiento de procesos en industrias químicas, de polímeros, metales, minerales y carbón que cuenta con una potente base de datos.

ASPEN proporciona la información termodinámica de partida, parámetros de C_p, ΔH⁰_f y ΔS⁰_f, en función del estado de agregación del compuesto. Para ello se utiliza la herramienta THRSWT (thermo switch), que a su vez permite la elección de un submodelo en función del estado de agregación del compuesto.

Para los compuestos en estado gaseoso el submodelo empleado es DIPPR. La ecuación que relaciona C_p con la temperatura en este caso es 4.26. Cuando la temperatura se encuentra fuera del rango definido por C₆ y C₇ se realiza una extrapolación lineal.

$$C_p = C_1 + C_2 \cdot \left(\frac{C_3/T}{\sinh(C_3/T)} \right)^2 + C_4 \cdot \left(\frac{C_5/T}{\sinh(C_5/T)} \right)^2; C_6 \leq T \leq C_7 \quad (4.26)$$

A continuación (Tabla 4.16-

Tabla 4.19) se muestran los datos termodinámicos de partida para los compuestos en estado gaseoso.

Tabla 4.16. Datos facilitados por ASPEN para el oxígeno en estado gaseoso

Formula	O ₂	CAS Number	7782-44-7		
M (g/mol)	32,0	Fase	g	ΔH_f° (kJ/mol)	0,0
T _{eb} (K)	90,2	ΔG_f° (kJ/mol)	0,0	ΔS_f° (J/(mol·K))	0,0
C ₁ (J/(mol·K))	29,1				
C ₂	10,0				
C ₃ (K)	2526,5				
C ₄	9,4				
C ₅ (K)	1153,8				
C ₆ (K)	50				
C ₇ (K)	1500				

Tabla 4.17. Datos facilitados por ASPEN para el cinc en estado gaseoso

Formula	Zn	CAS Number	7440-66-6		
M (g/mol)	65,4	Fase	g	ΔH_f° (kJ/mol)	130,7
T _{eb} (K)	692,7	ΔG_f° (kJ/mol)	95,2	ΔS_f° (J/(mol·K))	119,2
C ₁ (J/(mol·K))	20,8				
C ₂	0,0				
C ₃ (K)	0,0				
C ₄	0,0				
C ₅ (K)	0,0				
C ₆ (K)	100				
C ₇ (K)	2600				

4. METODOLOGÍA

Tabla 4.18. Datos facilitados por ASPEN para el agua en estado gaseoso

Formula	H ₂ O	CAS Number	7732-18-5		
M (g/mol)	18,0	Fase	g	ΔH_f° (kJ/mol)	-241,8
T _{eb} (K)	273,2	ΔG_f° (kJ/mol)	-228,6	ΔS_f° (J/(mol·K))	-44,4
C ₁ (J/(mol·K))	33,4				
C ₂	26,8				
C ₃ (K)	2610,5				
C ₄	8,9				
C ₅ (K)	1169,0				
C ₆ (K)	100				
C ₇ (K)	2273,150				

Tabla 4.19. Datos facilitados por ASPEN para el hidrógeno en estado gaseoso

Formula	H ₂	CAS Number	1333-74-0		
M (g/mol)	2,0	Fase	g	ΔH_f° (kJ/mol)	0,0
T _{eb} (K)	20,3	ΔG_f° (kJ/mol)	0,0	ΔS_f° (J/(mol·K))	0,0
C ₁ (J/(mol·K))	27,6				
C ₂	9,6				
C ₃ (K)	2466,0				
C ₄	3,8				
C ₅ (K)	567,6				
C ₆ (K)	250				
C ₇ (K)	1500				

Para los compuestos en estado sólido el proceso es el mismo, se selecciona un submodelo que permite calcular las propiedades termodinámicas de partida para realizar posteriormente la secuencia de cálculo propuesta en este trabajo. El submodelo

empleado para los compuestos FeO, ZnO y Zn es también DIPPR. La ecuación que relaciona C_p con la temperatura viene dada por 4.27. Cuando la temperatura se encuentra fuera del rango definido por C_6 y C_7 se realiza una extrapolación lineal.

$$C_p = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + C_4 \cdot T^3 + C_5 \cdot T^4; C_6 \leq T \leq C_7 \quad (4.27)$$

A continuación (Tabla 4.20 – Tabla 4.22) se muestran los datos termodinámicos.

Tabla 4.20. Datos facilitados por ASPEN para el óxido de hierro (II) en estado sólido

Formula	FeO	CAS Number	1345-25-1		
M (g/mol)	71,8	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-272,0
T_{fus} (K)	1650,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-251,2	ΔS_f° (J/(mol·K))	-70,1
C_1 (J/(mol·K))	44,7				
C_2	0,0				
C_3 (K)	0,0				
C_4	0,0				
C_5 (K)	0,0				
C_6 (K)	298,15				
C_7 (K)	1500				

Tabla 4.21. Datos facilitados por ASPEN para el óxido de cinc en estado sólido

Formula	ZnO	CAS Number	1314-13-2		
M (g/mol)	81,4	Fase	S	ΔH_f° (kJ/mol)	-350,5
T_{fus} (K)	2248,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-320,5	ΔS_f° (J/(mol·K))	-100,6
C_1 (J/(mol·K))	-5,1				
C_2	0,3				
C_3 (K)	-5,8E-04				
C_4	4,3E-07				
C_5 (K)	0,0				
C_6 (K)	40				
C_7 (K)	473,15				

4. METODOLOGÍA

Tabla 4.22. Datos facilitados por ASPEN para el cinc en estado sólido

Formula	Zn	CAS Number	7440-66-6		
M (g/mol)	65,4	Fase	S	ΔH_f° (kJ/mol)	0,0
T_{fus} (K)	692,7	ΔG_f° (kJ/mol)	0,0	ΔS_f° (J/(mol·K))	0,0
C_1 (J/(mol·K))	9,3				
C_2	0,1				
C_3 (K)	-4,8E-04				
C_4	7,2E-07				
C_5 (K)	-3,8E-10				
C_6 (K)	100				
C_7 (K)	692,73				

Para finalizar, ASPEN emplea el submodelo BARIN en la estimación de las propiedades termodinámicas de partida del resto de compuestos sólidos involucrados en los procesos que se estudiarán. Las ecuaciones que emplea este submodelo se muestran a continuación (4.28 – 4.31).

$$C_p = -C_5 - 2 \cdot C_6 \cdot T - 6 \cdot C_7 \cdot T^2 - 12 \cdot C_8 \cdot T^3 - 2 \cdot C_9 \cdot T^{-2} - 6 \cdot C_{10} \cdot T^{-3} \quad (4.28)$$

$$\Delta H_f^{\circ} = C_3 - C_5 \cdot T - C_6 \cdot T^2 + 2 \cdot C_7 \cdot T^3 - 3 \cdot C_8 \cdot T^4 + 2 \cdot C_9 \cdot T^{-1} + 3 \cdot C_{10} \cdot T^{-2} \quad (4.29)$$

$$\Delta S_f^{\circ} = -C_4 - C_5 \cdot (1 - \ln T) - 2 \cdot C_6 \cdot T - 3 \cdot C_7 \cdot T^2 - 4 \cdot C_8 \cdot T^3 + C_9 \cdot T^{-2} + 2 \cdot C_{10} \cdot T^{-3} \quad (4.30)$$

$$\Delta G^{\circ} = C_3 + C_4 \cdot T + C_5 \cdot T \cdot \ln(T) + C_6 \cdot T^2 + C_7 \cdot T^3 + C_8 \cdot T^4 + C_9 \cdot T^{-1} + C_{10} \cdot T^{-2} \quad (4.31)$$

Los datos termodinámicos de los compuestos restantes se muestran en las siguientes tablas (Tabla 4.23-Tabla 4.28).

Tabla 4.23. Datos facilitados por ASPEN para el óxido de hierro (III) en estado sólido

Formula	Fe ₃ O ₄	CAS Number	1309-38-2		
M (g/mol)	231,5	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-1115,7
T _{fus} (K)	1870,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-1012,6	ΔS_f° (J/(mol·K))	-346,0
C ₁ (K)	298,15	850			
C ₂ (K)	850	1870			
C ₃ (J/mol)	-5,4E+05	-9,7E+05			
C ₄ (J/mol)	-1,0E+04	527,4			
C ₅ (J/mol)	1,7E+03	-50,2			
C ₆ (J/mol)	-3,1	0,0			
C ₇ (J/mol)	1,3E-03	-6,0E-08			
C ₈ (J/mol)	-3,2E-07	6,1E-12			
C ₉ (J/mol)	-5,6E+07	-4,3E+07			
C ₁₀ (J/mol)	2,8E+09	5,5E+06			

Tabla 4.24. Datos facilitados por ASPEN para el óxido de cerio (IV) en estado sólido

Formula	CeO ₂	CAS Number	1306-38-3		
M (g/mol)	172,1	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-1088,7
T _{fus} (K)	2673,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-1025,4	ΔS_f° (J/(mol·K))	-212,3
C ₁ (K)	298,15	2000			
C ₂ (K)	2000	3000			
C ₃ (J/mol)	-1,1E+06	-1,1E+06			
C ₄ (J/mol)	690,4	690,4			
C ₅ (J/mol)	-70,1	-70,1			
C ₆ (J/mol)	-4,6E-03	-4,6E-03			
C ₇ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₈ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₉ (J/mol)	5,0E+05	5,0E+05			
C ₁₀ (J/mol)	0,0	0,0			

4. METODOLOGÍA

Tabla 4.25. Datos facilitados por ASPEN para el óxido de Cerio (III) en estado sólido

Formula	Ce ₂ O ₃	CAS Number	1345-13-7		
M (g/mol)	328,2	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-1796,2
T _{fus} (K)	2503,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-1707,9	ΔS_f° (J/(mol·K))	-296,0
C ₁ (K)	298,15	1200			
C ₂ (K)	1200	1960			
C ₃ (J/mol)	-1,8E+06	-1,8E+06			
C ₄ (J/mol)	1190,4	1190,4			
C ₅ (J/mol)	-131,2	-131,2			
C ₆ (J/mol)	-9,8E-03	-9,8E-03			
C ₇ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₈ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₉ (J/mol)	8,7E+05	8,7E+05			
C ₁₀ (J/mol)	0,0	0,0			

Tabla 4.26. Datos facilitados por ASPEN para el óxido de manganeso (III) en estado sólido

Formula	Mn ₂ O ₃	CAS Number	1317-34-6		
M (g/mol)	157,9	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-959,0
T _{fus} (K)	1620,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-881,1	ΔS_f° (J/(mol·K))	-261,2
C ₁ (K)	298,15				
C ₂ (K)	1400				
C ₃ (J/mol)	-1,0E+06				
C ₄ (J/mol)	967,6				
C ₅ (J/mol)	-102,8				
C ₆ (J/mol)	0,0				
C ₇ (J/mol)	0,0				
C ₈ (J/mol)	0,0				
C ₉ (J/mol)	6,4E+05				
C ₁₀ (J/mol)	0,0				

Tabla 4.27. Datos facilitados por ASPEN para el óxido de manganeso (II y III) en estado sólido

Formula	Mn ₃ O ₄	CAS Number	1317-35-7		
M (g/mol)	228,8	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-1387,8
T _{fus} (K)	1835,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-1283,2	ΔS_f° (J/(mol·K))	-350,7
C ₁ (K)	298,15	1445			
C ₂ (K)	1445	1835			
C ₃ (J/mol)	-1,4E+06	-1,5E+06			
C ₄ (J/mol)	1357,6	1799,2			
C ₅ (J/mol)	-146,6	-210,0			
C ₆ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₇ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₈ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₉ (J/mol)	9,1E+05	0,0			
C ₁₀ (J/mol)	0,0	0,0			

Tabla 4.28. Datos facilitados por ASPEN para el óxido de manganeso (II) en estado sólido

Formula	MnO	CAS Number	1344-43-0		
M (g/mol)	70,9	Fase	s	ΔH_f° (kJ/mol)	-385,2
T _{fus} (K)	2115,0	ΔG_f° (kJ/mol)	-362,9	ΔS_f° (J/(mol·K))	-74,9
C ₁ (K)	298,15	1500			
C ₂ (K)	1500	2115			
C ₃ (J/mol)	-4,0E+05	-4,1E+05			
C ₄ (J/mol)	394,0	483,7			
C ₅ (J/mol)	-46,9	-59,1			
C ₆ (J/mol)	-3,9E-03	0,0			
C ₇ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₈ (J/mol)	0,0	0,0			
C ₉ (J/mol)	2,3E+05	0,0			
C ₁₀ (J/mol)	0,0	0,0			

4.2. Materiales empleados

Los materiales empleados en la parte experimental de este trabajo han sido:

Óxido de manganeso (III) (99 %) -325 mesh (Mn_2O_3); Sigma-ALDRICH.

Óxido de manganeso (II, III) -325 mesh (Mn_3O_4); Sigma-ALDRICH.

Óxido de manganeso (II) (99 %) -325 mesh (MnO); Sigma-ALDRICH.

Nitrógeno comprimido, (99,999 %); Praxair.

Oxígeno comprimido: O_2 (0,5 %) / N_2 (99,5 %); Praxair.

Hidrógeno comprimido: H_2 (0,5 %) / N_2 (99,5 %); Praxair.

Metilcelulosa [$C_6H_7O_2(OR_1)(OR_2)(OR_3)$]; Sigma-ALDRICH.

NaOH, (98,5 %); Scharlau.

4.3. Preparación de materiales

4.3.1. Tamizado

El tamizado es una operación que permite la separación de partículas de un sólido en función de su tamaño. Para llevar a cabo este proceso se utiliza un tamiz, que consiste en una superficie con perforaciones uniformes por donde pasa parte del material sólido y el resto queda retenido en el propio tamiz. La fracción de sólido que pasa a través del tamiz recibe el nombre de “finos” y la que queda retenida “gruesos”.

En el caso concreto de este trabajo se emplearon dos tamices. El primero de ellos constaba de una malla con perforaciones de un tamaño de 50 μm . De esta forma, se obtuvo una fracción de sólido que quedó retenida en el tamiz con tamaño de partícula superior a 50 μm y otra, que pasó a través de los orificios de la malla, con un tamaño de partícula inferior a 50 μm . A continuación, esta fracción se hizo pasar a través de un tamiz con perforaciones de tamaño 25 μm . De aquí se obtuvo una fracción de sólido con un tamaño de partícula inferior a 25 μm y otra con tamaños de partícula comprendidos entre 25 y 50 μm .

4.3.2. Conformado

En el caso de los ensayos de reducción térmica realizados con Mn_2O_3 conformado en forma de pellets, se siguió un procedimiento tal como se muestra en el esquema de la Figura 4.1 para aglomerar el material.



Figura 4.1. Esquema experimental para la aglomeración de Mn_2O_3

- Preparación de la mezcla seca

En primer lugar, es necesario preparar la mezcla de óxido-aglomerante orgánico (Mn_2O_3 – metilcelulosa). Para ello se pesa la cantidad necesaria de cada producto y se mezclan hasta conseguir una mezcla homogénea. Para establecer los porcentajes en peso de metilcelulosa en la formulación de las pastas, se ha tomado como referencia estudios anteriores para la extrusión de materiales síliceos tipo FeSBA-15 prescindiendo, en este caso, la utilización del aglomerante inorgánico (bentonita) para evitar modificar las propiedades finales del material. (Martínez, F. y col., 2007).

La cantidad de aglomerante utilizada debe ser estudiada ya que si añade una cantidad excesiva, la pasta adquiere una plasticidad que favorece la deformación por expansión y dificulta la extrusión de la misma. Si por el contrario se adiciona una cantidad deficiente la pasta resultante tiene una dureza excesiva que hace que la extrusión sea imposible. Por ello se procedió a estudiar el intervalo de 0,5 - 5 % de metilcelulosa siendo el total de la mezcla 20 g en todos los casos.

- Obtención de la pasta húmeda

4. METODOLOGÍA

La mezcla seca se coloca en un mortero y se añade agua, controlando la cantidad añadida hasta que se tiene una pasta con apariencia plástica y maleable. Durante el amasado se distribuye el agua en la masa, de manera que no se generen irregularidades como burbujas de aire, que podría producir defectos en las etapas posteriores del conformado.

- Maduración de la pasta

La pasta se envuelve en un film de plástico y se introduce en una bolsa herméticamente cerrada. De esta forma la mezcla se mantiene en una atmósfera húmeda y aislada del exterior evitando así que el agua se evapore. La pasta permanece en estas condiciones durante un día para favorecer una mayor plasticidad, homogeneidad y maleabilidad.

- Extrusión

Transcurridas 24 horas se procede a la extrusión de la pasta. Para ello se utiliza una extrusora de tornillo como la que se muestra en la Figura 4.2. Es un sistema de extrusión discontinuo, en el que se alimentan pequeñas cantidades y en la medida de lo posible se distribuye homogéneamente la carga. El tornillo gira, ejerce presión sobre el pistón y éste empuja la pasta hacia el exterior a través de una boquilla circular de 0,3 cm de diámetro.



Figura 4.2. Sistema de extrusión utilizado

- Secado a temperatura y humedad controladas.

El material extruido se corta, de manera que se obtienen pequeños cilindros de 1 cm de largo y 0,3 cm de diámetro. Los fragmentos se recogen en una maya metálica que permite que el aire circule a través de ella y toda la superficie de los cilindros esté expuesta de la misma manera. A continuación, se introduce en una cámara climática de secado *Clima Temperature sistema -CTS* con el objetivo de que las piezas eliminen paulatinamente la mayor cantidad de agua posible. De esta forma se minimiza la aparición de deformaciones y defectos superficiales durante la etapa de calcinación de los materiales. Para ello, en la cámara climática se utiliza un programa de secado a humedad y temperatura controladas como el que se muestra en la Figura 4.3.

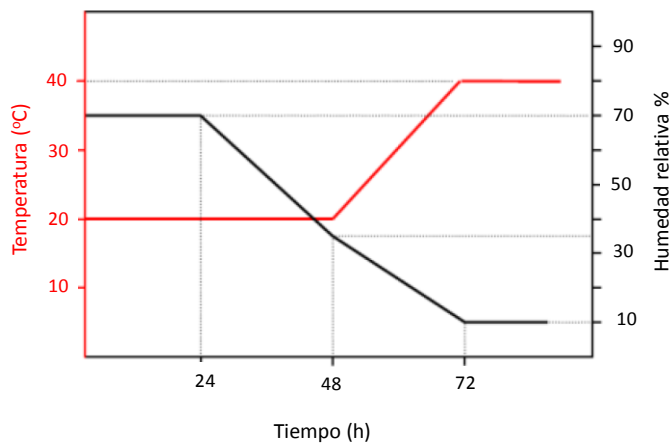


Figura 4.3. Rampa de secado y % humedad relativa

- Tratamiento térmico

La etapa final es la calcinación de las piezas en atmósfera de aire con el objetivo de eliminar el aglomerante orgánico añadido. Para ello se emplea una mufla *Carbolite CWF/1500*

La calcinación se lleva a cabo mediante un programa de temperatura de tres etapas:

1. Calentamiento hasta 1450 °C con una velocidad de 10 °C/min.

2. Etapa isoterma a 1450 °C durante 180 min.

3. Enfriamiento.

4.3.3. Ensayos de resistencia mecánica

La resistencia mecánica de los materiales conformados obtenidos es un factor muy importante para sus futuras aplicaciones en reactores de lecho fijo.

En consecuencia, para conocer las características mecánicas de las piezas extruidas antes y después de la calcinación, se procedió en este caso a realizar ensayos de resistencia a presión y al impacto. Los ensayos se realizaron antes y después de la calcinación para poder evaluar la influencia de la eliminación del aglomerante orgánico en la resistencia del material.

Ensayo de máxima carga soportada

Mediante un ensayo de resistencia a presión, o máxima carga soportada, se puede establecer la resistencia a la rotura de un material.

Para llevar a cabo el ensayo se sitúa la pieza sobre una base firme y se incrementa de manera paulatina y en dirección vertical de la superficie transversal de los pellets el peso al que es sometido. Se considera como peso máximo soportado, la carga máxima que ha soportado la pieza antes de producirse su fragmentación.

Para conocer la carga soportada es necesario determinar el área sobre la que se concentra la carga. Las piezas estudiadas tienen forma cilíndrica por lo que se ha determinado que la superficie sobre la que se deposita el peso es un tercio del área proyectada. La ecuación para calcular la presión soportada por la pieza antes de la rotura por aplastamiento es función del peso y el área (ecuación 4.32).

$$\text{Carga soportada (Pa)} = \frac{m \text{ (Kg)} \cdot g \left(\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right)}{S \text{ (m}^2\text{)}} \quad (4.32)$$

Donde:

m: masa en Kg capaz de soportar la pieza

g: Constante de aceleración de la gravedad (9,81 m/s²)

S: Superficie del cilindro en m²

La superficie del cilindro se calcula mediante la expresión 4.33:

$$S = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot L = \pi \cdot D \cdot L \quad (4.33)$$

Es necesario tener en cuenta que únicamente un tercio del área proyectada soporta la carga.

$$S = 1/3 \cdot \pi \cdot D \cdot L \quad (4.34)$$

Sabiendo que el diámetro y la longitud de las piezas extruidas es de 0,3 cm y 1 cm respectivamente se obtiene un valor de superficie de:

$$S = 1/3 \cdot \pi \cdot 0,003 \text{ (m)} \cdot 0,01 \text{ (m)} = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

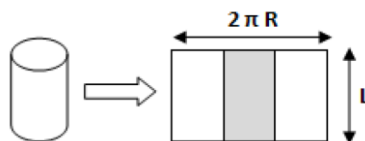


Figura 4.4. Superficie proyectada de las piezas extruidas

4. METODOLOGÍA

Ensayo de resistencia al impacto

Este ensayo se basa en dejar caer sobre la pieza una pesa de 25 g desde diferentes alturas ayudándose por una guía vertical. De esta forma, la carga se reparte uniformemente por la superficie de la pieza en el momento del impacto, permitiendo determinar la resistencia de la pieza. A partir de las medidas de altura vertical se podrá determinar la resistencia del conformado cilíndrico mediante la expresión (ecuación 4.35):

$$\text{Resistencia al impacto} \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{m \text{ (g)} \cdot g \left(\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right) \cdot D \text{ (cm)}}{S \text{ (cm}^2\text{)}} \quad (4.35)$$

Donde:

m: masa en g de la pesa (25 g)

g: Constante de aceleración de la gravedad (981 cm/s²)

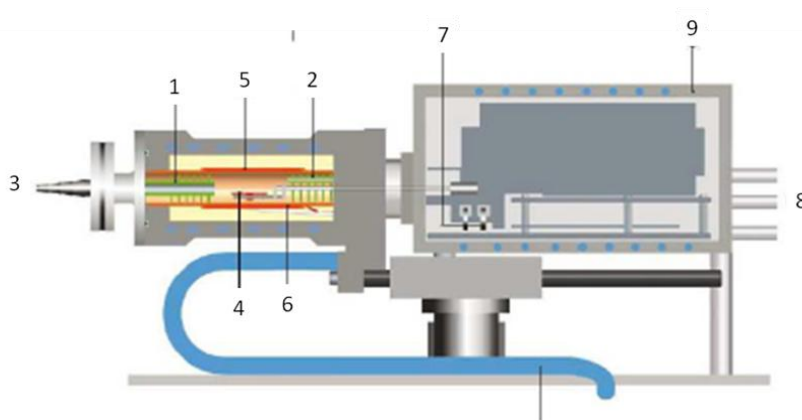
S: Superficie proyectada del cilindro en cm²

d: distancia vertical desde la cual se deja caer la pieza en cm.

4.4. Instalaciones experimentales

4.4.1. Termobalanza

El fundamento de los análisis termogravimétricos se basa en someter a una muestra de masa conocida a una rampa de calefacción controlada bajo una atmósfera específica y registrar la evolución de la masa con la temperatura. De esta forma, las pérdidas de masa obtenidas en los distintos tramos de temperatura conocida permitirán conocer las diferentes etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica, así como las cantidades eliminadas de cada una de ellas. El equipo empleado en el presente trabajo para realizar este tipo de ensayos es *TGA/DSC1 STAR^e System (Mettler, Toledo)* y en la Figura 4.5 se puede ver un esquema de la configuración interna del equipo.



1. Baffles; 2. Capilar de entrada de los gases del proceso del ensayo termogravimétrico; 3. Salida de los gases del proceso del ensayo termogravimétrico; 4. Sensor de temperatura; 5. Horno; 6. Sensor de temperatura del horno; 7. Anillo de ajuste de pesos; 8. Conexión del gas de purga y protección; 9. Cámara termostatazada.

Figura 4.5. Esquema de la configuración interna de la termobalanza TGA/DSC1 STAR[®] System (Mettler, Toledo)

Los ensayos llevados a cabo en este equipo se corresponden con la etapa de reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO . En este caso el Mn_2O_3 se descompone liberando O_2 gaseoso por lo que la pérdida de peso registrada en el equipo está asociada a la conversión de reacción. Habitualmente, los crisoles empleados en este tipo de ensayos son de alúmina, sin embargo, a altas temperaturas ($>1000\text{ °C}$) la alúmina reacciona con el óxido de manganeso. Por otra parte, los crisoles de platino pueden reblandecerse a esas temperaturas y sinterizar con el detector, también fabricado con platino. Por todo ello es importante puntualizar que los ensayos se han realizado con crisoles de alúmina con un recubrimiento interno de platino, capaces de soportar las altas temperaturas e inertes al óxido de manganeso.

- Ensayos de reducción térmica en programa de temperatura isoterma. El programa de temperatura empleado para estos ensayos consta de una primera etapa donde se calienta la muestra hasta 150 °C , a una velocidad de 20 °C/min . La muestra se mantiene a esa temperatura 30 minutos para eliminar humedad. A continuación, se calienta hasta la

4. METODOLOGÍA

temperatura deseada utilizando la misma rampa de calentamiento, manteniéndose a esa temperatura durante 4 h. Finalmente, la muestra se enfría con una rampa de 10 °C/min hasta temperatura ambiente. En función del fenómeno objeto de estudio en cada ensayo, se alimenta al sistema un caudal de 50 cm³/min de N₂ o aire, para conseguir una atmósfera inerte u oxidante, respectivamente.

- Ensayos de reducción térmica en programa de temperatura dinámico. El programa de temperatura empleado para realizar estos ensayos se compone de una primera etapa donde se calienta la muestra hasta 150 °C, a una velocidad de 20 °C/min. La muestra se mantiene a dicha temperatura durante 30 minutos para eliminar la humedad. A continuación, se calienta hasta 1450 °C/min empleando una rampa de calentamiento con cuatro velocidades diferentes, 2, 5, 10 y 20 °C/min. Durante los ensayos la muestra se mantiene en atmósfera inerte de N₂, alimentando un caudal de 50 cm³/min. Una vez seleccionada la rampa de temperatura más adecuada se realizó un grupo de ensayos en los que se varió el caudal de gas inerte (25, 50, 80 y 100 cm³/min), la masa inicial de Mn₂O₃ (25, 50, 75 y 100 mg) y el tamaño de partícula para evaluar la influencia de estos parámetros en el desarrollo del proceso de reducción térmica.

4.4.2. Mufla Tubular

En este trabajo se ha utilizado una mufla tubular de la casa *Carbolite*. Consta de un tubo cerámico capaz de soportar temperaturas de 1500 °C, valor máximo que puede alcanzar el equipo. Debido a las elevadas temperaturas requeridas en los ensayos se emplearon cápsulas de platino, para evitar problemas de sinterización.

Los ensayos desarrollados en esta instalación se corresponden con la primera etapa del ciclo Mn₂O₃/MnO. Para llevar a cabo estos ensayos se pesan 2 g de óxido de manganeso (III) en un crisol de platino y a continuación se introduce la muestra en la mufla. Se hace pasar una corriente de nitrógeno o aire, dependiendo del fenómeno que se pretende estudiar, con un caudal de 2 L/min para conseguir una atmósfera de descomposición inerte u oxidante respectivamente. Se emplea una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada y se mantiene dicha temperatura constante durante 4 h. A continuación, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, antes de sacar y pesar la cantidad de sólido presente en el crisol de platino.

4.4.3. Horno tubular acoplado a analizador de gases

El horno tubular Nabertherm serie 2009 (Figura 4.6) está compuesto por un tubo cerámico con un sistema de bridas de vacío enfriadas por agua que permiten aislar los extremos del tubo del exterior. Puede operar entre 30 y 1800 °C y tiene un sistema de control de temperatura para poder programar diferentes rampas de calentamiento y etapas isotermas.

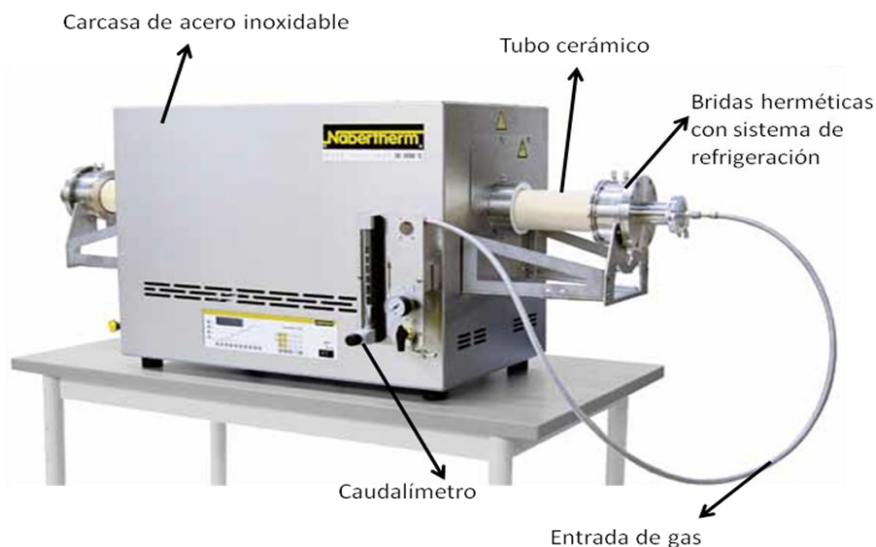


Figura 4.6. Mufla tubular de alta temperatura *Nabertherm*

El analizador de gases *Emerson Xstream*, conectado a la salida de la mufla tubular, está fabricado en acero inoxidable. Tiene 6 conexiones de gas y 2 conexiones de purga y capacidad para analizar oxígeno e hidrógeno. El equipo se calibra cada 2 semanas para garantizar la fiabilidad en las medidas proporcionadas por el mismo.

- Analizador de O₂

La medida de oxígeno está basada en las características paramagnéticas de las moléculas de oxígeno. El sistema de medida está formado por dos esferas de cuarzo rellenas con nitrógeno (gas no paramagnético) que se encuentran dispuestas en forma de pesa

4. METODOLOGÍA

articulada con un alambre de platino en el interior de una celda. Unido al alambre se encuentra un pequeño espejo que refleja los rayos de luz hacia un fotodetector.

La celda de medida se encuentra en el interior de un campo magnético homogéneo generado por un fuerte imán permanente de diseño específico.

Las moléculas de oxígeno dentro de la muestra de gas, debido a sus características paramagnéticas, son desviadas hacia el área con la fuerza de campo más elevada. Esto genera diferentes fuerzas en ambas esferas y el par resultante desplaza la pesa y el espejo fuera de su posición de reposo dando lugar a una señal en el fotodetector debido a que el haz de luz también es desviado. A continuación, iniciado por la señal del fotodetector, un amplificador conduce una corriente de compensación a través de un bucle que rodea a la pesa para devolverla a su posición de reposo por efecto de un campo magnético. Por tanto, la corriente de compensación al par que afecta a la pesa es una medida directa de la concentración de oxígeno en la muestra de gas analizada.

El detector de oxígeno también contiene un sensor de temperatura y un elemento de calentamiento para mantener el detector a 55 °C aproximadamente. El rango de medida más bajo se encuentra en el intervalo 0 - 1 %, con un límite de detección ≤ 1 %, y el flujo de gas permisible es de 0,2 – 1 L/min.

En la Figura 4.7 se puede ver un esquema del interior del analizador en el que se muestra la disposición de todos los elementos a los que se ha hecho referencia en los párrafos anteriores.

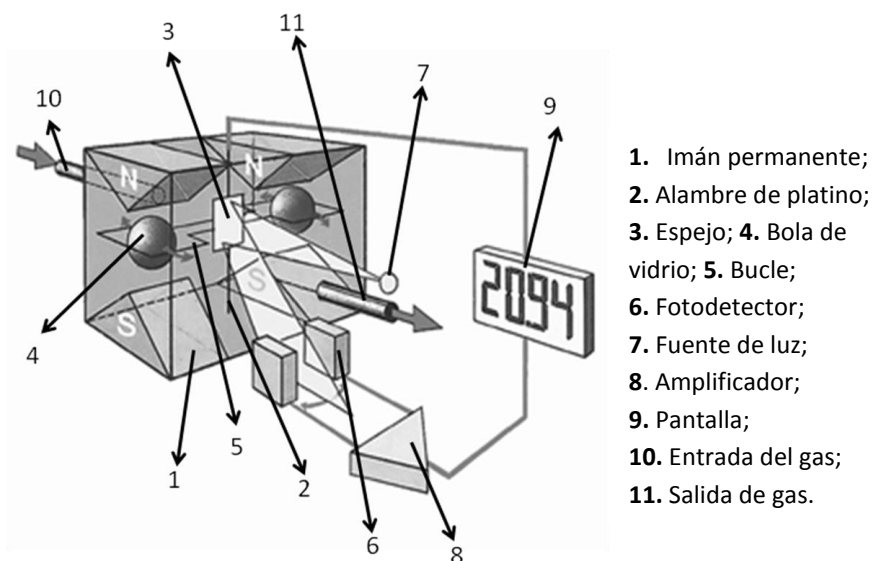


Figura 4.7. Sistema de análisis de gases paramagnéticos

- Analizador de H_2

El analizador de hidrógeno está basado en la medida de la conductividad térmica, que es una propiedad característica de cada sustancia e indica su capacidad para conducir el calor.

El H_2 se caracteriza por tener una conductividad térmica específica y claramente diferenciable del resto de gases.

El principio de operación se basa en un puente de Wheatstone, compuesto por cuatro resistencias sensibles a la temperatura (sensores PT 100) tal y como se representa en la Figura 4.8. El puente se encuentra rodeado por gas de forma que cada uno de los dos sensores se encuentran en la corriente de gas de muestra y en la corriente de gas de referencia.

4. METODOLOGÍA

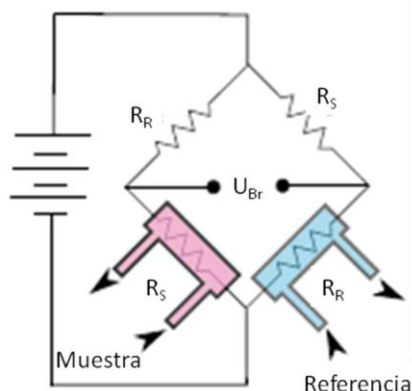


Figura 4.8. Puente de Wheatstone para medida de gases basadas en su conductividad térmica

La señal de salida del puente se ajusta a cero cuando se encuentra en posición de reposo, es decir, cuando no hay caudal de gas. Por defecto, el camino del gas de referencia está cerrado por lo que no hay paso de gas a través de éste. Cuando se alimenta la muestra de gas, los sensores del camino que sigue la muestra gaseosa se enfrían debido al efecto que tiene la conductividad térmica en el suministro de energía eléctrica para mantener constante la temperatura de los sensores.

Dependiendo de la aplicación, es posible emplear un gas de referencia en el puente. En este caso la señal de salida sería proporcional a la diferencia de las conductividades térmicas de los gases de muestra y referencia.

La instalación técnica consiste en un bloque de acero inoxidable que contiene dos conducciones gaseosas. Tanto el volumen del bloque como la masa de los sensores se deben minimizar para obtener tiempos de respuesta cortos. Para evitar la influencia de posibles variaciones en la temperatura ambiente de la instalación, el bloque se encuentra termostatzado y aislado.

Los sensores se encuentran completamente empaquetados en vidrio protegidos de gases agresivos.

En la Figura 4.9 se muestra un esquema descriptivo del sistema de medida y todos los elementos de los que consta.

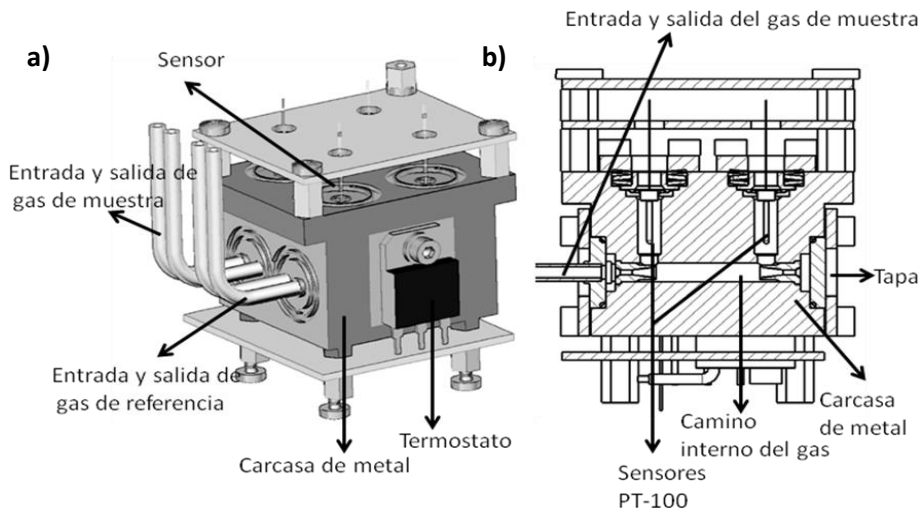


Figura 4.9. a) Vista externa del sistema de medición de H_2 ; b) Vista de la sección transversal del sistema de medición de H_2

El montaje de la instalación experimental se describe en la Figura 4.10. El horno tubular está conectado con una línea de nitrógeno que actúa de gas de arrastre del oxígeno liberado por la muestra a través del horno. El caudal de nitrógeno se controla mediante un medidor de flujo másico. A la salida del horno, los gases pasan a través de un sistema de refrigeración, que elimina posibles trazas de humedad. Seguidamente esta corriente atraviesa un sistema de purga que reduce el caudal de entrada al analizador a 40 L/h.

4. METODOLOGÍA

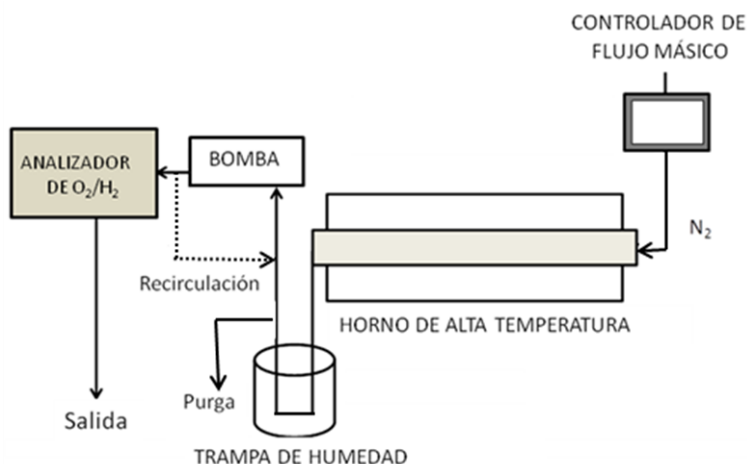


Figura 4.10. Montaje de la instalación experimental

En esta instalación se han realizado ensayos relativos a la 1ª y 2ª etapa del ciclo Mn_2O_3/MnO . A continuación, se describe la forma general de proceder, independientemente del ensayo que se esté realizando.

En primer lugar, se introduce la muestra, en un crisol fabricado con una aleación de platino y rodio (90/10) especialmente diseñado para soportar altas temperaturas. Una vez se ha introducido la muestra, el horno se cierra de manera estanca y se fija un caudal de nitrógeno para que éste circule por el interior. El control del caudal se realiza con un medidor de flujo másico. A continuación, la línea de salida de gas del horno tubular se conecta al analizador de gases, previo paso por una trampa de humedad que favorece la refrigeración de la muestra.

Cuando el analizador marca que todo el oxígeno inicial en el circuito ha sido eliminado, se introduce el programa de temperaturas en el horno y comienza la toma de datos por parte del analizador.

Se deja transcurrir el tiempo necesario para el desarrollo del ensayo y una vez completado el horno comienza a enfriarse. Una vez el horno se encuentra por debajo de $40\text{ }^\circ\text{C}$, se para la toma de datos del analizador, se cierra la circulación de nitrógeno y se para la bomba. Por último, se abre el horno y se extrae el crisol con la muestra.

A continuación se especifican las particularidades de los diferentes tipos de ensayos realizados en esta instalación.

- Reducción térmica

Ensayos con polvo de Mn_2O_3 comercial: Para la realización de estos ensayos no es necesario tratar la muestra antes de introducirla en el horno. Simplemente se pesa la cantidad deseada y se deposita sobre el crisol. Una vez finalizado el ensayo se pesa de nuevo y se etiqueta.

Ensayos con polvo de Mn_2O_3 con diferente diámetro de partícula: En estos ensayos es necesario tamizar el polvo comercial, para obtener el diámetro de partícula deseado. El proceso de tamizado se lleva a cabo en unos tamices metálicos de 25 y 50 μm , a través de los cuales se hace pasar el óxido en polvo. Al igual que en el resto de los ensayos una vez tamizado se pesa la masa necesaria para realizar el ensayo y se deposita en el crisol.

Ensayos con polvo de Mn_2O_3 con diferente caudal de nitrógeno: En este tipo de ensayo se ha variado el caudal de nitrógeno. Para controlar el caudal se fija la medida deseada en el controlador de flujo másico dispuesto en la instalación experimental manteniendo constante la rampa de calentamiento, la masa de óxido empleada y el tamaño de partícula del material.

Ensayos con conformados de Mn_2O_3 : El material conformado, según el procedimiento explicado en el apartado 4.3.1 se pesa y se introduce en el horno, donde transcurre el experimento. Una vez sacado del horno se pesa de nuevo y se etiqueta.

- Producción de H_2

Ensayos con polvo de MnO y $NaOH$: En estos ensayos se prepara una mezcla de MnO y $NaOH$ que posteriormente es introducida en el horno y sometida a un incremento programado de temperaturas. De esta forma se puede analizar el H_2 liberado como consecuencia de la reacción que tiene lugar entre los dos reactivos previamente mencionados.

4.4.4. Ensayos de recuperación de reactivos

La tercera y última etapa del ciclo consiste en recuperar el óxido de manganeso de partida para cerrar el ciclo. Para ello, el sólido resultante de la segunda etapa se pesa y se deposita en un recipiente con agua a 85 °C y un agitador para homogeneizar la mezcla lo máximo posible. El sistema de reacción se encuentra parcialmente sumergido en un baño de silicona que a su vez está situado sobre una manta calefactora tal como se puede ver en la Figura 4.11. El proceso se mantiene a 85 °C y con agitación durante 30 o 60 minutos.

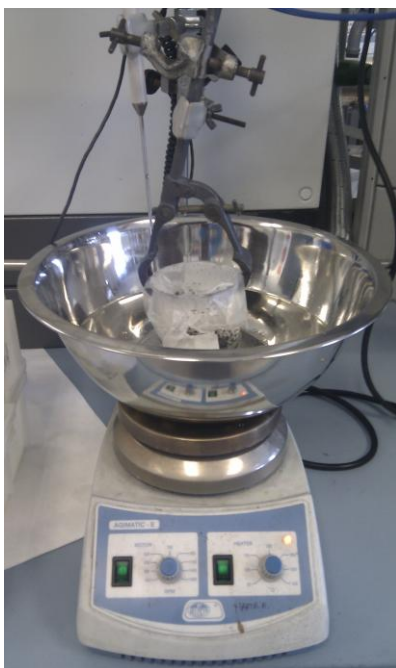


Figura 4.11. Instalación para la etapa de recuperación de reactivos

4.5. Caracterización de fases cristalinas mediante DRX

La difracción de rayos X es una técnica analítica que permite identificar la estructura cristalina de muestras sólidas y diferenciar entre las distintas formas alotrópicas o isomórficas que pueden presentar algunos compuestos.

En la presente investigación, los difractogramas fueron obtenidos con un difractómetro de polvo Philips, modelo PW3040/00 X'Pert MPD/MRD utilizando la radiación correspondiente a la línea $K\alpha$ del Cu en el intervalo de ángulos 2θ entre 5 y 90 grados, con un tamaño de paso de $0,05^\circ$.

La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Normalmente, se obtienen por bombardeo de electrones a gran velocidad sobre una lámina metálica (anticátodo) de molibdeno, wolframio, platino o cobre, contenida en un tubo de atmósfera enrarecida. Estos electrones suelen proceder de un cátodo constituido por un filamento de wolframio incandescente. Al producirse el choque, la placa absorbe la energía de los electrones y emite una radiación que tiene dos componentes, una radiación continua, o de frenado, y otra de rayos X (Rubinson, K. A. y col., 2000).

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X (Figura 4.12).

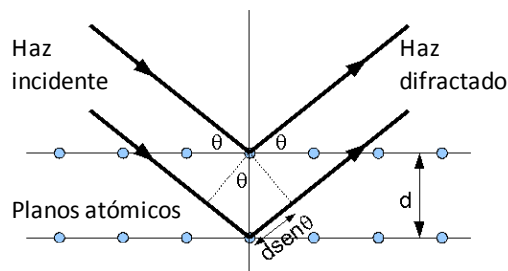


Figura 4.12. Representación del fenómeno de difracción

4. METODOLOGÍA

Para que tenga lugar dicho fenómeno debe existir una disposición ordenada de átomos y se tienen que cumplir las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** (ecuación 4.36), que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.36)$$

Donde

n es un número entero.

λ es la longitud de onda de los rayos X.

d es la distancia entre los planos de la red cristalina.

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad (nula).

Los resultados que proporcionan estos equipos vienen dados por valores de intensidad de radiación difractada por la muestra frente al ángulo de incidencia, 2θ , de los rayos X. La representación de estos pares de valores recibe el nombre de difractograma y es la que permite, por comparación con los difractogramas de muestras puras, determinar cualitativamente los compuestos que forman la muestra analizada.

5. RESULTADOS

5. RESULTADOS

5.1. Estudio termodinámico

Los ciclos termoquímicos para disociación de la molécula de agua se han estudiado desde los años 1960-1970 y existen, en la actualidad, más de 2000 ciclos termoquímicos que se clasifican en función del compuesto químico con el que se inicia el ciclo (Montes y col., 2010; Kodama y col., 2007). En los últimos años están cobrando una significativa importancia los ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos, principalmente aquéllos que constan de dos etapas. Sin embargo el interés por combinar este tipo de procesos con una fuente de energía limpia y renovable, como es la energía solar, está desviando la atención de los investigadores hacia ciclos con más de dos etapas que presentan eficiencias ligeramente inferiores pero trabajan a temperaturas compatibles con la energía solar concentrada.

Una forma de evaluar la viabilidad de un ciclo termoquímico, antes de comenzar a realizar ensayos experimentales, es llevar a cabo un estudio termodinámico del proceso completo. Por ello, a lo largo de este capítulo se desarrollará el estudio termodinámico de cuatro ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$; ZnO/Zn ; $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$; $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$.

5.1.1. Ciclo termoquímico $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$

Es necesario puntualizar que, el ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ fue propuesto por Nakamura en 1977. Como se ha visto en la introducción es un ciclo muy simple que consta de dos etapas.

A) Reducción

La primera etapa del ciclo consiste en la reducción de la magnetita (Fe_3O_4) por efecto de la temperatura a wüstita (FeO) y oxígeno (O_2). Realizando los cálculos termodinámicos descritos en el apartado anterior se consigue obtener la energía libre de Gibbs en función de la temperatura. En la Figura 5.1 se puede ver que ΔG_r toma valores de cero o inferiores a cero, y por tanto la reacción parece que empieza a ser espontánea, a una temperatura de unos 2500 °C cuando los datos de partida empleados son los de la base de datos de

5. RESULTADOS

HSC (Tabla 4.1, Tabla 4.5 y Tabla 4.6). Cuando se emplean los de ASPEN (Tabla 4.16, Tabla 4.20 y Tabla 4.23) la temperatura es ligeramente inferior, de unos 2250 °C.

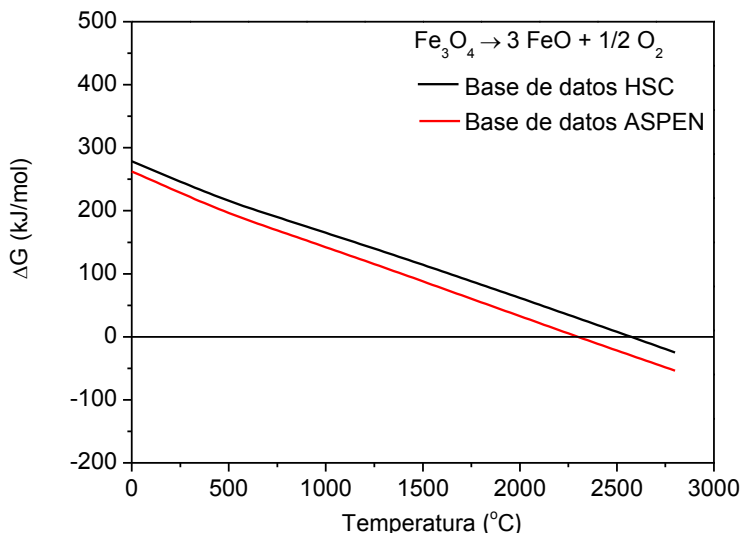


Figura 5.1. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la etapa de reducción térmica del ciclo F_3O_4/FeO

A continuación, se calculan las composiciones de las especies presentes en el equilibrio en función de la temperatura. La Figura 5.2 muestra la evolución, en función de la temperatura, de la composición de equilibrio de los diferentes compuestos involucrados en la reducción térmica del óxido de hierro. Los cálculos se han realizado empleando los datos termodinámicos procedentes de las dos bases de datos utilizadas en este trabajo, HSC y ASPEN. Se puede ver en la Figura 5.2 que la reacción de reducción comienza a unos 1900 °C y finaliza hacia 2500 °C cuando se emplean como datos de partida los proporcionados por la base de datos de HSC, mientras que al emplear la base de datos de ASPEN los resultados predicen el inicio de reacción a 1700 °C y el final a 2200 °C. Por tanto, existe una diferencia de unos 250 °C en las temperaturas que se obtienen dependiendo de la base de datos empleada. Esta diferencia es la misma que se observa en la Figura 5.1 al realizar el estudio termodinámico del ciclo.

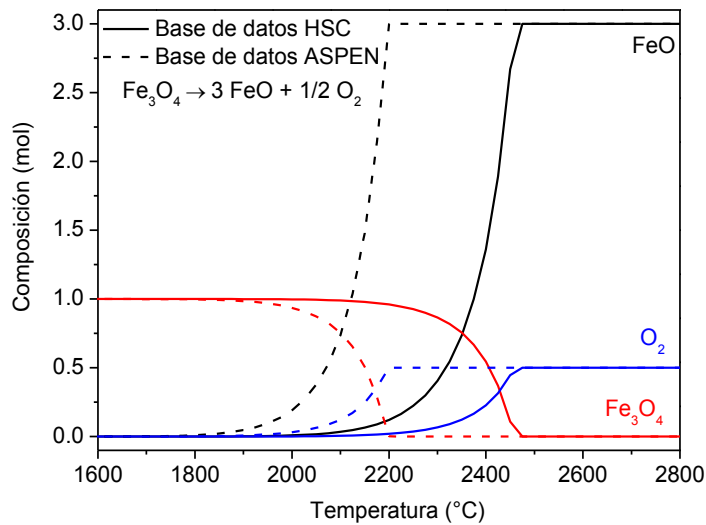


Figura 5.2. Composiciones de equilibrio de la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ en función de la temperatura

En cuanto a los valores de temperatura registrados en bibliografía, se puede decir que también existen ciertas discrepancias. Algunos autores proponen que la temperatura de reducción de Fe_3O_4 transcurre a 2700 °C (Weimer y col., 2004), temperatura muy superior a la calculada por el programa al emplear los datos proporcionados por HSC y ASPEN. Por otro lado, otros autores predicen que la reducción térmica de Fe_3O_4 se produce a temperaturas superiores a 2300 °C (Xiao y col., 2007), parecidas a las proporcionadas por la rutina de cálculo desarrollada.

Kodama y Gokon, 2008, estudiaron el equilibrio de la reacción de reducción del par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ empleando el programa MALT2. En la Figura 5.3 se puede ver que la reacción se completa a 2000 °C, una temperatura inferior a la obtenida en este trabajo al emplear cualquiera de las dos bases de datos. Los resultados obtenidos por el programa con los datos facilitados por ASPEN son los más parecidos a los obtenidos por Kodama y Gokon.

5. RESULTADOS

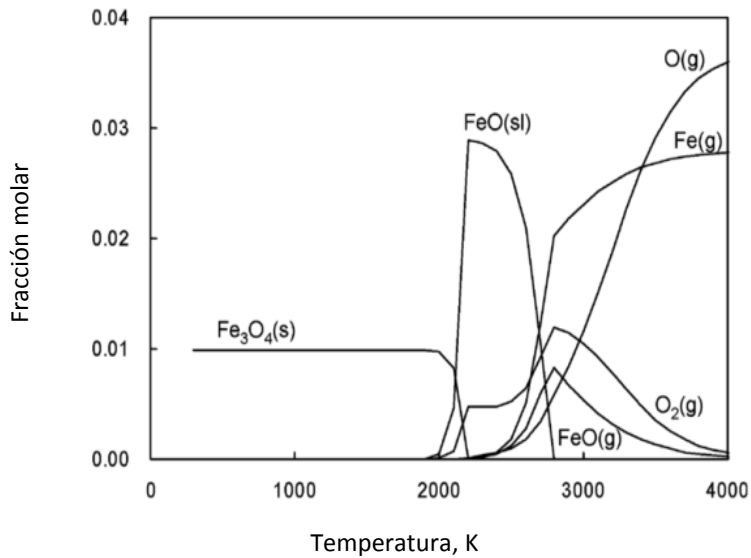


Figura 5.3. Composiciones de equilibrio de 1 mol de Fe_3O_4 + 100 mol N_2 a 1 bar empleando MALT2 (Kodama y col., 2007)

El equilibrio de reacción se puede ver alterado por cualquier cambio en el medio de reacción. Especialmente se puede ver afectado por variaciones en la presión del sistema y en la composición del mismo.

○ **Influencia de la presión total del sistema**

La primera variación que se va a evaluar es la presión total del sistema. Los valores de presión que se estudian son 1 bar, 0,1 bar y 10 bar.

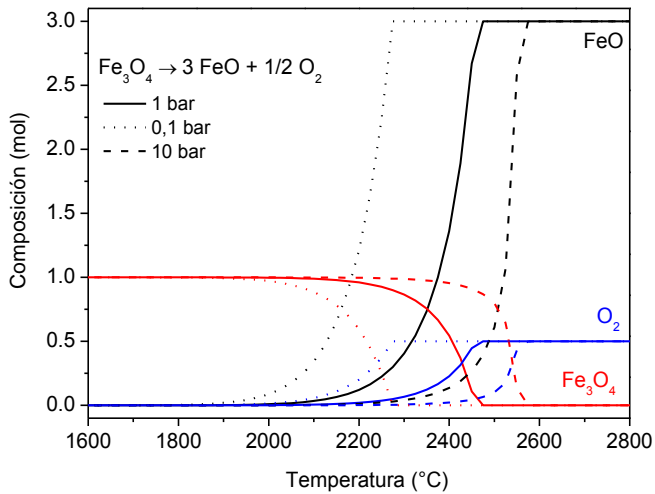


Figura 5.4. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ empleando la base de datos de HSC

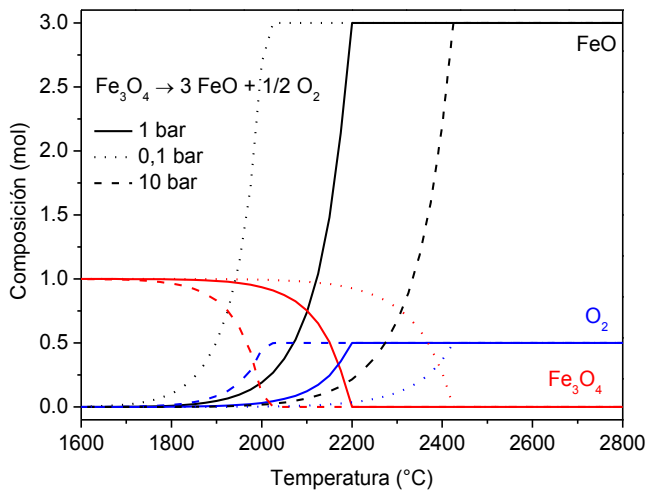


Figura 5.5. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ empleando la base de datos de ASPEN

5. RESULTADOS

Las figuras 5.4 y 5.5 muestran que el equilibrio se desplaza hacia mayores o menores temperaturas al variar la presión total del sistema. La Figura 5.4 muestra como afecta el equilibrio al utilizar los datos facilitados por HSC y la Figura 5.5, presenta la misma variación, empleando la base de datos de ASPEN. En ambos casos, la presión total del sistema afecta de manera significativa al equilibrio. Se aprecia que a medida que aumenta la presión del medio, aumenta la temperatura a la que finaliza la reacción. Según el principio de Le Châtelier, al aumentar la presión en una reacción en equilibrio, ésta se desplaza hacia los compuestos que menor presión ejerzan al sistema, en este caso los reactivos. Teniendo en cuenta que la presión de sólidos y líquidos es despreciable, solo afecta la presión en los productos por lo que al aumentar la presión la reacción necesita más energía para producirse. Ocurre, por tanto, lo contrario al disminuir la presión del sistema. Se observa que la diferencia de temperatura al variar la presión es aproximadamente la misma, independientemente de la base de datos utilizada.

○ **Influencia de la cantidad de gas inerte**

En este caso se modifica la cantidad de gas inerte alimentada al sistema y se realiza el estudio con las cantidades de 1 mol, 0,1 mol y 10 moles de nitrógeno por cada mol de Fe_3O_4 .

Las figuras 5.5 y 5.6 muestran las composiciones en el equilibrio de las diferentes especies que intervienen en la reducción térmica del óxido de hierro en función de la temperatura empleando la base de datos de HSC y la de ASPEN respectivamente. En ambos casos, se aprecia que cuanto mayor es la cantidad de gas inerte en el medio las temperaturas necesarias para alcanzar el equilibrio son menores, por lo que el equilibrio se ve favorecido. Lo que ocurre al incrementar la cantidad de gas inerte alimentado al sistema es que disminuye la presión parcial de los productos gaseosos, en este caso O_2 . Como consecuencia, dado que únicamente aparecen compuestos gaseosos en los productos, el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos tal y como predice el principio de Le Châtelier, lo cual se traduce en una disminución de la temperatura necesaria para completar la reacción de reducción.

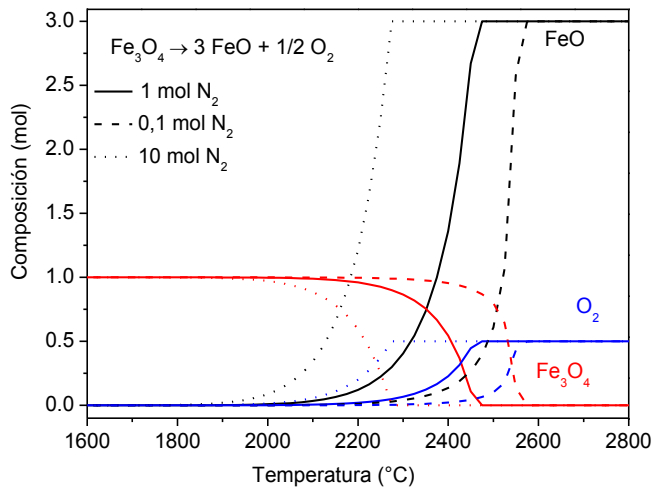


Figura 5.6. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ empleando la base de datos de HSC

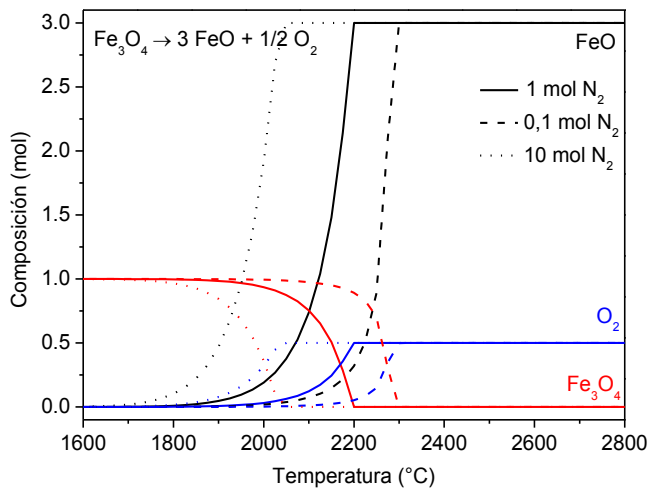


Figura 5.7. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ empleando la base de datos de ASPEN

○ **Influencia de la cantidad de oxígeno**

En el apartado anterior se ha visto el comportamiento del equilibrio al introducir una perturbación en la cantidad de nitrógeno alimentado al medio de reacción. El nitrógeno se utiliza como gas portador, por lo que su función es transportar los productos gaseosos, en este caso el oxígeno, para evitar posibles fenómenos de reoxidación. Sin embargo al utilizar aire como gas portador los costes de operación disminuirían considerablemente. Para valorar como afecta la cantidad de oxígeno presente en el gas portador desde el inicio de la reacción, se incrementa la cantidad de oxígeno en la reacción hasta que se llegue a las condiciones de aire (21 % O₂).

En este caso el oxígeno es un producto por lo tanto una variación en la composición inicial afecta al equilibrio. En las figuras 5.8 y 5.9 se puede ver cómo afecta al equilibrio la cantidad inicial de oxígeno en función de la base de datos empleada para realizar los cálculos. En ambos casos, se comprueba que al incrementar la cantidad de oxígeno en el medio al inicio de la reacción, la temperatura requerida para completar la reacción es mayor. Esto es debido a que, según el principio de Le Châtelier, al aumentar la cantidad de un producto en el equilibrio, éste se desplaza hacia la formación de reactivos para compensar el equilibrio. Por tanto, se puede decir que el aumento de la cantidad inicial de oxígeno no favorece el desarrollo de la reacción. En este caso, habría que estudiar detalladamente el coste que supone trabajar a temperaturas superiores y el ahorro generado como consecuencia de emplear aire, en vez de nitrógeno puro, como gas portador.

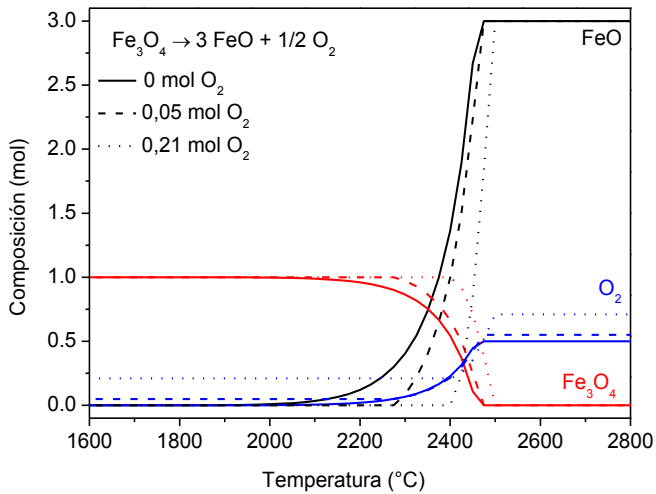


Figura 5.8. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de oxígeno inicial para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ empleando la base de datos de HSC

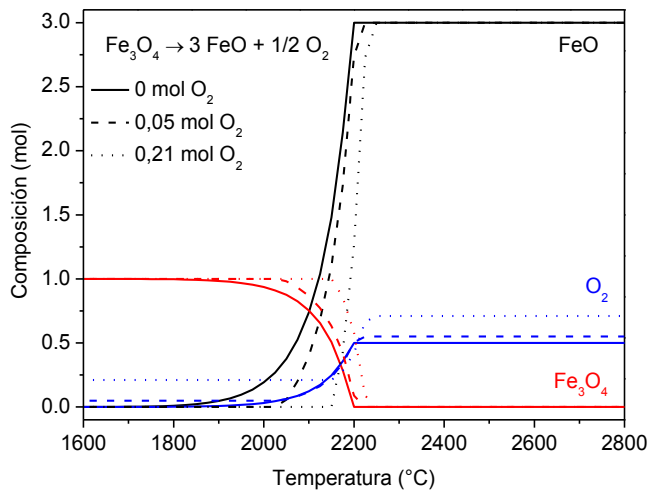


Figura 5.9. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de oxígeno inicial para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ empleando la base de datos de ASPEN

B) Hidrólisis

La hidrólisis se produce cuando el óxido reducido, en este caso la wüstita (FeO), reacciona con una corriente de gas inerte saturado en agua. De esta forma se produce la oxidación del óxido de hierro y se libera hidrógeno.

En primer lugar se realiza el estudio termodinámico de la segunda etapa del ciclo, empleando para ello la rutina de cálculo descrita en el apartado 4.1. En la Figura 5.10 se puede ver que, según este estudio, la reacción es espontánea, es decir, presenta valores negativos de la energía libre de Gibbs, a temperaturas por debajo de 700 °C. De hecho los resultados obtenidos a partir de la base de datos de HSC predicen que la reacción deja de ser espontánea a partir de 700 °C mientras que esta temperatura se reduce hasta 400 °C cuando los cálculos se realizan a partir de la base de datos de ASPEN. En bibliografía, algunos autores proponen una temperatura inferior a 730 °C para llevar a cabo la etapa de hidrólisis (Xiao y col., 2012). Estos valores son similares a los obtenidos cuando se emplea la base de datos de HSC (Tabla 4.3, Tabla 4.4 y Tabla 4.6), pero no ocurre lo mismo al utilizar la base de datos de ASPEN (Tabla 4.18, Tabla 4.19 y Tabla 4.20).

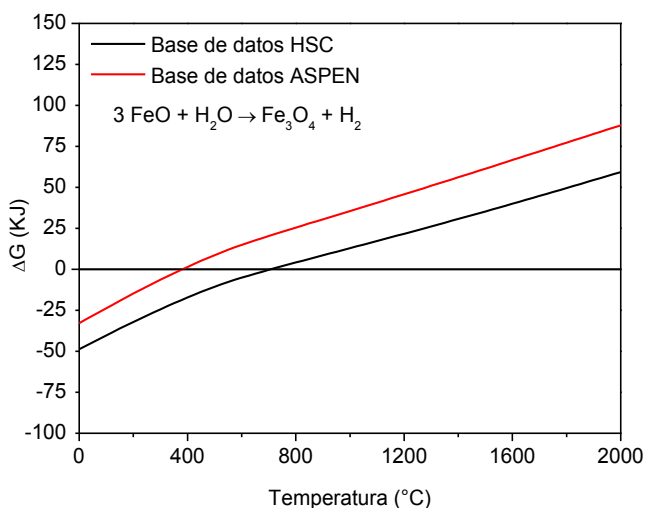


Figura 5.10. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la etapa de hidrólisis del ciclo Fe₃O₄/FeO

A continuación, en la Figura 5.11, se muestra el diagrama de equilibrio predicho a partir de las dos bases de cálculo.

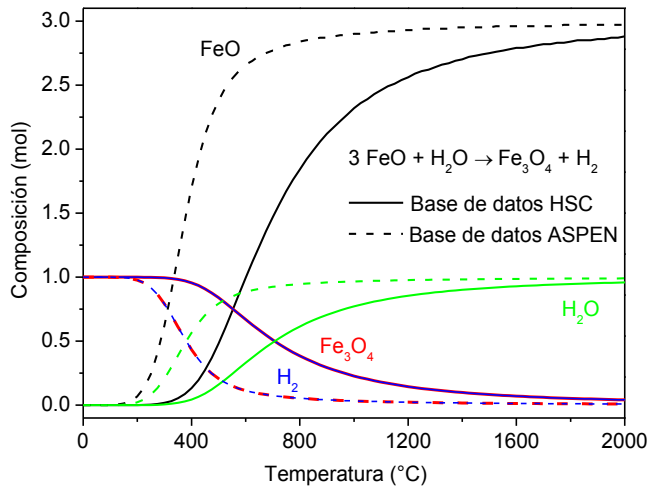


Figura 5.11. Composiciones de equilibrio obtenidas en función de la temperatura para la etapa de hidrólisis del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$

Como se puede ver en la Figura 5.11, los compuestos presentes a baja temperatura son los productos de reacción. Esto es debido a que la reacción es espontánea a bajas temperaturas y por ello los compuestos presentes en el medio de reacción son los productos. A medida que se incrementa la temperatura del sistema, la reacción deja de ser espontánea y las composiciones de los reactivos aumentan en detrimento de las de los productos. La curva representativa de Fe_3O_4 solapa con la de hidrógeno y sigue su misma tendencia debido a que los coeficientes estequiométricos son iguales y, por tanto, la variación que experimentan, cuando se parte de la misma cantidad inicial de ambas, es la misma. Como ya se podía ver en el análisis termodinámico (Figura 5.10) la reacción de hidrólisis puede producirse de manera espontánea hasta 700 °C o hasta 400 °C dependiendo de la base de datos empleada, HSC o ASPEN, respectivamente.

En bibliografía se han podido encontrar algunas simulaciones termodinámicas, realizadas con el software MALT2, en las que se obtiene una temperatura máxima para llevar la

5. RESULTADOS

reacción de hidrólisis de 800 °C (Kodama y col., 2008). Otros autores estiman esta temperatura en unos 700 °C (Xiao y col., 2012). Estos resultados son similares a los obtenidos cuando trabaja con la base de datos de HSC, que establece la temperatura máxima en 700 °C, sin embargo son significativamente superiores a cuando se trabaja con la base de datos de ASPEN.

Al igual que en el caso de la etapa de reducción, al tratarse de un equilibrio es importante estudiar cómo afecta al sistema la modificación de algunas de sus variables más importantes.

○ **Influencia de la cantidad de agua alimentada**

El agua es una de las variables del sistema más importantes ya que es el reactivo responsable de oxidar al material reducido y como consecuencia de esta reacción se va a liberar H_2 , producto principal del proceso. Los valores de agua para los que se va a realizar el estudio son 0,5, 1, y 2 moles iniciales por cada mol de óxido de hierro.

Las figuras 5.12 y 5.13 muestran el desplazamiento que sufre el equilibrio de la reacción de hidrólisis del óxido de hierro al modificar la cantidad inicial de agua alimentada al sistema. En la Figura 5.12 se muestran los resultados obtenidos empleando la base de datos de HSC y en la Figura 5.13 los datos que proceden de la base de datos de ASPEN. En ambos estudios se observa que al aumentar la cantidad de agua al inicio de la reacción el rango de temperaturas en el que se puede llevar a cabo la reacción de manera completa es mayor. De nuevo se cumple el principio de Le Châtelier, que predice un desplazamiento del equilibrio hacia los productos al incrementar la cantidad de un reactivo.

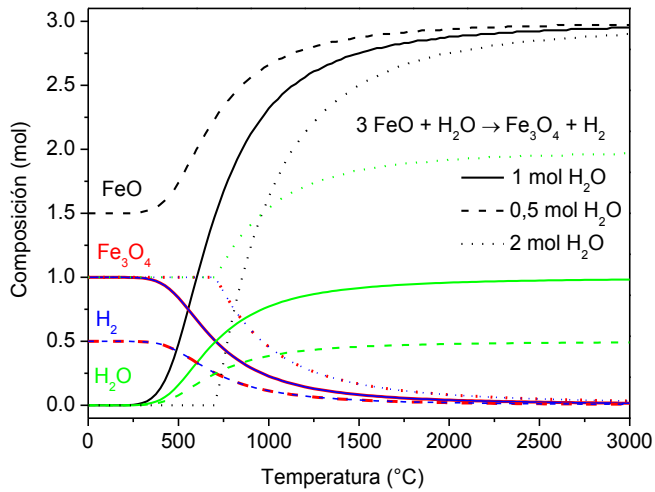


Figura 5.12. Variación del equilibrio con la cantidad de agua inicial en la hidrólisis del óxido de hierro empleando la base de datos HSC

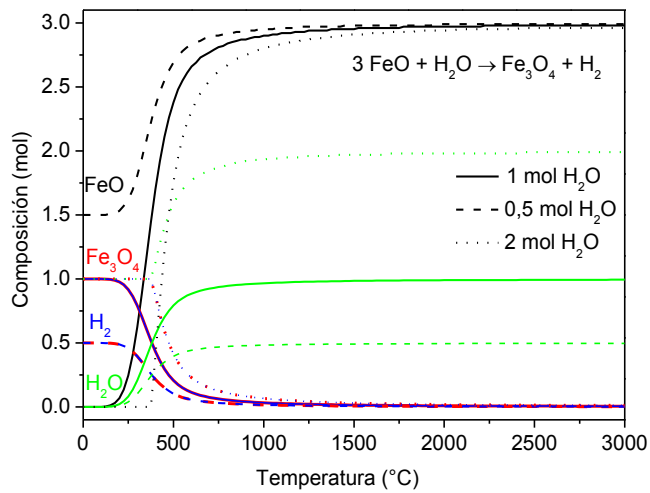


Figura 5.13. Variación del equilibrio con la cantidad de agua inicial en la hidrólisis del óxido de hierro empleando la base de datos ASPEN

5. RESULTADOS

5.1.2. Ciclo termoquímico ZnO/Zn

El ciclo termoquímico del óxido de cinc es un ciclo sencillo de dos etapas. La principal diferencia con el ciclo de la ferrita es que el producto, en este caso el cinc, se produce en fase gas. Al igual que en el caso anterior se van a evaluar los resultados obtenidos al emplear las bases de datos de dos softwares diferentes para las dos etapas del ciclo.

A) Reducción

La primera etapa del ciclo consiste en la reducción térmica del óxido de cinc (ZnO) para producir oxígeno y cinc en estado gaseoso.

El estudio termodinámico de la reacción, Figura 5.14, predice que la reacción de reducción de este ciclo es espontánea a partir de una temperatura de 2050 °C ó 2200 °C en función de la base de datos empleada para realizar los cálculos descritos en el apartado 4.1, HSC (Tabla 4.1, Tabla 4.2, y Tabla 4.7) o ASPEN (Tabla 4.16, Tabla 4.17 y Tabla 4.21), respectivamente.

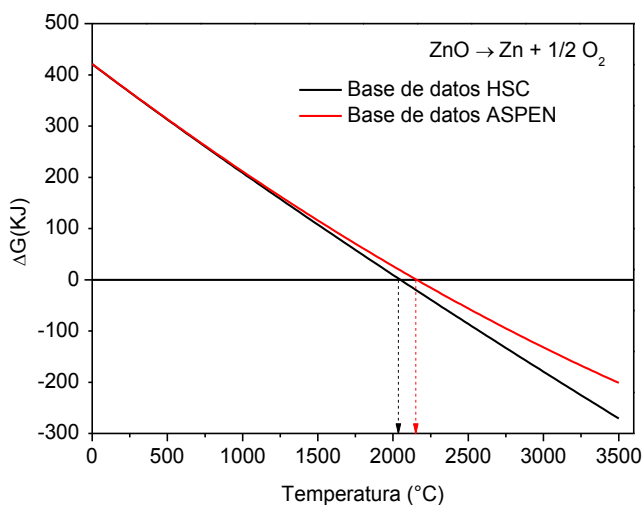


Figura 5.14. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la etapa de reducción del ciclo ZnO/Zn

Comparando los resultados obtenidos con los encontrados en bibliografía se puede ver que existen ciertas discrepancias. En bibliografía la temperatura propuesta para llevar a cabo la reducción térmica de este ciclo va desde los 2400 °C (Weimer y col., 2004) hasta los 2000 °C (Steinfeld y col., 2002). En el primer caso el valor es bastante superior a los resultados obtenidos en este trabajo, sin embargo la temperatura propuesta en la segunda referencia bibliográfica se aproxima bastante a los valores que se han obtenido, especialmente cuando trabaja con la base de datos de HSC.

A continuación, en la Figura 5.15 se muestra el diagrama de equilibrio del sistema de reacción en el que se pueden apreciar las composiciones de los diferentes compuestos que forman parte del sistema en función de la temperatura.

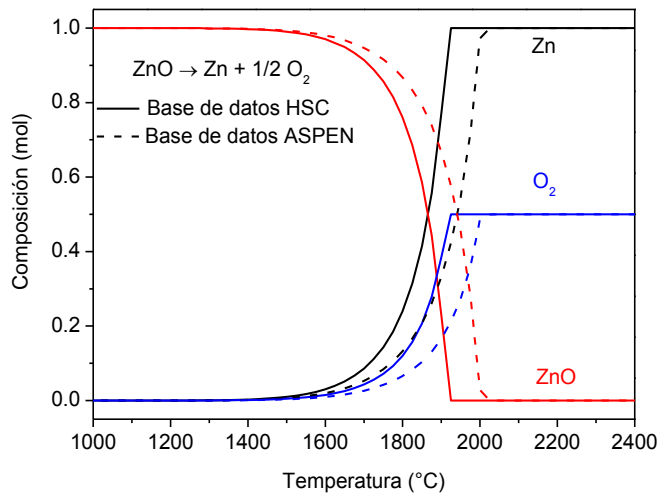


Figura 5.15. Composiciones de equilibrio en función de la temperatura para la etapa de reducción térmica del ciclo ZnO/Zn

Como se puede apreciar en la Figura 5.15, la diferencia entre las temperatura a las que finaliza la reacción, en función de la base de datos empleada es de unos 100 °C, tal y como predecía el estudio termodinámico en la Figura 5.14. En el caso de emplear los datos de HSC, la reacción comienza a producirse a 1300 °C y se completa cuando alcanza

5. RESULTADOS

los 1950 °C. Utilizando la base de datos de ASPEN, la reacción comienza a 1300 °C, igual que con la base de datos de HSC, y finaliza en torno a 2050 °C.

Perkins y Weimer emplearon el software FACT para calcular la variación de composiciones de equilibrio con la temperatura para la reducción térmica del ZnO. En la Figura 5.16 se puede ver que, según estos autores, la reacción comienza a 1600 °C y se completa en torno a 2000 °C. Estas temperaturas son muy parecidas a las obtenidas por el programa trabajando con ambas bases de datos, tanto HSC como ASPEN.

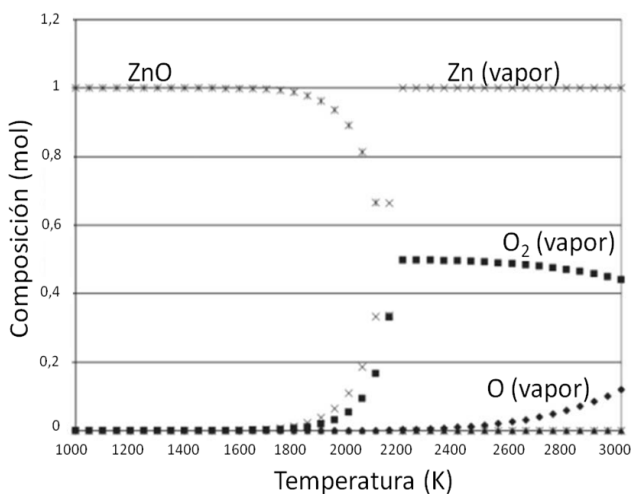


Figura 5.16. Composiciones del equilibrio con la temperatura de la descomposición de ZnO a 1 atm, 1 mol Ar, utilizando FACT (Perkins y Weimer, 2004)

De nuevo se va a realizar un estudio de cómo puede influir en el equilibrio introducir modificaciones en ciertas variables como son la presión o la composición de alguna de las especies que forman parte del sistema.

○ **Influencia de la presión total**

En primer lugar se va a analizar la influencia de la presión total del sistema. De nuevo, los valores de presión para los que se va a realizar el estudio son 0,1 bar, 1 bar y 10 bar.

En las figuras 5.17 y 5.18 se muestran las variaciones que se producen en el equilibrio al modificar la presión total del sistema, empleando los datos de partida de HSC y ASPEN, respectivamente. En los dos casos, al aumentar la presión del sistema la reacción se ve desfavorecida. De nuevo hay que recurrir al principio de Le Châtelier para explicar el comportamiento que predicen los cálculos. Al aumentar la presión en una reacción en equilibrio, ésta se desplaza hacia los compuestos que menor presión ejerzan al sistema. La presión de sólidos y líquidos es despreciable por lo que solo hay presión en los productos, en este caso el oxígeno y el cinc. Por ello la reacción, independientemente de la base de datos empleada, se ve favorecida a bajas presiones.

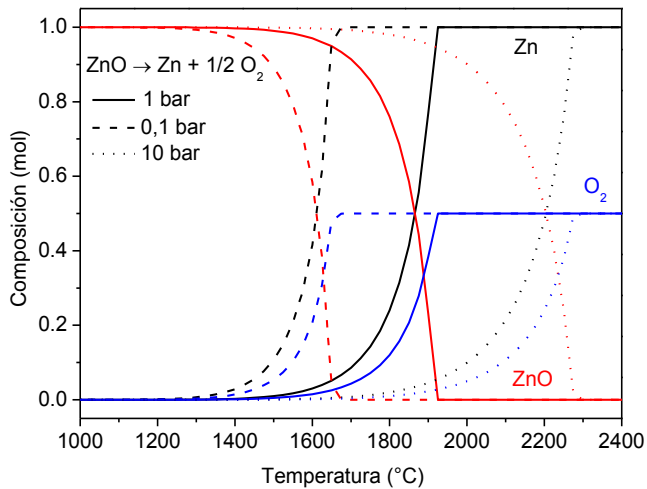


Figura 5.17. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la etapa de reducción térmica del ciclo ZnO/Zn empleando la base de datos de HSC

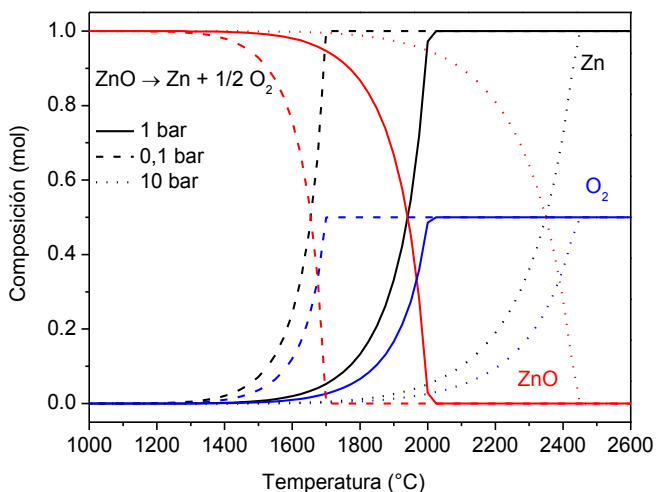


Figura 5.18. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la etapa de reducción térmica del ciclo ZnO/Zn empleando la base de datos de ASPEN.

○ Influencia del gas inerte

El gas inerte afecta al equilibrio siempre que haya reactivos o productos en estado gaseoso. Esto es debido a que, dependiendo de si aumenta o disminuye la cantidad de inerte en el medio, la presión parcial de los compuestos en fase gaseosa se reducirá o incrementará respectivamente y como consecuencia el equilibrio tratará de compensar esa modificación. Los valores a estudiar son 0,1 mol de nitrógeno, 1 mol de nitrógeno y 10 moles de nitrógeno por mol de ZnO.

Las figuras 5.19 y 5.20 muestran el desplazamiento del equilibrio al variar la cantidad de gas inerte al inicio de la reacción. Con ambas bases de datos, se observa que al aumentar la cantidad de nitrógeno presente en la reacción, la temperatura a la que finaliza la reacción es menor, es decir, es necesaria menos energía para completar la reacción. Esto es debido a que al aumentar la cantidad de gas portador y mantener la presión del sistema constante, disminuye la presión parcial de oxígeno en el medio y el equilibrio se desplaza hacia la formación de más producto.

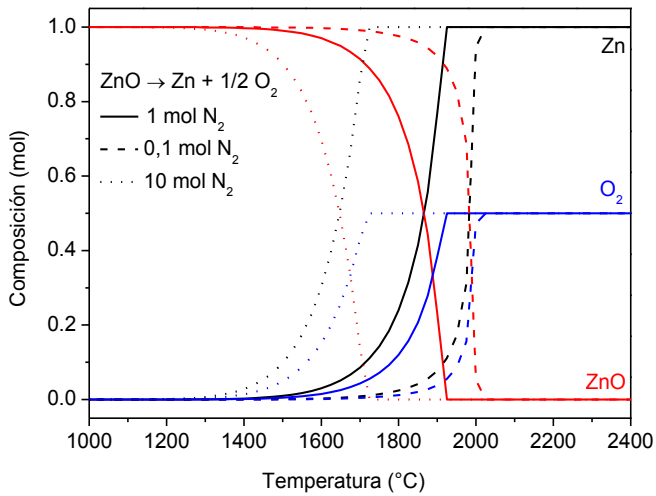


Figura 5.19. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la etapa de reducción térmica del ciclo ZnO/Zn empleando la base de datos de HSC

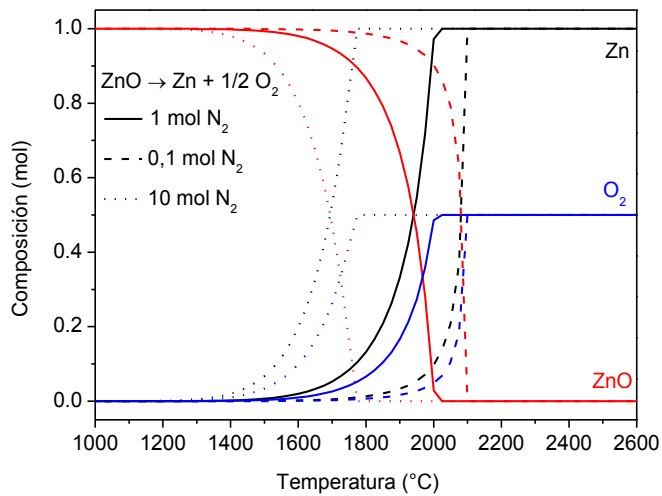


Figura 5.20. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la etapa de reducción térmica del ciclo ZnO/Zn empleando la base de datos de ASPEN

5. RESULTADOS

○ Influencia de la cantidad de oxígeno

Para terminar el estudio del equilibrio de la etapa de reducción térmica del óxido de cinc, se va a evaluar como afecta la cantidad inicial de oxígeno. Como se ha visto en el apartado anterior, la cantidad de gas portador afecta de manera notable a la reacción. Si en lugar de utilizar nitrógeno como gas portador se emplea aire, los costes de operación del proceso disminuyen significativamente. Por ello se estudia como influye la presencia de este compuesto desde el inicio de la reacción.

Las figuras 5.21 y 5.22 muestran las composiciones de equilibrio calculadas para diferentes cantidades iniciales de O_2 . Para ambas bases de datos al aumentar la cantidad de oxígeno, igual que ocurría con el ciclo Fe_3O_4/FeO , el equilibrio se ve desfavorecido, aumentando la temperatura a la que finaliza la reacción. Como se ha comentado anteriormente, sería necesario hacer un estudio sobre los costes de trabajar con nitrógeno puro o aumentar la temperatura y trabajar con aire.

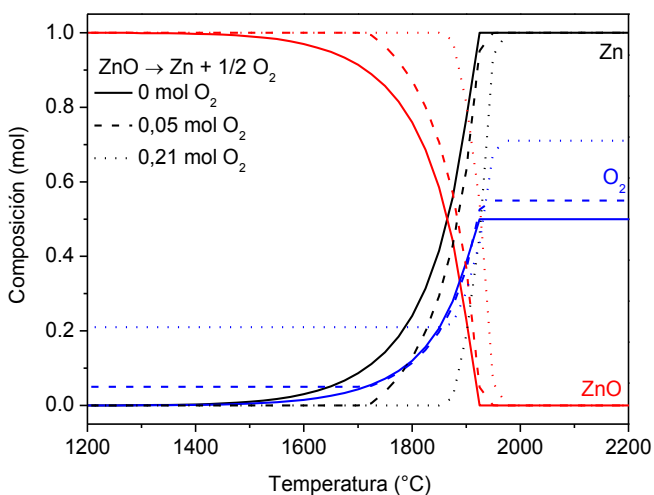


Figura 5.21. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de oxígeno inicial para la etapa de reducción térmica del ciclo ZnO/Zn empleando la base de datos de HSC

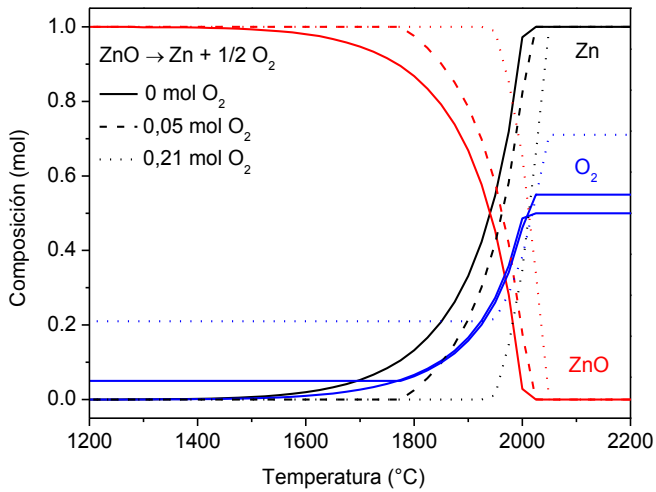


Figura 5.22. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de oxígeno inicial para la etapa de reducción térmica del ciclo ZnO/Zn empleando la base de datos de ASPEN

B) Hidrólisis

Para finalizar el estudio del ciclo se realiza un análisis de la segunda etapa, es decir, la hidrólisis (Figura 5.23). En ella, el cinc, en fase fundida, reacciona con una corriente de nitrógeno saturada en agua para producir el óxido de cinc e hidrógeno.

5. RESULTADOS

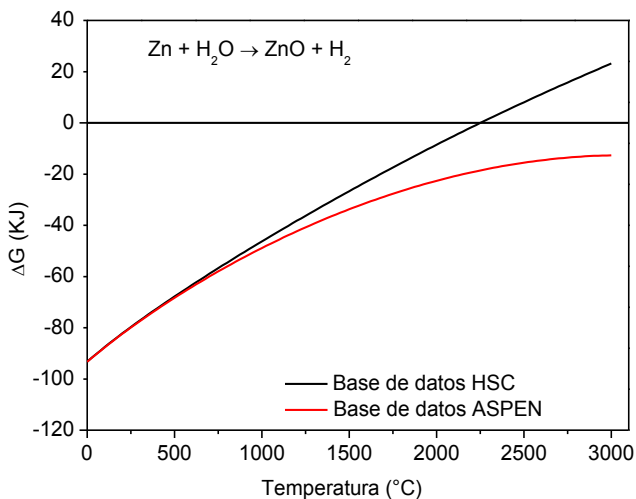


Figura 5.23. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la etapa de hidrólisis del ciclo ZnO/Zn

El estudio termodinámico de esta etapa, representado en la Figura 5.23, muestra que el ciclo del óxido de cinc permite llevar a cabo la reacción de hidrólisis a elevadas temperaturas. De hecho, empleando la base de datos ASPEN (Tabla 4.17, Tabla 4.18 y Tabla 4.22) los cálculos de equilibrio realizados indican que el sistema no alcanza el equilibrio en el rango de temperaturas estudiado, mientras que con los datos de HSC (Tabla 4.2, Tabla 4.3, Tabla 4.4 y Tabla 4.7) la temperatura máxima es 2250 $^{\circ}\text{C}$. Estos resultados sugieren que la temperatura de equilibrio es un indicativo de la máxima temperatura a la que se puede realizar la reacción. Sin embargo, la reacción es espontánea a temperatura ambiente y aunque la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, es conveniente buscar un equilibrio entre la termodinámica de la reacción y su cinética.

De nuevo, se ha realizado una búsqueda bibliográfica para poder comparar estos resultados con los de otros autores y se ha podido comprobar que las temperaturas propuestas por diferentes autores se encuentran por debajo de los 750 $^{\circ}\text{C}$ (Xiao y col., 2007; Steinfeld y col., 2002).

En la Figura 5.24 se muestran las composiciones de equilibrio obtenidas con las dos bases de datos. Como puede verse, en ninguno de los dos casos las composiciones de equilibrio alcanzan sus valores finales, 0 para los productos y 1 para los reactivos ya que la proporción estequiométrica es 1:1 para todos los componentes. También puede verse que las diferencias entre las composiciones obtenidas, utilizando las dos bases de datos, son elevadas. Esto ocurre, como en la hidrólisis del óxido de hierro, porque la reacción es espontánea a bajas temperaturas. En ambos casos los datos de equilibrio de la reacción de hidrólisis son similares hasta 1250 °C.

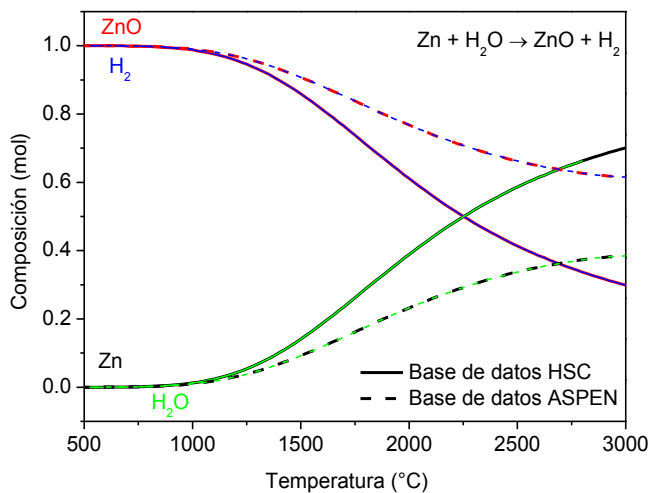


Figura 5.24. Composiciones de equilibrio en función de la temperatura para la etapa de hidrólisis del ciclo ZnO/Zn

A continuación se analiza cómo influiría la cantidad de agua alimentada al sistema en el desarrollo de la reacción.

- **Influencia de la cantidad de agua**

El estudio se realiza introduciendo en el cálculo tres cantidades de agua diferentes: 0,5, 1 y 2 moles por mol de ZnO (Figuras 5.25 y 5.26).

5. RESULTADOS

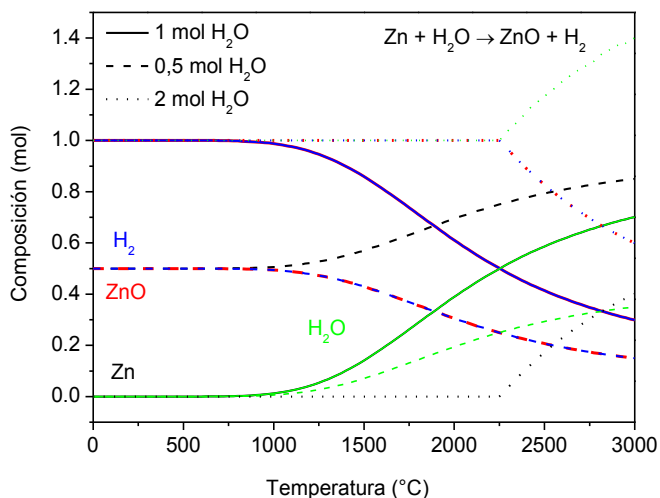


Figura 5.25. Variación del equilibrio con la cantidad de agua inicial en la hidrólisis del ciclo ZnO/Zn empleando la base de datos HSC

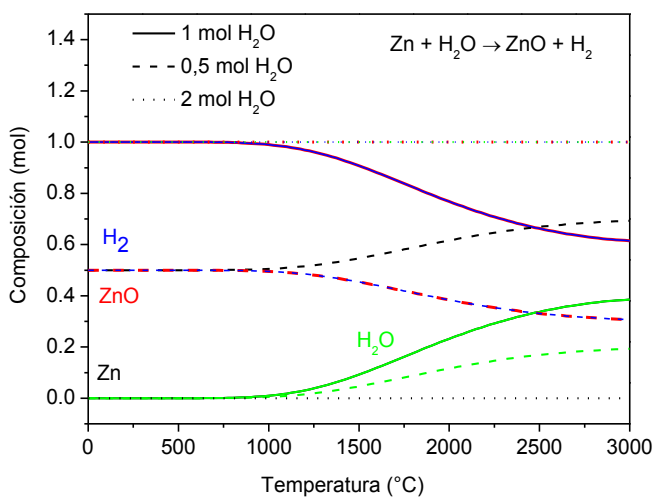


Figura 5.26. Variación del equilibrio con la cantidad de agua inicial en la hidrólisis del ciclo ZnO/Zn empleando la base de datos ASPEN

En las figuras 5.25 y 5.26 se puede ver que, cuanto mayor es la cantidad inicial de agua en el sistema mayor es el rango de temperaturas en el que se puede llevar a cabo la reacción de hidrólisis obteniendo una conversión completa. Este comportamiento coincide con el observado al estudiar la etapa de hidrólisis del ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$.

5.1.3. Ciclo termoquímico $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$

El ciclo termoquímico del óxido de cerio fue propuesto por primera vez por Abanades y Flamant en 2006. Nuevamente se trata de un ciclo que consta de dos etapas, reducción térmica e hidrólisis.

A) Reducción

En esta reacción el óxido de cerio (IV) se reduce por efecto de la temperatura dando como resultado óxido de cerio (III) y oxígeno. En primer lugar, se realiza un estudio termodinámico de la primera etapa para averiguar la temperatura a partir de la cual el proceso se vuelve espontáneo. En la Figura 5.27 se puede ver que la energía libre de Gibbs adquiere el valor de cero a una temperatura de 2400 °C, cuando se emplea la base de datos de HSC (Tabla 4.1, Tabla 4.9 y Tabla 4.10), o 2450°C, con la base de datos de ASPEN (Tabla 4.16, Tabla 4.24 y Tabla 4.25).

5. RESULTADOS

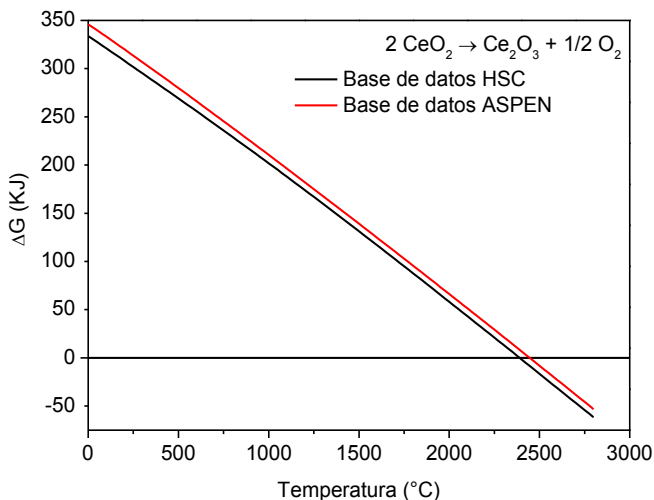


Figura 5.27. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la etapa de reducción térmica del ciclo CeO₂/Ce₂O₃

La información bibliográfica de este ciclo es más limitada que en otros casos. Algunos autores estiman que la temperatura de reducción, a 100 mbar de presión, es 2000 °C, unos 500 °C inferior a la calculada a 1 bar de presión en este trabajo, por tanto el valor es concordante con los resultados obtenidos en esta investigación (Xiao y col., 2012; Abanades y col., 2007).

A continuación, se muestra el resultado del estudio del equilibrio químico del proceso realizado para poder ver cuál es, aproximadamente, la evolución de la composición final de las diferentes especies que intervienen el sistema con la temperatura. La Figura 5.28 muestra las composiciones de equilibrio de los compuestos en la reducción térmica del óxido de cerio. Existe una pequeña diferencia entre los valores obtenidos al utilizar la base de datos de HSC y ASPEN. Al emplear los datos de HSC las temperaturas estimadas de inicio y fin de reacción son 1800 °C y 2100 °C, respectivamente, mientras que, con los datos de ASPEN, el valor estimado para la temperatura a la que finaliza la reacción es 2150 °C.

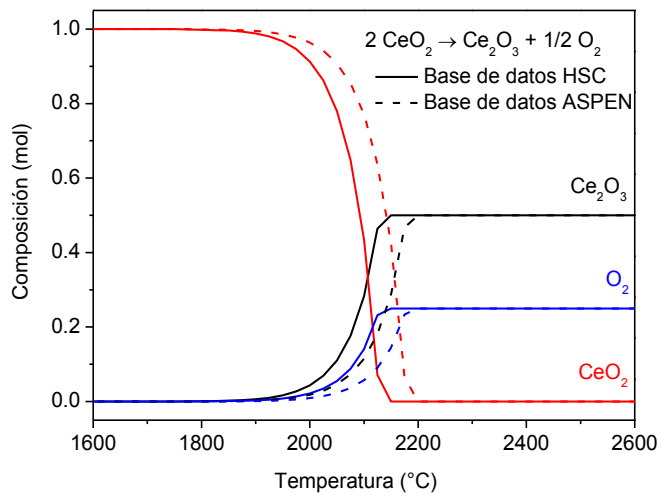


Figura 5.28. Composiciones de equilibrio en función de la temperatura para la etapa de reducción de térmica del ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$

Como en los dos ciclos anteriores, se va a realizar un estudio de como afectan las condiciones iniciales al equilibrio. Se estudia el efecto de la presión total del sistema, la cantidad de gas inerte y la presencia de oxígeno al comienzo de la reacción porque se considera que estas variables son las que más pueden influir en el desarrollo del proceso y en los costes finales del mismo.

○ **Influencia de la presión total**

Los valores de presión para los que se va a realizar el estudio son 0,1 bar, 1 bar y 10 bar.

Las figuras 5.29 y 5.30 muestran la variación del equilibrio al variar la presión total del sistema. En los dos casos se observa que al aumentar la presión del sistema se necesita una temperatura superior para completar la reacción. El comportamiento se repite con respecto a los dos ciclos estudiados anteriormente y la reacción de reducción se ve favorecida al disminuir la presión del sistema. Se observa que la diferencia de temperatura entre la presión menor y la mayor estudiadas es de 300 °C independientemente de la base de datos utilizada.

5. RESULTADOS

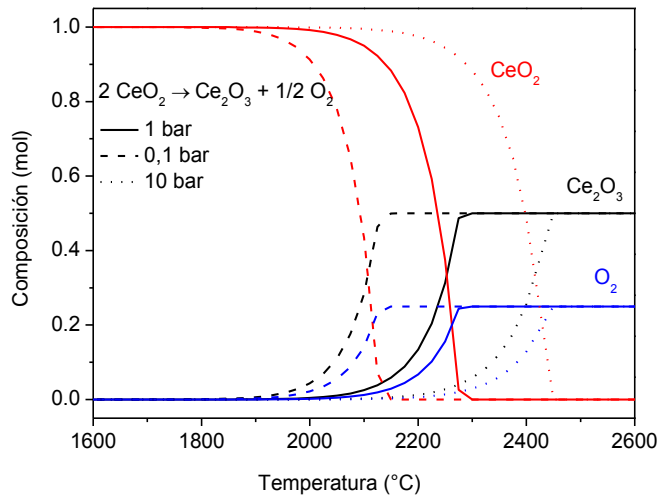


Figura 5.29. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ empleando la base de datos de HSC

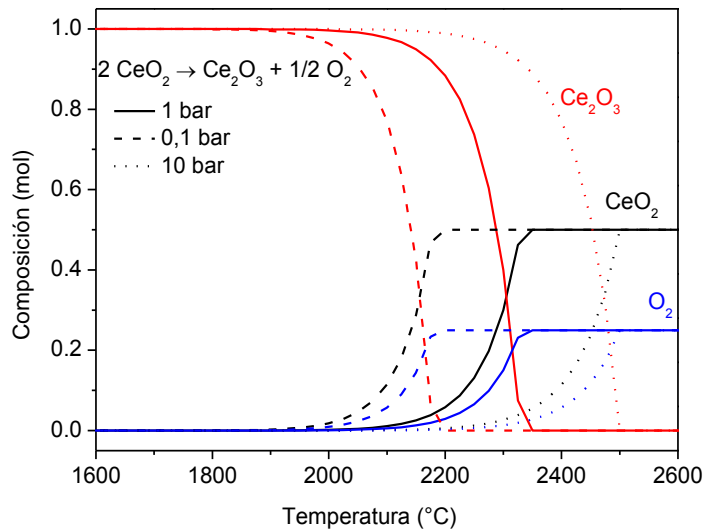


Figura 5.30. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ empleando la base de datos de ASPEN

○ **Influencia de la cantidad de gas inerte**

La segunda variable que se va a analizar, en el caso de la reducción térmica del óxido de cerio, es la cantidad de gas inerte, nitrógeno, presente en la reacción. Los valores que se van a estudiar son 0,1, 1 y 10 moles de nitrógeno.

En las figuras 5.31 y 5.32 se puede ver como afecta la cantidad de nitrógeno al equilibrio. En los dos casos, se observa que al aumentar la cantidad de nitrógeno en el medio de reacción el equilibrio se desplaza hacia temperaturas inferiores. Este comportamiento coincide con el observado en los dos ciclos anteriormente estudiados y es consecuencia de la disminución de la presión parcial de O_2 que provoca el incremento de la cantidad de N_2 .

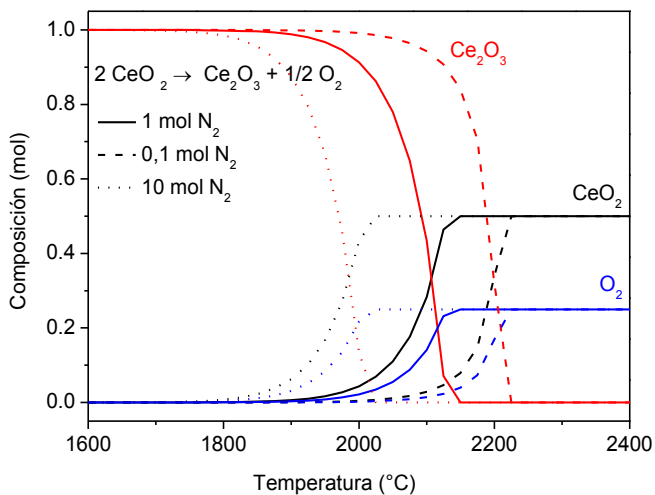


Figura 5.31. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la etapa de reducción térmica del ciclo CeO_2/Ce_2O_3 empleando la base de datos de HSC

5. RESULTADOS

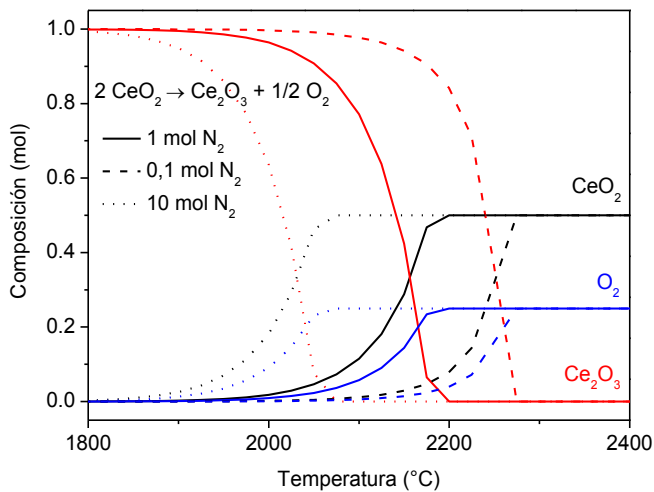


Figura 5.32. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ empleando la base de datos de ASPEN

○ Influencia de la cantidad de oxígeno

Para finalizar el estudio del equilibrio de la primera etapa del ciclo del óxido de cerio se valora como afecta la cantidad de oxígeno presente en el medio al inicio de la reacción. Como se ha comentado anteriormente, el nitrógeno actúa como gas portador, pero su coste es elevado. Utilizar aire como gas de arrastre supondría un ahorro significativo en los costes de operación. Por ello, se incrementa la cantidad de oxígeno en la reacción hasta llegar a su concentración en aire (21 % O_2).

Las Figuras 5.33 y 5.34 muestra el desplazamiento que sufre el equilibrio al variar la cantidad de oxígeno presente en el gas portador al inicio de la reacción empleando tanto la base de datos de HSC (Figura 5.33) como la de ASPEN (Figura 5.34). En ambos casos los resultados predicen que el aumento de la cantidad de oxígeno en el gas portador supone un incremento de la temperatura a la cual se completa la reacción, tal y como cabía esperar en base a los resultados obtenidos con los dos ciclos anteriormente estudiados. Habría que realizar un estudio sobre los costes de operación de trabajar con nitrógeno

puro o trabajar con aire, aumentado la temperatura de reacción, para ver qué condiciones resultan favorables.

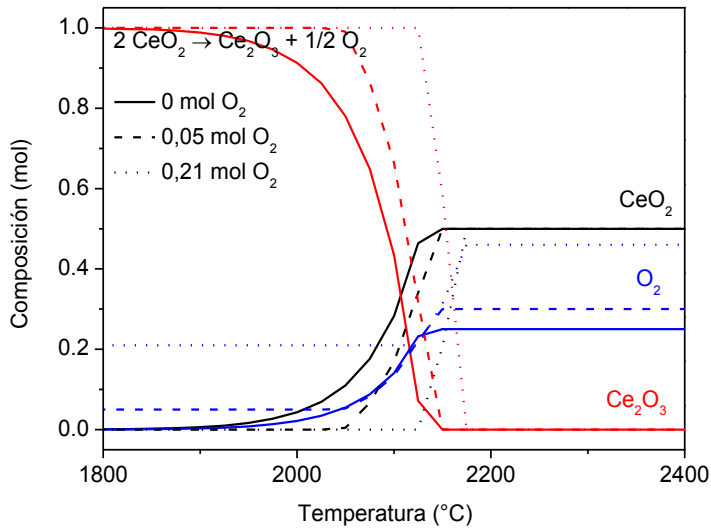


Figura 5.33. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de oxígeno inicial en la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ empleando la base de datos de HSC

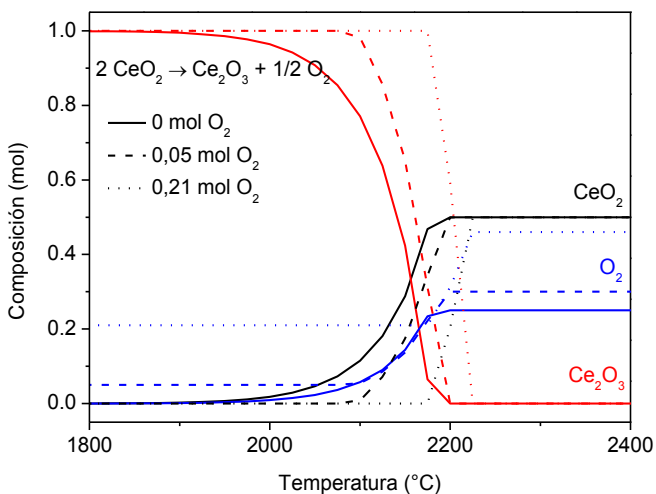


Figura 5.34. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de oxígeno inicial en la etapa de reducción térmica del ciclo CeO₂/Ce₂O₃ empleando la base de datos de ASPEN

B) Hidrólisis

La segunda etapa del ciclo es la hidrólisis. En este caso el óxido de cerio (III) se oxida al reaccionar con el agua y se libera hidrógeno.

El estudio termodinámico, Figura 5.35, muestra que la diferencia existente al utilizar la base de datos de HSC (Tabla 4.3, Tabla 4.4, Tabla 4.9 y Tabla 4.10) y la de ASPEN (Tabla 4.19, Tabla 4.24 y Tabla 4.25) en este caso es mínima y la variación de temperaturas máximas estimadas a las que tiene lugar la reacción espontáneamente apenas llega a 50 °C.

De la misma forma, en el estudio del equilibrio, Figura 5.36, los resultados de composiciones de equilibrio estimadas con las dos bases de datos están muy próximos. También se puede ver que a bajas temperaturas las composiciones en el equilibrio de los productos son mayores que cero. Esto se debe, como en los casos anteriores, a que a esas temperaturas la reacción es espontánea. Al aumentar la temperatura la energía libre de

Gibbs aumenta y los productos desaparecen, es decir, no se produce la reacción de hidrólisis.

En bibliografía no existe demasiada información sobre esta etapa del ciclo. Algunos autores estiman que la entalpía de la reacción de hidrólisis del óxido de cerio a 400 °C es -125 kJ/mol, valor muy similar al determinado con ambas bases de datos en el proceso de cálculo de la energía libre de Gibbs (Abanades y col., 2007). Otros estudios proponen que la temperatura a la que debe llevarse la etapa de hidrólisis debe estar entre 400 y 500 °C (Xiao y col., 2012). En el caso de los cálculos realizados en este trabajo la temperatura máxima a la que puede llevarse a cabo la reacción es aproximadamente 1350 °C, al emplear las dos bases de datos. Sin embargo, como ya se ha explicado para casos anteriores, este dato nos sugiere que se ha de llegar a un óptimo entre la temperatura y la velocidad de reacción pues a temperaturas muy bajas, aunque el proceso sea espontáneo puede ser tan lento que no se llegue a ver el resultado final, mientras que las altas temperaturas encarecen los procesos.

Para terminar el estudio de la hidrólisis del ciclo de óxido de cerio se va a estudiar el efecto de la presencia de agua en el gas portador.

5. RESULTADOS

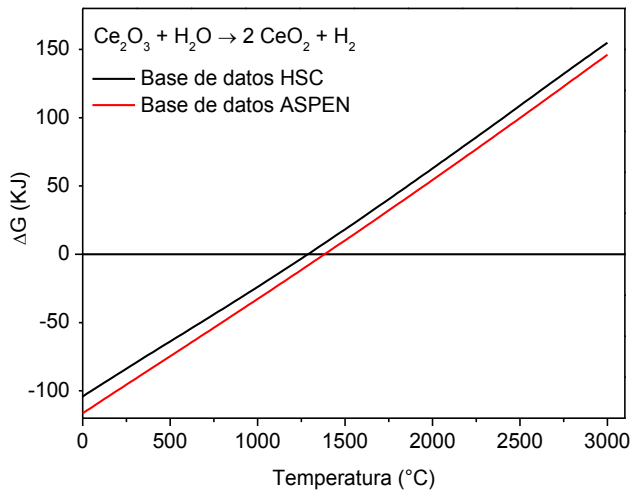


Figura 5.35. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la etapa de hidrólisis del ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$

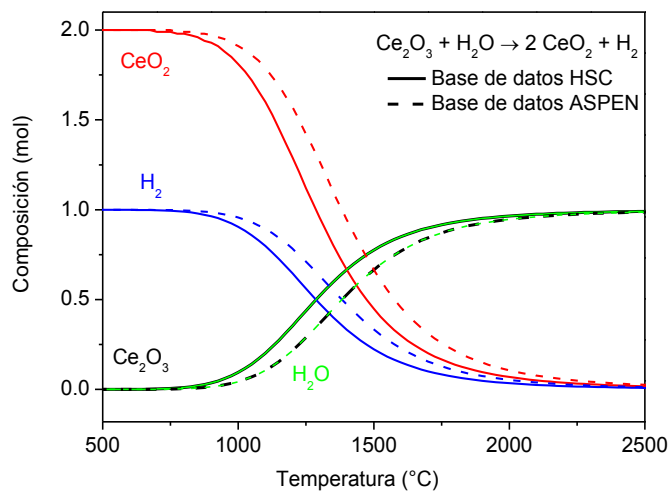


Figura 5.36. Composiciones de equilibrio de la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura

○ **Influencia de la cantidad de agua**

La variable que se va a estudiar es la cantidad inicial de agua en el sistema. Los valores a estudiar son 0,5, 1 y 2 moles iniciales de agua.

En este caso el agua es un reactivo por lo tanto una variación en la composición inicial afecta al equilibrio. En las Figuras 5.37 y 5.38 se puede ver como afecta al equilibrio la cantidad inicial de agua. Los resultados con ambas bases de datos muestran que cuanto mayor es la cantidad de este reactivo más se desplaza el equilibrio hacia los productos.

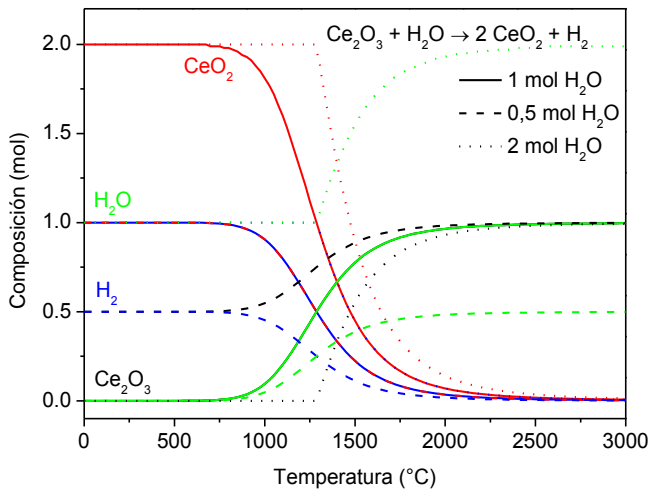


Figura 5.37. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de agua inicial en la etapa de hidrólisis del ciclo CeO_2/Ce_2O_3 empleando la base de datos de HSC

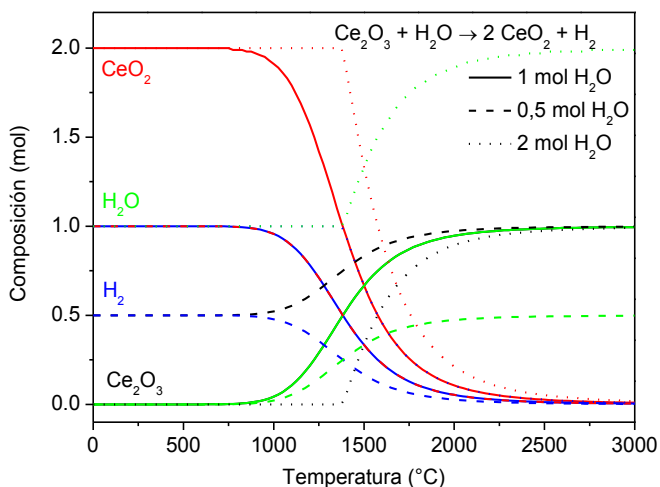
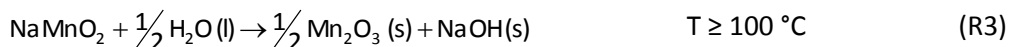


Figura 5.38. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de agua empleada en la etapa de hidrólisis del ciclo CeO_2/Ce_2O_3 empleando la base de datos de ASPEN

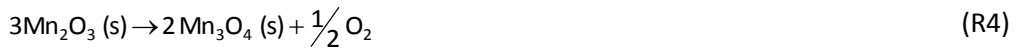
5.1.4. Ciclo termoquímico Mn_2O_3/MnO

El ciclo termoquímico del óxido de manganeso es en este caso un ciclo de tres etapas. Fue formulado por M. Sturzenegger y P. Nüesch en 1999. La primera etapa es la reducción térmica de óxido manganeso (III) (R1). La segunda etapa es la de producción de hidrógeno mediante reacción con hidróxido de sodio (R2) y la última etapa es la hidrólisis (R3). Dado el mayor número de etapas y reacciones que tienen lugar en este ciclo se ha modificado la forma de nombrarlas con el objetivo de hacer más intuitivas las referencias a ellas a lo largo del trabajo y facilitar la lectura del mismo.



A) Reducción

La reducción tiene lugar a través de dos reacciones. Primero se reduce el óxido de manganeso (III) a óxido de manganeso (II, III) (R4). La segunda reacción es la reducción de éste a óxido de manganeso (II) (R5). A continuación se muestran los resultados obtenidos al realizar el estudio termodinámico de ambas reacciones.



Las figuras 5.39 y 5.40 representan la evolución de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura, empleando tanto la base de datos de HSC (Tabla 4.1, Tabla 4.11, Tabla 4.12 y Tabla 4.13) como la de ASPEN (Tabla 4.16, Tabla 4.26, Tabla 4.27 y Tabla 4.28) para las dos reacciones que tienen lugar durante esta etapa. En ambos casos se puede apreciar que a medida que aumenta la temperatura del sistema disminuye la energía libre de Gibbs por lo que el proceso se hace espontáneo. En la primera de reacción el Mn_2O_3 inicial se transforma en Mn_3O_4 , especie intermedia, a la temperatura de 800 °C (Figura 5.39). En la segunda el Mn_3O_4 se transforma en MnO a unos 1600 °C (Figura 5.40). Las temperaturas son bastante inferiores a las obtenidas en el resto de ciclos objeto de estudio, lo cual hace que el sistema $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ resulte atractivo de cara a ser utilizado a escala industrial. La temperatura máxima necesitada, estimada en 1600 °C, llega a ser hasta 1000 °C inferior a la requerida por otros ciclos, lo cual podría mejorar significativamente las condiciones, especialmente desde el punto de vista de los materiales empleados para la instalación, la eficiencia del proceso y coste/beneficio económico (Perkins y col., 2004).

5. RESULTADOS

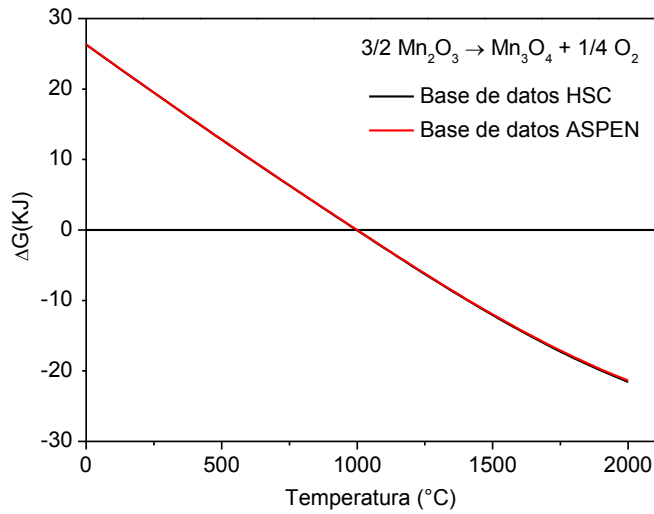


Figura 5.39. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la reacción Mn₂O₃/Mn₃O₄

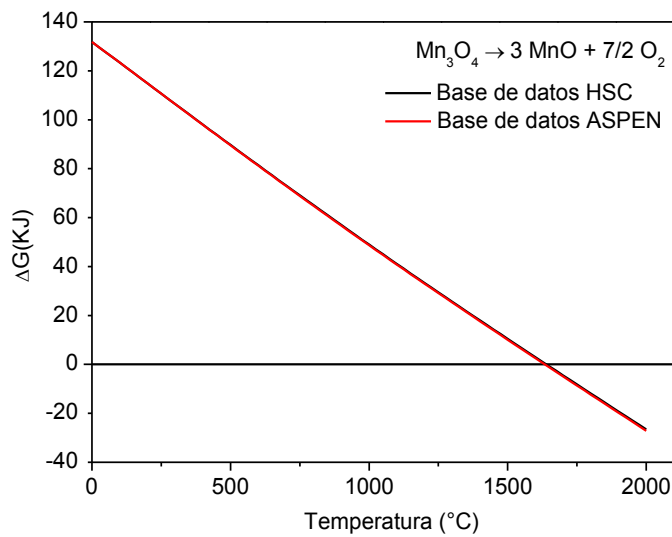


Figura 5.40. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la reacción Mn₃O₄/MnO

Seguidamente, se realiza el estudio del equilibrio del sistema para ver las especies presentes en el medio en función de la temperatura.

La Figura 5.41 muestra la variación de las composiciones de las especies involucradas en las reacciones de reducción que tienen lugar durante la etapa de reducción térmica en función de la temperatura. Los datos de partida de ambas bases de datos coinciden y, como consecuencia, también lo hacen las temperaturas mínimas de reducción calculadas a partir de ellos. En el diagrama de equilibrio, se puede ver que, en este caso, la etapa de reducción térmica tiene lugar a través de dos reacciones formándose Mn_3O_4 como especie intermedia. Así, la temperatura de inicio estimada para la primera reacción es $650\text{ }^\circ\text{C}$ alcanzándose la conversión máxima posible a $870\text{ }^\circ\text{C}$. Para la segunda reacción se estima el comienzo a unos $1600\text{ }^\circ\text{C}$ y el alcance de la conversión máxima se da a unos $1525\text{ }^\circ\text{C}$. Según los resultados obtenidos en el presente estudio las reacciones involucradas en la etapa de reducción térmica de este ciclo termoquímico ocurren de manera consecutiva y hasta que no se completa la primera de ellas no comienza la segunda. Por ello, en ningún momento se aprecia en el equilibrio la coexistencia de las tres especies sólidas que intervienen en el proceso.

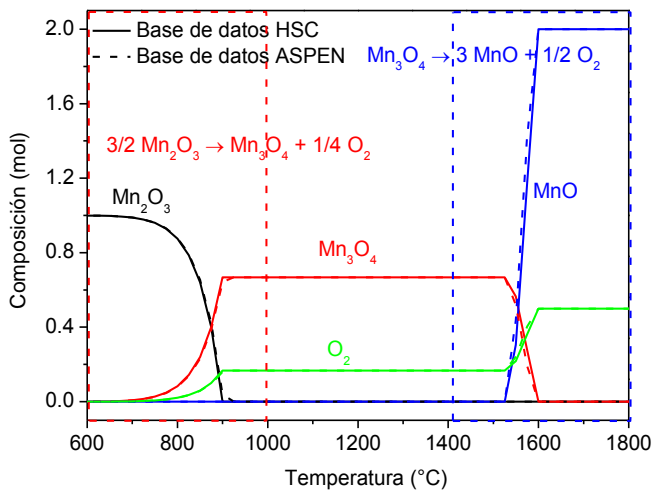


Figura 5.41. Composiciones de equilibrio en función de la temperatura para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

5. RESULTADOS

En la bibliografía se puede encontrar algún trabajo similar, sin embargo existe cierta discrepancia en cuanto a los resultados obtenidos. Así, en un estudio termodinámico llevado a cabo por Perkins y Weimer con el software FACT, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.42 se obtuvo que la primera reacción comienza en torno a 675 °C y alcanza su transformación completa en torno a 875 °C mientras que la segunda reacción tiene una temperatura de inicio de 1450 °C y alcanza su conversión máxima a 1500 °C (Perkins y col., 2004). Los autores de dicho trabajo, en base a los diagramas de equilibrio obtenidos con el simulador empleado, también concluyen que las reacciones ocurren de manera secuencial y en ningún momento se observa coexistencia de los tres óxidos metálicos que intervienen en la etapa. Por otra parte, Charvin y col. mediante un estudio a través del software HSC chemistry 6.1 (Figura 5.43) obtuvieron que la primera reacción comienza a temperaturas inferiores a 500 °C y la segunda a unos 800 °C, teniendo lugar simultáneamente en un amplio rango de temperaturas de manera que la conversión alcanzada a 2000 °C no superaría el 95 %. En este caso, los resultados obtenidos predicen un desarrollo simultáneo de las reacciones y, como consecuencia, coexistencia de las tres especies sólidas que intervienen en el proceso objeto de estudio.

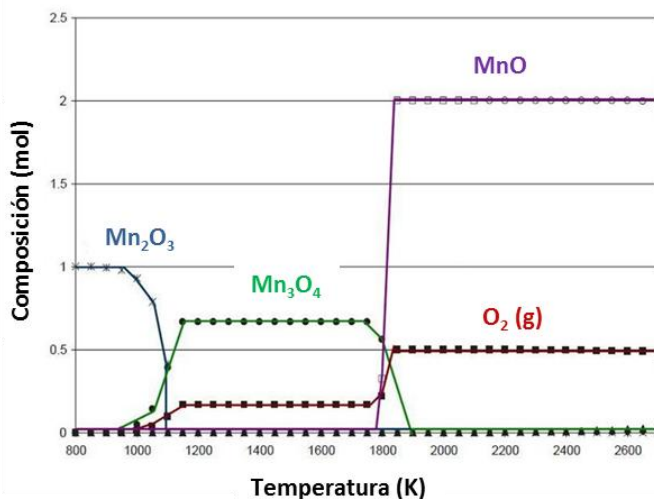


Figura 5.42. Composición de equilibrio determinada con FACT realizada por Perkins y Weimer, (2004)

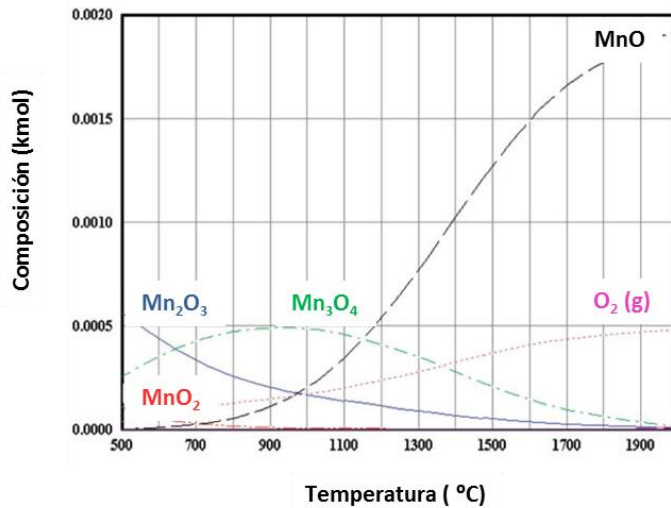


Figura 5.43. Composición de equilibrio determinada con HSC chemistry realizada por Charvin y col, (2007)

Dadas las diferencias que se pueden obtener en los resultados, en función de la forma de realizar los cálculos de equilibrio químico, es imprescindible realizar un estudio experimental que muestre cuál de las predicciones se ajusta más a la realidad.

Como en los ciclos anteriores se estudia el efecto de la presión, la cantidad de gas portador y de oxígeno presente en el equilibrio.

○ Influencia de la presión total

Como en los casos anteriores, se va a estudiar el efecto de la presión total del sistema en el equilibrio de la reducción térmica del óxido de manganeso. Los valores de presión que se van a estudiar son 0,1, 1 y 10 bar.

Las figuras 5.44 y 5.45 muestran como varía el equilibrio al modificarse la presión total del sistema. Al aumentar en diez veces la presión total del sistema la temperatura a la cual se produce la reducción se incrementa en unos 100 °C ya que el equilibrio se desplaza hacia los compuestos que menor presión ejerzan, en este caso los reactivos.

5. RESULTADOS

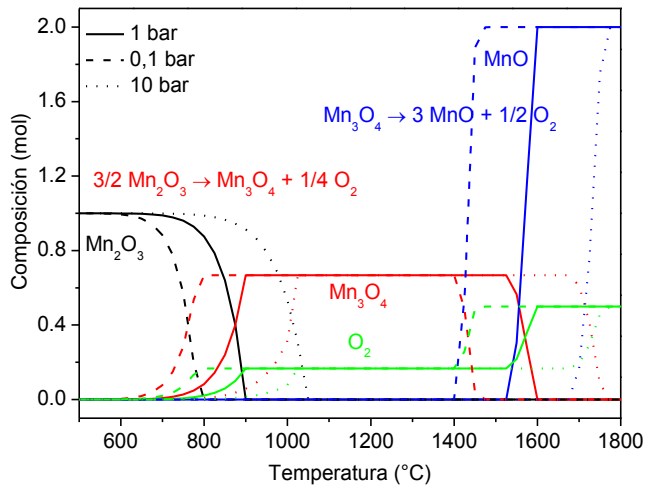


Figura 5.44. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la etapa de reducción térmica del ciclo Mn₂O₃/MnO empleando la base de datos de HSC

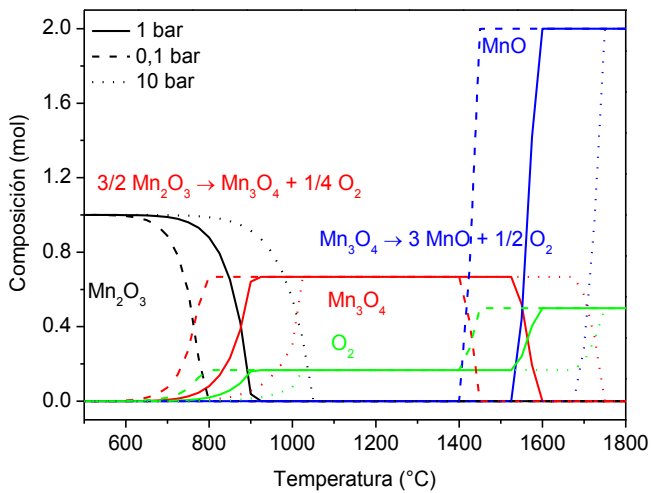


Figura 5.45. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la etapa de reducción térmica del ciclo Mn₂O₃/MnO empleando la base de datos de ASPEN

○ **Influencia de la cantidad de gas inerte**

A continuación se va a valorar el efecto del gas inerte en el equilibrio. Se varía la cantidad de gas portador presente en la reacción. Los valores que se emplean son 0,1, 1 y 10 moles de nitrógeno por mol de Mn_2O_3 .

En las figuras 5.46 y 5.47 se puede ver que a medida que aumenta la relación $\text{N}_2/\text{sólido}$ el equilibrio se desplaza hacia menores temperaturas. Al incrementar de 1 a 10 la relación molar entre N_2 y el óxido el equilibrio se desplaza hacia temperaturas inferiores. Este comportamiento se puede explicar, como en los casos anteriores, porque cuanto mayor es la cantidad de inerte en el medio de reacción mayor es el arrastre del producto gaseoso y, como consecuencia, el equilibrio se desplaza hacia la formación de más producto. Además el incremento de la proporción de gas inerte en el medio da lugar a una disminución de la presión parcial del sistema, que como se ha visto en el apartado anterior también da lugar al desplazamiento del equilibrio hacia temperaturas menores. Por el contrario, cuando la relación molar $\text{N}_2/\text{Óxido}$ se reduce a 0,1 el equilibrio se desplaza hacia temperaturas superiores.

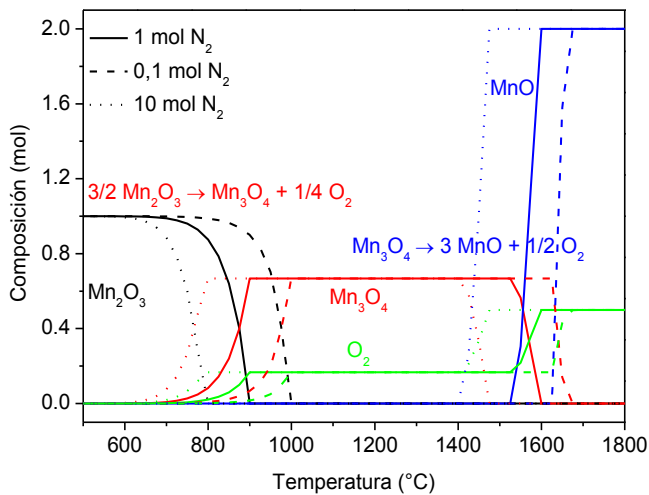


Figura 5.46. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la etapa de reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ empleando la base de datos de HSC

5. RESULTADOS

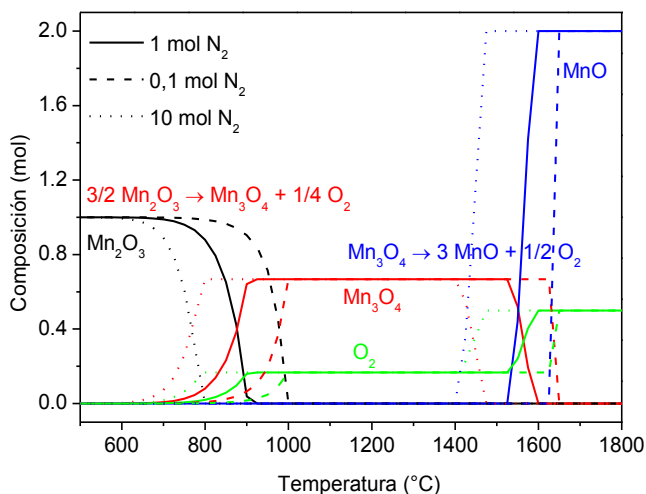


Figura 5.47. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la etapa de reducción térmica del ciclo Mn₂O₃/MnO empleando la base de datos de ASPEN

○ Influencia de la cantidad de oxígeno

El estudio se realiza aumentando la cantidad de oxígeno en el medio hasta conseguir la proporción estequiométrica del aire (21 %).

El incremento de la cantidad de oxígeno en el medio, tal como se aprecia en las figuras 5.48 y 5.49, es significativo para la temperatura de inicio de la primera reacción, sin embargo es muy leve para la temperatura a la que se alcanza la conversión máxima de esta transformación y prácticamente inapreciable en el desarrollo de la segunda reacción. Esto es debido a que en los cálculos de equilibrio sólo se puede considerar fase de gas inerte pura en la primera reacción. Para los cálculos de equilibrio de la segunda reacción hay que tener en cuenta el oxígeno producido en la primera, es decir, se parte de una cantidad inicial de oxígeno en el medio por lo que el efecto del aumento de este reactivo no es tan significativo como para la primera reacción. Por tanto no se debe despreciar el hecho de que los costes de operación disminuirían significativamente si se pudiera emplear aire como gas portador en vez de un gas inerte (en este caso N₂ pero también es

habitual emplear Ar). De esta forma se eliminaría la necesidad de separar el O_2 para poder reutilizar el gas inerte.

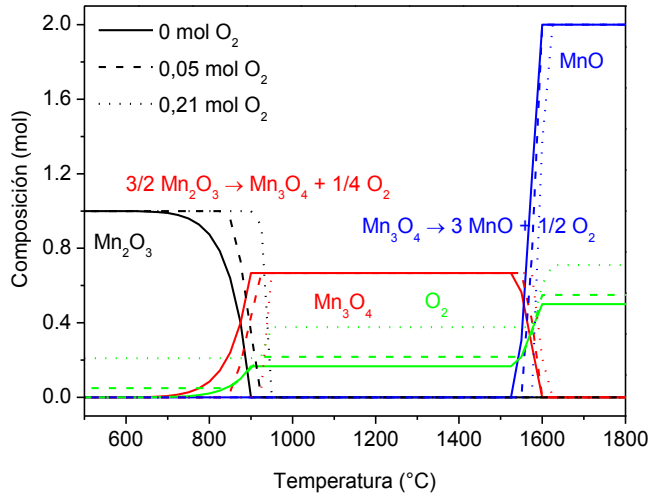


Figura 5.48. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de oxígeno inicial en la etapa de reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO empleando la base de datos de HSC

5. RESULTADOS

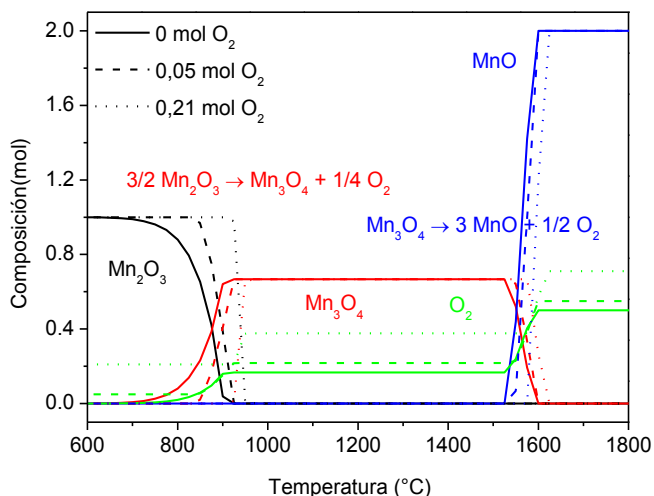


Figura 5.49. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de oxígeno inicial en la etapa de reducción térmica del ciclo Mn₂O₃/MnO empleando la base de datos de ASPEN

B) Producción de H₂

Al realizar el estudio termodinámico de la reacción de disociación de la molécula de agua con MnO se obtienen los siguientes resultados (Figura 5.50).

En la Figura 5.50 se puede ver que el estudio termodinámico de la reacción entre MnO y H₂O muestra un aumento de la energía libre de Gibbs a medida que se incrementa la temperatura. También se puede ver que ni siquiera a las temperaturas más bajas del estudio ΔG adquiere un valor inferior a cero por lo que este proceso no es espontáneo en el rango de temperaturas estudiado. Para que la reacción sea termodinámicamente posible la energía libre de Gibbs del par redox del óxido metálico tiene que ser superior a ΔG de la reacción de reducción del agua, tal como se muestra en Figura 5.51 (Charvin y col., 2007). De esta forma, el agua es capaz de reducirse, dando lugar a H₂, a la vez que oxida al óxido metálico reducido de manera espontánea. Cuando ΔG de la reacción de reducción del óxido metálico es inferior a la del agua significa que dicho material necesita un agente oxidante más fuerte que el agua, como puede ser NaOH (Figura 5.51).

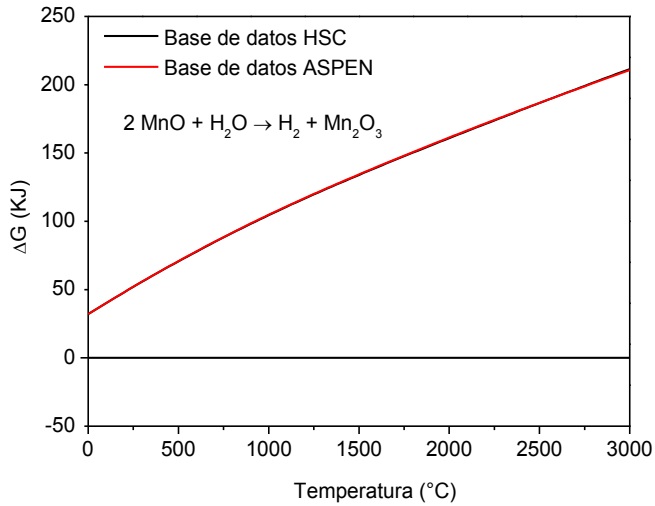


Figura 5.50. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la reacción de hidrólisis del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

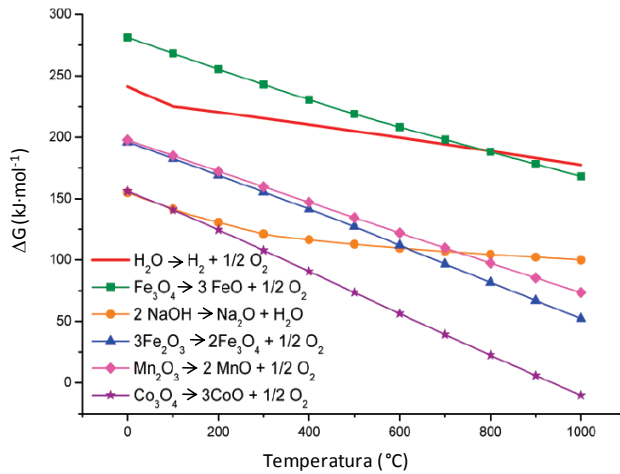


Figura 5.51. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para diferentes reacciones de reducción (Charvin y col., 2007)

5. RESULTADOS

En la Figura 5.51 (Charvin y col., 2007) se puede ver que ΔG de la reacción de reducción del par Mn_2O_3/MnO es inferior a la de la reacción de disociación de la molécula de agua por lo que este óxido necesita la presencia de un agente oxidante más fuerte que el agua. El NaOH, por ejemplo, muestra una energía libre de Gibbs inferior a la del par Mn_2O_3/MnO para un intervalo de temperaturas de 0 °C hasta 750 °C. Al realizar el estudio termodinámico de la reacción entre MnO y NaOH se obtiene que la reacción es espontánea a partir de 200 °C. Estos resultados se pueden ver en la Figura 5.52.

En la Figura 5.53 se puede ver que la reacción se produce a partir de 0 °C y se completa en torno a 100 °C. A partir de 100 °C, y hasta 1400 °C, el sistema permanece en equilibrio y la conversión a H_2 es del 100 %. En este caso solo se evalúa la reacción de producción de hidrógeno utilizando únicamente la base de datos de HSC (Tabla 4.3, Tabla 4.4, Tabla 4.13 y Tabla 4.14), ya que los datos de partida del $NaMnO_2$ sólo se pudieron obtener a partir del software HSC. En bibliografía se recomienda llevar a cabo la reacción a 627 °C (Sturzenegger y col., 1999), valor que está dentro del rango de posibles temperaturas de reacción obtenido.

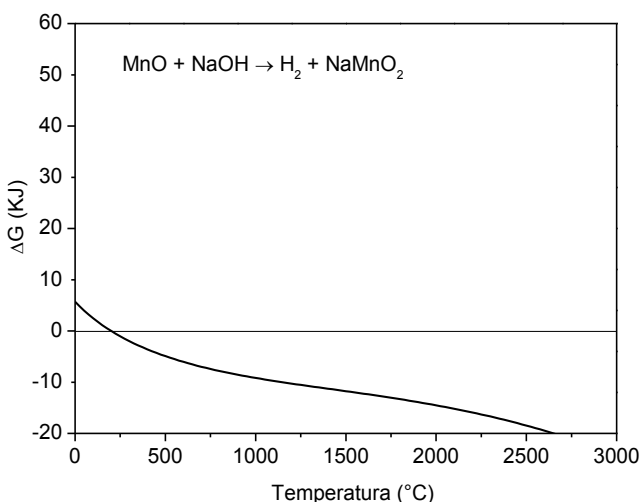


Figura 5.52. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la etapa de producción de H_2 del ciclo Mn_2O_3/MnO

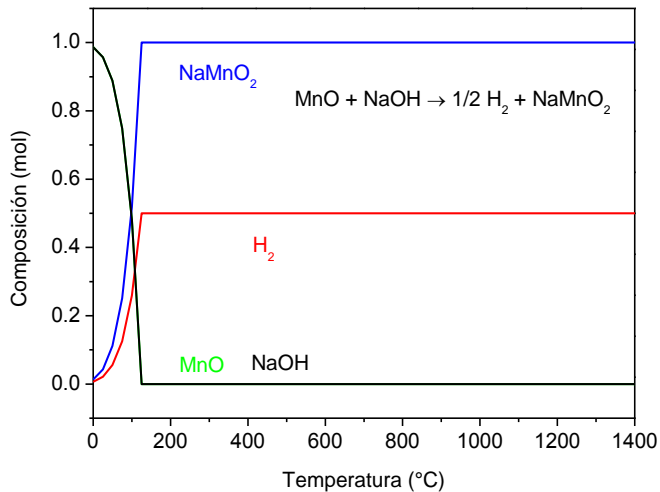


Figura 5.53. Composiciones de equilibrio en función de la temperatura para la reacción de MnO con NaOH

Al igual que en los demás casos se realiza un estudio del equilibrio de reacción. En este caso se estudia el efecto de la presión y la cantidad de NaOH al inicio de la reacción.

○ **Influencia de la presión total del sistema**

Como en los casos de reducción se puede estudiar el efecto de la presión sobre el equilibrio, ya que sólo hay un compuesto en fase gas. Las presiones que se evalúan son 0,1, 1 bar y 10 bar.

En la Figura 5.54 se puede ver que el incremento de presión del sistema de 0,1 a 1 bar provoca un aumento de la temperatura necesaria para completar la reacción de unos 70 °C. Cuando el incremento de presión va de 1 a 10 bar se vuelve a observar un aumento de la temperatura, pero en este caso de casi 300 °C. Por tanto se puede decir que cuanto mayor es la presión menos favorecida se encuentra la reacción.

5. RESULTADOS

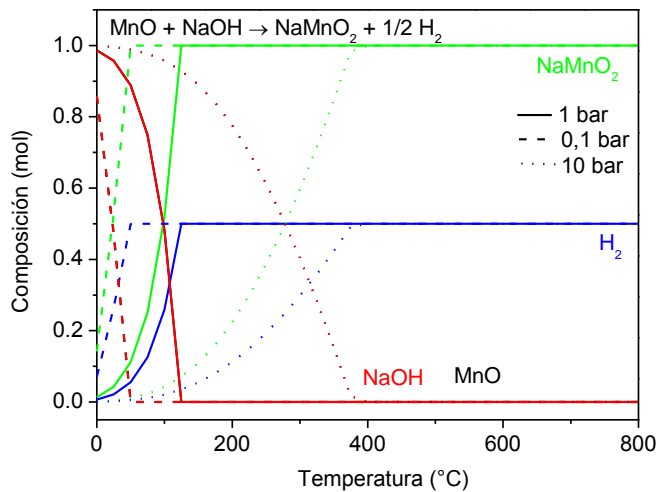


Figura 5.54. Desplazamiento del equilibrio con la presión para la reacción de producción de hidrógeno a partir de MnO y NaOH

○ Influencia de la cantidad de gas inerte

Los valores de cantidad de gas inerte para los que se va a comprobar el comportamiento del equilibrio son 0,1, 1 y 10 moles de N_2 por mol de MnO.

Como se puede ver en la Figura 5.55, al aumentar la cantidad de gas inerte la reacción se completa a menores temperaturas. Al igual que en el caso anterior, al aumentar la presión parcial de un gas disminuyen las presiones parciales de los demás compuestos, y, en este caso, el sistema se desplaza hacia los productos para aumentar la presión parcial de hidrógeno.

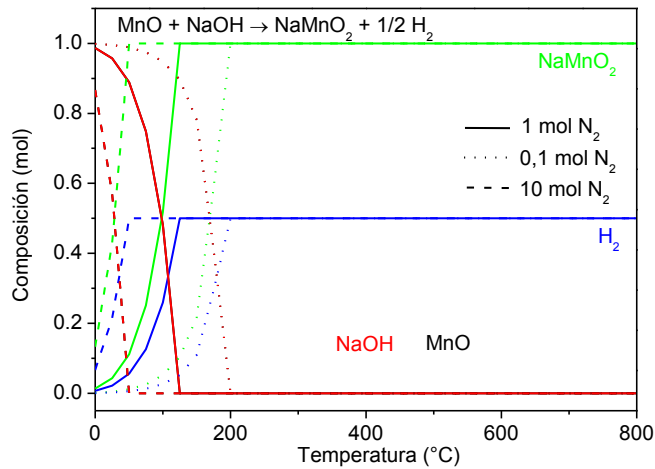


Figura 5.55. Desplazamiento del equilibrio con la cantidad de gas inerte para la reacción de producción de hidrógeno a partir de MnO y NaOH

C) Recuperación de reactivos

Para cerrar el ciclo termoquímico del óxido de manganeso se hace reaccionar el producto sólido obtenido en la segunda etapa, NaMnO_2 , con agua. Así, se recupera el reactivo inicial, Mn_2O_3 , y se obtiene una disolución acuosa de hidróxido sódico a partir de la cual se puede recuperar NaOH sólido.

De la misma forma que en la etapa anterior, el estudio se realiza únicamente con la base de datos de HSC, debido a que solo con esta base de datos se ha realizado la estimación de las propiedades físicas de NaMnO_2 . En este caso el hidróxido de sodio está en estado acuoso y el agua en estado gas.

En la Figura 5.56 se puede observar como la reacción es espontánea entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ y $150\text{ }^\circ\text{C}$. Estos datos se aproximan a los encontrados en bibliografía que proponen una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ para llevar a cabo la reacción (Sturzenegger y col., 1999).

5. RESULTADOS

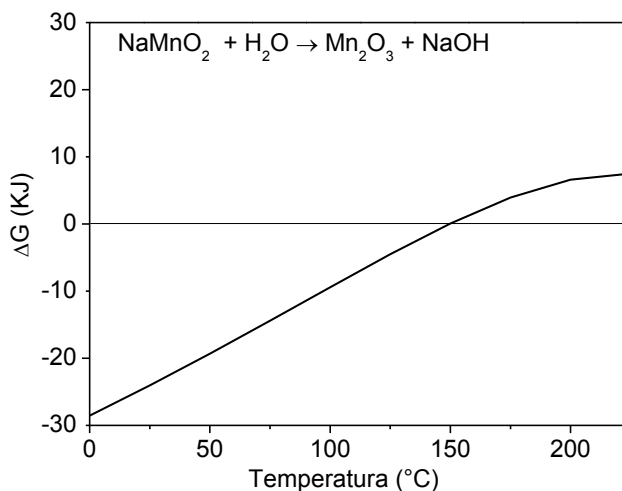


Figura 5.56. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la reacción de la tercera etapa del ciclo del óxido de manganeso

En base a los resultados del estudio teórico realizado en este capítulo queda claro que el ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ muestra un importante atractivo desde el punto de vista de las temperaturas requeridas para su desarrollo. Así, en la tabla que se muestra a continuación (Tabla 5.1), se puede ver que la etapa de reducción térmica del ciclo del $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ alcanza la conversión completa a 1600 $^{\circ}\text{C}$, temperatura significativamente inferior a la del resto de los ciclos.

Tabla 5.1. Resumen de temperaturas de la etapa de reducción para los diferentes ciclos estudiados

Ciclo Termoquímico	HSC	ASPEN
	$T_{inicial}(^{\circ}\text{C})$	$T_{inicial}(^{\circ}\text{C})$
ZnO/Zn	1400	1400
Fe ₃ O ₄ /FeO	2050	1800
Ce ₂ O ₃ /CeO	2000	2100
Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	650	650
Mn ₃ O ₄ /MnO	1525	1600

A pesar de la clara ventaja que supone poder llevar a cabo la etapa de reducción térmica a temperaturas compatibles con la energía solar concentrada, el ciclo del óxido de manganeso debe ser estudiado exhaustivamente para determinar el efecto de la disminución en la eficiencia global del proceso que supone tener una etapa más. Por ello, a lo largo de los siguientes apartados se realizará un estudio experimental del ciclo con el objetivo de estudiar y optimizar cada una de las etapas del ciclo y, en consecuencia, el proceso global.

5.2. Validación experimental de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

En el estudio termodinámico realizado en el capítulo anterior se pone de manifiesto que la primera etapa del ciclo termoquímico Mn_2O_3/MnO , que se corresponde con la reducción térmica del Mn_2O_3 para dar MnO , tiene lugar a través de dos reacciones que se producen de manera consecutiva, sin que exista solapamiento entre el final de la primera y el comienzo de la segunda, y que por tanto los sólidos que se obtengan como producto de reacción estarán constituidos por dos fases diferentes como máximo, siendo la especie intermedia el Mn_3O_4 . Para validar estos resultados teóricos se muestran a lo largo del capítulo los resultados obtenidos experimentalmente tras realizar ensayos de reducción térmica de óxido de manganeso (III) en distintos equipos preparados para trabajar a alta temperatura.

5.2.1. Ensayos en mufla tubular y análisis mediante DRX

Con el objetivo de poder identificar las diferentes fases sólidas presentes en el medio al inicio y al final de cada una de las reacciones que tiene lugar durante la etapa de reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO se realizaron ensayos en mufla tubular a diferentes temperaturas y se analizaron las muestras sólidas resultantes mediante difracción de rayos x.

En todos los experimentos realizados en mufla tubular se empleó un caudal de Nitrógeno de 2 L/min, una masa inicial de Mn_2O_3 de 2 g y una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, variando la temperatura del proceso entre 550 °C y 1450 °C. Una vez completadas las reacciones, las muestras sólidas se analizaron mediante difracción de rayos X y se compararon los difractogramas resultantes con los correspondientes a las especies puras que pueden aparecer en el proceso: Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO (Figura 5.57 a Figura 5.59). De cada una de las sustancias, se tomó una señal característica de referencia, que solo aparece en ese óxido de manganeso concreto. De esta forma, comparando los difractogramas de cada una de las muestras de reacción con los correspondientes los de las sustancias puras, e identificando que picos característicos aparecen se puede saber qué óxido o mezclas de óxidos hay en cada muestra de reacción, y, por tanto, determinar qué reacción ha tenido lugar a cada una de las temperaturas.

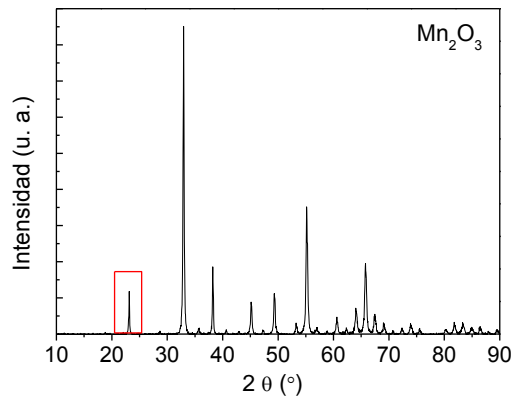


Figura 5.57. Difractograma de rayos X de una muestra de Mn_2O_3 puro

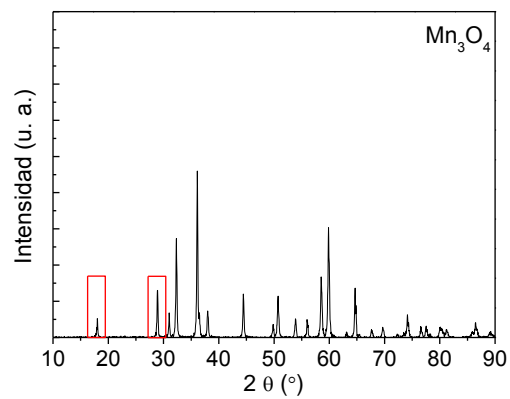


Figura 5.58. Difractograma de rayos X de una muestra de Mn_3O_4 puro

5. RESULTADOS

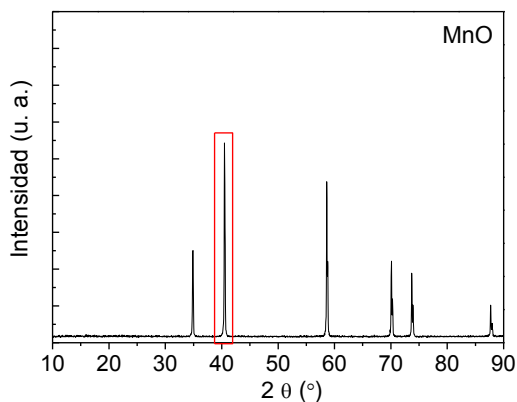


Figura 5.59. Difractograma de rayos X de una muestra de MnO puro

Los resultados obtenidos en las muestras de reacción de 550 °C a 1000 °C son los mostrados en la Figura 5.60. Comparando los difractogramas de rayos X de las muestras que han sido sometidas a reacción a las distintas temperaturas correspondientes a la primera reacción de descomposición del Mn_2O_3 con las de las muestras puras de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , se puede ver que realmente a partir de 750 °C tiene lugar la transformación esperada ya que aparece la señal correspondiente al Mn_3O_4 . Además desaparece la señal característica de Mn_2O_3 , indicando que la transformación ocurre completamente a partir de esta temperatura.

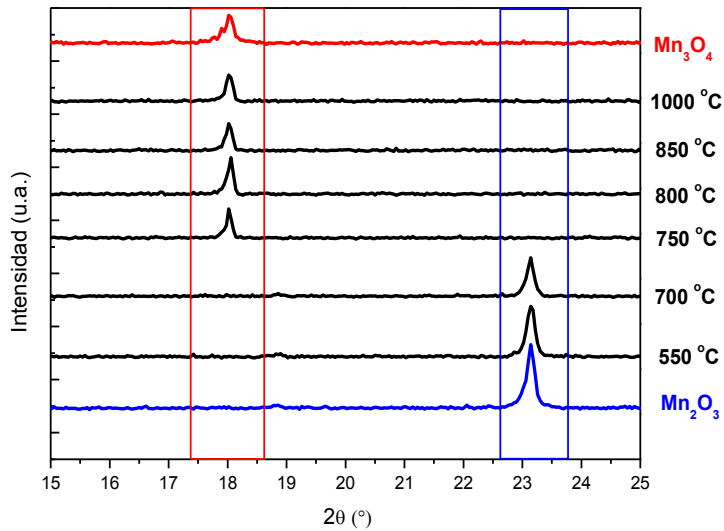


Figura 5.60. Difractogramas de rayos X de las muestras sólidas tras reacción en mufla tubular a diferentes temperaturas correspondientes a la 1ª etapa de reacción

De la misma forma, al comparar los resultados de los ensayos a mayor temperatura (1150 °C a 1500 °C) con los difractogramas correspondientes a muestras puras de Mn_3O_4 y MnO respectivamente, se puede ver (Figura 5.61) que a partir de 1150 °C se produce la segunda etapa de reacción, pues a medida que aumenta la temperatura las señales características del Mn_3O_4 desaparecen y aparecen las correspondientes a MnO . En este caso la transformación, hasta llegar a ser completa, transcurre en un rango de temperaturas más amplio, de 1150 °C a 1450 °C, en el que pueden encontrarse ambos óxidos de manganeso simultáneamente.

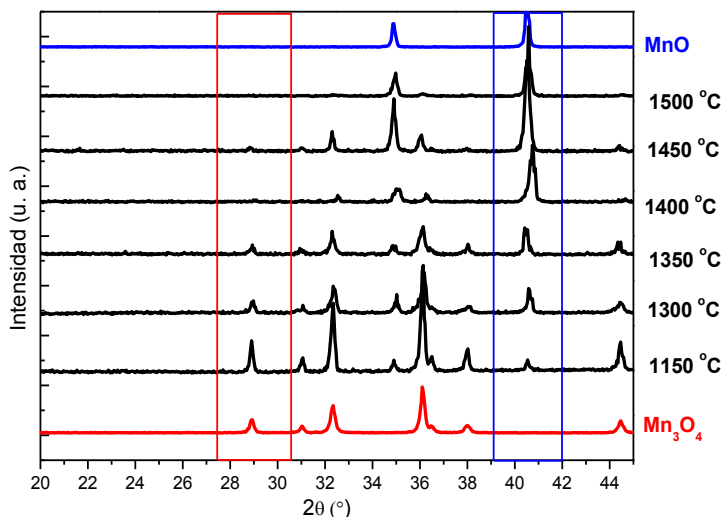


Figura 5.61. Difractogramas de rayos X de las muestras sólidas tras reacción en mufla tubular a diferentes temperaturas correspondientes a la 2ª etapa de reacción

Las temperaturas a las que tienen lugar las reacciones de reducción según los resultados obtenidos en los ensayos llevados a cabo en la mufla tubular están de acuerdo con los obtenidos previamente en el estudio teórico termodinámico. Por tanto, también se cumple que las reacciones ocurren de manera consecutiva y no se produce en ningún momento coexistencia de las tres especies sólidas. Sin embargo, se ha podido comprobar que, a diferencia de la primera reacción, la segunda transformación del proceso tiene lugar de manera paulatina dando lugar a la mezcla de las dos fases sólidas en las muestras resultantes. Con el objetivo de cuantificar las dos especies presentes en las muestras sólidas se prepararon y analizaron, mediante DRX, mezclas con proporciones conocidas de Mn_3O_4/MnO . A continuación, relacionando la proporción de áreas de cada pico característico con la proporción de cada compuesto presente en la mezcla se obtuvo la curva de calibrado que se muestra en la Figura 5.62.

5.2. Validación experimental de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

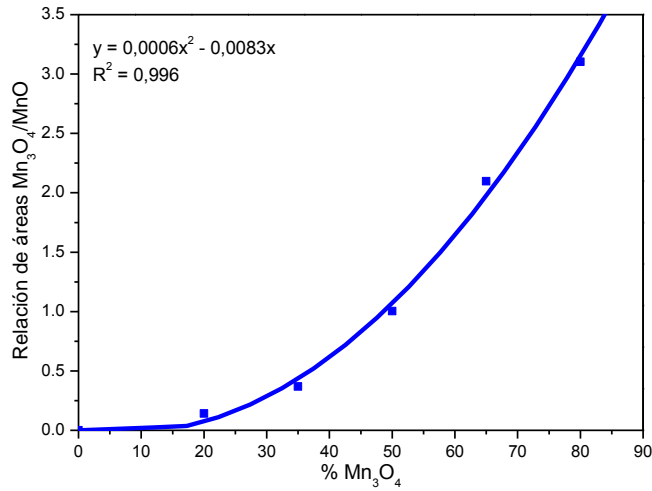


Figura 5.62. Curva de calibrado para establecer la relación Mn_3O_4/MnO

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de composición de las muestras sólidas obtenidos para cada una de las temperaturas a las que se ha llevado a cabo el proceso de reducción térmica, teniendo en cuenta la curva de calibrado que aparece representada en la Figura 5.62.

Tabla 5.2. Composición de las muestras sólidas tras ser sometidas al tratamiento térmico a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Mn_3O_4 (%)	MnO (%)
1000	100	0
1150	76	24
1300	32	68
1350	21	79
1400	<1	>99
1450	<1	>99
1500	0	100

5. RESULTADOS

Los ensayos en mufla tubular y el posterior análisis mediante difracción de rayos x a los productos sólidos de reacción aportan información interesante relativa a las especies iniciales y finales en cada reacción. Sin embargo, es importante conocer en detalle como transcurre la reacción y así poder realizar un estudio más exhaustivo de las etapas involucradas en el proceso, por lo que se recurrió a profundizar el estudio en termobalanza.

5.2.2. Ensayos en termobalanza

Para continuar con la validación experimental de la etapa de reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO se realizaron diferentes ensayos en termobalanza. Las medidas en termobalanza proporcionan datos experimentales de la pérdida de peso que tiene lugar a medida que avanza el proceso y que, en este caso, estaría directamente relacionada con la liberación de oxígeno. Además, estos datos permiten estudiar los aspectos cinéticos de las reacciones y ver como pueden influir distintas variables en el proceso.

En la Figura 5.63 se muestran los resultados obtenidos para los ensayos isoterms realizados a temperaturas comprendidas entre 550 °C y 1150 °C, correspondientes al intervalo en el que tiene lugar y se completa la primera reacción de reducción. Como se puede ver (Figura 5.63), la reacción comienza antes de alcanzar la temperatura isoterma en todos los casos, llegando incluso a completarse durante la etapa de rampa de calefacción en los ensayos realizados a las temperaturas más elevadas. Además se observa que, en este rango de temperaturas (550 °C - 1150 °C), tiene lugar una única transformación que se corresponde con la primera reacción del proceso. A medida que aumenta la temperatura la transformación es más rápida, sin embargo, a partir de 850 °C apenas hay diferencias en la velocidad ni en los resultados de pérdida de peso alcanzada al final de la reacción. Se podría decir, por tanto, que se ha alcanzado el equilibrio. La pérdida de peso máxima observada experimentalmente es de un 3,47 %, valor que prácticamente coincide con el 3,4 % teórico, calculado por estequiometría de la reacción que se supone está ocurriendo (ecuación 5.25).

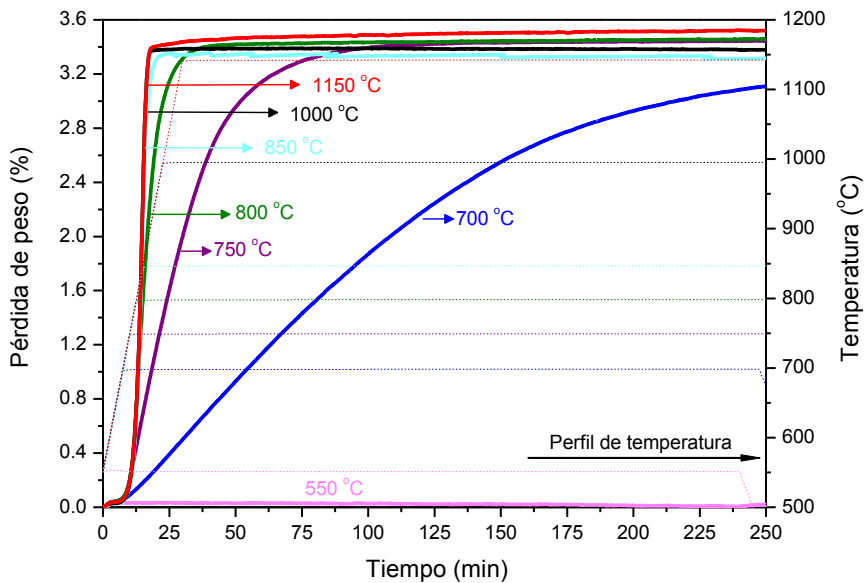


Figura 5.63. Estudio experimental de la primera etapa del proceso: transformación de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 . Caudal de N_2 50 ml/min; rampa de calentamiento de 20 °C/min; masa de Mn_2O_3 50 mg

Por otra parte, se realizó un estudio del proceso a temperaturas comprendidas entre 1300 °C y 1500 °C (Figura 5.64), entre las cuales, según los estudios previos tiene lugar la segunda reacción de reducción implicada en el proceso de reducción térmica del ciclo termoquímico objeto de estudio.

En la Figura 5.64 se puede ver que, en este caso, tienen lugar dos etapas de pérdida de peso. La primera de ellas es igual para todas las temperaturas, y corresponde con la primera reacción de descomposición térmica del Mn_2O_3 a Mn_3O_4 , a $T < 950$ °C. Sin embargo, para la segunda etapa se puede ver como al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad a la que tiene lugar la transformación. Al igual que ocurría cuando se examinaban los datos de la primera etapa, en este caso también se puede ver que entre 1450 °C y 1500 °C apenas existe diferencia en el resultado final de pérdida de peso, que se encuentra en torno al 7 % tal y como determina el cálculo teórico según estequiometría de la reacción (ecuación 5.2).

5. RESULTADOS

A continuación, en las ecuaciones 5.1 y 5.2 se muestra el cálculo detallado de la pérdida de peso obtenida por estequiometría de reacción.

$$3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$$

$$\frac{1\text{g Mn}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1\text{mol Mn}_2\text{O}_3}{158\text{g}} \cdot \frac{0,5\text{mol O}_2}{3\text{mol Mn}_2\text{O}_3} \cdot \frac{32\text{g}}{1\text{mol O}_2} \cdot 100}{1\text{g}} = 3,4\%$$
(5.1)

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$$

$$\frac{0,966\text{g Mn}_3\text{O}_4 \cdot \frac{1\text{mol Mn}_3\text{O}_4}{229\text{g}} \cdot \frac{0,5\text{mol O}_2}{1\text{mol Mn}_3\text{O}_4} \cdot \frac{32\text{g}}{1\text{mol}} \cdot 100}{0,966\text{g}} = 7\%$$
(5.2)

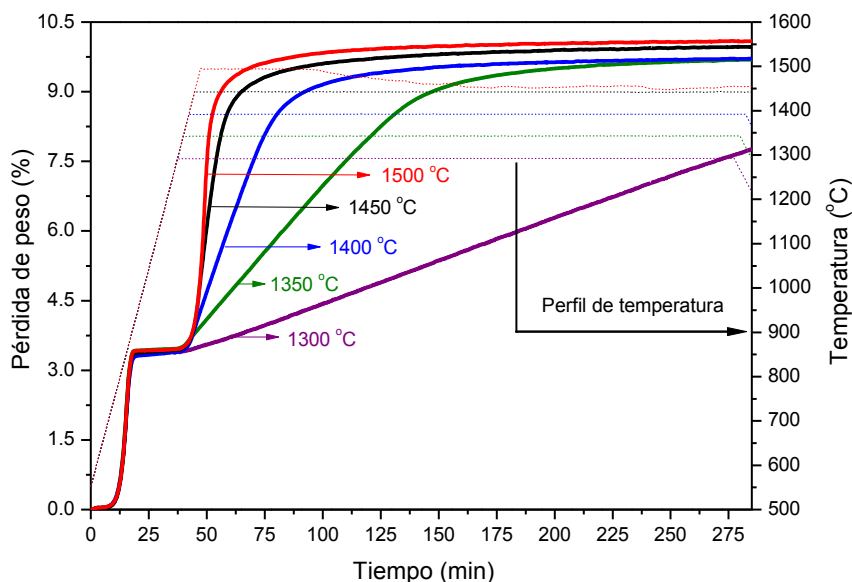


Figura 5.64. Datos experimentales en isotermo para la primera etapa del proceso: transformación de Mn₂O₃ en Mn₃O₄. Caudal de N₂ 50 ml/min; rampa de calentamiento de 20 °C/min; masa de Mn₂O₃ 50 mg

5.2. Validación experimental de la reducción térmica del ciclo Mn₂O₃/MnO

Comparando los resultados experimentales que se muestran en las figuras 5.63 y 5.64 con los obtenidos mediante el estudio teórico realizado en el apartado 5.1 se puede ver que el resultado de los cálculos realizados se ajusta bastante a la realidad. En la Tabla 5.3 se muestra un resumen de las temperaturas obtenidas teórica y experimentalmente. Se puede ver que para la primera reacción de reducción hay poca diferencia entre la temperatura de inicio teórica y experimental. Sin embargo, experimentalmente, la temperatura a la que se completa la reacción es superior a la que predice el estudio teórico. Por otra parte, la segunda reacción comienza a una temperatura experimental de 1200 °C, 325 °C inferior a la predicción hecha por el programa. Esta diferencia tan significativa se debe a que las reacciones se llevan a cabo, a diferencia del estudio teórico, haciendo pasar un flujo de gas inerte que arrastra el oxígeno producido y desplaza el equilibrio hacia los productos de reacción. De ahí que aparezcan a temperaturas inferiores a las estimadas por el programa. A modo de resumen comparativo, en la Tabla 5.4 se muestran los porcentajes de pérdida de peso calculados en los ensayos llevados a cabo.

Tabla 5.3. Tabla comparativa de resultados teóricos y experimentales

3 Mn₂O₃ → 2 Mn₃O₄ + ½ O₂ Mn₃O₄ → 3 MnO + ½ O₂				
	T_{teórica}	T_{experimental}	T_{teórica}	T_{experimental}
Inicio	650 °C	680 °C	1525 °C	1200 °C
Fin	870 °C	950 °C	1600 °C	1500 °C

Tabla 5.4. Porcentajes de pérdidas de peso alcanzados para reacciones a elevada temperatura en termobalanza y mufla tubular

Pérdida de peso (%)		
T (°C)	TG	Mufla
1350	9,5	8,2
1400	9,7	9,3
1450	9,8	10,5
1500	9,9	12,8

5. RESULTADOS

Como se puede ver en la Tabla 5.4, a medida que aumenta la temperatura de reacción la pérdida de peso observada en la termobalanza se incrementa, de la misma forma que ocurre en los ensayos realizados en la mufla tubular. Además, si se comparan los porcentajes de pérdida de peso observados en la mufla tubular con los de la termobalanza se puede ver que los primeros, a 1450 °C y 1500 °C, son ligeramente superiores a los segundos. Esto se puede explicar como una consecuencia de la precisión de la medida. En la mufla tubular solo se puede determinar el peso inicial y el peso final de la muestra, mientras que en la termobalanza se hace un seguimiento a lo largo de todo el programa de temperatura de la reacción. De esta forma, en los experimentos realizados en termobalanza se ha introducido una primera etapa de calentamiento a 150 °C para eliminar la humedad y que no interfiera en el resultado, comprobándose que el porcentaje de humedad, y la pérdida de peso asociada a ésta, ronda el 1 % en peso. En la mufla tubular no se puede diferenciar entre el porcentaje de pérdida debido a la pérdida de humedad por calentamiento y el que se da como consecuencia de la reacción, lo que podría explicar en parte las diferencias observadas entre los datos de la Tabla 5.2 y Tabla 5.4.

A la vista de los resultados obtenidos mediante el análisis de las muestras sólidas por difracción de rayos X y los ensayos termogravimétricos se confirma que las reacciones involucradas en la primera etapa del ciclo termoquímico Mn_2O_3/MnO tienen lugar de manera consecutiva de forma que en ningún momento se puede observar coexistencia de las tres especies sólidas que intervienen en el proceso. Además, estos resultados corroboran que las dos etapas de pérdida de peso, observadas en las medidas proporcionadas por los ensayos realizados en termobalanza, se corresponden con las dos reacciones que tienen lugar durante el proceso respectivamente.

Para finalizar con este apartado, se realizó una simulación en ASPEN con los caudales y las cantidades de muestra empleados en los ensayos experimentales llevados a cabo en la termobalanza, 50 cm³/min de N₂ y 50 mg de Mn₂O₃ (Figura 5.65) para así poder ver como se ajustan las simulaciones teóricas a los ensayos experimentales y viceversa.

Como se puede ver en la Figura 5.65, la primera reacción tendría que empezar a producirse a partir de 500 °C y finalizar en torno a 600 °C. Experimentalmente se ha podido observar que a 550 °C apenas existe transformación de Mn₂O₃ en Mn₃O₄, sin

embargo a 700 °C dicha transformación ya es significativa. Aunque en este caso los resultados del estudio teórico difieran ligeramente de los del experimental, hay que tener en cuenta que el estudio termodinámico proporciona composiciones en equilibrio sin tener en cuenta la velocidad de reacción, que se ve favorecida por el incremento de temperatura. Por ello, el que experimentalmente no se haya observado transformación a 550 °C durante las 4 h de duración del ensayo, no quiere decir que no pueda tener lugar la transformación prevista por la simulación termodinámica si se mantuviera la temperatura de reacción durante más tiempo. Por otra parte, si se analiza la segunda transformación, en la Figura 5.65 se puede ver como la conversión de Mn_3O_4 en MnO ocurriría a partir de 1250 °C y en torno a 1350 °C ya se habría completado. Experimentalmente, se ha podido comprobar que a 1300 °C existe dicha transformación y a partir de 1400 °C apenas existe diferencia en la cantidad de Mn_3O_4 convertida, por lo que este valor se podría considerar como temperatura a partir de la cual la reacción se ha producido completamente. Según todo lo explicado, se podría decir que las predicciones termodinámicas obtenidas con ASPEN reproducen bastante bien la realidad, ya que hay que tener en cuenta que los resultados reales son normalmente menos favorables que las estimaciones teóricas, de ahí que los valores reales de temperatura a los que tienen lugar las reacciones experimentales sean ligeramente superiores. Además, como ya se ha dicho anteriormente, los cálculos termodinámicos no tienen en cuenta aspectos cinéticos de la reacción química o difusional que son los principales responsables de que el proceso no ocurra de una manera ideal y se requieran temperaturas superiores a las teóricas. Estos aspectos serán objeto de estudio en apartados posteriores.

5. RESULTADOS

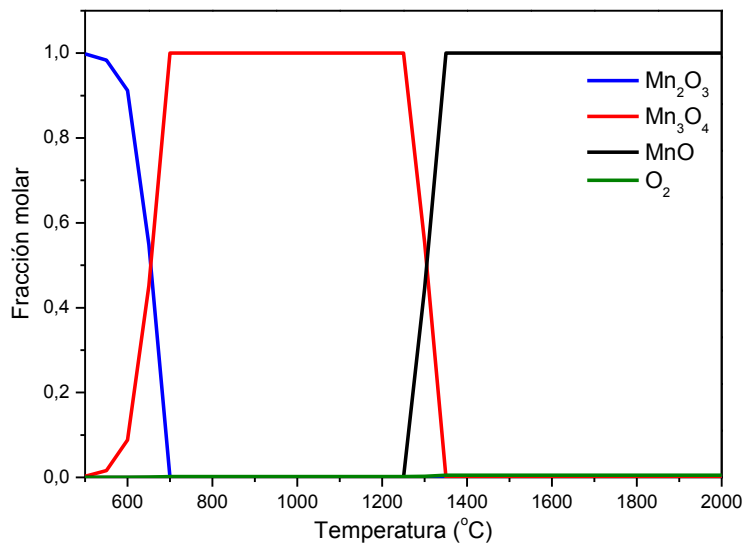


Figura 5.65. Composiciones de equilibrio en función de la temperatura con las condiciones empleadas en los ensayos experimentales (simulación realizada con ASPEN)

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

En el apartado anterior ha quedado demostrado que la reducción térmica de Mn_2O_3 provoca una pérdida de peso en la muestra, directamente relacionada con la liberación de oxígeno que se produce a lo largo del proceso, que se puede registrar en función del tiempo y de la temperatura empleando para llevar a cabo el ensayo una termobalanza.

5.3.1. Ensayos preliminares

En primer lugar, se pensó que los resultados de los ensayos experimentales en isoterma (Figura 5.63 y Figura 5.64) se podrían ajustar a una cinética de primer de orden, ya que las reacciones implicadas no son catalíticas. Sin embargo, se comprobó que no era así ya que los datos experimentales parecían ajustar mejor a una cinética de orden cero. Este resultado implicaría que la reacción es independiente de la concentración de reactivo, concretamente para este caso, de la cantidad de Mn_2O_3 inicial. Sin embargo, esto no tendría mucho sentido puesto que, como ya se ha dicho anteriormente, no se está trabajando con una reacción catalítica en la que la velocidad pueda ser independiente de los reactivos porque únicamente se vea afectada por la cantidad de catalizador empleada. Por tanto, se empezó a investigar la posibilidad de que la descomposición térmica del óxido observada pudiera estar dominada por el control difusional.

Para comprobar si lo que estaba ocurriendo realmente se corresponde con esta suposición y la velocidad de reacción en las condiciones experimentales es independiente de la cantidad de Mn_2O_3 de partida se llevaron a cabo una serie de ensayos experimentales en los que se modificó la masa inicial de dicho óxido (Figura 5.66).

En la Figura 5.66 se puede ver que la conversión total no depende de la masa inicial de Mn_2O_3 empleada, ya que el porcentaje de pérdida de peso alcanzado es aproximadamente el mismo para los tres ensayos realizados. Sin embargo, el tiempo necesario para alcanzar dicha conversión depende significativamente de la masa inicial de Mn_2O_3 . Si se comparan los intervalos de tiempo necesarios se observa que éstos se incrementan a medida que aumenta la masa inicial de óxido. En la Figura 5.67, se puede ver con mayor claridad los valores absolutos de pérdida de peso. En ella se aprecia que al aumentar la masa de Mn_2O_3 de partida aumenta la pérdida de peso y aumenta el tiempo

5. RESULTADOS

requerido para completarse la transformación. De esta forma el porcentaje de pérdida de peso se mantiene constante y la velocidad media de reacción también. En la Tabla 5.5 se pueden ver los datos numéricos que confirman esta explicación. Al multiplicar por 2 la masa inicial se dobla tanto la pérdida de peso, en mg, como el tiempo que tarda en completarse la reacción. Por tanto, como ya se comentaba anteriormente, la velocidad se mantiene constante, lo que sugiere que la velocidad de reacción está siendo gobernada por el control difusional por parte del transporte del O_2 liberado en la transformación.

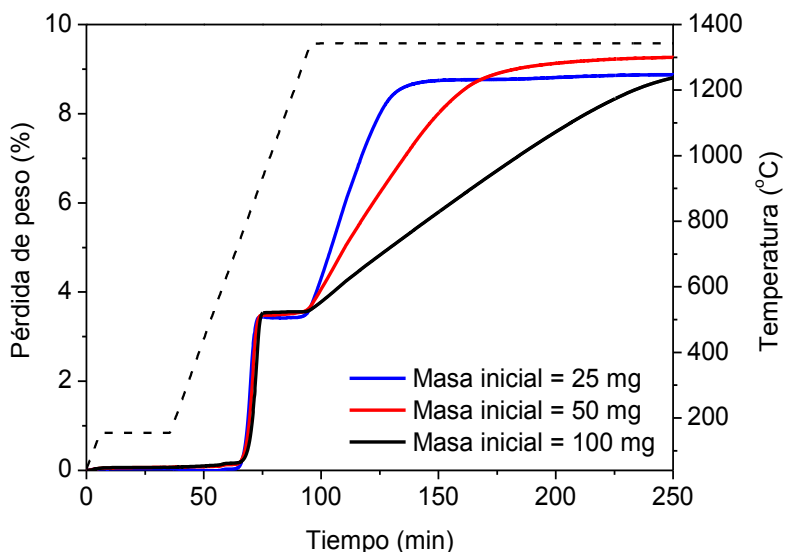


Figura 5.66. Conversión en % alcanzada en los ensayos termogravimétricos realizados a 1350 °C/min con un caudal de N_2 de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, partiendo de distintas masas de Mn_2O_3

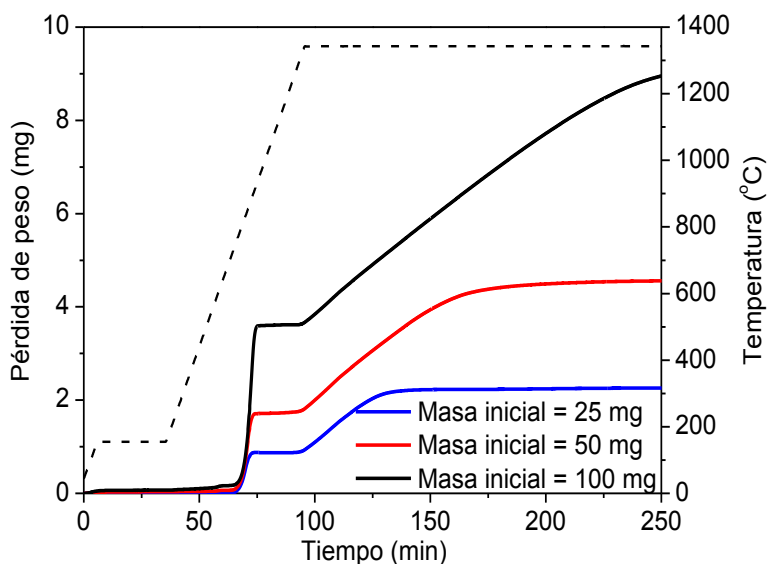


Figura 5.67. Conversión en valor absoluto (mg) alcanzada en los ensayos termogravimétricos realizados a 1350 °C/min con un caudal de N_2 de 50 cm^3/min , partiendo de distintas masas de Mn_2O_3

Tabla 5.5. Velocidades de reacción para distintas masas

Cantidad de muestra (mg)	Duración de la etapa 2 (min)	Pérdida de peso (mg)	Velocidad (mg/min)
25	39	1,2	0,031
50	79	2,5	0,031
100	154	5,3	0,034

Para comprobar hasta qué punto la velocidad de reacción se está viendo controlada por la difusión del oxígeno presente en el medio de reacción como consecuencia de las reacciones que tienen lugar, se realizaron dos experimentos a 1350 °C en los que se mantuvo constante la masa de Mn_2O_3 empleada y se varió el caudal de N_2 empleado (Figura 5.68).

5. RESULTADOS

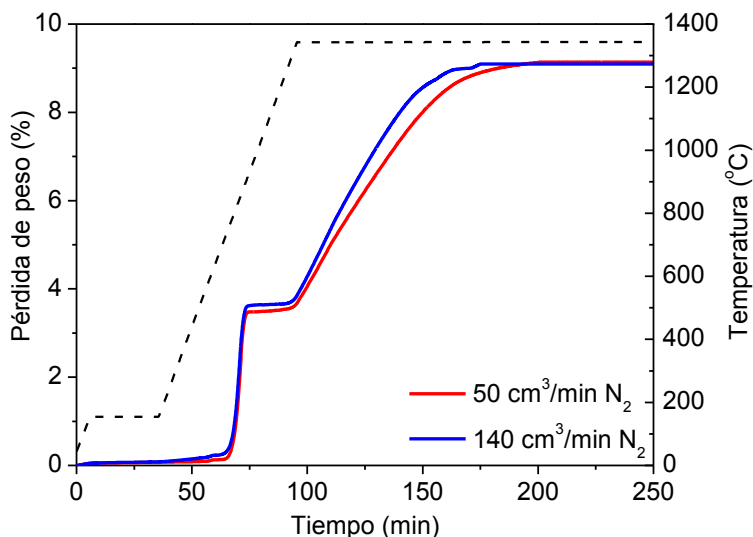


Figura 5.68. Ensayos termogravimétricos a 1350 °C con distintos caudales de N₂

Al aumentar el caudal de nitrógeno disminuye la presión parcial de oxígeno en la fase gas, por lo que según el principio de Le Chatelier, la reacción se desplazaría hacia los productos y debería observarse un aumento en el porcentaje de pérdida de peso a temperaturas inferiores a la correspondiente a la conversión máxima. Experimentalmente se puede ver un ligero aumento del porcentaje de pérdida de peso para cada instante de tiempo entre 100 y 180 minutos, sin embargo el porcentaje final alcanzado es el mismo para ambos ensayos. Por otra parte, los resultados experimentales mostrados en la Figura 5.68 se podrían interpretar como un ligero incremento en la velocidad de reacción lo cual podría ser indicativo de que, la cantidad de oxígeno presente en el medio es limitante. Esto sería debido a que cuanto menos favorecida se encuentre la difusión del oxígeno a través de la capa de sólido formada, los resultados de velocidad de reacción observados serían peores ya que el oxígeno liberado, como consecuencia de la reducción del Mn₂O₃, podría ser empleado en volver a oxidar el MnO formado.

En este primer intento de llevar a cabo el modelado cinético de la primera etapa del ciclo termoquímico del Mn₂O₃ se ha podido ver que se trata de un proceso complejo en el que hay que tener muy presentes los aspectos relacionados con el control difusional. Además,

dado que el proceso no se ajusta a una cinética ordinaria en condiciones isoterma y que, a temperaturas elevadas, parte de la reacción se produce antes de alcanzar la temperatura deseada, es decir a temperatura no constante, se decidió trabajar en condiciones no isoterma y llevar a cabo los estudios pertinentes de forma dinámica.

A) Estudio de la difusión externa a partir del caudal de gas

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, todo parece indicar que la presencia de O_2 en el medio de reacción tiene efectos significativos en los resultados que se observan en los ensayos experimentales. Por una parte, la presencia de una elevada cantidad de O_2 en el medio de reacción no favorece el desplazamiento hacia la formación de productos. Por otra, puede provocar la aparición de fenómenos de reoxidación que ralenticen el proceso o den lugar a valores de conversión inferiores a las predecibles.

Experimentalmente, el efecto de estos fenómenos se puede evaluar variando el caudal de gas inerte que pasa a través del medio de reacción, cuya función es purgar el sistema, arrastrando el O_2 liberado como producto de la reacción.

En principio, cabe esperar que cuanto mayor sea este caudal de gas, más rápido se eliminará el oxígeno del medio y por tanto las condiciones de reacción serán más favorables. Esta suposición inicial debería observarse en los ensayos de manera que cuanto mayor es el caudal de N_2 que pasa a través del medio las reacciones se completan en menor tiempo o las conversiones alcanzadas a cada temperatura son mayores. En la Figura 5.69 se puede ver que esto es así y que a partir de un caudal de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ no se observan cambios en la forma de llevarse a cabo las reacciones. Por ello se decidió continuar trabajando con este caudal de gas inerte y se descartó el efecto de la difusión externa en el proceso.

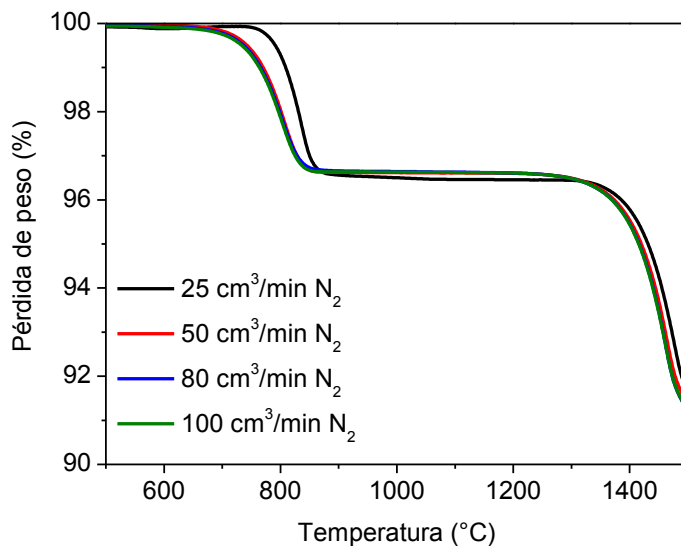


Figura 5.69. Estudio de la influencia del caudal de gas inerte mediante ensayos termogravimétricos realizados con 50 mg iniciales de Mn_2O_3 y una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

B) Estudio de la difusión interna a través del tamaño de partícula

Para evaluar la influencia de la difusión interna se realizan ensayos termogravimétricos en los que únicamente se modifica el tamaño de partícula.

En la Figura 5.70 se representan los resultados obtenidos en experimentos a partir de diferentes tamaños de partícula. En principio, parece que los fenómenos de difusión interna apenas afectan a la velocidad a la que transcurren las reacciones con los tamaños de partícula estudiados. Tampoco influyen de manera significativa en los rangos de temperatura a los que tienen lugar cada una de las reacciones ni a los resultados de pérdida de peso de la etapa global. Por todo ello, y teniendo en cuenta que, desde el punto de vista industrial, conviene tener el material aglomerado porque los tamaños de partícula muy pequeños dan lugar a elevadas pérdidas de carga durante el proceso, se va

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

a tomar el tamaño del óxido comercial ($> 50 \mu\text{m}$) como el óptimo para continuar con los estudios experimentales.

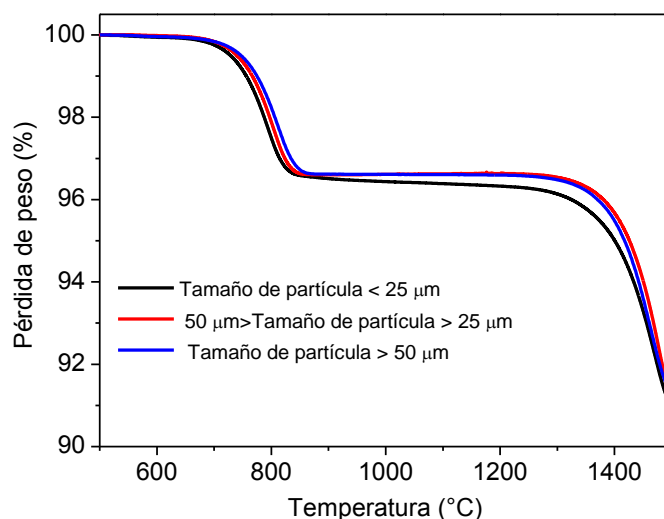


Figura 5.70. Estudio de la influencia del tamaño de partícula Mn_2O_3 a través de ensayos termogravimétricos realizados con tamaños de partícula comprendidos entre $25 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$, rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, caudal de $\text{N}_2 = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$ y 50 mg de Mn_2O_3

C) Estudio de la difusión en el lecho a partir de la masa inicial

La masa inicial de Mn_2O_3 empleada en los ensayos también puede ser un factor importante a tener en cuenta cuando se pretende evitar o minimizar los efectos desfavorables de la difusión a través del lecho. Dado que el tamaño del crisol empleado para llevar a cabo los ensayos termogravimétricos es constante, cuanto mayor sea la masa inicial de óxido mayor será el volumen de crisol ocupado por la fase sólida y el espesor de ésta. Así, el oxígeno que se produce en las reacciones tendrá que recorrer un camino más largo a través de la fase sólida hasta alcanzar la superficie para ser arrastrado por el gas inerte. Además aumenta la posibilidad de que moléculas puedan dar lugar a

5. RESULTADOS

fenómenos de reoxidación que pueden ralentizar las reacciones y hacer que las conversiones alcanzadas sean menores. En la Figura 5.71 se pueden ver los resultados obtenidos al realizar ensayos termogravimétricos en los que únicamente se modificó la masa inicial de óxido.

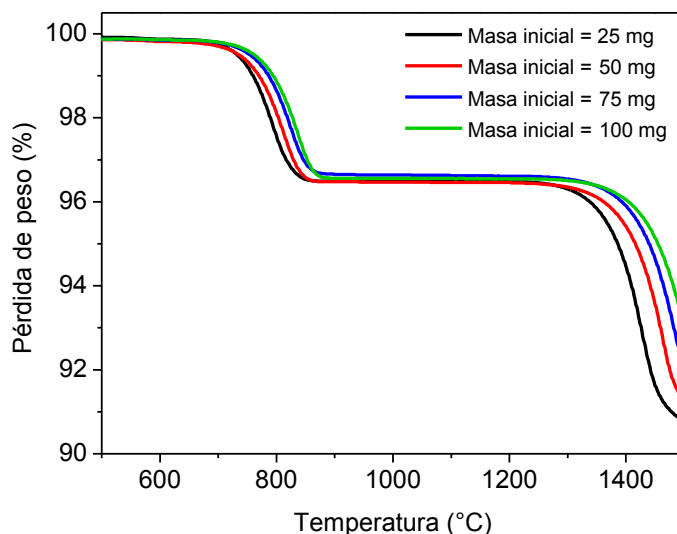


Figura 5.71. Estudio de la influencia de la masa inicial de Mn_2O_3 a través de ensayos termogravimétricos realizados con una rampa de calentamiento de $10\text{ °C}/\text{min}$ y $50\text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 , $d_p > 50\text{ }\mu\text{m}$

A la vista de los resultados que se muestran en la Figura 5.71, se observa que a medida que aumenta la masa inicial de óxido las reacciones comienzan a temperaturas superiores y transcurren de manera más lenta. Además, la segunda reacción del proceso, que ocurre a partir de aproximadamente 1250 °C , alcanza un valor de pérdida de peso más próximo al valor esperado teóricamente cuanto menor es la cantidad de fase sólida.

Por tanto, se puede decir que los fenómenos difusionales están presentes en el proceso y adquieren una mayor importancia a medida que la fase sólida aumenta su espesor, por lo

que habrá que ser cuidadoso con la masa de sólido a seleccionar para realizar el estudio cinético.

D) Efecto de la composición del gas de arrastre

Como se ha podido ver hasta aquí, lo más recomendable es llevar a cabo el proceso minimizando la cantidad de oxígeno en el medio de reacción. Sin embargo, el uso de una corriente de gas inerte como gas de purga encarece el proceso significativamente por lo que sería muy positivo desde el punto de vista económico poder emplear, por ejemplo, una corriente de aire como gas de arrastre.

Para comprobar como afecta al desarrollo de las reacciones la composición del gas de arrastre se realizaron dos ensayos en termobalanza que únicamente se diferenciaban en la composición de la atmósfera del medio de reacción. En uno de ellos el proceso se llevaba a cabo en una atmósfera inerte, 100 % N_2 , mientras que en el otro ésta estaba formada por aire, 79 % N_2 y 21 % O_2 . Los resultados obtenidos, Figura 5.72, muestran claramente que cuando la atmósfera en la que se lleva a cabo el ensayo es inerte el proceso consta de dos etapas de reacción tal como se esperaba en base al estudio teórico realizado en el apartado 5.1. Sin embargo cuando el experimento se realiza en atmósfera oxidante, con un 21 % de O_2 , en el intervalo de temperaturas estudiado tan sólo tiene lugar la primera de las dos reacciones involucradas en el proceso. Además, se puede ver que en atmósfera inerte la primera reacción comienza a unos 650 °C y transcurre en 20 minutos aproximadamente, mientras que en atmósfera oxidante esta misma reacción comienza en torno a 900 °C y tiene lugar de manera más instantánea, se completa en aproximadamente 5 minutos. Este hecho se explica teniendo en cuenta que, en el ensayo realizado en atmósfera oxidante, la temperatura a la que transcurre la reacción es 250 °C superior a la del ensayo llevado a cabo en atmósfera inerte y, como ya se vió anteriormente, la temperatura incrementa la velocidad a la que tienen lugar las reacciones involucradas en este proceso. Sin embargo se puede ver que efectivamente la presencia de oxígeno en el medio hace que la temperatura requerida para llevar a cabo el proceso sea significativamente superior y además no se alcance la reducción completa a MnO .

5. RESULTADOS

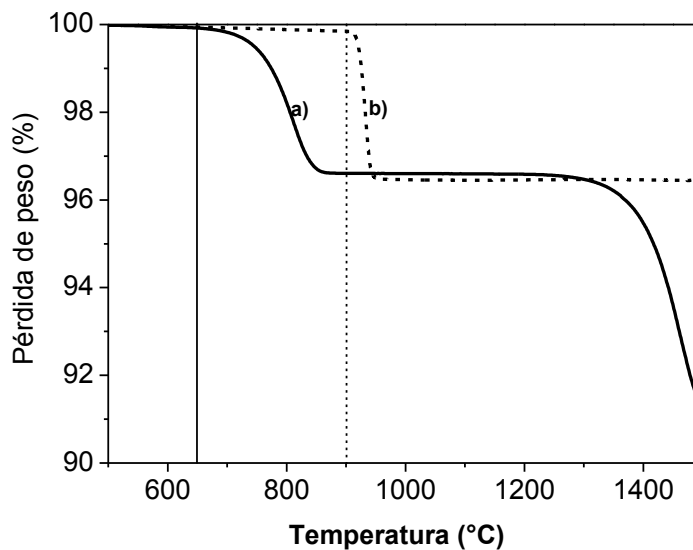


Figura 5.72. Ensayos termogravimétricos realizados en las siguientes condiciones: a) 50 cm³/min de N₂; 10 °C/min; masa inicial de Mn₂O₃ 50 mg; b) 50 cm³/min de aire; 10 °C/min; masa inicial de Mn₂O₃ 50 mg

Para verificar que la pérdida de peso observada en el ensayo realizado en termobalanza es, efectivamente, debida a la reacción de reducción de Mn₂O₃ en MnO, se decidió reproducir este mismo ensayo en una mufla tubular para así poder analizar la composición de los sólidos resultantes. En la Figura 5.73 se pueden ver los resultados obtenidos al analizar mediante difracción de rayos X el sólido resultante.

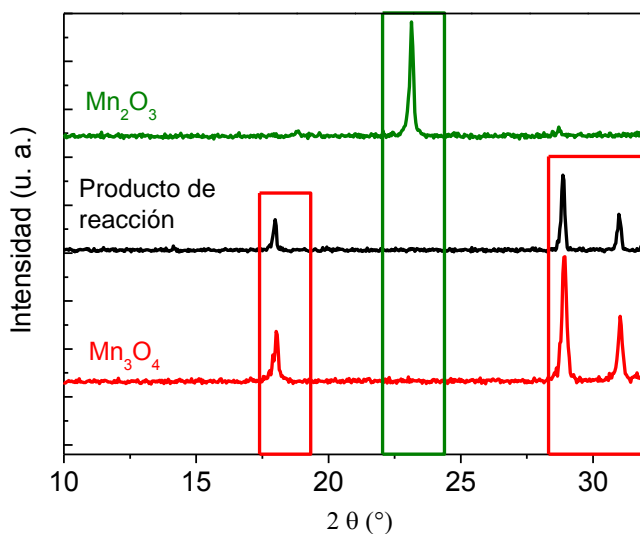


Figura 5.73. Análisis mediante DRX de los productos sólidos de reacción en mufla tubular. Rampa de calentamiento 10 °C/min hasta 1500 °C y 50 cm³/min de aire

Como se puede ver en la Figura 5.73 el producto de reacción obtenido después de someter al Mn_2O_3 al tratamiento térmico a 1500 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un caudal de aire de 50 cm³/min, es Mn_3O_4 . Por tanto se confirma que la presencia de oxígeno en la atmósfera del medio de reacción ralentiza el proceso, como consecuencia de posibles fenómenos de reoxidación.

Para poder analizar de manera más clara los fenómenos de reoxidación que pueden estar teniendo lugar durante el proceso, como consecuencia de la presencia de O_2 en el medio, se realizó un ensayo termogravimétrico partiendo de 50 mg de MnO y una corriente de 50 cm³/min de aire. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.74.

5. RESULTADOS

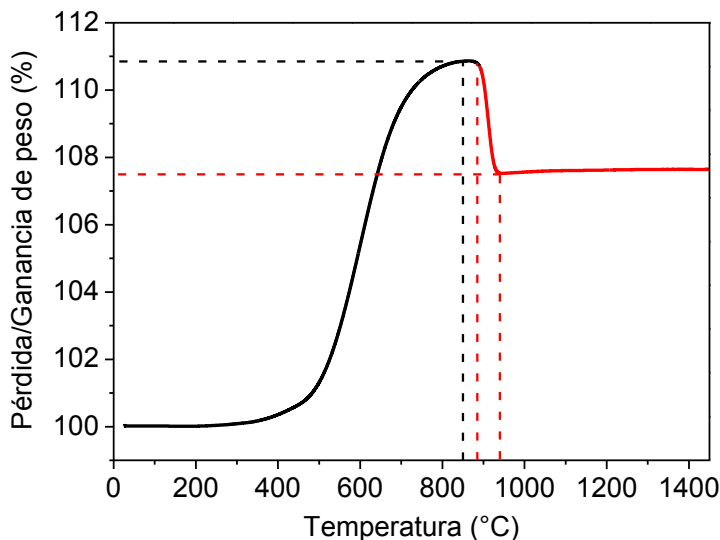


Figura 5.74. Ensayo termogravimétrico de reoxidación de MnO. Rampa de calentamiento 10 °C/min hasta 1500 °C y 50 cm³/min de aire para 50 mg de MnO

En la Figura 5.74 se puede ver que al someter a la especie de MnO a un ensayo termogravimétrico, en el que se eleva la temperatura hasta 1450 °C, bajo atmósfera oxidante, el óxido experimenta un aumento de peso paulatino entre 300 °C y 800 °C que, en términos porcentuales, supone un 10,9 %. Teniendo en cuenta que la reducción térmica completa de Mn₂O₃ a MnO, proceso inverso al que se está analizando en este apartado, da lugar a una pérdida de peso de 10,4 % se podría decir que el incremento de peso observado entre 300 y 800 °C en la Figura 5.74 se corresponde con la oxidación completa de MnO a Mn₂O₃. A partir de 800 °C se mantiene el peso durante un breve espacio de tiempo. Seguidamente, entre 890 y 950 °C, el sólido experimenta una brusca pérdida de peso del 3,4 %. Teniendo en cuenta que la reducción de Mn₂O₃ a Mn₃O₄ se produce en torno a las temperaturas citadas y que el valor de pérdida de peso teórico para dicha reacción es, precisamente, del 3,4 % cabe esperar que la especie presente en el medio al final del análisis cuyos resultados se muestran en la Figura 5.74 sea el óxido intermedio, Mn₃O₄.

Para confirmar la identidad de la especie obtenida al final del ensayo termogravimétrico, se realizó el mismo ensayo en una mufla tubular y el sólido resultante se analizó mediante difracción de rayos X dando lugar a los resultados que se muestran en la Figura 5.75.

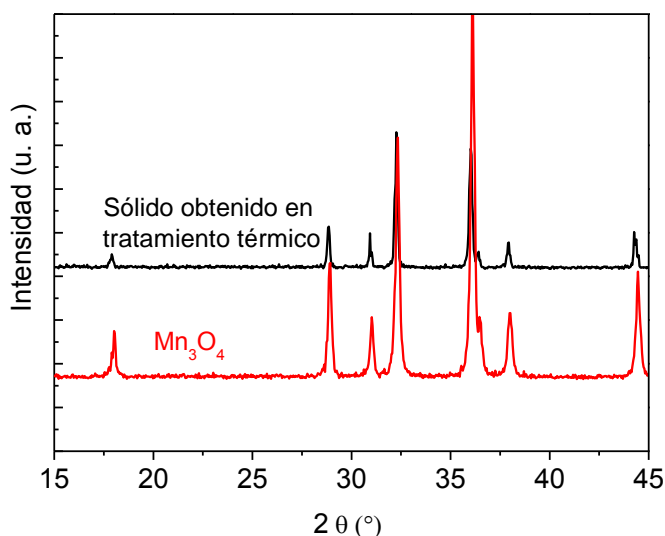


Figura 5.75. Análisis mediante DRX del sólido obtenido del tratamiento térmico en mufla tubular realizado bajo las siguientes condiciones: rampa de calentamiento 10 °C/min hasta 1500 °C y 830 cm^3/min de aire para 2 g de MnO

A la vista de la coincidencia total que se observa en la Figura 5.75 entre el difractograma del patrón de Mn_3O_4 y de la muestra objeto de estudio, se puede decir que, efectivamente, la presencia de O_2 en el medio de reacción, a elevadas temperaturas, induce fenómenos de reoxidación que transforman el MnO en Mn_3O_4 dando lugar a pérdidas de eficiencia en el proceso global.

E) Efecto de la rampa de calefacción

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, dada la dificultad para trabajar de forma isoterma, debido a las altas temperaturas requeridas por el proceso, se decidió trabajar en dinámico y ver la evolución de las reacciones a medida que aumenta la

5. RESULTADOS

temperatura. Hay que tener en cuenta que en función de lo rápida que sea la rampa de temperatura la muestra permanecerá más o menos tiempo cada temperatura y como consecuencia de esto el tiempo para que se lleven a cabo las reacciones involucradas en el proceso no será el mismo en función de la rampa de calentamiento empleada. En la Figura 5.76 se pueden ver los resultados obtenidos al realizar experimentos en los que únicamente se modificó la rampa de temperatura.

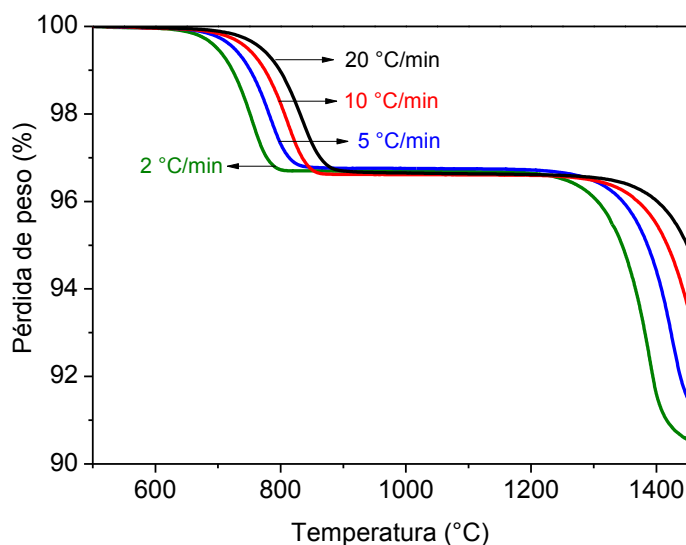


Figura 5.76. Estudio de la influencia de la rampa de temperatura en la etapa de reducción térmica mediante ensayos termogravimétricos empleando un caudal de $N_2 = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$ y 50 mg de Mn_2O_3

Como se aprecia en la Figura 5.76 la primera reacción comienza en torno a 600 °C en todos los ensayos sin embargo cuanto mayor es la rampa de temperatura empleada, más rápida, la reacción comienza de forma más lenta y se produce a temperaturas superiores. Así, se puede ver que en el ensayo en el que se utiliza la rampa de 2 °C/min la reacción llega a su fin a la temperatura de 800 °C mientras que para la rampa de 20 °C/min la reacción no se completa hasta 900 °C, aproximadamente. Cabe destacar que en todos los casos la reacción de reducción Mn_2O_3/Mn_3O_4 se completa y alcanza el 3,4 % de pérdida de peso esperado. La segunda reacción de reducción, Mn_3O_4/MnO comienza en torno a

1200 °C y de nuevo se puede ver que cuanto mayor es la rampa de calentamiento más despacio transcurre la reacción. Además en este caso se puede ver en la Figura 5.76 que a pesar de que la temperatura alcanzada en todos los casos es de 1450 °C la reacción no se completa en ninguno de los casos, y a medida que aumenta la rampa de temperatura más se aleja el valor de pérdida de peso obtenido del esperado te, 7 %.

Al final, para elegir una rampa de temperatura hay que tener en cuenta que, además de la cinética del proceso, es importante seleccionar aquélla que permita alcanzar un óptimo entre tiempo de reacción y cinética del proceso. Por este motivo se descartó trabajar con la rampa de 2 °C/min, ya que requiere mucho tiempo de reacción y los materiales de la instalación tienen que soportar las altas temperaturas durante largos intervalos de tiempo, a pesar de que en estas condiciones la cinética del proceso sea más favorable. La rampa de 5 °C/min presenta un problema similar y la de 20 °C/min es demasiado rápida y no da lugar a que se complete la segunda reacción. Por todo ello, se decidió trabajar con la rampa de 10 °C/min, un valor intermedio.

5.3.2. Modelado cinético

Como se explicaba en apartados anteriores los estudios cinéticos se pueden realizar en condiciones isoterma y no isoterma (Vyazoykin y col., 1997). Sin embargo, en este caso, debido a las altas temperaturas requeridas para llevar a cabo las dos reacciones que están involucradas en la primera etapa del ciclo termoquímico objeto de estudio, es muy difícil realizar los ensayos en condiciones isoterma, ya que la reacción comienza antes de que se alcance la temperatura a la que se quiere trabajar en condiciones isoterma, incluso empleando elevadas rampas de calentamiento. Por ello, se decidió realizar el estudio desde un punto de vista no isoterma y, así, tener en cuenta en él la evolución de la temperatura a lo largo del proceso.

La ecuación cinética básica para técnicas no isoterma es una adaptación de la ecuación cinética para isoterma, cuya expresión se muestra en la ecuación 5.3.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (5.3)$$

5. RESULTADOS

donde α es la conversión, t el tiempo de reacción, T la temperatura, $k(T)$ la constante de velocidad dependiente de la temperatura (constante cinética) y $f(\alpha)$ el modelo de reacción que describe la dependencia de la velocidad de reacción con la conversión. La dependencia de k con la temperatura puede describirse con la ecuación de Arrhenius. De esta forma se obtiene la ecuación 5.4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5.4)$$

en la que E es la energía de activación y A el factor pre-exponencial. En el caso de trabajar en condiciones no isotermas, para una rampa de calentamiento constante ($\beta = dT/dt$), la dependencia del tiempo que aparece en las ecuaciones anteriores se puede eliminar dando lugar a la ecuación 5.5.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5.5)$$

A) Método de ajuste de modelos

La ecuación diferencial, ecuación 5.5, se puede resolver⁴⁵ seleccionando un modelo cinético para la función $f(\alpha)$ (Noisong y col., 2010). La estimación de los parámetros cinéticos para cada modelo se puede llevar a cabo mediante el ajuste de la ecuación a los datos experimentales, empleando para ello un método de regresión no lineal acoplada a un procedimiento de integración numérica para la resolución de ecuaciones diferenciales (Opfermann y col., 2000). La aplicación de estos métodos a reacciones en estado sólido ha sido muy criticada ya que suponen reacciones irreversibles y rechazan la influencia de la masa en el proceso. Sin embargo, considerando que las reacciones (R4) y (R5) se

⁴⁵ Todos los cálculos relativos al modelado cinético se han realizado con la ayuda de la herramienta de software matemático *MATLAB*. Al final de este trabajo se puede encontrar un anexo en el que se detallan los códigos de programación utilizados.

pueden formular como casos específicos de la reacción general (R6) (Czarnecki y col., 2000):



la hipótesis de reacción irreversible se justifica, normalmente, con el uso de un caudal de gas inerte elevado que permita considerar la concentración de C, en la atmósfera del proceso, prácticamente inexistente.

Por otra parte los procesos en estado sólido incluyen, obviamente, etapas elementales secuenciales de transporte de materia y reacción química con diferentes energías de activación y contribuciones a la velocidad de reacción media del proceso. Como consecuencia, los parámetros cinéticos calculados deben ser considerados como valores aparentes del proceso global (Khawam y col., 2006). En una primera aproximación, las curvas experimentales obtenidas en los ensayos termogravimétricos se ajustaron a diferentes modelos cinéticos para reacciones en estado sólido citadas en la Tabla 5.6.

Las ecuaciones se seleccionaron de una lista de 26 modelos cinéticos para reacciones en estado sólido encontrada en bibliografía (Noisong y col., 2010). La selección se realizó de acuerdo a la forma de los perfiles teóricos de α vs T correspondientes a cada modelo (Khawam y col., 2006). Como ambas reacciones tienen lugar de manera secuencial, se han ajustado independientemente (la etapa cinética no tiene que ser la misma en ambos casos) siguiendo la normalización de la conversión, α , de cada etapa individual (R4) y (R5) respectivamente. Para ello se estableció que cuando el peso de la muestra es del 100 % la conversión es 0 y cuando el peso de la muestra baja hasta el 96,6 %, que es el valor al que concluye la primera reacción, la conversión es 1. De esta forma se obtiene la ecuación de una recta con la que se puede calcular la conversión correspondiente a cada uno de los valores de pérdida de peso (%). Para la segunda reacción se siguió el mismo proceso sólo que en este caso la reacción comienza en el 96,6 % de pérdida de peso, dato que se corresponderá con el 0 de conversión y, teniendo en cuenta que en la segunda reacción se debería perder en torno al 7 % de peso, el valor de conversión 1 se le asigna a 89,7 %.

En la Figura 5.77 se muestran los datos experimentales y, a continuación, en la Figura 5.78 se pueden ver los datos de conversión normalizada para cada una de las reacciones, (R4) y (R5) respectivamente. En base a la forma que presentan las curvas de α vs. T de la

5. RESULTADOS

Figura 5.78 se realizó la selección de modelos a estudiar, descartando todos los que mostraron perfiles teóricos con una forma muy diferente a la que se puede observar en dicha figura.

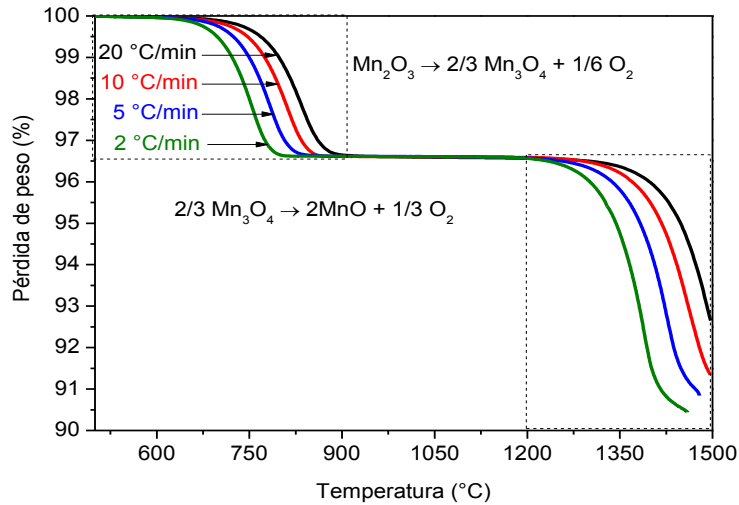


Figura 5.77. Ensayos termogravimétricos realizados con 50 mg de Mn_2O_3 , $50 \text{ cm}^3/\text{min N}_2$

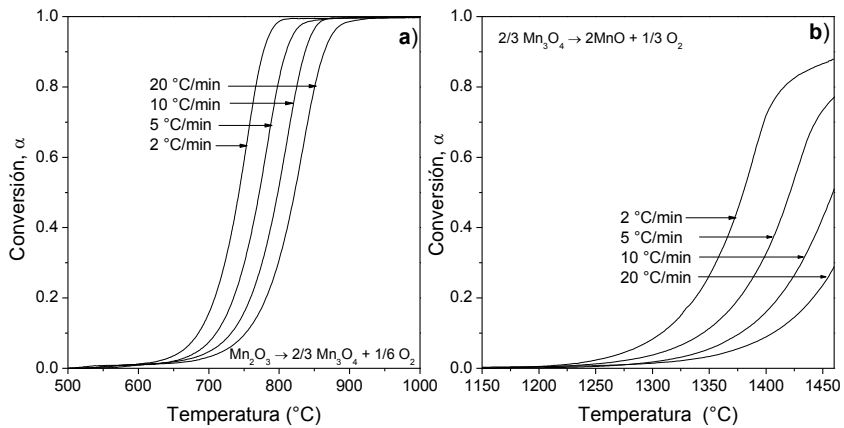


Figura 5.78. Datos experimentales termogravimétricos normalizados para a) reacción R4 y b) reacción R5

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

Tabla 5.6. Modelos cinéticos para reacciones en estado sólido (Noisong y col., 2010).

Modelo Cinético	Mecanismo Cinético	$f(\alpha)$
Modelos de orden cinético	F_0 Zero-order	1
	F_1 First-order	$1 - \alpha$
	$F_{1.5}$ One and a half order	$2 \cdot (1 - \alpha)^{1.5}$
	F_2 Second order	$(1 - \alpha)^2$
	F_3 Third order	$0.5 \cdot (1 - \alpha)^3$
Modelos de nucleación	A_2 Avrami-Erofeev	$2 \cdot (1 - \alpha) \cdot (-\log(1 - \alpha))^{0.5}$
	A_3 Avrami-Erofeev	$3 \cdot (1 - \alpha) \cdot (-\log(1 - \alpha))^{2/3}$
	A_4 Avrami-Erofeev	$4 \cdot (1 - \alpha) \cdot (-\log(1 - \alpha))^{3/4}$
	P_2 Power law	$2 \cdot \alpha^{0.5}$
	P_3 Power law	$3 \cdot \alpha^{2/3}$
	P_4 Power law	$4 \cdot \alpha^{3/4}$
Modelos de contracción	R_2 Contracting cylinder Model	$2 \cdot (1 - \alpha)^{0.5}$
	R_3 Contracting sphere Model	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$
Modelos de difusión	D_1 Parabola law (1-D diffusion)	$(2 \cdot \alpha)^{-1}$
	D_2 Valensi equation (2-D diffusion)	$(-\log(1 - \alpha))^{-1}$
	D_3 Jander equation (3-D diffusion)	$(3/2) \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
	D_4 Ginstling-Brounshtein equation	$(3/2) \cdot [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$
	D_5 Zhuravlev, Lesokin and Tempelman equation	$(3/2) \cdot (1 - \alpha)^{4/3} \cdot [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$

5. RESULTADOS

El ajuste directo de los modelos se llevó a cabo mediante la formulación de un problema de optimización que minimiza la suma de los errores cuadráticos residuales (SQR) a través de un método de programación cuadrática secuencial (SQP). La función objetivo se acopla con un método Runge-Kutta de cuarto orden para la resolución de la ecuación diferencial 5.5 empleando la ecuación cinética específica de cada modelo. La Tabla 5.7 resume los resultados obtenidos con los tres modelos a los que mejor se ajustaban los resultados experimentales, mientras que la Figura 5.79 muestra la buena concordancia que existe entre los datos calculados y los resultados experimentales.

Tabla 5.7. Parámetros cinéticos calculados para los mejores modelos de ajuste

Modelo cinético	Rampa de calentamiento, β (°C/min)	Mn ₂ O ₃ / Mn ₃ O ₄ (R4)			Mn ₃ O ₄ / MnO (R5)		
		$\log A$	E (kJ/mol)	SQR	$\log A$	E (kJ/mol)	SQR
F₁	2	10,75	269,44	0,50	12,04	485,39	6,20
	5	10,35	261,87	0,40	11,86	480,17	2,42
	10	10,28	261,20	0,53	12,98	517,22	0,09
	20	10,06	256,57	0,31	13,16	522,59	0,11
D₁	2	15,06	362,01	2,68	19,53	733,18	20,39
	5	15,13	363,20	2,79	15,90	624,98	11,69
	10	14,92	364,01	1,59	20,62	781,39	1,12
	20	14,65	360,56	1,22	24,29	905,04	0,02
R₃	2	8,39	235,15	0,41	9,28	417,83	10,16
	5	8,40	240,01	0,67	9,33	417,90	4,13
	10	7,98	226,40	0,29	10,97	469,13	0,20
	20	7,67	219,28	0,29	11,78	492,42	0,07

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

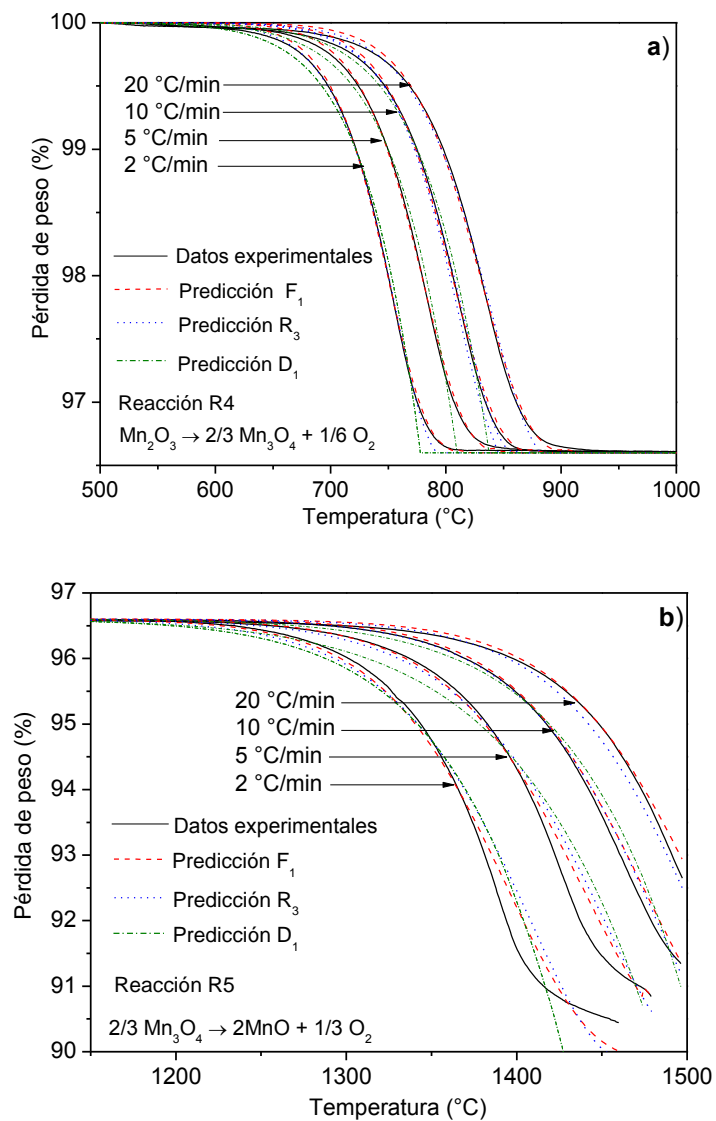


Figura 5.79. Comparación entre los datos experimentales y los calculados por los modelos de ajuste F_1 , R_3 y D_3 para: a) reacción R4 y b) reacción R5

5. RESULTADOS

Hay tres modelos que parten de diferentes suposiciones de mecanismo de reacción, como son el modelo F_1 , R_3 y D_1 , que ajustan muy bien los resultados experimentales. El mejor ajuste se obtuvo para el modelo de primer orden F_1 en el que la velocidad de reacción es proporcional a la reacción de reactivo restante. El modelo de contracción de volumen, R_3 , también reproduce bastante bien los resultados experimentales, especialmente para la reacción R5. Este modelo asume que la nucleación ocurre rápidamente en la superficie del sólido, reduciendo el volumen de la partícula sólida original. Finalmente, el modelo de difusión en una dimensión, D_1 , es el tercer modelo en términos de valores mínimos de SQR. En este modelo, la movilidad de los constituyentes del sistema está controlando la velocidad media y la conversión es directamente proporcional al espesor de la capa de producto formada (Khawam y col., 2006). Sin embargo, los tres modelos llevan a diferencias significativas en los valores de las energías de activación y a diferencias de varios órdenes de magnitud en los valores del factor preexponencial. Además, para un modelo fijado, los valores estimados de E y A son significativamente diferentes dependiendo de la rampa de temperatura experimental. Por tanto, para el modelo cinético de primer orden, F_1 , el modelo que mejor ajusta de todos los que se han probado hasta ahora, los valores de $\log A$ y E adoptan valores desde 10,6 hasta 10,75 y desde 256 hasta 269,44 kJ/mol, respectivamente, dependiendo de la rampa de calentamiento.

Opfermann (Opfermann y col., 2000) mostró que virtualmente cualquier modelo podría ajustar los resultados experimentales de un ensayo termogravimétrico cambiando la pareja de datos E y A . Este hecho es debido a la fuerte correlación existente entre ambos parámetros cinéticos lo que significa que se pueden obtener ajustes muy parecidos para valores muy diferentes de E y A . Esta relación entre $\log A$ y E está recogida en bibliografía de diferentes áreas de química, especialmente en catálisis heterogénea. Este fenómeno, llamado “efecto de compensación cinética” (kinetic compensation effect, KCE) ocurre cuando hay una relación lineal entre $\log A$ y E para una familia de procesos químicos relacionados (Zsako, 1976). Sin embargo, el origen de KCE no está claro, ya que podría tener significado físico o podría ser el resultado de una relación puramente matemática para cada caso particular (Barrie y col., 2012). La representación de $\log A$ vs E para los modelos que proporcionan los mejores ajustes se representan en la Figura 5.80.

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

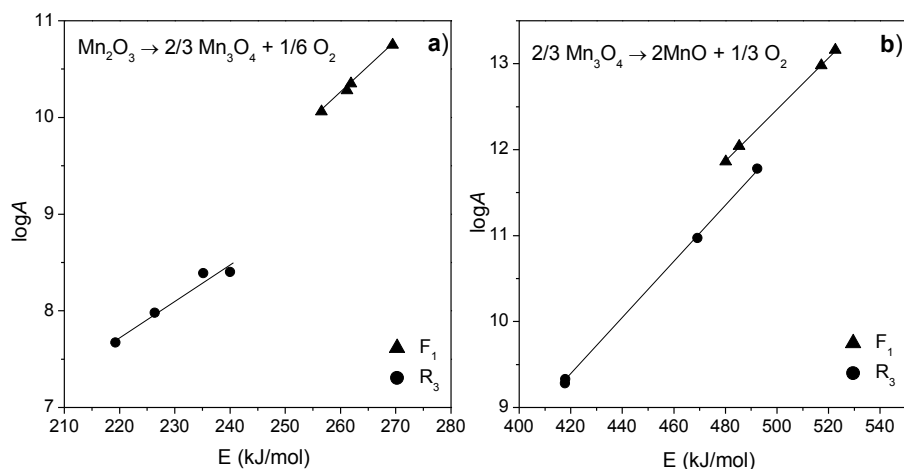


Figura 5.80. Relación lineal entre $\log A$ y E para diferentes rampas de calentamiento empleando los mejores ajustes de modelos mostrados anteriormente para: a) reacción R4, y b) reacción R5

Es evidente que todos los datos ajustan bien con una regresión lineal, siendo la pendiente muy similar para los dos modelos (una media de 0,035 con una desviación estándar de 0,004). Por tanto, el KCE parece estar involucrado en los resultados obtenidos ya sea por razones físicas, químicas o errores matemáticos. Sin embargo estos resultados no son aceptables desde un punto de vista teórico ya que la energía de activación debería ser un parámetro intrínseco del proceso, independientemente de la ecuación del modelo cinético o de la rampa de calentamiento empleada en el ensayo. De hecho hay muchos autores que proponen que los parámetros cinéticos pierden su relevancia en reacciones heterogéneas en estado sólido ya que no son aplicables los conceptos de “orden de reacción” y “concentración” (Liu y col., 2002). Por ello, los parámetros de KCE, pendiente e interceptación en la regresión lineal se pueden usar como parámetros cinéticos descriptivos de las reacciones más realistas. Sin embargo, E y $\log A$ son todavía parámetros cinéticos ampliamente aceptados para reacciones heterogéneas en estado sólido. Por esta razón se propuso otro enfoque para el cálculo de estos parámetros evitando el KCE. El modelo de ajuste previamente descrito se llevó a cabo simultáneamente para varios experimentos realizados con diferentes velocidades de calentamiento, asumiendo que los valores de E y A son independientes de β .

B) Ajuste de modelos mediante regresión no lineal multivariable

El ajuste simultáneo de curvas termogravimétricas obtenidas a diferentes rampas de calentamiento permite el cálculo de valores únicos de los parámetros de Arrhenius para un modelo cinético específico. De los 19 modelos cinéticos probados, de nuevo el mejor ajuste se obtiene con F_1 y R_3 . La Figura 5.81 muestra una buena concordancia entre los datos experimentales y la predicción del modelo desarrollado en ambos casos. Los valores de E y $\log A$ se presentan en la Tabla 5.8 (aquéllos modelos con valores de SQR superiores a 1000 no se muestran en la tabla dado el elevado error obtenido al reproducir los resultados experimentales). Sin embargo, los valores obtenidos para la energía de activación y el factor preexponencial con cada uno de los modelos con los que se ha hecho el estudio muestran una significativa disparidad. Por esta razón sería necesario determinar un modelo cinético independiente del valor de la energía de activación directamente de los datos experimentales para estimar un valor de E con mayor significado físico.

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

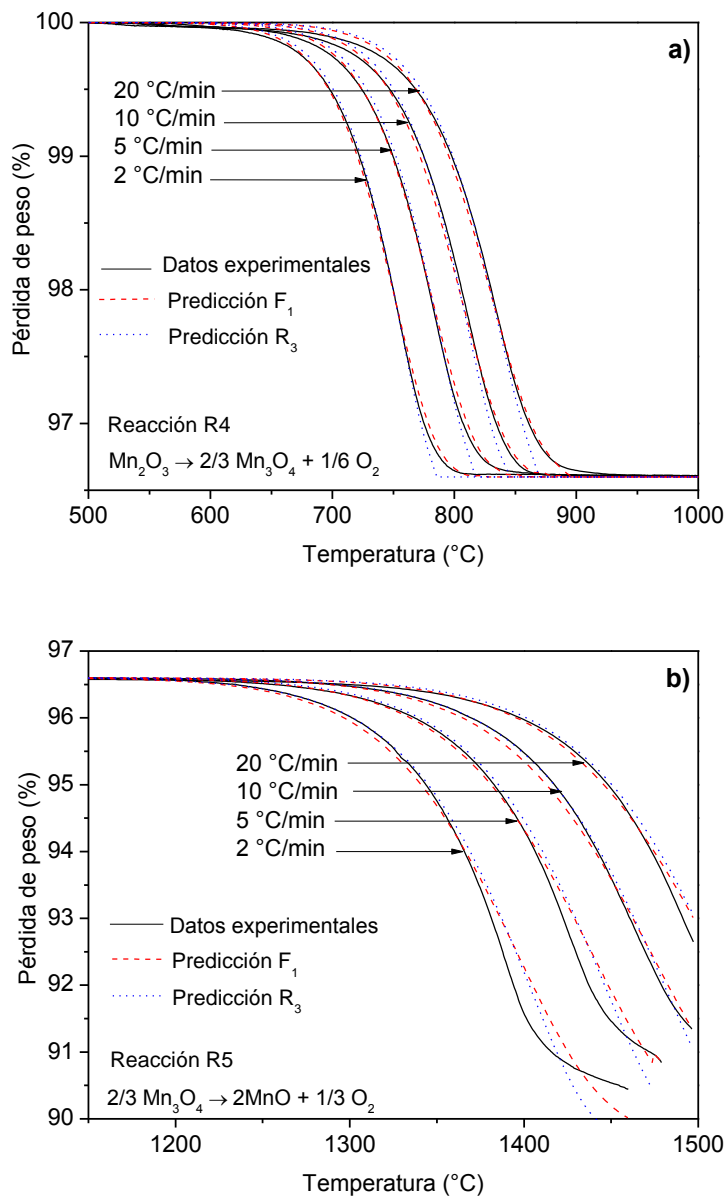


Figura 5.81. Datos termogravimétricos experimentales a diferentes rampas de temperatura y las correspondientes predicciones con los modelos F_1 y R_3 : a) reacción R4; b) reacción R5

5. RESULTADOS

Tabla 5.8. Parámetros cinéticos calculados con diferentes modelos cinéticos mediante el ajuste simultáneo de las curvas termogravimétricas obtenidas con cuatro rampas de temperatura diferentes. La precisión se expresa como la suma de los residuos cuadráticos (SQR)

Modelo cinético	Mn ₂ O ₃ / Mn ₃ O ₄ (R4)			Mn ₃ O ₄ / MnO (R5)		
	logA	E (kJ/mol)	SQR	logA	E (kJ/mol)	SQR
F ₀	8,11	222,39	25,78	6,32	315,72	826,68
F ₁	10,03	255,87	2,29	11,82	478,76	40,48
F _{1,5}	11,47	287,45	14,61	13	522,72	55,17
F ₂	13,72	323,4	36,69	14,84	568,52	108,9
A ₂	7,73	210,32	61,86	9,47	402,33	351,58
A ₃	7,33	202,04	610,5	9,89	414,48	770,26
R ₂	8,98	243,48	6,31	10,47	448,87	99,55
R ₃	8,75	241,62	2,92	11,06	471,91	74,65
P ₂	7,56	208,81	138,49	8,57	377	738,04
D ₁	13,6	335,04	30,13	14,72	587,65	275,33
D ₂	13,19	330,62	32,77	16,62	653,3	250,04
D ₃	15,25	381,51	46,03	18,31	724,09	285,19
D ₄	14,34	363,4	41,59	16,79	678,08	257,57
D ₆	9,86	283,26	19,24	12,31	544,47	230,89

C) Métodos isoconversionales

Los métodos isoconversionales permiten calcular el valor de la energía de activación independientemente del modelo cinético. Los diferentes valores de la energía de activación se pueden calcular para cada valor de α (Vyazovkin y col., 1997; Noisong y col., 2010) siendo la dependencia de E (α) característica de cada uno de los procesos elementales que ocurren en el sistema. Por esa razón, cuando un método isoconversional se aplica a reacciones multietapa y revela dependencia de la energía de activación con respecto a la conversión, la forma de esta dependencia es indicativa del mecanismo de reacción (Vyazovkin y col., 1996). Estos métodos han sido ampliamente aplicados en

bibliografía para obtener cinéticas de descomposición térmica de polímeros (Yang y col., 2000; Lee y col., 2001; Wang y col., 2008) o deshidratación de sólidos (Kanungo y col., 1997; Strazko y col., 1997). Entre los diferentes modelos isoconversionales recogidos en literatura, los métodos de Ozawa (Ozawa, 1965) y Friedman (Friedman 1964) han sido los propuestos para el cálculo de energías de activación de reacciones de sólidos a elevadas temperaturas.

C.1. Estimación de E por el método de Ozawa.

El método isoconversional propuesto por Ozawa emplea una aproximación de la ecuación 5.5 en su forma integrada (ecuación 5.6) asumiendo que E y A son independientes de T.

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot dT \quad (5.6)$$

De acuerdo con la aproximación de Doyle (Doyle, 1961), la parte derecha de la ecuación se puede escribir como una función de (E/RT), p, como se muestra en la ecuación 5.7 y que puede ser aproximada a la ecuación 5.8 si se cumple la condición de que E/RT > 20.

$$\int \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot dT = \frac{E}{R} \cdot p \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (5.7)$$

$$\log\left(p \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T}\right)\right) = -2,315 - 0,45677 \cdot \frac{E}{R \cdot T} \quad (5.8)$$

Para un valor dado de α , el lado izquierdo de la ecuación 5.6 es una constante independiente de la rampa de calentamiento. Por tanto, cada valor de conversión se podría obtener a partir de diferentes pares β -T, según se expresa matemáticamente en la ecuación 5.9 y que se puede aproximar a la ecuación 5.10 si, de nuevo, se cumple la condición de que E/RT > 20.

$$\frac{A \cdot E}{\beta_1 \cdot R} \left(\frac{-E}{R \cdot T_1}\right) = \frac{A \cdot E}{\beta_2 \cdot R} \cdot p \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T_2}\right) = \dots \quad (5.9)$$

$$-\log\beta_1 - 0,4567 \cdot \frac{E}{R \cdot T_1} = -\log\beta_2 - 0,4567 \cdot \frac{E}{R \cdot T_2} = \dots \quad (5.10)$$

5. RESULTADOS

Así, para un valor fijo de α , la energía de activación, como una función de α , se puede obtener de la pendiente de la representación β vs. $1/T$ despejando de la ecuación 5.11.

$$\log\beta = \text{Cte} - 0,4567 \cdot \frac{E}{R \cdot T_1} = \quad (5.11)$$

En este trabajo, la ecuación 5.11 se empleó con valores de α en el rango entre 0 y 1, para la reacción R4, y entre 0 y 0,55 para la reacción R5, con incrementos de 0,005. En la Figura 5.82 se muestran varios ejemplos de la regresión lineal de los datos llevada a cabo para varias conversiones diferentes. Aunque muchos autores han expuesto que no siempre se obtiene linealidad de $\log \beta$ vs. $1/T$ (Vyazovkin, 1997) en este caso se ha obtenido un ajuste lineal excelente para todos los valores de conversión empleados, con coeficientes de correlación cercanos a 1,0 en todos los casos y para ambas reacciones. La Figura 5.83 muestra los valores de E obtenidos a valores incrementales de α de 0,005. Para ambos casos, reacción R4 y R5, se puede considerar que la energía de activación no depende de la conversión excepto para valores muy bajos de ésta (por debajo del 10 %). Los valores de E , ligeramente superiores, que se aprecian al principio de la reacción sugieren la posible contribución al proceso global de etapas elementales adicionales a la reacción química, por ejemplo la difusión (Vyazovkin y col., 1997). Sin embargo, desde un punto de vista práctico se puede asumir que la energía de activación es constante para todo el rango de conversiones. En la Tabla 5.9 se muestra un resumen de los valores de energía de activación obtenidos con la desviación estándar estimada a partir de todos los datos calculados a diferentes valores de α . Como ya se ha mencionado anteriormente, el valor de la energía de activación para la reacción R5 se ha estimado para valores de conversión por debajo de 0,55 para asegurar el sentido estadístico de las pendientes obtenidas a partir de las regresiones calculadas con al menos cuatro datos de valor de rampa de calentamiento.

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

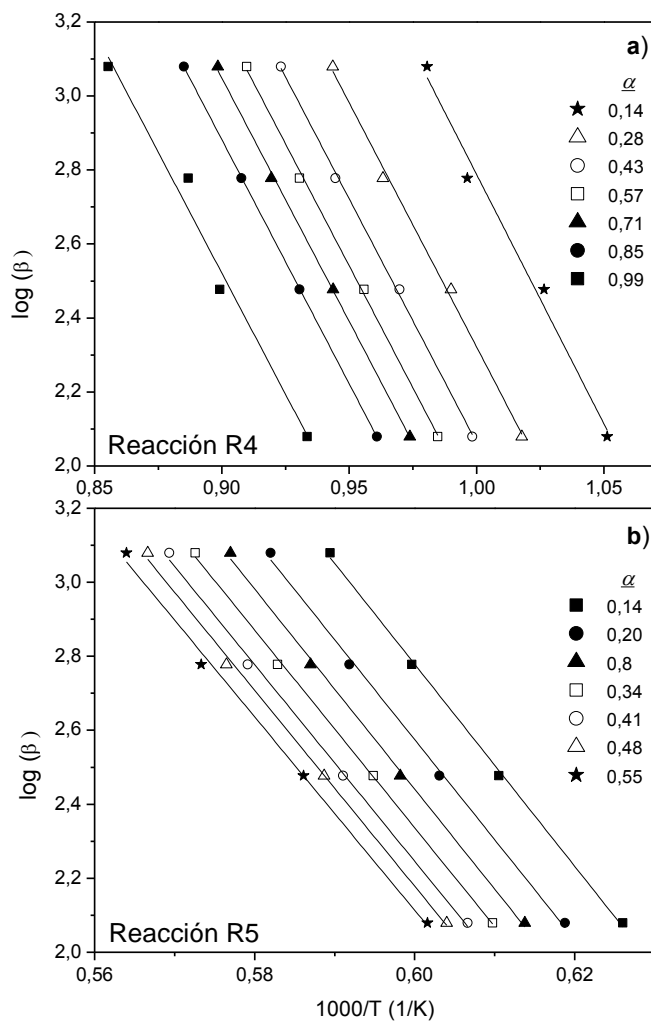


Figura 5.82. Cálculo de la energía de activación, E (kJ/mol), mediante el método de Ozawa: a) reacción R4 y b) reacción R5

5. RESULTADOS

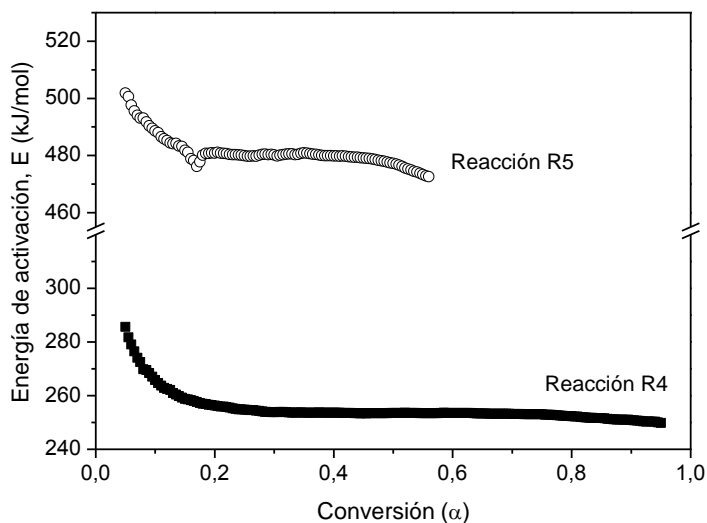


Figura 5.83. Influencia de α en la energía de activación calculada con el método de Ozawa

Tabla 5.9. Valores medios de la energía de activación, E, calculada con los métodos de Ozawa y

Reacción	Friedman	
	E_{OZAWA} (kJ/mol)	E_{FRIEDMAN} (kJ/mol)
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$254,14 \pm 2,56$	$246,27 \pm 3,48$
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$	$479,76 \pm 2,85$	$465,50 \pm 20,5$

C.2. Estimación de E por el método de Friedman.

El método de Friedman está basado en la linealización de la derivada de la ecuación 5.5 para valores específicos de α , como se puede ver en la ecuación 5.12.

$$\ln \left[\beta \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln [A \cdot f(\alpha)] - \left(\frac{E}{R \cdot T} \right) \quad (5.12)$$

En este caso, la energía de activación para un valor fijo de α se puede obtener de la pendiente de la representación $\ln[\beta(d\alpha/dT)]$ vs. $1/T$.

La aplicación del modelo de Friedman involucra el cálculo preliminar de las derivadas numéricas de las curvas termogravimétricas para obtener $\ln[\beta(d\alpha/dT)]$ a valores fijos de α . Todo el procedimiento matemático se llevó a cabo a valores incrementales de α de 0,005. En la Figura 5.84 se puede ver que el ajuste lineal de los datos es muy bueno, con valores de los coeficientes de correlación cercanos a 1,0 en todos los casos.

La Figura 5.85 muestra la dependencia de la energía calculada, E , con α para ambas reacciones. A diferencia de los resultados obtenidos con el método de Ozawa, en este caso se obtiene un valor prácticamente constante de E para las dos reacciones estudiadas, lo que indica que no existirían cambios en los fenómenos controlantes del proceso global, ni siquiera a bajos valores de conversión. Sin embargo, en la Tabla 5.9 se puede ver que, como consecuencia del error numérico procedente del cálculo de los datos de $d\alpha/dT$, la desviación estándar de los resultados es elevada en comparación con la obtenida a partir de los resultados proporcionados por el método de Ozawa.

5. RESULTADOS

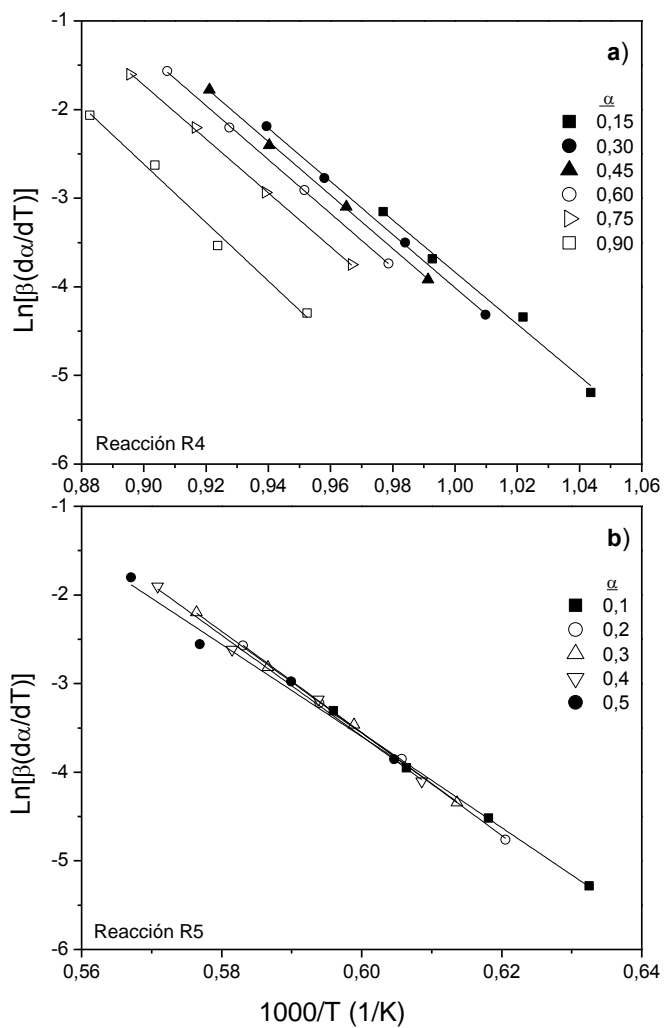


Figura 5.84. Cálculo de la energía de activación por el método de Friedman para: a) reacción R4, y b) reacción R5

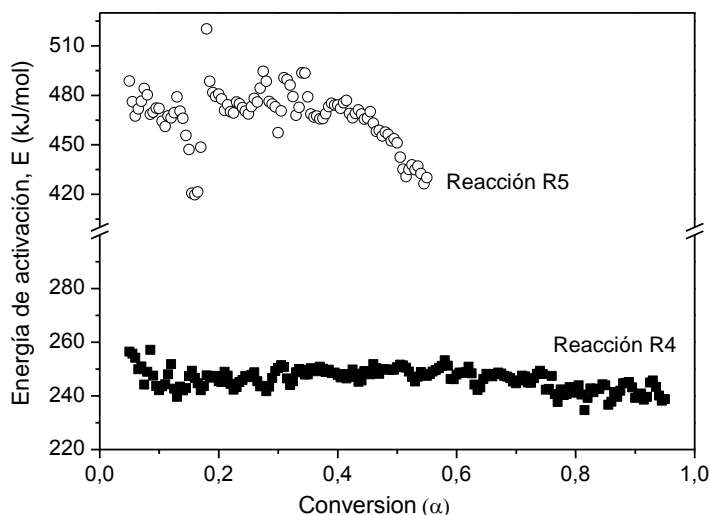


Figura 5.85. Influencia de α en la energía de activación calculada con el método de Friedman

5.3.3. Determinación del mejor modelo cinético y cálculo del factor pre-exponencial

Las energías de activación calculadas a través de los métodos de Ozawa y Friedman no dependen de ninguna ecuación cinética. Sin embargo, para calcular el factor pre-exponencial, ambos métodos necesitan seleccionar una ecuación cinética mediante aproximaciones numéricas y cálculos gráficos que permitan obtener un valor medio de $\log A$. Por ejemplo, el método de Ozawa requiere la representación previa de la curva termogravimétrica maestra, independiente de la rampa de calentamiento, seguido del cálculo de dicha curva a través del modelo cinético objeto de estudio. De la diferencia entre ambas representaciones gráficas se puede obtener el valor de $\log A$ (Ozawa, 1965).

En este trabajo se propone que, una vez obtenidos unos buenos valores de la energía de activación aparente, la mejor estimación del factor pre-exponencial se puede obtener utilizando el método de regresión no lineal multivariable ya que permite ajustar simultáneamente todas las curvas obtenidas de los ensayos realizados con diferentes rampas de calentamiento. El procedimiento es similar al descrito anteriormente para el

5. RESULTADOS

método de ajuste directo del modelo, sólo que en este caso se fijan los valores de E obtenidos con los métodos isoconversionales. En la Figura 5.86 y Figura 5.87 se muestra la comparación entre los datos experimentales obtenidos en termobalanza y las curvas que predicen los diferentes modelos cinéticos. Estos datos se han obtenido tras una optimización previa de los valores de $\log A$ para las reacciones R4 y R5, obteniendo la máxima precisión para cada modelo a valores fijos de energía de activación. Aunque en la Tabla 5.6 se propusieron modelos difusionales como posibles modelos cinéticos para las reacciones R4 y R5 estos modelos no proporcionaron curvas de predicción precisas al emplear las energías de activación estimadas por los modelos isoconversionales. Lo mismo ocurre con el modelo A_2 , la predicción no resultó adecuada para la reacción R5. Por esta razón, estos modelos no aparecen en la Figura 5.86 y Figura 5.87 (obtenidas con la energía de activación calculada por el método de Ozawa) ni en las Figura 5.88 y Figura 5.89 (obtenidas con la energía de activación calculada por el método de Friedman).

Empezando con el análisis de los modelos calculados con la energía de activación obtenida por el método de Ozawa (Figura 5.86 y Figura 5.87), el modelo F_0 estima un intervalo de temperaturas para la reacción R4 más estrecho, especialmente para el ensayo realizado con la rampa de 2 °C/min. Además, la reacción R5 debería completarse a la temperatura de 1425 °C usando dicha rampa de calentamiento. Los modelos $F_{1,5}$ y F_2 subestiman el proceso de reacción, prediciendo temperaturas más altas para obtener la misma pérdida de peso que se obtuvo en los ensayos realizados en termobalanza.

El modelo P_2 no representa en su predicción el comportamiento observado en los resultados experimentales obtenidos de la termobalanza, especialmente para la reacción R5. Por otra parte, R_2 predice temperaturas, para los valores de pérdida de peso, mayores que las obtenidas experimentalmente a través de los ensayos en termobalanza para la reacción R4.

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

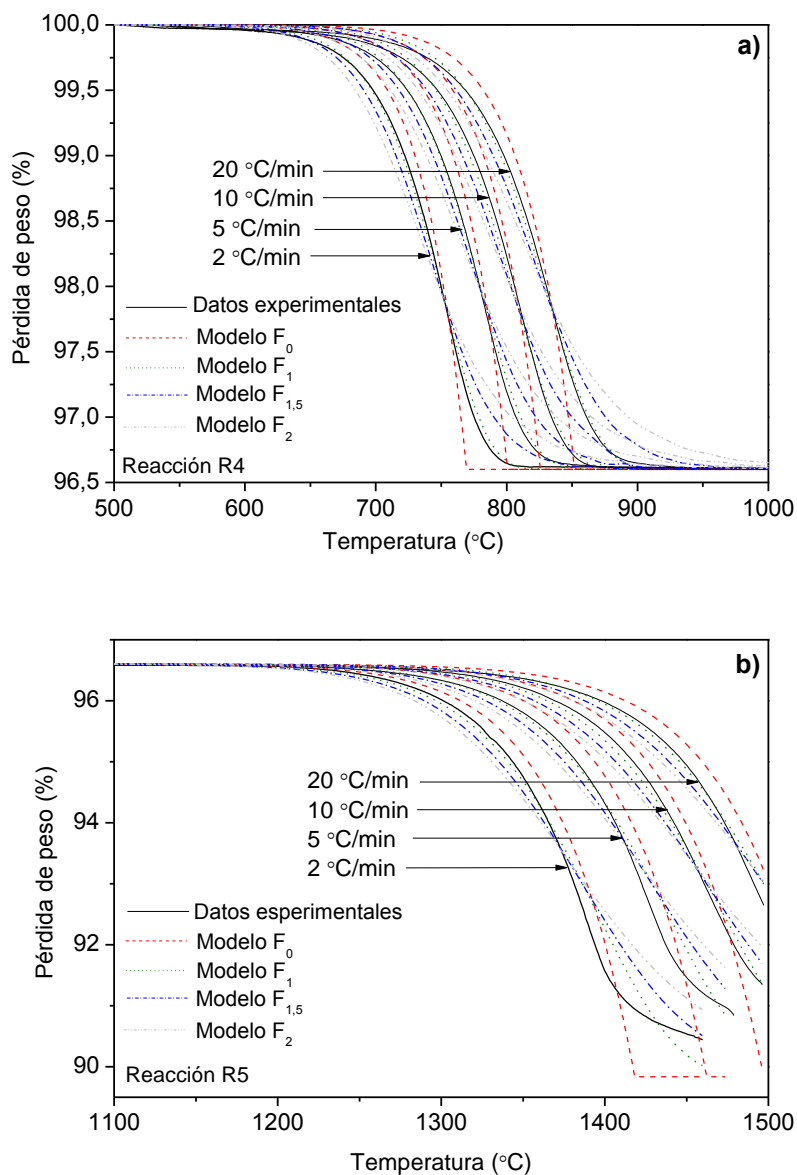


Figura 5.86. Datos termogravimétricos experimentales a diferentes rampas de temperatura y las predicciones con modelos de orden cinético para valores fijos de energía de activación obtenidos con el método de Ozawa: a) Reacción R4, $E = 254,14$ kJ/mol, y b) reacción R5, $E = 479,76$ kJ/mol

5. RESULTADOS

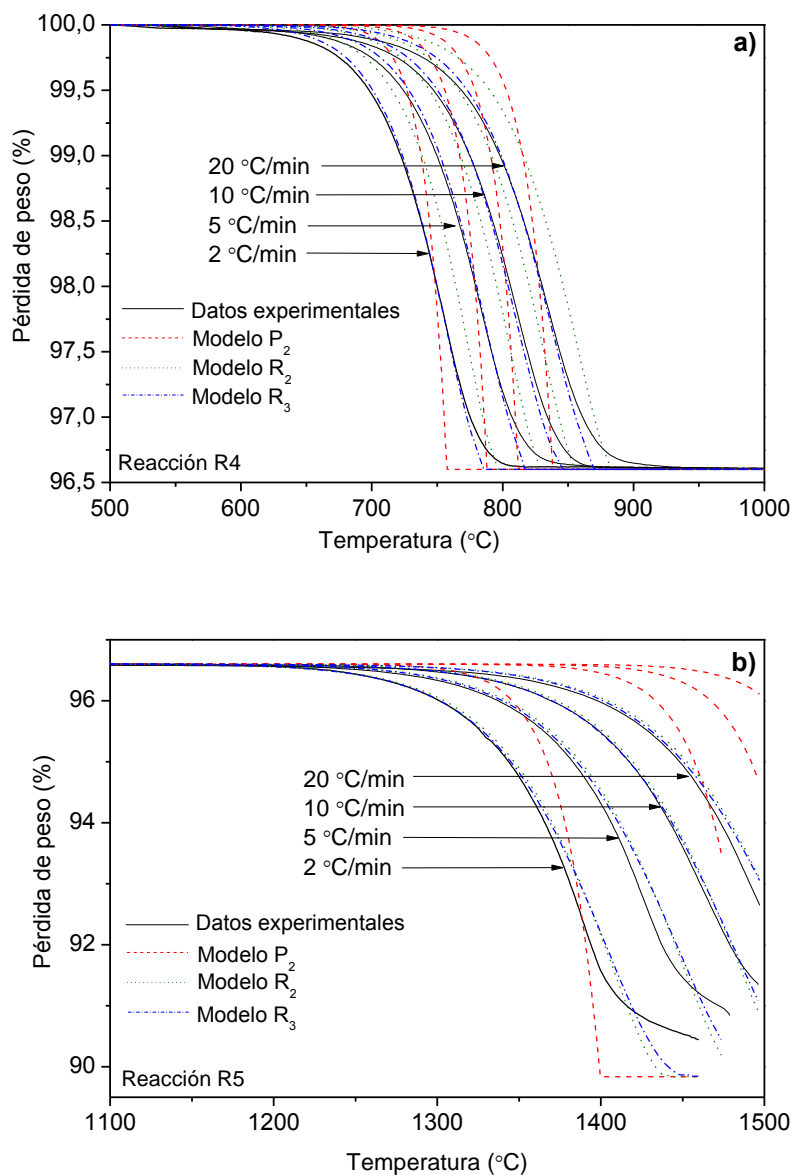


Figura 5.87. Datos termogravimétricos experimentales a diferentes rampas de temperatura y las predicciones con modelos de orden cinético para valores fijos de energía de activación obtenidos con el método de Ozawa: a) Reacción R4, $E = 254,14$ kJ/mol, y b) reacción R5, $E = 479,76$ kJ/mol

Todos los modelos que han sido comentados en las páginas anteriores también han sido evaluados, empleando la energía de activación calculada por el método de Friedman. En este caso, el comportamiento de las curvas proporcionadas por los modelos es similar al de las obtenidas con la energía de activación obtenida por el método de Ozawa. Sin embargo, la diferencia con las curvas experimentales parece ser mayor en este caso (Figura 5.88 y Figura 5.89).

Una vez más, de todos los modelos cinéticos analizados, los modelos F_1 y R_3 son los que proporcionan un mejor ajuste de los resultados, especialmente con los valores de energía de activación proporcionados por el método de Ozawa. En la Tabla 5.10 se muestra un resumen de los valores obtenidos para el factor pre-exponencial así como el error de ajuste obtenido para cada caso. A partir de todos los resultados mostrados resulta evidente que los parámetros cinéticos obtenidos en este estudio describen realmente bien la reacción R4. Por otra parte, en la reacción R5 las predicciones hechas por los modelos que mejor ajuste proporcionan (F_1 y R_3) presentan un error considerable, especialmente a temperaturas elevadas ($T > 1350$ °C) y, como consecuencia, a elevadas pérdidas de peso o extensión de reacción, α . Una posible explicación puede ser que los cálculos para la reacción R5 se han llevado a cabo para valores de α en el rango de 0-0,55 pudiendo dar lugar a predicciones inestables fuera de dicho rango. Además, se ha tomado un valor medio de la energía de activación para el posterior cálculo de $\log A$ y la evaluación de la precisión del modelo cinético. Sin embargo en la Figura 5.83 y Figura 5.85 se puede ver que existe una ligera influencia de la conversión en la energía de activación, especialmente a valores de α superiores a 0,45. Este hecho puede ser indicativo de la existencia de otras etapas elementales predominantes en el proceso, siendo en este caso necesario introducir dos modelos cinéticos para describir el comportamiento de la reacción R5, uno para valores de α en el rango de 0 – 0,45 y otro para valores superiores. Sin embargo, la limitación en el número de puntos obtenidos en los ensayos realizados con rampas de 10 y, especialmente, 20 °C/min dificulta su evaluación. Como consecuencia, los parámetros cinéticos calculados para la reacción R5 deberían considerarse sólo para valores de conversión por debajo de 0,55 y la extrapolación a valores de conversión superiores debería ser previamente validada por datos experimentales adicionales. En cualquier caso, con este estudio queda confirmado que la primera etapa del de ciclo termoquímico Mn_2O_3/MnO se puede llevar a cabo a

5. RESULTADOS

temperaturas menores que las estimadas por el equilibrio termodinámico (Marugán y col., 2012) y la cinética del proceso le permite que se produzca a velocidades de reacción razonables.

Tabla 5.10. Parámetros cinéticos calculados con métodos isoconversionales y de regresión no lineal multivariable de manera secuencial

Reacción R4				
Kinetic Model	Ozawa: E = 254,14 kJ/mol		Friedman: E = 246,27 kJ/mol	
	Log A (min⁻¹)	SQR*	Log A (min⁻¹)	SQR*
F₁	9,94	2,31	9,53	3,04
R₃	9,4	14,72	8,99	3,17
Reacción R5				
Model	Ozawa: E = 479,76 kJ/mol		Friedman: E = 465,52 kJ/mol	
	Log A (min⁻¹)	SQR*	Log A (min⁻¹)	SQR*
F₁	11,85	39,58	11,4	41,35
R₃	11,31	72,25	10,86	69,73

**Error de ajuste calculado como la suma de los errores residuales cuadráticos (SQR)*

5.3. Estudio cinético de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

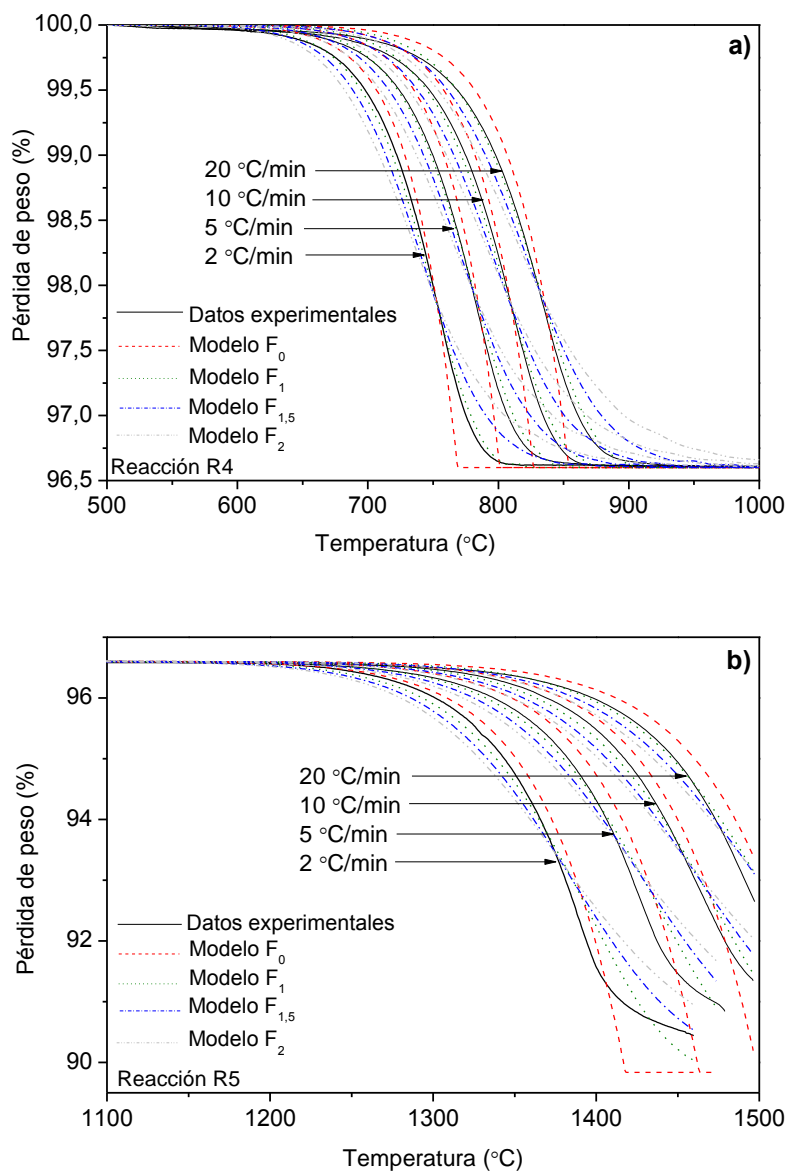


Figura 5.88. Datos termogravimétricos experimentales a diferentes rampas de temperatura y las predicciones con modelos de orden cinético para valores fijos de energía de activación obtenidos con el método de Friedman: a) Reacción R4, $E = 246,27$ kJ/mol, y b) reacción R5, $E = 465,52$ kJ/mol

5. RESULTADOS

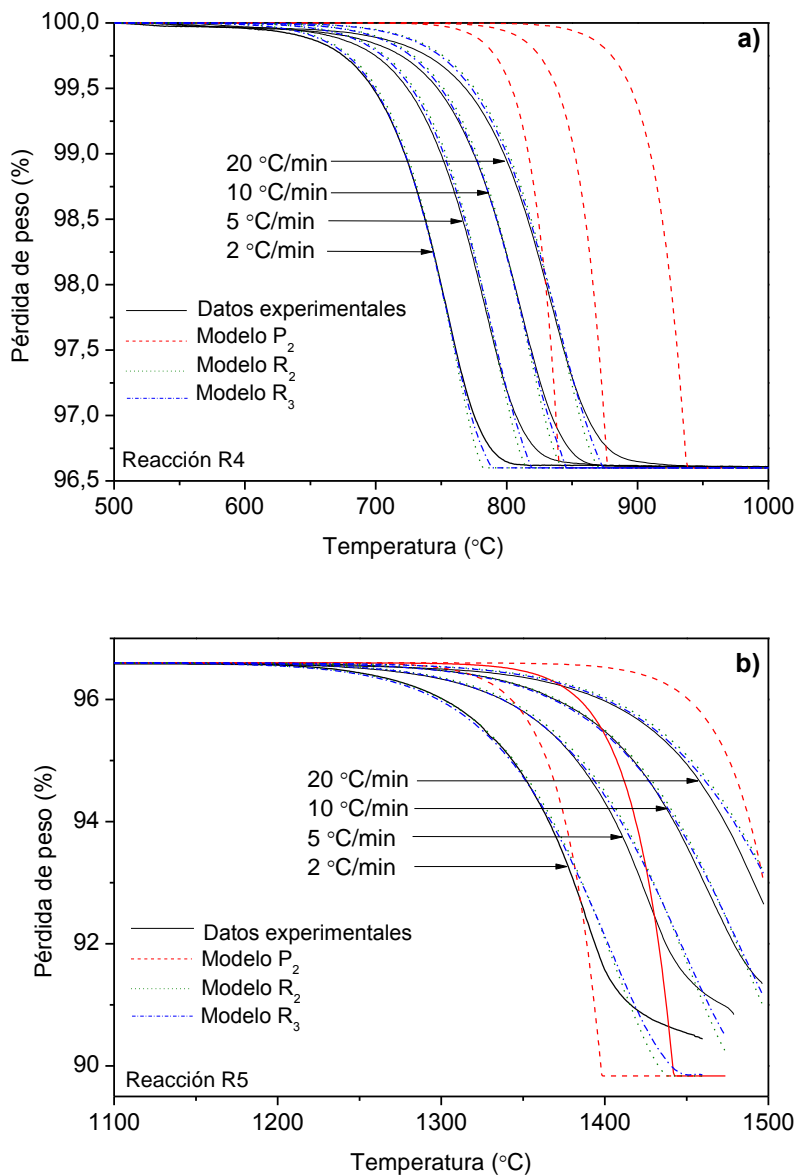


Figura 5.89. Datos termogravimétricos experimentales a diferentes rampas de temperatura y las predicciones con modelos de orden cinético para valores fijos de energía de activación obtenidos con el método de Friedman: a) Reacción R4, $E = 246,27$ kJ/mol, y b) reacción R5, $E = 465,52$ kJ/mol

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

Para poder llevar a cabo los ensayos que componen este capítulo se trabajó con un horno tubular *Nabertherm* serie 2009 acoplado a un sistema de análisis de gases *Emerson Xstream* para el análisis continuo de O_2 e H_2 en la corriente efluente del sistema de reacción. De esta forma las reacciones pueden estudiarse a través de los gases liberados así como mediante el análisis por difracción de rayos X de los sólidos resultantes.

Los ensayos experimentales que se muestran a lo largo de este capítulo han sido realizados en un horno que puede operar a temperaturas entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ y $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Durante el periodo de tiempo en que transcurre el ensayo, el medio de reacción es atravesado por una corriente de nitrógeno con un caudal constante caudal de nitrógeno constante que se encarga de mantener la atmósfera inerte y arrastrar el oxígeno liberado en las en las reacciones de reducción. Esta corriente gaseosa a la salida del horno es dirigida hacia un analizador de gases previo paso por un sistema de refrigeración que asegura la ausencia de agua que pueda interferir en el análisis y una temperatura de la corriente no superior a $57\text{ }^\circ\text{C}$.

El analizador de gases proporciona la concentración de O_2 en ppm en función del tiempo y, puesto que se conoce el programa de temperatura empleado, la temperatura. A partir de estos valores se obtiene la concentración de O_2 en $\%(\text{v/v})$ cada instante y realizando su integración con respecto al tiempo se obtiene el $\%(\text{v/v})$ total de O_2 liberado en cada instante de la reacción. Seguidamente, con el caudal de gas inerte empleado en cada ensayo (se asume que el incremento de volumen de la corriente gas debido al O_2 liberado es despreciable frente al volumen de gas inerte) se calcula el volumen de O_2 . Como se conocen las condiciones de medida del analizador (1 atm de presión y $57\text{ }^\circ\text{C}$) se emplea la ecuación de los gases ideales ($PV=nRT$) para obtener los moles de O_2 producidos en cada momento, que multiplicados por la masa molecular del O_2 (32 g/mol) da lugar a la masa de O_2 producida en función del tiempo. Teniendo en cuenta la masa inicial de Mn_2O_3 se puede calcular el $\%(\text{m/m})$ de oxígeno producido en cada instante de reacción y compararlo con el esperado teóricamente.

5. RESULTADOS

En la Figura 5.90 se representa la cantidad total de oxígeno desprendido en % (m/m) con respecto a la temperatura registrada en cada instante de medida. Así, se puede ver que a partir de 550 °C comienza a aparecer oxígeno en la corriente de salida del horno lo que significa que, efectivamente está transcurriendo la primera reacción de reducción involucrada en el proceso que está siendo objeto de estudio. A 750 °C el analizador de gases registra un porcentaje de O₂ en el medio del 3,4 %, valor que coincide con el porcentaje esperado teóricamente, por lo que a partir de esta temperatura se da por concluida la primera reacción de reducción. Se puede ver también que el intervalo de temperaturas en el que transcurre el desprendimiento de oxígeno es el mismo para el cual se observaba la primera pérdida de peso significativa en los ensayos llevados a cabo en la termobalanza.

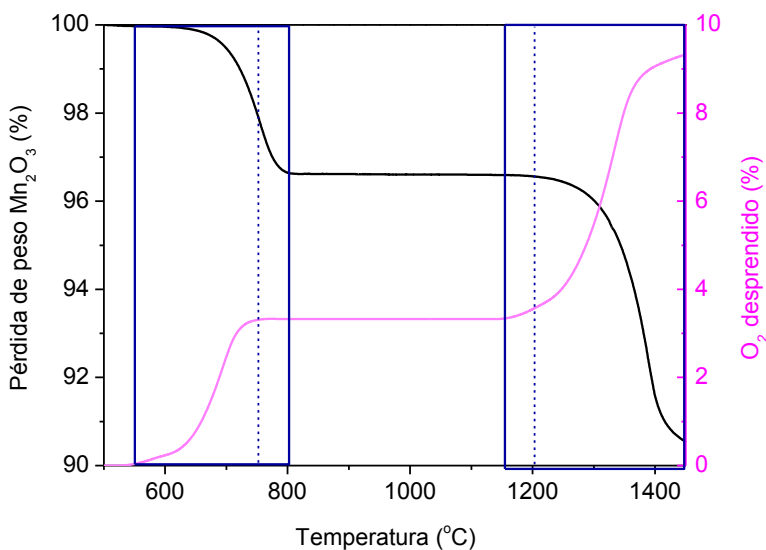


Figura 5.90. Pérdida de peso observada en el Mn₂O₃ al ser sometido a tratamiento térmico en termobalanza comparada con el porcentaje de O₂ desprendido al tratar térmicamente Mn₂O₃ en horno de alta temperatura. Rampa de calentamiento 2 °C/min. Relación N₂/ Mn₂O₃ = 1 cm³/(min·mg)

De nuevo en la Figura 5.90 se puede ver que a partir de 1150 °C la cantidad de O_2 que mide el analizador aumenta hasta alcanzar prácticamente el 10 % esperado según la estequiometría de la reacción. Sin embargo, los datos representados en la Figura 5.90 no muestran la estabilización de las curvas, pérdida de peso y producción de oxígeno respectivamente, por lo que es razonable pensar que el ensayo necesitaría que se mantuviese o aumentase la temperatura para lograr ver la estabilización de las medidas. Esta segunda fase de producción de O_2 también coincide con la segunda etapa de pérdida de peso para los ensayos llevados a cabo en termobalanza por lo que se constata que en este intervalo de temperaturas está teniendo lugar la segunda reacción química que forma parte del proceso de reducción térmica.

Una vez comprobado que, al escalar el proceso al horno de alta temperatura, los resultados obtenidos en términos de producción de oxígeno se complementan con los datos de pérdida de peso proporcionados por los análisis termogravimétricos se procede a realizar el estudio completo de la etapa cuyos resultados se muestran a lo largo de este apartado.

5.4.1. Ensayos con Mn_2O_3 en polvo

A) Influencia de la difusión externa

La evaluación de la influencia de los fenómenos de difusión externa se estudian realizando ensayos en los que se varía el caudal de gas inerte. Como ya se ha comentado en apartados anteriores la reducción térmica de Mn_2O_3 se produce a través de dos reacciones que en este caso se identificarán con dos señales de oxígeno separadas y diferenciadas. En la Figura 5.91 se puede ver que la primera etapa de liberación de O_2 comienza en torno a 600 °C, lo cual se corresponde con el inicio de la transformación Mn_2O_3/Mn_3O_4 . Esta fase se puede dar por concluida a 800 °C y durante 30 minutos la señal de oxígeno es nula. Cuando el sistema de reacción alcanza aproximadamente 1100 °C se puede ver que nuevamente comienza un proceso de liberación de oxígeno que se corresponde con la segunda reacción de reducción en la cual el Mn_3O_4 se transforma en MnO .

5. RESULTADOS

Al modificar el caudal de N_2 empleado para arrastrar el oxígeno producido en las reacciones y mantener el proceso en atmósfera inerte se puede ver en la Figura 5.91 que la concentración de O_2 en la fracción de gas analizada es menor. Esto no significa que se libere menos oxígeno, si no que el volumen de gas por unidad de tiempo es mayor y a igual cantidad de oxígeno producida la concentración es menor. Para ver los resultados de forma más clara, se calcula el porcentaje de oxígeno liberado para cada instante de reacción y como se puede ver en la Figura 5.92 para caudales superiores a 50 L/h la producción de oxígeno no se ve afectada.

Las muestras sólidas obtenidas de los diferentes ensayos realizados se analizaron por difracción de rayos X. De esta forma en la Figura 5.93 se puede ver que, la conversión de Mn_2O_3 en MnO es completa para todos los caudales estudiados ya que es la única fase sólida presente en las muestras.

A partir de este estudio se decidió trabajar con un caudal de 50 L/h ya que, a pesar de corresponderse con el valor más pequeño de los estudiados, los resultados obtenidos eran los mismos que con caudales superiores. De esta forma se pueden despreciar posibles fenómenos difusionales o de reoxidación debidos a un caudal de gas de arrastre inferior.

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

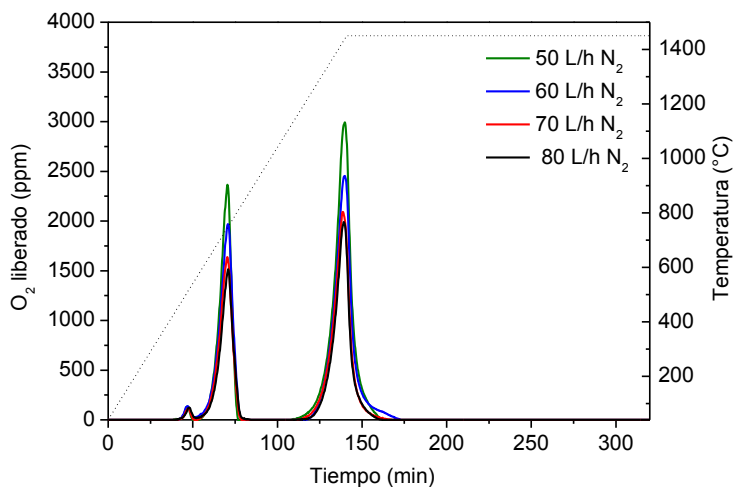


Figura 5.91. Influencia del caudal de N_2 en la producción de oxígeno, expresada en ppm, para ensayos realizados con una rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $0,75\text{ g}$ de Mn_2O_3

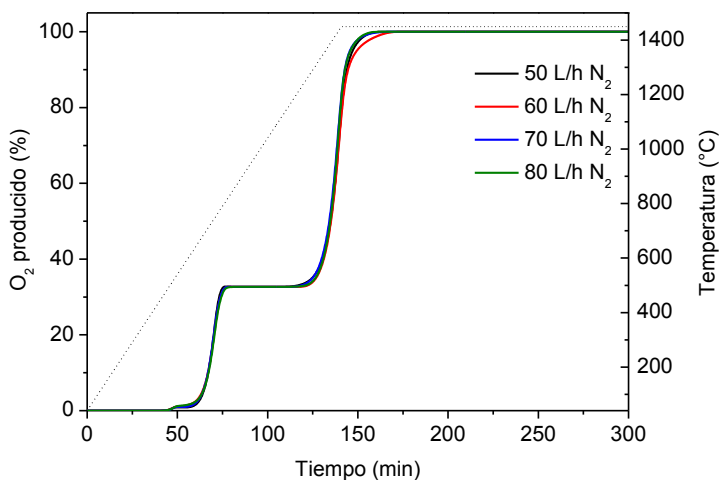


Figura 5.92. Influencia del caudal de N_2 en la producción de oxígeno para ensayos realizados con una rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $0,75\text{ g}$ de Mn_2O_3

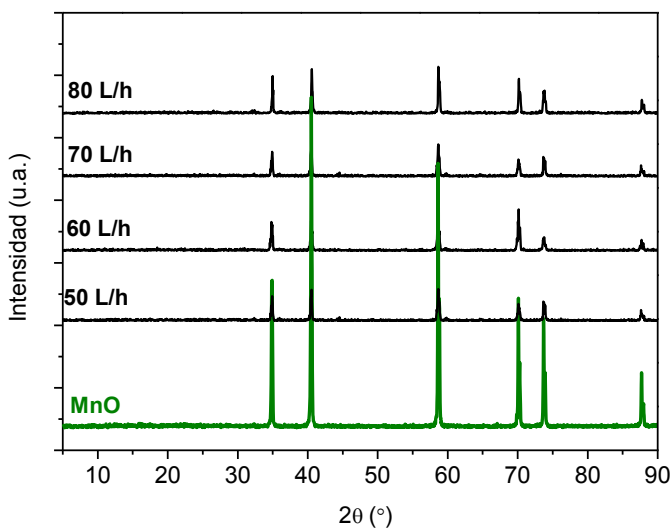


Figura 5.93. Análisis mediante DRX para ensayos realizados con distinto caudal de N_2 y empleando en todos los casos una rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $0,75\text{ g}$ de Mn_2O_3

B) Influencia de la difusión interna a través del tamaño de partícula

Una vez seleccionado el caudal de gas inerte apropiado para evitar los fenómenos de difusión externa y de reoxidación se procedió al estudio de la importancia de la difusión intraparticular. Para ello, se tamizó el Mn_2O_3 comercial y se obtuvieron fracciones del compuesto en polvo en las que el diámetro de partícula no superaba los 25 y $50\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente. Los resultados obtenidos en los ensayos, representados en la Figura 5.94, muestran nuevamente la presencia de dos etapas de liberación de oxígeno. La primera de ellas, que comienza aproximadamente a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y finaliza a $800\text{ }^\circ\text{C}$, es debida a la transformación de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 . La segunda, que se inicia en torno a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ y se completa ya alcanzados los $1450\text{ }^\circ\text{C}$, es consecuencia de la reducción de Mn_3O_4 a MnO . En todos los experimentos realizados, independientemente del tamaño de partícula del Mn_2O_3 , las temperaturas de inicio y fin de las etapas de producción de oxígeno, así como

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

la cantidad de oxígeno producida, son muy similares por lo que se puede decir que la influencia de esta variable en el proceso estudiado es nula.

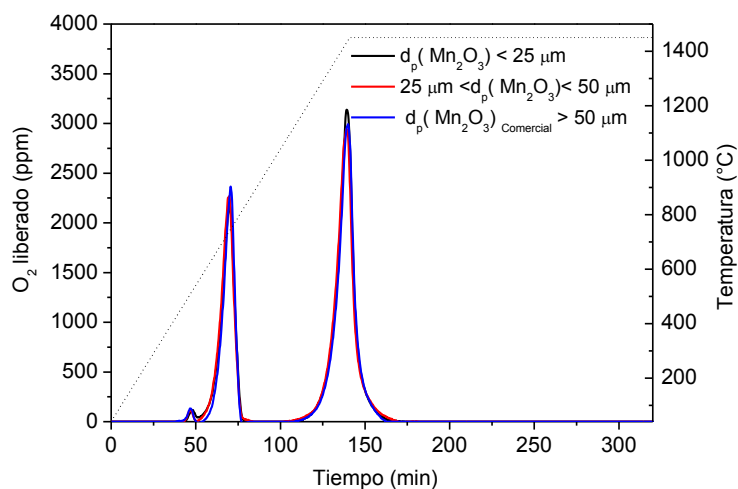


Figura 5.94. Influencia del tamaño de partícula en la producción de oxígeno para ensayos realizados con una rampa de temperatura de 10 °C/min, 50 L/h de N_2 y 0,75 g de Mn_2O_3

De la misma manera que en apartados anteriores, se calculó la cantidad de oxígeno producida en % y los resultados obtenidos se pueden ver representados en la Figura 5.95. Tal como ya se veía en los resultados mostrados por el analizador de gases, el desarrollo del proceso transcurre de manera prácticamente idéntica, independientemente del diámetro de partícula empleado.

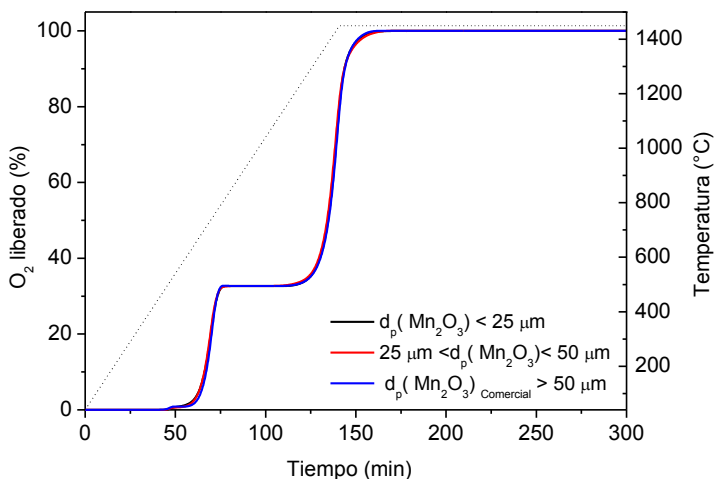


Figura 5.95. Influencia del tamaño de partícula en la producción de oxígeno, expresada en %, para ensayos realizados con una rampa de temperatura de 10 °C/min, 50 L/h de N₂ y 0,75 g de Mn₂O₃

C) Estudio de la difusión en el lecho a partir de la masa inicial de Mn₂O₃

A continuación se estudió la influencia de la masa inicial de Mn₂O₃ en el oxígeno liberado. En la Figura 5.96 se muestran los resultados obtenidos en términos de señal de oxígeno detectada por el analizador durante el ensayo.

Nuevamente se pueden distinguir, en la Figura 5.96, dos etapas diferenciadas de liberación de oxígeno. La primera de ellas comienza aproximadamente a 600 °C y se corresponde con la transformación Mn₂O₃/Mn₃O₄, mientras que la segunda empieza en torno a 1100 °C y se produce como consecuencia de la transformación de Mn₃O₄/MnO. Para ambas reacciones la liberación de oxígeno comienza a la misma temperatura, independientemente de la masa de Mn₂O₃ empleada en el ensayo. Sin embargo, y de manera especialmente significativa durante la segunda reacción de reducción, se puede ver que cuanto mayor es la masa de Mn₂O₃ empleada en el ensayo mayor es el tiempo requerido para completar la fase de liberación de oxígeno por lo que la velocidad global

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

del proceso es menor. De estos resultados se puede deducir que el incremento de la masa de Mn_2O_3 utilizada en los ensayos hace que cobren mayor importancia en el proceso los fenómenos difusionales, más lentos que las reacciones químicas y que, por tanto, condicionan la velocidad del proceso. Además, aunque el arrastre del oxígeno producido a partir de la reducción de las capas más superficiales de los óxidos es bastante sencillo, a medida que las reacciones se producen en las capas más internas de la fase sólida el proceso de arrastre se dificulta provocando fenómenos de reoxidación que también contribuyen a ralentizar el proceso (Francis. y col, 2010).

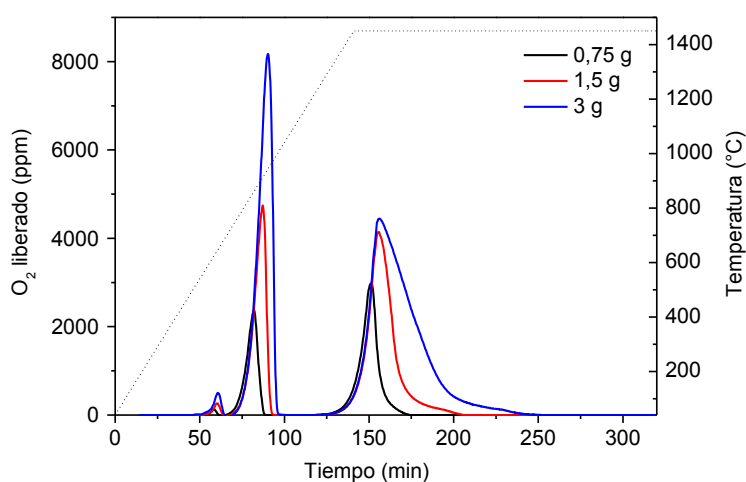


Figura 5.96. Influencia de la masa de Mn_2O_3 en la producción de oxígeno para ensayos realizados con una rampa de temperatura de 10 °C/min y 50 L/h de N_2

Para poder visualizar gráficamente y de manera más sencilla todo lo explicado en el párrafo anterior en la Figura 5.97 se representa el oxígeno liberado, en %, para cada instante de reacción en cada uno de los ensayos realizados. Así, aunque para las tres masas empleadas se alcanza el 100 % de conversión, se puede ver que el tiempo requerido para llegar a este nivel de conversión no es el mismo en los tres casos. En la primera etapa el incremento de tiempo observado para completar la reacción es de 5 minutos cuando la masa utilizada aumenta de 0,75 g a 3 g. Este incremento de tiempo

5. RESULTADOS

adquiere mayor importancia durante la segunda transformación y va aumentando gradualmente a medida que se incrementa la masa empleada. De esta forma cuando la masa empleada es de 0,75 g el tiempo requerido para alcanzar la conversión final es de 45 minutos frente a los 70 minutos y 100 minutos necesarios para 1,5 g y 3 g, respectivamente. Una vez terminados los ensayos se recuperaron los sólidos y se analizaron mediante DRX para ver exactamente cuáles eran las especies sólidas presentes en las muestras. En la Figura 5.98 se puede ver que la única especie presente en los sólidos de reacción es el MnO, por tanto se confirma que la conversión de Mn₂O₃ en MnO es completa.

A la vista de los resultados obtenidos, las condiciones óptimas seleccionadas para trabajar en este equipo, eludiendo los efectos de los fenómenos de difusión externa, son 0,75 g de Mn₂O₃ y 50 L/h de N₂.

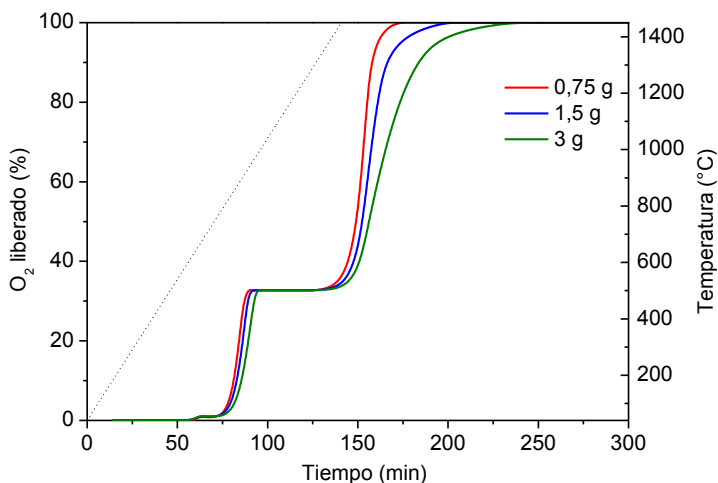


Figura 5.97. Influencia de la masa de Mn₂O₃ en la producción de oxígeno para ensayos realizados con una rampa de temperatura de 10 °C/min y 50 L/h de N₂

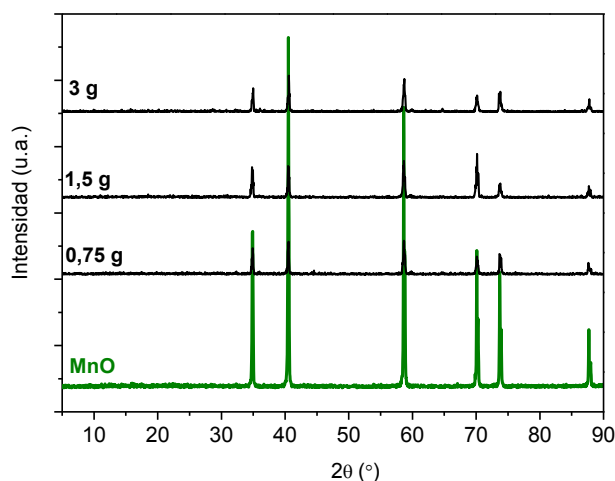


Figura 5.98. Análisis mediante DRX de los productos de ensayos realizados con diferente masa de Mn_2O_3 y empleando en todos los casos una rampa de temperatura de 10 °C/min y un caudal de N_2 de 50 L/h

D) Influencia de la rampa de calefacción

A partir de los resultados experimentales obtenidos en los apartados anteriores se decidió proceder a llevar a cabo los ensayos con diferente rampa de calentamiento empleando la menor masa inicial de Mn_2O_3 , 0,75g, y un caudal de gas inerte de 50 L/h. De esta forma, en apartados posteriores, sería posible el ajuste del proceso a algún modelo cinético y se podría estudiar la cinética de la reacción química como tal.

En la Figura 5.99 se puede ver los resultados de cantidad de oxígeno obtenido, en ppm, para cuatro ensayos en los que varía la rampa de temperatura. En todos ellos la temperatura de inicio de la primera reacción se encuentra en torno a 550 °C y la segunda comienza en torno a 1100 °C en todos los casos. Sin embargo, el cambio en la forma de los picos de O_2 que tiene lugar al cambiar la rampa de calentamiento en el ensayo es bastante significativo. Así, a medida que aumenta la rampa de temperatura las señales se van estrechando y haciendo más intensas. Este hecho, sin embargo, no afecta a la cantidad de O_2 liberado al medio procedente de las reacciones químicas.

5. RESULTADOS

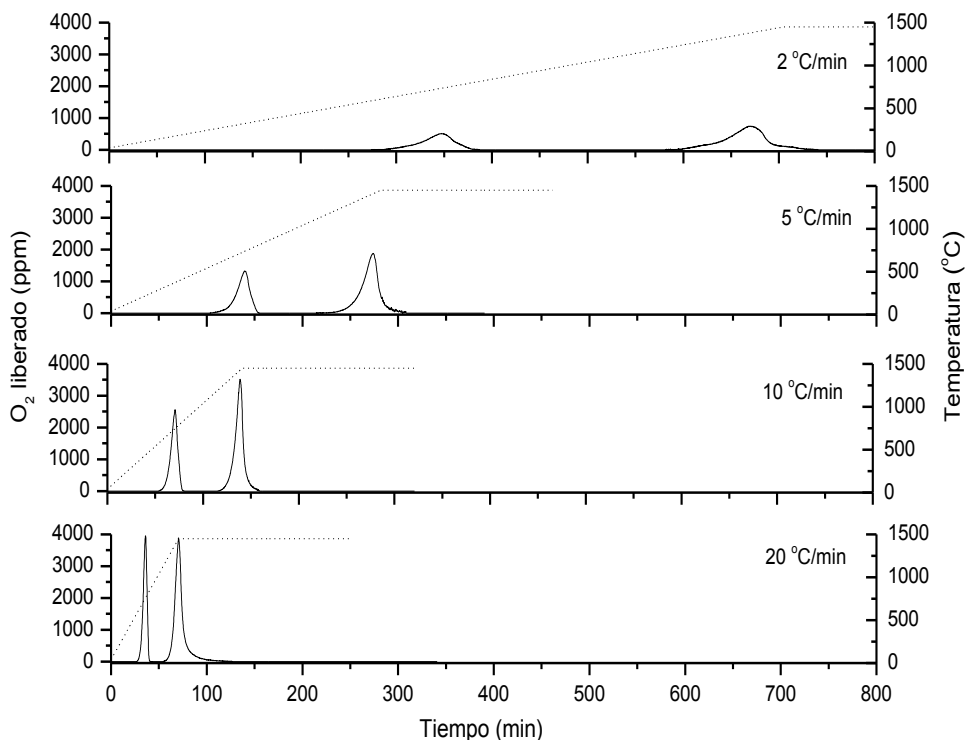


Figura 5.99. Influencia de la rampa de temperatura en la producción de O₂ para ensayos realizados con 0,75 g de Mn₂O₃ y 50 L/h de N₂

Como es evidente, cuanto menor es la rampa de calentamiento más tiempo se necesita para alcanzar las temperaturas a las que tienen lugar las reacciones implicadas en el proceso por ello, cabe esperar que la temperatura de la muestra sea más homogénea y las temperaturas necesarias para completar las reacciones sean inferiores. En la Figura 5.100 se puede ver que cuando la rampa de calentamiento es 2 °C/min la temperatura necesaria para completar la primera reacción es aproximadamente 790 °C mientras que, cuando se trabaja a 20 °C/min este valor asciende a 810 °C. Si bien esta diferencia no es muy significativa, en el caso de la segunda reacción se puede ver que con la rampa de temperatura de 2 °C/min el oxígeno liberado alcanza el valor del 100 % a 1450 °C

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

mientras que, con la rampa de 20 °C/min, a esta misma temperatura, el porcentaje de oxígeno alcanzado es del 70 %.

Las muestras sólidas obtenidas tras realizar los ensayos que se describen en este apartado, fueron analizadas mediante DRX para comprobar si efectivamente la reducción se había dado completamente en todos ellos, independientemente de la rampa de temperatura utilizada. En la Figura 5.101 se puede ver que el difractograma obtenido al analizar cada una de las muestras coincide totalmente con el correspondiente a MnO puro.

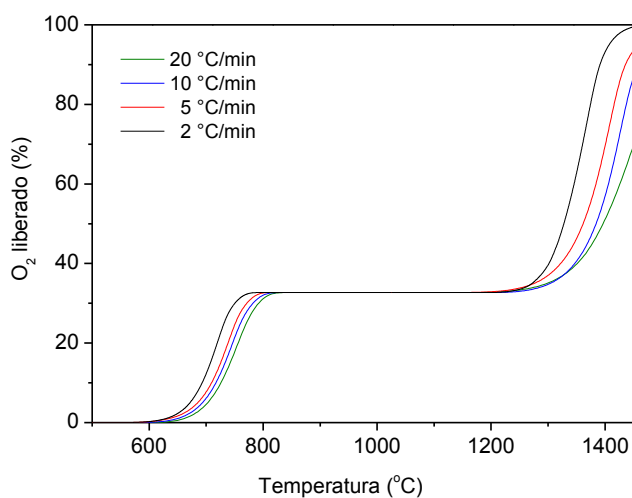


Figura 5.100. Influencia de la rampa de temperatura en la producción de O_2 para ensayos realizados con 0,75 g de Mn_2O_3 y 50 L/h de N_2

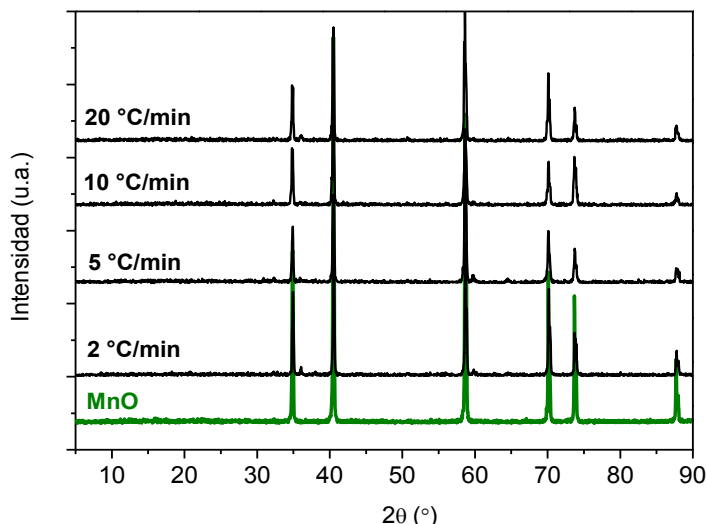


Figura 5.101. Análisis mediante DRX de las muestras sólidas obtenidas tras realizar los ensayos en horno.

5.4.2. Ensayos con Mn_2O_3 conformado en forma de pellets

En los ensayos realizados con el Mn_2O_3 comercial en polvo se ha podido ver que el tamaño de partícula no influye en la forma en que se desarrolla la etapa de reducción térmica del ciclo. Sin embargo, se sabe que de cara a explotar este ciclo industrialmente el Mn_2O_3 no podría ser utilizado en polvo por problemas asociados a la posible pérdida de actividad por sinterización de las partículas a elevada temperatura así como por las elevadas pérdidas de carga. Por ello, en este trabajo se ha decidido conformar el material en forma de pellets de mayor tamaño.

A) Preparación y elección del conformado

Los conformados con los que se trabajó en esta parte de la investigación se prepararon en base a mezclas de Mn_2O_3 comercial, en polvo, y diferentes porcentajes de metilcelulosa. Mediante la adición de agua a dicha mezcla seca se consigue una pasta húmeda de apariencia plástica y maleable que, tras 24 horas aislada en atmósfera húmeda, se extruye y se corta en piezas de 1 cm de longitud y 0,3 cm de diámetro. A continuación, estas piezas se someten a un proceso de secado a temperatura y humedad controlada y, por último, se calcinan en aire para eliminar el aglomerante orgánico. Las propiedades de

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

resistencia mecánica de las piezas obtenidas tras el proceso explicado van a variar en función de los porcentajes de metilcelulosa empleados inicialmente. Para evaluar dichas propiedades, las muestras se someten a una serie de pruebas de resistencia a la carga soportada y al impacto y en base a los resultados proporcionados por estas pruebas se selecciona la mezcla óxido-metilcelulosa más apropiada para realizar los conformados que se utilizarán, posteriormente, en reacción.

Concretamente, se prepararon mezclas de 0,5, 1,25, 2,5 y 5 % en metilcelulosa.

La mezcla de 0,5 % en metilcelulosa no pudo ser conformada, debido a que presentaba una dureza excesiva. Esto se explica porque la metilcelulosa proporciona plasticidad a la mezcla, pero en este caso la cantidad añadida no fue suficiente como para adquirir la elasticidad necesaria para poder ser extruida.

El resto de las mezclas pudieron ser conformadas y fueron sometidas a ensayos de resistencia a la carga soportada y al impacto. Los resultados se muestran en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Resultados obtenidos de resistencia a la carga soportada para el material sin calcinar y calcinado

Material	Carga soportada (GPa)	
	Sin calcinar	Calcinado
Cantidad metilcelulosa (%)		
1,25	1,22	1,31
2,5	1,31	1,31
5	1,31	1,31

En la Tabla 5.11 se puede ver como la carga soportada por el material sin calcinar aumenta a medida que se incrementa la cantidad de metilcelulosa empleada en conformar dicho material. Este hecho se debe a que la metilcelulosa confiere a los conformados la capacidad de deformarse cuando éstos se ven sometidos a presión. Sin embargo, una vez que los conformados de Mn_2O_3 han sido calcinados (1450 °C durante 3 h en aire) la carga soportada es independiente de la cantidad inicial de metilcelulosa. Esto se debe a fenómenos de sinterización que tiene lugar durante la calcinación. La carga soportada por la composición de 2,5 % en metilcelulosa es la carga máxima admisible en el ensayo correspondiente a 3,9 Kg.

5. RESULTADOS

A continuación se llevaron a cabo los ensayos de resistencia al impacto. De igual manera se evaluó la resistencia que presentan los conformados sin calcinar y después de ser calcinados.

Tabla 5.12. Resultados obtenidos de resistencia al impacto para el material sin calcinar y calcinado

Material	Resistencia al impacto (J/cm ²)	
	Sin calcinar	Calcinado
Cantidad metilcelulosa (%)		
1,25	0,031	0,031
2,5	0,047	0,078
5	0,11	0,047

A partir de los resultados presentados en la Tabla 5.12 se puede observar de nuevo que, el porcentaje de metilcelulosa influye positivamente en la resistencia al impacto de los materiales que no han sido sometidos a calcinación. Sin embargo para el caso de los materiales calcinados, la resistencia al impacto presenta un óptimo para el valor del 2,5 % de metilcelulosa. Esto es debido a que, a pesar de los fenómenos de sinterización que se producen durante la calcinación, cuanto mayor es la cantidad de metilcelulosa que ha de ser eliminada de las muestras, mayor es la cantidad de defectos y huecos que quedan en la estructura interna de los conformados, lo que hace que tengan menor resistencia. Por ello se decidió trabajar con los conformados de 2,5 % de metilcelulosa.

Como se ha detallado en el procedimiento experimental, las últimas etapas del conformado requieren altas temperaturas. Así, una vez se tiene extruido, el material se introduce en una cámara climática a humedad y temperatura controlada. Tras este tratamiento el óxido inicial (Mn_2O_3) debe permanecer inalterable, ya que no ha sido sometido a la temperatura necesaria para que comience su reducción. Esto se comprueba al comparar el difractograma obtenido con el difractograma de Mn_2O_3 puro, como se muestra en la Figura 5.102.

Como se puede observar en la Figura 5.102, el difractograma del material conformado presenta la señal característica de referencia del óxido de manganeso (III). Se puede

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

apreciar ruido debido a la metilcelulosa que contiene el material conformado, ya que todavía, a este nivel de pretratamiento no ha sido eliminada.

Finalmente, tras ser secado en la cámara climática, el material se somete a una calcinación a temperatura programada en una mufla tubular con atmósfera de aire, de manera que la metilcelulosa es eliminada. Durante este proceso, el óxido inicial se transforma al óxido intermedio (Mn_3O_4), ya que durante el proceso se alcanza la temperatura necesaria para que se produzca dicha reducción.

En la Figura 5.103, se puede comprobar que durante la calcinación el óxido inicial se ha convertido a Mn_3O_4 , ya que el difractograma del material analizado muestra la señal característica de referencia de la especie Mn_3O_4 .

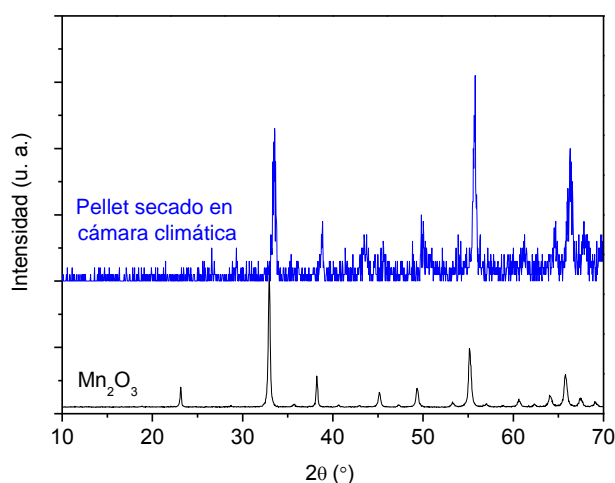


Figura 5.102. Comparación de los difractogramas de Mn_2O_3 puro con el material conformado secado en la cámara climática

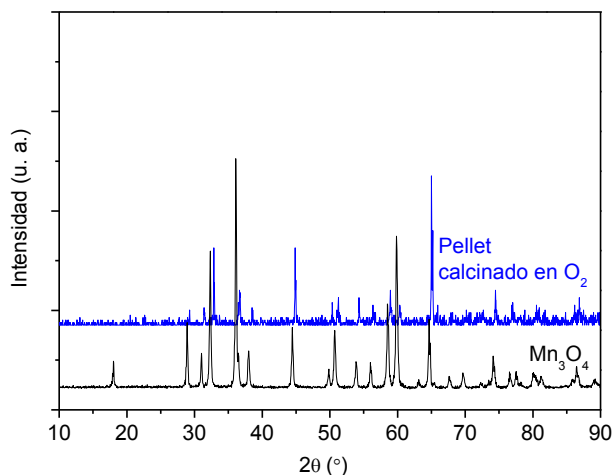


Figura 5.103. Comparación del difractograma de Mn_3O_4 con el material conformado calcinado en mufla

B) Comparación entre Mn_2O_3 conformado y en polvo

Una vez realizados los ensayos con el material en polvo y con el material en forma de pellet se procedió a comparar los resultados de reducción obtenidos, llevando a cabo un ensayo bajo las condiciones seleccionadas como óptimas, velocidad de calentamiento de 10 °C/min, masa de 0,75 g y un caudal de gas inerte de 50 L/h (Figura 5.104).

En los resultados representados en la Figura 5.104 se observa que para el material conformado la liberación de oxígeno solo se produce en una etapa. Esto se debe a que este material ha sido sometido a una calcinación previa con un programa de temperatura similar y durante este proceso el óxido inicial se ha convertido al óxido intermedio (Mn_3O_4). Por ello la liberación de oxígeno que se observa para el material conformado coincide con la segunda etapa del material en polvo. Por otro lado, se observa que la señal de la liberación de oxígeno es menos intensa, pero más ancha y con una simetría similar a la del polvo. Esto puede deberse a que en el material en forma de pellets se producen restricciones difusionales que dificultan la liberación de oxígeno y provocan que ésta sea más lenta dando lugar a una señal de menor intensidad y mayor amplitud. Representando el oxígeno liberado con el tiempo (Figura 5.105) se observa como

efectivamente este valor coincide con el teórico correspondiente a la segunda reacción de la etapa de reducción, en la que el Mn_3O_4 se transforma en MnO .

Una vez seleccionada la composición adecuada para la preparación de conformados y decidido el valor óptimo del resto de las variables estudiadas, se llevó a cabo un ensayo sometiendo al material conformado a diferentes rampas de calentamiento. Los resultados obtenidos para el material conformado sometido a diferentes rampas de calentamiento se recogen en las figuras 5.106 y 5.107. Al igual que para el material en polvo, se observa que a medida que la rampa de calentamiento es más lenta, los picos disminuyen su altura y se ensanchan. Esto significa que la liberación de oxígeno se produce más lentamente al disminuir la velocidad de calentamiento, lo que lleva a un desplazamiento a menores temperaturas del proceso de reducción, tal y como se aprecia en la Figura 5.106.

5. RESULTADOS

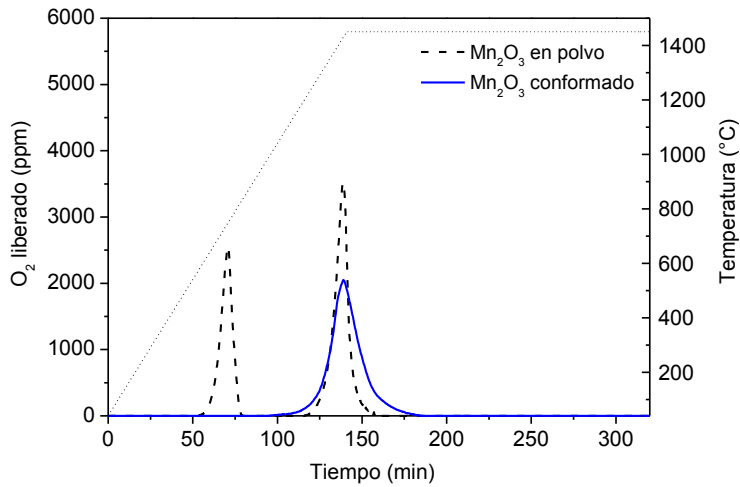


Figura 5.104. Oxígeno liberado frente al tiempo para el material en polvo y el material conformado, para una masa de 0,75 g. Ambos sometidos a una rampa de calentamiento de 10 °C /min, 3 h a 1450 °C y un caudal de nitrógeno de 50 L/h

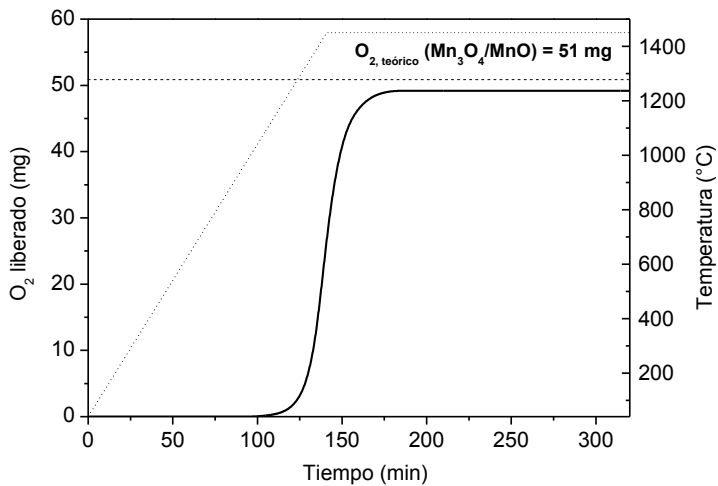


Figura 5.105. Representación del porcentaje de peso perdido frente al tiempo para el material conformado, para una masa de 0,75 g. Sometidos a una rampa de calentamiento de 10 °C /min, 3h a 1450 °C y un caudal de nitrógeno de 50 L/h

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$

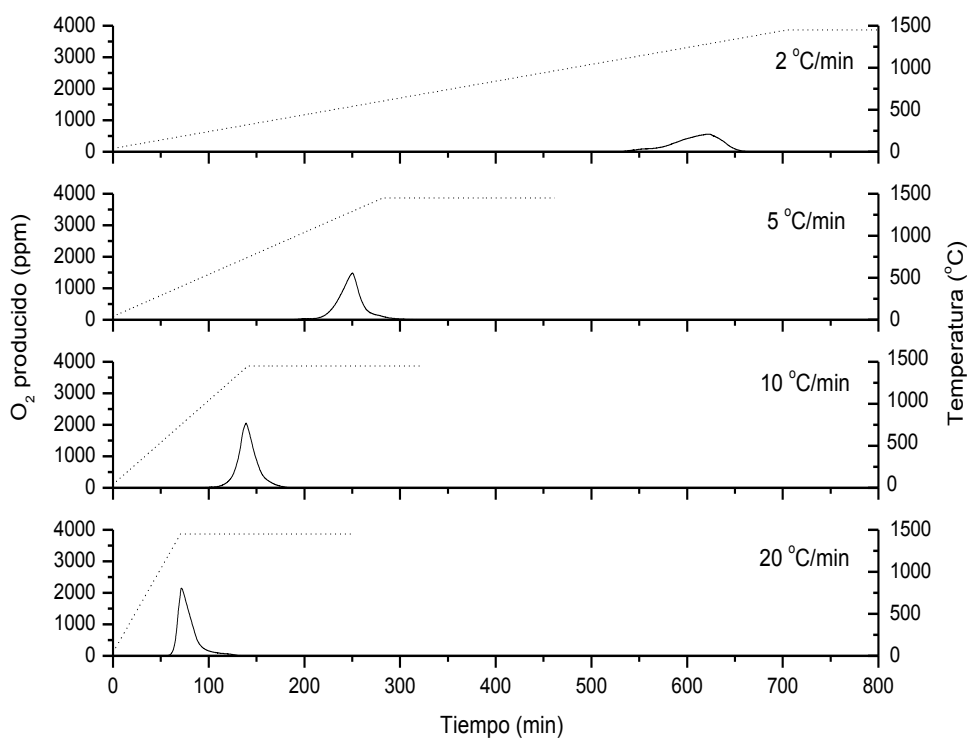


Figura 5.106. Representación del oxígeno liberado por el material conformado sometido a diferentes rampas de calentamiento

Tras finalizar el ensayo, las muestras se sometieron a análisis mediante difracción de rayos X. Con este análisis se comprobó que todas las muestras se habían convertido totalmente a MnO ya que, al igual que ocurría con el material en polvo, en los difractogramas (Figura 5.107) aparecen las señales características de dicha sustancia en estado puro y además no aparece ninguna señal que determine la presencia de Mn_3O_4 .

5. RESULTADOS

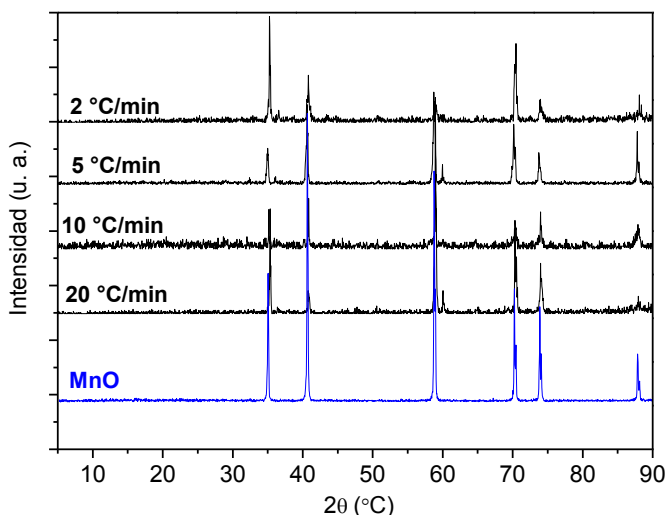


Figura 5.107. Representación de los difractogramas de rayos X obtenidos para el material conformado sometido a diversas velocidades de calentamiento

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio experimental realizado en el horno de alta temperatura se pueden realizar dos conclusiones:

- Las condiciones de trabajo óptimas, desde el punto de vista de realizar el modelado cinético del proceso sin que los parámetros calculados se vean afectados por fenómenos de control difusional, son una masa inicial de Mn_2O_3 en polvo de 0,75 g y un caudal de N_2 de 50 L/h.
- A pesar del interés que supone trabajar con Mn_2O_3 conformado para evitar o minimizar posibles pérdidas de carga en el desarrollo del proceso, de cara a la explotación del ciclo a mayor escala, en este trabajo se descarta la utilización de los resultados experimentales obtenidos a partir de los ensayos realizados con el material en forma de pellets para realizar el modelado cinético ya que han mostrado una mayor influencia de posibles fenómenos de difusión en comparación con los datos obtenidos a partir del óxido en polvo. Sin embargo, sería conveniente profundizar en

el estudio de estos materiales pues ha quedado demostrado que el método seguido para conformar el óxido es válido.

5.4.3. Modelado cinético

En primer lugar, es importante puntualizar que los resultados experimentales que se muestran a lo largo de este apartado han sido obtenidos a partir de ensayos realizados con Mn_2O_3 en polvo. También hay que decir que el objetivo final es comprobar si el empleo de los métodos isoconversionales acoplado con el ajuste de modelos mediante regresión no lineal multivariable para el cálculo de los parámetros cinéticos E y $\log A$, respectivamente, se puede emplear con los resultados experimentales obtenidos en el horno de alta temperatura y, si se puede, comparar los valores de E y $\log A$ calculados con los obtenidos en el apartado 5.3, a partir de ensayos termogravimétricos. Por todo ello, los resultados obtenidos en los ensayos realizados en el horno se van a mostrar de manera comparativa con los proporcionados por la TG. Para ello, a partir de los resultados de pérdida de peso obtenidos en termobalanza se calcula la cantidad de oxígeno teóricamente liberado que le corresponde a esa pérdida de peso. De esta forma, se pueden mostrar los resultados de la termobalanza y el horno, en términos de oxígeno liberado, de manera comparativa.

En la Figura 5.108 se puede ver que en el horno la liberación de oxígeno, consecuencia de la transformación de Mn_2O_3/Mn_3O_4 comienza en torno a $620\text{ }^\circ\text{C}$ y finaliza a $820\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que la TG sitúa el comienzo de la reacción en $680\text{ }^\circ\text{C}$ y el final en $880\text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamiento puede ser debido a que, en los ensayos realizados en el horno, la relación $\frac{Q_{N_2}\text{ (L/h)}}{m_{Mn_2O_3}\text{ (g)}}$ es ligeramente superior a la empleada en los experimentos llevados a cabo en termobalanza ($66,7\text{ (L/h)/(g)}_{Mn_2O_3}$ y $60\text{ (L/h)/(g)}_{Mn_2O_3}$, respectivamente). Sin embargo, este no es el único factor que puede estar influyendo en el hecho de que el intervalo de temperaturas en el que transcurre la primera reacción de reducción en la termobalanza se incrementa $60\text{ }^\circ\text{C}$ con respecto al del horno. La geometría del crisol puede que esté resultando determinante en la obtención de estos resultados ya que el soporte empleado en el horno presenta una base rectangular y amplia, de manera que el sólido queda extendido formando una fina capa, mientras que

5. RESULTADOS

en la TG se trata de un recipiente de base estrecha y circular en el que la muestra adquiere un grosor considerable. En base a todo lo explicado, se puede pensar que, además de los fenómenos de transferencia de materia, la transferencia de calor a través del lecho de partículas de Mn_2O_3 podría estar influyendo en la cinética del proceso global.

Con el objetivo de poder determinar si la transferencia de calor puede estar jugando un papel importante en el proceso, a continuación se presentan los resultados experimentales medidos en el analizador de gases y las predicciones de O_2 liberado realizadas a partir de las curvas termogravimétricas obtenidas a distintas rampas de calentamiento (Figura 5.109).

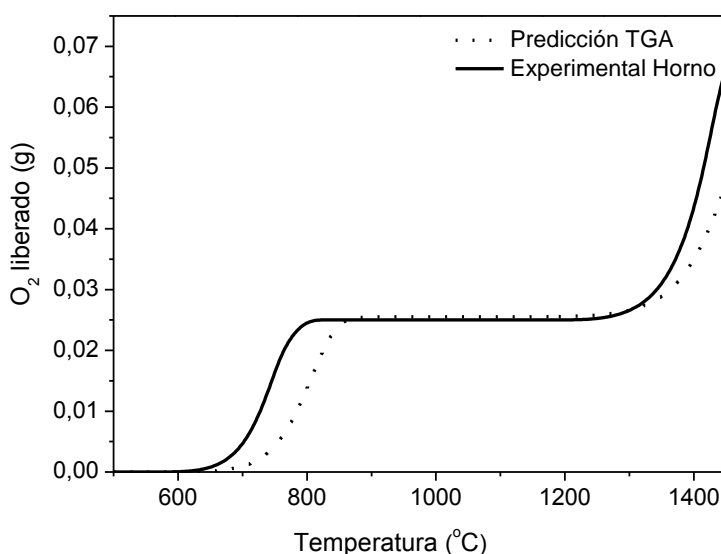


Figura 5.108. Comparación, en términos de oxígeno producido, entre ensayos realizados en termobalanza (50 mg, 50 cm³/min N₂) y horno (0,75 g, 50 L/h N₂) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min para ambos

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

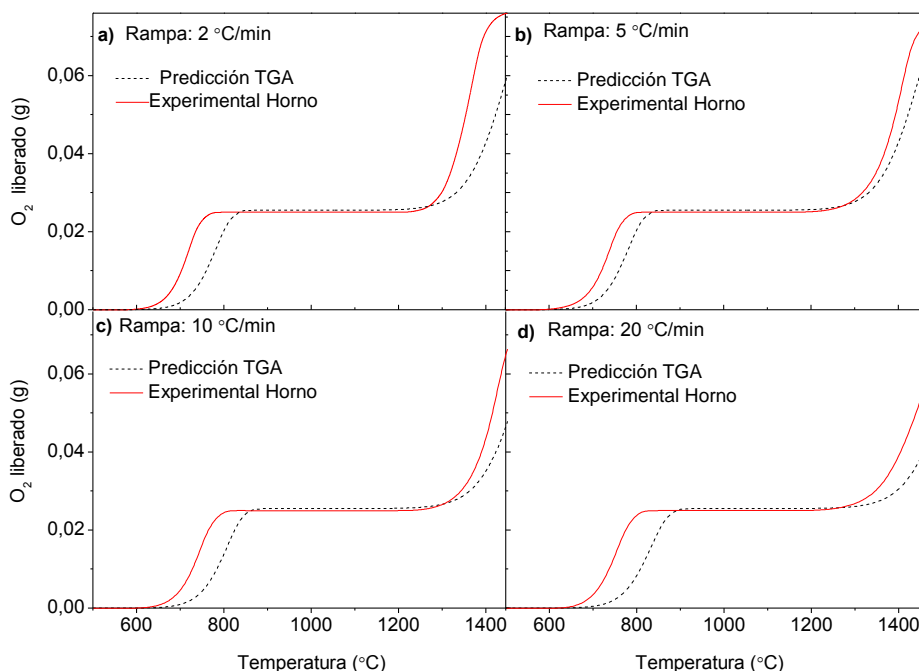


Figura 5.109. Comparación, en términos de oxígeno producido, entre ensayos realizados en termobalanza (50 mg, 50 cm³/min N₂) y horno (0,75 g, 50 L/h N₂)

Aunque parte de las diferencias que se pueden apreciar entre los resultados experimentales medidos en el analizador de gases y la predicción realizada a partir de las curvas termogravimétricas pueden ser debidas a la transferencia de materia, implícita en los parámetros cinéticos, en la Figura 5.109 se observa un claro desplazamiento del proceso hacia mayores temperaturas a medida que se incrementa la rampa de calentamiento. La predicción de oxígeno producido estima un desplazamiento de más de 100 °C cuando la rampa de temperatura empleada aumenta de 2 a 20 °C/min. Por tanto, a medida que aumenta la rampa de calentamiento en la termobalanza, la temperatura real en el interior del lecho de Mn_2O_3 es menor que la temperatura teóricamente alcanzada. Sin embargo, en el horno tubular, el desplazamiento observado al incrementar la rampa de calentamiento de 2 a 20 °C/min es inferior a 50 °C ya que, como se ha

5. RESULTADOS

comentado anteriormente, el sólido forma una fina monocapa de partículas y, como consecuencia, se reduce el efecto de la transferencia de masa y calor a través de la muestra. Por tanto, se puede decir que empleando una masa de 0,75 g de Mn_2O_3 para realizar los ensayos en el horno tubular se evitan los efectos de la transferencia de materia y calor en la cinética del proceso de reducción térmica. Así, los parámetros cinéticos (E , $\log A$) previamente calculados a partir de datos experimentales obtenidos en termobalanza (apartado 5.3) están, probablemente, significativamente influenciados por dichos fenómenos físicos, de ahí que la velocidad de reacción estimada por el modelo sea más lenta que la que se puede observar experimentalmente en los ensayos realizados en el horno. Por tanto, a partir de los resultados proporcionados por dichos experimentos se pueden corregir los parámetros cinéticos anteriormente calculados y obtener unos que sean intrínsecos y no estén influenciados por los fenómenos de transferencia, aplicando la secuencia de cálculo descrita en el apartado 5.3. Para ello, considerando que el proceso global es la reducción térmica de Mn_2O_3 a MnO , los resultados de cantidad de oxígeno liberado en el horno en función de la temperatura se pueden transformar fácilmente en conversión de Mn_2O_3 y, seguidamente en datos de pérdida de peso, obteniendo de esta forma las curvas termogravimétricas simuladas correspondientes (Figura 5.110). Así, partiendo de los valores de masa de oxígeno liberado que se muestran en la Figura 5.109 y teniendo en cuenta que la masa de O_2 producido, al estar en estado gas, se observa en termogravimetría como una pérdida de peso, se puede calcular, conociendo la masa inicial de Mn_2O_3 , el porcentaje de compuesto sólido que queda en la muestra (Figura 5.110).

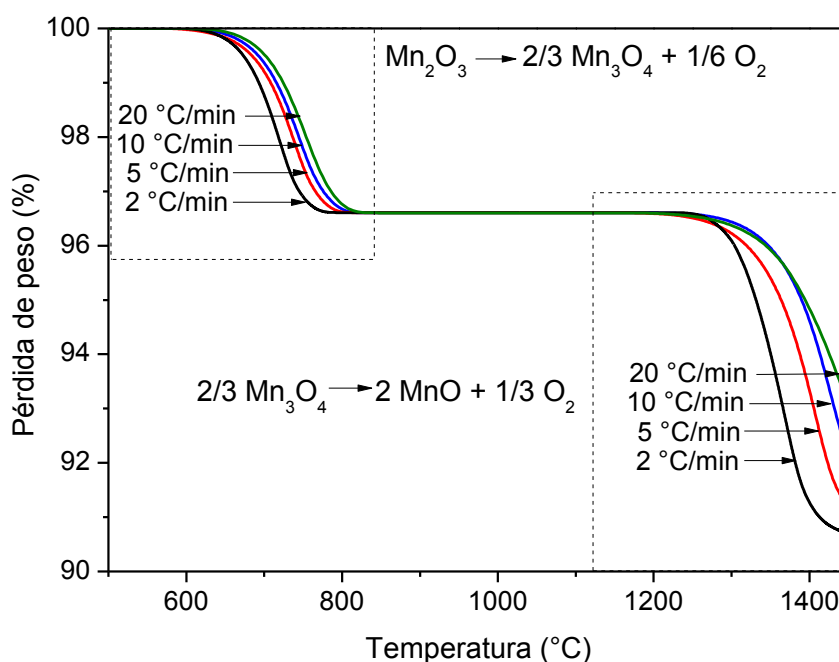


Figura 5.110. Curvas termogravimétricas calculadas a partir de las medidas de O_2 para ensayos realizados con 0,75 g iniciales de Mn_2O_3 , 50 L/h de N_2 y diferentes rampas de temperatura

Las curvas termogravimétricas simuladas normalizadas se obtienen a través del cálculo de la conversión (α) como la relación entre la pérdida de peso consecuencia de la liberación de oxígeno y la máxima pérdida de peso estimada teóricamente a través de la estequiometría de reacción. Hay que tener en cuenta que las reacciones (R4 y R5) se estudian de manera independiente por lo que la conversión es calculada separadamente para cada una de ellas en el rango de temperaturas de 50 –1100 °C (reacción R4) y 1100 °C - 1450 °C (reacción R5) siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 5.43 para el cálculo de la energía de activación mediante métodos isoconversionales independientes del modelo cinético, seguido de una rigurosa regresión no lineal multivariable para el cálculo del factor pre-exponencial dependiente del modelo (Marugán y col., 2011). En la Tabla 5.13 se puede ver una comparación entre los datos obtenidos a partir de los ensayos en termobalanza y en horno tubular, respectivamente.

5. RESULTADOS

Las curvas normalizadas obtenidas a partir de los datos experimentales y de las predicciones realizadas a partir de los parámetros cinéticos corregidos por el modelo cinético F_1 se muestran en la Figura 5.111.

Tabla 5.13. Comparación de parámetros cinéticos calculados para ensayos experimentales realizados a distinta escala

$3 \text{ Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{ Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$				
	logA	SQR	E (kJ/mol)	SQR
TGA	9,9	2,3	254	2,9
Horno	10,6	2,6	253	6,1
$\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 3 \text{ MnO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$				
	logA	SQR	E (kJ/mol)	SQR
TGA	11,8	39,6	479	2,9
Horno	12,3	11,6	482	41,8

En términos de precisión de los valores estimados respecto a las curvas termogravimétricas calculadas, Figura 5.110, los parámetros cinéticos obtenidos para los ensayos realizados en el horno son de menor calidad que aquéllos obtenidos para las curvas termogravimétricas experimentales. Sin embargo, hay que destacar que las curvas termogravimétricas simuladas calculadas a partir de las señales de O_2 liberado a diferentes temperaturas se obtienen mediante una secuencia de cálculos, basados principalmente en la integración numérica, que pueden inducir pequeños errores que posteriormente sean magnificados al aplicar el modelado cinético al sistema. Por esta razón el parámetro estadístico de la desviación estándar no tiene una clara relevancia en este estudio. A pesar de todo, los nuevos parámetros cinéticos medios calculados para los resultados experimentales procedentes del horno están muy próximos a los obtenidos para los ensayos termogravimétricos experimentales. Por otra parte, cabe destacar que, en concordancia con los datos experimentales obtenidos en el horno tubular, el modelo cinético predice que ambas reacciones ocurren en un rango de temperaturas más estrecho por lo que las velocidades de reacción observadas son mayores a aquéllas obtenidas a partir de los ensayos termogravimétricos. Sin embargo, teniendo en cuenta el escalado industrial del proceso, en el que se necesitarían cantidades de Mn_2O_3 mayores y donde no se podría despreciar el grosor de la capa de sólido, los fenómenos de

5.4. Cambio de escala de la reducción térmica del ciclo Mn_2O_3/MnO

transferencia de materia y calor adquirirían una influencia crítica en el proceso global. Por ello sería necesario tener en cuenta dichos fenómenos en el modelado cinético de cara a la optimización del diseño de reactores para este tipo de procesos.

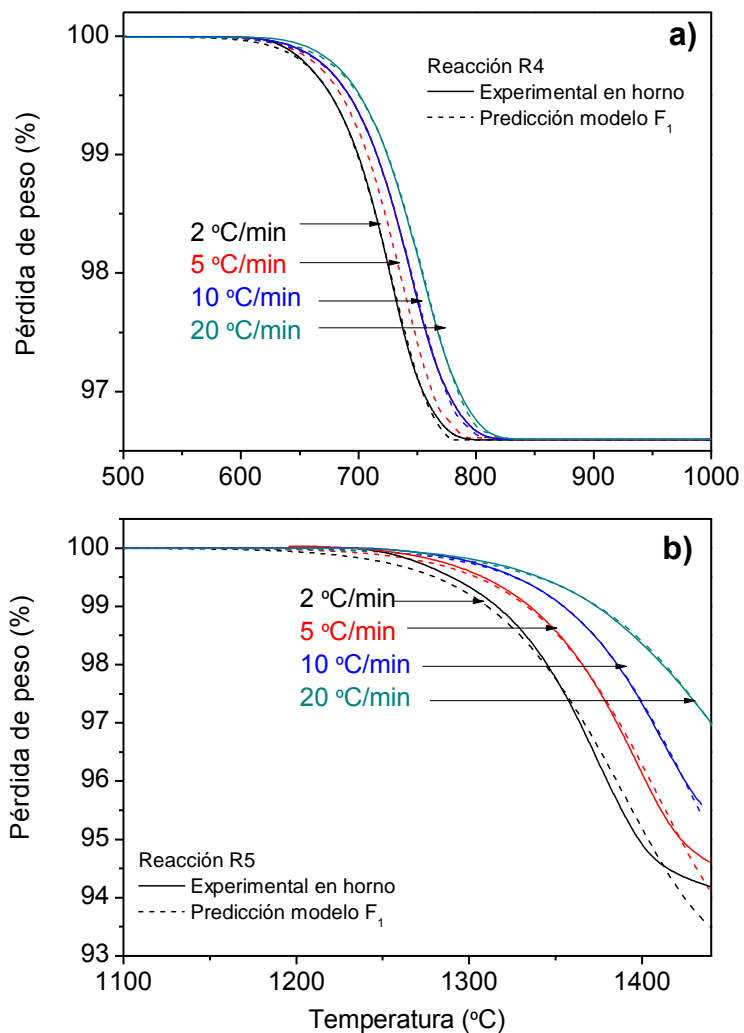


Figura 5.111. Curvas termogravimétricas calculadas y simuladas empleando el modelo F_1 y los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 5.13 para las reacciones R4 y R5

5.5. Etapa de producción de hidrógeno

Como ya se explicaba en el apartado 5.1 del presente trabajo, el MnO necesita un oxidante más fuerte que el agua para poder llevar a cabo la etapa de producción de hidrógeno. El oxidante elegido en este caso es NaOH y a continuación se muestra la reacción que tiene lugar (reacción R7).



Sturzenegger y col., (1999) basándose en datos termodinámicos establecieron que la reacción R7 tiene lugar entre 627 °C y 827 °C. Estos valores son superiores a los del estudio termodinámico realizado en el apartado 5.1 de este trabajo. En él, se propone que la reacción de producción de hidrógeno tiene lugar a partir de 0 °C y se completa a unos 125 °C. A pesar de que termodinámicamente sea posible tener el 100 % de H₂ liberado a dicha temperatura hay que tener en cuenta los aspectos cinéticos de la reacción, ya que el proceso puede ser tan lento que nunca se llegue a observar dicha conversión a la temperatura estimada por el estudio termodinámico. De ahí que en bibliografía se recomienden temperaturas superiores.

5.5.1. Estudio experimental de la reacción entre MnO y NaOH

Para llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno el MnO y el NaOH, ambos en estado sólido, se molturan y se introducen, dentro de un crisol de platino, en el horno de alta temperatura.

Al igual que ocurría con el oxígeno en la etapa de reducción térmica, el analizador de gases registra la concentración de H₂ en la corriente de gas inerte para cada instante de reacción (Figura 5.112). A partir de estos valores se calcula la concentración de H₂ en %(v/v) para cada instante y aplicando el método de integración se obtiene el %(v/v) total de H₂ producido en función del tiempo de reacción. Seguidamente, con el caudal de gas inerte empleado en cada ensayo (se asume que el incremento de volumen de la corriente gas debido al H₂ producido es despreciable frente al volumen de gas inerte) se calcula el volumen de H₂. Como se conocen las condiciones de medida del analizador (1 atm de presión y 57 °C) se emplea la ecuación de los gases ideales (PV=nRT) para obtener los moles de H₂ producidos en cada momento, que multiplicados por la masa molecular del

H_2 (2 g/mol) da lugar a la masa de H_2 producida en función del tiempo. Por otra parte, conociendo la cantidad inicial de reactivo y la estequiometría de la reacción se puede calcular la masa de H_2 que teóricamente se debería obtener. Conocidos el valor real y teórico de la cantidad de hidrógeno se puede calcular el porcentaje de conversión alcanzado para cada instante de reacción (Figura 5.113). El primer ensayo de producción de hidrógeno se realiza a 650 °C. Esta temperatura se mantiene durante 3 h con el objetivo de llevar a cabo el proceso en condiciones isoterma. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 5.113, la reacción ha alcanzado ya el 50 % de conversión cuando se llega al periodo isoterma por lo que no sería posible realizar un estudio cinético del proceso suponiendo condiciones isoterma. Además, también se puede ver que no se alcanza el 100 % de conversión, sino que se queda en un 76,4 %.

Con el objetivo de solucionar este inconveniente se decidió realizar el mismo ensayo elevando la temperatura hasta 1300 °C prescindiendo en esta ocasión de etapa isoterma y el resultado fue una señal de hidrógeno ligeramente más ancha que la obtenida en el ensayo isoterma por lo que cabe esperar que la cantidad de hidrógeno producida sea ligeramente superior (Figura 5.114). Al realizar los cálculos explicados al comienzo del apartado e integrar los valores de hidrógeno producido se puede ver, en la Figura 5.115, que en este caso, la conversión que alcanza la reacción es del 85,5 %.

5. RESULTADOS

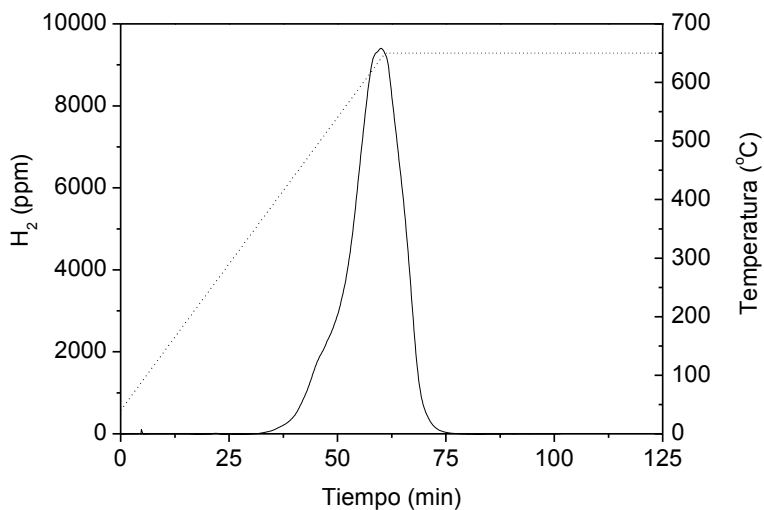


Figura 5.112. Producción de H₂. Condiciones: MnO/NaOH = 1/1, rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 650 °C (3 h isoterma) y 50 L/h de N₂

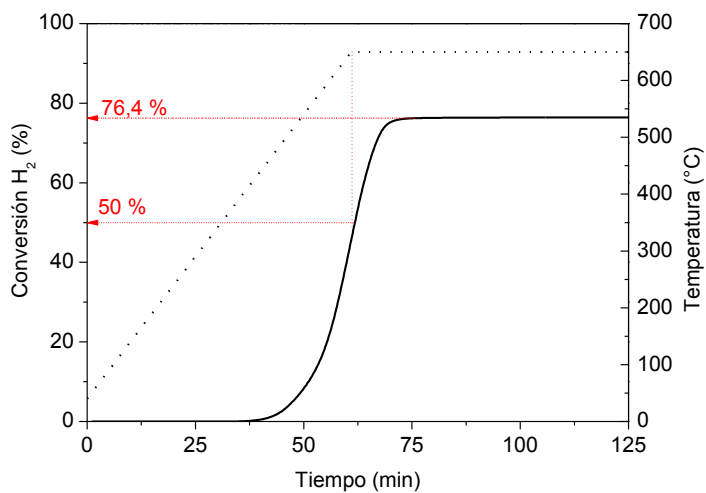


Figura 5.113. Producción de H₂. Condiciones: MnO/NaOH = 1/1, rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 650 °C (3 h isoterma) y 50 L/h de N₂

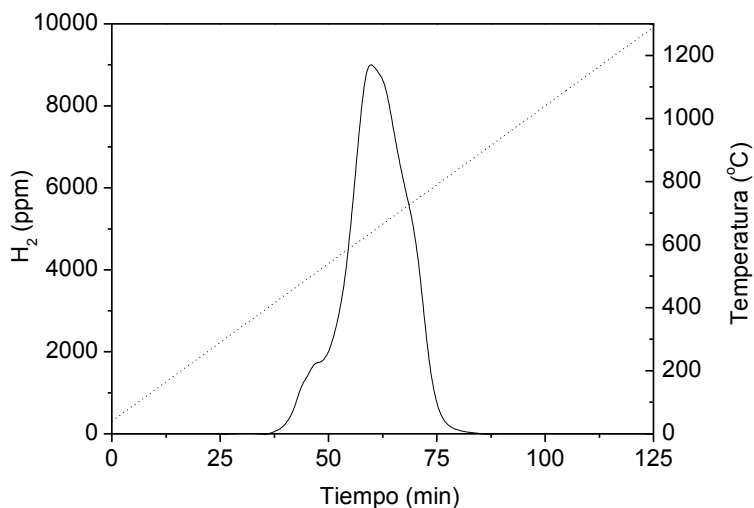


Figura 5.114. Producción de H₂ (ppm). Condiciones: MnO/NaOH = 1/1, rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 1300 °C y 50 L/h de N₂

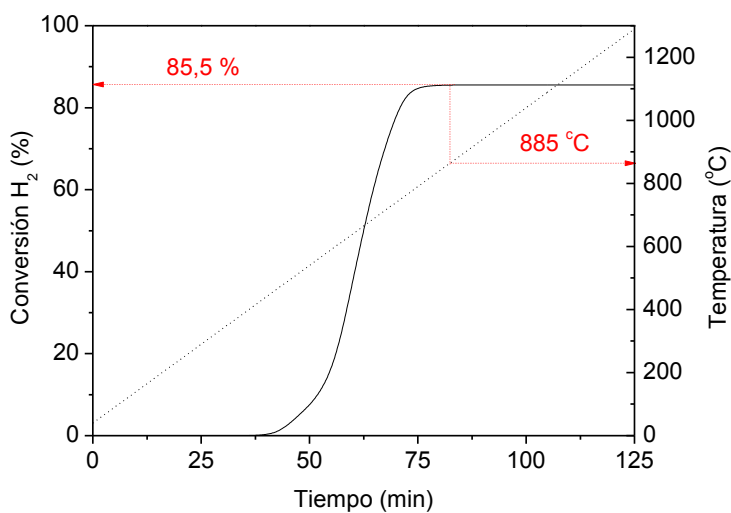


Figura 5.115. Producción de H₂. Condiciones: MnO/NaOH = 1/1, rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 1300 °C y 50 L/h de N₂

5. RESULTADOS

Seguidamente, se realizaron el mismo tipo de ensayos modificando la rampa de temperatura para poder ver si la transmisión de calor podía estar limitando el proceso. Como se puede ver en la Figura 5.116 cuanto menor es la rampa de calentamiento del proceso más tiempo se tarda en obtener la señal de hidrógeno en el analizador y, además, ésta es más ancha y menos intensa. A partir de estos datos experimentales se calcula la relación entre el hidrógeno obtenido y el teórico en función de la temperatura de manera que se pueda llevar a cabo un análisis comparativo de los ensayos realizados. En la Figura 5.117 se puede ver que, independientemente de la rampa de temperatura empleada en el ensayo, el porcentaje de H₂ producido es del 85,5 % en todos los casos. Asimismo la temperatura a la que comienza la reacción es 400 °C para todos los casos estudiados, produciéndose una variación muy significativa en la temperatura a la que el proceso alcanza su máxima conversión. Así, en la Figura 5.117 se puede ver que cuanto mayor es la rampa de calentamiento mayor es la temperatura a la que finaliza la reacción pues es más complicado que el sistema de reacción alcance una temperatura homogénea y como consecuencia el proceso se ralentiza. En todos los casos se puede ver que la cantidad de hidrógeno máxima producida permanece constante desde antes de llegar a 1300 °C por lo que se puede afirmar que la temperatura no es la responsable de que la conversión alcanzada no sea del 100 %. En bibliografía, Kreider y col., observaron un comportamiento similar para ensayos realizados a 850 °C. Este comportamiento puede estar relacionado con que el hidróxido de sodio es líquido a partir de 320 °C y su punto de ebullición está alrededor de 1390 °C por lo que es probable que presente cierta presión de vapor en las condiciones de trabajo seleccionadas (Kreider y col., 2011). En realidad, en bibliografía aparece una pérdida total de sodio del 30 % en condiciones de vacío (y por debajo de ese valor trabajando con gas de purga), lo cual es coherente con los resultados obtenidos en el presente trabajo, que limita la conversión total de MnO cuando se emplea una cantidad estequiométrica de NaOH. Además hay que tener en cuenta que el NaOH presenta un fuerte comportamiento higroscópico por lo que la masa real del compuesto introducida en el reactor puede ser ligeramente inferior a la requerida para tener la proporción estequiométrica MnO/NaOH debido a la posible presencia de agua en su estructura.

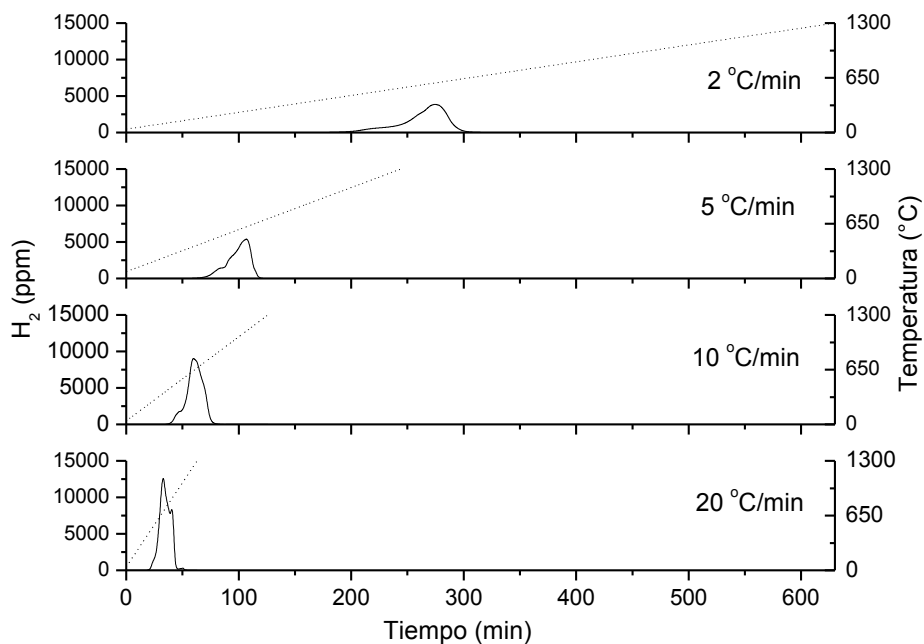


Figura 5.116. H₂ producido en ensayos realizados con rampas de calentamiento comprendidas entre 2 °C/min y 20 °C/min, MnO/NaOH = 1/1 y 50 L/h de N₂

5. RESULTADOS

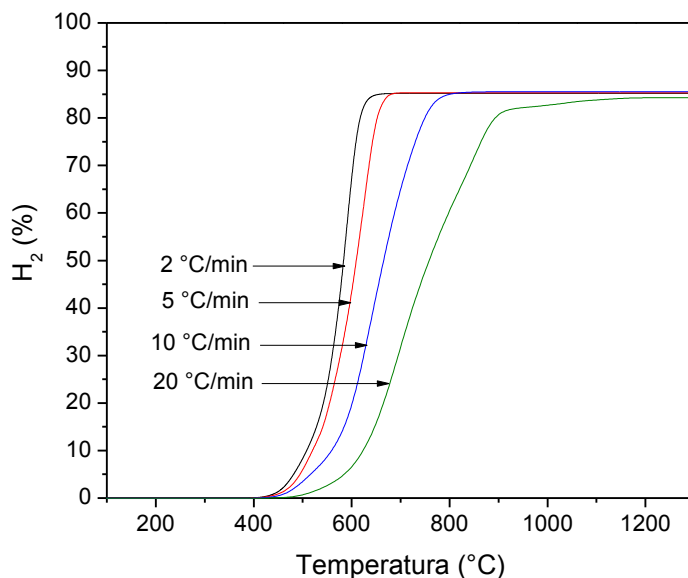


Figura 5.117. Porcentaje de H₂ producido para ensayos realizados con rampas de calentamiento comprendidas entre 2 °C/min y 20 °C/min, MnO/NaOH = 1/1 y 50 L/h de N₂

Con el objetivo de evitar que las pérdidas de NaOH por vaporización condicionen la conversión máxima que alcanza la reacción, se decidió llevar a cabo los ensayos con un exceso de NaOH ($\text{MnO/NaOH} = 1/2$). En la Figura 5.118 se pueden ver las señales de H₂ obtenidas en el analizador, cuya forma presenta más irregularidades que la de los ensayos llevados a cabo con proporción estequiométrica de reactivos pero la tendencia es la misma, cuanto mayor es la rampa de temperatura mayor es la intensidad de la señal y menor es el intervalo de tiempo que necesita para completarse. Transformando estos datos experimentales en porcentaje de H₂ producido, en la Figura 5.119 se puede observar que para todos los casos estudiados la conversión alcanza el valor de 100 %. Por otra parte, comparando gráficamente los dos tipos de ensayos realizados, en la Figura 5.120 se puede ver que la velocidad de reacción es menor cuando se trabaja con exceso de NaOH, produciéndose un desplazamiento de la temperatura final de reacción aproximadamente de 300 °C en todos los casos estudiados. Es importante resaltar que trabajando con exceso de NaOH se produce un incremento de masa de reactivos bastante

significativo. Además, teniendo en cuenta que el NaOH funde a 320 °C se puede considerar que trabajar con exceso de este compuesto provoca un destacado incremento de las restricciones en el proceso de difusión del H₂. Como consecuencia, la velocidad de reacción observada está realmente controlada por los fenómenos de difusión en lugar de por la cinética de la reacción química. Además, la velocidad de reacción menor para la mezcla MnO/NaOH = 1/2, cuya masa total es de 2,2 g, en comparación con la de los ensayos realizados con proporción 1:1, en los que la masa total de reactivos no supera 1,6 g, podría también estar relacionada con la influencia de la transferencia de masa y calor en el proceso. Por ello, cuanto mayores son las rampas de temperatura del horno menores son las temperaturas de la mezcla MnO/NaOH con respecto a las teóricamente alcanzadas. Este efecto se aprecia menos en los ensayos realizados con proporción estequiométrica de reactivos ya que la mezcla formada por éstos, de 1,6 g de masa total, forma una fina capa de partículas que permite que la temperatura del sistema sea más homogénea, es decir, que el efecto de los fenómenos de transmisión sea menos acusado.

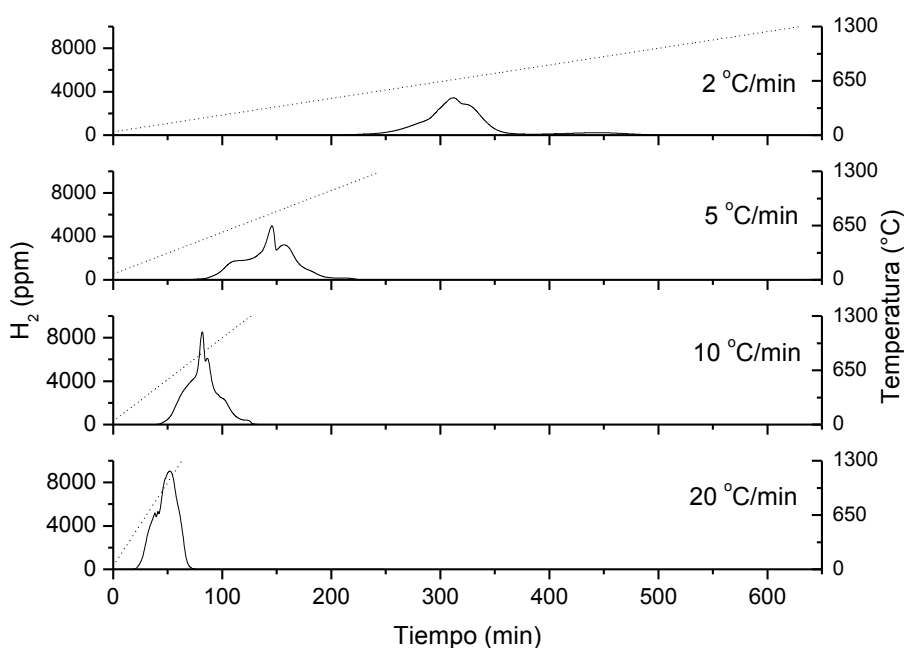


Figura 5.118. H₂ producido en ensayos realizados con rampas de calentamiento comprendidas entre 2 °C/min y 20 °C/min, MnO/NaOH = 1/2 y 50 L/h de N₂

5. RESULTADOS

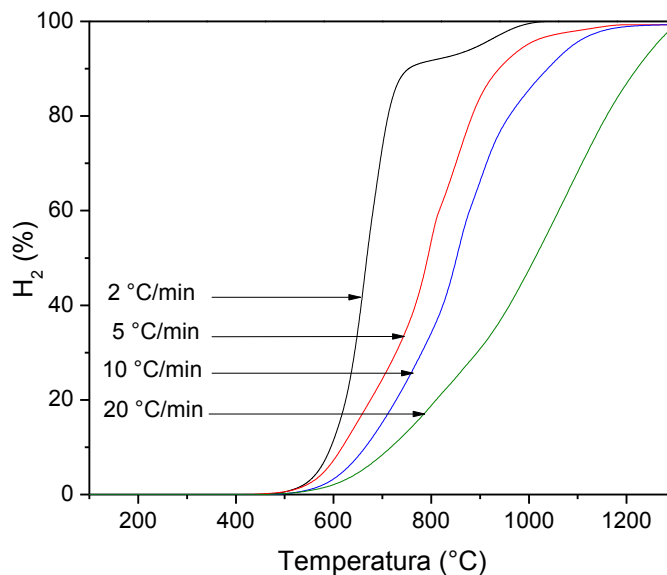


Figura 5.119. H₂ producido para ensayos realizados con rampas de calentamiento comprendidas entre 2 °C/min y 20 °C/min, MnO/NaOH = 1/2 y 50 L/h de N₂

A la vista de los resultados obtenidos (Figura 5.120) se decidió continuar con la realización de ensayos experimentales en los que se mantenía la proporción MnO/NaOH = 1/2 pero disminuyendo la masa de reactivos empleada. De esta forma, la masa total de reactivos empleada fue 0,75 g (0,3 g de MnO y 0,35 g de NaOH). Se eligió este valor porque en los ensayos de reducción se comprobó que empleando esta cantidad se favorecía la formación de una capa muy fina, incluso se podría definir como monocapa, de sólido en el crisol que se utilizó como soporte de los reactivos en el interior del reactor. Los resultados obtenidos se muestran de manera comparativa, en la Figura 5.121. En ella se puede ver que manteniendo la proporción MnO/NaOH = 1/2 pero disminuyendo la masa total de reactivos se puede alcanzar el 100 % de conversión e incrementar la velocidad de reacción, aproximándose significativamente a la velocidad obtenida cuando se trabaja con proporción estequiométrica de reactivos. También conviene destacar que cuanto mayor es la rampa de temperatura, más acusado es el efecto de la disminución de masa total de reactivos en la velocidad de reacción, pues cuanto menor es la rampa de

calentamiento más homogénea es la temperatura de la muestra, comportamiento que denota que los fenómenos de transmisión de calor también influyen en este proceso. Por tanto, queda demostrada la gran influencia que tienen los fenómenos físicos en el proceso y como ésta se puede ver reducida disminuyendo la masa total del sistema. Otro aspecto importante, observado en todos los casos estudiados, es que a medida que aumenta la rampa de temperatura se produce una disminución en la pendiente de la curva de producción de hidrógeno que está directamente relacionada con una menor velocidad de reacción. Además, trabajando con exceso de NaOH se pueden observar varios cambios de pendiente en una misma curva de producción de H₂, es decir, en un mismo ensayo. Este comportamiento hace sospechar que los cambios en la velocidad de reacción pueden ser debidos tanto a la influencia de la transmisión de calor como a variaciones en las fases que componen el sólido resultante, que tienen lugar con la temperatura. También la proporción MnO/NaOH influye en las fases que se forman en sistema Na-Mn-O resultante. En bibliografía, se han podido encontrar diferentes fases para Na_x-MnO_(2-δ) (x = 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 1; δ = 0 – 0,3) dependiendo del contenido en sodio y la temperatura de la reacción durante la síntesis del sistema Na-Mn-O (Yang y col., 2010). En la Figura 5.122 se muestra el análisis mediante difracción de rayos X de los sólidos obtenidos tras llevar a cabo la reacción con proporción estequiométrica de reactivos y, como se puede ver, en todos los casos aparece una mezcla de las fases β-NaMnO₂ y β-Na_{0,7}MnO₂, independientemente de la rampa de calentamiento empleada en el ensayo. Sin embargo, al realizar el mismo análisis a los productos sólidos de las reacciones llevadas a cabo con exceso de NaOH se observa que las fases predominantes son β-NaMnO₂ y NaMnO₂ monoclinico (Figura 5.123).

5. RESULTADOS

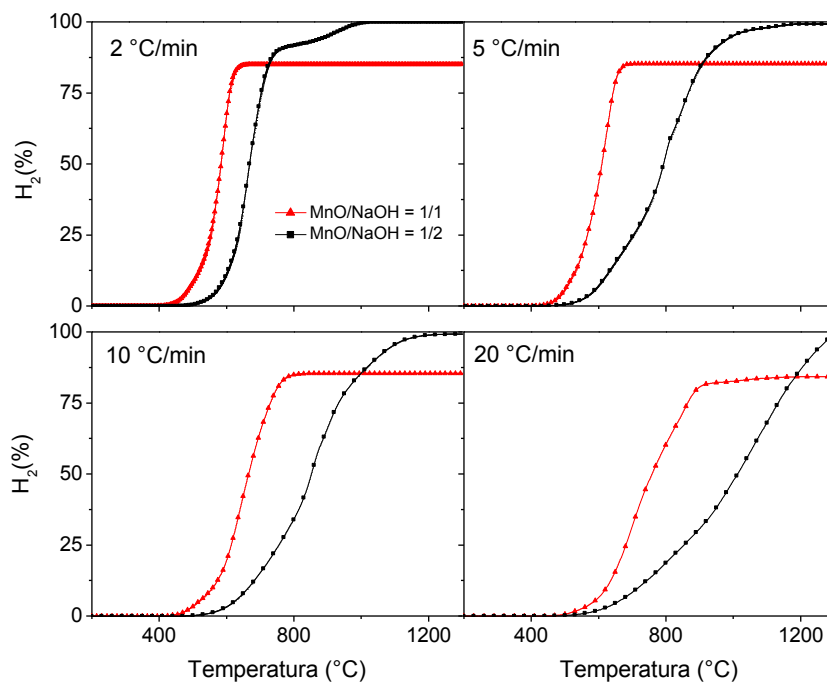


Figura 5.120. Comparación de ensayos realizados con diferente relación MnO/NaOH

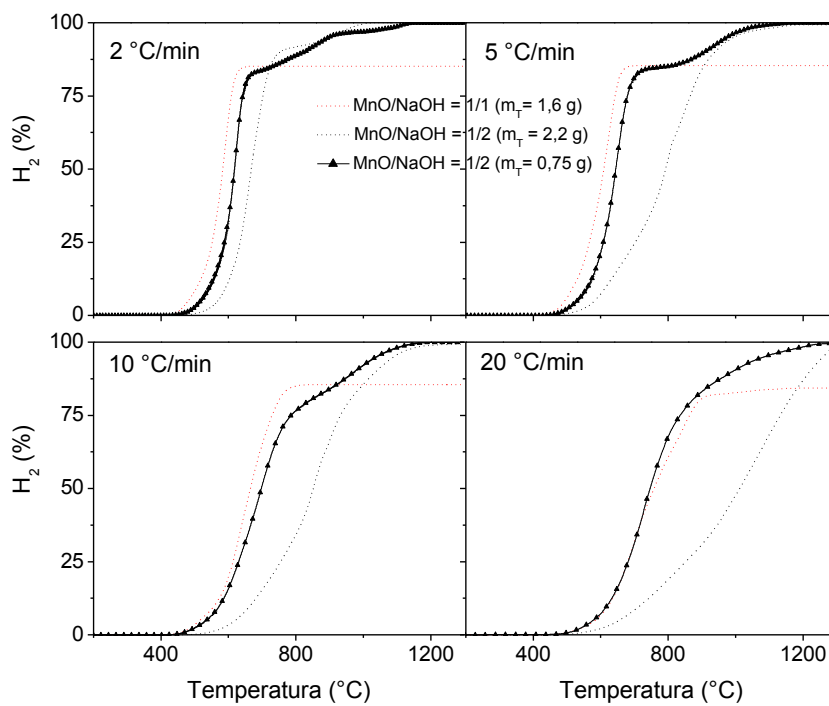


Figura 5.121. Comparación de ensayos realizados con diferente relación MnO/NaOH

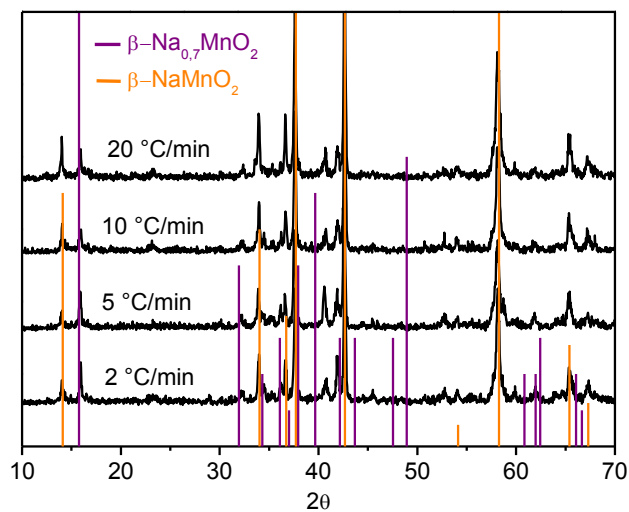


Figura 5.122. Análisis DRX de los sólidos resultantes de las reacciones llevadas a cabo con proporción estequiométrica MnO:NaOH y diferentes rampas de temperatura hasta 1300 °C

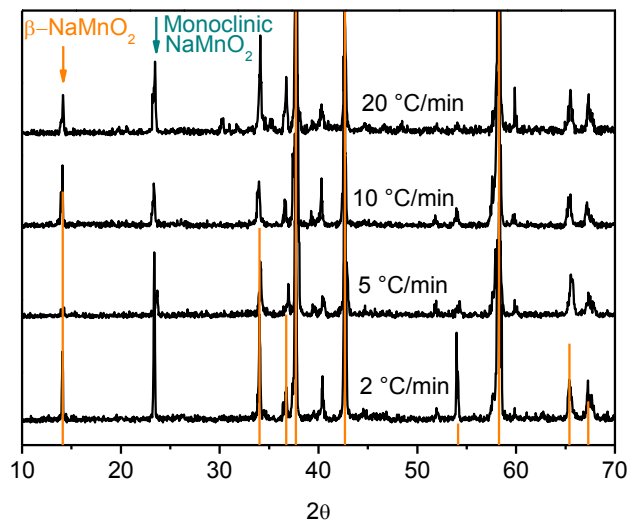


Figura 5.123. Análisis DRX de los sólidos resultantes de las reacciones llevadas a cabo con proporción 1 mol MnO/2 mol NaOH y diferentes rampas de temperatura hasta 1300 °C

Además de la influencia de la cantidad de NaOH empleado para llevar a cabo la reacción se ha podido ver que la temperatura también influye significativamente en las fases que componen el sólido resultante. De hecho, en la Figura 5.121, especialmente en el ensayo realizado con la rampa de 2 °C/min, se pueden ver cambios en la pendiente de la curva de producción de hidrógeno, que como ya se adelantaba, pueden estar relacionados con cambios de fase en el material sólido. Por ello, se realizaron dos ensayos más empleando la rampa de temperatura de 2 °C/min en los que se elevó la temperatura hasta 600 °C y 800 °C, puntos en los que se veían los cambios de pendiente en la Figura 5.121. El análisis mediante difracción de rayos X realizado a los sólidos resultantes muestra que, efectivamente, se produce un cambio de fase a medida que aumenta la temperatura de reacción (Figura 5.124). Así, cuando la temperatura se eleva hasta 600 °C se puede ver que existe una mezcla de las fases β -NaMnO₂, β -Na_{0,7}MnO₂ y α -NaMnO₂ y MnO que queda sin reaccionar. Al elevar la temperatura hasta 800 °C desaparecen las señales características de la fase MnO, por lo que se garantiza la conversión completa del reactivo limitante a partir de esta temperatura y la fase predominante es α -NaMnO₂. Como se comenta en párrafos anteriores, cuando la temperatura alcanza 1300 °C las fases presentes en el medio son β -NaMnO₂ y NaMnO₂ monoclinico por lo que existe una clara influencia de la temperatura en las fases presentes en el sólido resultante. En bibliografía, se puede encontrar que la reacción entre MnO y NaOH en el rango 600 – 700 °C produce, principalmente Na_{0,7}MnO_{2,05} y Na_{0,55}Mn₂O₄·1,5H₂O, mientras que a temperaturas superiores la fase predominante es Na_{0,7}MnO_{2,0} (Bayón y col., 2013).

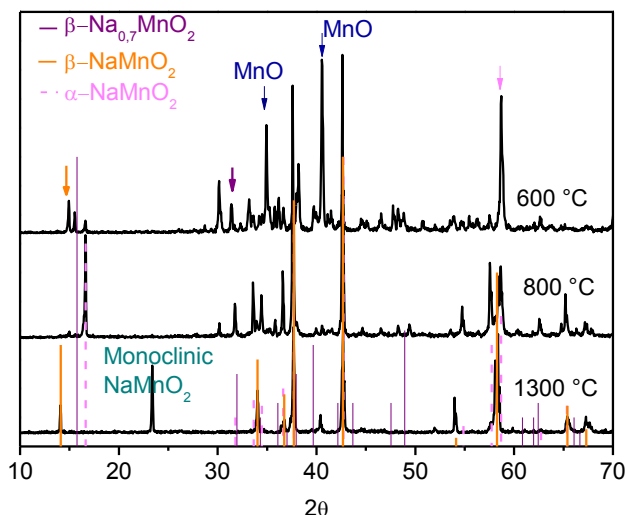


Figura 5.124. Cambios de fase en los sólidos resultantes en función de la temperatura máxima alcanzada en el ensayo

5.5.2. Modelado cinético de la reacción entre MnO y NaOH

En el apartado 5.3 de este trabajo se diseñó un método que combinaba métodos isoconvensionales para la estimación de valores de energía de activación realistas con un procedimiento de regresión no lineal multivariable para la determinación del mejor modelo cinético y factor preexponencial de las reacciones que tienen lugar en la reducción de Mn_2O_3 a MnO, primera etapa del ciclo termoquímico $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ (Botas y col., 2012). Los resultados de cantidad de hidrógeno producida en función de la temperatura se corresponden con valores de conversión de MnO por lo que también se puede emplear el mismo método para determinar los parámetros cinéticos de la reacción entre MnO y NaOH. La primera parte del método consiste en evaluar la energía de activación (E). Cabe destacar que se pueden obtener diferentes valores de energía de activación para cada valor de conversión (Vyazovkin col., 1997; Czamecki y col., 2000), siendo la dependencia existente entre conversión y energía de activación, característica de procesos elementales que pudieran estar teniendo lugar en el sistema. Entre los diferentes procedimientos publicados en bibliografía, los métodos de Ozawa (Ozawa,

1965) y Friedman son los propuestos para calcular las energías de activación de reacciones con sólidos a elevada temperatura. La Figura 5.125 muestra los valores de energía de activación calculados para incrementos de conversión de 0,5 % empleando el método propuesto por Ozawa. En ella se puede ver la gran dependencia que existe entre la energía de activación y la conversión. La forma de esta dependencia es indicativa del mecanismo de la reacción y, aunque no identifica de forma inequívoca la fórmula cinética del proceso, el comportamiento observado en la Figura 5.125 entre las conversiones del 5 y el 80 % aparece asociado en bibliografía a reacciones en estado sólido influenciadas por fenómenos de difusión (Vyazovkin y col., 1997; Vyazovkin y col., 1998). A valores de conversión superiores al 80 % adquieren importancia otro tipo de procesos. Como se puede ver en la Figura 5.125, a partir del 80 % de conversión la energía de activación se incrementa a medida que lo hace la conversión. En bibliografía se asocia este comportamiento a reacciones consecutivas o competitivas. Este hecho puede estar relacionado con los cambios de fase que tienen lugar a elevadas temperaturas y que han sido explicados en el apartado anterior. Resumiendo, se puede decir que la producción de hidrógeno mediante el ciclo del óxido de manganeso tiene lugar a través de la reacción entre MnO y NaOH, en la cual se dan una serie de procesos físicos, como son la transferencia de masa y calor, y de cambios de fase en el sólido resultante. Por ello, la energía de activación del proceso viene dada por la contribución de las energías de activación de todos estos procesos elementales.

5. RESULTADOS

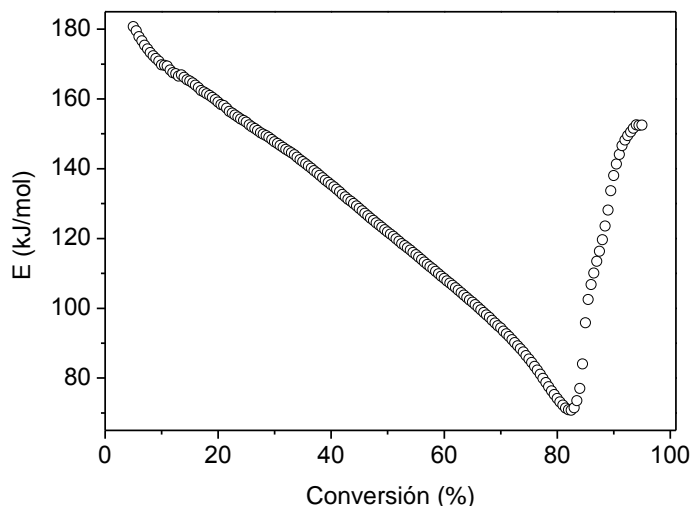


Figura 5.125. Influencia de la conversión en la energía de activación para la reacción de producción de hidrógeno

Sin embargo, se pueden calcular unos parámetros cinéticos medios y obtener un modelo de ajuste aproximado para el proceso en conjunto realizando un ajuste simultáneo de los datos experimentales de conversión de MnO vs. temperatura obtenidos para cada una de las rampas de temperatura mediante el planteamiento de un problema de optimización que minimiza la suma de los errores cuadráticos empleando un método de programación cuadrática secuencial (Botas y col., 2012). Entre los diferentes modelos propuestos en bibliografía para reacciones en estado sólido (Noisong y col., 2010), cada uno con sus diferentes suposiciones en cuanto al mecanismo de reacción, el que proporcionó un ajuste mejor fue el modelo de primer orden F_1 (Figura 5.126) en el que la velocidad de reacción general del proceso es proporcional a la fracción restante de reactivo (Khawam y col., 2006). Los valores de energía de activación y $\log A$ obtenidos fueron 130 kJ/mol y $4,43 \text{ min}^{-1}$ respectivamente. A pesar de la realización del ajuste es evidente que existe una gran diferencia entre los datos experimentales y los calculados (Figura 5.126), especialmente para los correspondientes a las rampas de temperatura de 10 y 20 °C/min. Este hecho está relacionado con los procesos físicos, principalmente con la velocidad de transferencia de calor cuya influencia es especialmente crítica a elevadas rampas de

calentamiento. Además el desplazamiento de las curvas de datos experimentales respecto a la de los calculados es más significativo aún a conversiones por encima del 80 %. De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 5.125, la dependencia de la energía de activación con la conversión cambiaba drásticamente a valores de conversión superiores al 80 %, tramo en el que la presencia de reacciones competitivas de cambios de fase del sólido, además de reacción entre MnO y NaOH, podrían estar gobernando la velocidad del proceso general.

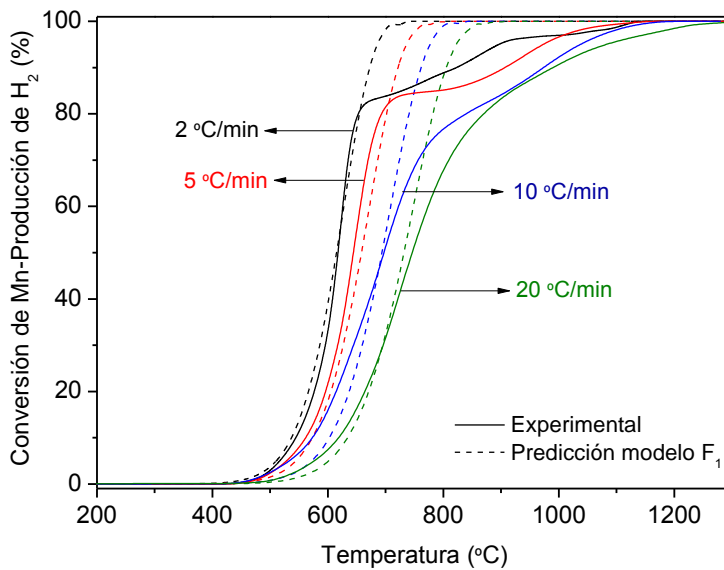


Figura 5.126. Ajuste simultáneo del modelo de primer orden F_1 para la reacción de producción de H_2 a partir de MnO y NaOH

5.6. Evaluación de la ciclabilidad

Para poder extrapolar el ciclo termoquímico del $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ a mayores escalas es necesario saber cómo se comporta el material a medida que aumenta el número de ciclos al que ha sido sometido y la influencia que tiene este hecho en la producción de hidrógeno. Para ello se sometió una masa de 1,15 g de Mn_2O_3 al proceso de reducción térmica a 1450 °C. A continuación, se reservó una pequeña cantidad del sólido resultante para ser analizado por DRX y el resto se mezcló con la cantidad necesaria de NaOH para obtener una mezcla $\text{MnO}/\text{NaOH}=1/2$ y llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno en rampa de temperatura (10 °C/min) hasta 1300 °C. Finalizada la segunda etapa del ciclo se volvió a tomar una pequeña muestra del producto sólido para ser analizado mediante DRX y el resto de producto se sometió a la tercera y última etapa del ciclo, en la que el producto sólido de la segunda etapa se lava con agua a 85 °C durante 1 hora para recuperar el Mn_2O_3 inicial y el NaOH en disolución acuosa. Este procedimiento se realiza tres veces.

En la Figura 5.127 se muestran los perfiles de producción de oxígeno en cada una de las tres reducciones térmicas llevadas a cabo para cada uno de los ciclos. Como se puede ver la cantidad total de hidrógeno producida disminuye con los ciclos debido a que la masa empleada al inicio de cada ciclo es cada vez menor por la toma de muestras sólidas para su análisis por DRX. En todos los casos la etapa de reducción térmica comienza a unos 600 °C y concluye una vez alcanzados los 1450 °C. Sin embargo, en el segundo ciclo el proceso es más lento que en los otros dos casos (Figura 5.129a). Este hecho puede estar relacionado con las condiciones de recuperación del material, pues al acabar el primer ciclo el sólido se lavó durante 30 min a 80 °C mientras que al finalizar el segundo ciclo se mantuvo durante 60 min a 85 °C para intentar eliminar la mayor cantidad posible de átomos de sodio. La etapa de reducción térmica del tercer ciclo es ligeramente más rápida que la primera, lo cual es probablemente debido a la disminución de masa inicial de reactivo empleada y, como consecuencia, al menor control de los fenómenos de difusión en el proceso. En la Figura 5.128 se puede ver el perfil de producción de hidrógeno para cada uno de los ciclos llevados a cabo. De nuevo se observa una disminución de intensidad en las señales que está relacionada con la disminución de masa empleada que tiene lugar a medida que se avanza en el número de ciclos por la toma de muestra sólida para su análisis DRX. En todos los casos la reacción entre MnO (obtenido

en la etapa de reducción) y el NaOH comienza a unos 400 °C, sin embargo la temperatura a la que finaliza la reacción es de 1300 °C en el primer ciclo y 1150 °C en el caso de los dos siguientes, por lo que el proceso es más rápido en el 2° y 3^{er} ciclo. En la Figura 5.129b se aprecian los detalles explicados con más facilidad. El hecho de que en los dos últimos ciclos la velocidad sea mayor está directamente relacionado con la cantidad de sólido empleado al inicio de cada etapa, pues no hay que olvidar que al final de cada reacción se retiraba una cantidad de sólido para analizar mediante DRX las fases generadas. Como consecuencia de la disminución de masa, la transferencia de calor y materia en el lecho formado por los reactivos en el crisol durante el proceso se ve favorecida obteniéndose valores más altos de velocidad de reacción. De hecho, en apartados anteriores quedó demostrada la gran influencia que estos fenómenos ejercen en el proceso, especialmente cuando la masa total de reactivos supera 0,75 g. Sin embargo, para poder evaluar el funcionamiento del ciclo completo y la capacidad de ciclabilidad que presenta el material empleado es importante conocer la cantidad de H₂ producida por gramo de Mn₂O₃. En la Tabla 5.14 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los ciclos llevados a cabo.

Tabla 5.14. Resultados de producción de H₂ y eficiencia para cada uno de los tres ciclos consecutivos llevados a cabo

Ciclo	Producción de H ₂	Efficiencia
	(mmol H ₂ /g sólido)	(mmol H ₂) _{experimental} / (mmol H ₂) _{estequiométrico}
1	5,84	0,922
2	6,05	0,956
3	6,08	0,960

5. RESULTADOS

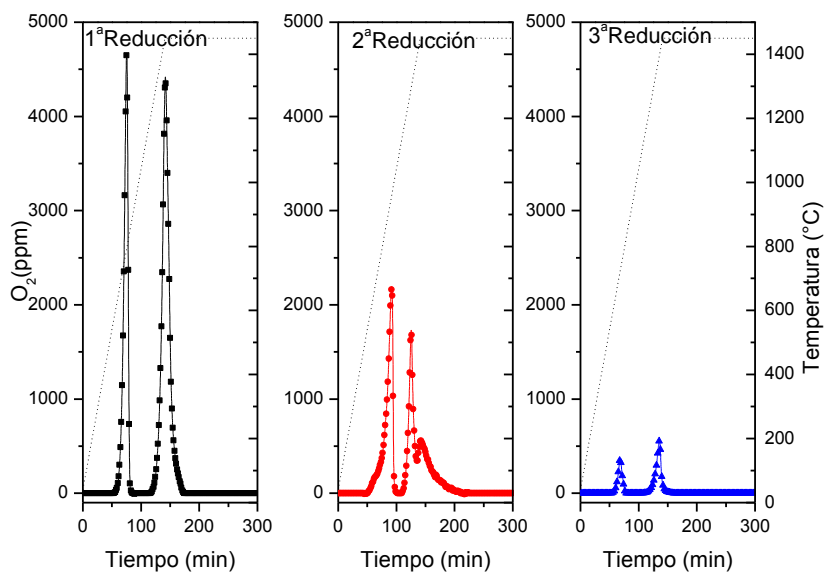


Figura 5.127. Producción de oxígeno durante ensayos de ciclabilidad

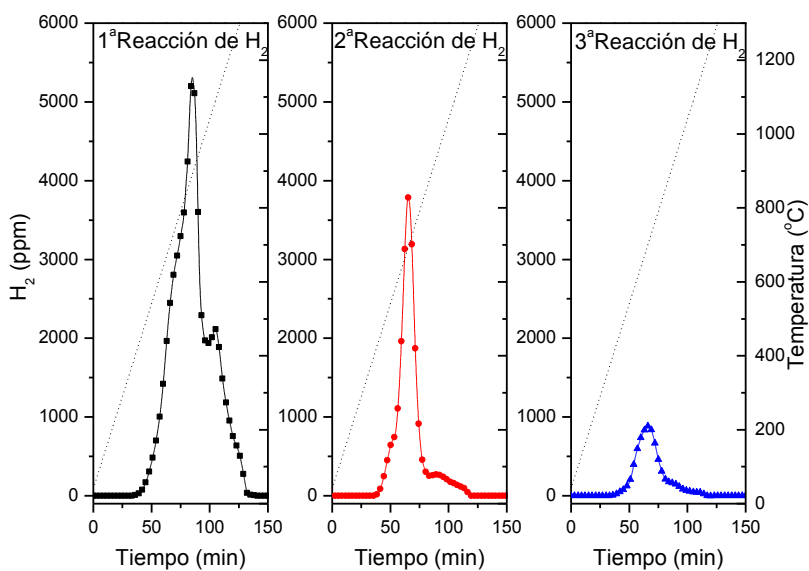


Figura 5.128. Producción de hidrógeno durante ensayos de ciclabilidad

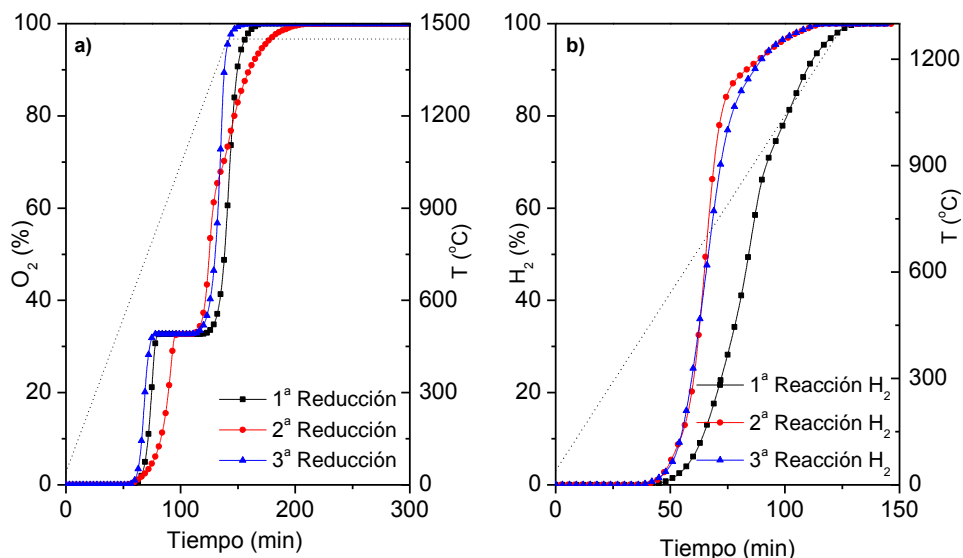


Figura 5.129. Producción de hidrógeno en cada uno de los ciclos

Como se aprecia en la Tabla 5.14 en el primer ciclo la cantidad de hidrógeno producida es 5,84 mmolH₂/gMn₂O₃ mientras que en el 2^o y 3^{er} ciclo dicho valor asciende a 6,05 y 6,08 mmolH₂/gMn₂O₃ respectivamente. Teniendo en cuenta que estequiométricamente se deberían obtener 6,33 mmolH₂/gMn₂O₃ la eficiencia en los dos últimos ciclos es del 95,6 y 96 % respectivamente. La menor producción de hidrógeno que se observa en el primer ciclo es un comportamiento que se encuentra en bibliografía para ciclos de dos etapas basados en ferritas (Fresno y col., 2010). Este efecto parece estar relacionado con modificaciones físicas, químicas o morfológicas en el material durante el proceso. En la Figura 5.130 se muestran los resultados de los análisis DRX realizados a los sólidos obtenidos al final de cada etapa en cada uno de los ciclos realizados. En la Figura 5.131 se puede ver que el primer ciclo comienza con la reducción térmica de Mn₂O₃ comercial y como resultado se obtiene una fase sólida cuyo difractograma claramente coincide con el correspondiente a MnO puro. A continuación, dicho sólido se mezcla con NaOH en exceso y se lleva a cabo la etapa de producción de hidrógeno en la que, además de H₂, se produce un sólido que se corresponde con las fases β y monoclinica de un óxido mixto de sodio y manganeso. Finalmente, este producto sólido se lava con agua a 85 °C

5. RESULTADOS

durante 30 minutos y con agitación, y después se deja secar durante 72 h a temperatura ambiente y presión atmosférica. El resultado es un sólido formado por una mezcla de dos fases sólidas: óxido mixto de sodio y manganeso hidratado ($H_{16}Mn_{12}Na_4O_{36}$) y MnO_2 . A pesar de no recuperar el Mn_2O_3 inicial, cuando este sólido se somete al proceso de reducción térmica el resultado es, de nuevo, MnO prácticamente puro. Por tanto, al mezclarlo con $NaOH$, en proporción 1/2 nuevamente, y someterlo al proceso de producción de H_2 la cantidad de producto gaseoso obtenida es del 100 % (Figura 5.129) y en el producto sólido aparecen de nuevo las fases β y monoclinica del óxido mixto de sodio y manganeso. A continuación, se somete este sólido a la etapa de recuperación con un cambio respecto a la del primer ciclo, el tiempo de lavado asciende a 90 min. En este caso se puede ver que las señales correspondientes al óxido mixto hidratado reducen su intensidad mientras que las de MnO_2 se mantienen. Los resultados para las etapas del tercer ciclo siguen en la misma línea que para el caso del ciclo anterior. Teniendo en cuenta además

En cuanto a la presencia de MnO_2 en las muestras sólidas recuperadas al finalizar cada ciclo completo es importante explicar que la reducción de MnO_2 a Mn_2O_3 es un proceso ampliamente estudiado y documentado en bibliografía que tiene lugar a través de la formación de Mn_2O_3 en el rango de temperaturas de 450 – 550 °C, Mn_3O_4 entre 700 – 800 °C y, finalmente, MnO a temperaturas por encima de 1300 °C (Dose y col., 2011). Además, teniendo en cuenta que la cantidad teórica de oxígeno liberado en la reducción térmica es 3,2 mmol de O_2/g de sólido, cuando el sólido de partida es Mn_2O_3 , y 5,8 mmol de O_2/g de sólido, si el sólido es MnO_2 se puede constatar fácilmente el predominio de una fase u otra en la muestra sólida sometida a reacción mediante el cálculo del oxígeno liberado (en mmol O_2/g sólido) en la etapa. En este caso, mientras que la cantidad de O_2 producida durante la primera reducción térmica realizada es 3,1 mmol de O_2/g de sólido, en la tercera este valor, asciende a aproximadamente 5,1 mmol O_2/g de sólido inicial por lo que queda demostrado que la especie predominante en la muestra sólida recuperada, tras haber sido sometida a dos ciclos completos, es MnO_2 .

De todas formas, para concluir este apartado, es necesario decir que la etapa de recuperación de reactivos es sumamente importante para poder desarrollar el ciclo termoquímico Mn_2O_3/MnO a una escala mayor pues la eficiencia del proceso global viene

dada por la capacidad de volver a los reactivos de partida, de ahí la conveniencia de continuar profundizando en el estudio de esta etapa.

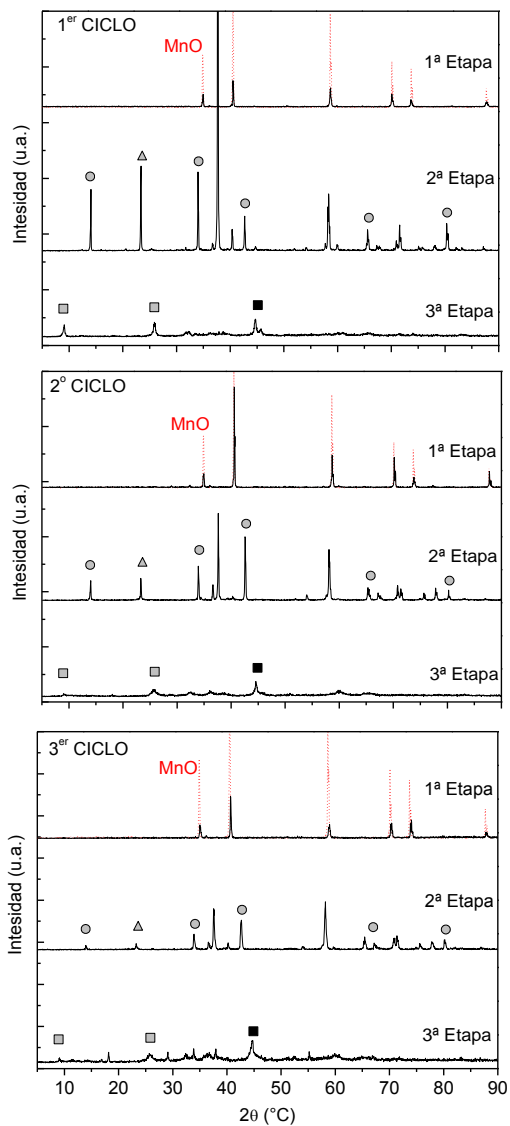


Figura 5.130. DRX de muestras sólidas tras cada etapa de reacción

○ β - NaMnO_2 ; △ NaMnO_2 monoclinico; ◻ $\text{H}_{16}\text{Mn}_{12}\text{Na}_4\text{O}_{36}$; ■ MnO

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

- El estudio termodinámico realizado muestra como en función de la base de datos empleada para realizar toda la secuencia de cálculos, la estimación de las conversiones correspondientes a las especies que participan en los procesos analizados en función de la temperatura varían ligeramente. De ahí las diferencias que se observan con los datos encontrados en bibliografía. También se ha podido ver que el ciclo del $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ es el que requiere, según este estudio y otros encontrados en bibliografía, la menor temperatura para llevar a cabo la etapa de reducción térmica, lo cual le hace muy atractivo para ser combinado con la energía solar concentrada. Por ello se eligió este ciclo para profundizar en su estudio de manera experimental.
- La validación experimental de la etapa de reducción térmica determina que ésta tiene lugar a través de dos reacciones en las que se produce Mn_3O_4 como especie intermedia y se libera O_2 tal como predecía el estudio termodinámico realizado. Además, a través de ensayos termogravimétricos se ha comprobado que la primera reacción comienza a unos 600 °C y concluye, es decir, alcanza la conversión completa, en torno a 800 °C, mientras que la segunda transformación empieza a 1200 °C y a 1500 °C todavía no ha alcanzado el 100 % de conversión. Estas temperaturas son ligeramente inferiores a las que predice el cálculo teórico termodinámico a través del programa diseñado (650 °C y 1550 °C para la primera y segunda reacción, respectivamente). Sin embargo, este hecho se puede explicar sencillamente porque los cálculos han sido realizados para un equilibrio estático mientras que los ensayos experimentales se realizan con un flujo de gas inerte que retira el O_2 producido del sistema, favoreciendo el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia temperaturas inferiores.
- El estudio cinético experimental de la primera etapa del ciclo, tanto en termobalanza como en horno tubular, revela la existencia de fenómenos de difusión que ralentizan el proceso. El modelado cinético llevado a cabo con los resultados experimentales proporcionados por ambos equipos, coincide en que el modelo que mejor ajusta los datos es el F_1 , previo cálculo de la energía de activación con el método isoconversional de Ozawa. Así, con los resultados experimentales proporcionados por

6. CONCLUSIONES

los ensayos termogravimétricos se obtienen valores de energía de activación y factor preexponencial de 254 y 479 kJ/mol y 9,9 y 11,8 min⁻¹, para las dos etapas de reducción respectivamente. Al aplicar el mismo procedimiento matemático a los resultados obtenidos en el horno, los valores de energía de activación y factor preexponencial son 253 y 482 kJ/mol y 10,6 y 12,3 min⁻¹ respectivamente. La similitud de los parámetros cinéticos obtenidos valida el procedimiento de cálculo propuesto.

- La segunda etapa del ciclo (MnO + NaOH) comienza en torno 400 °C y concluye a temperaturas comprendidas entre 650 °C y 1150 °C dependiendo de la rampa de temperatura. Además, es necesario trabajar con exceso de NaOH para alcanzar el 100 % de conversión de MnO ya que parte de este se reactiva vaporiza durante el proceso. Sin embargo, este exceso va a ralentizar el proceso no sólo por dificultar los fenómenos de difusión y transferencia de calor, sino también por los cambios de fase que se producen durante el proceso. De ahí que las temperaturas observadas no coincidan con la estimación del estudio termodinámico que, a 1 bar de presión y relación MnO/NaOH=1, situaba en 125 °C la temperatura a la que se completa la reacción de producción de hidrógeno.
- El estudio cinético de la segunda etapa del ciclo revela una fuerte dependencia de la energía de activación con la conversión, lo cual está relacionado con la presencia de fenómenos de difusión y reacciones competitivas de transformación de fases en el sistema sólido Na-Mn-O. Para conversiones por debajo del 80 %, especialmente en los procesos realizados con rampas de calentamiento bajas, se pueden ajustar los datos a un modelo de primer orden empleando valores medios de energía de activación y factor preexponencial de 130 kJ/mol y 4,43 min⁻¹ respectivamente. Este ajuste, sin embargo, no describe el mecanismo que gobierna la parte final de la reacción, cuando los valores de conversión superan el 80 %.
- La evaluación de la ciclabilidad del material muestra que la cantidad media producida de hidrógeno es de 6 mmol H₂/g sólido lo que supone una eficiencia media del ciclo del 94,6 %.

A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que el ciclo $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ presenta ventajas termodinámicas que le hacen muy atractivo para ser combinado con energía solar concentrada. Así, la temperatura requerida para llevar a cabo la reducción térmica, menor que la de otros ciclos, reduce los requerimientos energéticos, facilita la elección de materiales para la construcción del reactor solar y las pérdidas por reradiación pueden considerarse aceptables. Todo ello conduce a una mayor eficiencia global del reactor. Sin embargo, consta de una etapa adicional con respecto a los habituales de dos etapas, la de recuperación de reactivos, que es la que presenta las mayores limitaciones en cuanto a la viabilidad de este ciclo, dada la dificultad que existe para separar el NaOH al terminar la reacción de disociación del agua. Por ello, es necesario continuar con el estudio y la mejora del proceso de forma que el resultado neto de este ciclo termoquímico sea favorable y viable desde el punto de vista industrial.

7. BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abanades S, Flamant G. Thermochemical hydrogen production from a two step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy* 2006; 80: 1611-1623.
- Abbasi SA, Tasneem A. 'Renewable' hydrogen: Prospects and challenge. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011; 15: 3034-3040.
- Bachiller J. Energía y sostenibilidad, el reto europeo de logro de los objetivos del 2020. *Revista Economía Industrial* 2010; 377: 127-139.
- Bayón A, de la Peña O'Shea V, Serrano DP, Coronado JM. Influence of structural and morphological characteristics on the hydrogen production and sodium recovery in the NaOH-MnO thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013; 38: 34143-13152
- BP Statistical Review of World Energy Junio 2013.
- Brown LF. A comparative study of fuels for on board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy* 2001; 26: 381-397.
- Cabrera JA, Cuesta MJ, Pérez M. Energía solar térmica de concentración, Estado actual actores del sector. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y tecnológicas, Ciemat 2006.
- Cátedra BP, Enero 2013.
- Czarnecki J, Sestak J. Practical thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2000; 60: 759-778.
- Dose WM, Donne SW. Manganese dioxide structural effects on its thermal decomposition. *Material Science* 2011; Eng. B, 176: 1169-1177.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Doyle CD. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science* 1961; 5: 285-292.
- Fernández M, Alcaraz C, Agustín M. Gasificación integrada a ciclos combinados. *Boletín Instituto de Investigaciones Eléctricas* 2001.
- Francis TM, Lichty PR, Weimer A.W. Manganese oxide dissociation kinetics for the Mn_2O_3 thermochemical water-splitting cycle. Part1: Experimental *Chemical Engineering Science* 2010; 65: 3709-3712.
- Francis TM, Lichty PR, Weimer AW. Manganese oxide dissociation kinetics for the Mn_2O_3 thermochemical water-splitting cycle. Part I: Experimental. *Chemical Engineering Science* 2010; 65: 3709-3717.
- Fresno F, Fernández-Saavedra R, Gómez-Mancebo MB, Vidal A, Sánchez M, Rucandio MI, Quejido AJ, Romero M. Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles: Evaluation of the activity of commercial ferrites. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34: 2918-2924
- Fresno F, Yoshida T, Gokon N, Fernández-Saavedra R, Kodama T. Comparative study of the activity of nickel ferrites for solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles. *International journal of hydrogen energy* 2010; 35: 8503-8510.
- Friedman HL. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. *Journal of Polymer Science Part C. Polymer Symposia* 1964; 6: 183-195.
- Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. Thermochemical two-step water-splitting reactor with internally circulating fluidized bed for thermal reduction of ferrite particles. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33: 2189-2199.
- González García-Conde A. El hidrógeno, un nuevo vector energético. *Cátedra BP de Medio Ambiente* 2005.

- Gupta RB. Hydrogen fuel: production, transport and storage. CRC Press 2008.
- Kanungo SB, Mishra SK. Kinetics of thermal dehydration and decomposition of Fe (III) chloride hydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Journal of Thermal Analysis 1997; 48: 385-401.
- Khawam A, Flanagan DR. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. Journal of Physical Chemistry B 2006; 110: 17315-17328.
- Kodama T, Nobuyuki G. Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production. Chemical Reviews 2007.
- Kogan A, Spiegler E, Wolfshtein M. Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products. III. Improvement of reactor efficiency by steam entrainment. International Journal of Hydrogen Energy 2000; 25: 739-745.
- Kreider PB, Funke HH, Cuche K, Schmidt M, Steinfeld A, Weimer AW. Manganese oxide based thermochemical hydrogen production cycle. International Journal of Hydrogen Energy 2011; 36: 7028-7037.
- Laborde M. Producción de Hidrógeno a partir de Hidrocarburos y Alcoholes. Universidad de Buenos Aires, Argentina 2004.
- Lee JY, Shim MJ, Kim SW. Thermal decomposition kinetics of an epoxy resin with rubber-modified curing agent. Journal of Applied polymer Science 2001; 8: 479-485.
- Lemort F, Charvin P, Lafon C, Romnicanu M. Technological and chemical assessment of various thermochemical cycles: From the UT3 cycle up to the two steps iron oxide cycle. International Journal of Hydrogen Energy 2006; 31: 2063-2075.
- Martínez F, Melero JA, Botas JA, Pariente I, Molina R. Treatment of phenolic solutions by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ extruded catalyst in a fixed bed reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research 2007; 46: 4396-4405.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Martínez-Val JM. Producción de hidrógeno con energía nuclear de fisión. Aulas de conocimiento de la energía “Ciclo del Hidrógeno”, Club Español de la Energía (2006).
- Marugán J, Botas JA, Martín M, Molina R, Herradón C. Study of the first step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 30: 1-9.
- Montes MJ, Abánades A, Martínez-Val JM. Producción de hidrógeno a partir de energía solar. Centro de Análisis de Desarrollo Energético Sostenible FFII, grupo de termotecnia, ETSII-UPM, 2010.
- Nakamura T. Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production. *Solar Energy* 1977; 19-467.
- Noisong P, Danvirutai C. Kinetics and mechanism of thermal dehydration of $KMnPO_4 \cdot H_2O$ in a nitrogen atmosphere. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2010; 49: 3146-3151.
- Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2000; 60: 641-658.
- Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1965; 38: 1881-1886.
- Perkins C, Weimer AW. Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2004; 29:1587-1599.
- Pregger T, Graf D, Krewitt W, Sattler C, Roeb M, Möller S. Prospects of solar thermal hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34: 4256-4267.
- Roeb M, Fleury G, Gruet N, Mansilla C, Poitou S, Elder R, Kargiannakis G, Giaconia A, Sau S, Steinfeld A, Orden A, Ferrato M. Sulphur base thermochemical cycles: Development and assessment of key components of the process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013; 38: 6197-6204.

- Roeb M, Neises M, Säck J-P, Rietbrock P, Monnerie N, Dersch J. Operational strategy of a two-step thermochemical process for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34 (10): 4537-4545.
- Roeb M, Sattler C, Klüser R, Monnerie N, Oliviera L, Konstandopoulos AG. Solar hydrogen production by a two-step cycle based on mixed iron oxides. *Journal of Solar Energy Engineering* 2006; 128 (2): 125-133.
- Rosen MA. Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review. *Energy* 2010; 35: 1068 - 1076.
- Steinfeld A, Palumbo R, Sanders S. Design aspects of solar thermochemical engineering- a case study: two step water-splitting cycle using the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ redox system. *Solar energy* 1999; 65: 43-53.
- Steinfeld A, Palumbo R. Solar thermochemical process technology. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 2001; 15: 237-256.
- Steinfeld A. Hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002; 27: 611-619.
- Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen-a review. *Solar Energy* 2004; 30: 185-190.
- Straszko J, Olszak-Humienik M, Mozejko J. The kinetic parameters of thermal decomposition hydrated iron sulphate. *Journal of Thermal Analysis* 1997; 48: 1415-1422.
- Sturzenegger M, Nüesch P. Efficiency analysis for a manganese-oxide-based thermochemical cycle. *Energy* 1999; 24: 959-970.
- Villafán-Vidales HI, Arancibia-Bulnes CA, Dehesa-Carrasco U, Romero-Paredes H. Monte Carlo radiative transfer simulation of a cavity solar reactor for the reduction of cerium oxide. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34: 115-124.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Vyazovkin S, Dollimore D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 1996; 36: 42-45.
- Vyazovkin S, Wight CA. Kinetics in solids. *Annual Review of Physical Chemistry* 1997; 48: 125-149.
- Vyazovkin S. Advanced isoconversional method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1997; 49: 1493-1499.
- Wang SX, Tan ZC, Li YS, Sun LX, Li Y. A kinetic analysis of thermal decomposition of polyaniline/ZrO₂ composite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2008; 92: 483-487.
- Wei G, Xu L, Huang C, Wang Y. SPE water electrolysis with SPEEK/PES blend membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 7778-7783.
- Weidenkaff A, Reller A, Wokaun A, Steinfeld A. Thermogravimetric analysis of the ZnO/Zn water splitting cycle. *Thermochimica Acta* 2000; 359: 69-75.
- Winston R, Minano JC, Benitez PG. *Nonimaging Optics*, Estados Unidos: Elsevier Academic Press, 2005.
- Xiao L, Wu SY, Li YR. Advances in solar hydrogen production via two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal redox reactions. *Renewable Energy* 2012; 41.
- Yang MH. On the thermal degradation of poly(styrene sulfone)s III. Thermal degradation of poly(acrylamide sulfone)s. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 68: 451-458.
- Yang S, Wang X, Wang Y, Li J., Yang X. Effects of Na content on structure and electrochemical performances of Na_xMnO_{2+δ} cathode material. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2010; 20: 1892-1898.

**CONGRESOS CIENTÍFICOS Y
PUBLICACIONES**

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS CIENTÍFICOS

1. J. Marugán, J.A. Botas, M. Martín, R. Molina, C. Herradón. Study of the first step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. **Oral presentation**. 3rd Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries: Hyceltec 2011, Zaragoza (Spain), June 2011.
2. J.A. Botas, J. Marugán, R. Molina, C. Herradón. Kinetic modeling of the first step of Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. **Oral presentation**. 4th World Hydrogen Technologies Convention, Glasgow (UK), September 2011.
3. J.A. Botas, J. Marugán, R. Molina, C. Herradón. Validation of the kinetic modeling of the first step of the manganese oxide thermochemical cycle for solar hydrogen production. **Oral presentation**. Hypothesis Hydrogen and Fuel Cell Conference 10th Anniversary, Edinburgh (UK), June 2013.
4. J. Marugán, J.A. Botas, R. Molina, C. Herradón. Experimental study of the hydrogen production step of the Mn_2O_3/MnO solar thermochemical cycle. **Oral presentation**. 4th Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries: Hyceltec 2013, Estoril (Portugal), June 2013.
5. J. Marugán, J.A. Botas, R. Molina, C. Herradón. Experimental assessment of the cyclability of the solar Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle for renewable hydrogen production. **Keynote lecture**. European Hydrogen Energy Conference 2014, Seville (Spain), March 2014.

PUBLICACIONES

1. J. Marugán, J.A. Botas, M. Martín, R. Molina, C. Herradón, "Study of the first step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production." International Journal of Hydrogen Energy, 2012; 37: 7017-25.
2. J.A. Botas, J. Marugán, R. Molina, C. Herradón, "Kinetic modeling of the first step of Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production." International Journal of Hydrogen Energy, 2012; 37: 18661-71.

- 3.** J. Marugán, J.A. Botas, M. Martín, R. Molina, C. Herradón, "Study of the hydrogen production step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle." *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013 (In Press)

ANEXO

-ANEXO-

En el apartado 5.3 se diseña un método para realizar el modelado cinético de las reacciones que tienen lugar durante la etapa de reducción térmica del ciclo termoquímico Mn_2O_3/MnO . Para ello se ha empleado MATLAB, una herramienta matemática con un lenguaje de programación propio (lenguaje M). Entre sus prestaciones básicas se encuentran la manipulación de matrices, la representación de datos y funciones y la implementación de algoritmos.

Tras intentar varias formas de llevar a cabo el ajuste cinético de las reacciones objeto de estudio en el apartado 5.3 de este trabajo se concluyó que la mejor manera de obtener los parámetros cinéticos era combinar el cálculo de la energía de activación a través de un método isoconvensional con un posterior ajuste mediante regresión no lineal multivariable que proporcionara el factor preexponencial loga, dependiente del modelo cinético empleado en el ajuste.

A continuación, se muestra el código empleado en MATLAB para calcular E a través de los métodos isoconvensionales Ozawa y Friedman.

- **Ozawa**

```
% Limpia el Workspace actual:
```

```
% -----
```

```
clear
```

```
% Cargar TGs
```

```
global TGs
```

```
% Fila:  Temperaturas desde 500°C a 1100°C
```

```
% Columna: Col1 T (°C), Col2 Alpha (conversión en tanto por 1)
```

```
% Se carga cada curva en una matriz pues tienen diferente nº de puntos
```

```
TG_R1 = load('TG_r1_R02.txt');
```

```
TG_R2 = load('TG_r1_R05.txt');
```

```
TG_R3 = load('TG_r1_R10.txt');
```

```
TG_R4 = load('TG_r1_R20.txt');
```

ANEXO

```
Rampas = load('TG_Rampas.txt');

% HACER GRAFICO CURVAS EXPERIMENTALES:
% =====
figure
hold all
title('Curvas Termogravimétricas Experimentales')
xlabel('Temperatura (°C)')
ylabel('Conversión, Alpha (%)')
ylim([0.0 1.0])
%xlim([500 1000])
plot(TG_R1(:,1),TG_R1(:,2),'-r')
plot(TG_R2(:,1),TG_R2(:,2),'-g')
plot(TG_R3(:,1),TG_R3(:,2),'-y')
plot(TG_R4(:,1),TG_R4(:,2),'-b')

% CALCULAR CURVAS INTERPOLADAS:
% =====

%T_Values = [550.0:1.0:1000.0]';
%TGs = zeros(size(T_Values,1),size(Rampas,1));

%TGs(:,1) = interp1(TG_R1(:,1),TG_R1(:,2),T_Values);
%TGs(:,2) = interp1(TG_R2(:,1),TG_R2(:,2),T_Values);
%TGs(:,3) = interp1(TG_R3(:,1),TG_R3(:,2),T_Values);
%TGs(:,4) = interp1(TG_R4(:,1),TG_R4(:,2),T_Values);

% CALCULAR CURVAS INTERPOLADAS INVERSAS:
% =====

Alphas = [0.04:0.005:0.96]';
TGs_Inv = zeros(size(Alphas,1),size(Rampas,1));
```



```
% Eliminar valores de alfa duplicados, ordena, hace inverso y pasa a K
```

```
[TG_R1_Inv, m1, n1] = unique(TG_R1(:,2));  
TG_R1_Inv = [TG_R1_Inv TG_R1(m1,1)+273.15];
```

```
[TG_R2_Inv, m2, n2] = unique(TG_R2(:,2));  
TG_R2_Inv = [TG_R2_Inv TG_R2(m2,1)+273.15];
```

```
[TG_R3_Inv, m3, n3] = unique(TG_R3(:,2));  
TG_R3_Inv = [TG_R3_Inv TG_R3(m3,1)+273.15];
```

```
[TG_R4_Inv, m4, n4] = unique(TG_R4(:,2));  
TG_R4_Inv = [TG_R4_Inv TG_R4(m4,1)+273.15];
```

```
TGs_Inv(:,1) = interp1(TG_R1_Inv(:,1),TG_R1_Inv(:,2),Alphas);  
TGs_Inv(:,2) = interp1(TG_R2_Inv(:,1),TG_R2_Inv(:,2),Alphas);  
TGs_Inv(:,3) = interp1(TG_R3_Inv(:,1),TG_R3_Inv(:,2),Alphas);  
TGs_Inv(:,4) = interp1(TG_R4_Inv(:,1),TG_R4_Inv(:,2),Alphas);
```

```
figure  
hold all  
title('Curvas Termogravimétricas Interpoladas Inversas')  
xlabel('Conversión, Alpha (%)')  
ylabel('Temperatura (°C)')  
%ylim([550+273.15 950+273.15])  
xlim([0.0 1.0])  
  
plot(Alphas,TGs_Inv(:,1),'-r')  
plot(Alphas,TGs_Inv(:,2),'-g')  
plot(Alphas,TGs_Inv(:,3),'-y')  
plot(Alphas,TGs_Inv(:,4),'-b')
```

- **Friedman**

ANEXO

```
% Limpia el Workspace actual:
% -----
clear

% Cargar TGs

global TGs
    % Fila:  Temperaturas desde 500°C a 1100°C
    % Columna: Col1 T (°C), Col2 Alpha (conversión en tanto por 1)
    % Se carga cada curva en una matriz pues tienen diferente nº de puntos
TG_R1 = load('TG_r2_R02.txt');
TG_R2 = load('TG_r2_R05.txt');
TG_R3 = load('TG_r2_R10.txt');
TG_R4 = load('TG_r2_R20.txt');

Rampas = load('TG_Rampas.txt');

Alphas = [0.02:0.005:0.98]';
%T_Values = [550.0:1.0:1000.0]'; % Primera Etapa
T_Values = [1100.0:1.0:1400.0]'; % Segunda Etapa

% HACER GRAFICO CURVAS EXPERIMENTALES:
% =====
figure
hold all
title('Curvas Termogravimétricas Experimentales')
xlabel('Temperatura (°C)')
ylabel('Conversión, Alpha (%)')
ylim([0.0 1.0])
%xlim([500 1000])
plot(TG_R1(:,1),TG_R1(:,2),'-r')
plot(TG_R2(:,1),TG_R2(:,2),'-g')
plot(TG_R3(:,1),TG_R3(:,2),'-y')
```

```
plot(TG_R4(:,1),TG_R4(:,2),'-b')

% CALCULAR CURVAS INTERPOLADAS:
% =====

TGs = zeros(size(T_Values,1),size(Rampas,1));

TGs(:,1) = interp1(TG_R1(:,1),TG_R1(:,2),T_Values);
TGs(:,2) = interp1(TG_R2(:,1),TG_R2(:,2),T_Values);
TGs(:,3) = interp1(TG_R3(:,1),TG_R3(:,2),T_Values);
TGs(:,4) = interp1(TG_R4(:,1),TG_R4(:,2),T_Values);

% CALCULAR DERIVADAS DE TGs
% =====

D_TGs = zeros(size(T_Values,1),size(Rampas,1));

D_TGs(:,1) = Deriv(TGs(:,1),T_Values);
D_TGs(:,2) = Deriv(TGs(:,2),T_Values);
D_TGs(:,3) = Deriv(TGs(:,3),T_Values);
D_TGs(:,4) = Deriv(TGs(:,4),T_Values);

figure
hold all
title('Derivada de Curvas Termogravimétricas Interpoladas ')
ylabel('dAlpha/dT');
xlabel('Temperatura (°C)');

plot(T_Values,D_TGs(:,1),'-r')
plot(T_Values,D_TGs(:,2),'-g')
plot(T_Values,D_TGs(:,3),'-y')
plot(T_Values,D_TGs(:,4),'-b')

% CALCULAR CURVAS INTERPOLADAS INVERSAS:
```

ANEXO

```
% =====  
TGs_Inv = zeros(size(Alphas,1),size(Rampas,1));  
  
% Eliminar valores de alfa duplicados, ordena, hace inverso y pasa a K  
  
[TG_R1_Inv, m1, n1] = unique(TG_R1(:,2));  
TG_R1_Inv = [TG_R1_Inv TG_R1(m1,1)+273.15];  
  
[TG_R2_Inv, m2, n2] = unique(TG_R2(:,2));  
TG_R2_Inv = [TG_R2_Inv TG_R2(m2,1)+273.15];  
  
[TG_R3_Inv, m3, n3] = unique(TG_R3(:,2));  
TG_R3_Inv = [TG_R3_Inv TG_R3(m3,1)+273.15];  
  
[TG_R4_Inv, m4, n4] = unique(TG_R4(:,2));  
TG_R4_Inv = [TG_R4_Inv TG_R4(m4,1)+273.15];  
  
TGs_Inv(:,1) = interp1(TG_R1_Inv(:,1),TG_R1_Inv(:,2),Alphas);  
TGs_Inv(:,2) = interp1(TG_R2_Inv(:,1),TG_R2_Inv(:,2),Alphas);  
TGs_Inv(:,3) = interp1(TG_R3_Inv(:,1),TG_R3_Inv(:,2),Alphas);  
TGs_Inv(:,4) = interp1(TG_R4_Inv(:,1),TG_R4_Inv(:,2),Alphas);  
  
figure  
hold all  
title('Curvas Termogravimétricas Interpoladas Inversas')  
xlabel('Conversión, Alpha (%)')  
ylabel('Temperatura (K)')  
%ylim([550+273.15 950+273.15])  
xlim([0.0 1.0])  
  
plot(Alphas,TGs_Inv(:,1),'-r')  
plot(Alphas,TGs_Inv(:,2),'-g')  
plot(Alphas,TGs_Inv(:,3),'-y')
```

```
plot(Alphas,TGs_Inv(:,4),'-b')

% CALCULAR DERIVADAS DE TGs INVERSAS.
% =====

D_TGs_Inv = zeros(size(Alphas,1),size(Rampas,1));
D_TGs_Inv(:,1) = Deriv(TGs_Inv(:,1),Alphas);
D_TGs_Inv(:,2) = Deriv(TGs_Inv(:,2),Alphas);
D_TGs_Inv(:,3) = Deriv(TGs_Inv(:,3),Alphas);
D_TGs_Inv(:,4) = Deriv(TGs_Inv(:,4),Alphas);

figure
hold all
title('Derivada de Curvas Termogravimétricas Interpoladas Inversas')
xlabel('Conversión, Alpha (%)')
ylabel('DT/DAlpha')
%ylim([550+273.15 950+273.15])
xlim([0.0 1.0])

plot(Alphas,D_TGs_Inv(:,1),'-r')
plot(Alphas,D_TGs_Inv(:,2),'-g')
plot(Alphas,D_TGs_Inv(:,3),'-y')
plot(Alphas,D_TGs_Inv(:,4),'-b')

% CALCULAR DERIVADAS DE TGs a partir de TGs Interpoladas INVERSAS.
% =====

% Primero interpolar para datos equidistantes de T (en K)
% T_Values_2 = [900.0:1.0:1200.0]';
% TGs_2 = zeros(size(T_Values_2,1),size(Rampas,1));

%TGs_2(:,1) = interp1(TGs_Inv(:,1),Alphas,T_Values_2);
%TGs_2(:,2) = interp1(TGs_Inv(:,2),Alphas,T_Values_2);
```

ANEXO

```
%TGs_2(:,3) = interp1(TGs_Inv(:,3),Alphas,T_Values_2);
%TGs_2(:,4) = interp1(TGs_Inv(:,4),Alphas,T_Values_2);

D_TGs_2 = zeros(size(Alphas,1),size(Rampas,1));
D_TGs_2(:,1) = Deriv(Alphas,TGs_Inv(:,1));
D_TGs_2(:,2) = Deriv(Alphas,TGs_Inv(:,2));
D_TGs_2(:,3) = Deriv(Alphas,TGs_Inv(:,3));
D_TGs_2(:,4) = Deriv(Alphas,TGs_Inv(:,4));

figure
hold all
title('Derivada de TGs a partir de TGs Interpoladas Inversas')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('dAlpha/dT')

plot(TGs_Inv(:,1),D_TGs_2(:,1),'-rs');
plot(TGs_Inv(:,2),D_TGs_2(:,2),'-gs');
plot(TGs_Inv(:,3),D_TGs_2(:,3),'-ys');
plot(TGs_Inv(:,4),D_TGs_2(:,4),'-bs');

% Calcular Energías de Activación frente a Conversión
% =====

p = zeros(size(D_TGs_2(:,1),1),2); % Es el número de alphas
for i=1:size(D_TGs_2(:,1),1)

    indices = find(~isnan(D_TGs_2(i,:)));
    datosX = [1./TGs_Inv(i,indices)];
    datosY = [log([Rampas(indices)].*D_TGs_2(i,indices))];

    if length(indices)>1
        p(i,:) = polyfit(datosX, datosY, 1);
        ValorR = corrcoef(datosX, datosY);
    end
end
```

```

        r(i) = ValorR(1,2);
    end

    %p(i,:) = polyfit([1./TGs_Inv(i,:)]', log10(Rampas), 1);
    %ValorR = corrcoef([1./TGs_Inv(i,:)]', log10(Rampas));
    %r(i) = ValorR(1,2);
end

% LA PENDIENTE ES: -E/R

cteR = 8.314e-3; % R = 8.314 J/mol·K    (8.314 x 10^-3 kJ/mol·K)
E_act = -p(:,1)*cteR; % kJ/mol

```

Seguidamente, se realiza el ajuste del modelo cinético mediante regresión no lineal multivariable. Para esta etapa de cálculo se crean varios ficheros. En uno se definen todos los modelos con los que se quiere realizar el ajuste y en el otro se escribe el código de simulación. Desde el segundo fichero se “llamará” a la ecuación del modelo cinético con el que se quiere realizar el ajuste.

- **Ecuaciones de los modelos cinéticos**

```

%
% Primera Etapa: 3 Mn2O3 --> 2 Mn3O4 + 1/2 O2
%           ?pesoteórica = 3.4 %
%
% Segund Etapa: Mn3O4 --> 3 MnO + 1/2 O2
%           ?pesoteórica = 7.0 %
%
% =====

```

```
function Curva_Calc = ModeloCinetico(Alpha,DPeso,Rampa,Temperaturas,m_0)
```

```

% Parámetros
%-----
% Alpha(1) = LogA / log(1/s)

```

ANEXO

```
% Alpha(2) = E / kJ/mol
% DPeso = % Perdida Teórico
% Rampa / K/min
% Temperaturas / °C
% m_0 / mg ó %

% PARAMETROS
%-----
% Constante de los gases:
R_cte = 8.314472e-3; % kJ/mol/K
% Pérdidas de peso teóricas de cada etapa:
% PerdidaPeso1 = 0.034; %

% Tiempo Total de Cálculo (s)
%-----
%t_end = (T_max-T_min) / ( Rampa/60 );

% Resolución de la ecuación diferencial con la Temperatura
%-----
T_span = Temperaturas + 273.15 ; % Secuencia de temperaturas en K
inic = [ 0 ]; % Conversión inicial = 0
% options = odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',1e-4); % En caso de querer cambiar las
opciones por defecto
% [t,e] = ode15s(@EC,t_span,inic,options);

% Resolver PRIMERA ETAPA
%-----
LogA = Alpha(1); % log(1/s)
E = Alpha(2); % kJ/mol
% Pérdidas de peso teóricas de cada etapa:
PerdidaPeso1 = DPeso; %
[T,a1] = ode45(@EC,T_span,inic);
%Corregir conversiones > 100% y < 0%
```



```
for ind=1:length(a1)
    if (a1(ind)>1.0)
        a1(ind)=1.0;
    elseif (a1(ind)<0.0)
        a1(ind)=0.0;
    end
end

Curva_Calc = [ T-273.15 m_0*(1-a1*PerdidaPeso1) ];
% =====
% Modelo cinético: Conversión=f(Temperatura)
% =====

function dadT = EC(T,a)
    dadT = zeros(1,1);

    % Evita conversiones >= 1 (indeterminación algunos modelos)
    if (a>=1)
        a=0.999999999;
    end;
    % Evita conversiones nulas (indeterminación algunos modelos)
    if (a==0)
        a=0.000000001;
    end;

    k = 10^LogA * exp( - E / R_cte / T);
    % f define el tipo de mecanismo / modelo cinético
    % -----
    %f = (1-a) ;    % F1 : Orden 1
    % f = ( 3 * (1-a)^(2/3) ) / ( 2 * ( 1 - (1-a)^(1/3) ) ) ;
    % D3 : 3-D Difussion-Jander
    % Reaction-order models
```

```
% f = 1 ;      % F0 : Orden 0
% f = (1-a) ;  % F1 : Orden 1
f = 2*(1-a)^1.5 ; % F15 : Orden 1.5

% f = (1-a)^2 ; % F2 : Orden 2
% f = 0.5*(1-a)^3 ; % F3 : Orden 3
% Diffusion models
% f = 1 / (2*a) ;      % D1 : 1-D Difussion
% f = - ( 1 / log(1-a) ) ; % D2 : 2-D Difussion
% f = ( 3 * (1-a)^(2/3) ) / ( 2 * ( 1 - (1-a)^(1/3) ) ) ;
      % D3 : 3-D Difussion-Jander
% f = 3 / ( 2 * ((1-a)^(-1/3) - 1 ) ) ;
      % D4 : Ginstling-Brounshtein
% f = 3 / 2 * (1-a)^(4/3) / ((1-a)^(-1/3) - 1 ) ;
      % D5 : Zhuravlev, Lesokin,
      % Tempelman
% f = 3 / 2 * (1+a)^(2/3) / ((1+a)^(1/3) - 1 ) ;
      % D6 : antiJander
% f = 3 / ( 2 * ((1+a)^(-1/3) - 1 ) ) ;
      % D7 : antiGinstling-Brounshtein
% f = 3 / 2 * (1+a)^(4/3) / ((1+a)^(-1/3) - 1 ) ;
      % D8 : antiZhuravlev
% Geometrical contraction models
% f = 2 * (1-a)^(1/2) ; % R2 : Contracting area
% f = 3 * (1-a)^(2/3) ; % R3 : Contraction volume
% Nucleation models
% f = 2 * a^(1/2) ; % P2 : Power law
% f = 3 * a^(2/3) ; % P3 : Power law
% f = 4 * a^(3/4) ; % P4 : Power law
% f = 2 * (1-a) * (-log(1-a))^(1/2) ; % A2 : Avrami-Erofeyev
% f = 3 * (1-a) * (-log(1-a))^(2/3) ; % A3 : Avrami-Erofeyev
% f = 4 * (1-a) * (-log(1-a))^(3/4) ; % A4 : Avrami-Erofeyev
% f = a * (1-a) ; % B1 : Prout-Tompkins
```

```
% No está comprobado que funcionen.  
%f = 1.5*a^(1/3)/(a^(1/3)-1); % D3 - 3-D diffusion (Jander's type)  
%f = 2*a*(-log(a))^(1/2); % A2 - 2-D Nucleation  
dadT = k/(Rampa/60) * f;
```

```
end
```

```
end
```

- Simular modelo

```
% =====  
% SIMULACION DEL MODELO en TGs con 4 rampas  
% =====  
  
% Limpia el Workspace actual:  
clear  
  
global DPesoTeor;  
%DPesoTeor = 0.034; %Perdida Teórica de Peso Etapa 1  
DPesoTeor = 0.07; %Perdida Teórica de Peso Etapa 2  
  
% Muestra la figura con los datos experimentales:  
FiguraTGsExp  
  
% Cargar Datos de Experimentos:  
% Columna1: Rampa (K/min)  
Datos=load('E0_Datos.txt');  
  
% Valores de los coeficientes:  
% Alphas(1) = LogA1 / log(1/s)  
% Alphas(2) = E1 / kJ/mol  
Alphas = load('ES_Params.txt');
```

ANEXO

```
% Cargar Resultados Experimentales = ( Temperatura Peso )
%Curva1 = load('E_R20.txt');
%Curva2 = load('E_R10.txt');
%Curva3 = load('E_R5.txt');
%Curva4 = load('E_R2.txt');

Curva1 = load('TG_r2_R02.txt');
Curva2 = load('TG_r2_R05.txt');
Curva3 = load('TG_r2_R10.txt');
Curva4 = load('TG_r2_R20.txt');

Curva1(:,2) = 100 * (1- Curva1(:,2) * DPesoTeor);
Curva2(:,2) = 100 * (1- Curva2(:,2) * DPesoTeor);
Curva3(:,2) = 100 * (1- Curva3(:,2) * DPesoTeor);
Curva4(:,2) = 100 * (1- Curva4(:,2) * DPesoTeor);

% Simular Modelo: Y
    TG_Calc_1 =
ModeloCinetico(Alphas,DPesoTeor,Datos(1),Curva1(:,1),Curva1(1,2));
    TG_Calc_2 =
ModeloCinetico(Alphas,DPesoTeor,Datos(2),Curva2(:,1),Curva2(1,2));
    TG_Calc_3 =
ModeloCinetico(Alphas,DPesoTeor,Datos(3),Curva3(:,1),Curva3(1,2));
    TG_Calc_4 =
ModeloCinetico(Alphas,DPesoTeor,Datos(4),Curva4(:,1),Curva4(1,2));

Error = Objetivo(Alphas);

save('S_R02.txt', '-ascii', 'TG_Calc_1');
save('S_R05.txt', '-ascii', 'TG_Calc_2');
save('S_R10.txt', '-ascii', 'TG_Calc_3');
save('S_R20.txt', '-ascii', 'TG_Calc_4');
```

```
% Figura Datos Modelo
plot(TG_Calc_1(:,1), TG_Calc_1(:,2), '-k', 'LineWidth',2)
plot(TG_Calc_2(:,1), TG_Calc_2(:,2), '-k', 'LineWidth',2)
plot(TG_Calc_3(:,1), TG_Calc_3(:,2), '-k', 'LineWidth',2)
plot(TG_Calc_4(:,1), TG_Calc_4(:,2), '-k', 'LineWidth',2)
```

- **Función objetivo**

FUNCION CON EL MODELO CINETICO

```
% =====
```

```
function FO = Objetivo(Alpha, DPeso)
```

```
% PARAMETROS
```

```
%-----
```

```
% Constante de los gases:
```

```
R_cte = 8.314472e-3; % kJ/mol/K
```

```
% Escala FunciónObjetivo:
```

```
EscalaFO = 1.0; %
```

```
% Cargar Datos de Experimentos:
```

```
% Columna1: Rampa (K/min)
```

```
Datos=load('E0_Datos.txt');
```

```
% Valores de los coeficientes:
```

```
% Alphas(1) = LogA1 / log(1/s)
```

```
% Alphas(2) = E1 / kJ/mol
```

```
% Alphas(3) = Valor límite conversión
```

```
Alphas = load('ES_Params.txt');
```

```
% Cargar Resultados = ( Temperatura Peso )
```

```
%TG_Exp_1 = load('E_R20.txt');
```

```
%TG_Exp_2 = load('E_R10.txt');
```

ANEXO

```
%TG_Exp_3 = load('E_R5.txt');
```

```
%TG_Exp_4 = load('E_R2.txt');
```

```
TG_Exp_1 = load('TG_r1_R02.txt');
```

```
TG_Exp_2 = load('TG_r1_R05.txt');
```

```
TG_Exp_3 = load('TG_r1_R10.txt');
```

```
TG_Exp_4 = load('TG_r1_R20.txt');
```

```
TG_Exp_1(:,2) = 100 * (1 - TG_Exp_1(:,2) * DPeso);
```

```
TG_Exp_2(:,2) = 100 * (1 - TG_Exp_2(:,2) * DPeso);
```

```
TG_Exp_3(:,2) = 100 * (1 - TG_Exp_3(:,2) * DPeso);
```

```
TG_Exp_4(:,2) = 100 * (1 - TG_Exp_4(:,2) * DPeso);
```

```
% Simular Modelo: Y
```

```
TG_Calc_1
```

=

```
ModeloCinetico(Alpha,DPeso,Datos(1),TG_Exp_1(:,1),TG_Exp_1(1,2));
```

```
TG_Calc_2
```

=

```
ModeloCinetico(Alpha,DPeso,Datos(2),TG_Exp_2(:,1),TG_Exp_2(1,2));
```

```
TG_Calc_3
```

=

```
ModeloCinetico(Alpha,DPeso,Datos(3),TG_Exp_3(:,1),TG_Exp_3(1,2));
```

```
TG_Calc_4
```

=

```
ModeloCinetico(Alpha,DPeso,Datos(4),TG_Exp_4(:,1),TG_Exp_4(1,2));
```

```
% Cálculo de Errores Relativos al Cuadrado
```

```
%Error1 = sum( ( ( TG_Calc_1(:,2) - TG_Exp_1(:,2) ) ./ TG_Exp_1(:,2) ).^2 );
```

```
%Error2 = sum( ( ( TG_Calc_2(:,2) - TG_Exp_2(:,2) ) ./ TG_Exp_2(:,2) ).^2 );
```

```
%Error3 = sum( ( ( TG_Calc_3(:,2) - TG_Exp_3(:,2) ) ./ TG_Exp_3(:,2) ).^2 );
```

```
%Error4 = sum( ( ( TG_Calc_4(:,2) - TG_Exp_4(:,2) ) ./ TG_Exp_4(:,2) ).^2 );
```

```
% Cálculo de Errores Cuadráticos Absolutos
```

```
Error1 = sum( ( TG_Calc_1(:,2) - TG_Exp_1(:,2) ) .^2 );
```

```
Error2 = sum( ( TG_Calc_2(:,2) - TG_Exp_2(:,2) ) .^2 );
```

```
Error3 = sum( ( TG_Calc_3(:,2) - TG_Exp_3(:,2) ) .^2 );
Error4 = sum( ( TG_Calc_4(:,2) - TG_Exp_4(:,2) ) .^2 );
>Error3 = 0;
>Error4 = 0;

% Cálculo de Error Total (Todos las curvas con el mismo peso)
FO = (Error1 + Error2 + Error3 + Error4) * EscalaFO
```

```
end
```

- Optimización

```
% =====
% MODULO DE OPTIMIZACION
% =====

% Limpia el Workspace actual:
clear

% Valores iniciales de los coeficientes:
% Alphas(1) = LogA1 / log(1/s)
AlphasINI = load('ES_Params.txt');

A = [];           % Utilizado para restricciones de desigualdad
b = [];           % Utilizado para restricciones de desigualdad
Aeq = [];         % Utilizado para restricciones de igualdad
beq = [];         % Utilizado para restricciones de igualdad
lb = [5 ];        % Valor Límite Inferior parámetros (positivos)
ub = [15 ];       % Valor Límite Superior parámetros
% Optimización: Minimización de la función objetivo.
[Alphas,Error] = fminimax(@Objetivo,AlphasINI,A,b,Aeq,beq,lb,ub);

% Guardar Coeficientes y Error:
```

ANEXO

```
save('ES_Params.txt', '-ascii', 'Alphas')  
save('S_Error.txt', '-ascii', 'Error')
```