

# Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



## INGENIERO QUÍMICO

**Curso académico 2010/11  
Trabajo de Fin de Carrera**

**“CONFORMADO MACROSCÓPICO DE ÓXIDOS  
METÁLICOS PARA SU APLICACIÓN EN REACTORES  
SOLARES DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO”**

**Autor: Inés García Benito**

**Directores: Juan Ángel Botas Echevarría  
Raúl Molina Gil**

**Colaborador: Carolina Herradón Hernández**

*Quiero mostrar mi agradecimiento:*

*A Juan Ángel Botas y Raúl Molina Gil por su dedicación y tiempo invertido en ayudarme a preparar este proyecto, así como a Carolina Herradón Hernández por su colaboración.*

*A la Universidad Rey Juan Carlos y en especial al Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología y a la División de Química del CIEMAT por disponer de los medios necesarios para que la realización del presente proyecto haya sido posible.*

*A mis padres y hermano por estar siempre ahí, proporcionándome comprensión y sobre todo paciencia, no solo durante la realización de este proyecto, sino a lo largo de toda la carrera.*

*A Jesús por su ayuda y apoyo incondicional.*

*A mis compañeros con los que he compartido estos últimos años, por sus consejos y los buenos momentos.*

## ÍNDICE

---

---

<b>1. RESUMEN.....</b>	<b>6</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Hidrógeno.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2. Producción de hidrógeno.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3. Ciclos termoquímicos.....</b>	<b>12</b>
2.3.1. Ciclos de óxidos metálicos.....	14
2.3.2. Otros ciclos termoquímicos de interés.....	16
<b>2.4. Reactores de alta temperatura.....</b>	<b>17</b>
<b>2.5. Conformado de materiales sólidos en polvo mediante extrusión.....</b>	<b>21</b>
2.5.1. Etapas en la preparación del material extruido.....	22
2.5.2. Factores críticos en la preparación del material extruido.....	23
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
<b>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Materiales empleados.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2. Etapas en la elaboración del conformado.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3. Preparación de la pasta inicial.....</b>	<b>33</b>
<b>4.4. Resistencia mecánica de los materiales conformados.....</b>	<b>34</b>

<b>4.5.</b>	<b>Ensayos de reacción con óxidos metálicos en polvo y aglomerados.....</b>	<b>37</b>
4.5.1.	Ensayos en termobalanza ( $Mn_2O_3$ ).....	38
4.5.2.	Ensayos en horno tubular ( $NiFe_2O_4$ ).....	38
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>40</b>
<b>5.1.</b>	<b>Estudios preliminares.....</b>	<b>41</b>
<b>5.2.</b>	<b>Extrusión y caracterización de aglomerados de sílice.....</b>	<b>42</b>
5.2.1.	Resistencia de los extruidos antes de la calcinación.....	46
5.2.2.	Influencia de la temperatura de calcinación en la resistencia de los extruidos.....	46
<b>5.3.</b>	<b>Extrusión y caracterización de materiales de óxidos metálicos aglomerados.....</b>	<b>49</b>
5.3.1.	Obtención de extruidos de ferrita: $NiFe_2O_4$ .....	50
5.3.2.	Obtención de extruidos de óxido de manganeso: $Mn_2O_3$ .....	56
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>59</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>61</b>

## **1. RESUMEN**

---

---

Esta memoria, recoge la labor realizada durante el Proyecto Fin de Carrera titulado “Conformado macroscópico de óxidos metálicos para su aplicación en reactores solares de producción de hidrógeno” que se engloba dentro de una de las líneas de investigación desarrollada por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la ESCET, sobre alternativas para la producción de hidrógeno renovable.

En este proyecto se ha estudiado el proceso de aglomeración de dos óxidos metálicos ( $Mn_2O_3$  y ferrita  $NiFe_2O_4$ ) capaces de producir hidrógeno mediante ciclos termoquímicos de dos y tres etapas, con el objetivo de obtener conformados que puedan disponerse en un reactor solarizado de alta temperatura en forma de lecho fijo como primer diseño conceptual del reactor. Estos aglomerados deben poseer una gran pureza, ser resistentes a las altas temperaturas y presiones que se pueden producir en el lecho y mantener al menos un rendimiento de producción de hidrógeno similar al obtenido con los materiales en polvo.

Con el propósito de obtener aglomerados puros de los óxidos, el trabajo se va a centrar en la aplicación de un método de extrusión basado únicamente en la adición de un aglomerante orgánico que pueda eliminarse fácilmente mediante una etapa final a alta temperatura quedando únicamente el óxido metálico con la estructura fijada.

Debido al alto coste y escasa disponibilidad de los óxidos metálicos requeridos, se empleó, en un estudio preliminar, sílice amorfa para determinar la influencia de ciertas variables como el contenido en aglomerante orgánico (en este trabajo se ha usado metilcelulosa) y la temperatura final de calcinación de los conformados, en las propiedades mecánicas de los extruidos obtenidas mediante ensayos de resistencia a presión y a impacto.

Una vez determinado el intervalo de valores óptimos para dichas variables, se realizó el conformado de los óxidos metálicos, evaluando además su eficacia de producción de hidrógeno una vez conformados.

Tras este estudio queda patente la posibilidad de obtener conformados puros constituidos por un óxido metálico sin necesidad de utilizar un aglomerante inorgánico. Así mismo, los conformados de los óxidos presentan eficacias de liberación de oxígeno y producción de hidrógeno similares a las obtenidas con los materiales en polvo.

## 2. INTRODUCCIÓN

---

---



## 2.1. HIDRÓGENO.

Desde mediados del siglo XX, la mayor parte de la energía que se consume proviene de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), por lo que existe una fuerte dependencia de este tipo de fuentes de energía. Sin embargo, los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión, el progresivo agotamiento de las reservas mundiales y su localización en zonas geográficas de elevada inestabilidad política y social han provocado que la atención de los investigadores se desvíe hacia la búsqueda de recursos energéticos alternativos. Entre ellos, el hidrógeno se presenta como una alternativa muy prometedora ya que no tiene impacto sobre el medio ambiente sobre todo si se produce mediante un método limpio (Perkins, C. y col., 2004).

El hidrógeno se comportaría como un vector energético puesto que permite almacenar energía, de tal manera que ésta puede ser liberada posteriormente de forma controlada. Podría convertirse así en un sustituto prometedor de los combustibles fósiles en las próximas décadas al tener un impacto sobre el medio ambiente mucho menor.

Entre sus grandes ventajas cabe destacar que se puede producir a partir de multitud de fuentes, tanto renovables como no renovables. Además se trata de un combustible muy limpio que tras su combustión, produce mínimas emisiones. El único producto que da lugar es agua, por lo que carece de la problemática relacionada con la emisión de contaminantes, hecho especialmente importante en el transporte. Además la interconversión hidrógeno/electricidad tiene lugar con una elevada eficacia, lo cual presenta otro punto a su favor.

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación del hidrógeno como combustible no es inmediata y requiere dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales.

Su almacenamiento también es objeto de continuo estudio ya que debido a su baja densidad se necesitan volúmenes muy elevados para abastecer procesos de alta demanda energética. Actualmente se investiga en el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos. También es necesario desarrollar un sistema para su distribución, que resulta costoso en comparación con la red eléctrica ya existente. Otra barrera a superar se encuentra en el alto precio y la fiabilidad de las pilas de combustible para producción de electricidad.

Se debe tener en cuenta que el hidrógeno es altamente inflamable y potencialmente explosivo, en función de la concentración y temperatura, en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello, se deben adoptar normativas de seguridad específicas para el hidrógeno, las cuales pueden ser diferentes a las que se aplican hoy en día para otros compuestos como la gasolina, el butano o el gas natural.

Un inconveniente más a combatir será su producción, puesto que los métodos actuales son costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados, y a nivel industrial su coste es aún mayor. Por ello la producción de hidrógeno ha cobrado una especial relevancia en el ámbito científico y tecnológico investigándose formas de obtención sostenibles desde el punto de vista energético, ambiental y económico (Rosen, M. A. y col., 2010).

## 2.2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

El hidrógeno no es una fuente de energía, sino un portador de energía o vector energético y como tal, ha de obtenerse a partir de otras materias primas (agua, combustibles fósiles, biomasa) por lo que va asociado a un consumo energético. En la *Tabla 1* se muestran los principales procesos de obtención de hidrógeno en función de la energía primaria y materia prima consumidas.

*Tabla 1. Principales procesos de obtención de hidrógeno (González, A., 2005).*

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

Las formas tradicionales de producción de este gas son las siguientes:

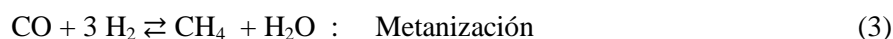
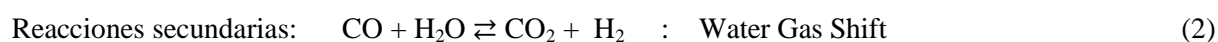
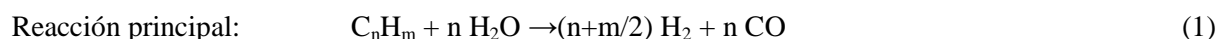
- **Electrólisis:** Consiste en la ruptura de la molécula de agua para liberar hidrógeno y oxígeno, mediante el aporte de una corriente eléctrica. Se trata del método más simple y maduro de producción de hidrógeno mediante una técnica limpia. Sin embargo, el hidrógeno así producido, tan solo supone el 4 % de la producción total de hidrógeno. Esto es debido principalmente a que la electrolisis del agua

requiere un elevado consumo de electricidad y por ello todavía no es un proceso con capacidad para competir con aquéllos dependientes de los combustibles fósiles (Wei, G. y col., 2010).

- Gasificación: Se trata de un proceso de oxidación parcial a alta temperatura y presión que convierte materiales carbonosos, como carbón, petróleo, biocombustibles o biomasa en monóxido de carbono e hidrógeno (40-65 % de CO y 25-37 % de H<sub>2</sub>) mediante reacción del material crudo con una cantidad controlada de oxígeno o vapor. El resultado es una mezcla gaseosa que recibe el nombre de gas de síntesis. El rendimiento obtenido es relativamente bajo, mientras que el consumo energético del proceso es elevado, aunque menor que en el caso de la electrolisis (Fernández, M. F. y col., 2001).

- Oxidación parcial: El combustible empleado reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica obteniéndose hidrógeno. Presenta la ventaja de que la tecnología empleada en este método se encuentra muy desarrollada, sin embargo tiene como inconveniente la producción de CO<sub>2</sub> como subproducto y el elevado coste de inversión (Laborde, M., 2004 y Brown, L. F., 2001). Las conversiones que se alcanzan cuando se emplea este método se encuentran entre el 70 y el 80 %.

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



En la actualidad, un porcentaje superior al 80 % de la producción industrial de hidrógeno es a partir de reformado con vapor de hidrocarburos en la producción de gas de síntesis (Basile, A. y col., 2008).

Si se toma esta ruta como alternativa, no se acabará con la dependencia de los combustibles fósiles. Lo deseable es que en un futuro, el hidrógeno se produzca a partir de una fuente de energía limpia, renovable y sostenible (Brown, LC. y col., 2002).

▪ Termólisis: Consiste, al igual que el proceso de electrólisis, en la disociación de la molécula de agua, pero en este caso empleando una fuente de calor.

La reacción neta que tendría lugar es la siguiente:



Únicamente se produce hidrógeno y oxígeno. Cuando estos se recombinan para la producción de energía (por ejemplo, energía eléctrica en una pila de combustible) el único producto es el agua, por lo que se trata de un ciclo renovable y no contaminante.

Sin embargo, la generación de hidrógeno por reacción directa de agua, termólisis directa, es poco probable a corto plazo debido a los requisitos de alta temperatura (superiores a 3500 °C), lo que conllevaría la utilización de materiales especialmente resistentes a las altas temperaturas con su consiguiente elevado coste. Además para que el proceso pueda completarse, deben separarse el H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Esto tendrá lugar a altas temperaturas, que en función de la concentración, podría conllevar riesgo de explosión.

En resumen, como la temperatura, los materiales y los requisitos de separación para la termólisis directa del agua son muy severos, apenas existe esperanza de que ésta pueda llegar a ser económicamente viable. Este hecho ha motivado la búsqueda de alternativas cuyo resultado neto es el mismo, la disociación del agua en sus elementos constituyentes, pero que operen a temperaturas más bajas (< 2200 °C) reduciendo muchas de las restricciones que se dan en el proceso de separación directa del agua (Perkins, C. y col., 2004).

### **2.3. CICLOS TERMOQUÍMICOS.**

La disociación de la molécula de agua en un ciclo termoquímico consiste en una serie de reacciones cuyo resultado neto es la descomposición de dicha molécula en oxígeno e hidrógeno. Esto constituye una forma práctica de superar las limitaciones antes mencionadas, ya que estas reacciones suelen requerir menores temperaturas que la termólisis directa y además el hidrógeno y el oxígeno se producen en etapas diferentes. Esto constituirá una ventaja puesto que evita su posible recombinación y supera el riesgo de formación de mezclas explosivas.

A través de ciclos termoquímicos se podrá obtener hidrógeno sostenible, sin emisiones de CO<sub>2</sub> ya que el resultado final sería equivalente al de la termólisis del agua (Nakamura, T., 1977).

Mientras que la temperatura requerida para la descomposición térmica directa del agua puede llegar a alcanzar los 4000 °C a 1 bar de presión (Perkins, C. y col., 2004), las temperaturas requeridas para las etapas de los ciclos termoquímicos, aunque elevadas, están por debajo de ésta, oscilando entre los 500 y 2000 °C, en función del ciclo escogido. Se conocen más de doscientas alternativas de ciclos distintos cuyo resultado global sería la producción de hidrógeno a partir de agua (Kodama, T. y col., 2007).

Estos ciclos pueden agruparse de forma general en cinco grandes grupos en función de los reactivos empleados: sulfatos metálicos, óxidos metálicos volátiles y no volátiles, el ciclo del azufre-iodo y otros fuera de estas cuatro categorías. Todos se caracterizan por ser ciclos de dos o tres etapas, en los que las materias primas de partida se reducen, desprendiendo oxígeno y se regeneran, con desprendimiento de hidrógeno para cerrar el ciclo y poder repetir el proceso. Los ciclos termoquímicos constituidos por dos etapas de reacción son los métodos de descomposición de agua más simples y se pueden clasificar en función de los tres tipos de agente reaccionante siguientes, donde X será el metal con el que se desea trabajar (Kodama, T. y col., 2007).

- A partir de Óxidos:



- A partir de hidruros:



- A partir de hidróxidos:



### 2.3.1. CICLOS DE ÓXIDOS METÁLICOS.

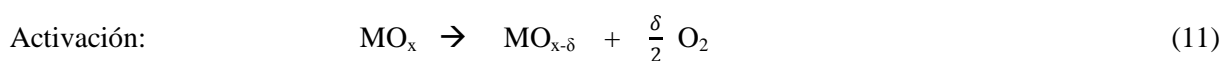
Los ciclos termoquímicos tipo óxido, que utilizan pares redox de óxidos metálicos, fueron propuestos en los años 70.

De forma general, el fundamento de estos ciclos termoquímicos es el siguiente (Nakamura, T., 1977; Charvin, P. y col., 2007):

- El óxido metálico es reducido térmicamente en una primera etapa endotérmica (denominada reducción térmica o etapa de activación) produciéndose la liberación de oxígeno ( $T > 1300$  °C).
- A continuación reacciona con el agua (descomposición del agua o etapa de hidrólisis) para producir hidrógeno y el óxido metálico de partida, enviado posteriormente de nuevo a la primera etapa ( $T < 1000$  °C).

Estos ciclos termoquímicos consistirán por tanto en una serie cíclica de reacciones en las que el agua se presenta como la única materia prima utilizada siendo el oxígeno y el hidrógeno los únicos productos obtenidos en diferentes etapas. El resto de los reactivos son nuevamente reutilizados.

En cada una de estas etapas tendrán lugar una serie de reacciones en función del óxido metálico utilizado, siendo de forma general las siguientes (Fresno, F. y col., 2009; Fresno, F. y col., 2010):



De esta manera, los dos principales inconvenientes de la disociación directa de agua, que son la alta temperatura de reacción y la mezcla oxígeno-hidrógeno, se superan.

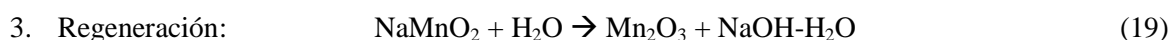
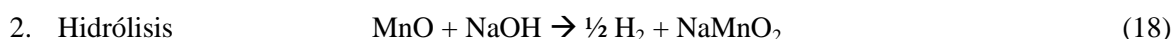
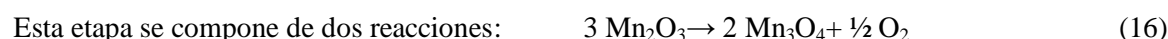
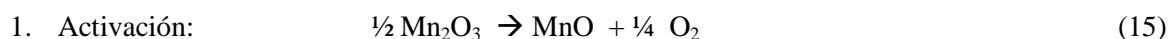
Uno de los más claros exponentes de este tipo de ciclos es el basado en óxidos de hierro (Nakamura, T., 1977). Se compone de las siguientes reacciones:



La primera reducción térmica a alta temperatura a la que se somete el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es muy endotérmica ( $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = 319,5 \text{ kJ / mol}$ ). Requiere temperaturas superiores a  $2300^\circ\text{C}$ . La segunda consiste en una hidrólisis ligeramente exotérmica ( $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = -33,6 \text{ kJ / mol}$ ) a menor temperatura ( $730^\circ\text{C}$ ) (Kodama, T. y col., 2007).

La sustitución parcial de hierro en el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , obteniéndose óxidos mixtos denominados ferritas espinelas de fórmula general  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (donde M es un ion metálico divalente como el cobalto, níquel, cobre, cinc o hierro divalente), lleva a temperaturas de activación más bajas, que intrínsecamente implican menores pérdidas de radiación en sistemas de aprovechamiento de energía solar concentrada y alivia las limitaciones materiales (Tamaura, Y. y col., 1995).

Un ciclo alternativo, es aquel que utiliza como óxido metálico el óxido de manganeso (III) y tiene lugar en tres etapas. Más complejo que el anterior, se caracteriza por presentar las siguientes reacciones (Sturzenegger, M., 1999):



Las temperaturas y las entalpías de reacción correspondientes ( $\Delta H_r$ ) de las reacciones químicas involucradas en el proceso se enumeran en la *Tabla 2*.

*Tabla 2. Reacciones químicas que intervienen en el ciclo de óxido de manganeso (Sturzenegger M. y col., 1999).*

Reacción	$T_r$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_r^a$ (kJ)
$\frac{1}{2} \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{MnO} (\text{s}) + \frac{1}{4} \text{O}_2$ (15)	$>1562^b$	+ 94,3
$\text{MnO} (\text{s}) + \text{NaOH} (\text{l}) \rightarrow \text{NaMnO}_2 (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{H}_2$ (18)	627	-3
$\text{NaMnO}_2 (\text{s}) + (1/2 + x)^c \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{NaOH-H}_2\text{O}$ (19)	100	-17,0
$\text{NaOH-H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} (\text{s}) + x \text{H}_2\text{O}^d$ (20)	25	+46.5

<sup>a</sup> Datos termodinámicos experimentales.

<sup>b</sup> Punto de fusión del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en el aire a presión atmosférica.

<sup>c</sup> Basado en datos experimentales el valor de x se fijó en 55,56.

<sup>d</sup> Suponiendo separación reversible.

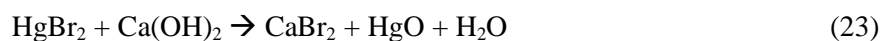
Al igual que en el ciclo anterior, la primera reacción es endotérmica mientras que la siguiente, en la que se produce el hidrógeno, es levemente exotérmica. Ésta última, tiene lugar entre el MnO y el hidróxido de sodio (NaOH) a temperaturas entre 627 y 827 °C produciéndose además de H<sub>2</sub>, un producto sólido, NaMnO<sub>2</sub> (Sturzenegger, M. y col., 1999).

El ciclo se cerrará con la recuperación de dicho producto, el cual se hidrolizará (*reacción 19*) dando lugar a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una solución de NaOH-H<sub>2</sub>O. El óxido de manganeso volverá a la primera etapa del ciclo, mientras que el hidróxido de sodio es separado del agua, antes de que se añada al óxido de manganeso (II) en la etapa de producción de hidrógeno.

### 2.3.2. OTROS CICLOS TERMOQUÍMICOS DE INTERÉS.

Con el fin de conseguir una disminución de la temperatura necesaria para llevar a cabo los ciclos termoquímicos anteriormente descritos, se han estudiado otros ciclos capaces de operar, al menos de forma teórica, a temperaturas inferiores a los 900 °C (Abraham, 1974).

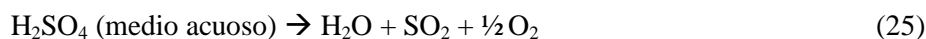
Muchos de ellos son ciclos híbridos electroquímicos-termoquímicos estudiados al menos de forma teórica (Serpone, y col., 1992; Funk, 2001; Perkins, C. y col., 2004). Entre ellos cabe destacar el ciclo denominado Mark 1, en el cual participan las reacciones que se muestran a continuación:



Este tipo de ciclos dio lugar al estudio de procesos con elementos más comunes, como el Fe-Cl. El principal problema es la descomposición del cloruro de hierro, cuyo equilibrio no es favorable. Además, las conversiones obtenidas son inferiores al 10 %, lo que hace que el rendimiento global del ciclo esté alrededor del 20 %.

Otra importante línea de investigación ha sido aquella centrada en el estudio de una serie de ciclos en los que la descomposición del ácido sulfúrico (*reacción 25*) constituye la primera etapa. De esta forma se consigue que las temperaturas requeridas sean de 450 a 800 °C.





El ciclo de Westinghouse (Mark 11) combina la descomposición del ácido sulfúrico (*reacción 25*) con un proceso electroquímico (*reacción 26*) para la producción de hidrógeno a partir de agua (Carty, R.H. y col., 1980; Lu, P.W.T., 1983).



También el ciclo S-I, de azufre y yodo (Mark 16) combina la descomposición del ácido sulfúrico (*reacción 25*) en este caso con otras dos etapas (*reacciones 27 y 28*), en un ciclo termoquímico puro de un total de tres etapas. Este tipo de ciclo presenta menores requerimientos energéticos pero plantea un problema en cuanto a la construcción de los reactores necesarios para la utilización de ácido sulfúrico a alta temperatura, muy corrosivo (Beghi, G.E., 1986).



Por último cabe destacar el estudio de los ciclos termoquímicos de cuatro etapas. Entre ellos mencionar el ciclo termoquímico UT<sub>3</sub>, de reacciones gas-sólido, capaz de producir 3 l/h de hidrógeno en una planta a escala demostración, y el basado en la utilización de cobre y cloro. Este último ciclo incorpora una etapa electroquímica siendo la eficacia teórica del 40 %. A pesar de que presenta todavía aspectos a estudiar como la entalpía de formación del Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, la temperatura necesaria es de 600 °C, inferior a la requerida en el resto de ciclos estudiados (Perret, R. y col., 2006).

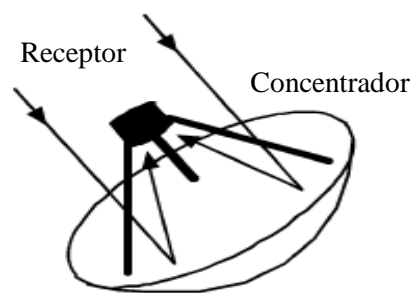
## 2.4. REACTORES DE ALTA TEMPERATURA.

El mayor problema que presentan los ciclos termoquímicos, es la elevada temperatura necesaria en la primera etapa (reducción o activación). Por ello se han intentado acoplar a distintos sistemas externos, capaces de suministrar dichas temperaturas. Muchos de los ciclos mencionados anteriormente, como el Mark 11 o el UT<sub>3</sub> se desarrollaron a la par que las centrales nucleares, con el objeto de aprovechar el excedente calorífico de las mismas para la producción de hidrógeno. Sin embargo, las temperaturas que se podrían alcanzar serían en todo caso inferiores a los 400-500 °C. Los reactores nucleares de nueva generación (IV), de alta temperatura, pueden llegar a alcanzar temperaturas de trabajo cercanas a los 1000 °C, por lo que los ciclos termoquímicos que requieren

temperaturas inferiores, 900-950 °C, podrían acoplarse de manera satisfactoria a este tipo de reactores puesto que la temperatura máxima del ciclo coincide con la temperatura óptima con la que operan.

Los ciclos termoquímicos que presentan mayores temperaturas únicamente son viables si se acoplan a una fuente de energía solar térmica, en concreto la energía solar de concentración.

La concentración de la luz solar se consigue mediante dispositivos ópticos como el de la *Figura 1* que reciben el nombre genérico de colectores de concentración, en los que la radiación incidente se absorbe y se convierte en otro tipo de energía, en general energía térmica o química.



*Figura 1. Esquema de un sistema de concentración solar de tipo disco parabólico (Kodama, T. y col., 2007).*

Los reactores termoquímicos para producir hidrógeno propuestos en bibliografía, utilizan normalmente receptores tipo cavidad, en los que la radiación solar concentrada entra por una pequeña apertura y sufre reflexiones múltiples antes de ser absorbida. La eficiencia de absorción de la energía solar, se define como la velocidad neta a la que la energía está siendo absorbida dividida por la energía solar procedente del concentrador. A temperaturas alrededor de los 730 °C, la energía neta adsorbida se ve afectada principalmente por las pérdidas de radiación a través de la apertura (Zedtwitz, P.V.y col., 2006).

$$\eta_{\text{absorción}} = 1 - \left( \frac{\sigma \cdot T^4}{I \cdot c} \right) \quad (29)$$

Siendo:

c: Relación de concentración.

I: Intensidad de radiación.

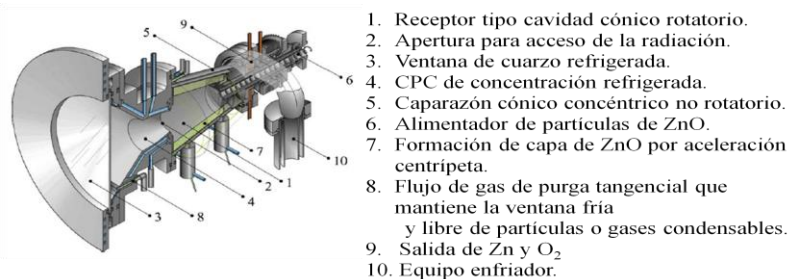
T: temperatura de reacción.

$\eta_{\text{absorción}}$ : Eficacia solar de absorción.

En los últimos años se han realizado significativos progresos en el desarrollo de sistemas ópticos para concentración solar a gran escala, capaces de desarrollar relaciones de concentración solar correspondientes a temperaturas en estado estacionario superiores a 2730 °C, que permiten la conversión de energía solar a energía térmica a temperaturas del orden de 1730 °C y superiores.

De todos los ciclos, el más estudiado y el primero propuesto en ciclos de disociación de agua en reactores solares ha sido el que utiliza el par redox  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ . También se ha probado la incorporación de energía solar concentrada en la reducción de manganeso y cobalto en óxidos de metales de menor valencia ( $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ) donde el intervalo de temperatura se sitúa entre los 1300 y 1600 °C (Charvin, P. y col., 2007).

Incluso más recientemente, se han llevado a cabo varios ensayos preliminares de disociación de  $\text{ZnO}$ , uno de los óxidos más favorables para su empleo en ciclos termoquímicos, en hornos solares (Steinfeld, A., 2005). En la *Figura 2* se muestra una configuración esquemática del concepto de un reactor químico solar diseñado por Haueter y col. (1999) que muestra un receptor tipo cavidad rotatorio cubierto por partículas de  $\text{ZnO}$  que se mantienen por una fuerza centrífuga. Con esta disposición el  $\text{ZnO}$  está expuesto directamente a un alto flujo de radiación solar y actúa simultáneamente como absorbedor de radiación, aislante térmico y reactivo químico.



*Figura 2. Esquema de un reactor solar de "cavidad rotatoria" para la disociación térmica de  $\text{ZnO}$  a 2027 °C como parte de un ciclo termoquímico de dos etapas para termólisis de la molécula de agua.*

Al generarse de esta manera, el hidrógeno no solo podrá considerarse combustible limpio y sostenible sino también como un posible medio de almacenamiento de fuentes renovables intermitentes, como la energía solar. Por ello, la disociación de la molécula de agua a través de ciclos termoquímicos impulsados por energía solar representa una tecnología prometedora para este fin a medio-largo plazo.

Una de las cuestiones importantes a tener en cuenta es el posible choque térmico en el aprovechamiento de la energía solar. Por este motivo, existe la necesidad de dirigirse a métodos para el diseño de reactores basados en  $ZrO_2$  o grafito (muy compatibles con las altas temperaturas y el choque térmico), con diseños que eviten el contacto de especies químicas con los materiales de grafito a altas temperaturas. Al generar dos compuestos gaseosos ( $O_2$  e  $H_2$ ) será necesaria además la presencia de gases portadores, generalmente argón o nitrógeno, para poder obtenerlos de forma controlada.

Otra variable de diseño fundamental es la disposición del material que dará lugar al ciclo dentro del reactor solar. En el caso de ciclos basados en óxidos metálicos, la disposición debe ser tal que maximice el aprovechamiento energético, además de producir una baja pérdida de carga en la extracción o arrastre del hidrógeno producido, normalmente mediante una corriente de gas. Por tanto, no se podrá utilizar el material en polvo ya que esto podrá producir atascamientos y una elevada pérdida de carga. Una solución a este problema sería la aglomeración de dichas partículas de óxido metálico, elaborando un conformado que tenga la suficiente resistencia térmica y mecánica como para trabajar en este tipo de reactores y que genere una baja pérdida de carga.

Existen varios mecanismos de aglomeración tal y como se resumen en la *Tabla 3*, no obstante todos ellos se pueden clasificar dentro de dos grandes familias:

- Métodos de agitación o granulación, en los que las partículas de pequeño tamaño se introducen en un reactor en el que se aglomeran en continuo, o por cargas, hasta obtener un producto granulado.

- Métodos de compresión o compactación, en donde la mezcla de los componentes en polvo, normalmente acompañada de líquido y aglomerante, se introduce en un compresor en el que se origina la aglomeración por aplicación de presión. En este trabajo, se ha estudiado esta alternativa para la preparación de conformados de óxidos metálicos (ferrita  $NiFe_2O_4$  y  $Mn_2O_3$ ) capaces de producir hidrógeno en ciclos termoquímicos de alta temperatura.

Tabla 3. Métodos de aumento de tamaño de partículas (Perry y Green, 1998).

Método	Tamaño del producto (mm)	Densidad del gránulo	Comentarios	Aplicaciones típicas
Granuladores de volteo Tambores Discos	0,5 a 20	Moderado	Gránulos muy esféricos	Fertilizantes, mineral de hierro, agroquímicos
Granuladores mezcladores Continuos, de gran cizalladura Mezclador de cizalladura por cargas	0,1 a 2 0,1 a 2	Bajo a alto Alto	Funciona bien con materiales muy cohesivos, tanto en lotes como en continuo	Detergentes, productos químicos, arcillas, carbón activo Productos farmacéuticos cerámicos
Granuladores fluidizados Lechos fluidizados Lechos expandidos Recubridores Wurster	0,1 a 2	Bajo (aglomerados) Moderados (en capas)	Flexible, relativamente fácil de escalar, difícil para polvo cohesivo, bueno para aplicaciones de recubrimiento	Continuo: fertilizante, Sales inorgánicas, detergentes Lotes: productos farmacéuticos y agrícolas, residuos nucleares
Granuladores centrífugos	0,3 a 3	Moderado a alto	Deposición en capas y aplicaciones de recubrimiento	Productos farmacéuticos y agrícolas
Compactación por presión <b>Extrusión</b> Rodillos prensa Prensa de pastillas por empastillado Prensa de moldeo Molino de pellets	>0,5 >1 10	Alto a muy alto	Distribuciones de tamaño muy estrechas, sensibles a flujo de polvo y a las propiedades mecánicas	Productos farmacéuticos, catalizadores, productos químicos orgánicos e inorgánicos, preformados de plástico, partes metálicas, cerámicas, arcillas, minerales, alimento para animales

## 2.5. CONFORMADO DE MATERIALES SÓLIDOS EN POLVO MEDIANTE EXTRUSIÓN.

Para este estudio, se ha elegido la extrusión como método para conformar el material, puesto que se trata de un procedimiento de compactación muy utilizado a nivel industrial para la obtención de materiales con un tamaño de partícula del orden de milímetros.

A diferencia de los métodos de granulación, la extrusión presenta las siguientes ventajas:

- Se pueden obtener materiales con secciones muy complejas.
- Se necesitan pequeñas cantidades de líquido.
- Admiten partículas en polvo de diversos tamaños.
- Se obtienen materiales con densidad uniforme.

- Los costes de inversión y operación son muy competitivos.

Por contra, presenta una serie de desventajas que pueden resumirse en:

- La estructura del producto final depende de las propiedades de los componentes en polvo.
- La resistencia que presenta el producto es independiente del mecanismo de extrusión.
- Pueden presentarse defectos en la estructura debilitando la resistencia del material.
- Los aglomerantes utilizados afectan directamente a las propiedades del producto final.

### **2.5.1. ETAPAS EN LA PREPARACIÓN DEL MATERIAL EXTRUIDO.**

El proceso de extrusión para la preparación de materiales con elevado tamaño de partícula se divide en tres grandes etapas como se puede observar en el diagrama de bloques que se muestra a continuación en la *Figura 3*. El proceso comienza con la preparación de la pasta a partir de los componentes en polvo, a los que se le adiciona agua y un aglomerante en este caso únicamente orgánico, hasta conseguir una mezcla homogénea y lo suficientemente plástica que permita una extrusión eficaz. A continuación se lleva a cabo el conformado del material mediante extrusión. El proceso termina sometiendo a las piezas a un tratamiento térmico para incrementar su resistencia mecánica.

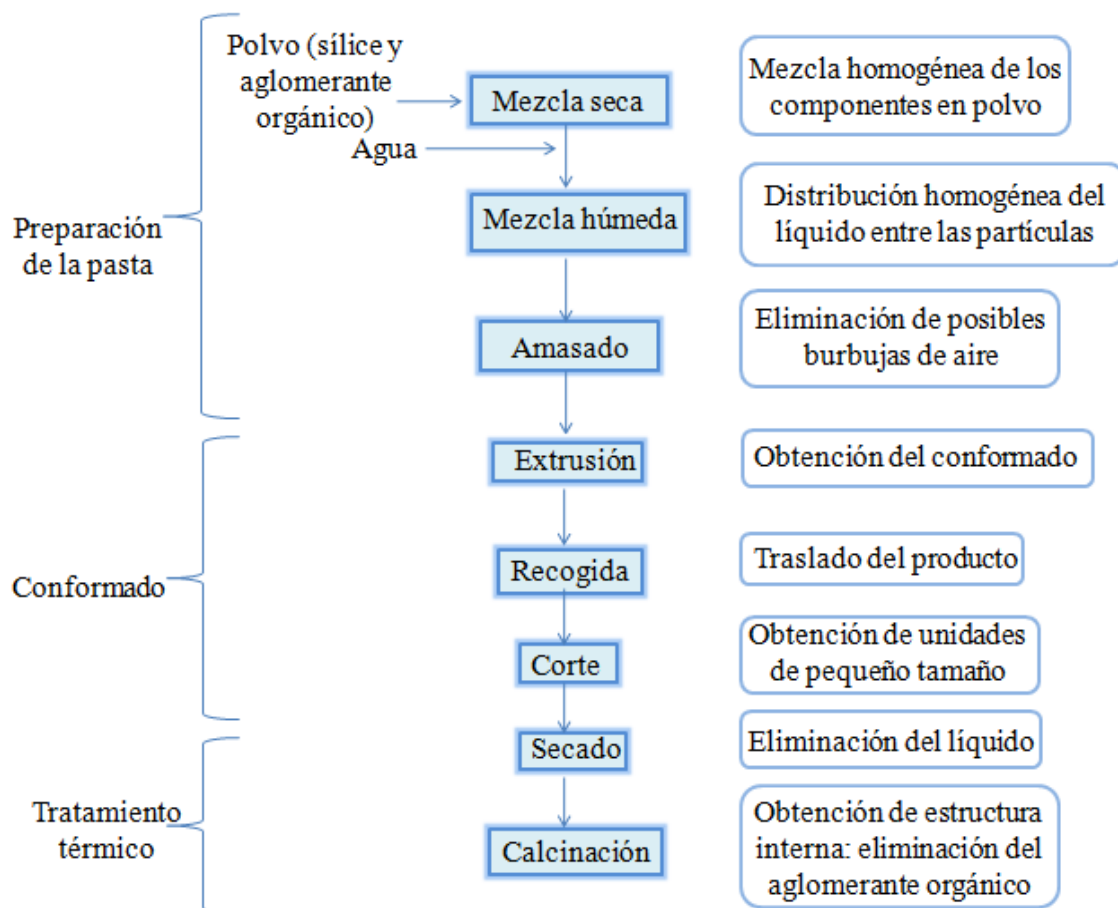


Figura 3. Etapas en la preparación del material (Lee, L. y col., 2000).

### 2.5.2. FACTORES CRÍTICOS EN LA PREPARACIÓN DEL MATERIAL EXTRUIDO.

Hay diversos factores que determinan las propiedades del conformado final, así como la facilidad de manejo y obtención del mismo en el proceso de extrusión propuesto. Así, propiedades del polvo inicial, como la distribución de tamaños de partícula, van a tener una influencia clave en la densidad y porosidad del producto final. La etapa de secado en condiciones de temperatura y atmósfera controlada, puede evitar la aparición de grietas en los extruidos, mientras que la calcinación final debe ser sometida a un control exhaustivo para evitar la aparición de tensiones térmicas en el material debidas, principalmente, a un gradiente de temperatura entre la superficie y el interior. Todas estas variables han sido estudiadas previamente para la extrusión de materiales silíceos (Martínez, F. y col., 2007) y este proyecto se va a centrar en el aglomerante elegido para el proceso de extrusión.

Los aglomerantes se usan, principalmente, para facilitar el proceso de extrusión y adherir unas partículas a otras. La resistencia que presentan las piezas extruidas, así como las propiedades físicas del producto final, se ven afectadas por el tipo de aglomerante empleado.

Los aglomerantes más utilizados en el proceso de extrusión se pueden clasificar en:

- Naturales o sintéticos.
- Orgánicos e inorgánicos
- Partículas de tipo coloidal o molecular.
- Solubles en agua o en líquidos no-polares.

En la *Tabla 4* se recogen los aglomerantes que se suelen emplear en los métodos de aumento de tamaño de partícula para su procesado.

*Tabla 4. Aglomerantes para el procesado de materiales cerámicos.*

<b>Partículas tipo coloidal</b>			
<b>Orgánicas</b>		<b>Inorgánicas</b>	
Celulosa microcristalina		Caolín, Arcilla, Bentonita	
<b>Partículas tipo molecular</b>			
<b>Orgánicas</b>	<b>Ejemplo</b>	<b>Inorgánicas</b>	<b>Ejemplo</b>
Gomas naturales	Goma arábica	Silicatos solubles	Silicato de sodio
Polisacáridos	Goma, almidón	Silicatos orgánicos	Silicato de etilo
Lignina extractiva	Refinado	Alúminas solubles	Aluminato de sodio
Éteres de celulosa	Metilcelulosa	Fosfato soluble	Fosfato alcalino
	Hidroxi-etil celulosa Carboxi-metil celulosa		
Alginato refinado	Na, NH <sub>4</sub> alginato		
Alcoholes poliméricos	Poli (vinil alcohol)		
Butilo polimerizado	Poli (vinil butilo)		
Resinas acrílicas	Poli (metil metacrilato)		
Glicoles	Poli (etilenglicol)		
Ceras	Parafina, emulsiones de Cera y cera microcristalina		

Los aglomerantes orgánicos se suelen utilizar para aumentar la consistencia y plasticidad del material extruido y favorecer la porosidad del producto final una vez calcinado. Sin embargo, los aglomerantes inorgánicos elevan la resistencia física tanto del producto intermedio como del producto final, debido a su sinterización durante el tratamiento térmico.



El interés principal de este proyecto es conseguir conformados con la suficiente resistencia mecánica como para ser eficaces en sus posteriores aplicaciones, sin necesidad de añadir aglomerante inorgánico. Esto se suele conseguir añadiendo materiales externos al conformado final que, en el caso de aglomerantes inorgánicos, permanecen formando parte del conformado al final del proceso de extrusión. Debido a que el aglomerante inorgánico puede interferir en la aplicación final del conformado en el reactor solar a alta temperatura, además de que su presencia reduce la cantidad de óxido metálico por gramo de conformado útil para la producción de hidrógeno, este proyecto está orientado a la obtención de materiales extruidos de elevada resistencia empleando únicamente aglomerantes orgánicos, que se eliminan del conformado en la etapa final de calcinación. Este compuesto ayudará a mantener inicialmente la forma del extruido, la cual tras la calcinación a alta temperatura, se mantendrá incluso tras la eliminación del aglomerante orgánico.

La elección del aglomerante depende del producto requerido, aunque es conveniente que cumpla una serie de propiedades en el producto final, tales como (Patterson, S.H. y col., 1983):

- Elevada capacidad de retención de agua.
- Alta lubricidad.
- Elevada superficie específica.
- No iónico.
- No tóxico.
- Larga vida.

Para la elección del aglomerante empleado en este proyecto, se recurrió a estudios bibliográficos relacionados con la preparación de conformados por extrusión, seleccionándose como más habituales el almidón y la metilcelulosa. Se decidió elegir este último por ser el más utilizado y el escogido en anteriores estudios realizados en este mismo grupo de investigación (Martínez, F. y col., 2007). Se usará este aglomerante orgánico tanto con la sílice como con los óxidos metálicos.

En este trabajo se pretende conseguir a través del extruido de materiales compuestos por óxidos metálicos y aglomerante orgánico, conformados resistentes que puedan ser empleados en ciclos termoquímicos de producción de hidrógeno en reactores solares.

### **3. OBJETVOS**

---

---

El principal objetivo de este proyecto de investigación es preparar conformados de óxidos de manganeso y ferrita tipo  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  puros, con resistencia mecánica suficiente para ser introducidos en un reactor solar de producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos.

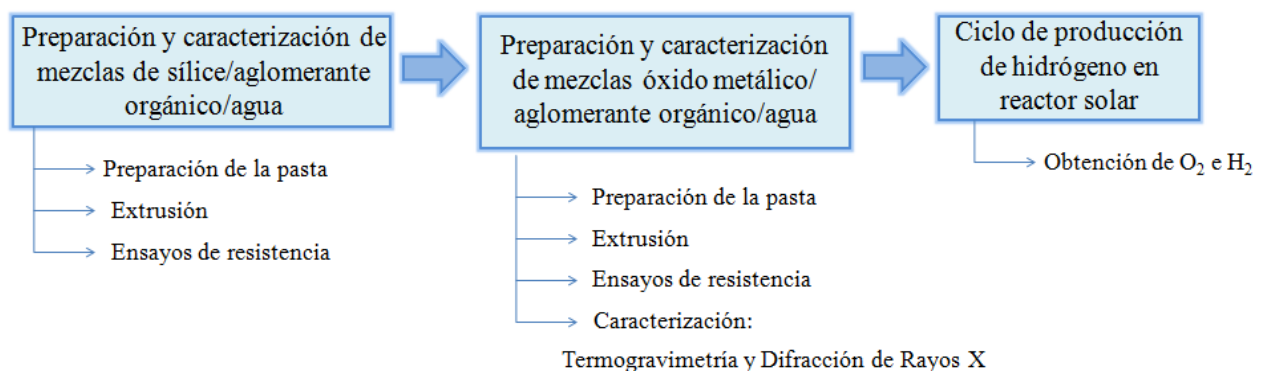
Para ello, se pretende utilizar un método de extrusión empleado con éxito para preparar conformados de materiales silíceos, eliminando cualquier tipo de aglomerante inorgánico en el proceso.

En una primera fase del estudio, se trabajará con sílice para evaluar la influencia del porcentaje en metilcelulosa (aglomerante orgánico) y la temperatura de calcinación final en las propiedades mecánicas de los conformados preparados.

A continuación, se aplicará el método a la preparación de extruidos de los dos óxidos metálicos, evaluando también sus propiedades mecánicas, con vistas a introducirlos en un reactor solarizado de tipo lecho fijo.

Finalmente, se comparará el rendimiento de los conformados en la generación de hidrógeno mediante sus correspondientes ciclos termoquímicos, con el obtenido por los mismos materiales en polvo sin aglomerar ni conformar.

En la *Figura 4* se muestra un esquema del proceso a seguir.



*Figura 4. Procedimiento a seguir.*

#### **4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

---

#### 4.1. MATERIALES EMPLEADOS.

Los materiales empleados a lo largo de este estudio son los resumidos en la *Tabla 5*.

*Tabla 5. Materiales empleados en este proyecto.*

Producto	Casa comercial	Propiedades
Ferrita de Niquel, ( $\geq 98$ %); $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	ALDRICH	$\leq 50$ nm
Óxido de manganeso (III), (99 %); $\text{Mn}_2\text{O}_3$	ALDRICH	44 $\mu\text{m}$ , 325 mesh
Óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio; $\text{SiO}_2$	TIXOSIL	3 y 15 $\mu\text{m}$ , Pm: 60,20 g/mol
Metilcelulosa; $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)$	Sigma-ALDRICH	$\mu=4000$ cP, para 2 % en disolución acuosa, 20 °C

#### 4.2. ETAPAS EN LA ELABORACIÓN DEL CONFORMADO.

El proceso llevado a cabo para conseguir la conformación del material consta de una serie de etapas que se numeran seguidamente:

##### 1. Preparación de la mezcla seca.

En primer lugar se llevará a cabo la preparación de la mezcla de los componentes en polvo (sílice u óxido metálico/aglomerante). Para ello se introducen en un vaso de precipitados precintado o recipiente cerrado y se agita durante 10 minutos aproximadamente, hasta conseguir una mezcla lo más homogénea posible.

##### 2. Obtención de la pasta húmeda con características apropiadas.

Tras colocar la mezcla seca en un mortero, se añade agua destilada y se amasa hasta obtener una pasta suficientemente plástica. Tras su amasado resultará una distribución uniforme del líquido en la masa sin burbujas de aire puesto que éste puede ocasionar una serie de defectos en etapas posteriores tales como la extrusión, secado y calcinación.

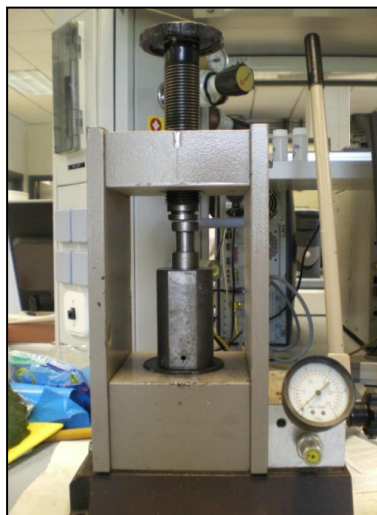
##### 3. Maduración de la pasta.

La pasta se mantiene en una atmósfera húmeda aislada del exterior durante un día para evitar que el agua se evapore, por ello se envuelve la pasta obtenida en un plástico y se introduce en una

bolsa cerrada herméticamente. De esta forma se produce la maduración de la pasta consiguiendo mayor plasticidad, homogeneidad y maleabilidad.

#### 4. Extrusión.

Transcurrido ese tiempo, la pasta se somete al proceso de extrusión utilizando para ello un depósito cilíndrico con un pistón que es movido mediante un sistema de tornillo. El extruido podrá tener un diámetro de 0,3 o 0,5 cm. El sistema de extrusión utilizado se muestra en la *Figura 5*.



*Figura 5. Sistema de extrusión de tornillo.*

Se trata por tanto, de un proceso discontinuo en el que se irán alimentando pequeñas cantidades de pasta, siendo necesario conseguir en la medida de lo posible que el proceso sea homogéneo en cada carga. En la *Figura 6* se muestran las dimensiones de la extrusora de pistón utilizada.

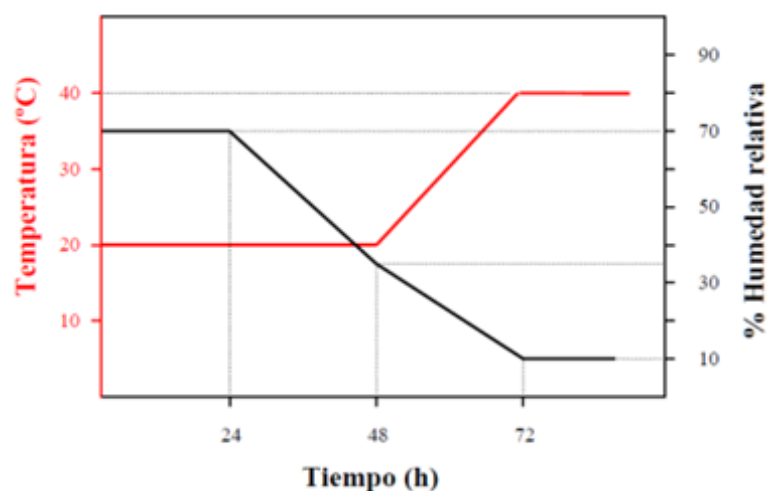
La pieza extruida, en el caso de este estudio con forma cilindra, se recoge y se procede a su división en fragmentos.

### **5. Secado a temperatura y humedad controlada.**

El material extruido de forma cilíndrica es cortado para obtener tamaños homogéneos de 1 cm de longitud y un diámetro de 0,3 y 0,5 cm, según la boquilla de extrusión utilizada. Los fragmentos se recogen en una maya metálica que no solo lo mantiene sujeto, sino que también permite que el aire, de la cámara climática de secado en la que se van a introducir, entre en contacto con toda la superficie de los fragmentos.

superficial que derivaría en agrietamientos y deformaciones. Por ello, se seca a temperatura y humedad controlada en una cámara climática *modelo Clima Temperature Systeme - CTS* en la que la velocidad de secado se controla mediante la humedad y temperatura del aire.

La rampa de secado utilizada ha sido la que se indica en la *Figura 7*, en condiciones similares a la usada en bibliografía para la preparación de extruidos de sílice (Martínez, F. y col., 2007).



*Figura 7. Rampa de secado y porcentaje de humedad relativa.*

## 6. Tratamiento térmico: Calcinación.

Para finalizar, las piezas se someten a calcinación en atmósfera de aire, en una mufla *Carbolite CWF/1500* con resistencia eléctrica, para la eliminación del aglomerante orgánico.

La calcinación del material tendrá lugar siguiendo una rampa de temperaturas en la que se pueden distinguir tres etapas:

- Calentamiento a una velocidad de 20 °C/min hasta la temperatura elegida.
- Periodo isoterma en el que la temperatura fijada se mantiene durante 180 min.
- Enfriamiento.

En el caso de la sílice se ha trabajado en un amplio intervalo de temperatura de calcinación (775 a 1225 °C) para estudiar su influencia en la resistencia del conformado final.

Al trabajar con óxidos metálicos se tendrá en cuenta las altas temperaturas a las que trabajarán los reactores solares así como la temperatura a la cual se produce la sinterización del material. Por ello



las temperaturas elegidas fueron 1000 y 1450 °C en el caso de la ferrita y 1100 °C para el óxido de manganeso (III).

#### **4.3. PREPARACIÓN DE LA PASTA INICIAL.**

Las muestras con las que inicialmente se ha trabajado en este estudio son las de sílice como elemento mayoritario y metilcelulosa como aglomerante orgánico, con el objetivo de determinar las proporciones óptimas para la extrusión de los óxidos metálicos (ferrita,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y óxido de manganeso,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ).

A la hora de establecer un intervalo de porcentajes en peso de metilcelulosa para la formulación de las pastas, se ha tomado como referencia las cantidades utilizadas en ensayos de extrusión de estudios anteriores para materiales silíceos tipo FeSBA-15 (Martínez, F. y col., 2007).

La cantidad de aglomerante orgánico, no debe ser demasiado alta porque se obtendrían pastas muy elásticas que favorecen la deformación por expansión y las migraciones de líquido durante la extrusión. Se optó por cubrir un intervalo de 2,5 a 25 % de metilcelulosa.

Se debe tener en cuenta que al no añadir aglomerante inorgánico puede favorecerse la aparición de fracturas superficiales en el material durante la etapa de secado la cual se convertirá por ello en una de las etapas críticas.

En cuanto al contenido de agua en la pasta que se somete a extrusión, éste constituye un factor muy importante ya que un exceso puede provocar colapso a la salida de la boquilla de la extrusora, además de disminuir la resistencia tanto del producto intermedio como del producto final. De la misma manera, un bajo contenido en agua se traduce en una pasta demasiado seca que dificulta su homogeneización durante la compactación, su extrusión y favorece la formación de grietas sobre la superficie del material.

En la *Tabla 6* se recogen los porcentajes en peso de los componentes de partida para la formulación de las distintas pastas, teniendo en cuenta que cantidad de mezcla total ha sido de 20 g en todos los casos.

Tabla 6. Formulación de las muestras.

Muestra	Sílice (g)	Metilcelulosa (g)
Mezcla de 2,5 %	19,5	0,5
Mezcla de 5,0 %	19,0	1,0
Mezcla de 7,5 %	18,5	1,5
Mezcla de 10,0 %	18,0	2,0
Mezcla de 15,0%	17,0	3,0
Mezcla de 20,0 %	16,0	4,0
Mezcla de 25,0 %	15,0	5,0

Partiendo de esta composición de los conformados de sílice, tras realizar pruebas de resistencia, se determinará la cantidad de metilcelulosa que deberán contener los aglomerados de óxido metálico como componente mayoritario para obtener las mejores propiedades.

#### **4.4. RESISTENCIA MECÁNICA DE LOS MATERIALES CONFORMADOS.**

Considerando las futuras aplicaciones de los aglomerados elaborados, es de notable importancia la determinación de su resistencia mecánica.

Un factor clave será la porosidad, sobre todo cuando los precursores en la fabricación del material están en forma de polvo, que al compactarse dejan espacios vacíos o poros entre las partículas.

Durante la calcinación en aire, además de producirse la sinterización del material, se eliminará la metilcelulosa al tratarse de un componente orgánico, lo que contribuirá también a la aparición de pequeñas cavidades.

La porosidad del material influirá en la resistencia mecánica por dos razones. La primera es que se reduce la superficie de la sección transversal sobre la que se le aplica la carga y la segunda que actúan como acumulador de tensión.

Normalmente para determinar el comportamiento tensión-deformación de un material, se recurre a un ensayo de tracción, pero en el caso del material utilizado en este estudio, dicho ensayo no se puede llevar a cabo por tres motivos. El primero es la dificultad para preparar probetas de idénticas propiedades y con una geometría determinada (rectangular o cilíndrica, con tamaño normalizado), el

segundo es el problema que presenta la sujeción de los extremos sin que se produzca rotura y el tercero la rapidez con la que se fracturan aún cuando es máxima la alineación y la ausencia de defectos en la probeta. También es habitual el ensayo a flexión pero en el caso de las piezas elaboradas, al ser de 1 cm de longitud este es de difícil desarrollo.

Para estudiar las características mecánicas de las piezas una vez extruidas, tanto antes como después de la calcinación a diferentes temperaturas, se procedió en este caso a realizar ensayos de resistencia a presión y a impacto.

Mediante un ensayo de resistencia a presión, o máxima carga soportada, se puede establecer la resistencia a la rotura de un material como el valor medio obtenido a partir de ensayos con piezas de características similares. La posición y tamaño de los defectos con respecto a la zona de máxima carga, influye en la dispersión de los resultados. Por ello es importante que en la medida de lo posible, las piezas se encuentren libres de defectos, ya que si no la dispersión de los valores experimentales sería aún más elevada.

En estos ensayos, la tensión en el material es fundamentalmente de compresión a lo largo de la sección transversal, produciéndose la rotura en el valor de carga máxima que puede soportar el aglomerado. Esta fractura se iniciará en la zona de mayor concentración de imperfecciones.

Para realizar el ensayo, la pieza se sitúa sobre una base firme, y se somete a un peso creciente en dirección vertical. El momento previo a que la pieza se fragmente se considera el peso máximo que puede soportar. Al ser la pieza de forma cilíndrica se estima que la carga se concentrará únicamente en un tercio del área proyectada.

La expresión utilizada para calcular la presión que sería capaz de soportar antes de la rotura por aplastamiento en función de la carga que resiste y el área cilíndrica sobre la cual se distribuye es la siguiente (*ecuación 30*):

$$\text{Carga soportada (Pa)} = \frac{m \text{ (Kg)} \cdot g \left(\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)}{S(\text{m}^2)} \quad (30)$$

Siendo:

m: Carga total en Kg capaz de soportar el conformado.

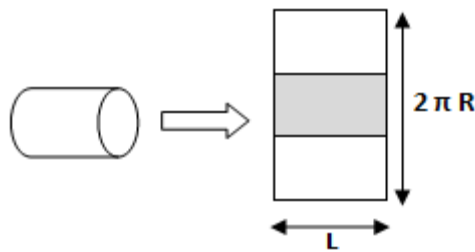
g: Constante de aceleración de la gravedad (9,81 m/s<sup>2</sup>).

S: Superficie del cilindro en m<sup>2</sup> calculada como:

La superficie de un cilindro se define como:

$$S = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L = \pi \cdot D \cdot L \quad (31)$$

Teniendo en cuenta que únicamente 1/3 del área proyectada, mostrada en la *Figura 8*, soporta realmente la presión como consecuencia del peso al que se le somete:



*Figura 8. Superficie proyectada del cilindro.*

De esta forma, según el diámetro de la boquilla del extrusor, se tienen las siguientes dimensiones para los conformados (*ecuaciones 32 y 33*):

$$D = 0,3 \text{ cm}; S = 1/3 \cdot \pi \cdot 0,003 \text{ m} \cdot 0,01 \text{ m} = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \quad (32)$$

$$D = 0,5 \text{ cm}; S = 1/3 \cdot \pi \cdot 0,005 \text{ m} \cdot 0,01 \text{ m} = 5,24 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \quad (33)$$

A partir de la fuerza máxima aplicada por la carga (fuerza de rotura) y la geometría de las piezas, se puede determinar la resistencia del material mediante una media estadística tras realizarse el ensayo en varias piezas de análogas características.

Se estableció por cuestiones de seguridad y de reproducibilidad de los resultados como carga máxima 4700 g.

El segundo ensayo de resistencia que se llevó a cabo en este estudio fue el de determinación de la resistencia al impacto.

Consiste en dejar caer, en posición completamente vertical, una pesa de 25 g desde diferentes alturas, ayudándose de una guía vertical. De esta forma, la carga se reparte de forma uniforme a lo largo de toda la superficie en el momento del impacto, permitiendo determinar la resistencia de la pieza. A partir de las medidas de altura vertical se podrá determinar la resistencia del conformado cilíndrico mediante la *ecuación 34*:

$$\text{Resistencia al impacto (erg/cm}^2\text{)} = \frac{m \text{ (g)} \cdot g \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}^2}\right) \cdot d \text{ (cm)}}{S \text{ (cm}^2\text{)}} \quad (34)$$

Siendo:

m: Masa en g de la pesa (25 g).

g: Constante de aceleración de la gravedad (981 cm/s<sup>2</sup>).

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

S: Superficie proyectada del cilindro en cm<sup>2</sup>.

Se estableció por cuestiones de seguridad y de reproducibilidad de los resultados como altura máxima 12 cm.

#### **4.5. ENSAYOS DE REACCIÓN CON ÓXIDOS METÁLICOS EN POLVO Y AGLOMERADOS.**

Una vez que se determine, en función de los resultados de resistencia de los conformados de sílice, la composición óptima para aquellos aglomerados compuestos por óxidos metálicos, se procederá de la misma forma a un tratamiento de extrusión y calcinación.

Los óxidos metálicos tienen, como se ha dicho, la capacidad para liberar oxígeno e hidrógeno en la primera y segunda etapa, respectivamente, de un ciclo termoquímico. El objetivo fundamental de este estudio es la comparación de esta capacidad empleando óxidos metálicos en polvo y conformados, de forma que si es similar en ambos casos el método de preparación de extruidos propuesto puede ser una alternativa para preparar conformados aptos para ser introducidos como lecho fijo, entre otras disposiciones, en un reactor solar de producción de hidrógeno.

Además de determinar la resistencia mecánica de los conformados de los óxidos metálicos y de comparar su capacidad de producción de hidrógeno con respecto al mismo material en polvo, los conformados se sometieron a una caracterización adicional mediante difracción de rayos X. Debido a las altas temperaturas empleadas en el calcinado final de los extruidos, esta técnica permite determinar cambios en las fases cristalinas de los materiales iniciales. El análisis se realizó con un difractómetro PANalytical XPert PRO, funcionando en una configuración  $\theta$ - $\theta$ , con radiación Cu K<sub>α</sub> 45 kV y 40 mA y equipado con una curva de grafito monocromador para mejorar la relación entre las señales y la señal de fondo.

#### 4.5.1. ENSAYOS EN TERMOBALANZA ( $Mn_2O_3$ ).

Para evaluar la eficacia del conformado en el ciclo termoquímico respecto al óxido de manganeso en polvo, se realizaron pruebas en una termobalanza, en la que se puede medir la pérdida de peso de la muestra con la temperatura. En este caso, la pérdida de peso irá asociada a la liberación de oxígeno en la primera etapa de reducción o activación del óxido, pudiéndose comparar la cantidad de gas liberado en este caso con el obtenido utilizando el material en polvo. El ensayo se lleva a cabo en una mufla tubular modelo DSC-TGA STAR SYSTEM de 1600 °C de temperatura máxima. La reducción del óxido de manganeso en polvo o conformado se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno como gas portador (100 ml/min) y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

#### 4.5.2. ENSAYOS EN HORNO TUBULAR ( $NiFe_2O_4$ ).

La comparación entre la ferrita en polvo y conformada se llevó a cabo en un horno de alta temperatura en las instalaciones de la División de Química del CIEMAT. Este grupo tiene una amplia experiencia en la preparación de ferritas con diferentes formulaciones para optimizar la producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos (Fresno y col., 2009) y dispone de una instalación experimental para llevar a cabo un ciclo completo de producción de hidrógeno con estos materiales, que se muestra en la *Figura 9*. Tanto la activación como la hidrólisis de la ferrita se lleva a cabo en un horno tubular de alta temperatura, empleando una corriente de argón de 100 cm<sup>3</sup>/min como gas portador.

Para la etapa de activación, el gas argón seco pasa directamente a través del reactor, mientras que la hidrólisis se lleva a cabo pasando el gas a través de un burbujeador para saturarlo con vapor de agua a 80 °C antes de entrar en el reactor. Las temperaturas de reacción empleadas fueron entre 1000 °C y 1450 °C para la activación y 1000 °C para la hidrólisis.

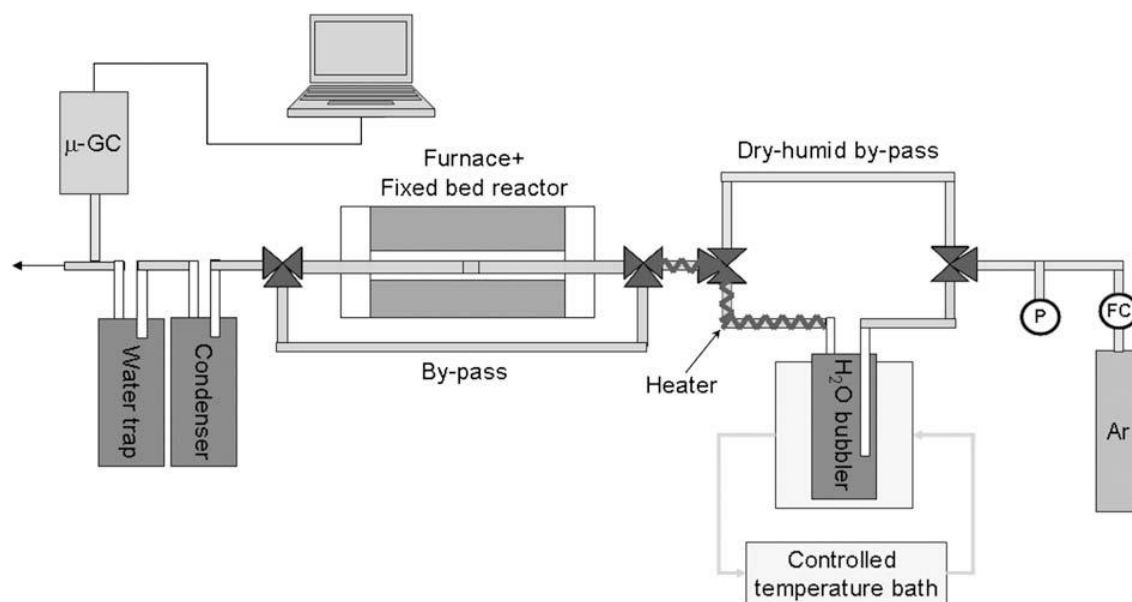


Figura 9. Sistema de reacción disponible en el CIEMAT (Fresno, F. y col., 2009).

El gas de salida del reactor se analiza en un cromatógrafo de gases (Varian CP4900) equipado con una columna de tamiz molecular y un detector TCD, que automáticamente toma muestras de los gases a la salida del reactor cada 2 minutos, determinando la fracción molar de oxígeno en la primera etapa y de hidrógeno en la segunda, en la corriente de argón.

## 5. RESULTADOS

---

---



## 5.1. ESTUDIOS PRELIMINARES.

Dada la, a priori, sencillez del conformado por empastillado aplicando presión, se probó en primer lugar este método en la preparación de aglomerados de ferrita sin la adición de ningún agente químico externo.

El proceso de preparación de las pastillas por presión, consistió en someter a una masa conocida del componente (0,15 - 0,20 g de ferrita) a un proceso de compresión a vacío aplicando durante un tiempo prefijado (15, 20 ó 30 minutos) una presión de 9 toneladas en una prensa.

El mejor resultado se consiguió con una masa de ferrita de 0,15 g manteniendo la presión durante 30 min. Aún así, la pastilla preparada presentaba aspecto frágil y contenía numerosas imperfecciones.

Posteriormente, las pastillas fueron calcinadas a 1450 °C en corriente de N<sub>2</sub> durante 4 horas. Estas condiciones fueron elegidas por la similitud que presentaban respecto a las mostradas por el grupo CIEMAT para la primera etapa del ciclo de la ferrita (Fresno, F. y col., 2009).

Tras la calcinación, como se puede observar en la *Figura 10*, las pastillas se curvaron, redujeron su tamaño e incluso algunas se agrietaron aún más dividiéndose en porciones.



*Figura 10. Imagen de las pastillas de ferrita tras ser calcinadas a 1450 °C.*

Tras comprobar los resultados obtenidos se decidió elaborar el conformado a través de un procedimiento de extrusión por presión a través de un sistema de tornillo manual como el que se describe en la metodología de la presente memoria, con el objetivo de obtener aglomerados más resistentes.

En cuanto al contenido de aglomerante orgánico, se procedió a añadir distintos porcentajes de metilcelulosa con respecto a la masa de mezcla seca inicial (2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 y 25 %).

Se pudo observar que con un porcentaje en componente orgánico superior al 10 %, la pasta resultante justo antes del conformado presentaba una elevada viscosidad, haciendo imposible su manejo en el sistema de extrusión. Por ello, se decidió trabajar únicamente con las piezas de un contenido igual o menor al 10 % de metilcelulosa.

## 5.2. EXTRUSIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE AGLOMERADOS DE SÍLICE.

Tras los ensayos preliminares realizados, el estudio se centró en la extrusión de mezclas compuestas por sílice, agua y un contenido de metilcelulosa de 2,5, 5, 7,5 o 10 %. Cada una de ellas fue extruida con dos diámetros distintos: 0,3 y 0,5 cm.

Tras el proceso de extrusión, se pudo apreciar que para los dos diámetros, las piezas con un contenido en metilcelulosa de 7,5 y 10 % presentaban alta viscosidad de modo que eran de difícil manejo y las piezas obtenidas se quedaban pegadas entre sí. A modo de ejemplo, en la *Figura 11* se muestra el aspecto presentado por los conformados con un contenido en metilcelulosa de 5 y 10 %.

5 % metilcelulosa D = 0,3 cm



10 % metilcelulosa D = 0,3 cm



5 % metilcelulosa D = 0,5 cm



10 % metilcelulosa D = 0,3 cm







*Figura 11. Imágenes comparativas entre conformados con distinto diámetro y porcentaje de metilcelulosa.*

Además un elevado porcentaje se curvaba durante la etapa de secado. El alto contenido de metilcelulosa podría estar relacionado con la mayor retención de agua en la masa que impediría una evaporación gradual, de modo que favorecería la contracción y curvatura de la pieza.

Cuando el contenido en metilcelulosa es menor (2,5 y 5 %) las pastas adquirieron mayor plasticidad y resistencia, lo que facilitó su extrusión teniendo lugar de forma gradual con menos roturas y defectos. Además las piezas no presentaron tendencia a pegarse entre sí, tal y como ocurre a porcentajes de metilcelulosa mayores.

En cuanto a las características superficiales de cada una de las piezas, en las *Tablas 7 y 8* se resumen para los distintos conformados de sílice-metilcelulosa antes de la calcinación la presencia de defectos, tendencia a pegarse y curvatura detectados.





*Tabla 7. Resumen de las características presentadas por los conformados de sílice/metilcelulosa.*

<b>D = 0,3 cm</b>					
<b>2,5 %</b> 	Defectos	✘	<b>5 %</b> 	Defectos	✘
	Curvatura	✘		Curvatura	✘
	Tendencia a pegarse	✘		Tendencia a pegarse	✔
<b>7,5 %</b> 	Defectos	✘	<b>10 %</b> 	Defectos	✘
	Curvatura	✔		Curvatura	✔
	Tendencia a pegarse	✔		Tendencia a pegarse	✔

Como se puede observar las piezas con un contenido en metilcelulosa del 2,5 y 5 % no aparentan tener defectos superficiales ni curvatura. Además, mantienen la forma definida sin apelmazamiento.

Las que contienen mayor cantidad de metilcelulosa presentan unión entre ellas, curvatura y en ocasiones disminución de tamaño. Esto es debido al alto contenido de metilcelulosa, relacionado con la mayor retención de agua en la masa que impediría una evaporación gradual, de modo que favorecería la contracción de la pieza.

Tabla 8. Resumen de las características presentadas por los conformados de sílice/metilcelulosa.

D = 0,5 cm					
<b>2,5 %</b> 	Defectos	✘	<b>5 %</b> 	Defectos	✔
	Curvatura	✘		Curvatura	✘
	Tendencia a pegarse	✘		Tendencia a pegarse	✘
<b>7,5 %</b> 	Defectos	✔	<b>10 %</b> 	Defectos	✘
	Curvatura	✔		Curvatura	✔
	Tendencia a pegarse	✔		Tendencia a pegarse	✔

En cuanto a los conformados de diámetro 0,5 cm, las características superficiales observadas son similares. Las piezas de bajo contenido en aglomerante orgánico no presentan curvatura. Sin embargo, las de 7,5 % de metilcelulosa presentan defectos superficiales, siendo la aparición de uniones entre ellas cada vez más notable al aumentar el porcentaje, lo que conlleva marcadas deformaciones.

Posteriormente, las piezas fueron sometidas a un proceso de calcinación a 775 °C, 1000 °C y 1225 °C para estudiar el comportamiento en un amplio intervalo de temperaturas. Para finalizar, cada una de las piezas se sometió a ensayos de resistencia a presión y a impacto.

Los resultados de resistencia a presión para un diámetro de 0,3 cm y 0,5 cm se muestran en las Tablas 9 y 10, respectivamente, mientras los correspondientes al ensayo de impacto se recogen en las Tablas 11 y 12:

Tabla 9. Resistencia a presión de los conformados de sílice para un diámetro de 0,3 cm.

D = 0,3 cm	Sin calcinar		775 °C		1000 °C		1225 °C	
	% metilcelulosa	m (g)	P (Pa)	m (g)	P (Pa)	m (g)	P (Pa)	m (g)
2,5	1626	$5,08 \cdot 10^5$	214	$6,68 \cdot 10^4$	3708	$1,16 \cdot 10^6$	4414	$1,38 \cdot 10^6$
5	4229	$1,32 \cdot 10^6$	229	$7,15 \cdot 10^4$	2932	$9,15 \cdot 10^5$	4366	$1,36 \cdot 10^6$
7,5	4427	$1,38 \cdot 10^6$	743	$2,32 \cdot 10^5$	1898	$5,93 \cdot 10^5$	4366	$1,34 \cdot 10^6$
10	4512	$1,41 \cdot 10^6$	632	$1,97 \cdot 10^5$	2196	$6,86 \cdot 10^5$	4320	$1,35 \cdot 10^4$

Tabla 10. Resistencia a presión de los conformados de sílice para un diámetro de 0,5 cm.

D = 0,5 cm	Sin calcinar		775 °C		1000 °C		1225 °C	
	% metilcelulosa	m (g)	P (Pa)	m (g)	P (Pa)	m (g)	P (Pa)	m (g)
2,5	2534	$4,75 \cdot 10^5$	806	$1,51 \cdot 10^5$	4036	$7,56 \cdot 10^5$	3986	$7,47 \cdot 10^5$
5	586	$1,10 \cdot 10^5$	1269	$2,38 \cdot 10^5$	1916	$3,59 \cdot 10^5$	4214	$7,90 \cdot 10^5$
7,5	596	$1,12 \cdot 10^5$	770	$1,44 \cdot 10^5$	967	$1,81 \cdot 10^5$	4348	$8,15 \cdot 10^5$
10	1163	$2,18 \cdot 10^5$	646	$1,21 \cdot 10^5$	2659	$4,98 \cdot 10^5$	750	$1,40 \cdot 10^5$

Tabla 11. Resistencia a impacto de los conformados de sílice para un diámetro de 0,3 cm.

D = 0,3 cm	Sin calcinar		775 °C		1000 °C		1225 °C	
	% metilcelulosa	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	d (cm)
2,5	3,0	$2,34 \cdot 10^5$	2,5	$1,95 \cdot 10^5$	7,0	$5,46 \cdot 10^5$	2,0	$1,56 \cdot 10^5$
5,0	6,0	$4,68 \cdot 10^5$	2,5	$1,95 \cdot 10^5$	4,0	$3,12 \cdot 10^5$	1,0	$7,81 \cdot 10^4$
7,5	8,0	$6,25 \cdot 10^5$	4,0	$3,12 \cdot 10^5$	4,0	$3,12 \cdot 10^5$	6,0	$4,68 \cdot 10^5$
10,0	10,0	$7,81 \cdot 10^5$	4,0	$3,12 \cdot 10^5$	6,0	$4,68 \cdot 10^5$	8,0	$6,25 \cdot 10^5$

Tabla 12. Resistencia a impacto de los conformados de sílice para un diámetro de 0,5 cm.

D = 0,5 cm	Sin calcinar		775 °C		1000 °C		1225 °C	
	% metilcelulosa	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	d (cm)
2,5	1,0	4,68·10 <sup>4</sup>	4,0	1,87·10 <sup>5</sup>	máx.	máx.	9,0	4,22·10 <sup>5</sup>
5,0	6,0	2,81·10 <sup>5</sup>	3,0	1,41·10 <sup>5</sup>	5,0	2,34·10 <sup>5</sup>	máx.	máx.
7,5	7,5	3,51·10 <sup>5</sup>	0,5	2,34·10 <sup>4</sup>	4,0	1,87·10 <sup>5</sup>	máx.	máx.
10,0	8,0	3,75·10 <sup>5</sup>	1,0	4,68·10 <sup>4</sup>	3,0	1,41·10 <sup>5</sup>	máx.	máx.

*Nota:* máx. corresponde a un valor de 12 cm establecido como distancia vertical máxima por cuestiones de seguridad y de reproducibilidad de los resultados.

### 5.2.1. RESISTENCIA DE LOS EXTRUIDOS ANTES DE LA CALCINACIÓN.

Los conformados extruidos con un diámetro de 0,3 cm y que aún no han sido calcinados, presentan una resistencia, tanto a presión como a impacto, que crece al aumentar el porcentaje en aglomerante orgánico como se puede observar en las *Tablas 9 y 11*. Esto se puede explicar puesto que este material orgánico aún no ha sido eliminado, lo que permite un cierto grado de deformación al aglomerado para disipar energía antes de su rotura, lo que también explicaría esta tendencia al aumentar el contenido en metilcelulosa que presenta un efecto cohesivo.

Para aquellas piezas conformadas con un diámetro de 0,5 cm la tendencia es similar para los dos ensayos, viéndose incrementada por el mismo motivo explicado para el caso anterior, la resistencia tanto a presión como a impacto a medida que aumenta el contenido en metilcelulosa. Únicamente se desvía de la tendencia general la resistencia a presión presentada por la pieza de menor contenido en componente orgánico como se observa en la *Tabla 10*.

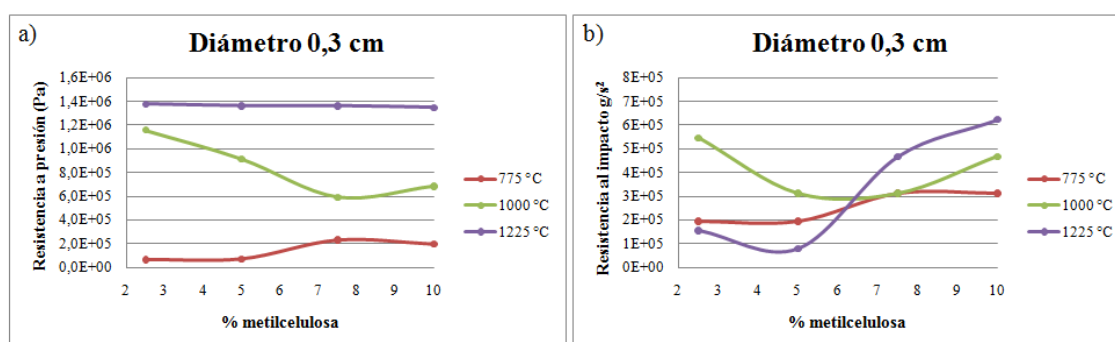
### 5.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA RESISTENCIA DE LOS EXTRUIDOS.

Cuando el conformado de 0,3 cm de diámetro se calcina a 775 °C, resulta evidente una disminución en la resistencia a presión (*Tabla 9*) e impacto (*Tabla 11*), esta última más acusada al aumentar el contenido en metilcelulosa durante la preparación. Esta pérdida de resistencia debe atribuirse a la pérdida de la capacidad de deformación que tenían las piezas sin calcinar (debido a su contenido en el aglomerante orgánico). Así mismo, el descenso en la resistencia a impacto observada

cuando se trata de conformados preparados con 7,5 y 10 % de metilcelulosa se relaciona con la presencia de mayor número de defectos superficiales observados en las piezas obtenidas, lo que unido a la pérdida de plasticidad y deformabilidad, y al incremento de la porosidad, fruto de la eliminación del aglomerante orgánico durante la calcinación, incrementa la fragilidad de los conformados.

Al aumentar la temperatura de calcinación, se obtiene un incremento importante en la resistencia de las piezas (*Figura 12 a*), llegando a ser comparable la de los conformados calcinados a 1225 °C con la observada para los extruidos sin calcinar. Es de destacar que en este caso no se observó deformación de las piezas durante el proceso, por lo que la resistencia no es debido a la disipación de energía por deformación, y las piezas mantienen todas sus dimensiones características (diámetro, forma, etc.), lo que es importante desde el punto de vista de su futura disposición en un reactor solar trabajando en continuo. Cabe destacar también que las altas temperaturas empleadas en la calcinación pueden provocar la sinterización parcial del material, incrementando fundamentalmente su resistencia a presión.

Lo mismo ocurre cuando se estudió la resistencia a impacto (*Figura 12 b*), aunque en este caso tan solo las piezas preparadas con un contenido en metilcelulosa del 7,5 y el 10 % muestran valores similares a los obtenidos con los extruidos sin calcinar. No obstante, hay que destacar que estos porcentajes de metilcelulosa dificultan enormemente la preparación de los extruidos, y no son favorables desde el punto de vista de la hipotética automatización del procedimiento de elaboración de los conformados.



*Figura 12. a) Resistencia a presión; b) Resistencia a impacto en función del porcentaje de metilcelulosa de los conformados de sílice de 0,3 cm de diámetro.*

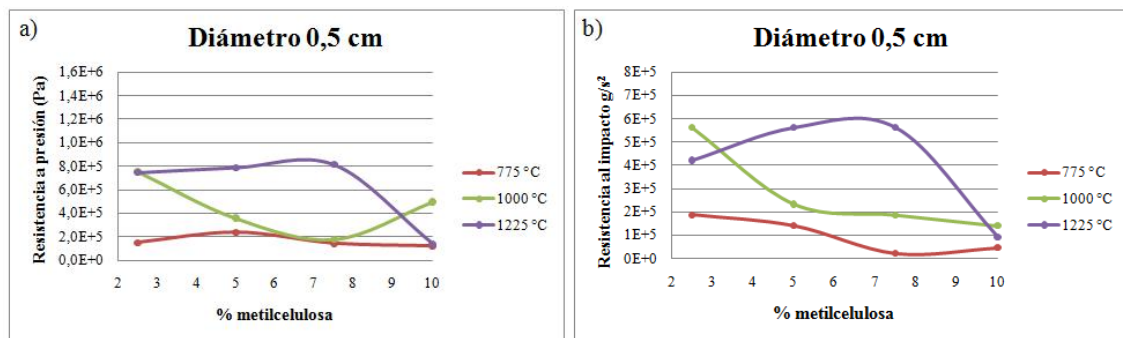


Figura 13. a) Resistencia a presión; b) Resistencia a impacto en función del porcentaje de metilcelulosa de los conformados de sílice de 0,5 cm de diámetro.

Cuando el conformado es extruido con un diámetro de 0,5 cm, no se observa una tendencia clara entre la temperatura de calcinación, el porcentaje inicial de metilcelulosa y la resistencia de las piezas (Figura 13). En general, la resistencia en el ensayo de presión fue inferior a la obtenida cuando se extruyó el material con un diámetro más pequeño. Aunque el área proyectada solo varíe ligeramente con el incremento de diámetro de 0,3 a 0,5 cm, lo cierto es que mayor será la masa inicial del conformado para soportar la presión durante el ensayo, con una serie de canales y microporosidad derivada de la calcinación y eliminación del aglomerante. De esta forma, el número de huecos presentes en la pieza será mayor y la resistencia a presión puede verse reducida al incrementarse los posibles puntos potenciales de rotura.

En cuanto a los ensayos de resistencia a impacto, se cumple que a mayor diámetro mayor es la resistencia de la pieza (Figuras 12 y 13) superando los valores obtenidos para las piezas sin calcinar. En este caso hay un compromiso entre un incremento en la red porosa inducida al material durante la calcinación, y el incremento del número de imperfecciones observadas, lo que hace que no haya una tendencia clara con la temperatura ni con el contenido en metilcelulosa (especialmente a 1225 °C, Figura 13 b). No obstante, los valores obtenidos para esta temperatura son muy superiores a los obtenidos para los conformados de menor diámetro, e incluso para los conformados sin calcinar.

Puede concluirse por lo tanto que, en el caso de los conformados de diámetro 0,3 cm, el mayor valor de resistencia a presión se consigue a una temperatura de calcinación de 1225 °C, no dependiendo en gran medida del contenido en metilcelulosa. La mayor resistencia al impacto también se consigue a esta temperatura pero con el mayor contenido en metilcelulosa. Por otro lado, en el caso de los aglomerados de diámetro 0,5 cm, la máxima resistencia tanto a presión como a impacto se consigue a 1225 °C. El mayor valor de resistencia a presión con un contenido del 7,5 % y a impacto con 5, 7,5 y 10% de metilcelulosa.



### 5.3. EXTRUSIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS AGLOMERADOS.

A la hora de seleccionar las condiciones de preparación de los óxidos metálicos, se debe llegar a un compromiso entre las propiedades obtenidas y la facilidad de manejo de las pastas para su procesado. En este sentido, las mezclas con hasta un 5 % de contenido en aglomerante orgánico son las que mayor facilidad de conformado tienen. De las propiedades estudiadas, la más relevante a la hora de la preparación de un lecho fijo en un reactor solarizado sería la resistencia a presión. Con esa premisa, las piezas preparadas con 0,3 cm de diámetro y contenidos en metilcelulosa de 2,5 % y 5 % serían las óptimas entre todas las estudiadas. Por este motivo, estas fueron las condiciones que se seleccionaron para la siguiente fase del trabajo. No obstante no hay que olvidar que ante futuras nuevas configuraciones, como lechos móviles circulantes o fluidizados, la resistencia a impacto o a abrasión podrían ser las variables críticas para la selección de los métodos de preparación de los conformados.

La preparación y ensayos de resistencia de los extruidos de ferrita y óxido de manganeso siguen un proceso similar al empleado con la sílice, variando únicamente la temperatura de calcinación, para emplear en cada caso aquella que más se asemeje a la que tiene lugar en la primera etapa del ciclo termoquímico (activación) para cada uno de ellos.

El proceso comienza con la preparación de la mezcla seca óxido metálico/aglomerante orgánico. Una vez alcanzada la homogeneidad, se añade agua destilada de forma gradual hasta que se obtiene una pasta con una plasticidad y resistencia suficiente para su extrusión. Como ya se ha mencionado, únicamente se prepararon muestras con una cantidad de aglomerante orgánico de 2,5 % y 5 % al ser la proporción a la que más fácilmente se podía realizar la extrusión, tal y como mostraron las pruebas con sílice. Además en este caso, la extrusión se realiza con un diámetro de 0,3 cm puesto que los conformados presentaban una resistencia considerablemente mayor a aquéllos de 0,5 cm de diámetro.

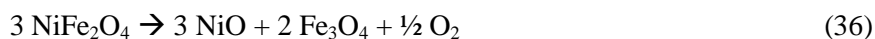
La formulación de la mezcla inicial se muestra en la *Tabla 13* teniendo en cuenta que en este caso la masa total fue de 40 g. Este aumento en la mezcla total preparada se debe a que con estos materiales, el volumen de masa obtenida para extruir es mucho menor que la obtenida con sílice, influenciada fundamentalmente por la diferencia en la distribución de tamaños de partícula y su densidad.

Tabla 13. Composición de las muestras de óxidos metálicos.

Muestra	Ferrita (g)	Metilcelulosa (g)
Mezcla de 2,5 %	39	1
Mezcla de 5 %	38	2
Muestra	Óxido de manganeso (III) (g)	Metilcelulosa (g)
Mezcla de 2,5 %	39	1
Mezcla de 5 %	38	2

### 5.3.1. OBTENCIÓN DE EXTRUIDOS DE FERRITA: $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

En primer lugar, el estudio se centrará en la utilización de ferrita y su empleo en un ciclo termoquímico. En este caso, las reacciones que tendrán lugar son:



La primera etapa, correspondiente a la activación durante la cual se produce la liberación de  $\text{O}_2$ , se podrá producir mediante la *reacciones 35 o 36*. Como se puede observar durante el ciclo, la especie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se regenera siendo posible de nuevo la iniciación del ciclo.

Se ha podido comprobar que a lo largo del ciclo termoquímico, la variación de temperaturas hace que vayan teniendo lugar las reacciones descritas de forma que el estado de oxidación en el que se encuentra el hierro varía presentando el material distinta coloración característica debido a la reducción térmica producida.

En la *Figura 14* se muestra la coloración presentada por la ferrita comercial en polvo y por el conformado tras la calcinación a 1000 y 1450 °C.



Figura 14. Cambio de color en la ferrita.

Al igual que para el caso de la sílice, en primer lugar se procedió a establecer la resistencia presentada por este tipo de conformados. En la *Tabla 14* se muestran los resultados obtenidos de los aglomerados ferrita/metilcelulosa.

Tabla 14. Resistencia a presión e impacto de los conformados de ferrita.

Resistencia a presión						
D = 0,3 cm	Sin calcinar		1000 °C		1450 °C	
% metilcelulosa	m (g)	P (Pa)	m (g)	P (Pa)	m (g)	P (Pa)
2,5	580	$1,81 \cdot 10^5$	354	$6,63 \cdot 10^4$	máx <sup>a</sup> .	máx <sup>a</sup> .
5,0	595	$1,86 \cdot 10^5$	1061	$1,99 \cdot 10^5$	máx <sup>a</sup> .	máx <sup>a</sup> .
Resistencia a impacto						
D = 0,3 cm	Sin calcinar		1000 °C		1450 °C	
% metilcelulosa	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>
2,5	9	$7,03 \cdot 10^5$	0,5	$3,90 \cdot 10^4$	máx <sup>b</sup> .	máx <sup>b</sup> .
5,0	máx <sup>b</sup> .	máx <sup>b</sup> .	5	$3,90 \cdot 10^5$	máx <sup>b</sup> .	máx <sup>b</sup> .

*Nota:* máx<sup>a</sup>. corresponde a un valor de 4700 g de carga soportada y máx<sup>b</sup>. corresponde a un valor de 12 cm de distancia vertical, establecidos como valores máximos por cuestiones de seguridad y de reproducibilidad de los resultados.

Como se puede observar la resistencia tanto al impacto como a presión aumenta con el contenido en metilcelulosa en este tipo de conformados.

La resistencia presentada en las piezas con 2,5 % en peso de metilcelulosa disminuye al calcinarse a 1000 °C, aumentado con el contenido en metilcelulosa. Sin embargo, si la calcinación se produce a una temperatura superior, la resistencia aumenta notablemente debido a la sinterización del material.

Con este estudio, se busca el contenido en aglomerante orgánico óptimo, para el cual la resistencia es mayor (2,5-5 %). En este caso, este valor lo alcanzan los conformados de ferrita calcinados a 1450 °C, que es la temperatura de la activación del material en el ciclo termoquímico de obtención de hidrógeno.

El resultado obtenido es muy alentador, puesto que las aplicaciones que se buscan para este conformado es que pueda participar en un ciclo termoquímico de producción de hidrógeno en reactores solares, por lo que el hecho de que presente las condiciones de resistencia máximas en estas condiciones es muy favorable. Presentará gran firmeza en las condiciones de operación necesarias, permitiendo una baja pérdida de carga en el sistema.

### 5.3.1.1. Caracterización.

Para estudiar el material y determinar las distintas fases presentes y transformaciones producidas con la temperatura, se ha realizado una prueba de difracción de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en las *Figura 15 y 16*.

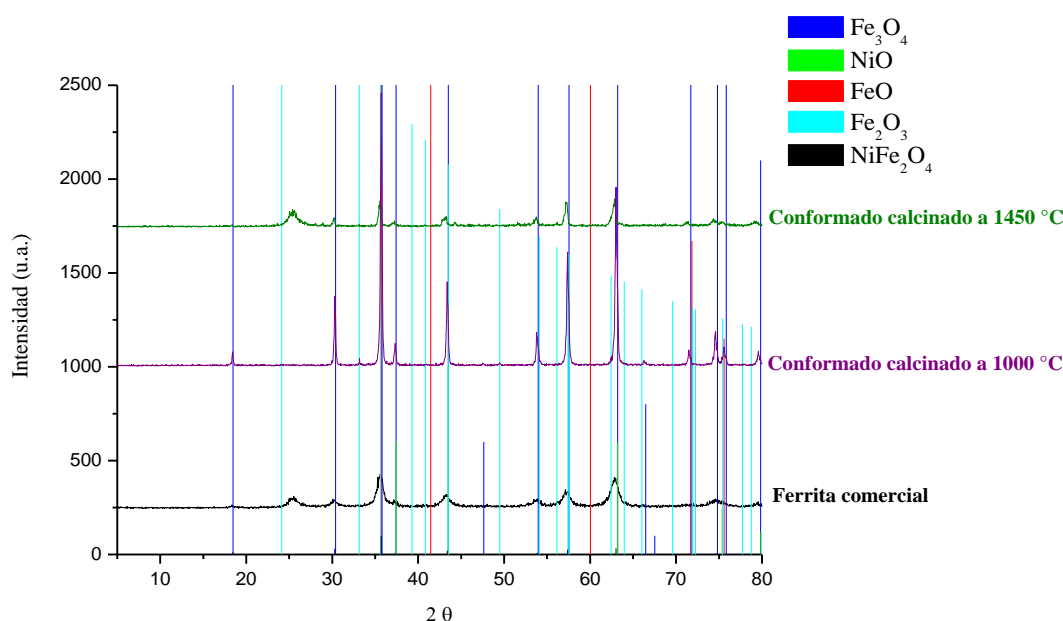


Figura 15. Espectro de Difracción de Rayos X de la ferrita comercial y calcinada.

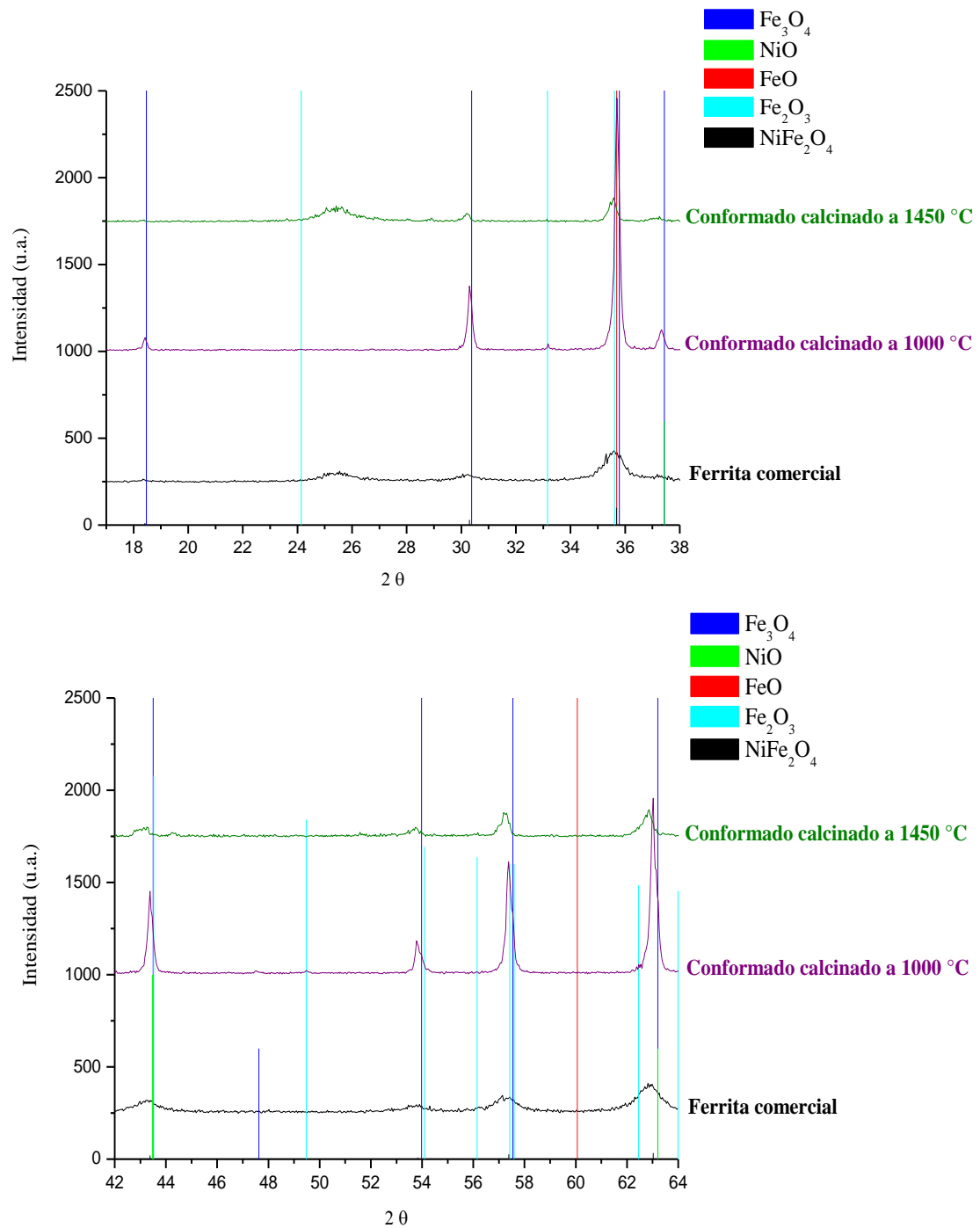
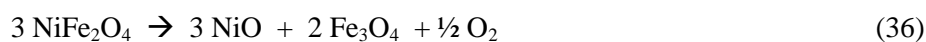
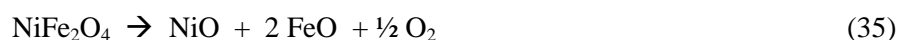


Figura 16. Espectro de Difracción de Rayos X de la ferrita comercial y calcinada. Detalles para diferentes valores de  $2\theta$ .

Tras el estudio de Difracción de Rayos X para las distintas muestras se ha podido determinar que:

- La ferrita comercial, está compuesta en su mayoría por NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Tras su calcinación a 1000 °C, el hierro que contiene está en forma de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeO.
- Cuando la temperatura a la que se calcina es mayor, 1450 °C, el conformado de ferrita presenta un comportamiento similar a la ferrita comercial, siendo mayoritarias las especies de NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Esto se explica teniendo en cuenta las reacciones que tienen lugar durante el ciclo. Según aumenta la temperatura, la ferrita podrá seguir las siguientes transformaciones:



La temperatura de calcinación de 1000 °C provoca ciertas transformaciones en la ferrita y a 1450 °C deberían haberse acentuado, dado que dicha temperatura coincide con la de activación del ciclo termoquímico, es decir con la reducción y liberación de O<sub>2</sub>. Sin embargo, el conformado de ferrita calcinado a 1450 °C es muy similar a la ferrita comercial. La explicación más probable es que esto se deba a que la calcinación tiene lugar en atmósfera de aire, y por lo tanto en presencia de oxígeno. A tan altas temperaturas, la reacción de reoxidación del conformado de ferrita puede estar produciéndose de forma comparable a la reducción, dando como resultado la regeneración de la distribución de fases de la ferrita NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de partida.

Para finalizar el estudio con ferrita, se realizó un estudio comparativo entre la eficacia del material en polvo y después de ser conformado, en un ciclo termoquímico.

En la *Tabla 15* se muestran los resultados de liberación de O<sub>2</sub> en la primera etapa de activación, en ensayos realizados en los laboratorios de la División de Química del CIEMAT.

Etapa de activación:

Tabla 15. Liberación de oxígeno en la etapa de activación en función de la temperatura.

Conformado de ferrita, 5 % de metilcelulosa			Conformado de ferrita, 2,5 % de metilcelulosa		
% molar O <sub>2</sub>	mmol O <sub>2</sub> /min·g	Temperatura (°C)	% molar O <sub>2</sub>	mmol O <sub>2</sub> /min·g	Temperatura (°C)
0,004	$4,65 \cdot 10^{-5}$	150	0,005	$4,96 \cdot 10^{-5}$	150
0,003	$3,49 \cdot 10^{-5}$	561	0,004	$3,97 \cdot 10^{-5}$	565
0,010	$1,16 \cdot 10^{-4}$	711	0,014	$1,39 \cdot 10^{-4}$	711
0,123	0,00143	1258	0,182	0,00181	1256
0,265	0,00309	1325	0,416	0,00414	1323
0,419	0,00489	1417	0,529	0,00527	1418
0,429	0,00501	1440	0,535	0,00533	1440
0,405	0,00473	1450	0,496	0,00494	1450
0,46 mmol O <sub>2</sub> /g			0,47 mmol O <sub>2</sub> /g		

La cantidad de O<sub>2</sub> liberada ha sido cuantificada en el intervalo de temperaturas de 150 a 1450 °C. En general, la liberación de O<sub>2</sub> es similar trabajando con cualquiera de los conformados preparados llegando a un valor de 0,47 mmol O<sub>2</sub>/g ferrita. En bibliografía, la cantidad máxima de oxígeno liberada por la ferrita en polvo se consigue a una temperatura de 1450 °C y es de 0,55 mmol O<sub>2</sub>/g ferrita (Fresno, F. y col., 2009), por lo que se puede comprobar que al conformar el material se pierde eficacia en cuanto a la liberación de oxígeno en la primera etapa del ciclo.

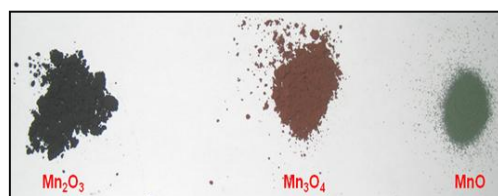
Etapa de hidrólisis:

El intervalo de temperaturas estudiado ha sido el comprendido entre 300 °C a 650 °C, óptimo para la etapa de hidrólisis del ciclo.

La cantidad de hidrógeno liberada por el conformado de ferrita es de 0,49 mmol H<sub>2</sub>/g ferrita, valor muy similar independientemente del contenido en aglomerante orgánico. En el caso de emplear ferrita en polvo, este valor es de 0,63 mmol H<sub>2</sub>/g ferrita a 1450 °C (Fresno, F. y col., 2009), por lo que se puede comprobar que al conformar el material también se pierde eficacia en cuanto a la liberación de hidrógeno en la segunda etapa del ciclo.

### 5.3.2. OBTENCIÓN DE EXTRUIDOS DE ÓXIDO DE MANGANESO (III): $Mn_2O_3$

El otro ciclo estudiado utiliza como óxido metálico el óxido de manganeso y se divide en tres etapas. Partiendo del compuesto  $Mn_2O_3$  se conseguirá liberar oxígeno con su transformación a  $Mn_3O_4$  o a  $MnO$ . Cada una de las especies muestra una coloración característica como se muestra en la *Figura 17*.



*Figura 17. Coloración de las distintas especies, según el estado de oxidación del manganeso.*

En primer lugar, como en los casos anteriores se ha procedido a la conformación del material y a la determinación de su resistencia mecánica según la temperatura a la que ha sido calcinado.

A continuación, en la *Tabla 16* se recogen los valores de resistencia medios presentados por los conformados de óxido de manganeso/metilcelulosa.

*Tabla 16. Resistencia a presión y a impacto de los conformados de óxido de manganeso.*

Resistencia a presión				
D = 0,3 cm	Sin calcinar		1100 °C	
	% metilcelulosa	m (g)	P (Pa)	P (Pa)
	2,5	1166	$3,64 \cdot 10^5$	$1,56 \cdot 10^5$
	5,0	1155	$3,61 \cdot 10^5$	$1,27 \cdot 10^5$
Resistencia a impacto				
D = 0,3 cm	Sin calcinar		1100 °C	
	% metilcelulosa	d (cm)	erg/cm <sup>2</sup>	erg/cm <sup>2</sup>
	2,5	10	$7,81 \cdot 10^5$	$5,46 \cdot 10^5$
	5,0	máx.	máx.	$7,81 \cdot 10^4$

*Nota:* máx. corresponde a un valor 12 cm de distancia vertical, establecido como valor máximo por cuestiones de seguridad y de reproducibilidad de los resultados.

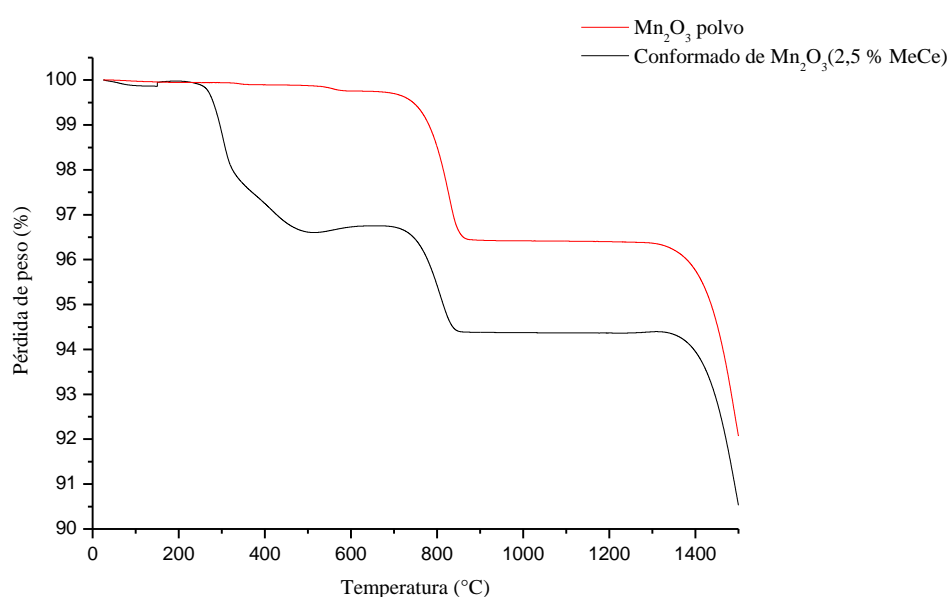


Los resultados obtenidos muestran que el máximo de resistencia a presión aparece cuando se trata de un conformado con un 2,5 % en aglomerante orgánico calcinado a 1100 °C.

En cuanto a la resistencia a impacto, el máximo se alcanza para los conformados aún no calcinados, presentando entre los calcinados los de 2,5 % en metilcelulosa mayor resistencia.

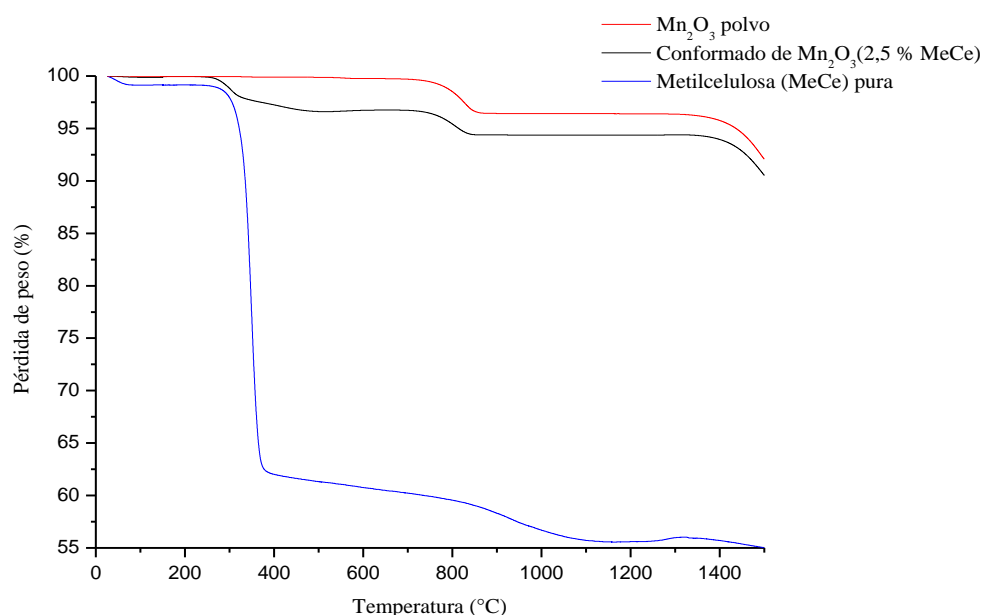
Para el caso que requiere mayor importancia, que es cuando la pieza ha sido calcinada a 1100 °C, la máxima resistencia corresponde a los conformados de menor contenido en metilcelulosa (2,5 %).

Al no disponer todavía de una instalación experimental para la determinación directa de oxígeno e hidrógeno en el ciclo termoquímico del óxido de manganeso, se realizó un estudio de la primera etapa mediante ensayos termogravimétricos. En estos ensayos, la pérdida de peso de una masa de óxido de manganeso sometida a alta temperatura en atmósfera de nitrógeno puede atribuirse a la reducción a MnO y la consiguiente liberación de oxígeno. La comparación entre los resultados obtenidos con el óxido de manganeso en polvo y conformado con un contenido del 2,5 % en metilcelulosa (*Figura 18*) permite estudiar la eficacia de reducción del óxido metálico. El estudio se realizó con un conformado todavía sin calcinar, para evitar cambios en el óxido durante la calcinación para eliminar la metilcelulosa.



*Figura 18. Termogravimetría correspondiente al Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

El  $Mn_2O_3$  en polvo presenta 2 pérdidas de peso importantes, correspondientes a la reducción a  $Mn_3O_4$ , entre 700 y 850 °C y del  $Mn_3O_4$  a  $MnO$  a partir de 1300 °C. El material conformado, presenta una pérdida inicial de un 3,5 % alrededor de 300 °C. A partir de ahí, los resultados son similares, siendo la diferencia con respecto al óxido de manganeso en polvo de alrededor de un 2,5 % en peso al final del análisis. Esto coincide con sumar a la liberación de oxígeno, la eliminación de la metilcelulosa que contiene el conformado. De hecho, esa pérdida inicial que empieza entorno a 200 °C puede deberse a la descomposición de metilcelulosa y la evaporación de agua embebida en el conformado (al no haberse sometido a alta temperatura de calcinación previamente). En la *Figura 19* se han incorporado los resultados de un ensayo termogravimétrico con metilcelulosa pura. Efectivamente, la descomposición empieza a 300 °C como en el caso del material conformado. La diferencia fundamental es que queda un residuo carbonoso de alrededor de un 55 % respecto de la masa inicial de metilcelulosa, que debería también aparecer en el caso del conformado. Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante el proceso con el óxido de manganeso se libera oxígeno (alrededor de un 10 % en peso respecto de la masa inicial de óxido) que puede oxidar la metilcelulosa (o el residuo carbonoso), en lugar de la descomposición y coquización que se produce cuando hay metilcelulosa pura y se somete a alta temperatura en atmósfera de nitrógeno.



*Figura 19. Termogravimetría comparativa.*

Estos resultados, aunque muy preliminares, parecen indicar que el comportamiento del conformado de óxido de manganeso puede presentar una eficacia similar al material en polvo en el ciclo termoquímico de producción de hidrógeno.

## 6. CONCLUSIONES

---

---

Las conclusiones más relevantes del trabajo realizado se resumen a continuación:

- Es posible preparar conformados de óxidos de manganeso y de ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  con buenas propiedades de resistencia mecánica sin necesidad de utilizar aglomerantes inorgánicos.
- La concentración en el sólido de metilcelulosa es una variable muy importante desde el punto de vista del manejo de la pasta inicial y la preparación de conformados. Contenidos de metilcelulosa superiores al 5 % en peso dificultan enormemente el proceso, mientras que un contenido en metilcelulosa del 2,5 %, es suficiente para obtener buenas propiedades en los extruidos y mantener la forma durante el proceso de amasado y extrusión.
- Es necesario alcanzar elevadas temperaturas de calcinación para obtener conformados de elevada resistencia mecánica. En el caso de la ferrita, esta temperatura coincide con la temperatura de la etapa de activación del ciclo termoquímico de producción de hidrógeno.
- Los conformados de ferrita presentan una eficacia en la liberación de oxígeno y producción de hidrógeno ligeramente inferior a la ferrita en polvo (0,47 mmol  $\text{O}_2$  y 0,49 mmol  $\text{H}_2$  por gramo de ferrita conformada, por 0,55 mmol de  $\text{O}_2$  y 0,63 mmol de  $\text{H}_2$  por gramo de ferrita en polvo).
- Los estudios preliminares con los conformados de óxido de manganeso muestran una liberación de  $\text{O}_2$  muy similar a la del óxido en polvo, a falta de completar el ciclo para poder comparar la eficacia global en la producción de hidrógeno.

A la vista de los resultados y las conclusiones indicadas, se propone como línea de continuación del presente trabajo los siguientes puntos:

- Puesta en marcha de un sistema de alta temperatura para el estudio de los rendimientos en oxígeno e hidrógeno de los conformados obtenidos.
- Estudio del rendimiento de producción de hidrógeno para ambos tipos de óxidos metálicos extruidos, cuando se lleva a cabo el ciclo repetidas veces.

## 7. BIBLIOGRAFIA

---

---

- Abraham, B. M.; Schreiner, F.; *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*; 13 (4) (1974) 305.
- Basile, A.; Gallucci, F.; Iulianelli, A.; De Falco, M.; Liguori, S.; *Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming: Experimental Study of a Pd-Ag Membrane Reactor and Traditional Reactor Behaviour*; *International Journal of Chemical Reactor Engineering*; 6 (2008) A30.
- Beghi, G.E.; *A decade of research on thermochemical hydrogen at the joint research centre, Ispra*; *International Journal of Hydrogen Energy* 11 (12) (1986) 761-771.
- Brown, L. F.; *A comparative study of fuels for on board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles*; *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 381-397.
- Carty, R. H.; Conger, W. L.; *A heat penalty and economic analysis of the hybrid sulfuric acid process*; *International Journal of Hydrogen Energy* 5 (1) (1980) 7-20.
- Charvin, P.; Abanades, S.; Lemort, F.; Flamant, G.; *Hydrogen production by three-step solar thermochemical cycles using hydroxides and metal oxide systems*; *Energy & Fuels* 21 (2007) 2919-2928.
- Fernández, M. F.; Alcaraz, A. M.; *Gasificación integrada a ciclos integrados*; Boletín Institute of Industrial Engineers. Méjico (2001).
- Fresno, F.; Fernández-Saavedra, R.; Gómez-Mancebo, M.B.; Vidal, A.; Sánchez, M.; Rucandio, M.I.; Quejido, A.J., Romero, M.; *Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles: Evaluation of the activity of commercial ferrites*; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2918-2924.
- Fresno, F.; Yoshida, T. ; Gokon, N.; Fernández-Saavedra, R.; Kodama, T.; *Comparative study of the activity of nickel ferrites for solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles.*; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8503-8510.
- Funk, J.E.; *Thermochemical hydrogen production: past and present*; *International Journal of Hydrogen Energy* 16 (2001) 185-190.
- González García-Conde, A.; *El hidrógeno, un nuevo vector energético*; Cátedra BP de Medio Ambiente (2005).
- Haueter, P.; Moeller, S.; Palumbo, R.; Steinfeld, A.; *The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide – solar chemical reactor design*; *Solar Energy* 67 (1999) 161-167.
- Kodama, T.; Nobuyuki, G.; *Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production*; *Chemical reviews* 107 (10) (2007) 4048-4077.
- Laborde, M.; *Producción de Hidrógeno a partir de Hidrocarburos y Alcoholes*; Universidad de Buenos Aires, Argentina (2004).
- Lee, L.; Perera, S.; Crittenden, B.; Kolaczowski, S.; *Adsorption Science & Technology*, 18 (2) (2000) 147-170.

- Lu, P.W.T.; *Technological aspects of sulfur dioxide depolarized electrolysis for hydrogen production*; International Journal of Hydrogen Energy 8 (10) (1983) 773-781.
- Martínez, F.; Melero, J. A.; Botas, J. A.; Pariente, I.; Molina, R.; *Treatment of phenolic solutions by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 extruded catalyst in a fixed bed reactor*; Industrial and Engineering Chemistry Research 46 (2007) 4396-4405.
- Nakamura T.; *Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production*; Solar Energy 19 (1977) 467-475.
- Patterson, S. H.; Murray, H. H.; *Clays*; Industrial Minerals and Rocks. Soc. of Min. Engh. of Am. Inst. of Min. Met. and Petrol. Eng. New York. (1983).
- Perkins, C.; Weimer, A. W.; *Likely near-term solar-thermal water splitting technologies*; International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1587-1599.
- Perret, R.; Weimer, A.; Besenbruch, G.; Diver, R.; Lewis, M.; Chen, Y.; *DOE Hydrogen Program Annual Progress Report*; U.S. Department of Energy, II.F.1 (2006) 210.
- Perry, R.H.; Green, D.W.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Ed. McGraw-Hill, (1998).
- Rosen, M. A.; *Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review*. Energy 35 (2010) 1068 - 1076.
- Serpone, N.; Lawless, D.; Terzian, R.; *Solar fuels: status and perspectives*; Solar Energy 49 (1992) 221-234.
- Steinfeld, A.; *Solar thermochemical production of hydrogen-a review*; Solar Energy 78 (2005) 603-615.
- Sturzenegger, M.; Nüesch, P.; *Efficiency analysis for a manganese-oxide-based thermochemical cycle*; Energy 24 (1999) 959-970.
- Tamaura Y.; Steinfeld A.; Kuhn P.; Ehrensberger K.; *Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water-splitting thermochemical cycle*. Energy 20 (4) (1995) 325-330.
- Wei, G.; Xu, L.; Huang, C.; Wang, Y.; *SPE water electrolysis with SPEEK/PES blend membrane*; International Journal of Hidrogen Energy 35 (2010) 7778-7783.
- Zedtwitz, P.V., Petrasch, J., Trommer, D., Steinfeld, A.; *Hydrogen production via the solar thermal decarbonization of fossil fuels*; Solar Energy 80 (2006) 1333-1337.