



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



INGENIERIA QUÍMICA

Proyecto Fin de Carrera

PRODUCCIÓN Y PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE FRACCIONES ALCOHÓLICAS DE BIO-OIL MEDIANTE “STEAM IRON”

Autor: Ramón Campo Pelegrin

Director: Paúl Durán Sánchez

Ponente: José Ángel Peña Llorente

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Centro Politécnico Superior (Universidad de Zaragoza)

Curso 2011/2012

Septiembre de 2012

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todos aquellos que han contribuido de forma activa a que este proyecto haya llegado a buen puerto.

No puedo olvidarme de citar el impagable apoyo recibido por mi familia, ni los buenos consejos que me han aportado durante mi vida.

Al igual que merecen una mención mis amigos y compañeros de clase, los cuales han aguantado con mucha paciencia mis interminables historias.

Me ha reconfortado especialmente la cercanía mostrada por todos los colaboradores de este proyecto desde director y ponente a los compañeros de laboratorio, que no han dudado en ningún momento en compartir su experiencia conmigo.

A todos ellos, “Muchas Gracias”.

RESUMEN

Se ha investigado la producción y purificación combinada de hidrógeno a partir de la fracción alcohólica de bio-oil o aceites pirolíticos mediante el proceso “*Steam Iron*”. Para ello se ha empleado metanol como compuesto característico de dicha fracción alcohólica por ser su componente mayoritario.

El estudio ha sido llevado a cabo en un reactor de lecho fijo, utilizando como sólido reaccionante una mezcla de óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) aditivado con ceria (CeO_2) y alúmina (Al_2O_3) conocido como óxido triple.

El proceso “*Steam Iron*” se basa en la generación de hidrógeno a partir de un ciclo de dos etapas. La primera consiste en la reducción del óxido de hierro (III) hasta su estado de oxidación mínimo como hierro metálico (Fe). Posteriormente, se alimenta vapor de agua para reoxidar el hierro metálico donde se produce hidrógeno de alta pureza (al ser separable del agua mediante condensación).

El metanol se alimenta en la etapa de reducción, ya que éste se descompone a altas temperaturas ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$) en H_2 y CO. Estos gases son potencialmente reductores, por lo que son capaces de reaccionar con el sólido hasta obtener hierro metálico.

Durante la etapa de reducción con metanol existe deposición de coque sobre el sólido; sin embargo, esas deposiciones se comportan como inertes al no gasificarse en la etapa de oxidación con vapor de agua en las condiciones de operación estudiadas.

A lo largo de la investigación se ha evaluado la influencia de la temperatura, presión parcial de reactivos en la reducción (metanol) y el número de ciclos redox sobre la producción de hidrógeno generada en las diferentes oxidaciones, y el desgaste en el comportamiento del sólido.

A su vez, se han analizado las deposiciones de carbono que se comportan como inertes respecto a la gasificación con vapor de agua, observando su estructura en forma de filamentos huecos a través de microscopía electrónica de barrido y transmisión.

TABLA DE CONTENIDOS

1. Introducción	- 4 -
1.1. Crisis energética	- 4 -
1.2. Crisis medioambiental	- 5 -
1.3. Estado del bio-oil como materia prima	- 5 -
1.4. Hidrógeno como vector energético	- 6 -
1.5. Métodos de producción de H ₂ .	- 7 -
1.6. Proceso "Steam Iron"	- 8 -
2. Instalación y Metodología Experimental	- 10 -
2.1. Instalación/Descriptiva de la planta	- 10 -
2.2. Descripción del sólido utilizado	- 12 -
3. Estudios Preliminares	- 13 -
3.1. Equilibrios Termodinámicos	- 13 -
3.2. Análisis Termogravimétrico	- 15 -
3.3. Análisis de las restricciones cinéticas.	- 18 -
4. Resultados	- 19 -
4.1. Estudio inicial o Experimento estándar	- 19 -
4.2. Efecto catalítico del óxido triple sobre la descomposición del metanol	- 24 -
4.3. Análisis de la influencia ejercida por la temperatura en la reducción del sólido	- 26 -
4.4. Influencia de la presión parcial de reactantes sobre la reducción del óxido con fresco con metanol	- 29 -
4.5. Análisis del efecto de los ciclos alternados (reducción/oxidación)	- 32 -
4.6. Caracterización de las deposiciones carbonosas	- 35 -
5. Conclusiones	- 40 -
6. Bibliografía	- 42 -
A. Anexos.....	- 45 -
A.1. Estandarización de las medidas en condiciones normales.	- 45 -
A.2. Calibración de medidores-controladores de flujos máscos.	- 45 -
A.3. Selección del método cromatográfico e identificación de los compuestos.	- 48 -
A.4. Calibración cromatográfica	- 52 -
A.5. Descriptiva de la operación en la planta.	- 54 -
A.6. Síntesis de óxido triple por método de citratos	- 57 -
A.7. Caracterización del Óxido Triple	- 58 -
A.8. Análisis restricciones cinéticas	- 66 -
A.9. Análisis de repetitividad	- 69 -

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CRISIS ENERGÉTICA

El desarrollo económico actual se encuentra ligado de forma directa al consumo de energía, por lo que, para mantener el ritmo de crecimiento económico existente, así como una alta calidad de vida, es imprescindible el acceso a una fuente energética abundante en la naturaleza. Además, ésta debe ser de fácil acceso, de bajo coste y preferiblemente con altas tasas de retorno energético. [Züttel et al., 2011]

Actualmente los recursos energéticos encargados de sustentar dicho sistema económico son los combustibles fósiles, y en mayor medida, el petróleo y el gas natural. Estos son empleados para producir electricidad, combustible para transporte, calefacción, así como su valorización por transformación en productos químicos. Por otro lado, su carácter no renovable implica su agotamiento seguro en función del ritmo de explotación de los yacimientos.

De forma añadida, en los últimos años las reservas existentes de petróleo convencional han descendido debido al mayor consumo energético asociado al aumento de la población y ritmo de explotación en los países desarrollados y emergentes.

Para cubrir el aumento de la demanda energética existente, se explotan crudos más pesados (de peor calidad), los cuales poseen tasas de retorno energético inferior a los convencionales, por lo que se precisa un mayor número de recursos para generar la misma cantidad de energía; esto se traduce de forma directa en un aumento en el precio del barril.

Si observamos las previsiones de producción de petróleo para los próximos años (Figura 1.1.) de la agencia internacional de la energía, se estima que existirá un aumento de la producción para cubrir las necesidades energéticas.

Todos estos factores contribuyen al posible escenario futuro conocido como pico de Hubbert ("Peak Oil") en el que exista un descenso/agotamiento de la extracción de recursos petrolíferos.

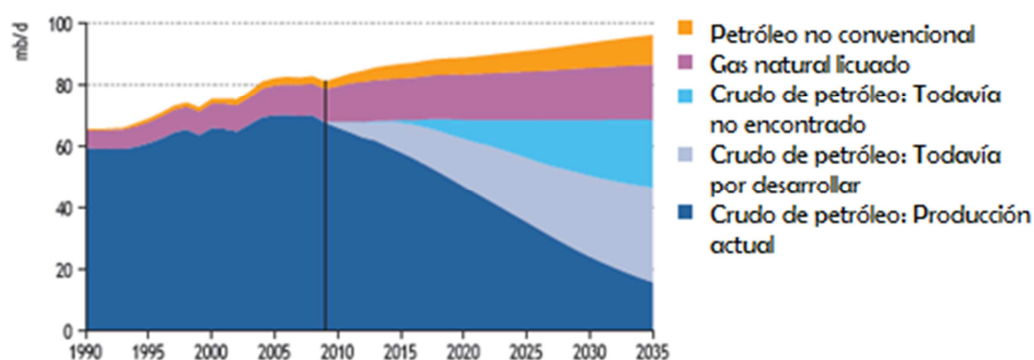


Figura 1.1. – Evolución previa y previsiones de producción de petróleo a partir de 2009 [IEA, 2009]

Para evitar desabastecimientos energéticos, debido al agotamiento de los recursos petrolíferos, es preciso desarrollar nuevas tecnologías energéticas para sustituir a las primeras y crear un nuevo entramado energético que pueda sustentar la economía. En

este punto entrarían en juego un "mix" de tecnologías de producción energética que puedan ser útiles y donde los recursos renovables deben ser considerados con atención.

1.2. CRISIS MEDIOAMBIENTAL

Unido a la transición energética, existe un contexto medioambiental que debe ser tenido en cuenta, ya que el alto ritmo de consumo de combustibles fósiles en los últimos años ha ocasionado desequilibrios medio ambientales como las emisiones de gases de efecto invernadero, CO₂, NO_x, SO_x. [Midilli y Dincer, 2008]

La generación de estos gases supone el aumento de su nivel en la atmosfera ya que previamente se encontraban secuestrados en los recursos fósiles. En el caso del CO₂, que es el más significativo, ha contribuido al aumento de la temperatura terrestre por el apantallamiento de la radiación saliente de la tierra, dando lugar al fenómeno conocido como cambio climático [Quasching, 2005].

Por tanto, es necesario mejorar la explotación de los recursos persiguiendo como objetivo el utilizar energías limpias o cercanas a la emisión-cero de carbono.

Dentro de las alternativas existe la producción mediante energía eólica, solar o biomasa entre otros. Idealmente, la biomasa no contribuye al efecto invernadero ya que el CO₂ desprendido en su combustión o tratamiento procede del ciclo cerrado de la planta.

Entre los posibles usos de la biomasa se contempla la generación de biocombustibles, biogás, gas de síntesis e hidrógeno, que pueden producir energía a partir de desechos ganaderos, agroforestales o de residuos urbanos.

1.3. ESTADO DEL BIO-OIL COMO MATERIA PRIMA

Uno de los posibles recursos energéticos procedente de la biomasa es el bio-oil o aceite pirolítico.

El bio-oil es la fracción líquida que se obtiene como producto de la descomposición térmica de hemicelulosa, celulosa y lignina presentes en la biomasa al llevarse a cabo la reacción de pirólisis (combustión en ausencia de oxígeno) [Demirbas y Gupta, 2010].

En los procesos de pirólisis, además de bio-oil se genera gas y residuo sólido carbonoso (char). Para mejorar las conversiones hacia bio-oil se lleva a cabo la denominada pirólisis rápida. Ésta consiste en calentar de forma acelerada las partículas de biomasa hasta unos 500 °C con tiempos de residencia de vapor inferiores a 1 segundo [Bridgwater, 2011].

El bio-oil obtenido es una mezcla de compuestos orgánicos oxigenados muy diversos con un contenido acuoso variable. La composición de éstos por tanto depende directamente del origen de la biomasa, y los parámetros de pirólisis. El agua presente en el bio-oil no puede ser separada por métodos convencionales ya que forma una emulsión siendo su contenido habitual desde un 15 a un 30 % en peso [Bridgwater, 2011].

En la Tabla 1.1 se presenta un ejemplo de bio-oil caracterizado, en el cual se presenta la composición elemental en peso de C, H, O y N en base seca, la cantidad de agua presente, el grado de acidez, viscosidad, etc.

Entre las propiedades más importantes cabe destacar que el bio-oil presenta un pH bastante ácido (2,5) y un poder calorífico cercano a los 17 MJ/kg, unas tres veces inferior a los combustibles diesel.

La existencia de agua (en torno al 25 % en peso) y su alta composición en oxígeno restan calidad a su uso como combustible; sin embargo, puede ser una materia prima apta para la producción de hidrógeno.

Tabla 1.1 – Ejemplo de Propiedades de Bio-oil [Adaptado de Czernik y Bridgwater, 2004].

Propiedades Bio-oil	Valor
Contenido de agua (% peso)	25 %
pH	2,5
Densidad	1,2 kg/L
Análisis Elemental (% peso)	
C	56 %
H	6 %
O	38 %
N	0-0,1 %
HHV (<i>Poder calorífico superior</i>)	17 MJ/kg
Viscosidad (40 °C ; 25% H ₂ O)	40-100 mPa·s
Sólidos (char) (% peso)	0,1 %
Residuo destilación vacío (% peso)	>50 %

A su vez, la caracterización del bio-oil se realiza agrupando los compuestos orgánicos por grupos con características similares, como ácidos, ésteres, cetonas aldehídos, alcoholes, fenoles, pudiendo variar su importancia en función del origen y del proceso de obtención.

Citando el ejemplo del residuo de serrín de pino [Bertero et al., 2012], la fracción alcohólica puede presentar prácticamente un 10 % (en peso) del bio-oil, siendo su componente mayoritario el metanol, que alcanza más de un 8 % (en peso), motivo por el cual fue escogido como componente característico de la fracción alcohólica dentro de este estudio.

1.4. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El hidrógeno (H₂) es el compuesto más abundante en el universo, aunque no se encuentra de manera natural en estado libre, sino siempre formando compuestos. Puede ser obtenido a partir del tratamiento de materias primas como el petróleo, gas natural, agua o materia orgánica, donde se encuentra ligado a otros átomos de los que debe ser separado en función de la pureza deseable.

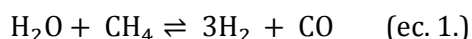
La idea de obtener y utilizar el hidrógeno como transportador de energía o vector energético surge de la alta densidad energética por unidad de masa que éste posee (143

MJ/kg), junto con la posibilidad de almacenarlo y transportarlo. De forma añadida, su combustión es limpia ya que no genera emisiones de CO₂ y permite la liberación de energía de forma controlada. En la actualidad la principal desventaja que presenta es que su proceso de obtención y purificación requiere un alto consumo energético [Mazloomi y Gomes, 2012].

1.5. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE H₂.

Existe una gran diversidad de procesos de producción de H₂ en función del volumen a generar y de la pureza requerida; sin embargo, los altos costes energéticos necesarios para su producción hacen que a día de hoy la mayoría de la producción se realice a partir de combustibles fósiles.

El método más común es el realizado a través de la reacción de reformado de hidrocarburos, como por ejemplo, el reformado de metano con vapor (ec. 1.), por el que se genera casi el 48 % del hidrógeno utilizado [Bleeker, 2009].



Cabe destacar, que también existe una parte de la producción procedente de recursos renovables tales como la biomasa o electrólisis combinada con fuentes renovables como la energía eólica o solar para generar H₂. [Hansen y Fjermestad, 2006]. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de los principales recursos para la producción de H₂ y la dirección de su demanda, siendo destacable su uso en pilas de combustible.

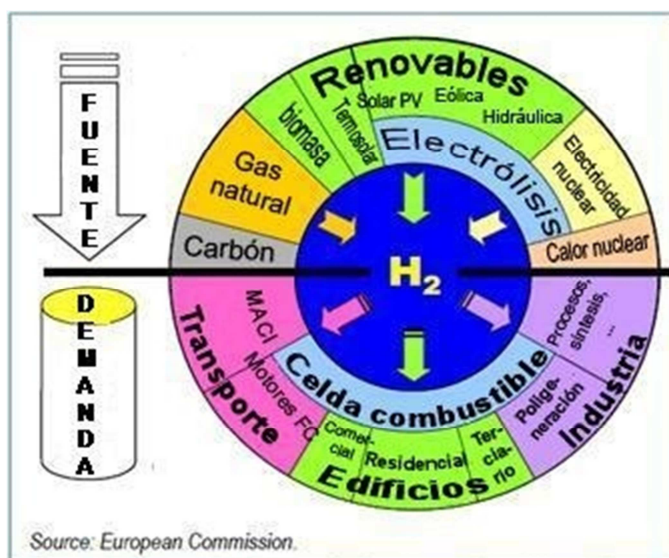


Figura 1.2. - Esquema conceptual de la demanda y consumo de H₂. (Adaptado de Hansen y Fjermestad, 2006).

En función de su aplicación final es importante adaptarse a la pureza requerida para su aplicación. De forma que en la alimentación para pilas de combustible como las de tipo PEMFC (Pila de combustible de polielectrolito), es imprescindible emplear H₂ de alta pureza, ya que concentraciones superiores a 30 ppm pueden suponer un efecto contaminante sobre el catalizador [Hacker et al., 2000].

1.6. PROCESO “STEAM IRON”

El proceso “*Steam Iron*” se desarrolló como método para la producción de hidrógeno a principios del s.XX. Su contribución a la producción global ha perdido peso en las décadas de los treinta y cuarenta del pasado siglo, influenciada por la aparición de procesos productivos más económicos como el reformado de hidrocarburos o de gas natural.

En la actualidad se ha retomado su interés debido a la posibilidad de generar hidrógeno de alta pureza, valorizable para el uso en pilas de combustible, utilizando hidrocarburos procedentes de materias primas renovables [Hacker et al., 2000].

El proceso “*Steam Iron*” está basado en las características redox de los óxidos de hierro y la reacción del hierro reducido con vapor de agua para generar hidrógeno.

La operación se basa en un ciclo alternado de etapas de reducción y oxidación, de tal forma que en la reducción el óxido de hierro prepare al sólido para la siguiente etapa de oxidación o producción de hidrógeno.

En la etapa de reducción, se alimenta un gas con alto poder reductor (H_2 , CO o hidrocarburos –por ejemplo bio-oil–), que permita el paso del óxido de hierro (III) a una forma más reducida.

El siguiente paso consiste en la producción de hidrógeno, alimentando al sólido reducido vapor de agua como agente oxidante. El hierro vuelve a oxidarse completando su ciclo redox y se genera hidrógeno de alta pureza que es fácilmente separable del agua por condensación de ésta.

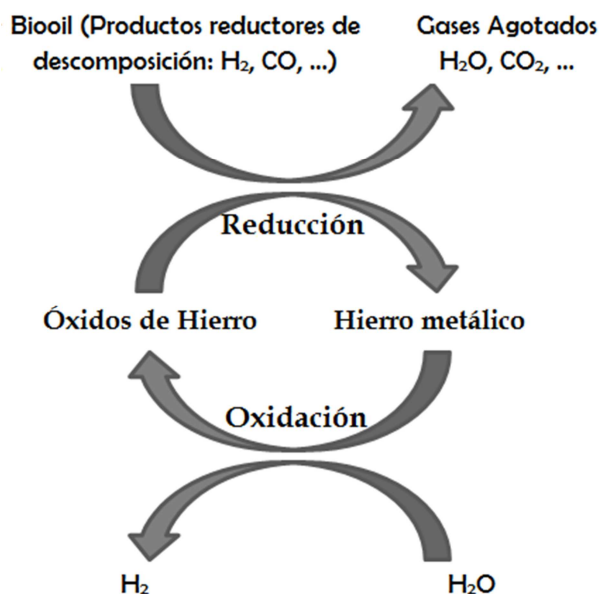


Figura 1.3. - Esquema del proceso “*Steam Iron*” para la producción de hidrógeno a partir de bio-oil [Adaptado de Peña et al., 2010].

Los diferentes estados por los que van pasando los óxidos de hierro en su reducción [Hacker et al., 1998], van desde su máximo estado de oxidación conocido como hematita (Fe_2O_3), hacia hierro más reducido, transformándose primero en magnetita (Fe_3O_4) y dependiendo de las condiciones de operación wustita (FeO) y finalmente hierro metálico

(Fe) para completar la reducción. El proceso de oxidación es análogo en el sentido inverso (Tal como se observa con ec. 2.).

Hematita (Fe_2O_3) \rightarrow Magnetita(Fe_3O_4) \rightleftharpoons Wustita (FeO) \rightleftharpoons Hierro metálico (Fe) (ec. 2.)

Para mejorar las propiedades del óxido de hierro III de partida, se introducen óxidos metálicos en su estructura en forma de aditivos (pequeña proporción). Éstos tienen la finalidad de mejorar la estabilidad del sólido, disminuir la temperatura de operación o alargar la vida de operación del óxido [Lorente et al., 2009]. En este estudio fueron añadidos óxidos de cerio y aluminio (CeO_2 y Al_2O_3), los cuales mejoran la estabilidad térmica durante los repetidos ciclos redox sin afectar la velocidad de reacción.

2. INSTALACIÓN Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. INSTALACIÓN/DESCRIPTIVA DE LA PLANTA

La experimentación realizada a lo largo de este proyecto se desempeñó en las instalaciones del “Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno” perteneciente al I3A (Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón).

La planta de trabajo se modificó con respecto a anteriores proyectos para adecuarla a la experimentación con líquidos y sus condiciones de operación. La Figura 2.1 muestra la disposición del sistema experimental que se describe a continuación.

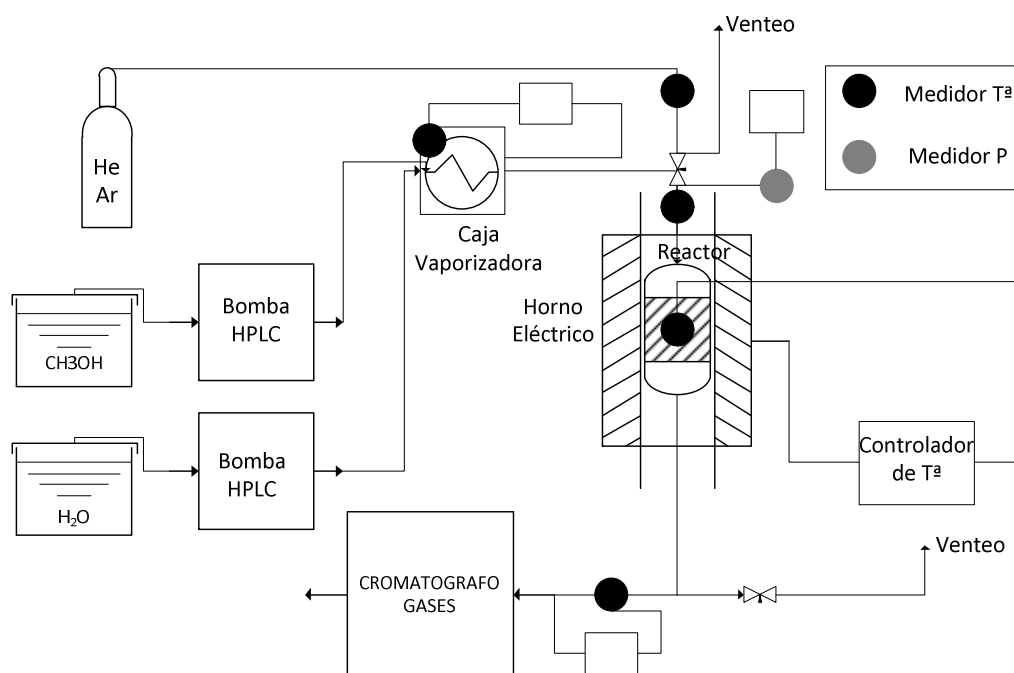


Figura 2.1. – Diagrama de flujo del sistema experimental utilizado

A lo largo del proceso de adaptación a dicho proyecto se prestó especial atención a las diferentes condiciones de trabajo entre las etapas de oxidación y reducción, así como a un diseño robusto que implicase el menor número de cambios entre la alternancia de dichas etapas.

El sistema experimental se centra en un reactor de lecho fijo cilíndrico de cuarzo (diámetro interno 13 mm, longitud 420 mm). El lecho de sólido está asentado sobre una placa porosa también de cuarzo (diámetro de poro de 90 μm) y está constituido por 2,5 g de sólido (63,75 % “Triple”, 36,25 % sílice) (descripción del sólido explicada en el Apartado 2.2).

En su interior, existe una vaina de cuarzo que recorre su longitud hasta la placa porosa donde se coloca un termopar tipo K (rango de medición efectivo entre 200 y 1200 $^{\circ}\text{C}$) para el control de la temperatura. La entrada de gases se produce por la entrada lateral que existe en la parte superior y la salida por la rama vertical inferior.

El sólido se introduce en el reactor por la rama lateral con ayuda de un embudo de vidrio, evitando la presencia de electricidad estática que lo adhiera a las paredes.

Para la etapa de reducción se utiliza metanol (presión parcial en función del experimento, con rango entre 0,1 y 0,06 bar) diluido en helio. Para las etapas de oxidación se adiciona agua (presión parcial 0,25 bar) diluida también en helio. De forma adicional, se adiciona argón como patrón interno.

Tanto el metanol como el agua son dosificados como líquidos con la ayuda de una bomba HPLC, que puede suministrar caudales entre 0,001 y 5 mL/min como líquido (fueron utilizadas 2 bombas primero una bomba Waters 515 y posteriormente una bomba Shimadzu LC-20AT de similares prestaciones).

Posteriormente, dichos caudales de líquido son calentados y gasificados mediante un vaporizador de 200 W de potencia (130 °C para el metanol y 200 °C para el agua), paso previo a ser alimentados al reactor en fase gaseosa junto con el caudal de gases inertes.

La adición de gases de dilución se realizó mediante medidores controladores de flujo máscicos Brooks 5850 y Alicat Scientific (la calibración de medidores está detallada en el Anexo A.2).

Se utilizó un caudal total de gas 250 NmL/min, tanto para las etapas de reducción como para las de oxidación. Dicho caudal es suficiente para garantizar que no exista control difusional externo (ver Anexo A.8).

El rango de temperaturas de trabajo utilizado va de 600 °C a 800 °C para la etapa de reducción. Para la etapa de oxidación se mantuvo siempre una temperatura constante de 500 °C basándose en trabajos previos del grupo [Peña et al., 2006]. El aporte de calor al reactor se realiza mediante un horno eléctrico de 1200 W marca TELLSA controlado por un PID marca Fuji modelo PXR4.

Todos los tramos de la instalación a partir de los medidores de flujo se encuentran conformados por tuberías de acero ANSI 316 (1/4, 1/8 y 1/16 de pulgada), y calorifugados externamente con resistencias eléctricas (marca Omega modelo FGR) (temperaturas >150 °C) para garantizar que las corrientes gaseosas no presentasen condensación.

Tanto las líneas, vaporizador y el horno se controlan mediante termopares tipo K de Inconel®.

Además se realizó un control de la sobrepresión tanto en las líneas de alimentación como las de venteo usando transductores de presión (marca RS medida entre 0 y 10 bar), con el propósito de que las corrientes de líquidos vaporizados e inertes al mezclarse no fueran influenciados en su composición por la presión.

La composición de la corriente gaseosa de salida es analizada en su totalidad (agua y metanol inclusive) mediante cromatografía de gases (detectores TCD) utilizando un cromatógrafo Agilent 7890A (Para condiciones y calibración del equipo, véase Anexos A.3, A.4).

2.2. DESCRIPCIÓN DEL SÓLIDO UTILIZADO

El sólido reaccionante empleado es una mezcla de 98% de Fe_2O_3 (hematita) aditivado con Al_2O_3 (alúmina) en una proporción de 1,75% y CeO_2 (ceria) en un 0,25 %, al cual se conoce como “óxido triple” o “sólido triple”. Todos los porcentajes lo son en peso.

La síntesis del mismo se realizó en el laboratorio de acuerdo a la técnica “sol-gel” [Alifanti et al., 2002]. Previo a su uso, el sólido fue calcinado a 800 °C, molido y tamizado para obtener un diámetro de partícula comprendido entre 160 y 200 μm . La obtención del sólido puede consultarse de manera más detallada en el Anexo A.5.

Los aditivos empleados confieren a la hematita una mejora de las propiedades para el proceso “Steam Iron”. El aporte de la alúmina disminuye los efectos de sinterización del sólido al ser sometido a altas temperaturas, lo que deriva en una mayor eficiencia y estabilidad a lo largo de los ciclos. De forma añadida, la ceria confiere una mejora en la velocidad de las reacciones redox [Durán et al., 2008]. A las temperaturas de trabajo tanto el CeO_2 como Al_2O_3 no se reducen por efecto del metanol, al requerir éstos temperaturas mucho más altas [Binnewies y Milke, 2002].

A su vez, el óxido triple se mezcla de forma mecánica con sílice (SiO_2) del mismo diámetro de partícula para conferirle una mejor transmisión de calor al sólido, y evitar efectos de sinterización entre partículas, formación de puntos calientes o de caminos preferenciales.

a) Caracterización de sólidos

La caracterización del sólido “triple” en sus diferentes estados de oxidación se presenta en el Anexo A.7, prestando atención especial a los análisis por difracción de rayos X (XRD), y espectrometría electrónica de barrido (SEM).

A su vez se caracterizó el coque depositado en algunos experimentos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y por microscopía electrónica de transmisión (TEM), cuyos resultados pueden comprobarse en el Apartado 4.6 y Anexo A.7.

3. ESTUDIOS PRELIMINARES

3.1. EQUILIBRIOS TERMODINÁMICOS

Para fundamentar el uso de metanol como gas reductor se realizó un análisis termodinámico de su proceso de descomposición. Asimismo, también se incluyeron en el análisis las posibles reacciones de reducción y oxidación, tanto de las especies generadas la oxidación con agua y los diferentes estados de oxidación del sólido.

La selección de las reacciones en función del rango de temperaturas facilita la interpretación de los resultados obtenidos a la salida del lecho, así como la influencia sobre el mismo sólido.

El análisis termodinámico se realizó con el programa informático HSC Chemistry 5®, el cual posee un gran potencial en el cálculo de equilibrios termodinámicos mediante minimización de la energía libre de Gibbs. [<http://www.chemistry-software.com>].

En la Figura 3.1 se presenta el equilibrio de descomposición del metanol (presión parcial 0,10 bar) a diferentes temperaturas. Se observa como los productos mayoritarios son el H₂ y el CO, así como la aparición más notable de H₂O, CH₄ y CO₂ a bajas temperaturas.

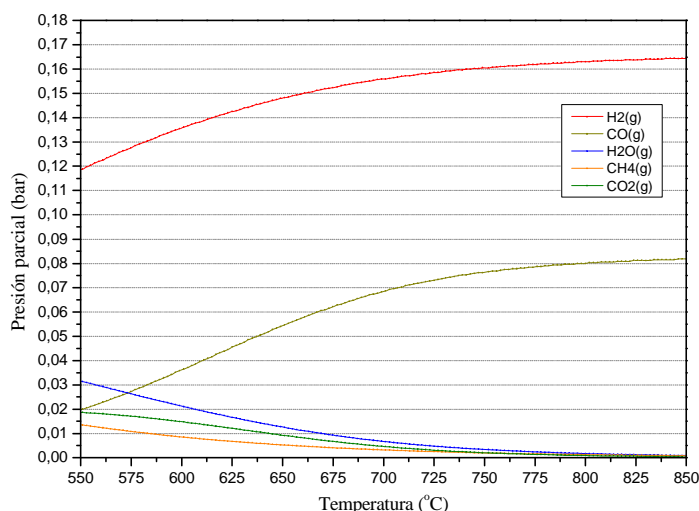
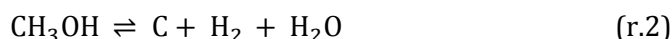
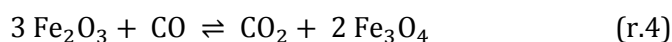
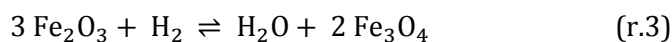


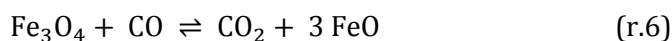
Figura 3.1. – Equilibrio termodinámico y evolución a productos para la descomposición de metanol a diferentes temperaturas minimizando la energía libre de Gibbs.

El metanol actúa como gas reductor debido a los productos de su descomposición térmica. Las posibles reacciones de descomposición se describen mediante las reacciones r.1 y r.2.

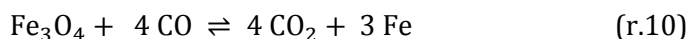
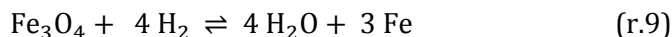


La presencia de una corriente reductora, como la resultante de r.1, facilita la reducción del óxido de hierro III hasta su estado metálico reducido a través de varias etapas (r.3 a r.8) dependiendo de las condiciones de operación (temperatura y presión parcial de reactivos y productos fundamentalmente):





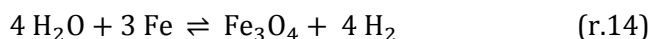
O en su forma conjunta, puede agruparse según (r.9) (proveniente de la suma de r.5 y r.7) y (r.10) (proveniente de r.6 y r.8):



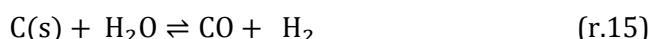
A su vez, se tienen presentes las diferentes interacciones entre reactivos y productos de reacción que pueden derivar en reacciones como: "Metanación" (r.11), "Water Gas Shift" (r.12) o "Boudouard" (r.13).



La etapa de oxidación a partir de hierro metálico con agua es más simple (r.14). Únicamente se espera obtener la inversa de las reacciones (r.5 y r.7) para las condiciones de trabajo:



La oxidación que proporcionaría la reacción inversa de (r.3) no se alcanzaría para las condiciones utilizadas debido a limitaciones termodinámicas de temperatura y presiones parciales. De forma adicional, el coque generado en la reducción podría ser gasificado durante la oxidación de acuerdo a la reacción (r.15).



La Figura 3.2. presenta el diagrama (Bauer-Glaessner) de los equilibrios termodinámicos entre fases sólidas dependiendo de las presiones parciales de especies reductoras (H_2 y CO) y oxidantes (CO_2 y H_2O).

El rango de trabajo escogido varía desde 600°C hasta 800°C para favorecer la obtención de una corriente rica en H_2 y CO por descomposición de metanol, sin incurrir en un mayor gasto energético.

Las necesidades termodinámicas obtenidas del diagrama de Bauer-Glassner para que suceda la reducción completa hasta hierro metálico a estas temperaturas son:

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} > 3 \quad \text{ó} \quad \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} > 1,127 \quad \text{para } 600^\circ\text{C}$$

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} > 1,857 \quad \text{ó} \quad \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} > 0,887 \quad \text{para } 800^\circ\text{C}$$

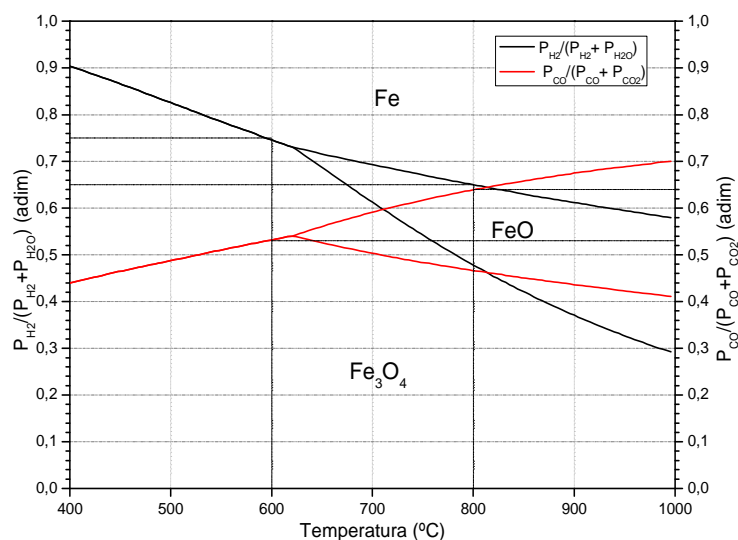


Figura 3.2. - Diagrama Bauer-Glaessner de equilibrio de óxidos de hierro en fase sólida.

3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

A continuación se presenta la experimentación realizada en una termobalanza NETZCH STA 449F3 JUPITER para las reducciones de sólido "triple" empleando metanol diluido durante la reducción, así como vapor de agua durante la oxidación.

a) Reducción con metanol en rampa de temperatura

La Figura 3.3. muestra la pérdida de masa normalizada respecto a la masa inicial de sólido, al ser sometido a una atmósfera reductora consistente en 100 NmL/min de metanol (presión parcial 0,10 bar) diluido en He (hasta presión atmosférica), siguiendo una rampa de temperatura de 5 °C/min desde 150 °C hasta 1000 °C.

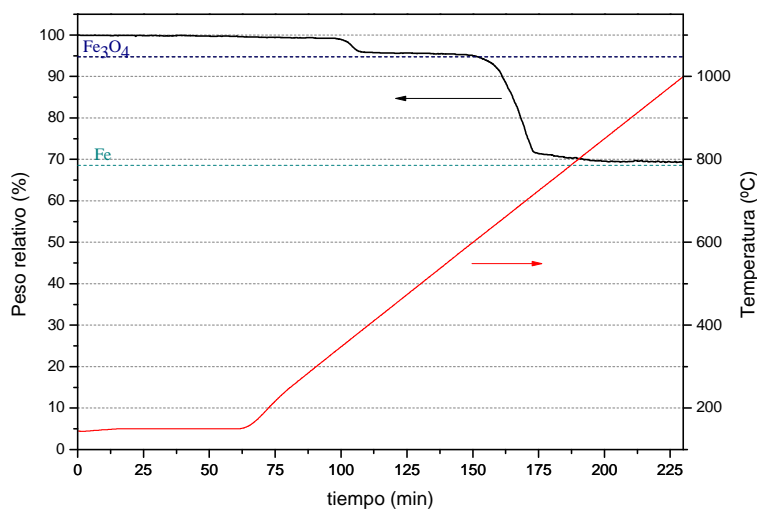


Figura 3.3. - Pérdida de masa normalizada (respecto a la masa de muestra) durante la reducción de óxido triple fresco con metanol en rampa de temperatura ($\beta = 5$ °C/min, $P_{CH_3OH} = 0,10$ bar).

En los primeros minutos de reacción, que corresponden a una temperatura entre 350 °C y 400 °C, se produce el paso de hematita (Fe_2O_3) a magnetita (Fe_3O_4). La cantidad de sólido que se esperaría tener por la eliminación de oxígeno estequiométrico corresponde a un peso teórico del 94,72 % respecto al inicial (pérdida del 5,28 %).

El sólido no continúa su reducción hasta alcanzar los 600 °C, donde se inicia el paso de magnetita (Fe_3O_4) a hierro metálico (Fe). Este último paso se completa antes de alcanzar los 750 °C. El proceso de reducción completa (máximo teórico estequiométrico), debería dejar la muestra en un 68,54% de la masa inicial, valor que se alcanza a temperaturas ligeramente superiores al entorno de los 850 °C.

Estos resultados llevan a considerar que la utilización de temperaturas superiores a 600 °C parecen viables para conseguir la reducción del "óxido triple" con metanol.

A su vez, no se observó deposición apreciable de especies carbonosas en el sólido ya que no se observa ganancia de masa a lo largo de la reducción y ésta es coincidente con la teórica estequiométrica.

Como consecuencia de estas observaciones se escogió la temperatura de 700 °C, como aquella a la que se produce la máxima velocidad de transformación entre la especie magnetita (Fe_3O_4) y la especie completamente reducida (Fe).

b) Reducción de sólido triple fresco con metanol a 700 °C

A continuación en la Figura 3.4. se muestra la evolución del óxido "tiple" fresco para la reducción con metanol (presión parcial 0,10 bar), manteniendo condiciones de operación isotermas de 700 °C.

Se produce la pérdida de peso correspondiente al paso de hematita a magnetita. Éste paso es muy rápido como se puede observar en la pendiente casi vertical (31 minutos). De forma inmediata continua la reducción a hierro metálico, por medio de un cambio en la pendiente de peso relativo, la cual corresponde a una menor velocidad de reducción.

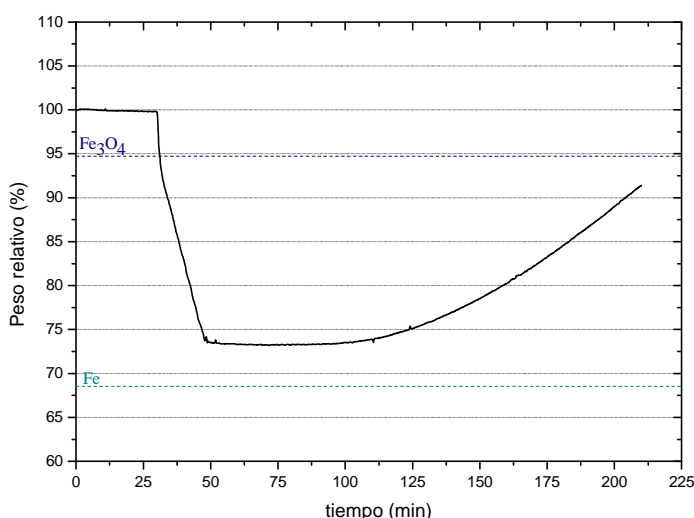


Figura 3.4. - Pérdida de masa normalizada (respecto a la masa de muestra) durante la reducción de óxido triple fresco con metanol a 700 °C.

Sin embargo, no se puede verificar si existe reducción completa hasta Fe (el peso teórico relativo corresponde a un 68,54 % del inicial), ya que existe un efecto simultáneo de ganancia de peso por deposición de coque sobre el sólido. La formación de este residuo carbonoso parece deberse a la descomposición catalizada por el hierro metálico (Fe) como se demostrará más adelante.

A su vez puede apreciarse como la ganancia de peso debido al coque es progresiva, debiendo ese aumento de peso con el tiempo de forma debido a la nucleación y el crecimiento continuado de la presencia de coque sirve como promotores de crecimiento.

A su vez se puede apreciar como el aumento del contenido de coque sirve de promotor para continuar su crecimiento.

c) Oxidación con agua en rampa de temperatura de sólido triple previamente reducido con metanol (coquizado)

Una vez concluida la reducción isoterma con metanol a 700 °C, se dejó enfriar el sólido manteniendo la atmósfera inerte y se sometió a la oxidación con vapor de agua para observar el comportamiento del sólido y las posibles deposiciones carbonosas.

Para este experimento se alimentó vapor de agua (0,25 bar) diluido con helio (hasta 1 bar) hasta completar un caudal de 100 NmL/min, con una rampa de temperatura de 5 °C/min partiendo de 150 °C hasta 1000 °C (Figura 3.5.).

Existen 2 efectos distintos, en primer lugar la oxidación del hierro metálico por efecto del vapor de agua, marcado por el incremento de peso durante el experimento. Dicha oxidación se inicia prácticamente desde 150 °C, acentuándose a los 300 °C, y siendo mucho más intensa a partir de los 500 °C hasta los 800 °C aproximadamente. Sin embargo, no se logra diferenciar los diferentes estados intermedios de oxidación del hierro muestra lo largo de la reducción.

Además, en la figura se pueden apreciar dos tramos de caída de peso, el primero entre 500 y 600 °C, muy probablemente debido a la gasificación del coque amorfo depositado, y otra a los 800 °C, mucho más acusada, correspondiente a la gasificación de un coque más estructurado (cristalino) [Peña et al., 1996]. Estas conclusiones preliminares fueron ratificadas mediante SEM y TEM posteriormente y se describen en el Apartado 4.6. Adicionalmente, la ganancia de peso producida tras la gasificación del coque indica que todavía quedaban óxidos de hierro no oxidados en su totalidad.

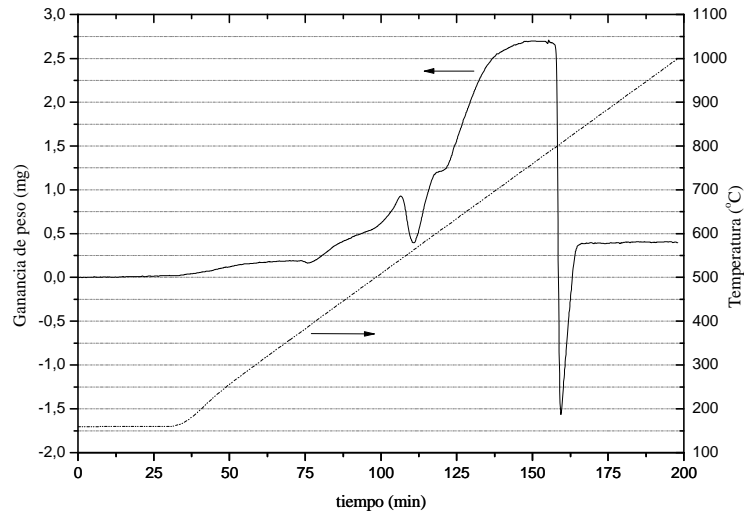


Figura 3.5. – Oxidación del sólido previamente reducido y coque con vapor de agua en rampa de temperatura. ($\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ bar}$).

3.3. ANÁLISIS DE LAS RESTRICCIONES CINÉTICAS.

Con el fin de evitar restricciones difusionales internas y externas que controlasen la velocidad de reacción, se estudio la influencia del tamaño de partícula crítica en el régimen cinético de reacción, así como el caudal y peso de sólidos adecuados para que al mantener una relación peso-caudal (W/F_{A0} , $\text{g}\cdot\text{min}/\text{NmL}$) constante no existiesen restricciones por difusión externa. El análisis se describe en el Anexo A.8, obteniéndose un tamaño de partícula de 160-200 μm , un caudal de 250 NmL/min y 2,5 g de sólido para mantener un $W/F_{A0} = 0,01 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{NmL}$.

4. RESULTADOS

La experimentación ha permitido analizar la influencia de las variables: temperatura de reducción, presión parcial de metanol en la reducción o número de ciclos. El estudio de dichas variables permite obtener valores de eficacia del sólido en la producción de hidrógeno, selectividad y conversión de los gases de salida, así como grado de desgaste del sólido a lo largo de los ciclos.

Los estudios preliminares permitieron elaborar una serie de experimentos que quedan reflejados en la Tabla 4.1. En ésta se presentan las condiciones de operación para el experimento estándar así como el resto de experimentos y las variables modificadas respecto al experimento de referencia.

Tabla 4.1. - Resumen de las condiciones de operación aplicadas a cada experimento.

Experimento Estándar					
Sólido Empleado		Condiciones Reducción		Condiciones Oxidación	
Peso Sólido	2,5 g	Temperatura	700 °C	Temperatura	500 °C
		Presión Total	1 bar	Presión	1 bar
Composición	63,75% Triple	P parcial CH ₃ OH	0,10 bar	P parcial H ₂ O	0,25 bar
	36,25% Sílice	P parcial Ar	0,05 bar		
		Caudal	250 NmL /min	Caudal	250 NmL /min

Tabla experimentos por variables modificadas					
Influencia de la P _{CH₃OH} (reducción)		Influencia de T _{red}		Influencia entre ciclos redox completados	
Exp. Estándar	0,10 bar	Exp. Estándar	700 °C	Exp. Estándar	3 ciclos
1	0,08 bar	3	600 °C		
2	0,06 bar	4	650 °C		
		5	750 °C	1,2,3,4,5,6	3 ciclos
		6	800 °C		

En los siguientes apartados se compara la influencia de las variables estudiadas en el resto de experimentos, mediante comparación frente al estándar y se observa el grado de desgaste de sólido y producción de hidrógeno.

De forma adicional se estudió la repetitibilidad entre experimentos para determinar la consistencia de la instalación junto con el método de análisis. Los resultados de dicha repetitibilidad pueden consultarse en el Anexo A.9.

4.1 ESTUDIO INICIAL O EXPERIMENTO ESTÁNDAR

El "experimento estándar" consistió en la utilización de un lecho de sólido de 2,5 g, constituido por una mezcla mecánica de "triple" (63,75 % w) y sílice (36,25 % w).

La reducción se realizó a 700 °C, alimentando una corriente rica en metanol (presión parcial 0,10 bar sobre 1 bar), que contenía argón como patrón interno (presión parcial

0,05 bar) y se diluía con helio (presión parcial 0,85 bar), alcanzando un caudal de 250 NmL/min.

La etapa de oxidación se realizó a 500 °C con una corriente oxidante rica en vapor de agua (presión parcial 0,25 bar sobre 1 bar). El caudal empleado fue de 250 NmL /min, utilizando también He como diluyente.

Los resultados obtenidos para la etapa de reducción del óxido triple fresco se muestran en la Figura 4.1. En ésta se compara la selectividad a productos respecto al metanol a lo largo del tiempo.

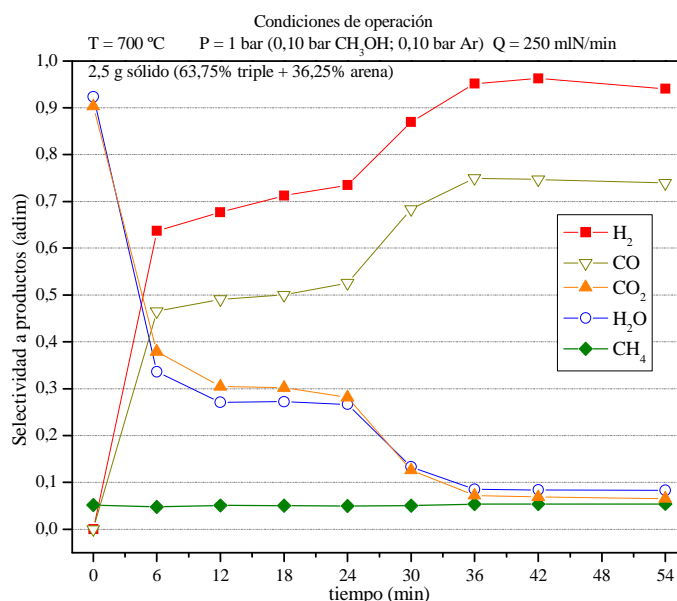


Figura 4.1. - Selectividad a productos respecto al metanol durante la etapa de reducción a lo largo del tiempo para el "experimento estándar".

El primer aspecto a resaltar del experimento, es que no se detecta metanol en los gases de salida a lo largo del tiempo, por lo que se trabaja a conversión completa.

Dicho efecto viene determinado por la descomposición térmica de metanol (reacciones r.1 y r.2, véase apartado 3.1), así como posibles efectos añadidos de descomposición catalítica proporcionada por el óxido reaccionante (Véase Apartado 4.2). Como consecuencia, se presenta una corriente gaseosa rica en gas de síntesis (H₂ + CO) lo que le confiere un alto potencial reductor.

En los primeros instantes de la reacción (primeros 6 min) el óxido de hierro (III) sufre la primera etapa de reducción (reacciones r.3 y r.4), correspondiente al paso de hematita (Fe₂O₃) a magnetita (Fe₃O₄).

La selectividad inicial para H₂ y CO es nula, debido al agotamiento de la corriente reductora, hecho que se comprueba ya que la selectividad a productos oxidados es máxima (CO₂, H₂O). El agotamiento de los gases reductores indica la rapidez del paso de hematita a magnetita.

El sólido prosigue su reducción con el paso de magnetita (Fe₃O₄) a hierro metálico (Fe) (reacciones r.9 y r.10) que se completa a los 36 minutos. La velocidad de reducción en esta

etapa es menor, ya que no consigue agotarse el gas reductor, y aumenta la selectividad a H_2 y CO por la pérdida de selectividad hacia H_2O y CO_2 .

El motivo parece ser la limitación termodinámica impuesta por el equilibrio entre las especies reductoras (H_2 y CO –provenientes de la descomposición del reactivo-) y las oxidantes (H_2O y CO_2 –productos de reacción-), que inhiben la reducción [Lorente et al., 2011]. Cuando la cantidad de oxígeno existente en el óxido de hierro no permite formar suficientes productos de oxidación las limitaciones termodinámicas desaparecen (minuto 24 en adelante).

La evolución decreciente de dichos productos de oxidación (H_2O y CO_2) se completa con un salto de su selectividad a niveles mínimos a tiempos superiores a 36 minutos, fruto de una reducción prácticamente completa. En ese momento la selectividad observada para los gases de salida es aproximadamente la correspondiente a la descomposición del metanol, ya que no existe reacción de reducción para el sólido.

Además de las interacciones descritas entre las especies gaseosas y las sólidas, a lo largo de toda la reducción se presentan interacciones entre las distintas especies gaseosas. Las principales reacciones involucradas serán las anteriormente enunciadas (r.1, r.2, r.11, r.12 y r.13).

Como puntos destacables, se forma metano (CH_4) (r.11), que empobrece el gas reductor, y por otro lado, se genera coque sobre la superficie del lecho, que ensucia el sólido y posiblemente disminuye su reactividad.

El metano se forma por la existencia de gas de síntesis a alta temperatura a lo largo de todo el tiempo, manteniendo su selectividad aproximadamente constante durante todo el experimento en un valor de 0,05. Al ser un valor relativamente bajo, no se detecta su influencia sobre la reducción.

Un efecto más problemático es la deposición carbonosa producida sobre la superficie del lecho, ya que a lo largo del tiempo implicaría un ensuciamiento y merma en la reactividad del sólido así como posibles efectos de apelmazamiento de lecho que genera sobrepresión en el sistema.

a) Balances de materia elementales de la etapa de reducción

Para conocer parámetros sobre la velocidad de reacción y el grado de deposición de carbono se analizaron los balances de materia elementales para el oxígeno, el carbono y el hidrógeno (véase Figura 4.2).

Se partió de la composición de los gases de salida obtenidos mediante cromatografía de gases, y se corrigió su cantidad respecto al argón utilizado como patrón interno. Por comparación entre la suma de las especies de salida (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , CH_3OH) para cada elemento (C, O, H) y la cantidad teórica de estos elementos, introducida al reactor como metanol se obtuvo el ratio de error. (Ejemplo ec. 3)

$$\text{Error Balance C (\%)} = \frac{(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{OH})_{\text{salida}} \cdot \frac{Ar_{\text{entrada}}}{Ar_{\text{salida}}} - \text{CH}_3\text{OH}_{\text{entrada}}}{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{entrada}}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 3})$$

Como se puede observar en la Figura 4.2, un error positivo en el balance significaría que los gases de salida presentan más elemento respecto del que ha entrado en el sistema como metanol. Por el contrario, si el error en el balance es negativo será debido a la desaparición o deposición de alguna especie en el reactor, ya que presentaría una cantidad menor que la que ha entrado en forma de metanol.

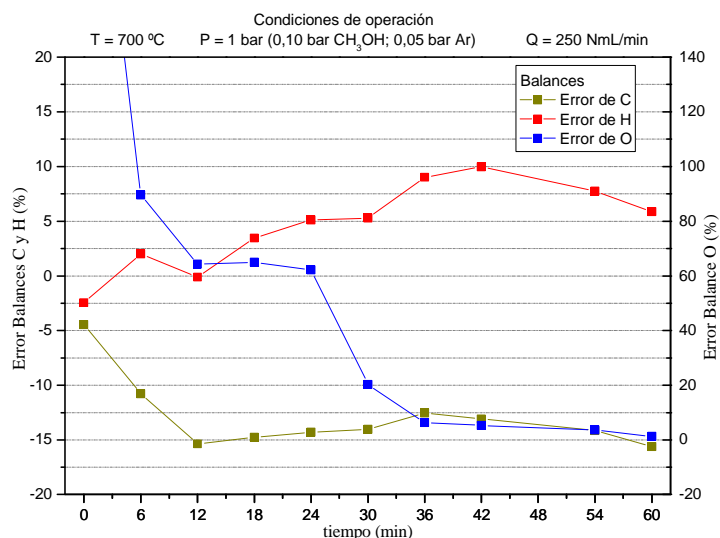


Figura 4.2. - Error obtenido para los balances de materia por especie para los productos gaseosos a lo largo del tiempo.

En el balance de materia al carbono se comprueba como las deposiciones de carbono inciden en un defecto de carbono alrededor del 15% a lo largo de todo el experimento salvo en los instantes iniciales. Este defecto de carbono en la corriente de salida puede interpretarse como un efecto de acumulación de carbono (deposición de coque) sobre la superficie del sólido. Este fenómeno se ha evidenciado visualmente y sobre él se incidirá en apartados posteriores de esta memoria.

El mecanismo más probable por el cual sucede la deposición es el efecto catalítico que ejerce el óxido de hierro en la descomposición térmica de metanol (reacción r.2), y de forma añadida la desproporción de CO a través de la reacción de Boudouard (reacción r.13).

También se destaca que el efecto de coquización es menos notable (instantes iniciales) cuanto mayor es la existencia de CO_2 y H_2O , ya que éstos, con un carácter oxidante considerable, actúan como inhibidores de los procesos de coquización. (Apartado 4.6).

La existencia de esas deposiciones carbonosas afecta a la posterior etapa de oxidación, posibilitando la gasificación de productos carbonosos, disminuyendo la pureza esperada del hidrógeno producido.

Como se puede comprobar en el balance al oxígeno, existen las mismas etapas que se observan en las gráficas que representan la selectividad a productos (Figura 4.1).

En los primeros minutos se produce el paso de hematita a magnetita (reacciones r.3 y r.4) a una gran velocidad, lo que implica la rápida reducción del sólido y oxidación del gas, que implica un alto aporte del oxígeno de red del sólido a la corriente gaseosa.

Como puede comprobarse, el error positivo del balance es mayor al comienzo y decrece conforme aumenta el tiempo. Sin embargo, ese aporte de oxígeno se estabiliza durante el paso de magnetita a hierro metálico, siendo en torno al 65 % fruto de las restricciones termodinámicas. Cuando la reducción está próxima a completarse, se observa como el error se encuentra por debajo del 5%, ya que no existe aporte extra de oxígeno.

El balance al hidrógeno no sigue una tendencia clara a lo largo del tiempo sin embargo, se encuentra acotado en errores menores al 10%.

b) Etapa de oxidación

Concluida la preparación del sólido en la reducción, se produce la formación de hidrógeno mediante la oxidación con vapor de agua. Ésta es una etapa más simple que la de reducción previa, ya que el hierro metálico pasa a hematita (reacción r.14). No se produce la oxidación hasta hematita debida a las restricciones termodinámicas impuestas por las condiciones de operación ya mencionadas, y que pueden observarse en el diagrama de Bauer-Glaessner (Figura 3.1).

La oxidación se produjo a 500 °C inyectando vapor de agua (presión parcial 0,25 bar sobre 1 bar). La Figura 4.3 muestra la conversión de agua a lo largo del tiempo. Ésta se encuentra directamente relacionada con la producción de hidrógeno.

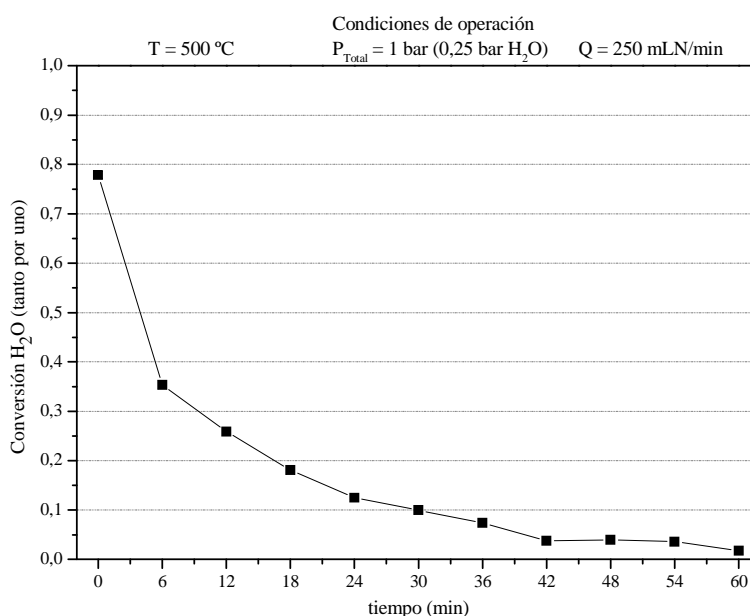


Figura 4.3. - Conversión de agua en la oxidación a 500 °C realizada a partir de la reducción estándar con metanol a 700 °C.

El agua reacciona a una mayor velocidad al principio de la reacción, coincidiendo con el sólido en su estado más reducido. A medida que se produce la oxidación del lecho, la conversión decrece alcanzando cotas mínimas a los 60 minutos.

A lo largo de la oxidación no se detectan mediante cromatografía gaseosa productos de descomposición o gasificación del coque (CO , CO_2 ó CH_4), por lo que el hidrógeno generado

posee una gran riqueza (no presenta contaminantes carbonosos) y es fácilmente separable del agua remanente por condensación.

El carácter inerte del residuo carbonoso hace pensar en que se trata de un coque con un alto grado de ordenación, como el que se observa en estructura de nanotubos y nanofibras de carbono (CNT y CNF). Para comprobar el carácter inerte de las deposiciones presentes respecto a su posible gasificación con agua se analizó el coque por medio SEM, TEM (Véase Apartado 4.6).

4.2. EFECTO CATALÍTICO DEL ÓXIDO TRIPLE SOBRE LA DESCOMPOSICIÓN DEL METANOL

Con el fin de determinar la influencia catalítica del sólido "triple" sobre la reducción con metanol, se realiza un experimento idéntico al "experimento estándar" sustituyendo el sólido del lecho por sílice (inerte) para aislar el efecto de la descomposición térmica del metanol de la presencia del "triple".

Se alimentó metanol a un lecho de sólido inerte (sílice) de 2,5 g de diámetro de partícula de 160 – 200 μm que se encuentra a 700 °C. El gas alimentado consistió en CH_3OH (presión parcial 0,1 bar sobre 1 bar) y Ar como patrón primario (presión parcial 0,1 bar) diluidos en He, siendo el caudal total de 250 NmL/min.

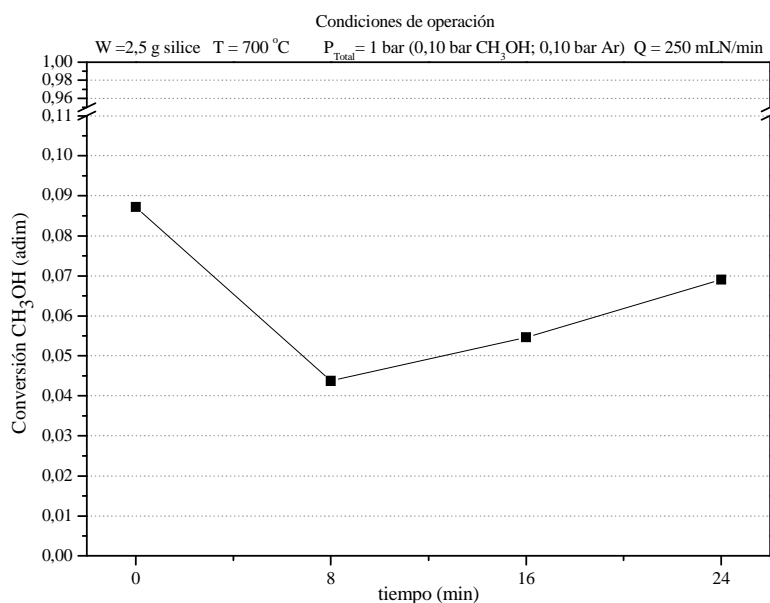


Figura 4.4. - Conversión del metanol alimentado sobre un lecho de sílice a 700 °C.

Si se observa la Figura 4.4, se ve como la descomposición térmica del metanol sigue ocurriendo cuando no está presente el óxido triple; sin embargo, la conversión de metanol a lo largo del tiempo no supera el 10 % mientras que la conversión de metanol cuando se emplea "triple" es total para la misma temperatura como ya se describió en la Figura 4.1.

Este hecho es un indicativo de que el "triple", además de actuar como reactivo aportando oxígeno al gas reductor, también actúa como catalizador del proceso de descomposición del metanol.

Respecto a los productos de reacción (Figura 4.5), también se comprobó cómo difieren respecto a los obtenidos cuando existe triple en el sólido.

Cuando el sólido triple está completamente reducido, y los productos únicamente se deben a la descomposición catalítica del metanol sobre el hierro, se genera H_2 y CO (gas de síntesis) y una mínima cantidad constante de CH_4 fruto de las interacciones entre ellos. Sin embargo, al reemplazarlo por sílice, además de observar una conversión inferior al 10 %, los principales productos son H_2O , CH_4 y una mínima cantidad de CO.

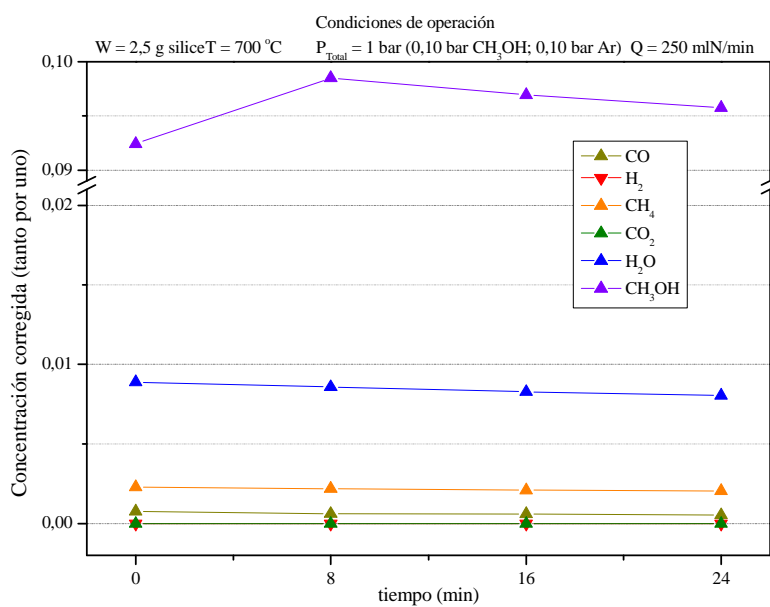


Figura 4.5. - Concentración corregida de productos por descomposición térmica de metanol (presión parcial 0,1 bar) sobre un lecho de sílice a 700 °C.

El mecanismo más probable de descomposición sobre sílice, es la competencia entre las dos reacciones de descomposición (r.1 y r.2), a las cuales se suma la reacción de metanación (r.11), favorecida por la formación de gas de síntesis, lo cuál explicaría la nula presencia de H_2 en la salida, la mínima cantidad de CO y el alto contenido en agua.



Una vez finalizado el experimento se observó la existencia de unas pequeñas deposiciones carbonosas en forma de esferas sobre la superficie del lecho, aunque la cantidad de las mismas es muy inferior a las observadas en el caso del "triple".

4.3. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA EJERCIDA POR LA TEMPERATURA EN LA REDUCCIÓN DEL SÓLIDO

a) Sobre la etapa de reducción

Se estudió la influencia de la temperatura en la reducción para una serie de experimentos modificando ésta entre 600 °C y 800 °C. La Figura 4.6 presenta la evolución de la selectividad a agua como producto de reacción, de la que se muestra el comportamiento redox del sólido.

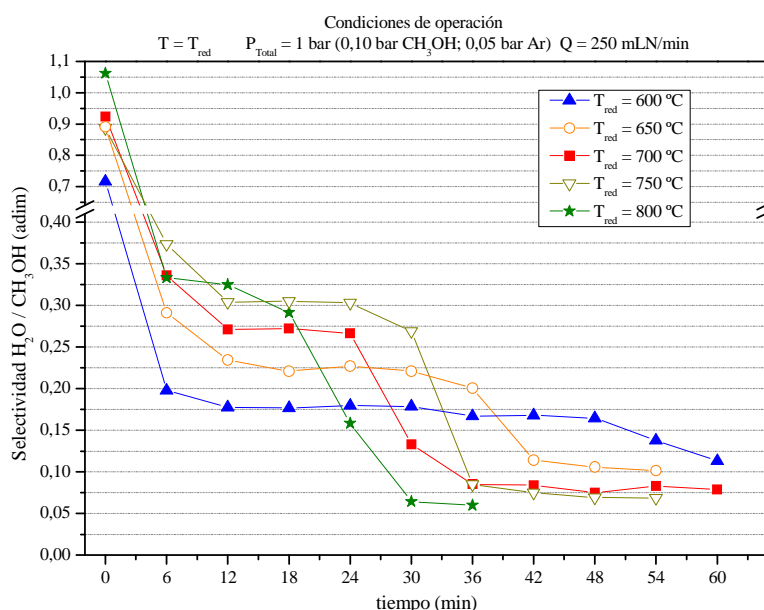


Figura 4.6. - Influencia de la temperatura de reducción sobre la selectividad a agua en reducciones con metanol sobre el óxido fresco.

Como se puede comprobar, la reducción realizada a 800 °C es la más rápida ya que únicamente necesita 30 minutos para reducir el sólido de forma completa. Cabe destacar que a esta temperatura, la materia carbonosa formada en la superficie del sólido es muy inferior al resto de experimentos.

Por comparación entre los niveles de selectividad a agua se confirma que las más altas temperaturas de reducción presentan velocidades de reducción mayores, y la restricción de reducción impuesta por el equilibrio $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y CO_2/CO en el paso de Fe_3O_4 a Fe es menos apreciable por presentar una duración menor en el tiempo. Además, para cada una de las temperaturas utilizadas se observa como existe un nivel de selectividad a H_2O distinto (mesetas comprendidas entre aproximadamente 6 minutos y duración variable dependiendo de la temperatura): cuanto mayor es la temperatura, mayor es el valor de la constante de equilibrio, y por tanto mayor es el valor de selectividad a agua que se podrá alcanzar. Del mismo modo, valores bajos de temperatura implicarán valores de selectividad mantenida menores, relacionados con valores de la constante de equilibrio de reacción más bajos.

Por ello, la disminución de la temperatura en la reducción, implica un aumento del tiempo necesario para la reducción completa. Éste se incrementa a 36 min para 750 y 700 °C, 42 min para 650 °C, y mayores a 60 min para 600 °C). Asimismo, la disminución de la temperatura genera un aumento de la deposición de materia

carbonosa sobre la superficie del lecho. Ésta es máxima a 600 °C, donde la deposición dobla el tamaño del lecho. Dicha evolución puede apreciarse en el balance de materia a especies carbonosas (Figura 4.7).

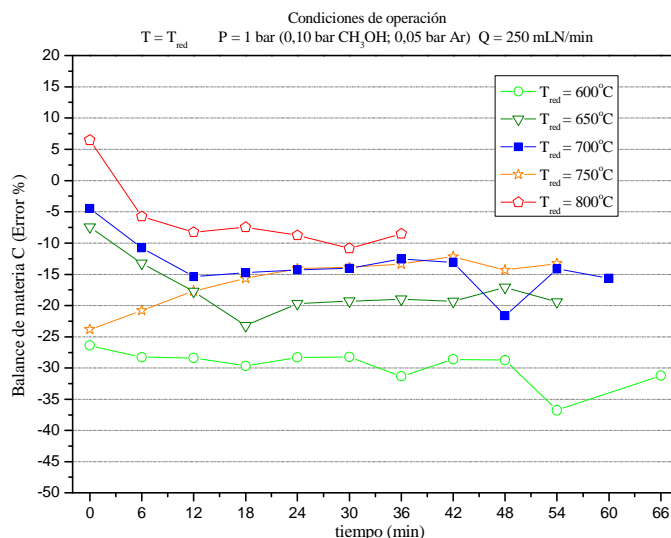


Figura 4.7. – Error en los balances de materia al carbono para las diferentes reducciones con metanol.

Al igual que existe una mayor formación de coque al disminuir la temperatura de reducción, existe una mayor selectividad hacia metano (Figura 4.8.), por lo que se observa un empobrecimiento del gas reductor formado por la descomposición térmica del metanol. Este efecto es más acusado para temperaturas inferiores a 700 °C, alcanzando una selectividad en torno a 0,09 y 0,10 para 650 °C y 600 °C respectivamente.

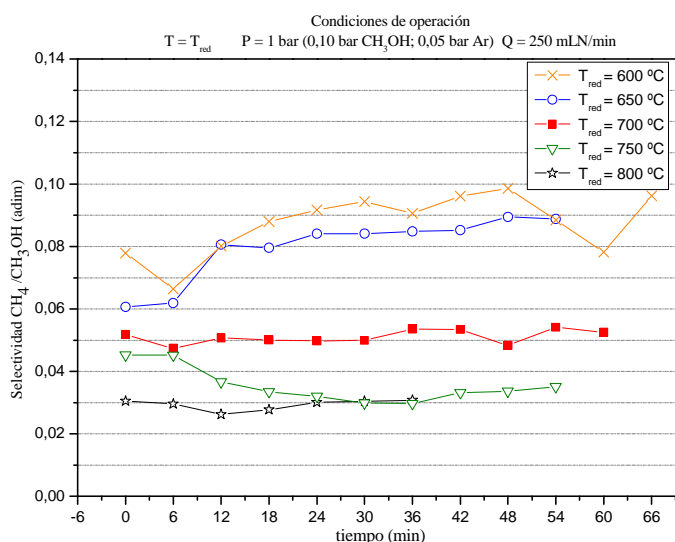


Figura 4.8. – Influencia de la temperatura de reducción en la formación de metano.

b) Sobre la etapa de oxidación

A continuación se analiza el comportamiento de las oxidaciones sucesivas para los experimentos anteriores, manteniendo para todas ellas el mismo caudal (250 NmL/min;

0,25 bar H_2O) y la temperatura de oxidación (500 °C). Para ello se presenta la conversión del agua a lo largo del tiempo de los diferentes experimentos (Figura 4.9.).

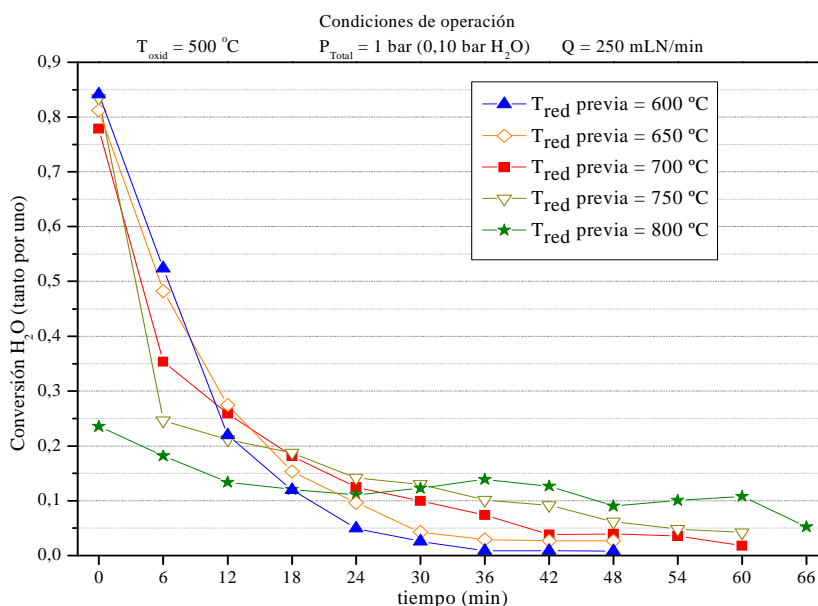


Figura 4.9. - Conversión de agua en la etapa de oxidación a 500 °C tras reducciones previas a diferentes temperaturas.

Al contrario de lo observado para la reducción, la mayor velocidad de reacción se produce para las reacciones cuya reducción previa ha sucedido a menor temperatura. Siendo la más rápida la procedente de la reducción a 600 °C, la cuál ha finalizado a los 36 minutos.

En el experimento a 750 °C, se completa la conversión del sólido para tiempos mayores a 54 minutos. Ese aumento viene producido por un mayor castigo térmico del sólido (sinterización) asociado al incremento de temperatura, ya que las condiciones de operación para la etapa de oxidación son las mismas independientemente de la temperatura de reducción previa.

La existencia de restricciones termodinámicas no permiten conversiones de agua superiores a 0,85, sin embargo se observa como la conversión inicial de todos ellos (excepto para 800 °C) están en valores comprendidos entre 0,80 y 0,85, aumentando cuanto menor ha sido la temperatura de reducción.

Para las temperaturas más altas (800 °C) se presenta un menor grado de conversión durante los primeros minutos. Esa merma en la actividad del sólido puede ser debida al desgaste sufrido por las altas temperaturas provocado por la sinterización térmica. Se observa por tanto una diferencia "cualitativa" en el comportamiento entre las reducciones llevadas a cabo hasta 750 °C y la realizada a 800 °C.

De forma positiva, se comprueba que independientemente de la temperatura de reducción previa utilizada, el coque depositado sobre la superficie del lecho no se gasifica en la etapa de oxidación (no se detecta CO ni CO₂). Por lo que las deposiciones carbonosas se comportan como inertes (Véase Apartado 4.6) favoreciendo la alta pureza del hidrógeno.

c) Elección de la mejor temperatura de reducción

Se complementa el análisis con la Figura 4.10, que muestra la producción de volumen de hidrógeno generado en cada oxidación (NmL y gramo de sólido), respecto al máximo teórico (419 NmL H₂/ g triple) que se liberaría por el paso de Fe a Fe₃O₄ en las diferentes condiciones de operación.

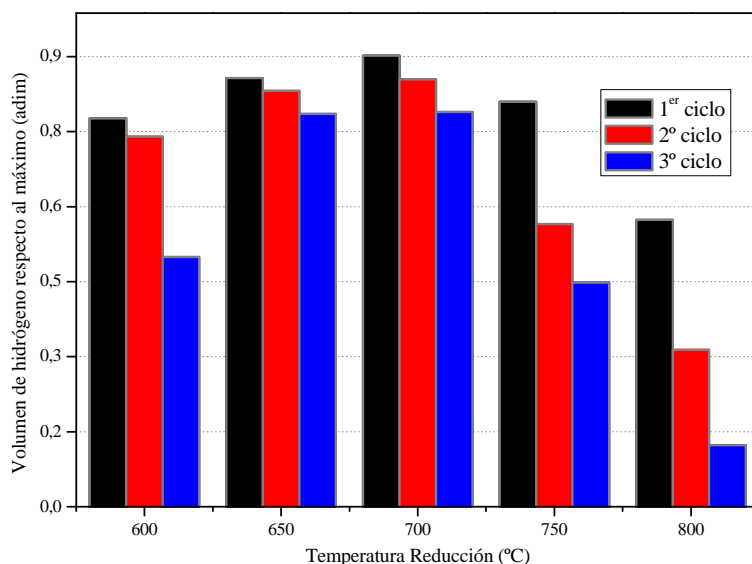


Figura 4.10. – Volumen relativo (sobre el máximo teórico) de hidrógeno generado por ciclo y gramo de sólido para distintas temperaturas de reducción para 3 ciclos redox consecutivos.

Se comprueba como la máxima producción de H₂ se produce para reducciones a 700 °C con una caída suave conforme aumenta el número de ciclos. Las temperaturas superiores presentan una menor producción de H₂ por efecto de la sinterización térmica, más acusada cuanto mayor es la temperatura e intensificada conforme aumenta el número de ciclo. Para los ciclos con reducciones a 600 °C, se observa una alta pérdida en la producción conforme aumenta el número de ciclos, probablemente causada por la alta formación de partículas carbonosas que disminuyen la reactividad del sólido por ensuciamiento.

4.4. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN PARCIAL DE REACTANTES SOBRE LA REDUCCIÓN DEL ÓXIDO CON FRESCO CON METANOL

En este apartado se describe el efecto producido por la variación de la presión parcial de metanol sobre la reducción del óxido “triple”.

a) Sobre la etapa de reducción.

Las condiciones de operación se mantienen respecto al “experimento estándar” (Véase Tabla 4.1 del Apartado 4.1), modificando para los diferentes experimentos la presión parcial de CH₃OH, siendo ésta de 0,10 bar, 0,08 bar y 0,06 bar. (Temperatura estándar, 700 °C).

Como se puede comprobar en la Figura 4.11., donde se muestra la selectividad a CO_2 y CO a lo largo del tiempo, la velocidad de reducción aumenta cuanto mayor es la presión parcial de metanol. Para una presión de 0,10 bar, la reducción completa se produce a los 36 min. Al disminuir la presión a 0,08 bar, se precisan 42 minutos y para 0,06 bar es de 48 minutos.

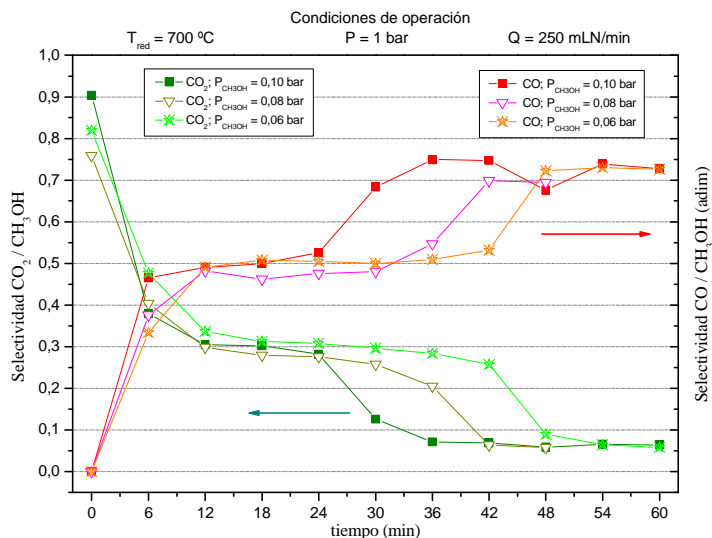


Figura 4.11. - Selectividad a CO_2 y CO respecto al metanol. Reducción a 700 °C con diferentes presiones parciales de metanol (0,1 bar; 0,08 bar; 0,06 bar. Presión total 1 bar).

Los tres experimentos mantienen comportamientos similares de selectividad respecto a la restricción termodinámica por la generación de H_2O y CO_2 en el paso de Fe_3O_4 a Fe . Por tanto, es interesante observar las curvas de evolución de la relación entre productos $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y CO_2/CO , para determinar si la restricción termodinámica depende únicamente de dicho ratio, o depende en si misma de la presión parcial de inhibidor (Figura 4.12.).

Se comprueba como para los tres ensayos, en el tramo inicial (primeros 6 min) se agota la corriente reductora, de tal forma que no se observa H_2 ni CO_2 debido al aporte de oxígeno a la corriente gaseosa que se produce en el paso de hematita a magnetita.

A partir del minuto 12, la reacción se encuentra marcada por el paso de magnetita (Fe_3O_4) a hierro metálico (Fe). Los tres experimentos presentan limitaciones termodinámicas en la reducción del sólido. Estas limitaciones vienen marcadas por el aumento de especies oxidantes (H_2O y el CO_2), las cuales inhiben el propio proceso de reducción. El efecto finaliza, para los tres experimentos, cuando no existe suficiente oxígeno en el lecho como para saturar de inhibidor la corriente, de tal forma que el sólido se encuentra prácticamente reducido.

Al encontrarse las ratios $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y CO_2/CO en los mismos niveles, se deduce que los efectos de inhibición dependen exclusivamente de la temperatura y la relación entre las presiones parciales de los gases oxidantes y reductores.

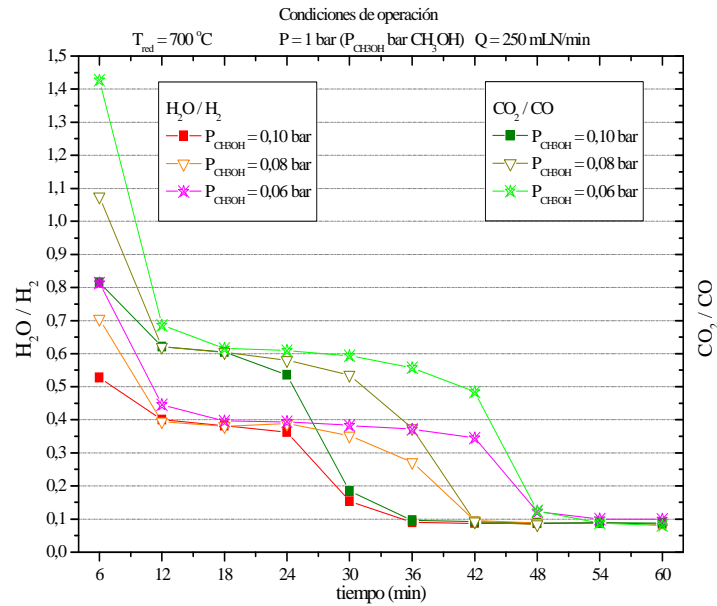


Figura 4.12. – Ratio concentraciones H_2O/H_2 y CO_2/CO : limitación termodinámica para la reducción a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ con diferentes presiones parciales de metanol (0,10 bar; 0,08 bar; 0,06 bar sobre 1 bar).

b) *Sobre la etapa de oxidación*

Como cabía esperar, modificar la presión parcial empleada en la reducción con metanol no afecta a su proceso de oxidación. Esta afirmación puede comprobarse en la Figura 4.13., que muestra la conversión de agua para los tres experimentos con las mismas condiciones de oxidación.

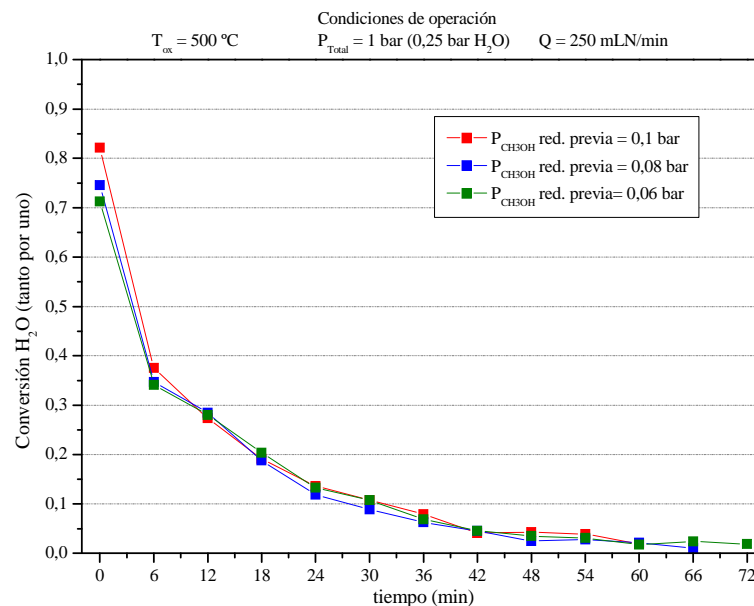


Figura 4.13. – Conversión de agua en la etapa de oxidación a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ tras reducciones previas a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ con diferentes presiones parciales de metanol.

Como sucede en todas las etapas de oxidación, no se consiguió gasificar las deposiciones carbonosas, por lo que el hidrógeno generado no presenta ni CO, ni CO₂.

Al primarse la producción de hidrógeno, se considera que una mayor presión parcial de metanol (0,1 bar) en la reducción permite disminuir los tiempos totales de experimentación lo que genera un mayor rendimiento de ciclo.

4.5. ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS CICLOS ALTERNADOS (REDUCCIÓN/OXIDACIÓN)

Los experimentos realizados se sometieron a tres ciclos consecutivos de reducción y oxidación, analizando el comportamiento mostrado por el sólido y la influencia en la producción de H₂ a lo largo del tiempo.

Las etapas de reducción consistieron en la alimentación de metanol (con presión parcial de 0,06 a 0,10 bar sobre 1 bar, en función del experimento) sobre un lecho de 2,5 g de mezcla de "triple" y sílice que se encuentra a la temperatura de reducción (desde 600 °C a 800 °C, en función del experimento). La oxidación fue idéntica para todos los experimentos, manteniendo el sólido a 500 °C y alimentando vapor de agua con una presión parcial de 0,25 bar sobre 1 bar.

a) Sobre las etapas de reducción

El óxido de hierro (III) (Fe₂O₃) presente en el triple se reduce hasta convertirse en hierro metálico (Fe), sin embargo, las condiciones de operación de la oxidación únicamente permite su paso hasta magnetita (Fe₃O₄). De esa forma, para el segundo y tercer ciclo no existe el paso de hematita a magnetita en la reducción.

A su vez, los óxidos de hierro presentan una disminución en su capacidad de generación de hidrógeno con el paso de los ciclos y el repetido cambio de atmosferas reductoras a oxidantes. Este fenómeno está motivado por el desgaste de su estructura [Peña et al., 2006], [Durán et al., 2008].

De forma añadida, una alta temperatura de trabajo en la reducción propicia efectos de sinterización térmica sobre el sólido, mientras que unas temperaturas bajas en la reducción, favorecen el ensuciamiento por deposición de coque sobre el sólido. Dichos efectos contrapuestos provocan una degradación del sólido, por lo que es preciso seleccionar un rango de temperaturas que minimice la suma de ambos efectos.

En las Figuras 4.14. y 4.15., se presenta la selectividad a H₂O respecto al metanol alimentado donde se puede comparar el efecto causado por el paso de los ciclos y la temperatura para los experimentos con reducción a 700 °C y 800 °C.

Se puede observar como el tiempo necesario para realizar una reducción completa (alcanzar niveles mínimos de selectividad a H₂O al no existir aporte de oxígeno) disminuye conforme aumenta el número de ciclos. Dicho efecto es propiciado por el paso de hematita a magnetita en la primera reducción, que no existe para la segunda ni el tercera, y mucho más importante la menor disponibilidad de óxido con capacidad de reducirse debido a la

sinterización, que se comprobará más adelante con la disminución de su capacidad de producción de hidrógeno (Figura 4.16).

Se puede observar en la Figura 4.14 para las reducciones a 700 °C, como las reducciones para el segundo y tercer ciclo poseen niveles de selectividad a H₂O muy similares y necesitan tiempos parecidos para reducción completa, por lo que el efecto de la sinterización es bajo. Todo lo contrario sucede en la Figura 4.15, que representa las reducciones a 800 °C, donde la reducción para el tercer ciclo se completa muy rápido ya que apenas existe óxido con la capacidad de reducirse debido a un alto efecto de sinterización térmica.

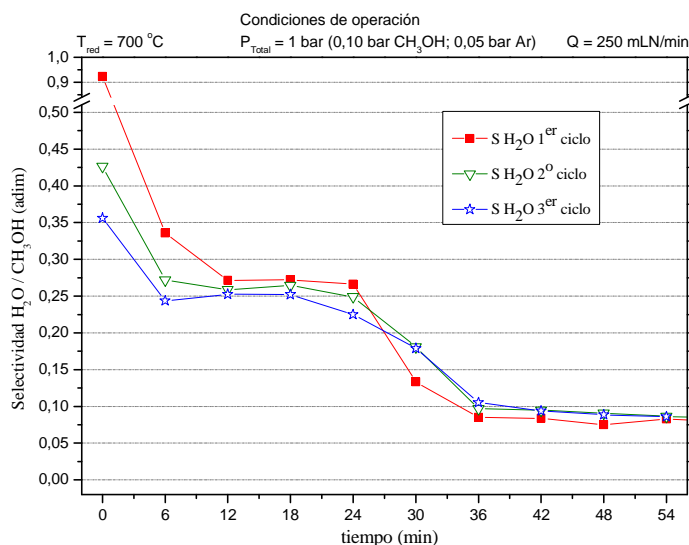


Figura 4.14. – Selectividad a H₂O a lo largo de los ciclos sometidos a una temperatura de reducción de 700 °C.

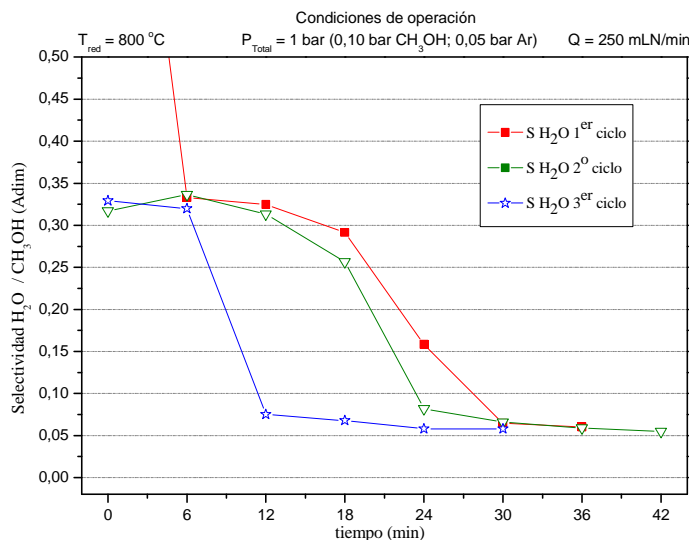


Figura 4.15. – Selectividad a H₂O a lo largo de los ciclos sometidos a una temperatura de reducción de 800 °C.

La Figura 4.16 presenta la evolución de las ratios H₂O/H₂ y CO₂/CO para tres ciclos consecutivos con la temperatura de reducción 700 °C. La restricción termodinámica impuesta por la ratio H₂O/H₂ se mantiene entre ciclos, sin embargo eso no sucede para la

relación CO_2/CO . Esta diferencia podría interpretarse como una pugna de las especies reductoras (H_2 y CO) por las moléculas de óxido, en las que el CO , de menor carácter reductor cediera su papel ante el H_2 , o por la gasificación parcial del coque por CO_2 , lo que produciría una mayor cantidad de CO .

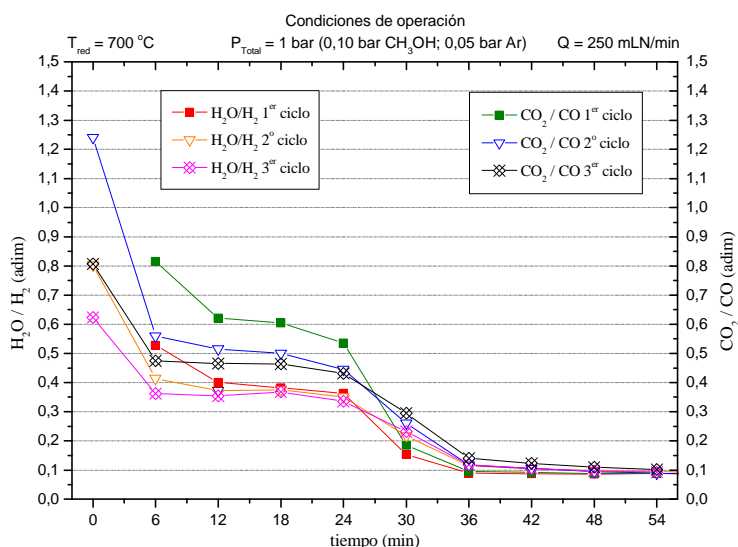


Figura 4.16. – Ratio de concentraciones $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y CO_2/CO a lo largo del tiempo para tres ciclos consecutivos con temperatura de reducción de 700 °C

b) Sobre las etapas de oxidación

El efecto de los ciclos se observa también en las etapas de oxidación, donde el tiempo necesario aumenta junto con el número de ciclos.

La Figura 4.17 muestra las conversiones de agua a lo largo del tiempo (a 500 °C previa reducción a 700 °C) a lo largo de los diferentes ciclos. Para cada oxidación, la conversión inicial del agua disminuye conforme aumenta el número de ciclos, y el tiempo requerido para finalizar dicha oxidación aumenta con el número de ciclos.

Como puede observarse, el primer ciclo se comporta de forma muy diferente al segundo y tercero, y se oxida mucho más rápido (42 minutos). Por el contrario, en el segundo y tercer ciclo, el desgaste acumulado del sólido con los ciclos repercute sobre su actividad y velocidad de conversión, por lo que la conversión es más sostenida a lo largo del tiempo, alcanzando prácticamente la conversión completa a los 60 minutos.

El resto de ciclos con diferentes temperaturas de oxidación presenta un comportamiento similar, salvo para 800 °C, donde el sólido presenta un desgaste que hace que las conversiones sean mucho menores en el segundo y tercer ciclo.

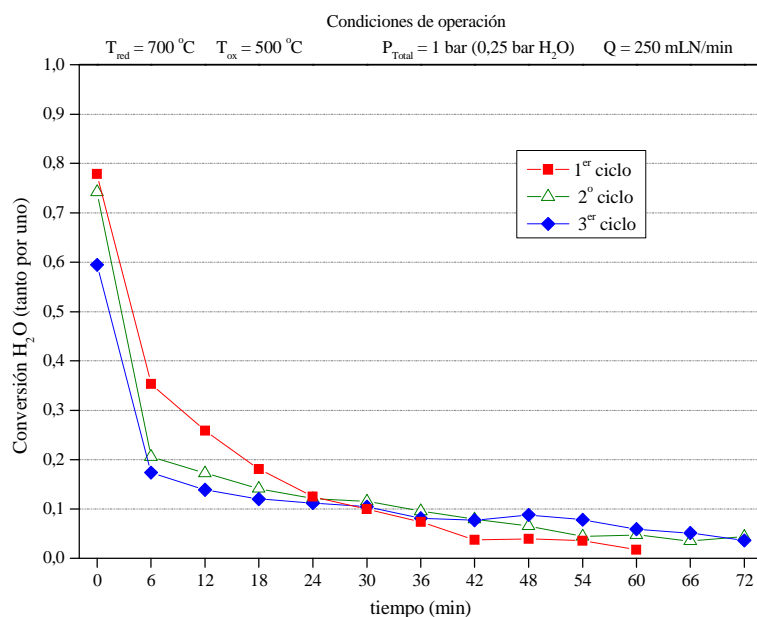


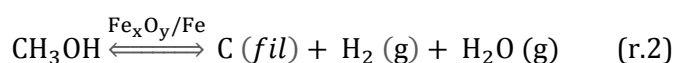
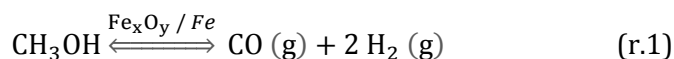
Figura 4.17 - Conversión de agua en la etapa de oxidación para 3 ciclos redox sucesivos.
Reducciones previas con metanol a 700 °C

4.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS DEPOSICIONES CARBONOSAS

A lo largo de la experimentación se ha podido comprobar cómo se producen deposiciones de materia carbonosa sobre la parte superior del lecho (entrada de reactivos) durante las etapas de reducción con metanol.

El coque depositado en la reducción lleva a una disminución de los centros activos del sólido redox, aumentando el tiempo necesario para la reducción.

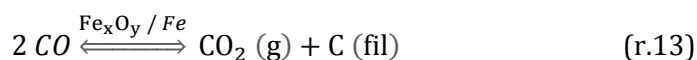
Las deposiciones carbonosas son generadas por la presencia de Fe_xO_y ó Fe , que catalizan la descomposición del metanol por diferentes vías, posibilitando la formación de coque por desproporción del CO o según las reacciones.



Estas formaciones carbonosas son poco reactivas, como se ha constatado en los experimentos de oxidación con vapor de agua a 500 °C y mediante oxidaciones a temperatura programada por termogravimetría (Figura 3.4).

Nótese que las deposiciones filamentosas producidas son inestables termodinámicamente para las temperaturas de trabajo (~ 600 °C) y por tanto existe una tendencia hacia su descomposición hacia un carbón grafitizado, más estable termodinámicamente [Holstein, 1994].

A su vez, sucede la desproporción del monóxido de carbono (CO) catalizada por el contacto con hierro metálico (Fe) para temperaturas moderadas (en torno a 600 °C), dando como resultado la formación de filamentos de carbono [Anisimov, et al., 2009].



Sin embargo, cuando existe la presencia de una atmosfera oxidante (rica en CO_2 y H_2O), se evita la deposición de coque sobre el hierro, y por tanto se favorece el crecimiento estructurado o grafitizado de las deposiciones carbonosas por adsorción y difusión sobre la partícula metálica [Nasibulin et al., 2006].

Por tanto, se sugiere que las deposiciones de carbono producidas deben mostrar una estructura ordenada. Esa organización estructurada o grafitización del carbono reduce la capacidad de gasificación de éste en los procesos de oxidación, lo que concuerda con la inerticidad observada en los resultados experimentales, ya que en las etapas de oxidación con vapor de agua a 500°C no se observa generación de CO ni CO_2 .

Para comprobar la hipótesis se realizaron una serie de ensayos de microscopia para conocer su estructura y grado de ordenación. Para ello las deposiciones carbonosas producidas tras la experimentación se separaron del resto del sólido utilizando un imán que separa la magnetita y el hierro, y se analizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Véase Anexo A.7).

Como se puede observar en la Figura 4.18, existe una gran densidad de nanofilamentos de carbono (diámetro inferior a unas decenas de nanómetros), cuya ordenación en el espacio es aleatoria y además presentan gran disparidad de longitudes.

El tamaño y densidad de dichos filamentos varía en función de la temperatura de reducción, resultando más abundantes los filamentos obtenidos a 650°C que los obtenidos 700°C .

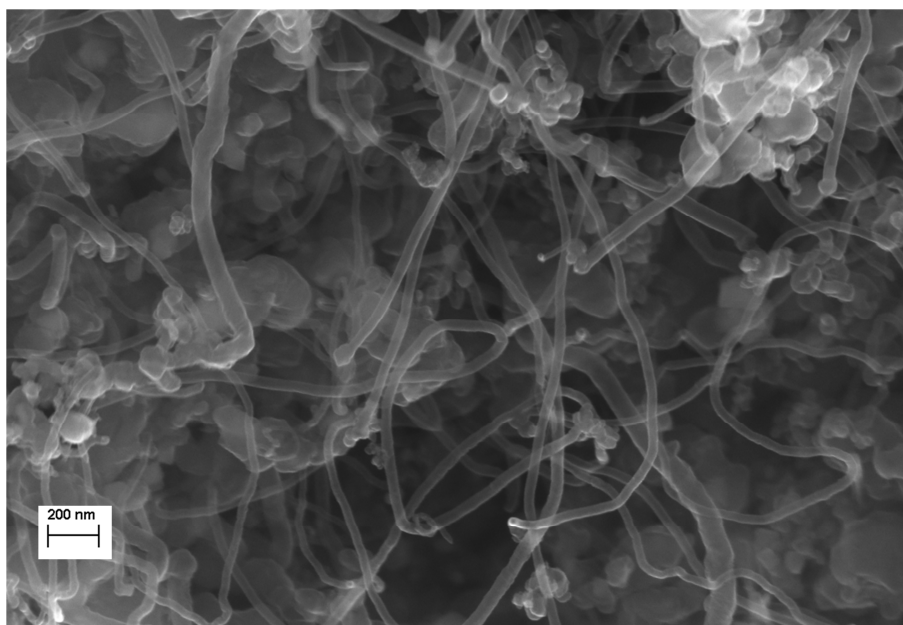


Figura 4.18. – Fotografía SEM del coque formado tras reducción con metanol (0,10 bar) a 650°C

Es común que posean diámetros de partícula alrededor de 20 a 50 nm, y longitudes desde 200 nm hasta mayores de $1\ \mu\text{m}$ para los filamentos de carbono obtenidos a 650°C , y de longitudes algo menores y más entrecruzados para 700°C .

Para conocer más a fondo la estructura interna de los filamentos se recurrió al análisis por TEM en las imágenes mostradas a continuación (Figuras 4.19 a 4.22) y en más detalle en el Anexo A.7, se puede observar como los filamentos obtenidos para reducciones de 650 °C y 700 °C son estructuras ordenadas huecas (nanotubos) y para 600 °C son macizos o con un espesor mínimo (nanofibras). Su crecimiento se realiza por la migración de carbono en el filamento, produciéndose la generación en las partículas metálicas de Fe que presentan todos los filamentos, y cuya composición se comprobó mediante análisis por EDS (*X Ray Energy Dispersion Spectroscopy*).

Esa deposición de carbono sobre el metal sirve como punto de nucleación para el crecimiento. Es por ello por lo que las partículas metálicas se encuentran envueltas, o totalmente rodeadas por carbono. La Figura 4.19 muestra, a modo de ejemplo, la partícula metálica de hierro sobre la cual ocurre la deposición de carbono y posterior migración para terminar formando un filamento de paredes estructuradas y hueco en su interior.

Dentro de la variabilidad mencionada anteriormente, a 700 °C se observan filamentos que pueden sobrepasar los 1000 nm de longitud, aunque suelen encontrarse retorcidos sobre ellos mismos y otros menores a los 100 nm. A su vez, la mayoría presentan diámetros de partícula entre 30 - 40 nm con un espesor desde <10 a 15 nm.

Los nanotubos generados a 650 °C son más lineales, y con longitudes desde 100 nm hasta mayores de 1000 nm. Tienen un diámetro habitual de 40 - 50 nm con espesores alrededor de los 10 nm. Las fibras generadas a 600 °C, tienen una estructura ordenada en el exterior, aunque sólida en el interior, siendo mayores sus diámetros 90 - 120 nm.

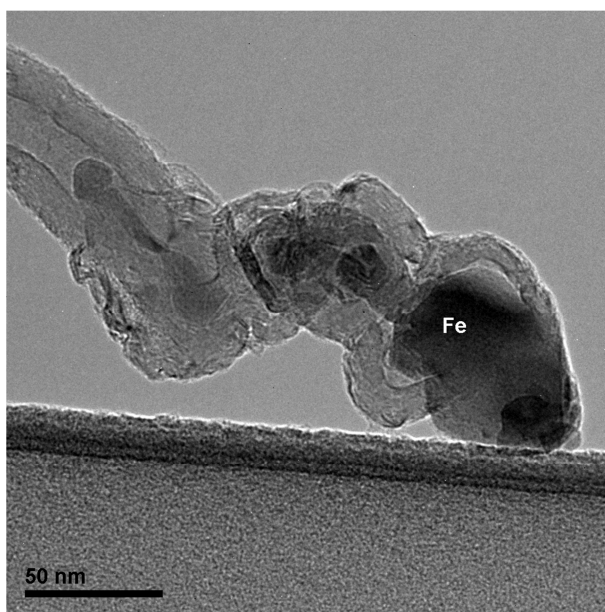


Figura 4.19. - Nanotubo de carbono producido en reducciones con metanol a 650 °C

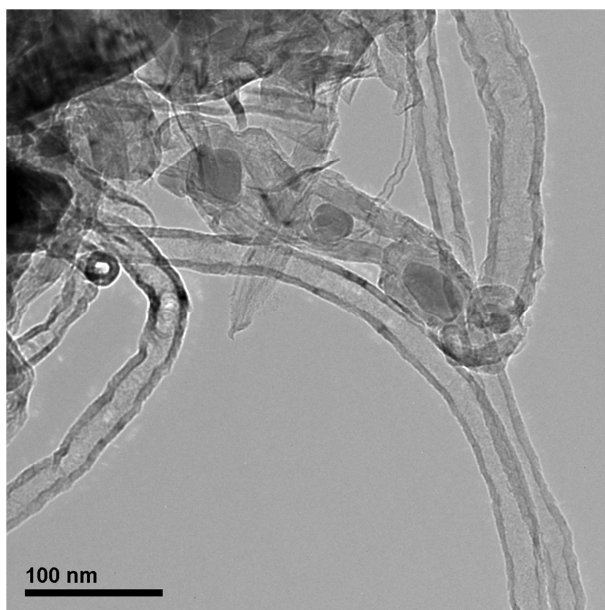


Figura 4.20. –Nanotubos de carbono producidos en reducciones con metanol a 650 °C.

El aumento de la temperatura genera filamentos más estrechos, y de menor longitud como puede verse para los experimentos a 700 °C (Figura 4.21). Asimismo se pueden observar bien las franjas lineales existentes en las paredes, fruto de la ordenación del carbono.

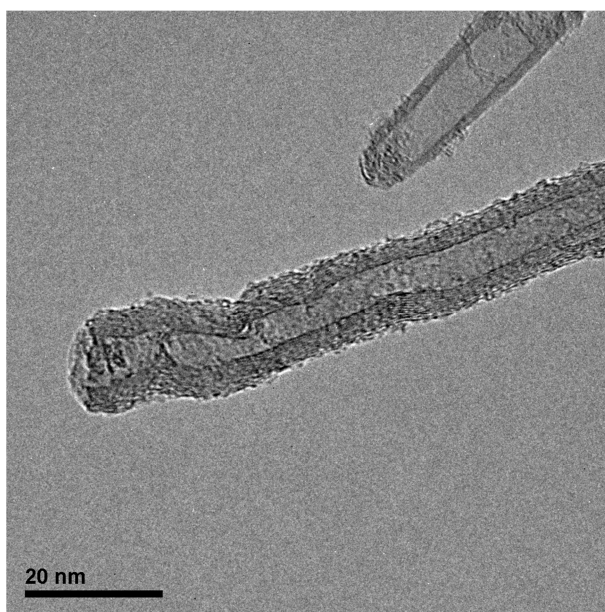


Figura 4.21. – Nanotubos formados tras reducción con metanol (0,10 bar) a 700°C.

La Figura 4.22 presenta las deposiciones para una menor temperatura (600 °C), para las cuales se tienen filamentos de carbono. El crecimiento de éstos se ha realizado también por el interior ya que no se observa hueco dentro de la estructura.

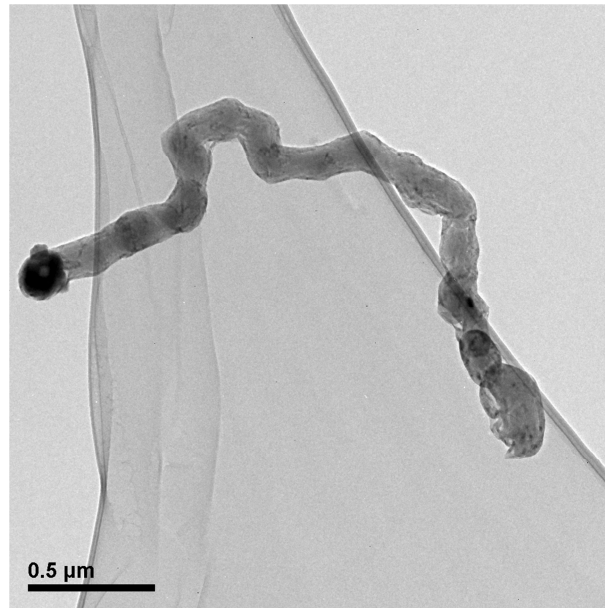


Figura 4.22. – Análisis TEM del coque formado tras reducción con metanol (0,10 bar) a 600 °C.

5. CONCLUSIONES

El presente proyecto fin de carrera ha tenido el objetivo de estudiar la posible utilización de la fracción alcohólica de los aceites pirolíticos (bio-oils) para la producción y purificación conjunta de hidrógeno. Para ello se escogió metanol como compuesto más representativo de dicha fracción. El método escogido es el conocido como "*Steam-Iron*", en el que un óxido metálico (de hierro) se reduce hasta su estado metálico, siendo regenerado posteriormente mediante reacción con vapor de agua. La producción de hidrógeno de alta pureza sucede en esta segunda etapa.

Se ha demostrado que mediante la utilización de óxidos de hierro aditivados con 1,75% de alúmina y 0,25% de ceria (ambos porcentajes en peso), el óxido de hierro III (hematita) se transforma en hierro metálico pasando por su fase magnetita (Fe_3O_4). El resto de los aditivos se mantienen en su fase oxidada.

La reducción del óxido de hierro (III) sucede acorde a la siguiente secuencia: El metanol se descompone en contacto con el sólido al ser sometido a un rango de temperaturas como las utilizadas en este estudio (entre 600 y 800 °C) generando una mezcla rica en hidrógeno y monóxido de carbono. La conversión del metanol es completa para todas las condiciones probadas (temperatura y presión parcial) durante todo el tiempo de experimento ("*time on stream*").

La transformación de hematita (Fe_2O_3) en magnetita (Fe_3O_4) constituye una etapa rápida, a la que le sucede un periodo de velocidad de reducción constante de la magnetita (Fe_3O_4) en hierro metálico (Fe). Esta velocidad constante está determinada por un equilibrio entre los reactivos (especies reductoras) y los productos de reacción (especies oxidantes). Tras este periodo con velocidad de reducción constante del lecho, se alcanza la reducción completa del sólido. Una vez alcanzado este estado de oxidación, se mantiene una actividad residual de producción de hidrógeno y monóxido de carbono correspondiente a la descomposición del metanol en contacto con el sólido.

Desde el comienzo de la reacción, se produce la deposición de coque en el reactor. Esta deposición se concentra en la zona de entrada al lecho. Los análisis termogravimétricos (TGA), por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica (SEM y TEM), determinan que existen dos tipos de residuo carbonoso. Un coque amorfo, que constituye una pequeña fracción en peso de todo el depositado, y un carbón con un alto grado de grafitización en forma de nanotubos o nanofibras dependiendo de la temperatura de operación. El primero de los coques es gasificado con el vapor de agua durante la reoxidación, aunque dada su escasa proporción no es posible detectar cantidades apreciables de CO ni CO₂ en la corriente de gases de salida. El coque grafitizado, por el contrario, no reacciona con el vapor de agua en las condiciones escogidas para la reoxidación (500 °C).

Se ha estudiado el efecto de la temperatura y la presión parcial de metanol en la etapa de reducción, sobre la distribución de productos a lo largo del tiempo y la producción de residuo carbonoso. La velocidad de reducción es mayor cuanto mayor es la temperatura y la presión parcial de metanol. Del mismo modo, cuanto mayor es la temperatura menor es la cantidad de coque producido, y más grafitizado está éste.

La etapa de oxidación se ha llevado a cabo siempre a 500 °C. Inicialmente parte de conversiones próximas a 0.80, motivadas por la proximidad al equilibrio termodinámico entre especies producto (H_2) y reactivo (H_2O) y disminuye rápidamente hasta valores inferiores al 10% en 30 minutos. La velocidad de producción promedio de hidrógeno para el primer ciclo de operación se estima en 10,88 NmL de H_2 /g de óxido de hierro · min, considerando la operación hasta conversiones del 10% de agua.

Se ha demostrado que existe una pérdida progresiva de la actividad redox del sólido a lo largo de los ciclos, debida principalmente a la sinterización térmica en las etapas de reducción.

Se ha establecido que la temperatura óptima de reducción se encuentra en torno a 700 °C y la oxidación en torno a 500 °C.

6. BIBLIOGRAFÍA

[Alifanti et al., 2003] Alifanti, M., Baps, B., Blangenois, N., Naud, J., Grange, P. Delmon, B., (2003), Characterization of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods, *Chem. Mater*, 15: 395-403

[Anisimov et al., 2009] Anisimov, A.S., Nasibulin, A.G., Jiang, H., Launois, P., Cambedouzou, J., Shandakov, S.D., Kaupinnen E.I., (2009), Mechanistic investigations of single-walled carbon nanotube synthesis by ferrocene vapor decomposition in carbon monoxide, *Carbon*, 48: 380-388

[Bertero et al., 2012] Bertero, M., de la Puente, G., Sedran, U., (2012), Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning, *Fuel*, 95: 263-271.

[Binnewies y Milke, 2002] Binnewies, M., Milke, E., (2002), *Thermochemical data of elements and compounds*. Wiley-VCH.

[Bleeker, 2009] Bleeker, M.J., (2009), Pure Hydrogen from pyrolysis oil by the steam-iron process, PhD thesis.

[Bridgwater, 2011] Bridgwater, A.V., (2011), Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and bioenergy*, 38: 68-94

[Czernik y Bridgwater, 2004] Czernik, S., Bridgwater, A.V., (2004), Overview of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy & Fuels*, 18: 590-598

[Demirbas y Gupta, 2010] Gupta, R. B., Demirbas, A., (2010), *Gasoline, diesel and ethanol from grasses and plants*, 140-156.

[Durán et al., 2008] Durán, P., Romero, E., Peña, J.A., Herguido J., (2008), Separation and storage of hydrogen by redox process using modified iron oxides in fixed bed reactor. *Proceedings of the I Simposio Ibérico de Hidrógeno, Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas (HYCELTEC)*, Bilbao, Spain.

[Hacker et al., 1998] Hacker V., Faleschini, G., Fuchs, H., Fankhauser, R., Simader, G., Ghaemi, M., Spreitz, B., Friedrich, K., (1998), Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process, *Journal of Power sources*, 71: 226 -2304

[Hacker et al., 2000] Hacker, V., Frankhauser, R., Faleschini, G., Fuchs, H., Friedrich, K., Muhr, M., Kordes, K., (2000), Hydrogen production by steam-iron process, *Journal of power sources*, 86 531-535.

[Hansen y Fjermestad, 2006] Hansen J.E., Fjermestad E., (2006), Prospects for hydrogen from biomass. *IEA (International Energy Agency)*. Annex 16, Subtask B, Final Report.

[Holstein, 1994] Holstein, W. L., (1994), Effect of oxidizing and reducing gas Atmospheres on the Iron-Catalyzed formation of filamentous carbon from methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 5: 1363-1372

[IEA, 2009] World Energy Outlook, 2010. *International Energy Agency (IEA)*.

[Mazloomi y Gomes, 2012] Mazloomi, K., Gomes, C., (2012), Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renewable and sustainable energy reviews*, 16: 3024-3033

[Midilli y Dincer, 2009] Midilli, A., Dincer, I., (2008), Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 4209-4222.

[Nasibulin et al., 2006] Nasibulin, A.G, Brown, D.P, Queipo, P., Gonzalez, D., Jiang, H., Kauppinen, E.I., (2006), An essential role of CO₂ and H₂O during single-walled CNT synthesis from carbón monoxide", *Chemical Physics letters*, 417: 179-184

[Lorente et al., 2009] Lorente E., Peña J.A., Herguido J., 2009, Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability, *Journal of Power source*, 192: 224-229.

[Lorente et al., 2011] Lorente, E., Herguido, J. Peña, J.A., (2011), Steam-iron process: Influence of steam on the kinetics of iron oxide reduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 13425-13434.

[Peña et al, 1996] Peña, J.A., Herguido, J., Guimon, C., Monzón, A., Santamaria, J. (1996) Hydrogenation of acetylene over NiO/NaI2O4: chatalyst characterization, coking and reaction studies, *Journal of catalyst*, 159: 313-322.

[Peña et al., 2006] Peña, J.A., Herguido, J., Lorente, E., Romero, E., (2006) Kinetic study of the redox process for storing hydrogen. Reduction stage, *Catalyst Today*, 116: 439-444.

[Peña et al., 2010] Peña, J., Herguido, J., Lorente, E., 2010 "Steam Iron" Process for hydrogen Production: Recent Advances, *World Hydrogen Energy Congress, WHEC 2010*, Essen, Germany]

[Quasching, 2005] Quasching, V., (2005), *Understanding renewable energy systems*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co KG, chapter 1: 8-16.

[Züttel et al., 2010] Züttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., Friedrichs, O., (2010) "Hydrogen: the future energy carrier", *Philosophical transactions of the Royal Society*, 368: 3329-3342.

ANEXOS

A. ANEXOS

A.1. ESTANDARIZACIÓN DE LAS MEDIDAS EN CONDICIONES NORMALES.

Las condiciones ambientales son un parámetro que puede afectar a la dispersión de los datos procedentes de la experimentación, por lo que se lleva a cabo una estandarización de los caudales de trabajo referidos a condiciones normales que permita trabajar sin la dependencia de la temperatura y presión ambiental.

Se fijan los valores para las condiciones normalizadas como 1 atm para la presión y 273 K en cuanto a la temperatura. A continuación, se estandariza de acuerdo a la ecuación de los gases ideales:

$$P(atm) \cdot V(l) = n(mol) \cdot R \left(\frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} \right) \cdot T(K) \quad \text{con} \quad R = 0,08205 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K}$$

O su equivalente para caudales:

$$P(atm) \cdot Q \left(\frac{l}{s} \right) = n \left(\frac{mol}{s} \right) \cdot R \left(\frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} \right) \cdot T(K)$$

Conociendo las condiciones atmosféricas a través de una estación meteorológica. La cantidad molar se mantiene constante respecto a las condiciones ambientales y normales, pudiendo establecer la siguiente relación:

$$\frac{P_{CN} \cdot Q_{CN}}{T_{CN}} = \frac{P_{atm} \cdot Q_{atm}}{T_{atm}}$$

$$Q_{CN} \left(\frac{l}{s} \right) = \frac{P_{atm} \cdot T_{CN}}{T_{atm} \cdot P_{CN}} Q_{atm} = \frac{P_{atm}(atm) \cdot 273(K)}{1(atm) \cdot T_{atm}(K)} Q_{atm} \left(\frac{l}{s} \right)$$

Siendo el caudal en condiciones atmosféricas el proporcionado por un burbujímetro.

A.2. CALIBRACIÓN DE MEDIDORES-CONTROLADORES DE FLUJOS MÁSICOS.

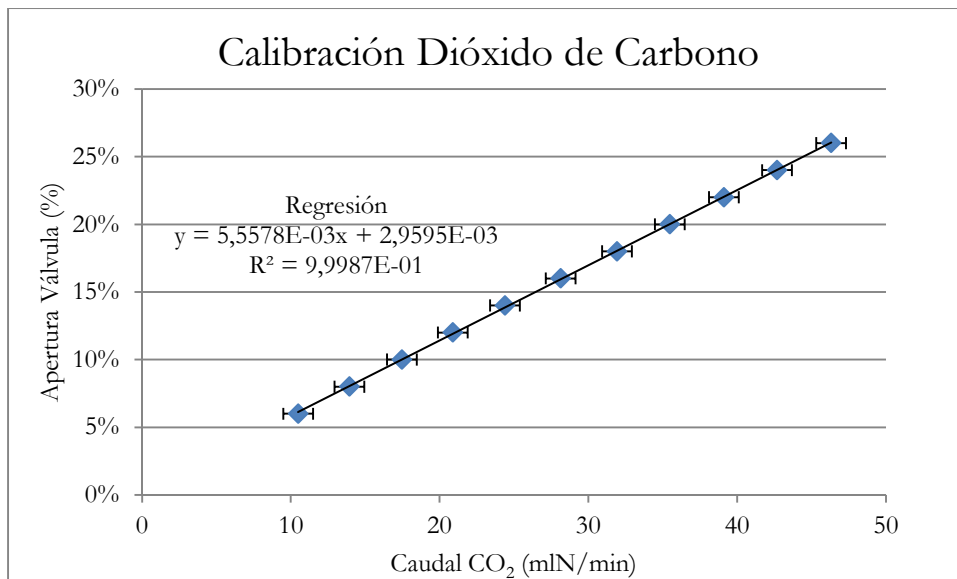
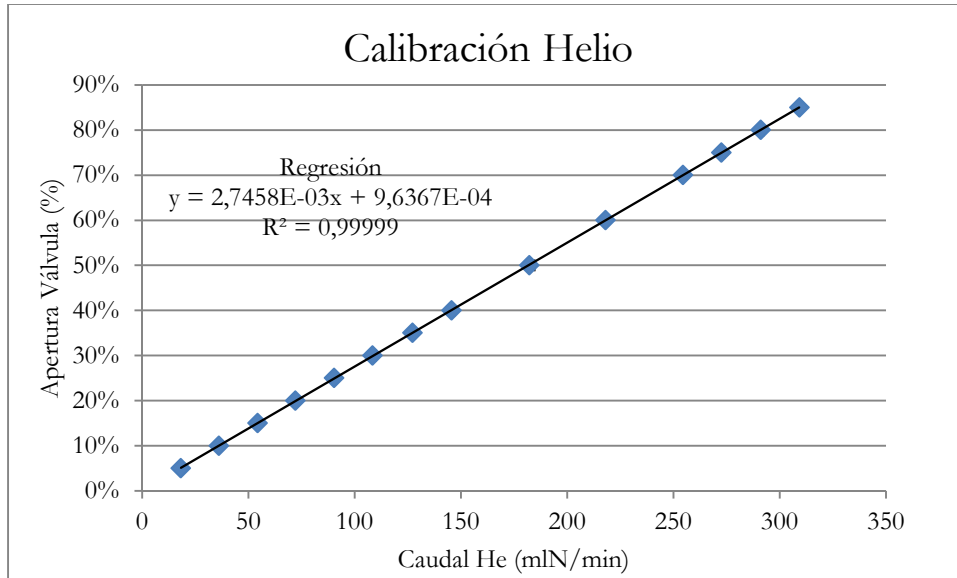
Los gases que intervienen en la reacción deben ser cuantificados para poder realizar los posteriores análisis sobre el transcurso de la reacción. Para ello es preciso alimentar una cantidad conocida de cada uno de ellos al reactor, a través de los medidores de flujo de forma que así posteriormente se pueda conocer la presión parcial que sale del reactor y por tanto llega al cromatógrafo.

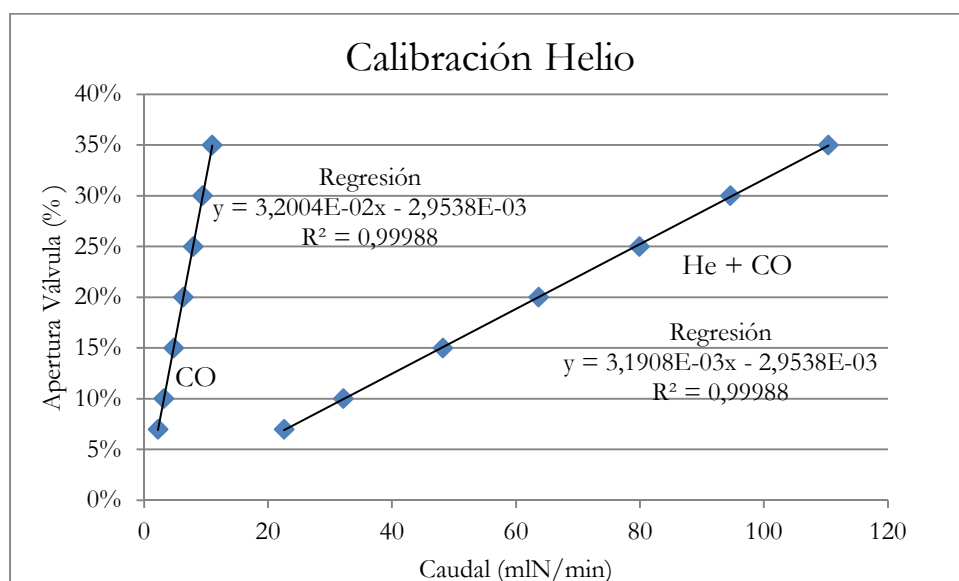
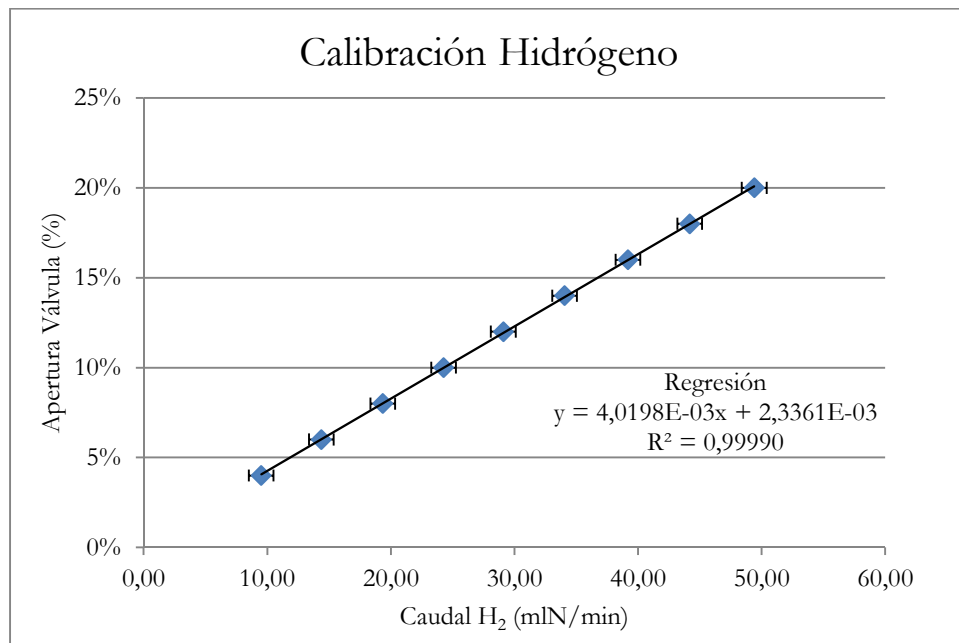
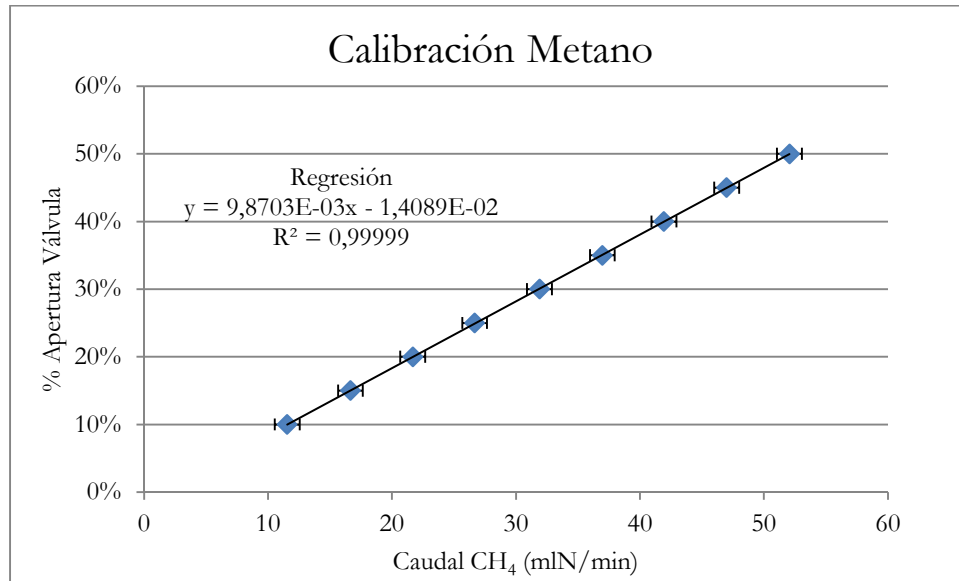
La alimentación se realiza a través de bombonas presurizadas de H₂, CO₂, Ar, He (pureza 99,995 %), CH₄ (pureza 99,5 %) y una botella de mezcla patrón de CO (10 %) en Helio.

Se dispone de un medidor-controlador de flujo asociado a cada gas alimentado, los cuales fijan como respuesta el % de apertura de válvula respecto al total, por lo que es preciso realizar un ajuste de dichos caudales con la ayuda de un burbujímetro digital, el cual

permite fijar un caudal determinado para % de apertura de válvula a través de una recta de calibración

Por tanto, para cada gas se realiza una serie de medidas de caudal en el rango en el que se espera trabajar al cual le corresponde un % de apertura de válvula. Dichas medidas se realizan por quintuplicado, y se obtiene la desviación típica para cada caudal normalizado con la presión y temperatura del laboratorio.





A.3. SELECCIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO E IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

El análisis de los compuestos de salida del reactor se realiza en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A el cual consta de dos columnas cromatográficas conectadas en serie y sus respectivos detectores por conductividad térmica (TCD) a la salida de las mismas.

La primera columna se conoce como "frontal" y se trata de una fase estacionaria HP-MOLESIEVE 15 m x 0,535 mm x 25 μ m cuya finalidad es la de separar los hidrocarburos, en este caso CH_4 y CO_2 junto con H_2O y CH_3OH así como otros líquidos vaporizables si los hubiera. La segunda columna o "auxiliar" presenta como fase estacionaria HP-PLOT/Q 15 m x 0,535 mm y 40 μ m. y permite separar gases permanentes H_2 , Ar, CO además del CH_4 .

En la Figura A.1. se describe el funcionamiento del cromatógrafo de gases para cada muestreo. En el esquema superior de la figura se describe como la muestra es introducida en el cromatógrafo de gases a través de un "loop" de carga constante, éste es inyectado con ayuda de una válvula de 6 vías a la primera columna (HP-PLOT/Q) donde son retenidos los hidrocarburos y el agua, el resto de compuestos pasan entonces por la segunda columna (HP-MOLESIEVE) donde son separados y posteriormente analizados en el TCD 1.

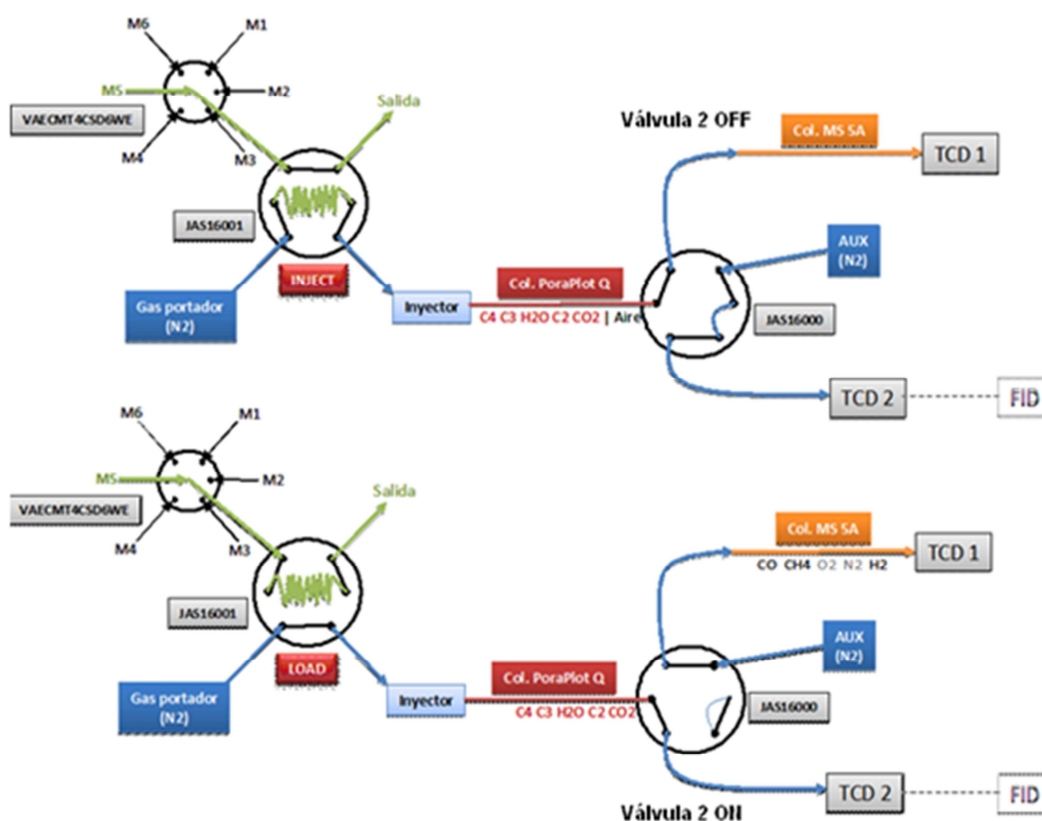


Figura A.1. - Columnas cromatográficas y posicionamiento de las válvulas del cromatógrafo.

Debido a que las 2 columnas se encuentran en serie, se conmuta la segunda válvula que está localizada inmediatamente después de la primera columna (antes de TCD 1) para que los compuestos previamente retenidos en ella ahora sean analizados en el TCD 2.

El compuesto elegido como gas portador es el helio ya que presenta una buena sensibilidad frente a los compuestos que se espera analizar. El único elemento que presenta una menor sensibilidad es el hidrógeno. Se probaron otros gases portadores como el argón, pero no permitía un correcto análisis del monóxido y del dióxido de carbono.

Tabla A.1 - Valores de conductividad térmica [mW/ m K].

	300 K	400 K	500 K
Aire	26,2	33,3	
Argón	17,9	22,6	
Hidrógeno	186,9	230,4	
Agua	18,7	27,1	
Helio	156,7	190,6	
CO	25	32,3	
CO₂	16,8	25,1	
CH₄	34,1	49,1	
Metanol		26,2	38,6
Etanol	14,4	25,8	38,4
Acetona	11,5	20,2	

Al trabajar con helio como "carrier", se escoge como patrón interno el argón ya que es un gas inerte que presenta un buen contraste de conductividad sin que exista solapamiento de su pico cromatográfico con el resto de compuestos analizados.

A continuación, se fijaron los valores de temperatura a los que las columnas cromatográficas realizan la separación de compuestos. En dichas columnas se tomaron precauciones como trabajar a temperaturas superiores a las de condensación de los compuestos, así como alimentar bajas presiones parciales de líquidos vaporizables que pudiesen condensar en el reactor.

Se fija como temperatura de horno cromatográfico 70 °C para poder garantizar la separación de los picos de CO, CH₄ y CO₂ tras el paso por la primera columna y se comprueba experimentalmente que no hay posibilidades de inundación de columna por condensación de agua. El cromatógrafo está previsto de zonas calefactadas a través de resistencias internas (aumentan la temperatura, T > 150 °C) para evitar condensaciones en los tramos por los que circula la muestra.

Se identifica el orden de salida de los compuestos de la 1ª columna, fijando como el momento adecuado para la correcta separación (conmutar la válvula)

Ese tiempo viene fijado por la separación completa entre CH₄ y CO₂ en la primera columna, por lo que se puede dejar de enviar muestra a la 2ª columna una vez han atravesado la 1ª el H₂, Ar, CO y CH₄, para observar CO₂ H₂O CH₃OH en 1ª columna.

Para minimizar el tiempo entre pinchazos y evitar el desgaste de la columna, dichos compuestos son obligados a atravesar ambas columnas, y se cambia la dirección del flujo al detector TCD a la salida de la primera columna en cuanto el CH₄ se halla introducido en la 2ª columna.

Se comprueba que no existan incongruencias de la línea base sobre los picos cromatográficos debido al juego de presiones que se realiza cuando se cambia la posición de las válvulas.

Los juegos de presiones que presenta el cromatógrafo en los cambios de válvula para insertar la muestra en la segunda columna afectan a la línea base, por lo que es preciso permitir un lapso de tiempo entre estos para poder adaptar los tiempos de retención de cada pico cromatográfico con una línea base estabilizada.

Tabla A.2 - Compuestos analizados por cromatografía de gases y orden de salida y detección.

Orden	Compuesto	t retención	Detector
1º	CO ₂	0,65 min	TCD Frontal
2º	H ₂ O	1,51 min	TCD Frontal
7º	CH ₃ OH	4,43 min	TCD Frontal
3º	H ₂	1,88 min	TCD Aux
4º	Ar	2,07 min	TCD Aux
5º	CH ₄	2,73 min	TCD Aux
6º	CO	3,57 min	TCD Aux

A continuación se puede observar en las Figuras A.2 y A.3 como ejemplo un pinchazo característico del método cromatográfico. Cabe destacar que el experimento realizado es sobre un lecho de inerte ya que los experimentos realizados con triple generan la conversión completa del metanol y este no sería observado.

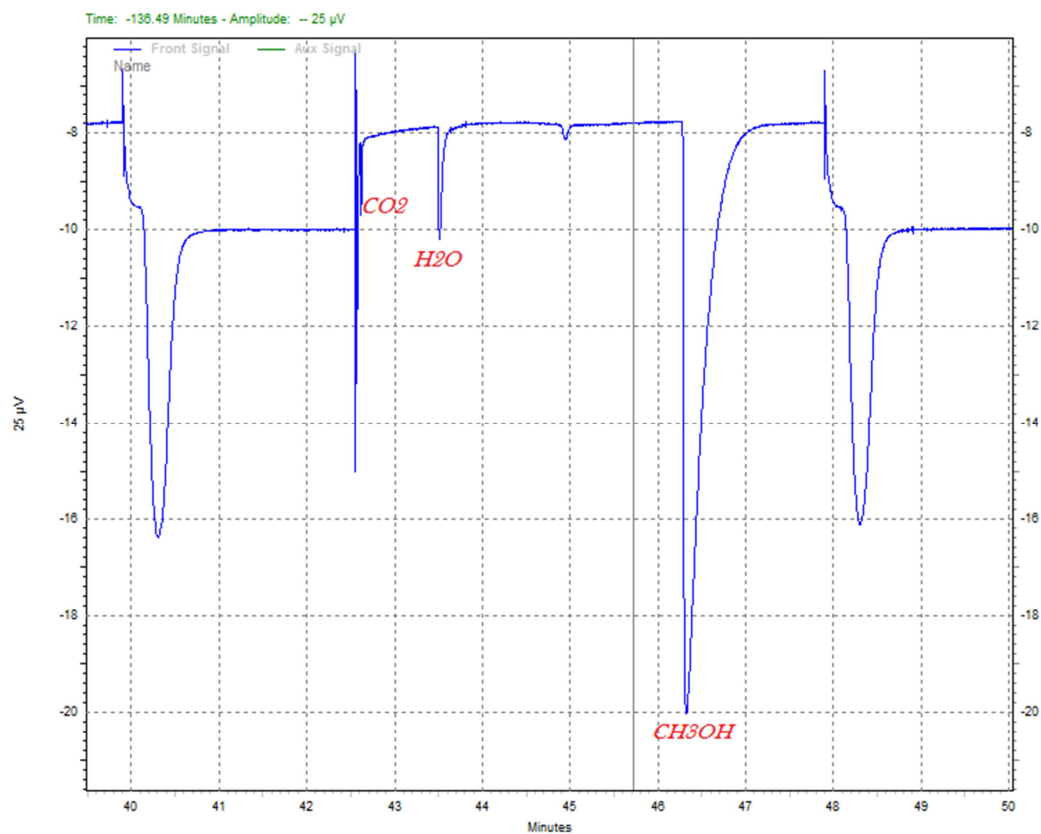


Figura A.2. - Detección de picos cromatográficos en la columna de hidrocarburos (Frontal)

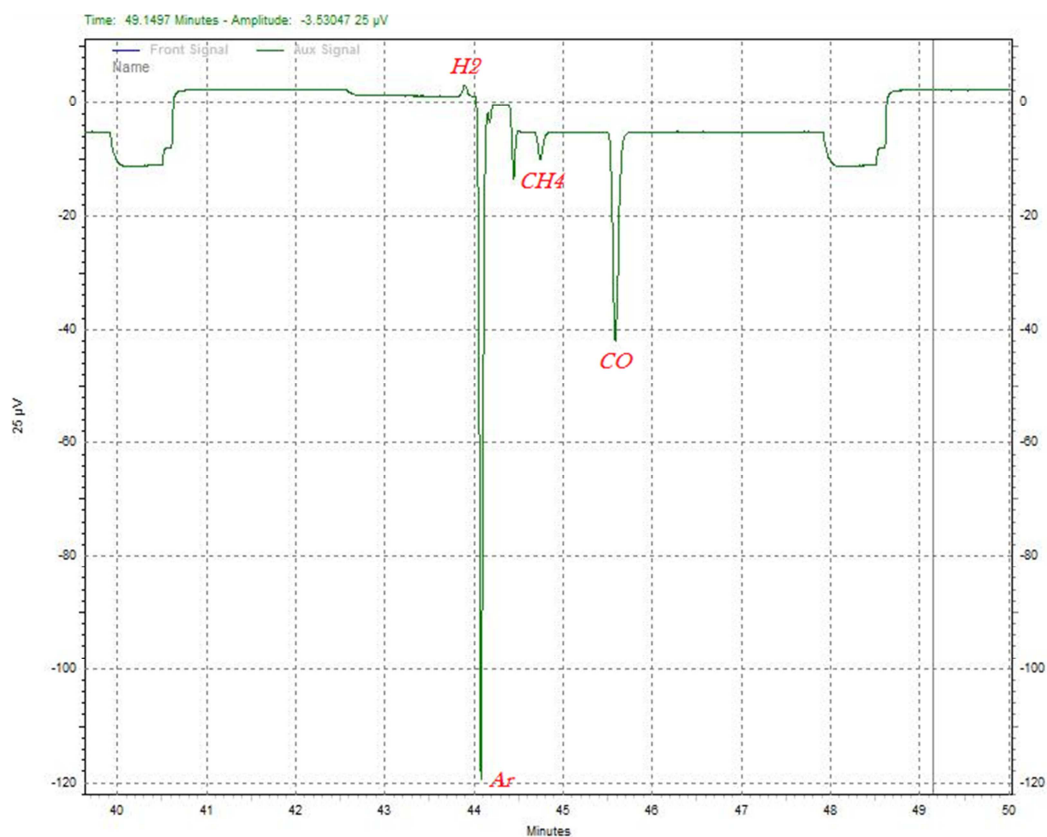


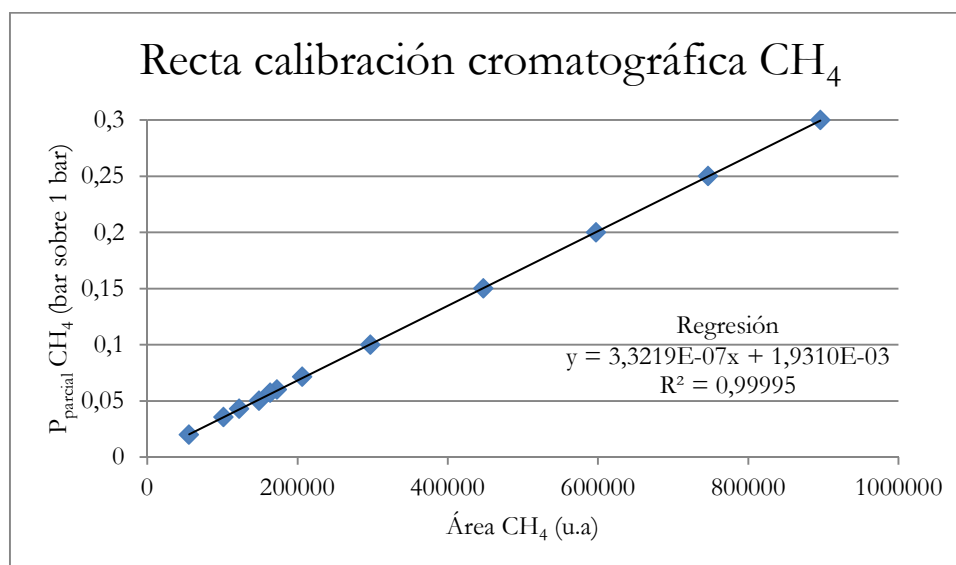
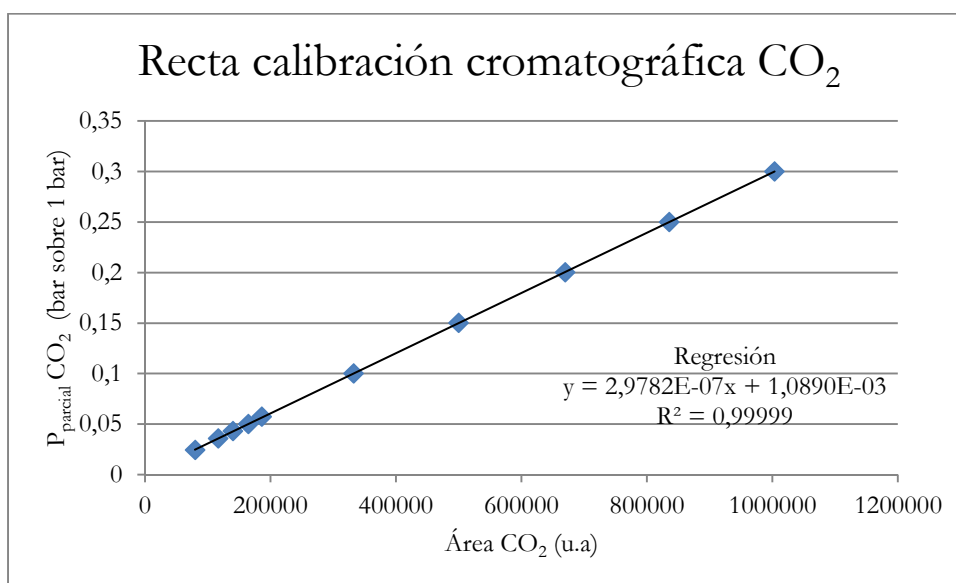
Figura A.3. - Detección de picos cromatográficos en la columna de permanentes (Auxiliar)

A.4. CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA

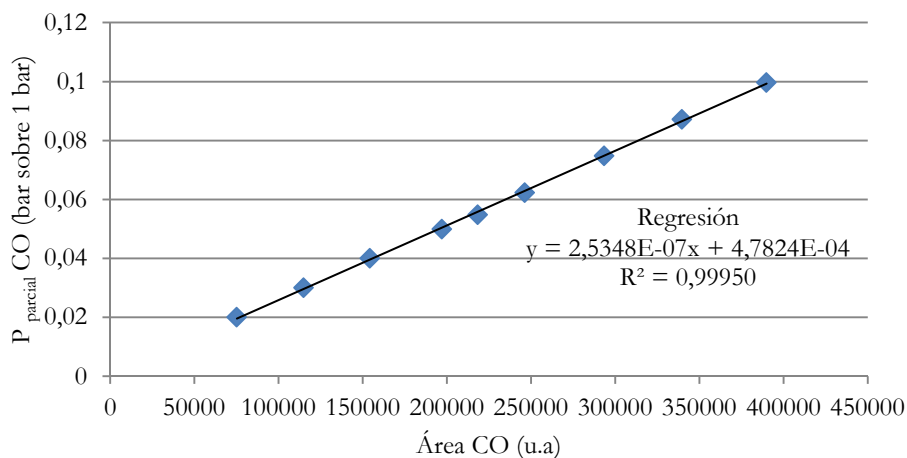
Una vez obtenido el método cromatográfico establecido se procedió a obtener la calibración del área correspondiente para una concentración dada de cada compuesto de forma independiente.

En la calibración realizada para los gases se presenta el valor medio obtenido tras cinco pinchazos cromatográficos para cada presión parcial. A su vez se comprobó que el error máximo entre las diferentes áreas no superó el 3% respecto al valor medio.

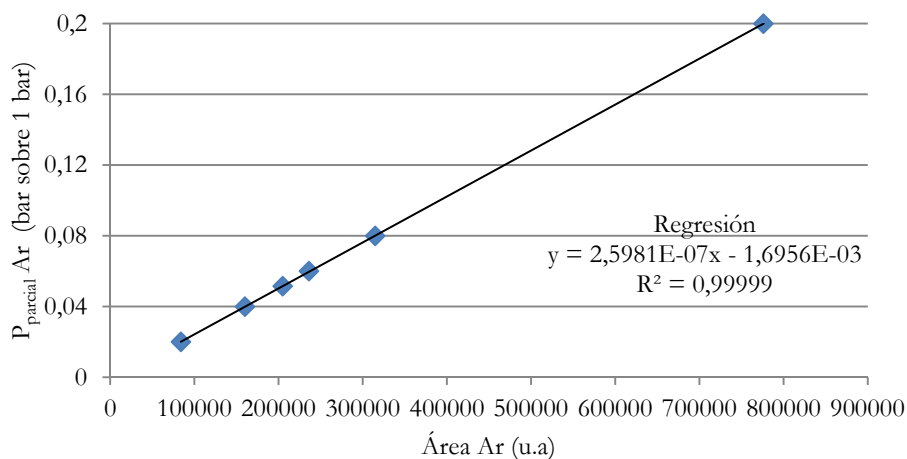
El número de pinchazos cromatográficos empleados para la calibración de los líquidos vaporizables (agua y metanol) es mayor (8), ya que existe una mayor variabilidad de la señal cromatográfica. Se comprobó que el error máximo obtenido entre las diferentes áreas obtenidas respecto al valor medio no superase el 6 %.



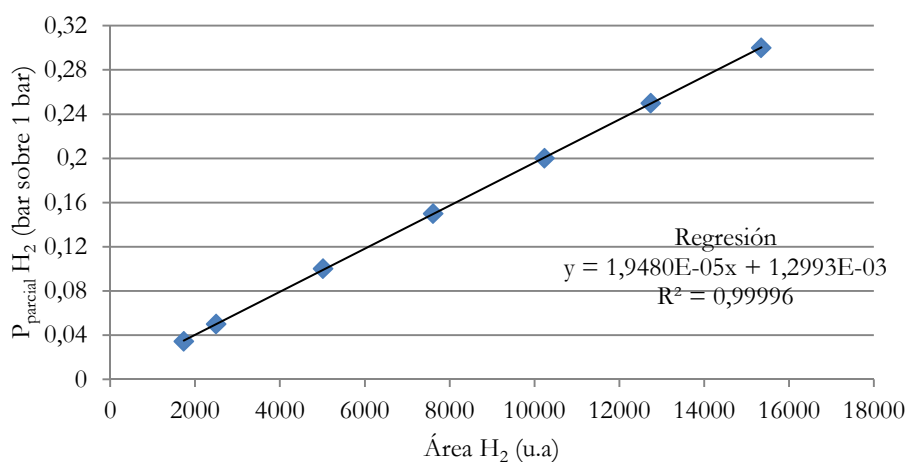
Recta calibración cromatográfica CO

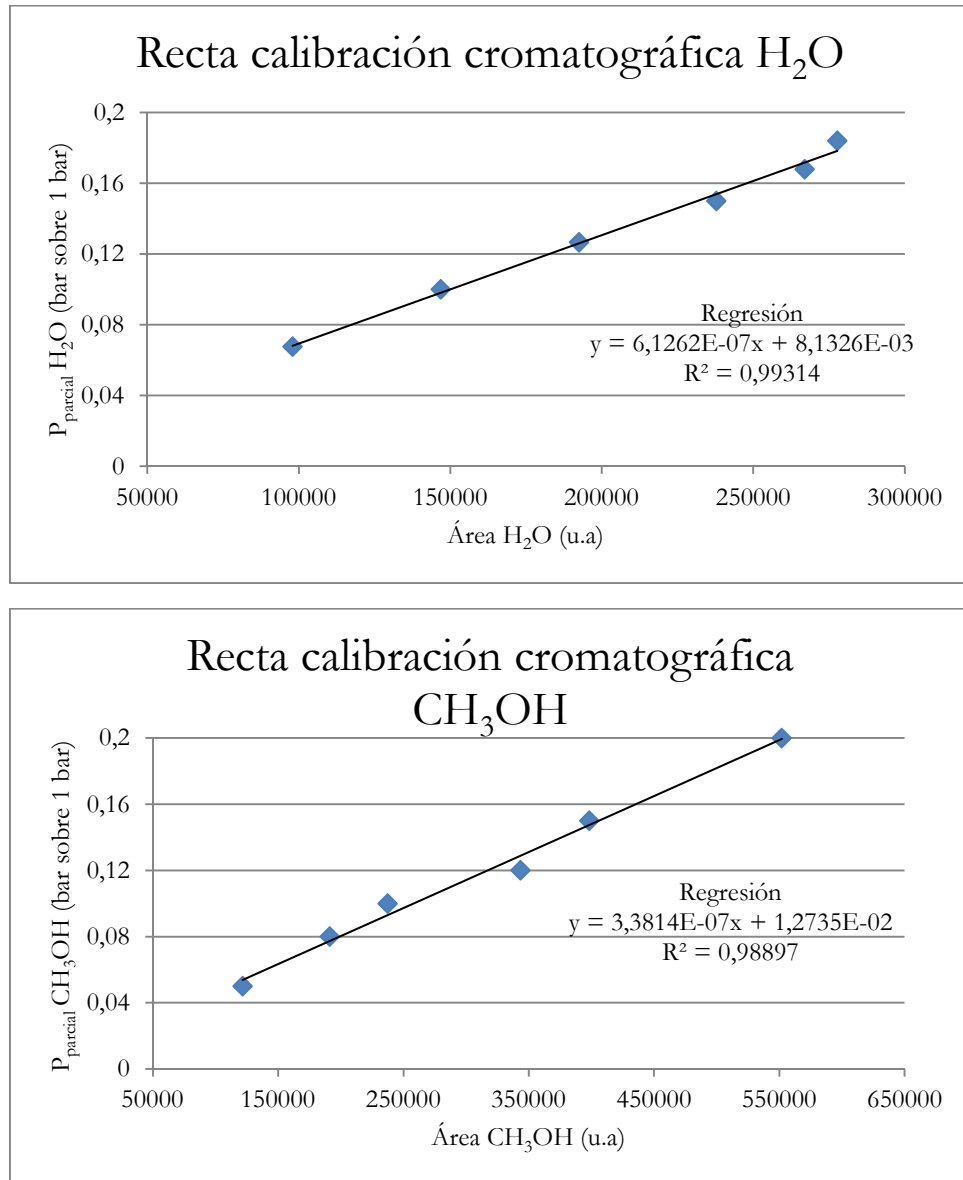


Recta calibración cromatográfica Ar



Recta calibración cromatográfica H₂

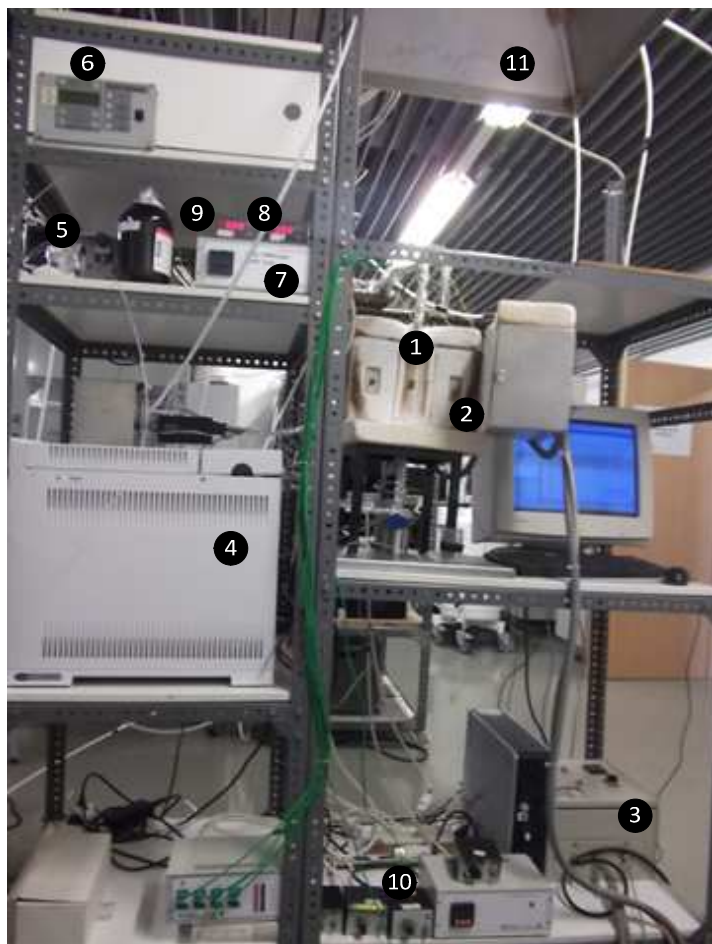




A.5. DESCRIPTIVA DE LA OPERACIÓN EN LA PLANTA.

En el presente trabajo se describe la rutina de trabajo para realizar un experimento completo de reducción y oxidación del proceso "Steam Iron" para un lecho fijo que contiene sólido triple tras haber realizado la calibración de los instrumentos y la preparación de la planta (Véase Figura A.4).

Cabe destacar que dicha planta funciona de forma intermitente por lo que los tiempos de estabilización entre puestas en marcha y parada alarga el tiempo necesario del proceso.



- 1 - Reactor de cuarzo
- 2 - Horno eléctrico
- 3 - Controlador de temperatura del horno
- 4 - Cromatógrafo de Gases
- 5 - Bomba HPLC
- 6 - Panel de control de medidores controladores de flujo
- 7 - Controlador de temperatura del vaporizador
- 8 - Transductores de presión
- 9 - Precalentador+Vaporizador
- 10 - Potenciómetros eléctricos para el control de temperatura
- 11 - Campana extractora

Figura A.4. – Fotografía de la instalación experimental utilizada

En primer lugar se procede a montar el reactor (1) con sólido en la instalación. Tras introducirlo dentro del horno (2) e insertar en su vaina el termopar, se conecta su extremo superior e inferior a las tuberías de la instalación a través de tubería de Viton® (polímero resistente a la temperatura, hasta 220 °C y resistencia a ácidos y bases) que sirve de unión entre el cuarzo del reactor y el metal de las tuberías. Para evitar fugas de gases, dicha unión se sella con Teflon®.

Una vez está montado el reactor, se calorifuga tanto la parte superior como la inferior con resistencias eléctricas, evitando así la condensación de los líquidos alimentados.

Posteriormente, dichas resistencias se aíslan con papel de aluminio para mantener la temperatura, la cual se controla a través de un termopar y un controlador PID.

En ese momento se hace pasar inerte (He) (6) por el lecho y se comienza a aportar calor al horno (2,3) para que alcance la temperatura de consigna y al resto de potenciómetros para aportar calor a todos los tramos de tubería (10).

Paralelamente a este proceso se prepara la introducción de metanol en la reducción o vapor de agua en la oxidación.

Para ello se enciende la caja de control de temperatura del vaporizador (7 y 9). Una vez alcanzada la temperatura de consigna se comienza a bombear líquido con la bomba HPLC (5) hacia el venteo de la instalación con el propósito de obtener un caudal constante (en

los primeros instantes del bombeo, el líquido no se vaporiza completamente ya que se generan pulsos).

Tras aproximadamente una hora de estabilización, se comprueba que el flujo de vapor sea constante a través del venteo, ayudándonos de un cuerpo frío.

En este momento se ajustan la presión de las líneas para que se encuentren igualadas y no existan efectos de sobrepresión en el momento de introducir la muestra en el lecho. A su vez, se comprueba que todas las líneas se encuentren calorifugadas por encima de 150 °C para evitar fenómenos de condensación.

Una vez alcanzada la temperatura de consigna del horno se conmuta una válvula de tres vías introduciendo el metanol en el sistema que previamente únicamente alimentaba (6) He (inerte) y Ar (patrón cromatográfico). Una vez transcurrido el tiempo de retardo del sistema se inicia el método de análisis cromatográfico.

Durante los primeros instantes de la reacción se comprueba la presión de la instalación ya que una caída brusca den ésta indicaría la presencia de fugas o en caso contrario, una sobrepresión mostraría un posible taponamiento en el lecho.

Una vez termina la etapa de reducción, se conmuta la válvula de entrada de líquido vaporizable a la instalación llevándolo a venteo, y se sustituye el depósito de metanol por agua o viceversa mientras se sigue alimentando He como inerte al reactor.

El tiempo requerido para que se estabilice el nuevo compuesto y se eliminen las trazas del anterior en el vaporizador es de 1 h y 30 min aproximadamente.

A su vez, el tiempo necesario para enfriar el horno hasta la temperatura de oxidación (500 °C) puede alcanzar las 2 h y 30 minutos.

Una vez el sistema es estable, para empezar la etapa de oxidación, se introduce el vapor de agua girando la válvula de tres vías.

Este proceso se repite hasta en tres ocasiones para completar los tres ciclos de reducción y oxidación alternados de cada experimento, y una vez concluido y enfriado todo el sistema se realiza la limpieza del reactor.

Al tratarse de una instalación que genera CO (tóxico), las líneas de salida de la instalación se llevan a una campana extractora (11) y se dispone de un detector de concentración de CO en caso de que existiesen fugas en el sistema.

El reactor se vacía de sólido y se lava con ácido clorhídrico para eliminar las trazas metálicas que pudiesen existir. Posteriormente se lava con agua destilada para arrastrar el ácido de las paredes y se lleva a secar con aire a temperatura.

A.6. SÍNTESIS DE ÓXIDO TRIPLE POR MÉTODO DE CITRATOS

El método de síntesis del óxido triple por citratos [Delmon, 2003] es un método basado en los sistemas sol-gel que tiene alta repetibilidad. Este método permite la obtención de óxidos metálicos de más de un elemento a partir de sus precursores citratos.

Para ello es necesario la preparación de dos disoluciones iniciales, por una parte se obtiene la disolución de los metales a partir de los nitratos de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de tal forma que las cantidades adicionadas sumen una concentración 1M de iones metálicos.

De forma simultánea, se prepara una disolución 1 M de ácido cítrico partiendo del compuesto hidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Se añade un exceso de ácido cítrico (10 %) para facilitar la completa formación del complejo metal-ácido cítrico que se produce a posteriori.

Una vez elaboradas dichas disoluciones, la disolución de los nitratos metálicos se lleva a un matraz donde se lleva a una temperatura de 70 °C con agitación constante.

En ese momento se adiciona la disolución de ácido cítrico para generar un complejo con los metales. Estas reacciones son endotérmicas, por lo que es necesario realizar la adición de forma lenta para que el proceso se mantenga isoterma.

Una vez adicionado de forma completa la disolución de ácido cítrico, se deja el matraz a 70 °C y con aspiración en la campana de extracción de tal forma que se produzca la evaporación del agua existente. Este proceso se da por finalizado una vez la disolución llega a un estado sol-gel (mantiene una viscosidad similar a la de un caramelo derretido), momento en el cual se deja de agitar, se retira el aporte de calor y se detiene la aspiración.

Una vez enfriado, el líquido viscoso resultante se deposita en unos cubetas cerámicas y se lleva a una estufa a 60 °C durante aproximadamente un día para eliminar el agua que pudiese restar.

Una vez seco, el precipitado se procede a la calcinación. Por tanto, se somete a una rampa de temperatura de 3°C/min desde temperatura ambiente hasta 350 °C, manteniendo esa temperatura durante 2,5 h para eliminar el agua de formación. A continuación se incrementa la temperatura hasta 800 °C a razón de una rampa de 3 °C/min procediéndose a la calcinación durante 8 h a esa temperatura.

Una vez enfriado, se tamiza y se seleccionan las partículas con un tamaño de partícula comprendido entre 160-200 μm para llevarlo al reactor. Este rango de tamaño es lo suficientemente grande para evitar que el sólido atraviese la placa porosa del reactor, y además no incurre en efectos de control por difusión interna (Anexo A.8)

Este sólido todavía no es el que se introduce en el reactor, ya que primero se mezcla de forma mecánica con sílice (SiO_2) del mismo diámetro de partícula para conferirle una mejor transmisión de calor y evitar el apelmazamiento.

A.7. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO TRIPLE

Difracción de rayos X – XRD

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que proporciona información sobre la estructura cristalina del sólido analizado y la composición química de su superficie.

Se bombardea un sólido con un haz de rayos X dispersos con diferentes ángulos de ataque. Como resultado se obtienen los picos de difracción para estos rayos en función del rango de cristalinidad existente. La comparación de los picos frente a un patrón de cristalinidad del compuesto en cuestión permite conocer si se encuentra de forma significativa en la muestra.

Las medidas correspondientes se llevaron a cabo por el servicio de Difracción de rayos X y análisis por fluorescencia del servicio de apoyo a la investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. Los datos han sido tomados a temperatura ambiente utilizando un difractómetro "D-Max Rigaku" provisto de un ánodo rotante. Dicho difractómetro funciona a 40 kV y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK alfa 1,2. Condiciones de medida: 2θ de 5° a 85° ; paso $0,03^\circ$; $t = 1\text{s/paso}$.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos y su comparación con los patrones de los compuestos esperables para el sólido triple.

En la Figura A.5 se aprecia el XRD para el sólido fresco, y tras la comparación con los difractogramas patrón, nos indican la presencia de Fe_2O_3 , así algo de CeO_2 . Respecto al Al_2O_3 , no ha sido detectado por esta técnica, por lo que se considera que se encuentra disperso en toda la estructura.

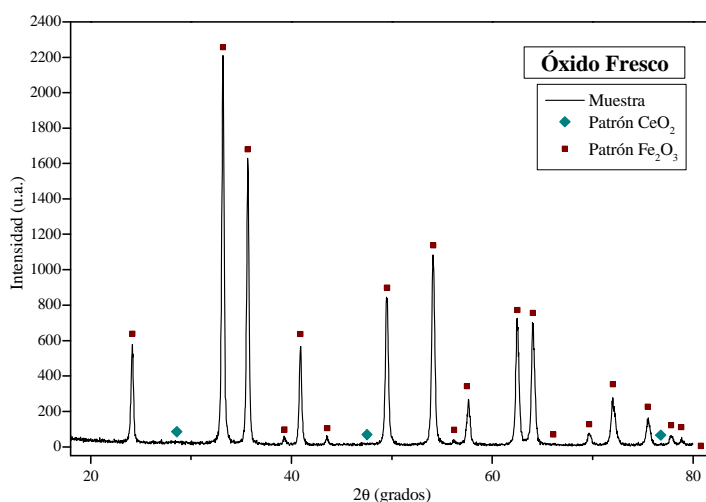


Figura A.5 - Difractograma XRD del sólido fresco.

Una vez el sólido se ha sometido a un proceso de reducción con metanol, puede observarse como la reducción es completa y no se observa la existencia de otras especies. A su vez, tampoco se encuentran picos de intensidad para el cerio o la alúmina (Figura A.6).

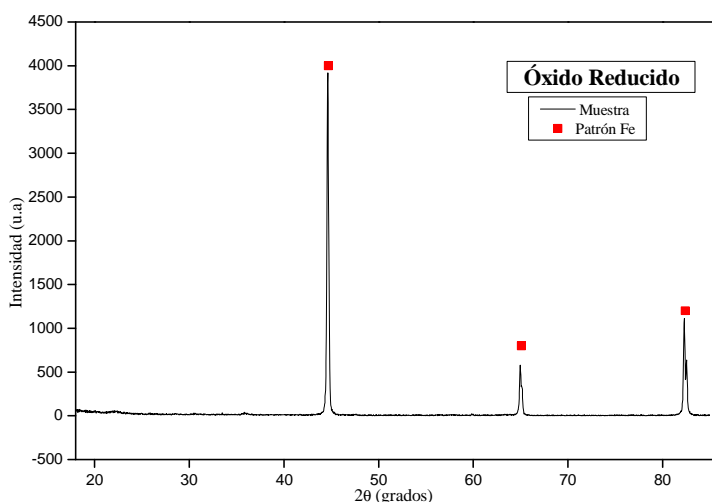


Figura A.6. - Difractograma XRD del sólido tras 1ª Reducción con metanol 10%.

En la figura A.7 puede observarse como una vez reoxidado el sólido, no se alcanzan su nivel inicial de oxidación como hematita (Fe_2O_3) ya que las condiciones de operación no lo permiten, por tanto, se produce la oxidación hasta su estado como magnetita (Fe_3O_4). A su vez se detectan picos de hierro metálico, aunque de intensidad muy baja en comparación con los de por lo que el sólido esta completamente oxidado.

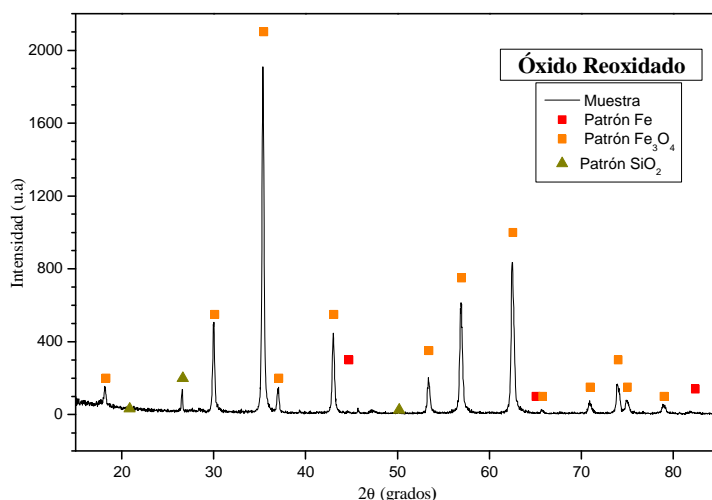


Figura A.7.- Difractograma XRD del sólido tras un ciclo Redox (Estado Oxidado).

En la Figura A.8 se observa el difractograma para el experimento con tres ciclos redox consecutivos. El comportamiento es el mismo que para un ciclo (Figura A.6), ya que prácticamente todo el hierro se ha oxidado en magnetita. Sin embargo, se detecta un mayor pico de hierro metálico que el que sucede con un único ciclo.

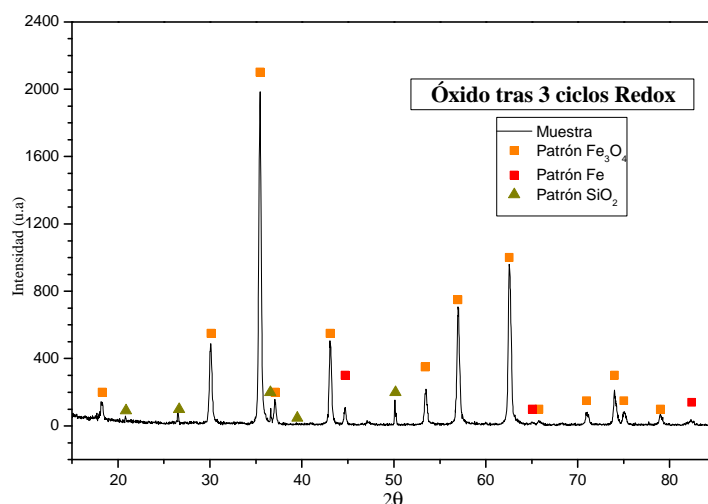


Figura A.8. - Difractograma XRD del sólido tras 3 ciclos Redox. (Estado oxidado)

Por último, Figura A.9, se analizan las deposiciones carbonosas para detectar si existe carbono grafitizado en el lecho, comprobándose por el pico de intensidad a $2\theta = 26^\circ$ que es un compuesto con cierta estructuración.

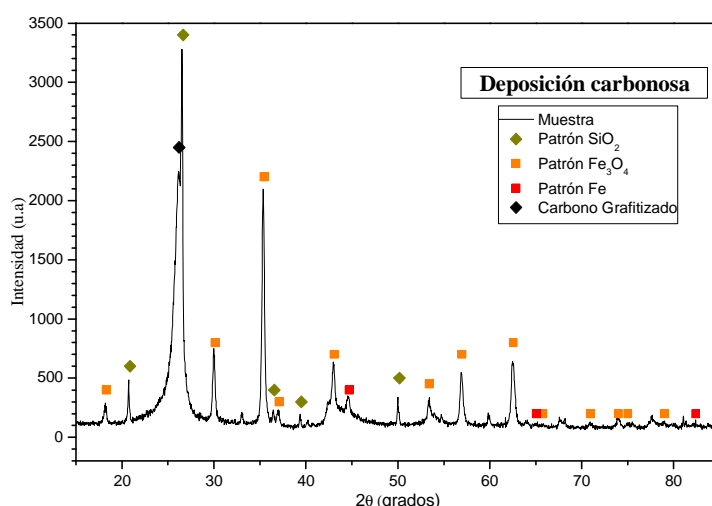


Figura A.9.- Difractograma coque formado tras 3 ciclos Redox.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM es una técnica por la cuál se puede obtener imágenes de alta resolución. Dicha técnica se basa en el bombardeo de la muestra con electrones de tal forma que la diferente interacción de estos electrones con los diferentes compuestos de la superficie genera una imagen con las diferencias superficiales.

El análisis por SEM se realizó con el Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN®.

A continuación en la figura A.10 se puede observar el “sólido triple” tras una reducción con metanol (se ha separado de la arena), donde se puede observar una estructura formada por ramificaciones lineales y pequeños núcleos de deposición.

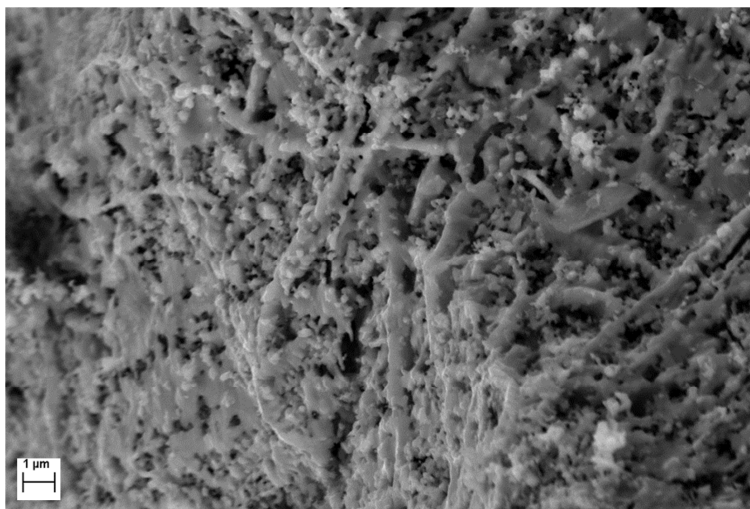


Figura A.10. - Sólido tras 1ª Reducción con metanol a 700 °C

A continuación (Figura A.11) se presenta una imagen del “sólido triple” tras un proceso de reducción y oxidación. Puede observarse como se forma una estructura muy porosa debido a la migración del oxígeno.

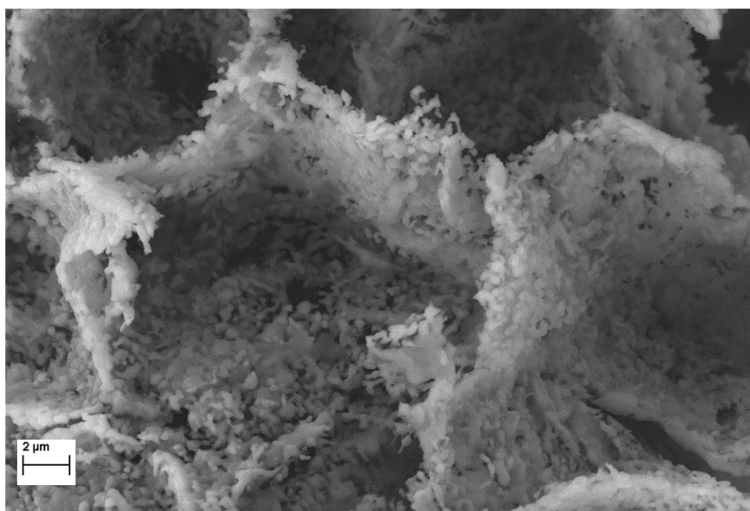


Figura A.11. - Sólido tras 1 ciclo completo de reducción y oxidación.

De forma añadida, se realizó el análisis del coque formado tras los tres ciclos de reducción con metanol y oxidación con vapor de agua para el experimento a 700 °C.

Como puede comprobarse, (Figura A.12), el coque formado presenta una formación estructurada en filamentos de carbono retorcidos sobre si mismos (en su mayoría), presentando éstos unos diámetros de partícula variables desde alrededor de 20 nm a mayores de 70 nm.

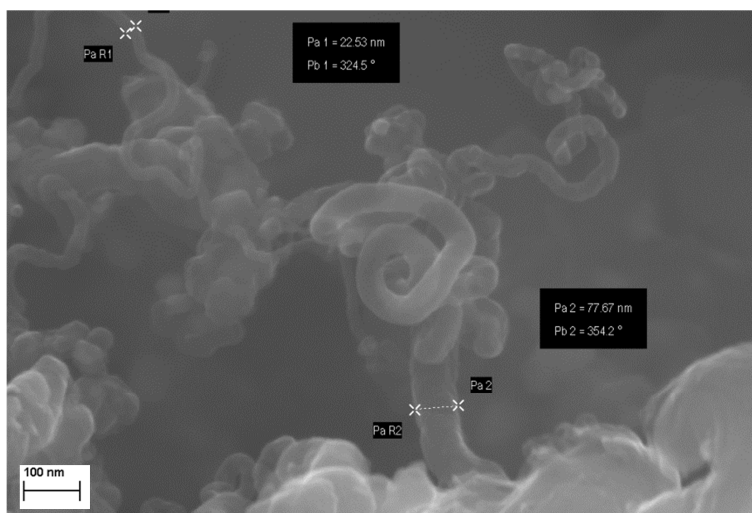


Figura A.12. -Coque formado tras 3 ciclos redox. Reducción con metanol a 700 °C

A su vez, la longitud de estos filamentos depende de cada filamento, pudiendo ser de unos pocos nanómetros, o alcanzar los micrómetros como se puede comprobar en la figura posterior.

En la Figura A.13 se pueden observar varios filamentos, donde destaca principalmente en la parte central uno en forma lineal y varios en la zona inferior izquierda que se enrollan sobre si mismos.

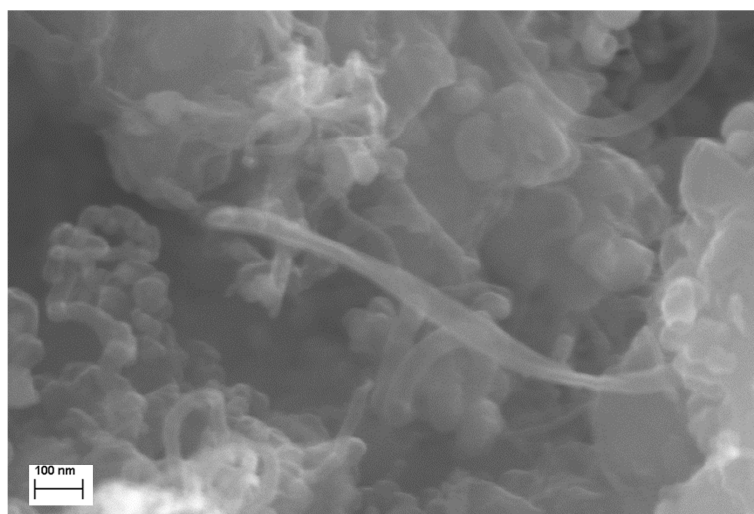


Figura A.13. - Coque formado tras 3 ciclos redox. Reducción con metanol a 700 °C

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión o TEM es una técnica por la cuál se puede obtener imágenes de la estructura interna de los compuestos analizados. Para ello, se bombardea con un haz de electrones la muestra a analizar. La imagen se forma debido a la diferente interacción de los electrones a través de la materia que se encuentra analizando.

Para conocer más a fondo la estructura interna de los filamentos se recurrió al análisis por TEM, el cual se realizó con el Microscopio electrónico analítico de transmisión de alta resolución JEOL-2000 FXII que permite observaciones de hasta 0,28 nm de resolución.

Se llevó a cabo el análisis de tres muestras de coque obtenidas tras los experimentos completos cuyas reducciones con metanol se produjeron a 600 °C, 650 °C y 700 °C, puesto que el crecimiento de carbono formando una estructura ordenada requiere comprender como es su estructura interna.

A continuación se puede ver una serie de filamentos de carbono depositados sobre una malla de cobre, donde se comprueba que dichos filamentos son huecos a excepción de las partículas metálicas que se encuentran dentro de ellos.

A continuación se presenta las Figuras A.14, A.15 (aumento de A.14) y A.16 (aumento de A.15), procedentes de un experimento de 3 ciclos redox utilizando metanol a 700 °C en la reducción.

Se puede observar que existen diversos filamentos entrecruzados donde todos ellos muestran su pared interior y la existencia de partículas de hierro encerradas en sus paredes.

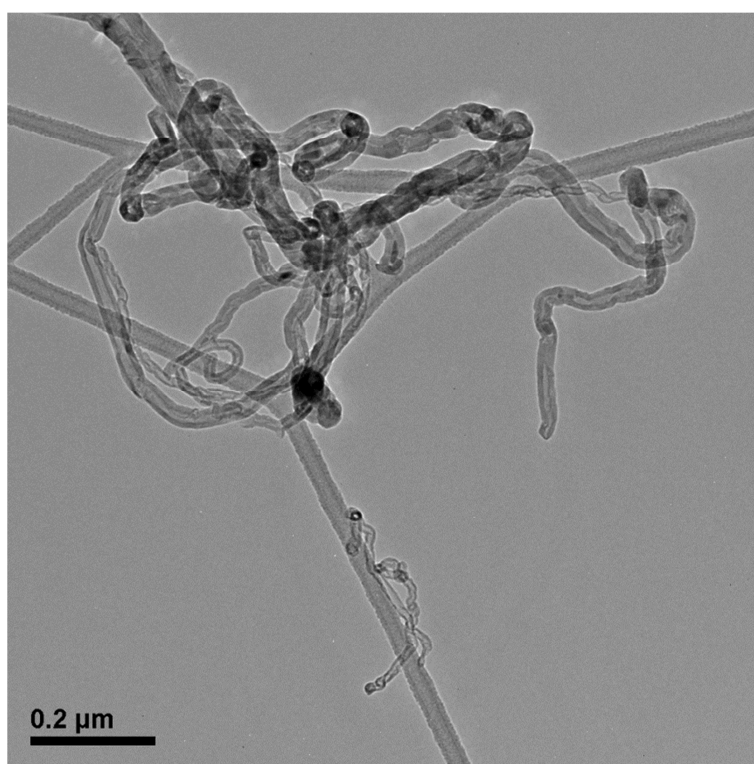


Figura A.14. - Coque tras 3 ciclos redox completos. Reducción con metanol a 700 °C.

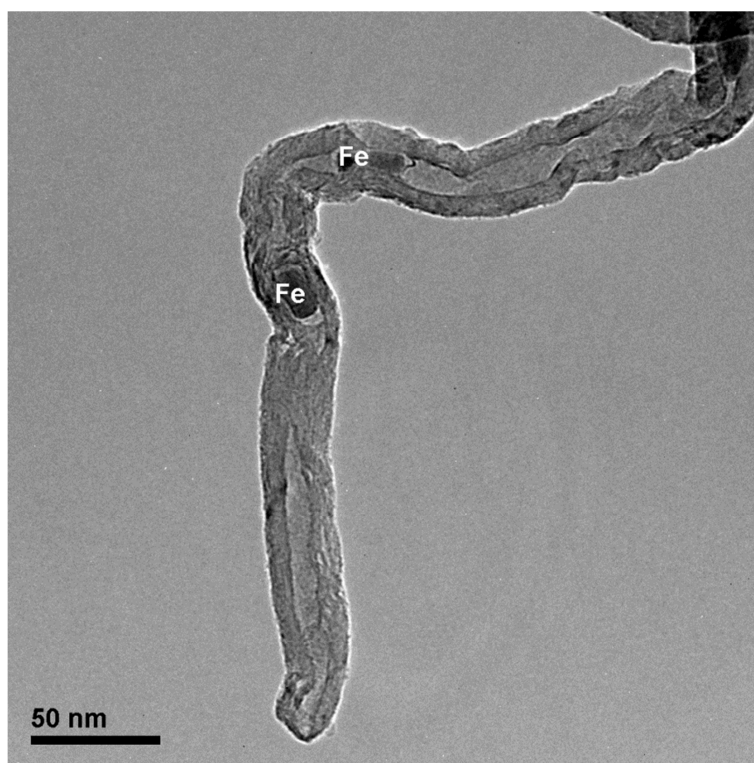


Figura A.15. - Coque tras 3 ciclos redox completos. Reducción con metanol a 700 °C.

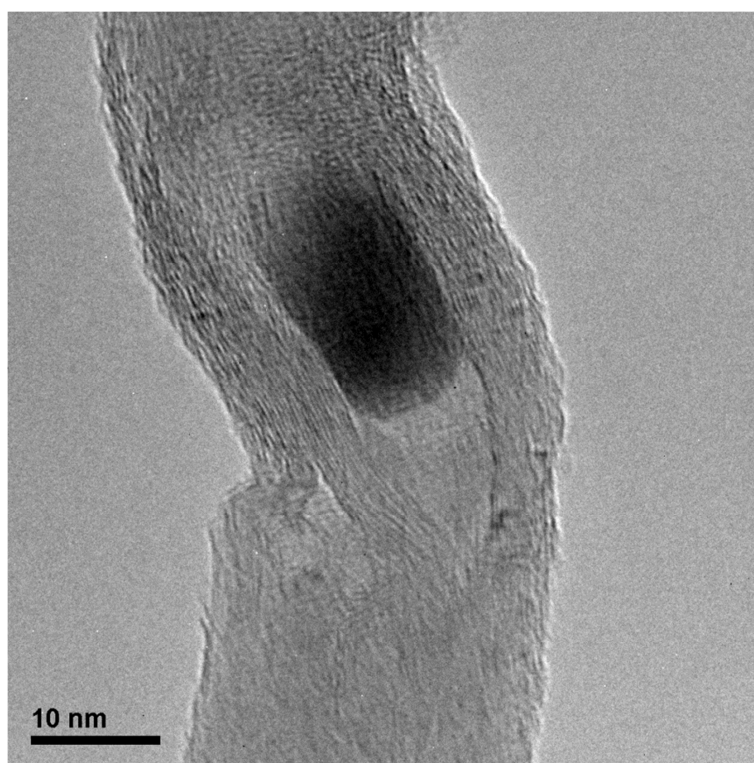


Figura A.16. - Coque tras 3 ciclos redox completos. Reducción con metanol a 700 °C.

A continuación se presentan las figuras A.17 y A.18 (ampliación A.17) obtenidas tras un experimento de reducción y oxidación de 3 ciclos, reducción a 600 °C empleando metanol.

Se puede observar un filamento muy largo y recto con paredes de similar espesor a lo largo de su longitud y otro filamento más entrecruzado con la presencia de una partícula en su interior.

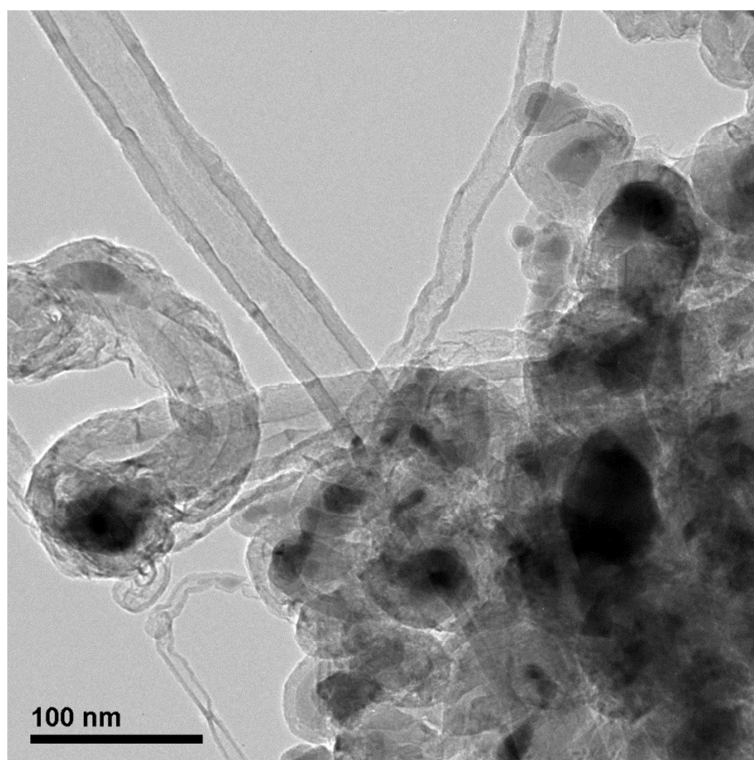


Figura A.17. - Coque tras 3 ciclos redox completos. Reducción con metanol 650 °C

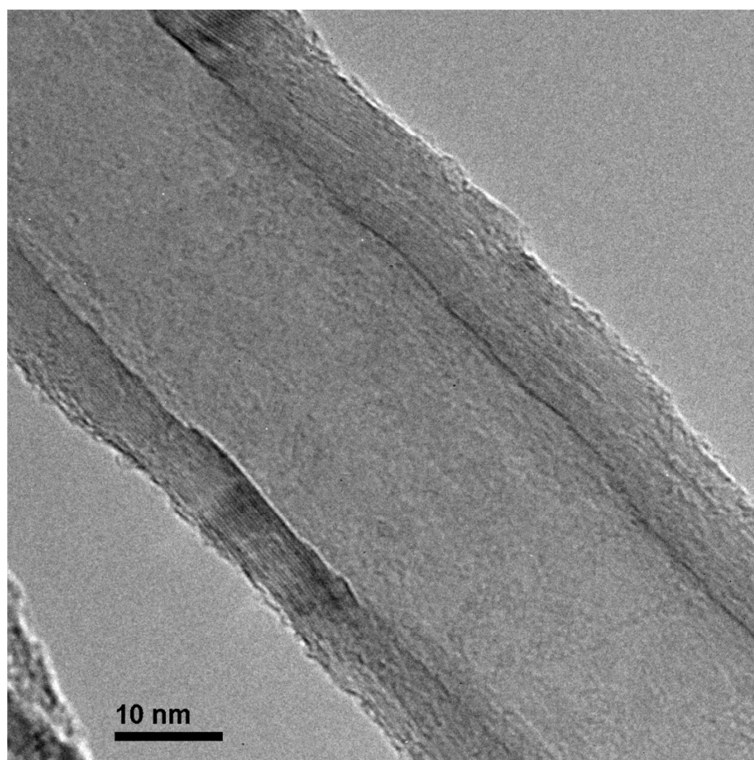


Figura A.18. - Coque tras 3 ciclos redox completos. Reducción con metanol a 650 °C.

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura del filamento varía al modificar la temperatura a la que se ha realizado la reducción, es por ello, por lo que en la figura A.18 se puede observar como el coque obtenido tras reducciones a 600 °C no presenta una estructura tan grafitica como los mostrados anteriormente, y además, no es hueco de forma interna.

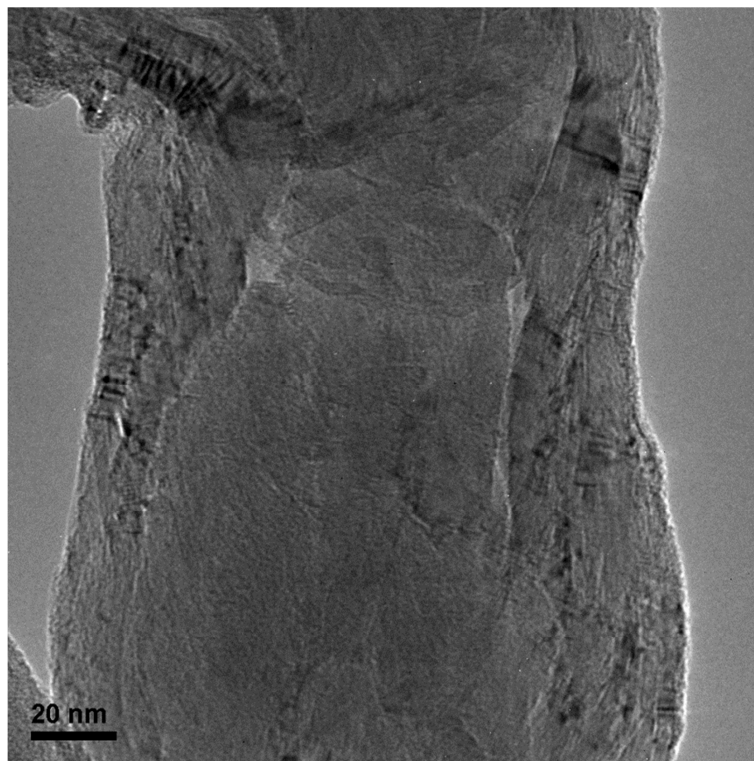


Figura A.19. - Coque tras 3 ciclos redox completos. Reducción con metanol a 600 °C.

A.8. ANÁLISIS RESTRICCIONES CINÉTICAS

La experimentación realizada y el análisis de resultados de este proyecto se centran exclusivamente en el régimen cinético de las diversas reacciones. Por tanto, para asegurar el control de ésta, las condiciones de operación para el gas y el sólido deben ser tales que no exista control por difusión externa o internas.

a) Análisis de restricciones por control difusional externo.

Se determinan las condiciones de trabajo a utilizar en la reducción, presentando la ratio W/F_{A0} (masa de sólido (g) en el lecho frente al caudal alimentado (NmL/min)) para las cuales no existan restricciones cinéticas por el efecto de la difusión externa.

Para ello, se realizaron diversos experimentos en los cuales se modifican conjuntamente el peso del lecho y el caudal alimentado para mantener una ratio entre ellos de 0,01 g sólido/(NmL/min) alimentados.

En la Figura A.20 se representa la evolución de la selectividad a CO₂ del metanol que presentan los diferentes experimentos con $W/F_{A0} = 0,01$ g sólido /NmL gas.

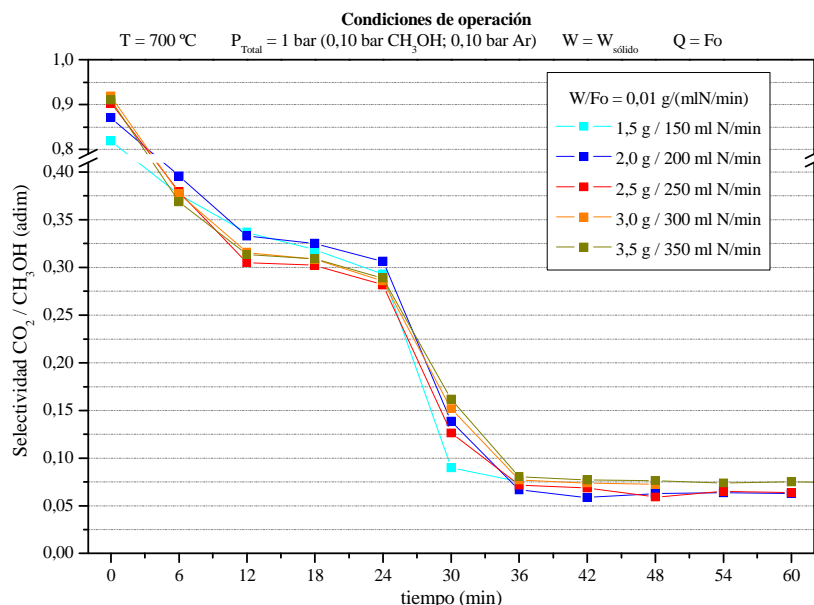


Figura A.20. - Selectividad a CO_2 respecto a metanol en la reducción a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes alimentaciones manteniendo la ratio $W/F_{A0} = 0,01\text{ g sólido}/(\text{NmL}/\text{min})$ gas.

El CO_2 se obtiene como subproducto de la reducción de los óxidos de hierro mediante la oxidación del CO procedente de la descomposición del metanol, por lo que cuanto mayor es el nivel de CO_2 , más rápida es la reacción.

Los diferentes experimentos mantienen la misma presión parcial de metanol en la corriente gaseosa, es decir igual tiempo espacial. Se puede apreciar que aún a caudales de gas de $150\text{ NmL}/\text{min}$, no existe un aumento claro en la selectividad hacia CO_2 , lo cual sería indicio de la presencia de control de la difusión externa. Se concluye por tanto que las diferencias existentes no son achacables a efectos difusionales sino a la variabilidad propia del análisis experimental y se escoge un valor de tiempo espacial W/F_{A0} de $0,01$ manteniendo un caudal total de $250\text{ NmL}/\text{min}$ y $2,5\text{ g}$ de sólido en el lecho.

b) Análisis de restricciones por control difusional interno.

Se determinó asimismo el tamaño de partícula de sólido empleado que no mostrara restricciones cinéticas por la difusión interna en sus poros. Para ello se realizó una serie de experimentos en las mismas condiciones que en el apartado a) anterior, únicamente modificando el tamaño de partícula del sólido empleado, comprendido desde 160 hasta $>350\text{ }\mu\text{m}$.

En la Figura A.21 se representan los resultados de la evolución de la selectividad a CO_2 del metanol que presentan dichos experimentos.

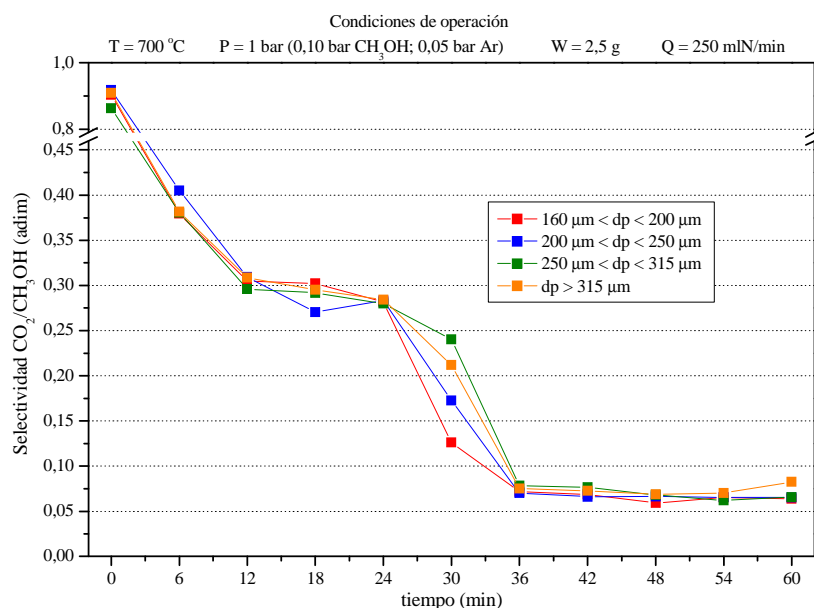


Figura A.21. – Efecto del tamaño de partícula de sólido en la selectividad a CO_2 respecto a metanol a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{Metanol}}=0,1\text{ bar}$.

A lo largo de la reducción y hasta completarse en el minuto 36 (aproximadamente), los diferentes experimentos presentan selectividades a CO_2 similares, lo que se correspondería con velocidades de reducción similares.

Sin embargo, en el minuto 30 el experimento con el menor tamaño de partícula (160-200 μm) presenta la menor selectividad a CO_2 , fruto del más rápido agotamiento del oxígeno presente en el sólido (mayor conversión del sólido). Se concluye que dicha fracción de partículas presenta la mayor velocidad de reducción y por tanto la existencia de un control cinético por difusión interna es menos probable. Asimismo, se concluye que la etapa de velocidad más lenta de todas las presentes en el proceso es la debida a la reducción de la magnetita en hierro como se observará en el capítulo dedicado a los resultados obtenidos.

Se descarta el uso de tamaños de partícula menores por la limitación presente en la placa porosa del reactor (diámetro de poro de 90 μm). Menores tamaños de partícula podrían generar arrastres de sólido a través de dicha placa.

Similar estudio fue realizado para la etapa de oxidación, en la Figura A.22 se puede observar el comportamiento de las oxidaciones de las muestras a diferentes tamaños de partícula, donde se presenta la conversión del agua a lo largo del tiempo.

Para los cuatro experimentos dicha conversión es muy similar, concluyendo que no existe ningún tipo de restricción difusional interna para esta etapa.

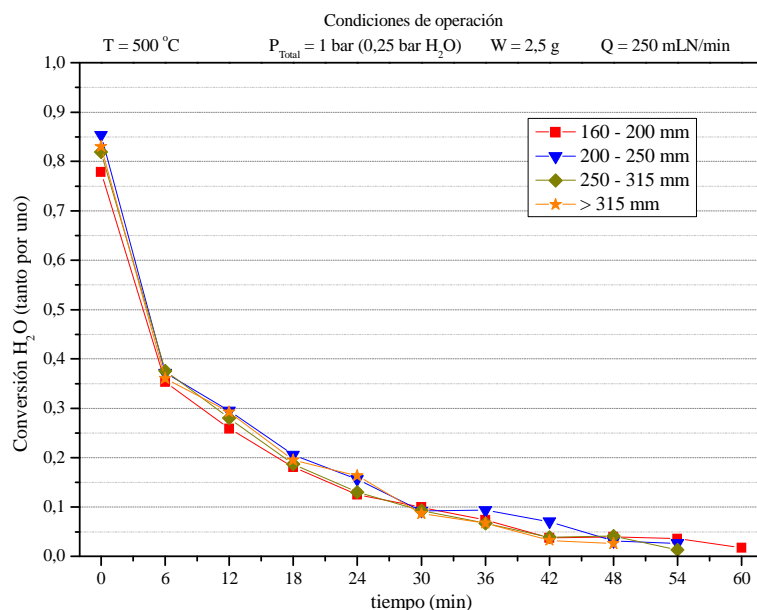


Figura A.22. – Efecto del tamaño de partícula en la conversión de agua para la etapa de oxidación a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0,25\text{ bar}$.

A.9. ANÁLISIS DE REPETITIVIDAD

Se realizaron dos experimentos en las mismas condiciones de operación para comprobar la repetitibilidad en el comportamiento de los equipos experimentales y robustez del método de análisis. Las condiciones de operación fueron las mencionadas en el Apartado 4.1 para el “experimento estándar”, temperatura de reducción = $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, presión parcial de metanol = $0,1\text{ bar}$ y $2,5\text{ g}$ de sólido ($63,75\%$ triple + $36,25\%$ sílice).

En la Figura A.23 se compara la selectividad a productos para ambos experimentos a lo largo del tiempo para la etapa de reducción con metanol.

Se observa como la tendencia de la selectividad hacia productos para ambos experimentos es idéntica. A su vez el ajuste entre las dos series de datos proporciona una idea de la consistencia del método de análisis, ya que la suma de ambos experimentos podría generar una única curva de evolución con el comportamiento de los gases de reacción y el sólido.

A través de la repetitividad entre estos dos experimentos se encuentra definido y acotado el comportamiento que presentan los gases de salida y el aporte de oxígeno por parte del sólido.

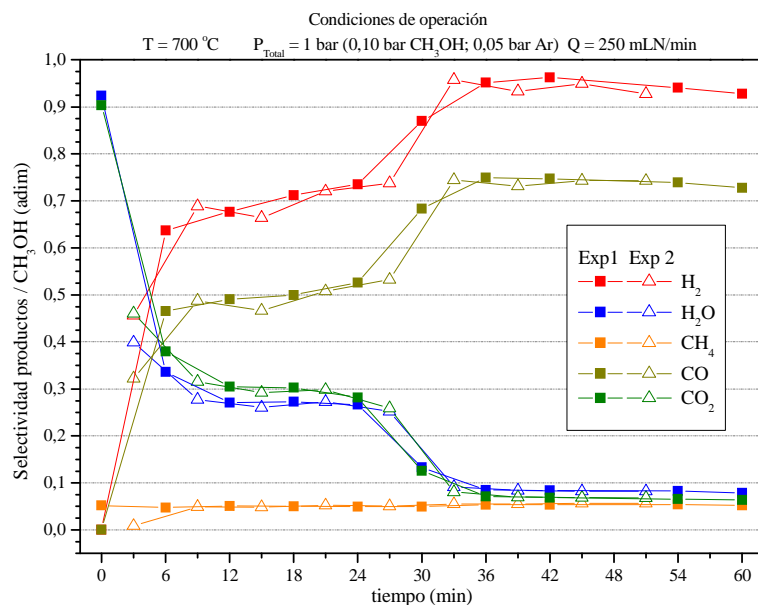


Figura A.23. - Comprobación del grado de repetitividad experimental para la reducción con metanol en condiciones estándar.

En el caso de la oxidación, ambos experimentos realizados poseen las mismas condiciones de operación y adquisición de datos.

A continuación se representa la conversión de agua a lo largo del tiempo donde se muestra como no se aprecian diferencias entre ambos experimentos a lo largo de la oxidación (Figura A.24.).

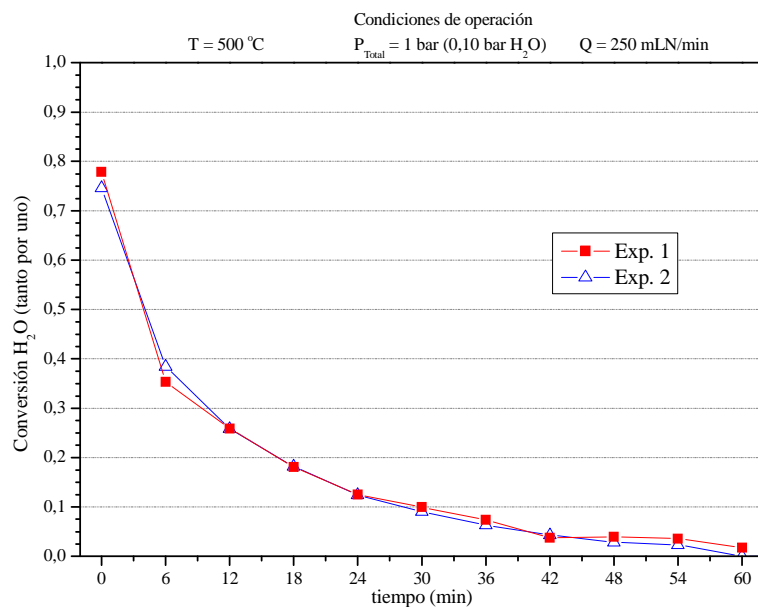


Figura A.24. - Comprobación del grado de repetitividad experimental para la etapa de oxidación con agua a 500 °C.

