

ANEXO 1: INSTALACIONES EXPERIMENTALES

ANEXO 1.- INSTALACIONES EXPERIMENTALES

A1.1 Termobalanza.

A1.1.1 Métodos Termogravimétricos.

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. En la Figura A1.1.1.1 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial.

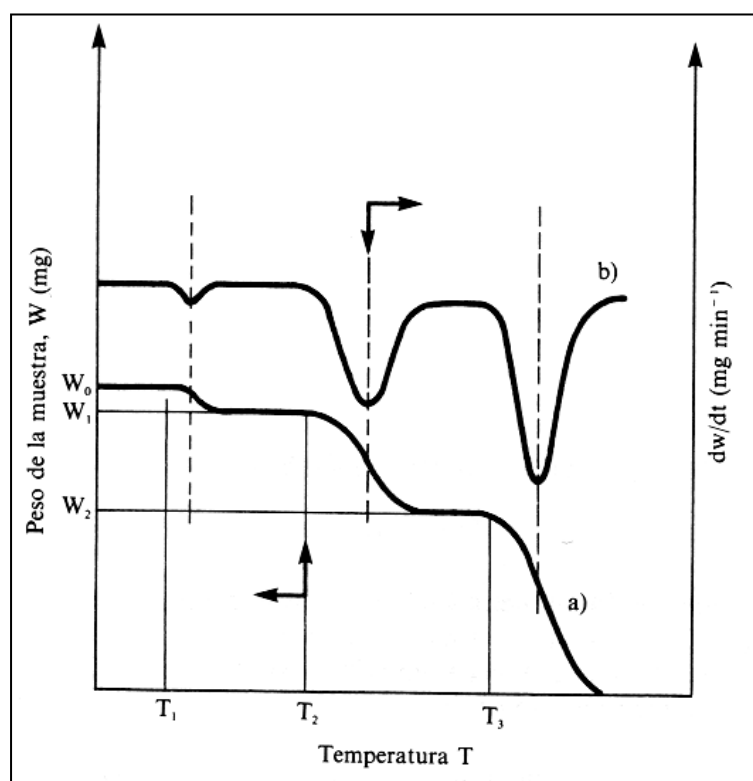


Figura A1.1.1.1 Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo) [19].

Actualmente son asequibles comercialmente diversos diseños diferentes de termobalanzas que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 g hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien, el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. La Figura A1.1.1.2 muestra el esquema de un diseño de termobalanza. Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos. En muchos casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización.

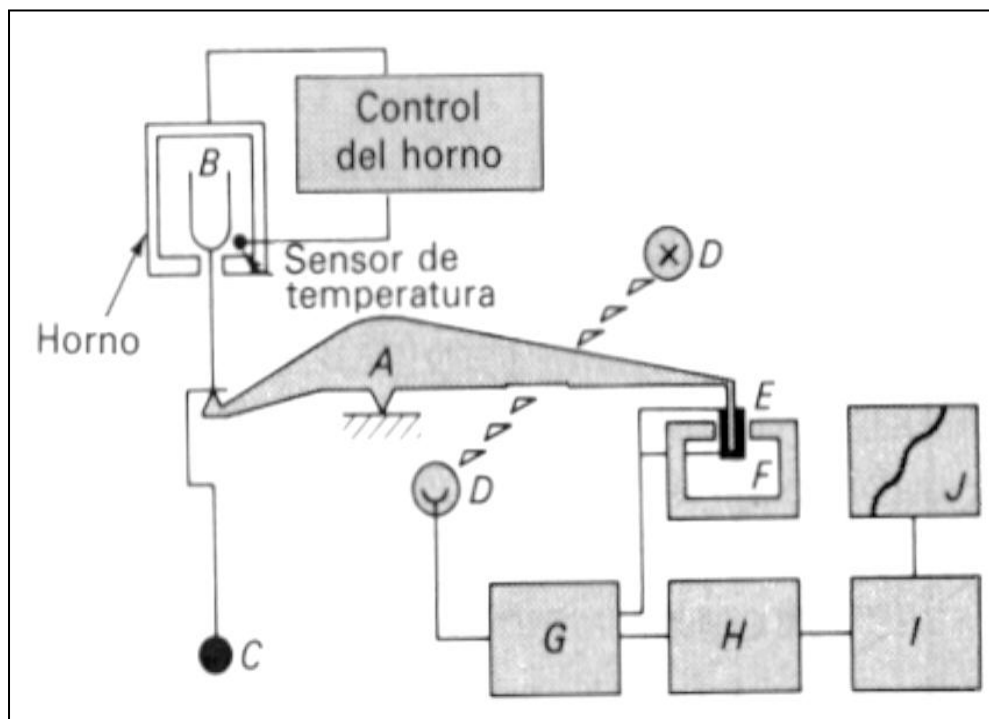


Figura A1.1.1.2 Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro [19].

A1.1.2 Termobalanza utilizada.

La termobalanza es un equipo de marca comercial CI Electronics cuyo elemento de medida consiste en un sistema de autocompensación basado en una célula fotoeléctrica que mide la desviación del brazo de la balanza respecto a la posición de

equilibrio. Está diseñada para realizar experimentos a elevadas temperaturas y a presión reducida en un ambiente controlado. El peso máximo para el que esta preparada son 5 g y la diferencia máxima de peso que puede soportar entre los dos brazos es de 500 mg. Posee una sensibilidad de $0.1 \mu\text{g}$ y una reproducibilidad de 0.01%.

Las figuras A1.1.2.1 y A1.1.2.2 muestran un esquema de la instalación y una foto de la termobalanza.

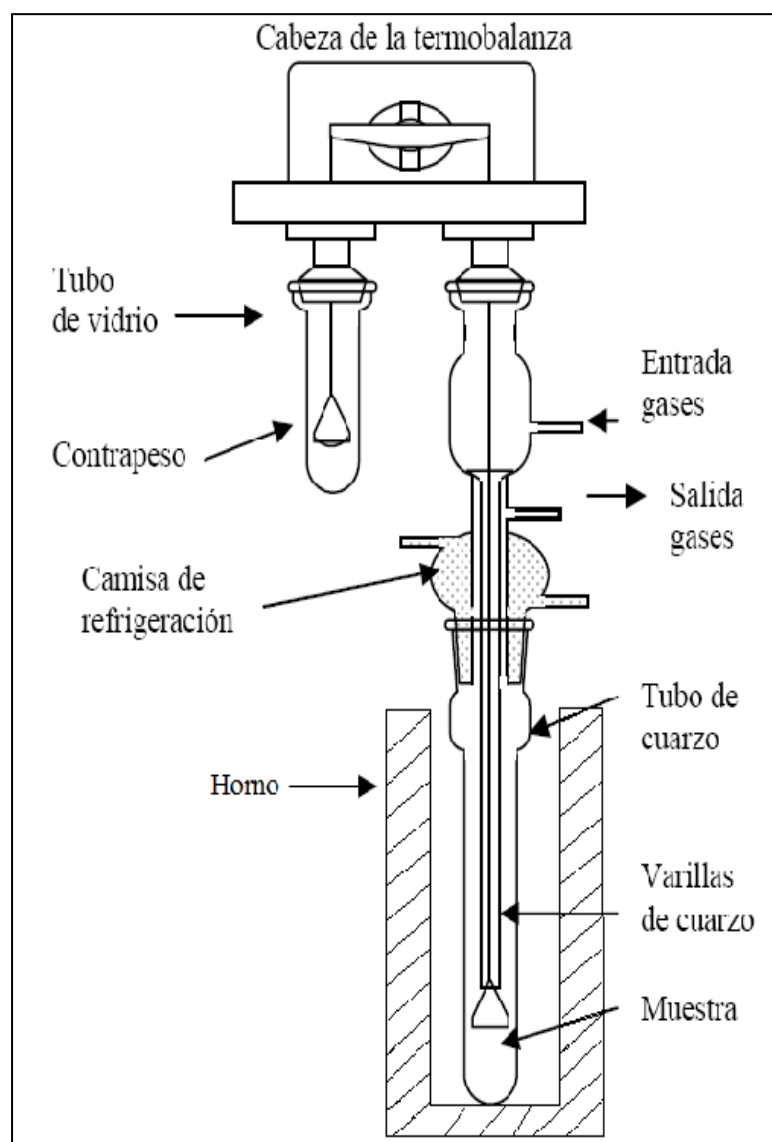


Figura A1.1.2.1 Esquema de la Termobalanza.

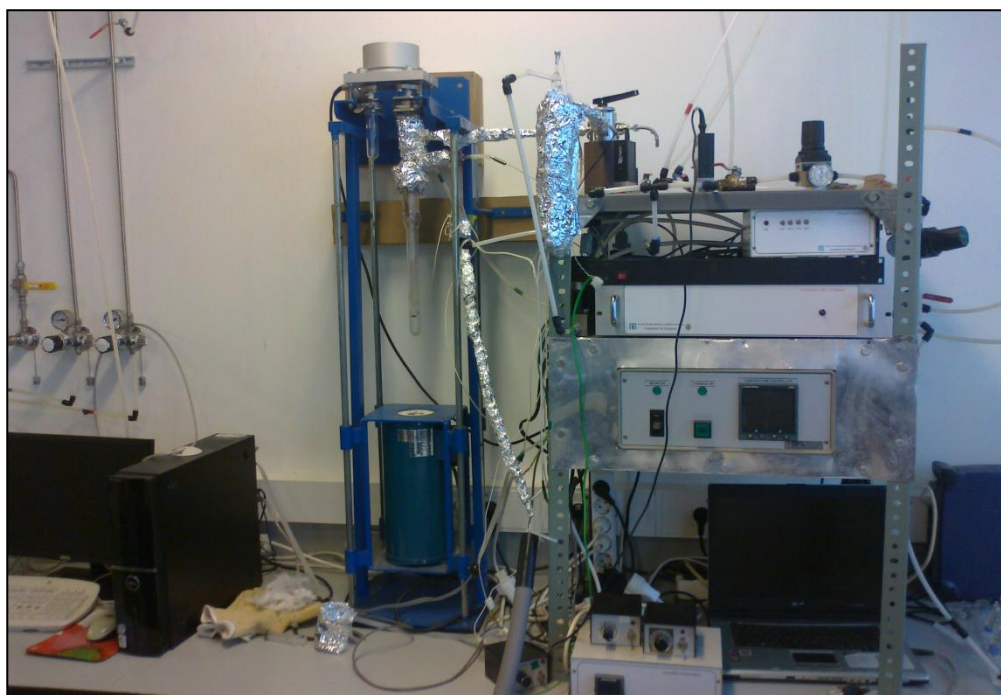


Figura A1.1.2.2 Termobalanza utilizada.

En la parte superior de la termobalanza se encuentra la llamada cabeza de la balanza cuyo modelo es MK2-M5. Está construido en aluminio y en su interior se encuentra el dispositivo de medida. Levantando la carcasa cilíndrica que la protege se accede al brazo de la balanza, desde cuyos extremos se encuentran suspendidas una serie de varillas de cuarzo unidas unas a otras por los extremos en forma de gancho, que finalizan en un columpio de platino donde se coloca la muestra en el lado derecho, y el contrapeso en el izquierdo.

Por la parte posterior de la cabeza entra en todo momento N_2 para mantener los elementos de medida en una atmósfera exenta de reactivos y de esta forma poder prevenir de la corrosión al sistema electrónico. La cantidad de N_2 que se introduce por cabeza viene impuesta por la diferencia entre el caudal total fijado en 750 NmL/min y el flujo que se introduce a la muestra de sólido.

Para colocar el contrapeso se utiliza un platillo de cuarzo o aluminio, que se dispone sobre el columpio. Como soporte para la muestra, se usa un trozo de malla metálica (de acero inoxidable ANSI 304, con luz de 100 μm), cubriendo la base del columpio, renovandose cada vez que se hace un experimento nuevo.

El recipiente donde se aloja el contrapeso consiste en un tubo de vidrio cerrado por uno de sus extremos, de 110 mm de longitud y 23 mm de diámetro interno. Su finalidad es la de proteger el contrapeso del aire circundante.

El recipiente destinado a contener la muestra es también un tubo cerrado por uno de sus extremos, con un diámetro interno de 23 mm y una longitud de 300 mm. Delimita la zona donde los gases entran en contacto con la muestra sólida. El cuarzo hace que se pueda usar en procesos a altas temperaturas, debido a su baja expansión térmica, a su excelente resistencia a choques térmicos y su baja reactividad. Puede soportar temperaturas sobre los 1300 °C.

La unión del tubo de cuarzo con la cabeza de la termobalanza se realiza mediante un elemento intermedio de vidrio que permite la entrada y salida de gases del sistema. Por la parte superior del elemento intermedio entran los gases y mediante un tubo interno de 10 mm de diámetro interno y 320 mm de longitud, son dirigidos al columpio que contiene la muestra. Los gases una vez que han salido del tubo interno y han pasado por la muestra, salen por el espacio anular que queda entre la pared externa del tubo de cuarzo y el tubo interno. El tubo de cuarzo, una vez cargada la muestra, se une al elemento intermedio mediante una unión de tipo esmerilada, usando dos muelles como seguridad y grasa de vacío.

El sistema de calentamiento empleado es un horno cilíndrico vertical (marca Severn Furnaces, modelo TF/38/3/1Z/N) de 310 mm de longitud y 150 mm de diámetro, provisto de un orificio interno de 38 mm de diámetro, en el que se aloja el tubo de cuarzo que contiene la muestra. El horno suministra una potencia máxima de 816 W a 240 V, con una corriente de 3,4 A y una resistencia de 70 Ω y está diseñado para trabajar a una temperatura máxima de 1000 °C. Para sostener el horno se utiliza un soporte de acero, provisto de cuatro guías móviles, que permiten colocarlo a diferentes alturas.

La medida de la temperatura en la zona de reacción se realiza mediante un termopar de tipo K, de 0,5 mm de diámetro y 0,5 m de longitud, que se introduce por el conducto de salida de gases de la termobalanza y va enrollado al tubo interno de cuarzo, de forma que su extremo queda muy próximo a la muestra en estudio.

Para registrar las variables del sistema: temperatura, peso de la muestra y flujo de gases, se dispone de una tarjeta de adquisición de datos CI Multicard III (CI Electronics) que además permite integrar todos los elementos de control en un mismo programa de ordenador. El Servicio de Instrumentación Científica Electrónica de la Universidad de Zaragoza se encargó del desarrollo del programa específico además de una unidad de control para los medidores de flujo másico (que permite controlar hasta ocho medidores) y un actuador para electroválvulas (con posibilidad de actuación sobre cuatro válvulas). Para el control del horno se utilizó un controlador programador comercial (marca Eurotherm, modelo 2404).

A1.2 Reactor de lecho fijo.

Dentro de esta instalación se pueden definir cuatro secciones diferenciadas:

- Reactor de lecho fijo
 - Líneas de gases
 - Horno y elementos calefactores y de control de temperatura
 - Sistema de adquisición de datos
-
- Reactor de lecho fijo

Se trata de un reactor de cuarzo capacitado para soportar temperaturas de hasta 1200 °C. Su esquema se muestra en la figura A1.2.1. Tiene un diámetro interno de 13 mm, con lo que se minimiza la existencia de perfiles radiales de temperatura. El diseño está pensado para proporcionar condiciones lo más cercanas a la idealidad de un reactor de lecho fijo de flujo pistón. Su parte superior está cerrada por completo para permitir una buena calorifugación. El uso de tapones (baquelita, teflón) fue descartado por no conseguir que soportaran la presión (hasta un bar de sobrepresión), temperatura de trabajo (200°C) y además garantizaran un cierre hermético.

El sólido se mantiene dentro del reactor mediante una placa de cuarzo cuyo diámetro de poro es mayor de 100 μm .

La alimentación de gases se realiza por la parte superior garantizando un empaquetamiento correcto del lecho.

Además, el reactor contiene en su parte central una vaina de cuarzo de 5mm de diámetro externo para soportar cinco termopares equidistantes a lo largo del lecho.

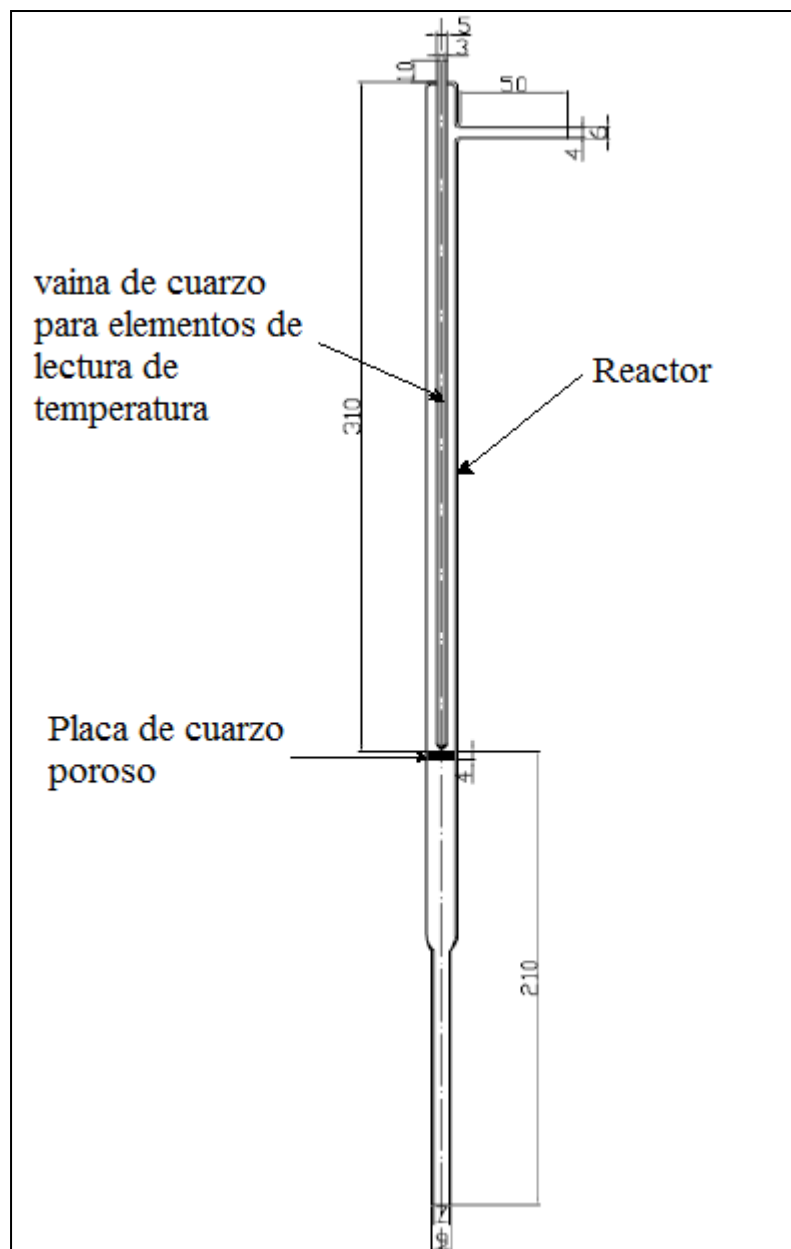


Figura A1.2.1 Esquema reactor de lecho fijo.

- Líneas de gases

Los gases de alimentación al reactor son los siguientes:

- Argón: pureza 99,999% que se usa como gas de arrastre y diluyente.
- Nitrógeno: pureza 99,999% que se usa como gas de arrastre y patrón interno.
- Hidrógeno: pureza 99,99% que se usa como gas reactivo.
- Metano: pureza 99,5% que se usa como gas reactivo.

Estos gases son conducidos mediante tuberías de nylon de 8 mm de diámetro externo y conexiones de poliamida hasta la salida de los medidores de flujo. Los gases son alimentados por medio de medidores controladores de flujo modelo Brooks 5850S. Además, para conseguir una presión de entrada tal que permita una alimentación

constante se controla con manoreductores individuales antes de cada medidor. El flujo de cada medidor se selecciona utilizando una caja de control marca Brooks modelo 0154.

La línea de vapor de agua es una línea independiente a las demás, debido a la imposibilidad de medir dicho caudal en la fase gaseosa, se decidió medirlo en fase líquida, vaporizarlo y finalmente alimentarlo al sistema.

Para ello, se consta de de una bomba HPLC (high pressure liquid chromatography) marca Waters modelo 515 con una resolución de medida de 0,001 ml que alimenta un caudal constante de agua líquida.

El agua líquida es transportada y previamente calentada a través de una tubería de 1/16 de pulgada que se coloca en espiral y se rodea por una resistencia eléctrica marca Omega (modelo FGR-30 de un metro de longitud, temperatura máxima de trabajo 400 °C). Además se hace pasar el último tramo de tubería alrededor del cuerpo del vaporizador previo a la unión de la línea en la parte anterior del mismo. Esta última medida de corrección es debida a que al trabajar con caudales de menores a 0,1 Nml/min de líquido, se producían intermitencias en el caudal de vapor, esta heterogeneidad en el flujo era producida pues un caudal tan pequeño de líquido no era suficiente para formar el caudal mínimo de líquido constante (una gota) que posteriormente se convertirían en vapor, haciéndose necesario por tanto, precalentar el flujo de agua líquida.

El vaporizador eléctrico, fabricado por Ibersistem (Barcelona), consta de una tubería de acero de 1/8 de pulgada de acero y está rodeada por una resistencia eléctrica de 200 W de potencia. Luego, para evitar pérdidas de calor, dicha resistencia está aislada alrededor de una carcasa de aluminio y contenida en una caja metálica rodeada de lana de vidrio.

También se instalaron dos líneas de venteo con transductores de presión (marca RS Amidata, intervalo de medida 0 a 10 bar, temperatura máxima de trabajo 80 °C) con el propósito de medir la sobrepresión del sistema, para equilibrar la presión de la línea de argón que inertiza el reactor antes de la reacción, con el fin de que el experimento no sufra desbalances iniciales en las corrientes que repercutan de manera importante en las mediciones cromatográficas posteriores.

Tras el reactor, la corriente de gas de salida se separa en 2 trayectos, uno que va a venteo, controlado con una válvula de aguja de precisión para mantener el caudal constante del otro ramal que va al cromatógrafo de gases. Este segundo ramal en mitad de trayecto se conecta con una disminución de 1/8 de pulgada antes de la entrada hacia una válvula on/off Valco modelo ASFVHT4 de accionamiento eléctrico-neumático (válvula de solenoide) esta válvula tiene por finalidad garantizar que las muestras analizadas en el cromatógrafo de gases sean analizadas en el TCD a presión ambiente al errar la entrada de gas al loop 5 segundos antes de cada inyección. Por tanto, la cantidad de gas (en moles) inyectada al GC es constante.

- Horno y elementos calefactores y de control de temperatura

El horno utilizado es un horno eléctrico de 200 x 300 mm fabricado por TELLSA (Zaragoza), y constituido por dos resistencias eléctricas verticales que sumadas aportan una potencia de 1200W. En su parte interna está conformado por un revestimiento cilíndrico de material cerámico que soporta temperaturas superiores a los 1000 °C, de 60 mm de diámetro interno, y un espesor de 20 mm. Alrededor de este se encuentran placas de lana de vidrio compactadas y una coraza metálica exterior. Las condiciones de aislamiento térmico se mejoraron adicionando 2 placas rígidas de lana de vidrio compactadas de 50 mm de espesor tanto en la parte superior como inferior del mismo.

El control de la temperatura del sistema se realiza mediante un medidor Fuji PXR4, que regula el aporte de energía proporcionado de manera intermitente. La temperatura se mide y controla mediante el termopar central de aquellos 5 que se introducen en el reactor. Estos termopares suministrados por RS Amidata tienen un diámetro de 0,5 mm y una longitud de 500 mm, son termopares de inconel de tipo K por lo que su rango de precisión de medida está entre los 200 y 1000 °C. Las zonas previas a la entrada del reactor, que estarán en contacto con el vapor de agua, se mantuvieron a 200 °C por medio de resistencias Omega (modelo FGR-100 de 3 metros de longitud, temperatura máxima de trabajo 400 °C) que tienen la flexibilidad necesaria para rodear tuberías de hasta 1/8 de pulgada. Además se colocaron 2 termopares en las zonas más críticas del sistema, como son las uniones metal-cuarzo tanto en la parte superior como inferior del reactor, controladas por medio de un display portátil modelo 206-3738 marca RS Amidata. Estas uniones han sido realizadas utilizando tubería de Viton de 50 mm de diámetro interno.

La válvula de 3 vías que controla el paso de vapor de agua a venteo o al reactor es una válvula Swagelok SS-62-XPS4-5228, de alta temperatura, que contiene asiento de Grafoil, y soporta temperaturas hasta de 220°C. Otras válvulas de menores prestaciones eran atacadas por el vapor de agua y los asientos dejaban de ser efectivos por causa de la temperatura. Además de ésta fue necesario contar con 3 válvulas de aguja de microregulación marca Hoke y asiento de teflón, las cuales permiten calibrar sobrepresiones en el mezclado de gases anterior al reactor y regula el caudal de gas que entra en el cromatógrafo de gases.

- Sistema de adquisición de datos

Los gases de reacción son analizados por un cromatógrafo de gases modelo Agilent 7890^a y separados con la ayuda de dos columnas empaquetadas modelo Agilent 190905 P-Q03 y Agilent 190905 P-MS5. Los detectores utilizados en este caso han sido dos TCD (detector de conductividad térmica) idóneos para el análisis de los posibles productos gaseosos. Dichos detectores están constituidos por un puente de Wheatstone de una aleación Wolframio-Oro.

A continuación se muestra un esquema de la instalación completa y una foto de la instalación real utilizada en el laboratorio, figuras A1.2.2 y A1.2.3 respectivamente.

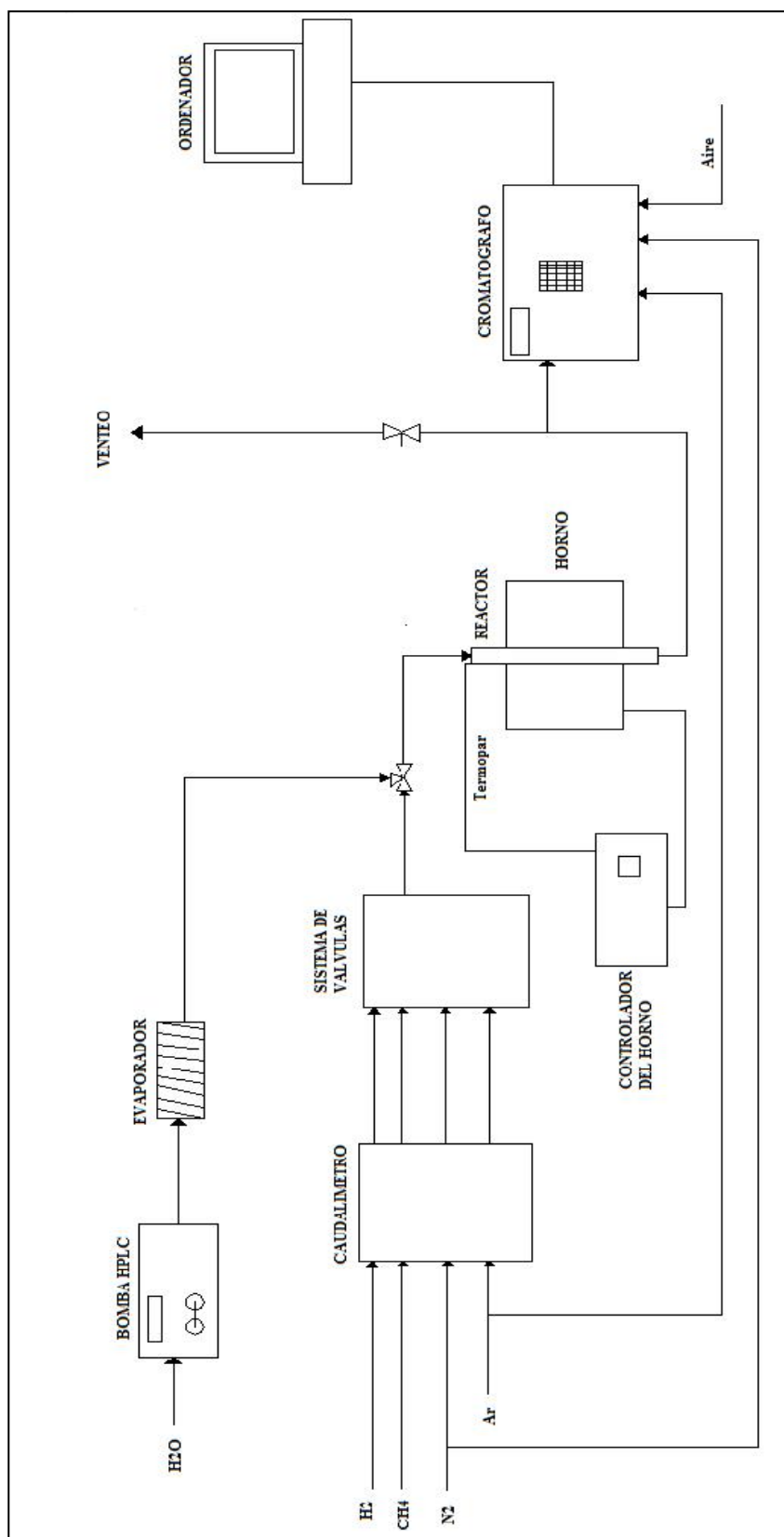


Figura A1.2.2 Esquema de la instalación de lecho fijo.



Figura A1.2.3 Foto de la instalación de lecho fijo utilizada.

ANEXO 2: PROCESO EXPERIMENTAL

ANEXO 2.- PROCESO EXPERIMENTAL

A2.1 Termobalanza.

- Colocación de la muestra

Lo primero que hay que hacer para llevar a cabo un experimento es la colocación de la muestra. Se comienza descendiendo el horno y quitando el tubo de cuarzo que es quien contiene la muestra, para poder descolgar la cesta de platino de las varillas.

Una vez descolgada la cesta, se cubre su base con un trozo de malla metálica, y sobre esta se coloca la cantidad de muestra necesaria para cada experimento, que se pesa en una balanza de precisión. Se vuelve a colgar la cesta con la muestra a las varillas, y se coloca el tubo de cuarzo, fijando los muelles de seguridad, y se comprueba que ni las varillas ni el soporte de la muestra tocan con ninguna parte interna. Y ya por último, se vuelve a elevar el horno hasta una altura en la que todo el tubo de cuarzo quede en su interior.

Después se conectan las unidades de control y se inicia el programa de ordenador. También se abren las válvulas de los tanques de almacenamiento de los gases, fijando la presión del manorreductor de baja presión en un valor determinado (2bar-g).

- Tarado y calibrado de la Termobalanza

Las operaciones de tarado y calibrado de la balanza son necesarias para que la señal del elemento de medida se traduzca directamente en valores de peso y deben realizarse al principio de cada experimento. Para llevar a cabo estas operaciones, como ya se ha dicho anteriormente, debe operarse en modo manual del programa de control.

Antes de realizar el tarado y calibrado, se establecen los caudales de nitrógeno de la corriente de inertización y de nitrógeno de la corriente de reacción, y se comprueba que las válvulas se encuentran en la posición adecuada para que sea esta corriente la que se introduzca a la termobalanza.

También se fijan los flujos de los gases reactivos, hidrógeno y metano para la reducción, y vapor de agua para la oxidación, que se consigue calentando el borboteador a la temperatura adecuada según la recta de calibrado de la figura A2.1.1.

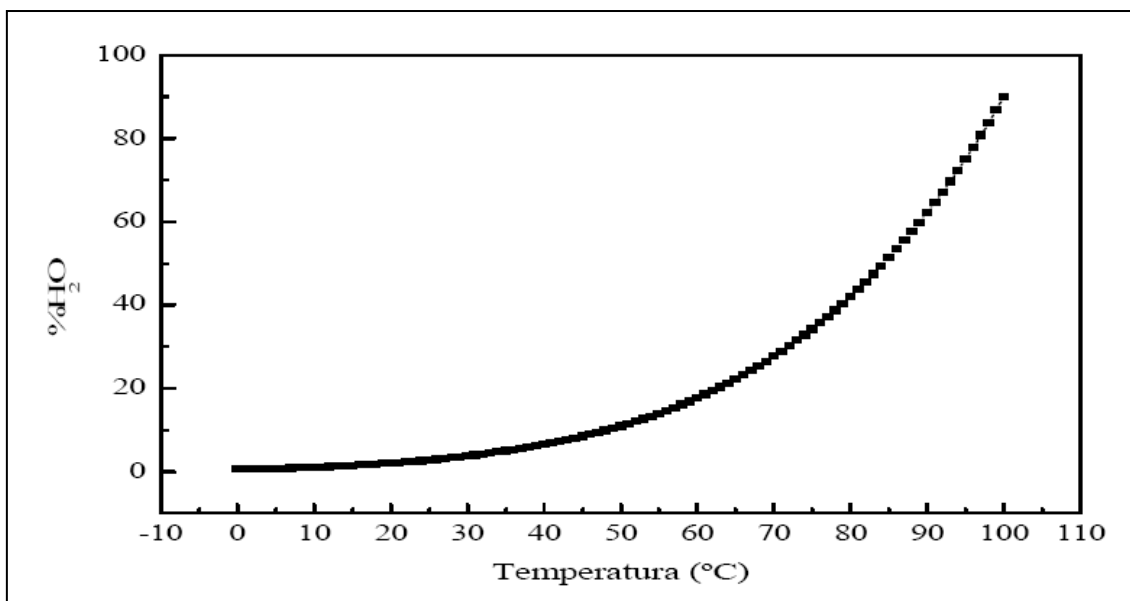


Figura A2.1.1. Valores de porcentaje de agua para distintas temperaturas en el borboteador.

Por último se introduce el valor de consigna de temperatura del horno, sólo en caso de que se lleve a cabo un experimento isoterma. Si lo que tenemos es una rampa de temperatura, el tarado y calibrado se realizan a temperatura ambiente.

Una vez se alcanza la temperatura deseada y dejando un rato suficiente para que se estabilice el sistema, se accede en la pantalla de calibración y se fija la lectura actual de voltaje de la célula fotoeléctrica (lectura A/D) como valor de peso cero. A continuación se retira el tubo que contiene al contrapeso, se deposita sobre el soporte la pesa de calibración (de 10 o 100 mg) y se vuelve a colocar el tubo. Después de dejar pasar unos 10 minutos para que se estabilice la señal, se asigna a ese punto de voltaje el valor del peso de calibrado. Finalmente se quita la pesa, comprobando que la medida de la balanza vuelve a cero. Una vez terminadas estas acciones se establece el programa de operación desde el modo automático del ordenador.

- Establecimiento del programa de operación

El primer paso es fijar la temperatura del horno del comienzo y del final del ensayo, ya que se trabaja tanto en modo isoterma como con rampas de temperaturas.

Luego hay que fijar los flujos de los gases y la posición de las electroválvulas durante el experimento.

Cuando se trabaja realizando ciclos de oxidación y reducción hay que tener en cuenta un tiempo de inertización se barra el gas reactivo del sistema con N₂ y se estabilicen los flujos para la siguiente etapa de reacción.

La reducción se lleva a cabo con una mezcla de H_2 y N_2 . La duración dependerá de las condiciones de T y concentración de H_2 pero debe ser el suficiente para conseguir la reducción total de la muestra.

La oxidación se realiza con una mezcla de H_2O y N_2 . Puesto que la oxidación del Fe con H_2O no puede regenerar Fe_2O_3 (debido a la reacción de equilibrio: $Fe_3O_4 \leftrightarrow Fe_2O_3$), la duración de la etapa de oxidación se fija arbitrariamente en 20 minutos ya que no se consigue la oxidación completa en un tiempo razonable. Por lo tanto, tras la primera reducción las reacciones redox ocurren sólo entre Fe metal y Fe_3O_4 .

Los experimentos son llevados a cabo a presión atmosférica. Tras fijar la temperatura y flujos se marca el periodo de muestreo, 0,01 min, el lugar donde guardar el fichero y se comienza con el experimento.

Durante el desarrollo del experimento se registra la temperatura real y la de referencia del horno, los caudales que pasan por cada medidor de flujo, el valor del peso (mg), el tiempo total del ensayo y el tiempo real.

A2.2 Lecho fijo.

Cuando se va llevar a cabo un experimento en lecho fijo, lo normal, es que se deje el reactor cargado con el nuevo sólido el día antes de realizarlo, así lo primero que se hace es encender el horno y las resistencias que calientan las tuberías, haciendo pasar un pequeño caudal de gas inerte desde su encendido. Mientras el horno alcanza la temperatura fijada (una hora más o menos para calentar de temperatura ambiente a $500^{\circ}C$) se enciende el cromatógrafo y el ordenador, desde el cual se manda al cromatógrafo el programa de operación que corresponda, según el tipo de experimento que se quiera llevar a cabo, para que los diferentes sistemas del horno alcancen las temperaturas fijadas.

Si el experimento es de reducción solo con H_2 (ensayos de estabilidad) o de oxidación las condiciones de operación del cromatógrafo son:

- Temperatura del horno: $100^{\circ}C$
- Presión de la columna Agilent 190905 P-Q03: 5,9746 psi
- Temperatura TCD Front: $180^{\circ}C$
- Temperatura TCD Third: $180^{\circ}C$
- TCD FID-Back: Desactivado.
- Temperatura Caja de Válvulas: $250^{\circ}C$

Si el experimento es de reducción con H_2 y CH_4 (ensayos de reactividad con metano) las condiciones de operación del cromatógrafo son:

- Temperatura del horno: 70°C
- Presión de la columna Agilent 190905 P-Q03: 5,9746 psi
- Presión de la columna Agilent 190905 P-MS5: 1,1841 psi
- Temperatura TCD Front: 180°C
- Temperatura TCD Third: 180°C
- TCD FID-Back: Desactivado.
- Temperatura Caja de Válvulas: 250°C

Una vez realizado todo lo anterior y cuando la temperatura del horno ha alcanzado el punto de consigna se proporcionan los caudales de reactivos y a los 5 minutos se igualan las presiones.

Para comenzar el experimento se abre la válvula de tres vías y se esperan 30 segundos antes de empezar a tomar datos con el cromatógrafo (véase *Anexo 2*).

Durante toda la duración del proceso se tiene que vigilar las temperaturas de las resistencias que proporcionan calor a las tuberías manteniéndolas en un rango de 180-185°C. Esto es bastante importante porque si la temperatura sube por encima de los 200°C se pueden producir daños en la válvula de tres vías, a si como en las propias tuberías y en las uniones flexibles de Viton que conectan al reactor con el sistema. Por otro lado si la temperatura baja por debajo de los 100°C podría haber problemas de condensación de agua en la instalación lo cual falsearía los resultados experimentales que nos proporciona el cromatógrafo.

Habitualmente se realiza un ciclo completo por día, por lo que se realizan una etapa de reducción y otra de oxidación.

Al finalizar el ensayo de reducción es necesaria una etapa de inertización de 30 minutos para eliminar del sistema los posibles restos de reactivos que pudieran falsear los resultados de la oxidación. Durante este tiempo de inertización se conectan los diferentes sistemas calefactores de la línea de vapor de agua, con el fin de tener un flujo estable de vapor de agua a la hora de comenzar el experimento de oxidación.

Con la oxidación el procedimiento que se sigue al comenzar los experimentos y al tomar los datos es similar al de la etapa de reducción.

- Experimento de reducción

La muestra del sólido previamente tratada se pesa en una balanza analítica marca

Sartorius modelo BL60S que permite una precisión de peso de 0,0001 g. El peso estándar para los experimentos es de 3,75 gr de Fe_2O_3 , pero este no es el peso real que mediremos en la balanza ya que el sólido no es Fe_2O_3 puro. Para ello hay que realizar una regla de tres para calcular el peso total del sólido.

En nuestro caso el Fe_2O_3 de nuestro sólido representa el 98% del peso total, por lo que en la balanza hay que medir $3,75/0,98 = 3,8265\text{gr}$. Además hay que añadir arena de sílice con similar tamaño de partícula que el sólido, que ayuda como medio inerte, para evitar el apelmazamiento y la creación de canales preferenciales de la muestra por el castigo térmico a la que se somete.

La cantidad de sílice representa el 25% del peso total de la muestra por lo que en nuestro caso será $3,8265 \cdot 0,25/0,75 = 1,2755\text{gr}$.

Una vez homogeneizada la muestra, esta se introduce en el reactor por el tubo lateral de este mediante un embudo de vidrio. Introducida la muestra en el reactor, este se acopla a las tuberías del sistema mediante unas tuberías flexibles de Viton, las cuales se forran con tiras de teflón para evitar su deterioro térmico debido a las resistencias que posteriormente se instalan alrededor de las mismas.

Posteriormente se introducen los termopares de control del horno dentro del reactor.

Cuando se ha terminado la instalación del reactor con la nueva muestra se lleva a cabo la programación del horno. Antes de iniciar el programa del horno se deja pasar por la instalación el 50% del caudal de trabajo del gas inerte. El programa de calentamiento del horno consiste en una rampa de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con una meseta de 1 hora al 60% de la temperatura final que se quiere alcanzar, con este calentamiento gradual se evitan posibles daños en el reactor debidos al choque térmico.

Alcanzada la temperatura de trabajo, se adiciona el caudal de inerte correspondiente al experimento a realizarse en función de la presión parcial de Ar en la mezcla, mientras se inicia el paso de los gases reaccionantes hacia venteo con el propósito de estabilizar el flujo y medir la sobrepresión, esta se iguala con la de la línea de inerte del reactor para que al mezclar los gases no se produzcan gradientes de concentración que falseen los picos cromatográficos iniciales.

Posteriormente, se inicia el programa EZChrom del cromatógrafo y se abre la válvula que introduce los reactivos al reactor, se espera 30 segundos (que es el tiempo de residencia de los gases dentro del sistema calculado en anteriores trabajos [20]) y se empieza la toma de datos con el cromatógrafo.

Se continua la toma de datos hasta que los picos de hidrógeno del cromatograma son máximos y no se observan picos de agua, momento en que el experimento se da por concluido.

Durante toda la duración del proceso se tienen que controlar las temperaturas de las resistencias eléctricas del sistema y el caudal de salida de gas que va al venteo.

- Experimentos de oxidación

El procedimiento en este caso es similar al anterior, en lo único que difiere es en el acondicionamiento de la línea que suministra vapor de agua.

Para ello se llena de agua destilada el recipiente de suministro a la bomba HPLC, se purga la bomba y se la conecta a la línea de venteo del sistema. Cuando se ha alcanzado en las líneas y el vaporizador la temperatura de trabajo (190 °C) inicia el paso del nitrógeno a la línea auxiliar de venteo del vapor y entonces se adiciona el agua líquida en función de las necesidades del experimento. Se controla que se establezca el flujo y cuando no existan variaciones significativas de presión, se iguala esta presión a la del reactor para posteriormente iniciar el experimento a los 30 segundos de la apertura de la válvula de tres vías de forma similar a la reducción.

El experimento se da por terminado cuando los picos de hidrógeno son mínimos.

Para el caso en que se realicen varios experimentos consecutivos, se deja un tiempo de inertización entre experimentos de 30 minutos, en los cuales se hace pasar por la instalación un caudal elevado de gas inerte, más caudal de inerte que el de trabajo, con el fin de eliminar anteriores reactivos que aun quedasen en el sistema.

ANEXO 3: ESTUDIO TERMODINÁMICO

ANEXO 3.- ESTUDIO TERMODINÁMICO

Para realizar este apartado, tanto para los datos de entalpía como los de energía libre de Gibbs, se ha utilizado el programa de cálculo de propiedades químicas y termodinámicas HSC Chemistry 5.0 de la empresa finlandesa “Outokumpu Research”.

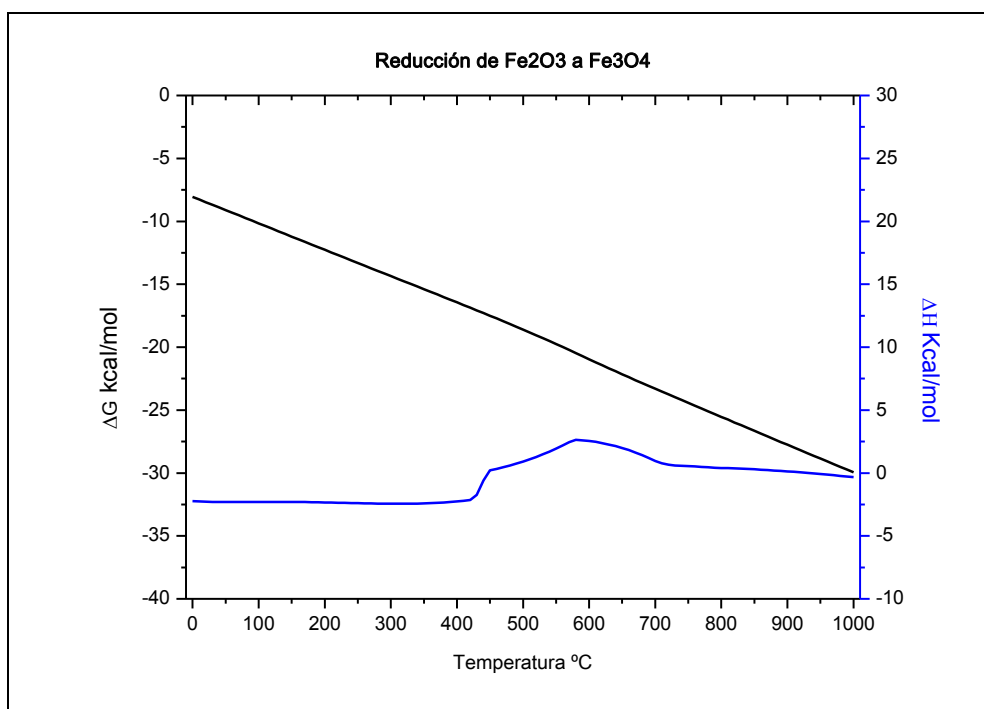
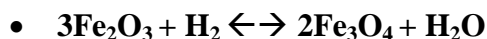


Figura A3.1 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Como se observa en la figura A3.1 la reducción de hematita a magnetita está totalmente favorecida termodinámicamente, de tal forma que se podría llevar a cabo, con el único posible inconveniente por parte de la cinética. Como contraposición se deduce que la reacción inversa la oxidación de magnetita a hematita, está muy desfavorecida. De hecho esta oxidación no se observa en los tiempos y temperaturas normales de trabajo.

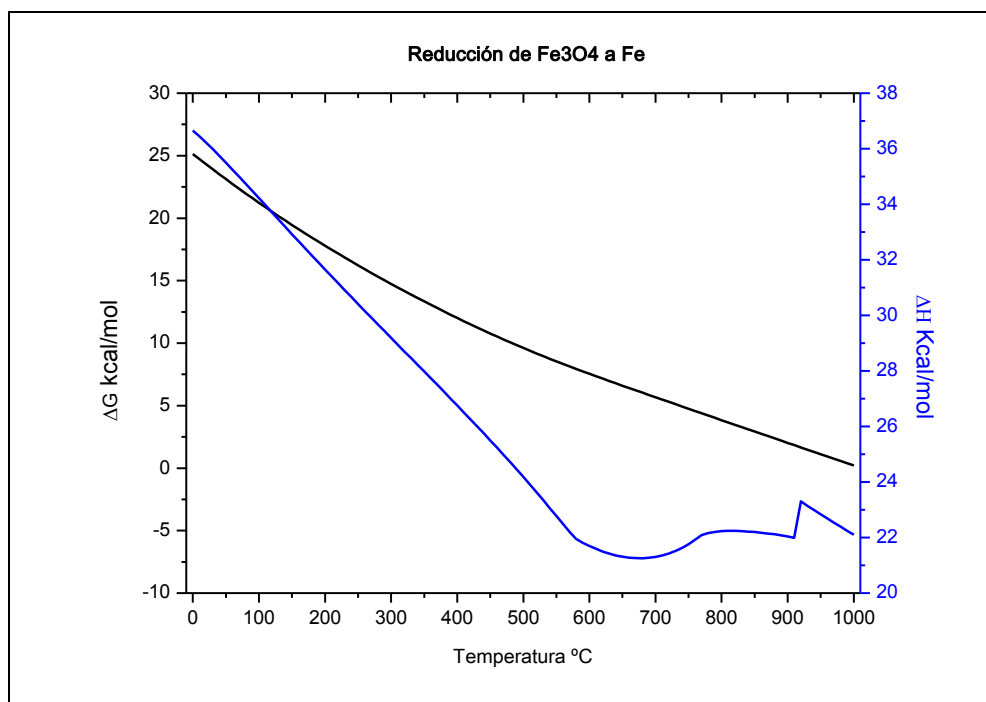
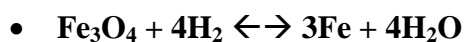
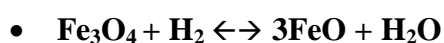


Figura A3.2 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$.

La figura A3.2 muestra cómo esta reacción de reducción de magnetita a hierro es endotérmica en todo el rango de temperaturas, y además no es espontánea, ya que su energía libre de Gibbs es positiva.

La reacción inversa la oxidación de hierro para formar magnetita estará por tanto bastante favorecida, lo que se demuestra experimentalmente, ya que las oxidaciones son etapas bastantes rápidas.



Como indica la figura A3.3, la reacción de reducción de magnetita a óxido ferroso es exotérmica a partir de los 600°C y es espontánea a partir de los 800°C por lo que no supondrá un problema en nuestro trabajo, ya que la temperatura máxima a la que se trabaja no supera los 575°C.

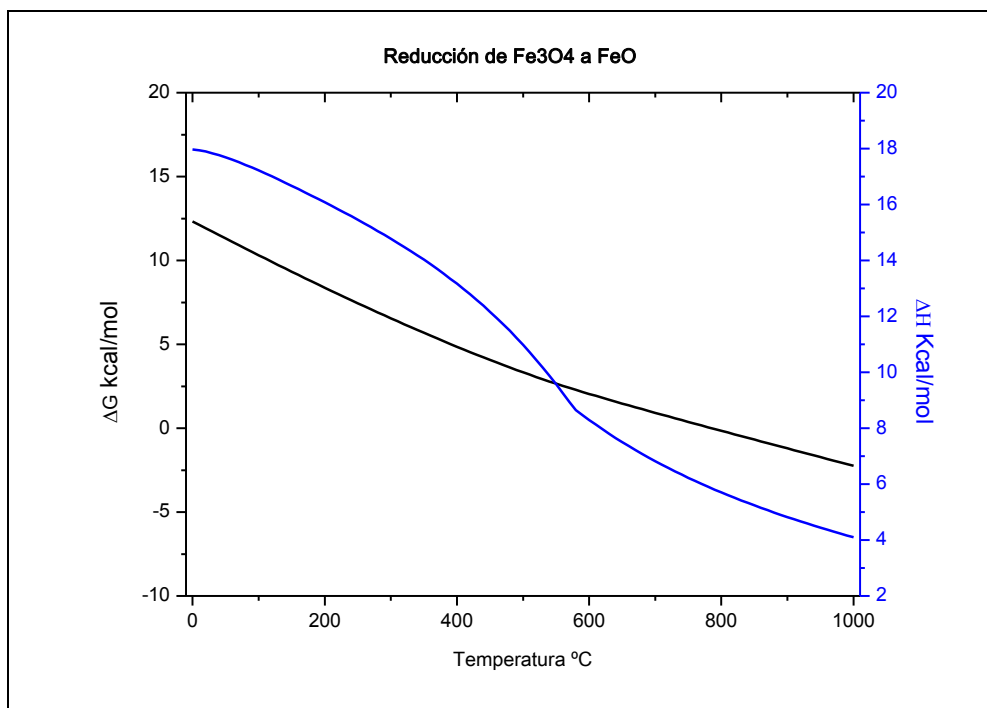


Figura A3.3 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$.

- $\text{FeO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

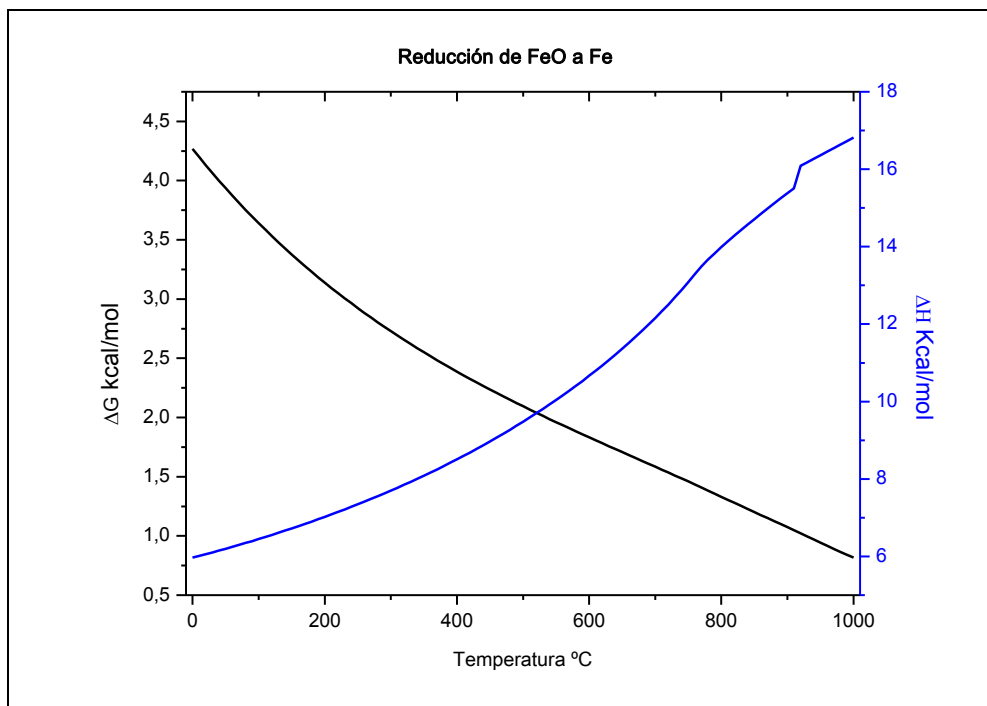


Figura A3.4 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $\text{FeO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$.

La reacción siguiente de reducción de óxido ferroso a hierro no es espontánea y es endotérmica en todo el rango de temperaturas como indica la figura A3.4. En cualquier caso, como no se espera la presencia de FeO en los experimentos, tampoco se dará.

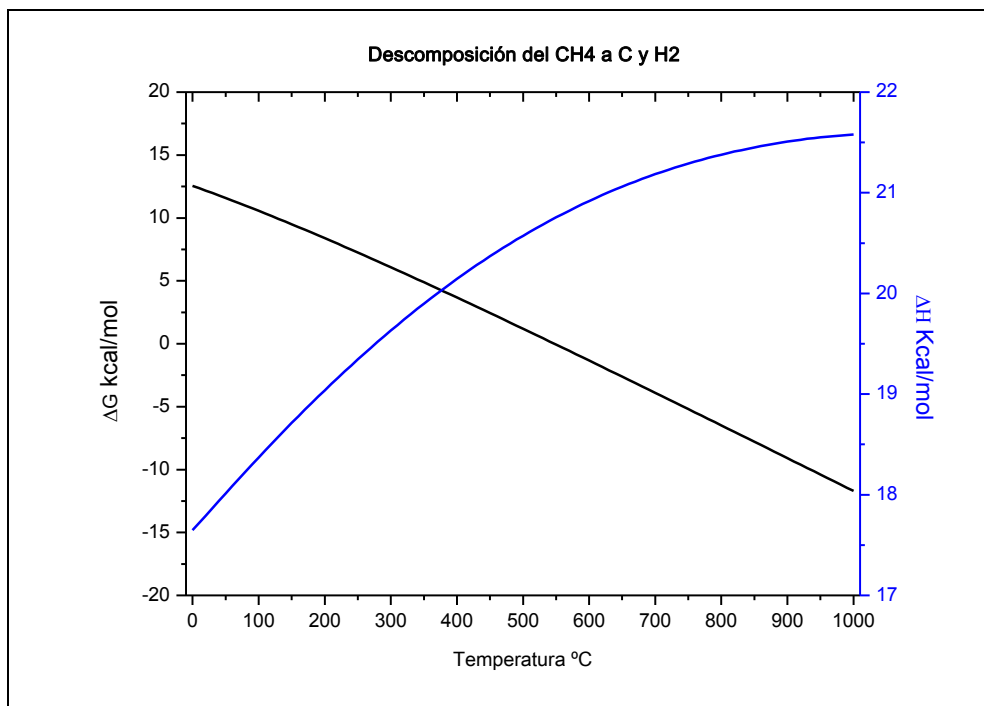
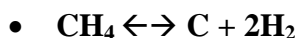
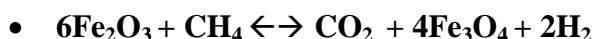


Figura A3.5 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$.

Esta reacción es bastante importante, ya que según la figura A3.5 la reacción es espontánea a partir de los 550°C, y esa temperatura está dentro del rango de trabajo para este proyecto.

Esta importancia se explica, como ya se ha visto antes, en el apartado 2.2 de la memoria.



Según la figura A3.6 la reducción de hematita a magnetita con metano como gas reductor está favorecida termodinámicamente en el rango de temperaturas de trabajo (500-575°C).

No obstante, en el proyecto nunca se alimenta corrientes puras de metano, sino mezclas de metano con hidrógeno, por lo que esta reacción tendrá que competir con la reducción de hematita a magnetita con hidrógeno.

Según lo observado experimentalmente, en las condiciones estudiadas sólo se observa la reducción del sólido con H_2 y no se produce CO_2 en ningún caso durante las reducciones. Ello puede indicar que esta reacción, está desplazada hacia la izquierda (debido a una mayor relación H_2/CH_4 experimental que la estequiométrica) o bien que esta reacción tiene una cinética muy lenta, comparada con la reducción con hidrógeno.

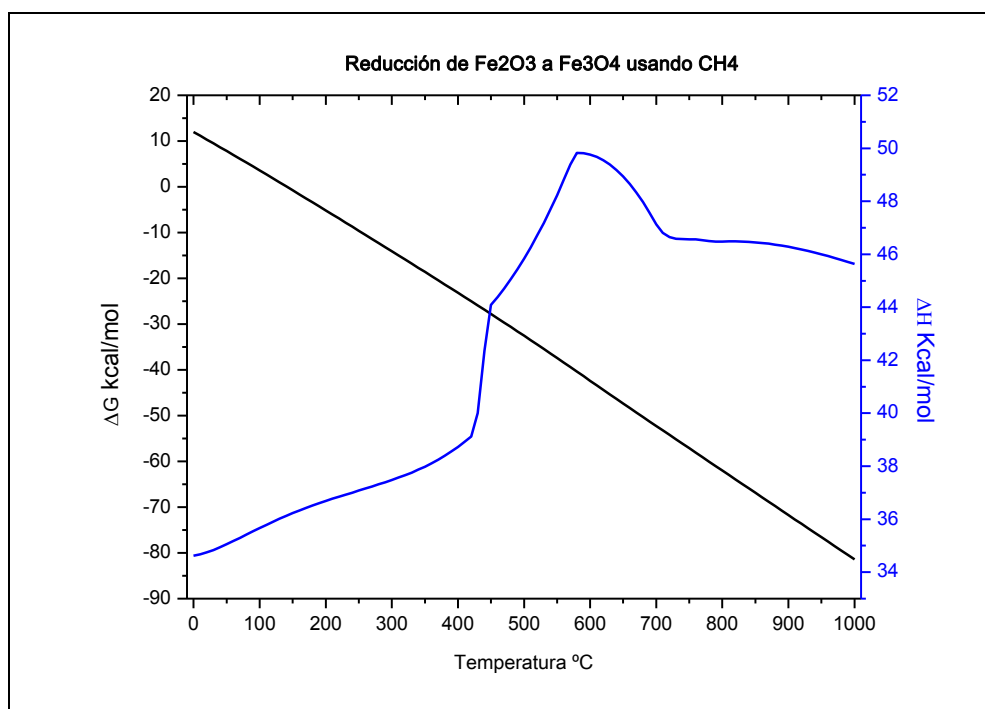
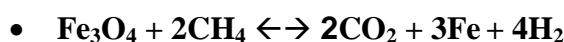


Figura A3.6 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $6Fe_2O_3 + CH_4 \leftrightarrow CO_2 + 4Fe_3O_4 + 2H_2$.



La reducción de magnetita a hierro con metano como agente reductor, representada en la figura A3.7, es espontánea para temperaturas superiores a $600^\circ C$.

Esto indica que la formación de coque, CO y CO_2 en los ensayos con metano puede venir de dos fuentes: directamente de la descomposición térmica del metano, o de la reducción de la hematita con metano.

Como la primera reducción (hematita a magnetita) supone únicamente el 11% del oxígeno total a extraer del sólido y además es mucho más rápida (cinéticamente) que la segunda (Fe_3O_4 a Fe) en presencia de H_2 [21], es de esperar que la reducción directa de metano sobre el sólido no sea muy relevante en las condiciones de trabajo, dado que siempre se alimenta H_2 , aunque en diferentes presiones parciales.

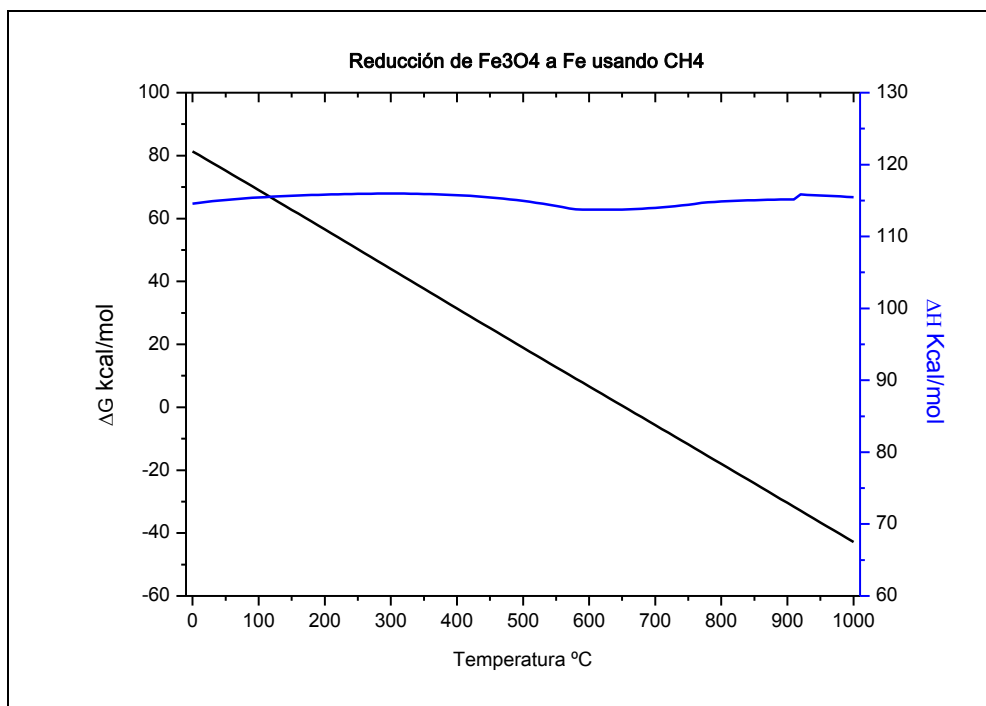


Figura A3.7 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{Fe} + 4\text{H}_2$

ANEXO 4: PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS.
MÉTODO DE LOS CITRATOS

ANEXO 4.- PREPARACION DE LOS SÓLIDOS. MÉTODO DE LOS CITRATOS

Este método derivado del método “sol-gel”, de fácil aplicación y alta repetitividad, permite la formación de citratos amorfos de metales con una amplia variedad de composición. La descomposición térmica posterior de estos precursores permite obtener óxidos metálicos mixtos de alta homogeneidad. Tiene ciertas ventajas con respecto al método de coprecipitación, sobre todo porque los rendimientos de los óxidos obtenidos son mucho mayores y no necesita un control continuo de parámetros como el pH.

Para llevar a cabo este proceso, se prepara una solución 1M de los nitratos metálicos y una disolución de ácido cítrico 1M. En la práctica a la disolución de ácido cítrico se le añade un exceso del 10% en la concentración para garantizar la completa formación de los iones metálicos a citratos.

Cabe destacar, que en el caso del Mo no se encontró un nitrato comercial, por lo que se necesita una etapa previa para transformar el carburo de Mo a nitrato de Mo diluyéndolo en una disolución de ácido nítrico concentrado.

Posteriormente las disoluciones de los nitratos y el ácido cítrico se adicionan a un matraz de reacción PYREX de 750 mL de capacidad y se calientan, con agitación constante, hasta los 80°C. Para ello se utiliza una manta calefactora para matraces Fibromán N (marca JP-SELECTA) con controlador de temperatura y un agitador de varilla (marca SBS). La temperatura de 80°C garantiza que la mayoría del agua se evapore en aproximadamente 2,25 horas y que no se formen óxidos nitrosos. De todas maneras, por precaución, todo el proceso se realiza en una campana de laboratorio con constante ventilación.

Una vez obtenido el gel, este se pone a secar en una estufa durante 12 horas a una temperatura de 60°C, intentando ocupar una superficie máxima para garantizar que el secado se produce de manera homogénea.

A continuación el siguiente paso es calcinar para conseguir formar los óxidos metálicos deseados en la mufla (marca HOBERSAL, modelo HD-150). Para ello se siguen los pasos que se muestran en la figura A4.1. El sólido se calienta desde la temperatura ambiente hasta 350°C a una velocidad de 3°C/min, se sigue con una meseta de 2 horas a 350°C para retirar el agua que pudiera quedar, luego se calienta de nuevo de 350°C a 620°C con una velocidad similar a la anterior rampa y se deja el sólido durante 6 horas a 620°C.

El último paso es triturar el sólido resultante de la calcinación en un mortero y tamizarlo a diferentes granulometrías. El sólido de diámetro de partícula de 200-160µm se utiliza para experimentos en lecho fijo, mientras que los sólidos con diámetro de partícula de 160-100µm se usan para ensayos en la termobalanza.

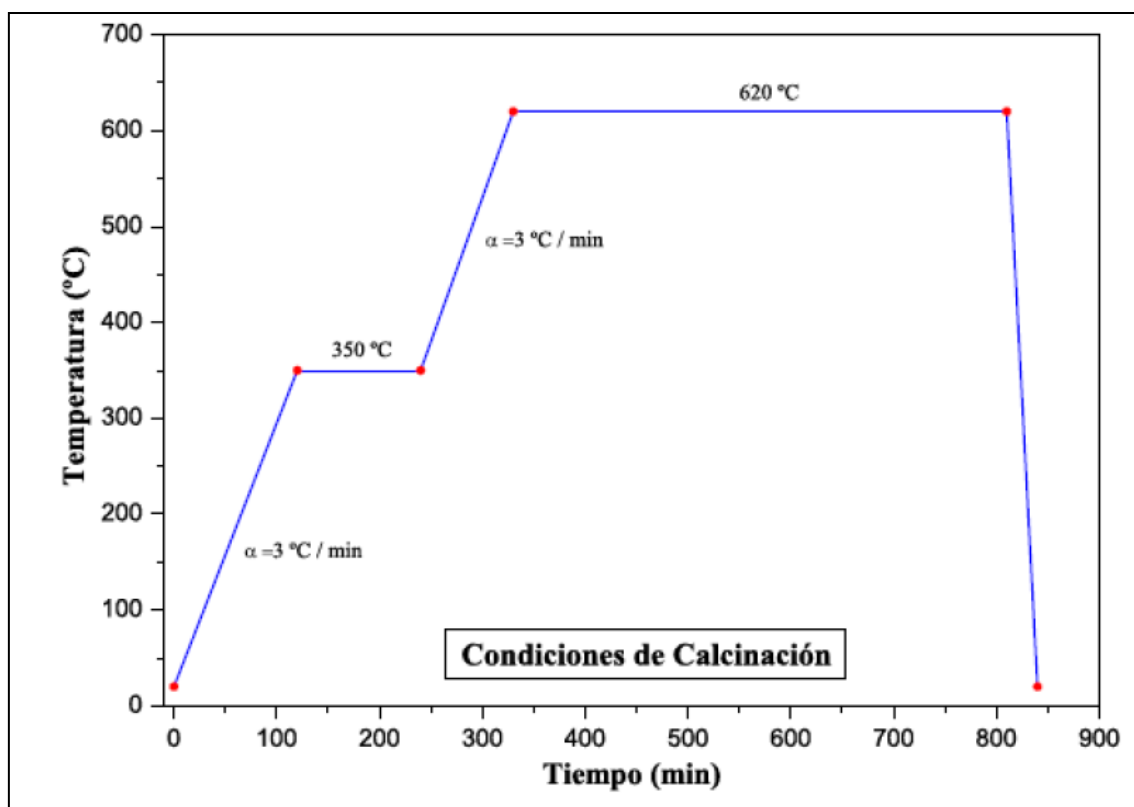


Figura A4.1 Condiciones de calcinación de los óxidos preparados mediante el método de los citratos.

ANEXO 5: COSTES

ANEXO 5.- COSTES

En este apartado se van a comparar los precios de los reactivos para la preparación de los diferentes sólidos que han sido estudiados en este proyecto. Solo se compara el precio de los reactivos, ya que los costes de la preparación son similares para todos ellos ya que se ha seguido un idéntico protocolo de preparación para todos los sólidos. Los precios son los marcados por Sigma-Aldrich en diciembre del 2009.

Los reactivos utilizados han sido los que se muestran en la tabla A5.1.

Reactivo	Formula	PM	Pureza	Precio €/Kg
Acido cítrico	$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210,14	99,00%	40,10
Acido nítrico	HNO_3	63,01	69,00%	24,96 €/L
Nitrato de Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	99,99%	92,40
Nitrato de Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	98,00%	66,90
Nitrato de Ce	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,23	99,00%	517,00
Carburo de Mo	Mo_2C	203,89	99,99%	1048,00

Tabla A5.1 Reactivos utilizados en la preparación de los sólidos.

Teniendo los datos del precio de cada reactivo y las cantidades de cada reactivo, dependiendo de la composición de cada sólido, el coste de reactivos por cada kilogramo de sólido preparado es el que se observa en la tabla A5.2.

Sólido	Euros/Kg de sólido
$98\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{CeO}_2$	474,75
$98\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,75\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,25\%\text{CeO}_2$	468,32
$97,5\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\%\text{MoO}_3$	531,07
$98\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{MoO}_3$	498,26
$98\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,75\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,25\%\text{MoO}_3$	482,47
$98\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,88\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,12\%\text{MoO}_3$	474,23

Tabla A5.1 Coste de los reactivos utilizados en la preparación de los sólidos.

La preparación de sólidos con Mo resulta algo más cara que la de los sólidos con Ce, ya que aunque el Ce resulta más caro que el Mo, este último se añade en la disolución a partir de su carburo (Mo_2C) el cual hay que disolver previamente con ácido nítrico concentrado, lo cual encarece el coste de preparación.

ANEXO 6: INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS

ANEXO 6.- INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS

A6.1 Termobalanza.

Una vez finalizado el experimento programado, se dispone del fichero de datos con la evolución de las variables del proceso: temperatura, peso, tiempo, flujos de gases y posición de las válvulas.

Los valores de los caudales de gases y de la posición de las válvulas en cada momento sirven para comprobar que el experimento se ha desarrollado adecuadamente, mientras que el seguimiento de la temperatura tiene interés sólo en el caso de los experimentos con rampa de calentamiento.

Para realizar las gráficas de la variación de peso con el tiempo se toman los datos de peso en las etapas de reducción y oxidación, no teniendo en cuenta los periodos de inertización. En todos los casos se comprueba que la variación de peso al final de las reducciones coincide con el valor teórico para la reducción completa del óxido.

A6.2 Lecho fijo.

- Ensayos de estabilidad

Para el caso del lecho fijo el tratamiento de los datos resulta más complicado que para el caso de la termobalanza, ya que los datos experimentales son en este caso las áreas de los picos del cromatograma y no datos en peso. Por lo tanto hay que realizar un proceso para transformar estos datos cromatográficos en datos de variaciones de peso.

El primer paso es hallar el área de pico máxima del H_2 el cual nos indicara el área para la cual la concentración de H_2 es máxima, lo que indica que la concentración de entrada es igual a la concentración de salida. Para determinar este valor se toman los 5 o 6 últimos picos de H_2 del ensayo y se hace una media aritmética.

Con esta área máxima se realizan entonces las curvas de conversión frente a tiempo utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Reducción} \quad \text{conversión} = \frac{\text{área máximaH} - \text{áreaH}}{\text{área máximaH}}$$

$$\text{Oxidación} \quad \text{conversión} = \frac{\text{áreaH}}{\text{área máximaH}}$$

En las figuras A6.2.1 y A6.2.2 podemos ver los ejemplos de estas curvas.

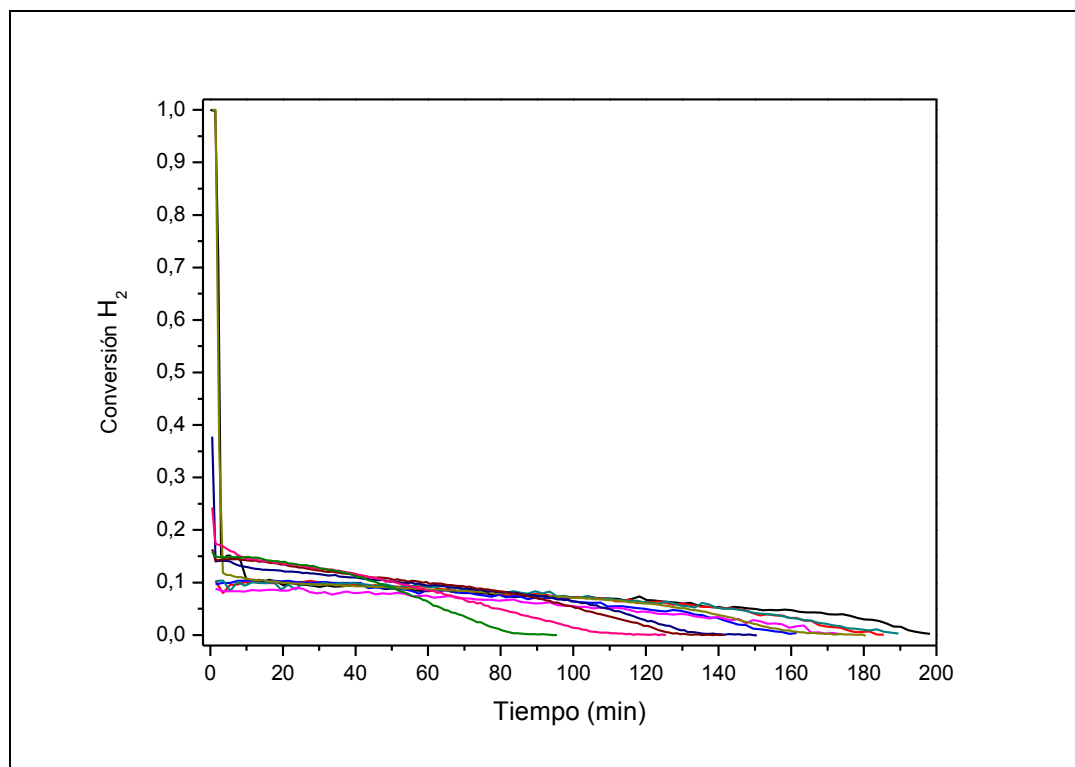


Figura A6.2.1 Ejemplo de curvas conversión frente al tiempo para reducciones.

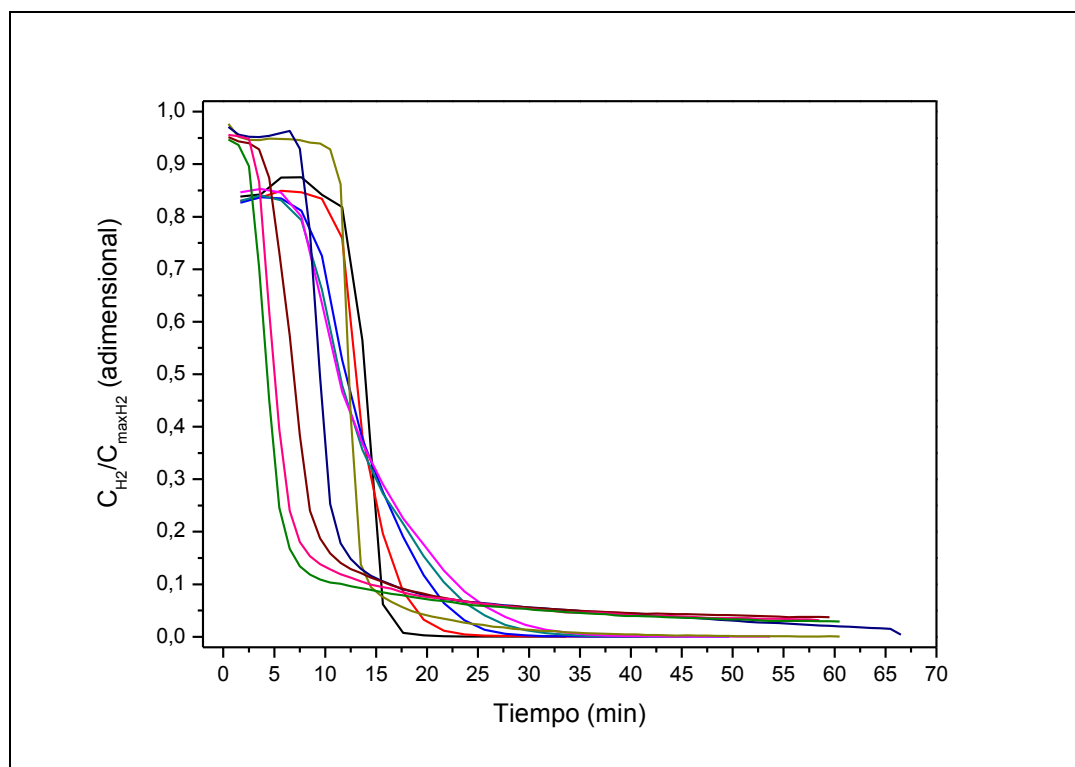


Figura A6.2.2 Ejemplo de curvas conversión frente al tiempo para oxidaciones.

Una vez calculadas estas curvas se calcula la integral de las mismas con el programa OriginPro 8 para tener datos de la conversión acumulada en cada instante.

Calculados los datos de la integral estos se multiplican por el caudal de H_2 alimentado en moles/min para obtener datos de moles de H_2 reaccionados. Estos moles de H_2 son los moles de O que se pierden o se ganan, según sea una reducción o una oxidación, que multiplicados por el peso molecular del oxígeno nos da gramos de O perdidos o ganados a lo largo del tiempo. Si restamos o sumamos estos gramos de O al peso inicial de la muestra, tendremos gráficas de pérdida o ganancia de peso frente al tiempo.

En la Figura 6.2.3 se muestra un ejemplo de este tipo de gráficas.

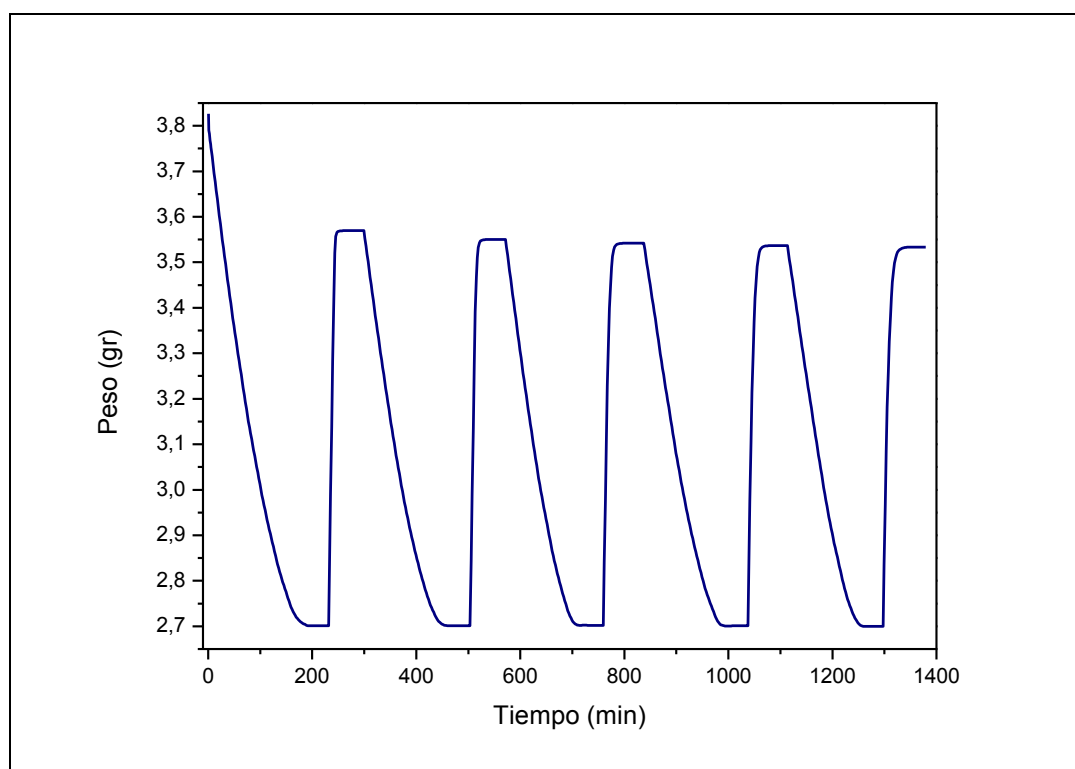


Figura A6.2.3. Ejemplo de una gráfica de pérdida de peso frente a tiempo para un experimento de cinco ciclos de oxidación reducción.

- Ensayos con metano

La interpretación de los datos en el caso de los ensayos con metano es bastante sencillo, ya que al tratarse de experimentos de carácter cualitativo no es necesario realizar cálculos, basta con interpretar directamente los cromatogramas y observar la aparición o no de los picos con tiempo de residencia correspondientes al CO y CO₂.

La figura A62.4 muestra un ejemplo de un cromatograma de un experimento con metano donde se pueden apreciar los diferentes picos correspondientes a cada una de las especies.

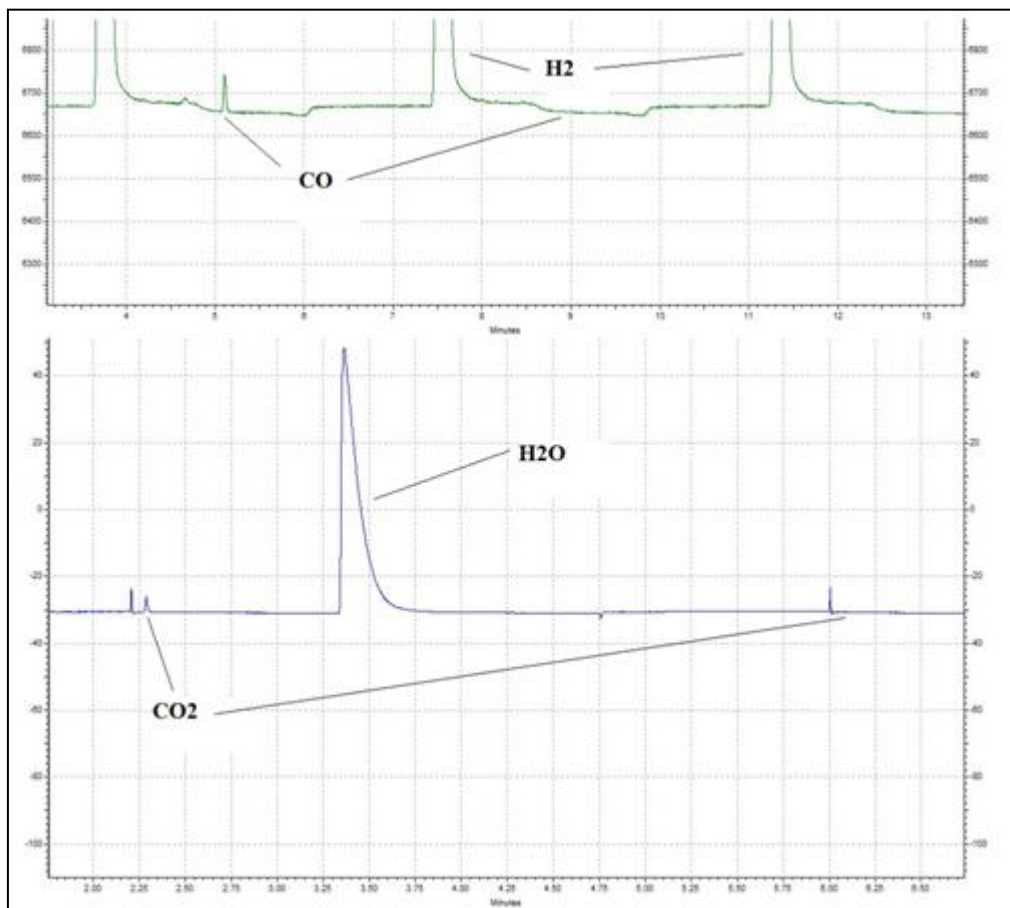


Figura A6.3.4 Ejemplo de un cromatograma de un ensayo con metano.

ANEXO 7: RESULTADOS EXPERIMENTALES

ANEXO 7.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

- Optimización de la cantidad de molibdeno en el sólido.

Para realizar este apartado se utilizó exclusivamente la termobalanza, y se hicieron tanto experimentos de reducción como experimentos de oxidación.

Las condiciones para realizar los experimentos de reducción fueron las siguientes:

- 40% H_2
- 60% N_2
- Rampa de temperatura 5°C/min

Para los experimentos de oxidación las condiciones fueron las siguientes:

- 5% H_2
- 95% N_2
- Rampa de temperatura 5°C/min

Los diferentes sólidos que se van a comparar se muestran abajo:

- 97,5% Fe_2O_3 + 1,5% Al_2O_3 + 1% MoO_3
- 98% Fe_2O_3 + 1,5% Al_2O_3 + 0,5% MoO_3
- 98% Fe_2O_3 + 1,75% Al_2O_3 + 0,25% MoO_3
- 98% Fe_2O_3 + 1,88% Al_2O_3 + 0,12% MoO_3

Como primer paso se comparó diferentes sólidos con Mo de diferentes composiciones tanto en ensayos de reducción como en oxidación. Los resultados son los que se muestran en las figuras A7.1 y A7.2.

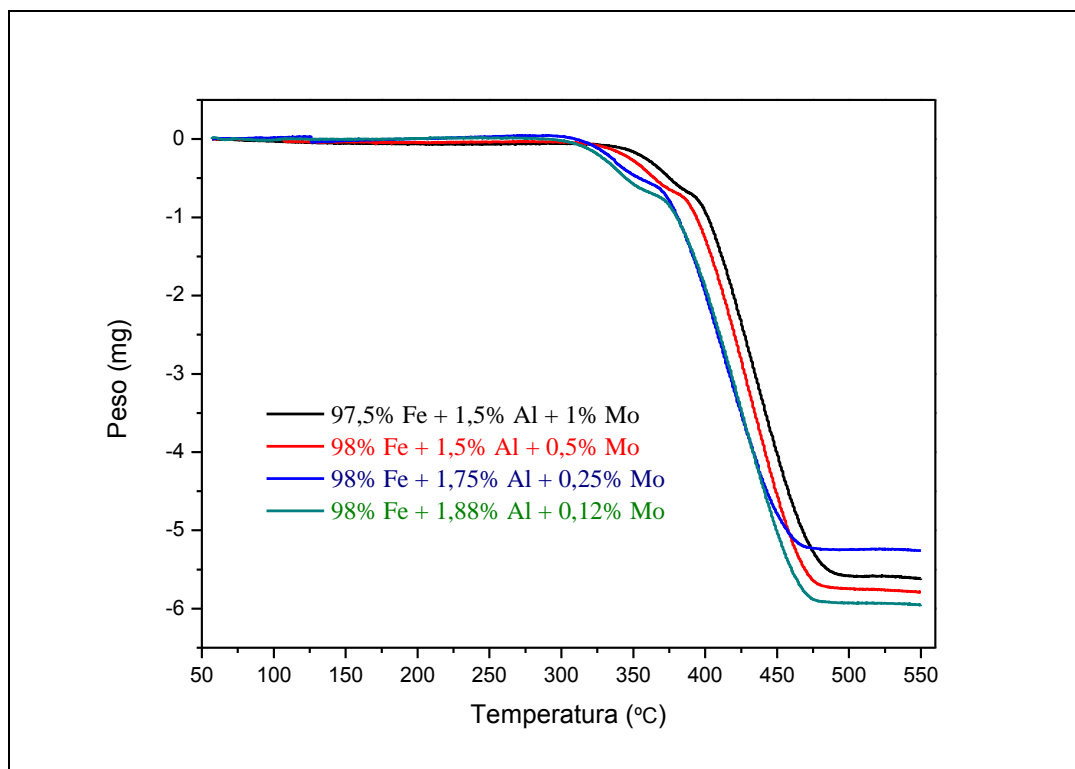


Figura A7.1 Reducciones a temperatura programada de sólidos con Mo.

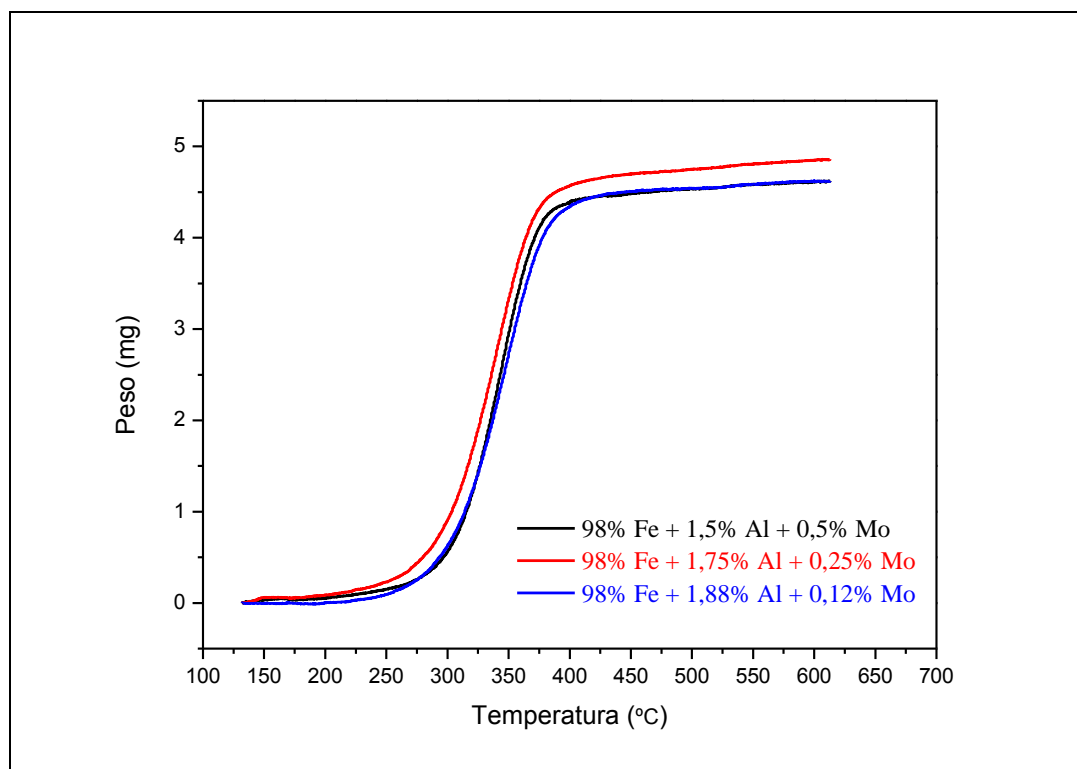


Figura A7.1 Oxidaciones a temperatura programada de sólidos con Mo.

A la vista de los datos reflejados en las figuras A7.1 y A7.2 el mejor sólido con Mo es el de composición 98%Fe₂O₃, 1,75%Al₂O₃ y 0,25%MoO₃.

A continuación el sólido óptimo de Mo se compara con diferentes sólidos con Ce en reducción y con otros sólidos en oxidación. Los resultados se muestran en las figuras A7.3 y A7.4.

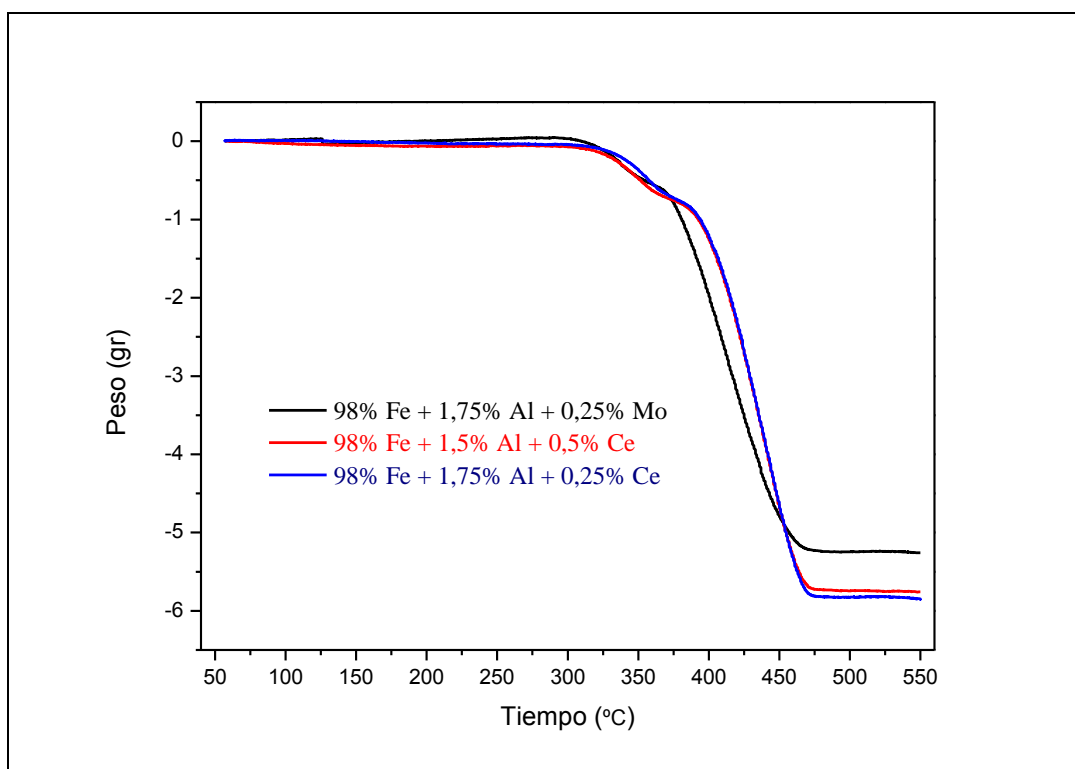


Figura A7.3 Reducciones a temperatura programada de diferentes sólidos.

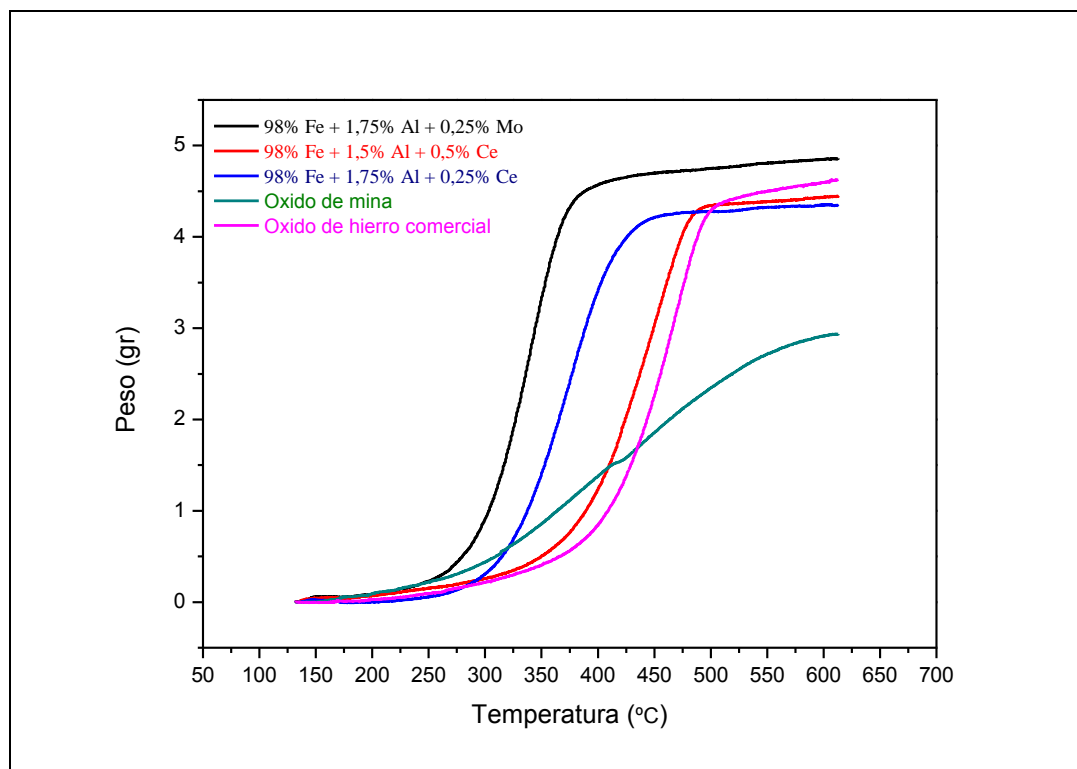


Figura A7.4 Oxidaciones a temperatura programada de diferentes sólido.

A priori el sólido de Mo se comporta mejor que los óxidos de Ce en las reducciones y más claramente en las oxidaciones, empezando la reducción y la oxidación a temperaturas menores que los otros sólidos.

- Ensayos con metano

El objetivo de este apartado es verificar si el sólido con Mo que hemos dado por óptimo es capaz de separar el hidrógeno de corrientes simuladas como producto de un sistema de descomposición catalítica de gas natural.

Primero se realizó un experimento de reducción con rampa de temperatura con una mezcla de metano e hidrógeno en la termobalanza para comparar la reactividad del sólido $98\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,75\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,25\% \text{MoO}_3$ con la reactividad del sólido con cerio $98\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,75\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,25\% \text{CeO}_2$.

El experimento se muestra en la figura A7.5 y sus condiciones fueron las siguientes:

- 40% H_2
- 10% CH_4
- 50% N_2
- Rampa de temperatura $5^\circ\text{C}/\text{min}$

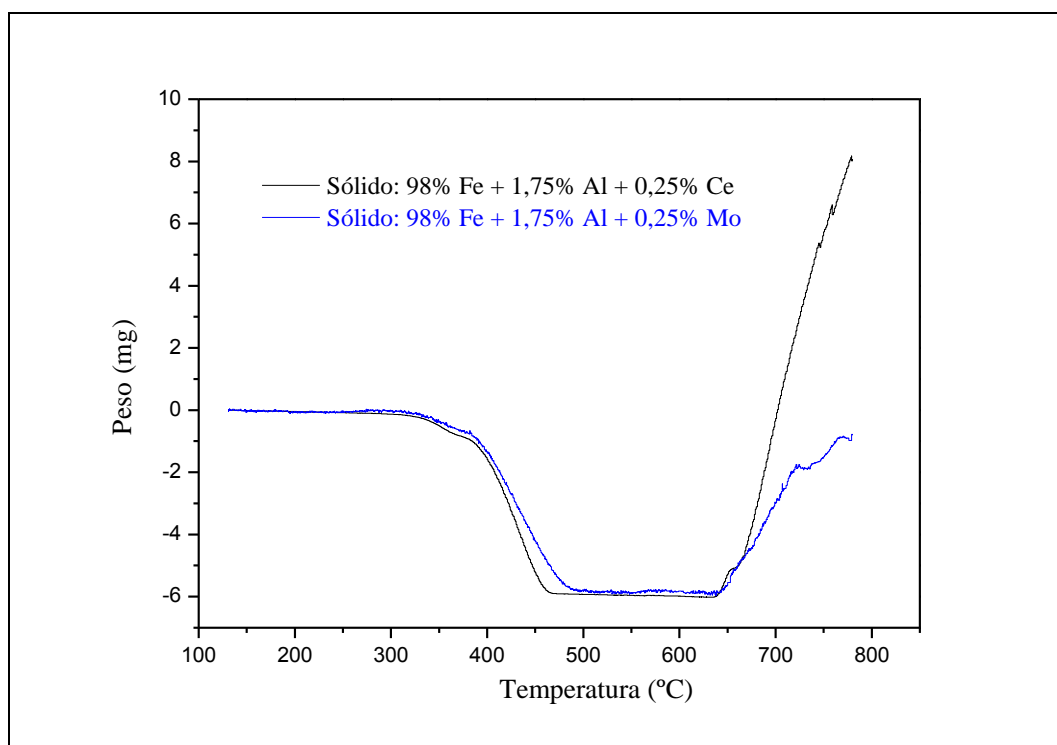


Figura A7.5 Reducción con CH_4 y H_2 de los sólidos con Ce y Mo.

Se puede observar que los dos sólidos tienen un comportamiento similar hasta unos 675°C, a partir de esta temperatura se produce la formación de coque y la menor pendiente de la gráfica del sólido con Mo hace pensar que este sólido es menos reactivo con el metano.

Después de este ensayo se pasaron a realizar los ensayos en el lecho fijo cuyas condiciones fueron las siguientes:

- 500°C - 10% CH_4 - 40% H_2
- 500°C - 35% CH_4 - 15% H_2
- 550°C - 20% CH_4 - 30% H_2
- 575°C - 10% CH_4 - 40% H_2

A continuación las figuras A7.6, A7.7, A7.8 y A7.9 nos muestran los cromatogramas de los diferentes experimentos, donde se puede apreciar la presencia o no de CO y CO_2 .

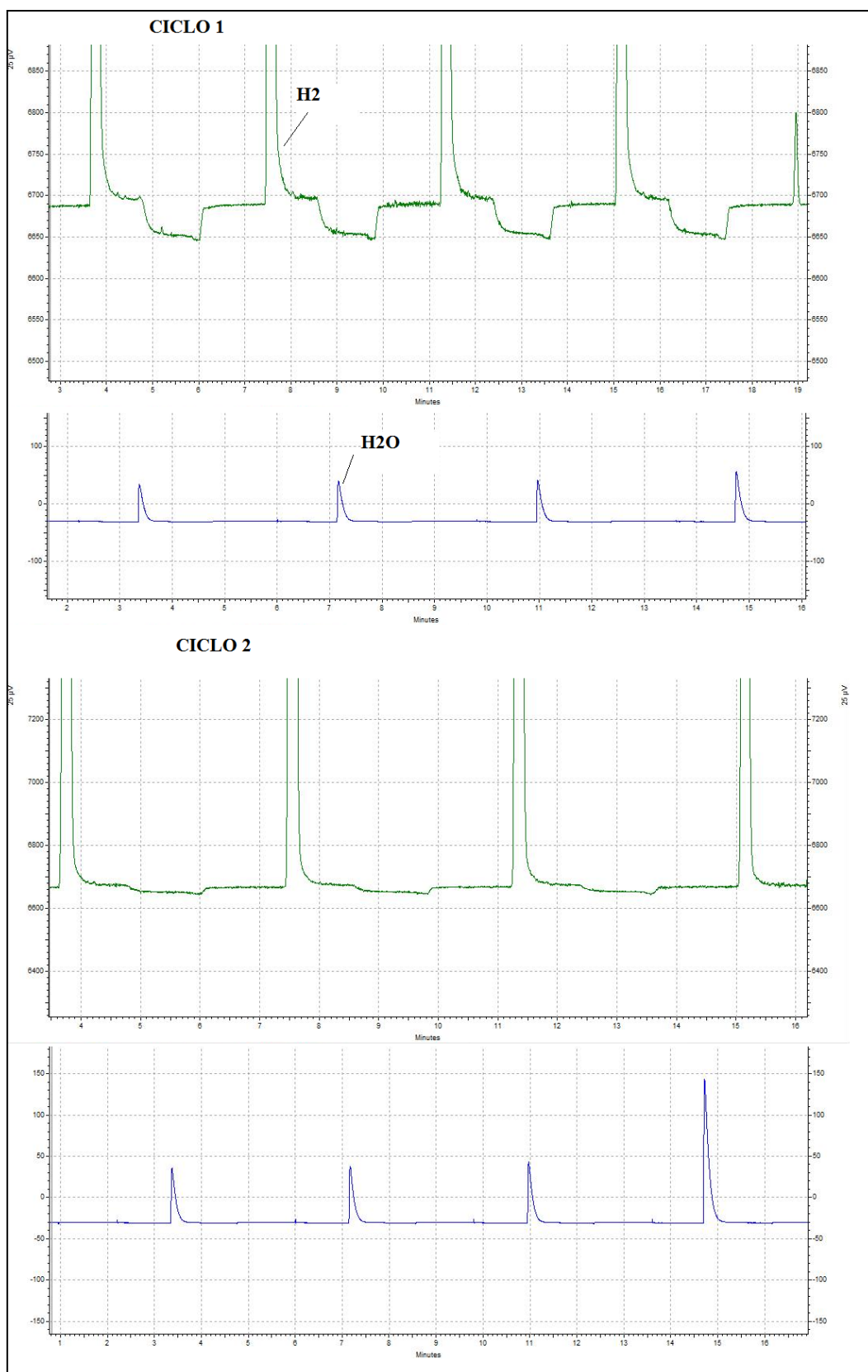


Figura A7.6 Cromatogramas experimento 500°C - 10%CH₄ - 40%H₂.

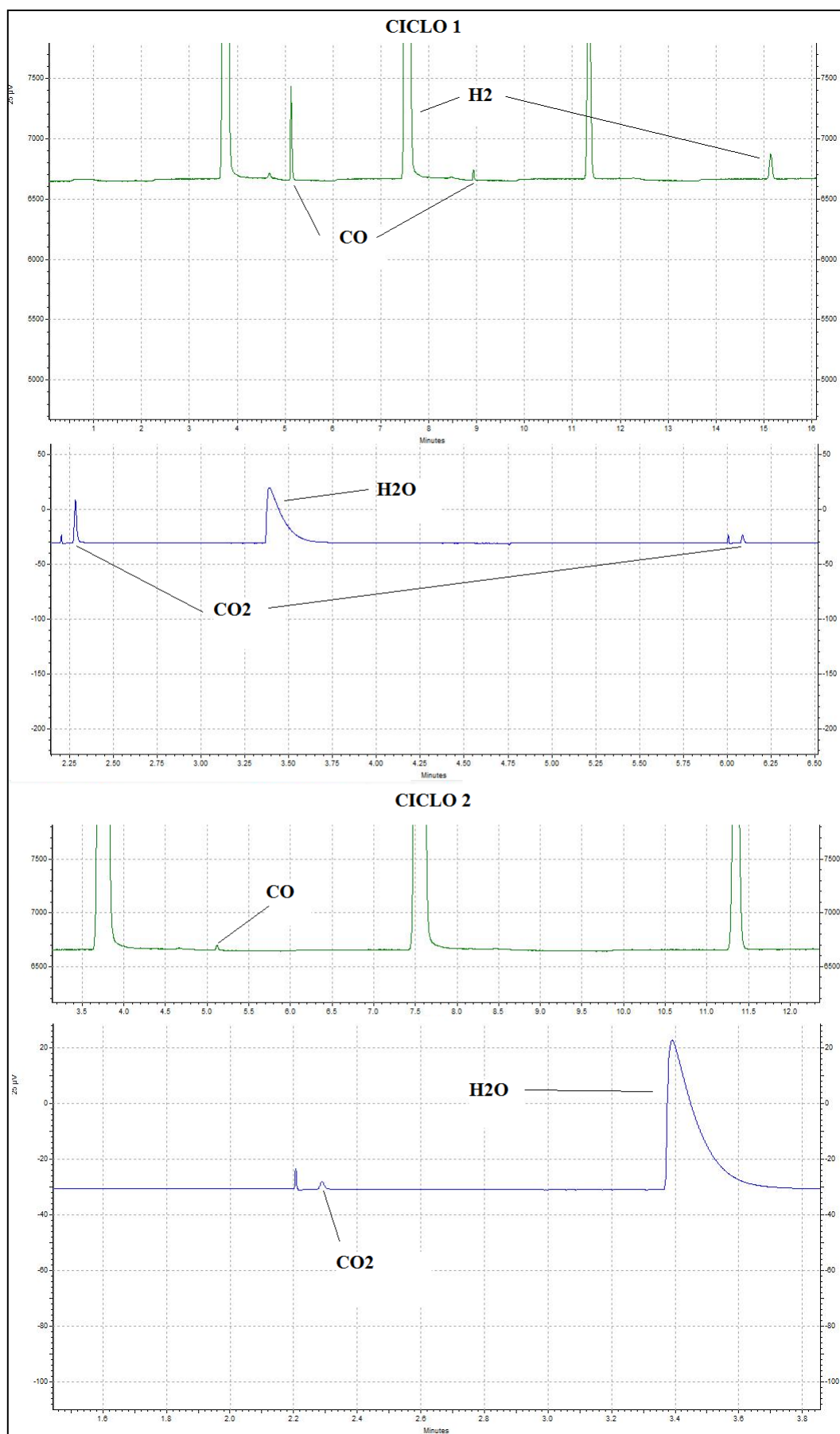


Figura A7.7 Cromatogramas experimento 500°C - 35%CH₄ - 15%H₂.

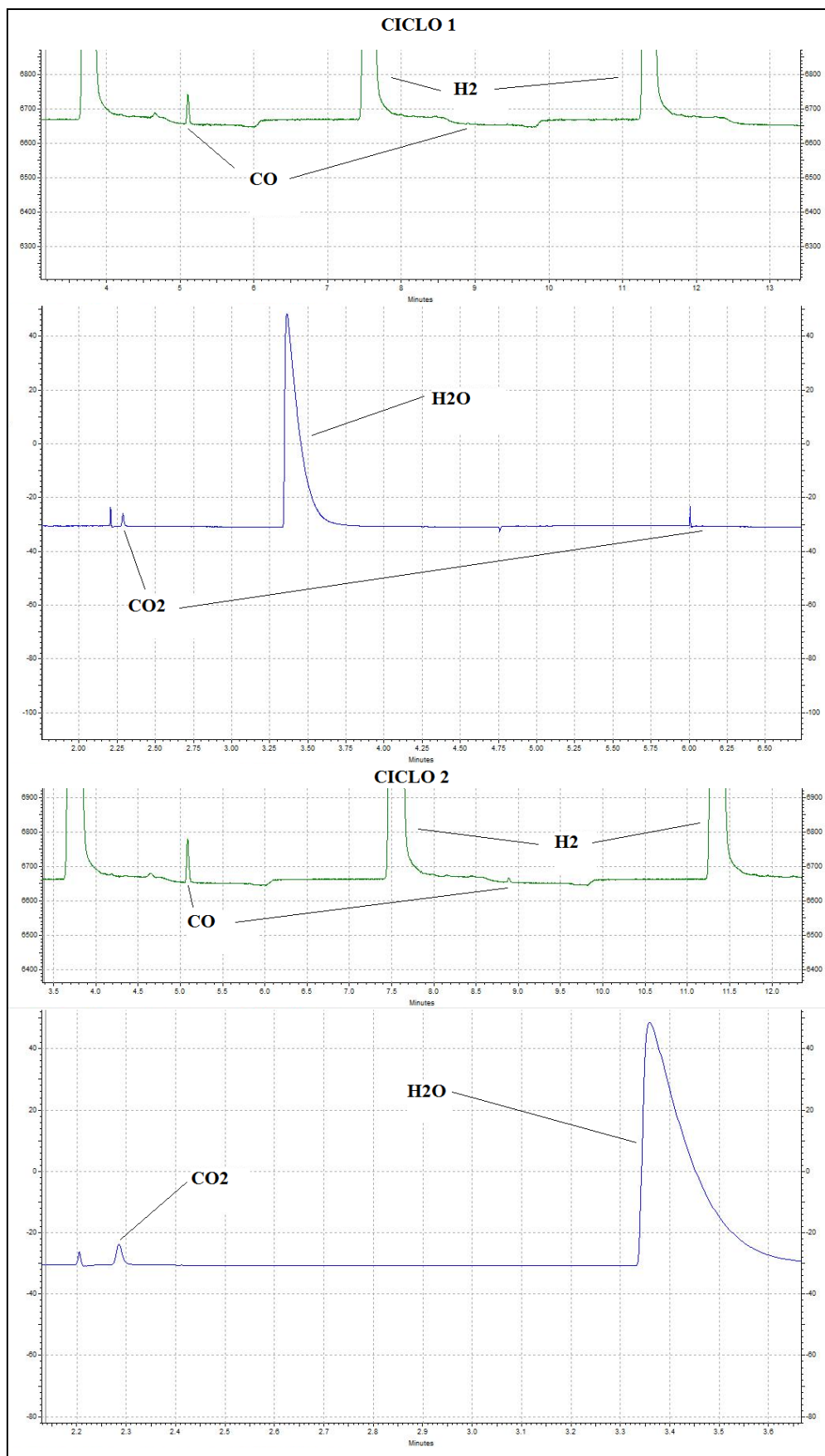


Figura A7.8 Cromatogramas experimento 550°C - 20%CH₄ - 30%H₂.

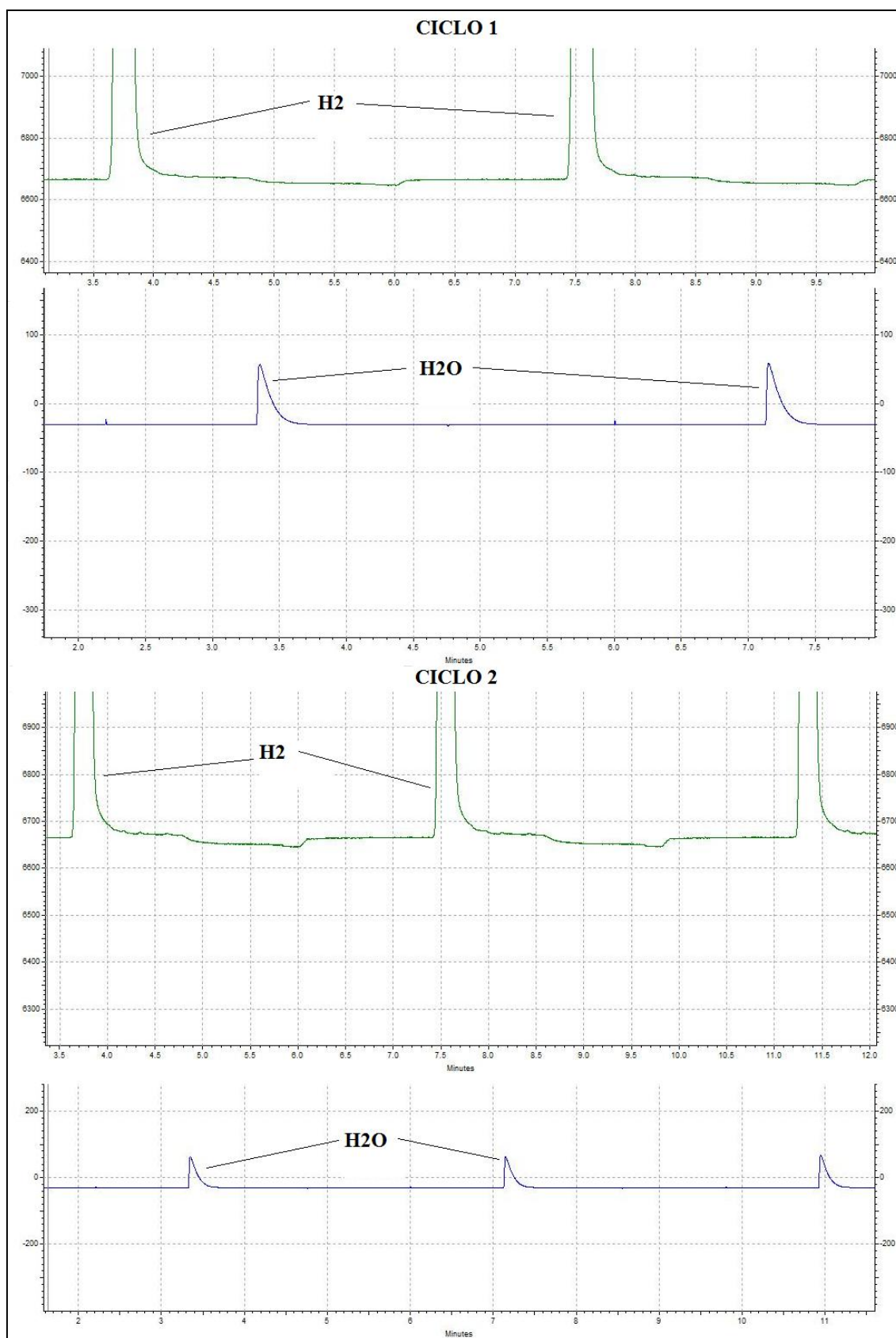


Figura A7.9 Cromatogramas experimento 575°C - 10%CH₄ - 10%H₂.

Se observa que para los experimentos con condiciones 500°C - 35%CH₄ - 15%H₂ y 550°C - 20%CH₄ - 30%H₂ se produce la formación de CO y CO₂ en los dos ciclos del ensayo.

- Ensayos de estabilidad

Con los experimentos de este apartado se pretende estudiar el comportamiento del sólido cuando es sometido a varios ciclos de reducción-oxidación así como comprobar su capacidad de generación de H₂ y si esta se mantiene estable a lo largo de los ciclos.

A raíz de los resultados en termobalanza que se reflejan en las figuras A7.1 y A7.2, se planteó una serie de experimentos para comprobar si el sólido de Mo era capaz de igualar o superar en una serie de ciclos redox las capacidades del sólido de Ce.

Para ello se realizó un ensayo en termobalanza de 7 ciclos con ambos sólidos con idénticas condiciones: 50 %H₂ en reducción, 5 %H₂O en oxidación y 450 °C. Este ensayo se muestra a continuación en la figura A7.10.

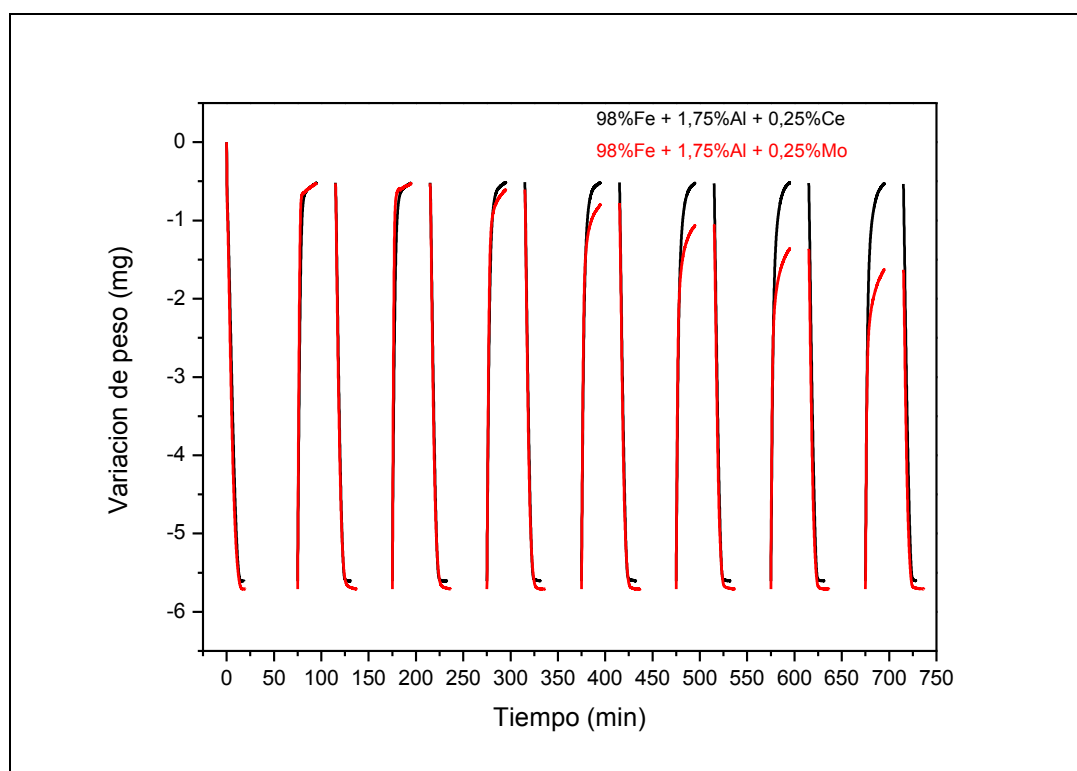


Figura A7.10 Ensayo de estabilidad isoterma a 450° C en termobalanza.

Viendo, que según el experimento de la termobalanza, el sólido de Mo no es estable a 450°C, se planteó realizar dos experimentos en lecho fijo rebajando la temperatura de oxidación, pero manteniendo la temperatura de reducción en 500°C.

Las figuras A7.11 y A7.12 muestran estos experimentos con las temperaturas de oxidación rebajas a 400°C y 350°C, ya que lo normal es hacer los experimentos de forma isoterma, 500°C para las reducciones y oxidaciones.

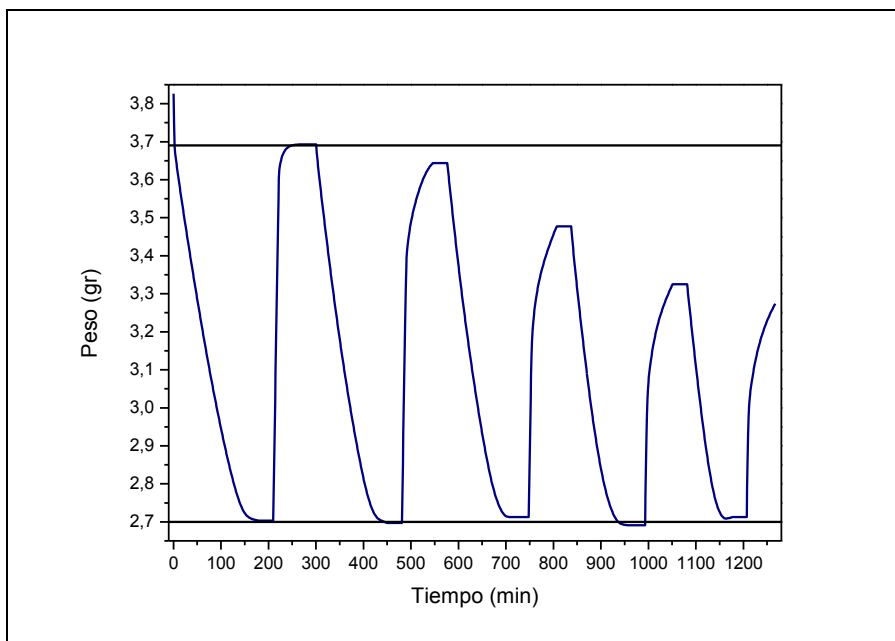


Figura A7.11 Ensayo lecho fijo con temperatura de oxidación de 400°C.

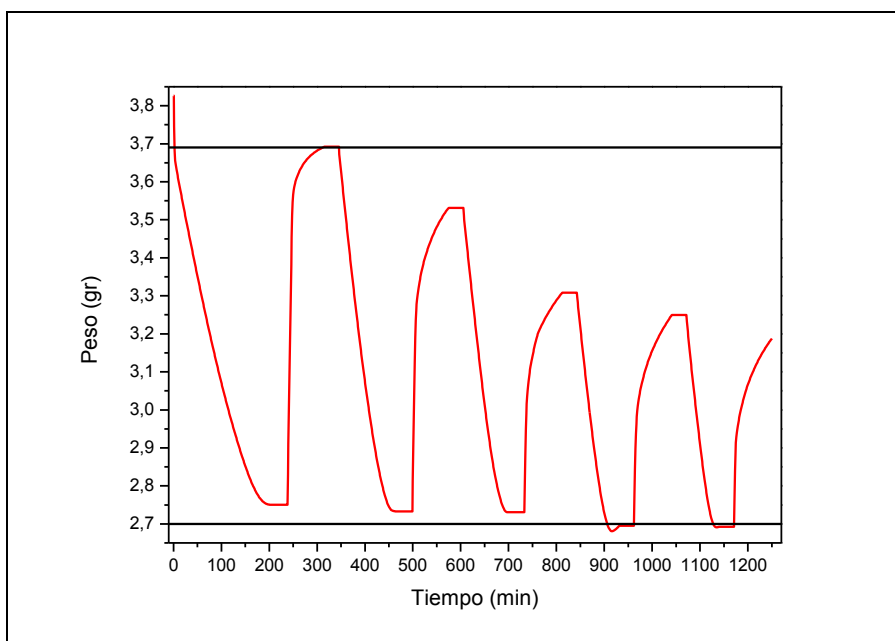


Figura A7.12 Ensayo lecho fijo con temperatura de oxidación de 350°C.

Las gráficas de las figuras A7.11 y A7.12 muestran que el sólido con Mo es inestable a las temperaturas de oxidación de 400 y 350°C y que al disminuir la temperatura aumenta la pérdida de capacidad de reoxidación.

Como último ensayo se realizó un experimento de 17 ciclos para estudiar la estabilidad del sólido en un ensayo largo. Posteriormente los datos obtenidos se compararon con datos de otros trabajos del grupo investigación relacionados con el sólido de Ce.

Para que los datos fueran totalmente comparables, el ensayo de 17 ciclos se realizó en las mismas condiciones con las que se trabajaron en los experimentos con el sólido de Ce, esto es, 50% H_2 y experimento isoterma a 500°C tanto para la reducción como para la oxidación.

En la figura A7.13 se observa este último experimento.

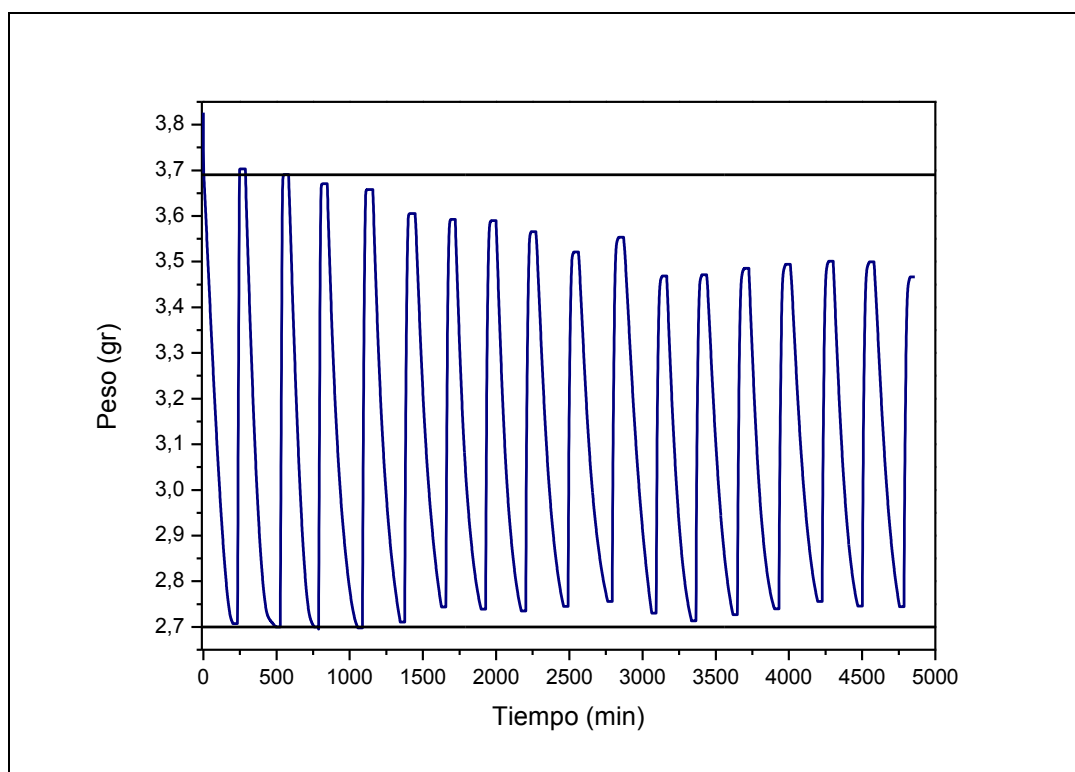


Figura A7.13 Experimento 17 ciclos Mo.

Viendo los resultados de la gráfica de la figura A7.13 se ve que el sólido en los primeros ciclos trabaja muy bien, consiguiéndose ganancias de peso cercanas a las máximas teóricas, lo cual significa que la producción de H_2 hasta el ciclo 3 o 4 es casi la máxima posible. Sin embargo a partir del 5 ciclo el sólido se vuelve más inestable perdiendo capacidad de recuperación, la cual está por debajo de la del sólido con Ce ya que este sí se mantiene estable a lo largo de todos los ciclos (ver figura A7.14).

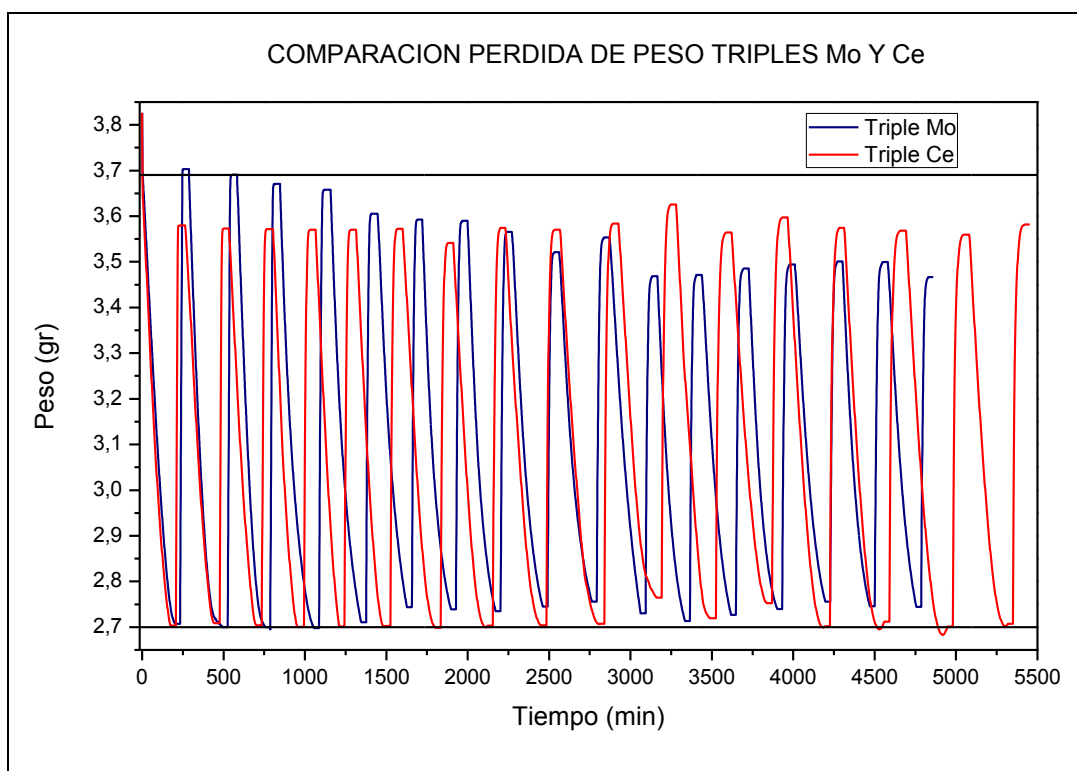


Figura A7.13 Comparación de los experimentos de 17 ciclos con sólido de Mo y de sólido de Ce.