



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



**MODIFICACIÓN DE UN SISTEMA DISEÑADO
PARA LA PRODUCCIÓN Y LA PURIFICACIÓN DE
HIDRÓGENO SIN EMISIONES DE CO₂ MEDIANTE
EL PROCESO “STEAM IRON”: ADICIÓN DE
ÓXIDO DE MOLIBDENO AL SÓLIDO UTILIZADO
EN EL REACTOR**

PROYECTO FIN DE CARRERA

Autor: Roberto Soto González

Director: Dr. D. Enrique Romero Pascual

Ingeniería Química – Septiembre 2011

MODIFICACIÓN DE UN SISTEMA DISEÑADO PARA LA PRODUCCIÓN Y LA PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO SIN EMISIONES DE CO₂ MEDIANTE EL PROCESO “STEAM IRON”: ADICIÓN DE ÓXIDO DE MOLIBDENO AL SÓLIDO UTILIZADO EN EL REACTOR

RESUMEN

Un sistema diseñado para la purificación y la producción de hidrógeno libre de emisiones de CO₂ estaría compuesto por dos partes diferenciadas. Primero, un reactor de craqueo catalítico de gas natural para la obtención de hidrógeno y de carbono sólido. Segundo (proceso “steam-iron”), un reactor con un sólido con capacidades redox para purificar la corriente gaseosa proveniente del primero.

El objetivo general de este proyecto es el estudio de la utilización del óxido de molibdeno como aditivo en un sólido utilizado en el proceso “steam-iron” para la purificación de corrientes de hidrógeno procedentes de la descomposición catalítica de gas natural. También se pretende optimizar la composición de este sólido y comparar las propiedades del sólido dopado con molibdeno con otros sólidos utilizados en el grupo de investigación. Todo ello supone un trabajo previo para el futuro diseño del reactor “redox” optimizado, como una parte de la planta de obtención y purificación de hidrógeno completa.

El proyecto se dividirá en tres partes:

Primera parte. Se pretende optimizar la concentración de molibdeno en el sólido preparando diferentes muestras dentro de un rango de concentraciones. Estos sólidos se probarán posteriormente en reacciones de reducción y oxidación a temperatura programada en termobalanza para comprobar su reactividad.

Segunda parte. Se realizarán experimentos, con el sólido con la concentración de molibdeno optimizada, en un equipo de lecho fijo simulando corrientes con distintas concentraciones de metano e hidrógeno y diferentes temperaturas para comprobar la descomposición o no del metano en el proceso “steam-iron”. Esta descomposición, si se produce, supondría la presencia de impurezas (CO y CO₂) en la corriente final de hidrógeno, que se pretende lo más pura posible.

Tercera parte. Se comprobará la estabilidad del mejor sólido con molibdeno en sucesivos ciclos de oxidación y reducción en termobalanza y lecho fijo comparándola con la de los otros sólidos.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi agradecimiento, en primer lugar, al director del proyecto Dr. D. Enrique Romero Pascual por su tiempo, paciencia y dedicación.

Al doctorando y encargado del laboratorio Paul Duran, por explicarme todos los aspectos técnicos y los procedimientos a la hora de realizar los experimentos y resolverme cualquier duda que he tenido.

A mis compañeros de laboratorio Alejandro por instruirme en el lecho fijo y Ana por los ensayos en termobalanza.

Por último, aunque no menos importante, a mi familia y amigos que siempre han estado ahí.

A todos ellos GRÁCIAS.

INDICE

<u>1.- INTRODUCCION</u>	5
1.1.- Introducción.....	6
1.2.- Objetivos.....	8
<u>2.- PROCESO “STEAM IRON”</u>	9
2.1.- Descripción del proceso.....	10
2.2.- Estudio termodinámico de las reacciones más importantes del proceso.....	11
<u>3.- ANTECEDENTES</u>	18
<u>4.- PROCESO EXPERIMENTAL</u>	21
4.1.- Preparación de los sólidos.	22
4.2.- Preparación de las instalaciones.	22
4.3.- Interpretación de los datos.	23
<u>5.- RESULTADOS DE LA PARTE EXPERIMENTAL</u>	24
5.1.- Optimización de la cantidad de molibdeno en el sólido.....	25
5.2.- Ensayos con metano.....	27
5.3.- Ensayos de estabilidad.....	33
5.4.- Costes.....	40
<u>6.- CONCLUSIONES</u>	41
<u>7.- BIBLIOGRAFIA</u>	44

ANEXO 1 Instalaciones experimentales.	47
A1.1.- Termobalanza.....	48
A1.1.1.- Métodos Termogravimétricos.....	48
A1.1.2.- Termobalanza utilizada.....	49
A1.2.- Reactor de lecho fijo.....	53
ANEXO 2 Proceso experimental.....	59
A2.1.- Termobalanza.....	60
A2.2.- Lecho fijo.....	62
ANEXO 3 Estudio termodinámico.....	66
ANEXO 4 Preparación de los sólidos. Método de los citratos.....	73
ANEXO 5 Costes.....	76
ANEXO 6 Interpretación de los datos.....	78
A6.1.- Termobalanza.....	79
A6.2.- Lecho fijo.....	79
ANEXO 7 Resultados experimentales.....	83

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.-INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.- Introducción.

La disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión han atraído la atención de los investigadores hacia la búsqueda de vectores energéticos alternativos para automoción. El hidrógeno es uno de estos vectores que tiene grandes ventajas ambientales. Es un combustible limpio cuando se quema con aire y produce emisiones no contaminantes, excepto para algunas relaciones H_2 /aire donde la temperatura elevada de la llama produce concentraciones significativas de NO_x en la combustión. Además de la combustión directa, muy recientemente se ha empezado a desarrollar una tecnología basada en pilas de combustibles en las que se transforma la energía química, almacenada en el enlace H-H de la molécula H_2 , en energía eléctrica y vapor de agua [1].

El hidrógeno necesario para estos procesos en los que intervienen pilas de combustible se puede obtener de varias formas. Una de estas formas es mediante recursos naturales como la electrolisis del agua donde se genera un hidrógeno puro pero a costa de unos costes bastantes elevados debido a la poca eficiencia del proceso. La otra alternativa es la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles. Dentro de esta última alternativa la producción de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica del metano es la mejor opción actualmente, ya que, este proceso solo requiere alrededor de 40 kJ para generar un mol de H_2 y además la producción de CO_2 es de 0,43 moles por cada mol de H_2 [2].

Un sistema básico de producción de hidrógeno mediante gas natural se puede ver en la figura 1.1.1. No obstante el proceso de obtención de hidrógeno no estaría completo ya que se necesitaría una nueva etapa donde se separara el hidrogeno del metano que no hubiese reaccionado.

En la figura 1.1.2 podemos observar el esquema completo que nos llevaría del gas metano como materia prima hasta la producción de electricidad mediante pilas de combustible.

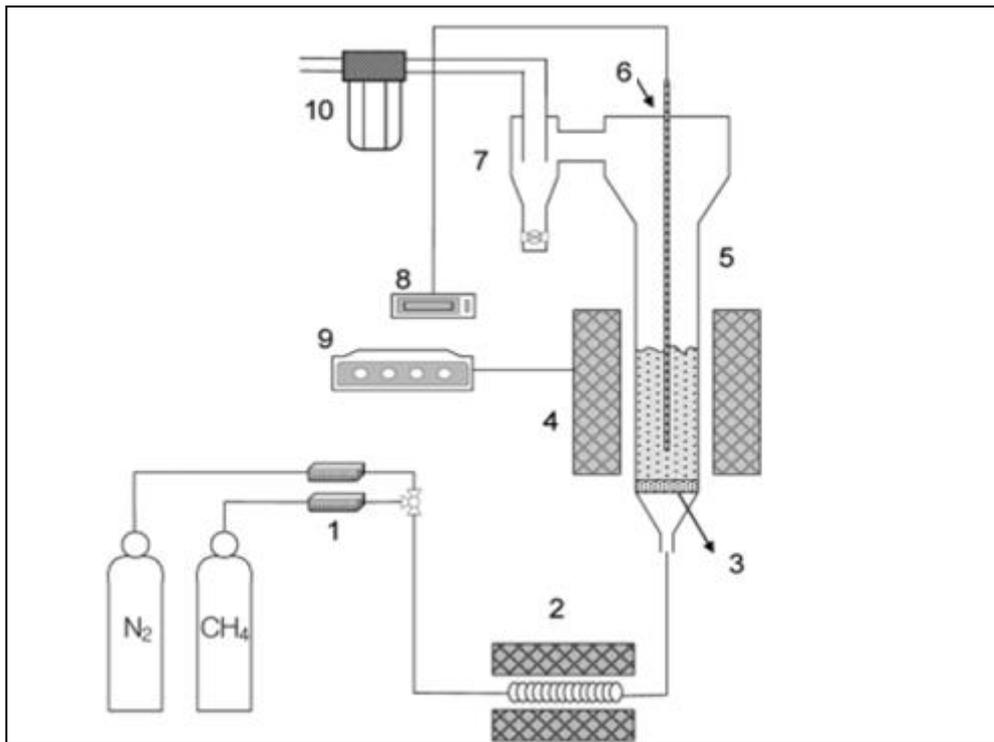


Figura 1.1.1 Esquema de un sistema de obtención de hidrogeno por catálisis de gas natural con reactor de lecho fluidizado. 1 caudalímetros, 2 pre-calentador, 3 distribuidor, 4 horno, 5 reactor de lecho fluidizado, 6 termopares, 7 ciclón, 8 registrador de datos, 9 controlador de temperatura y 10 filtro.

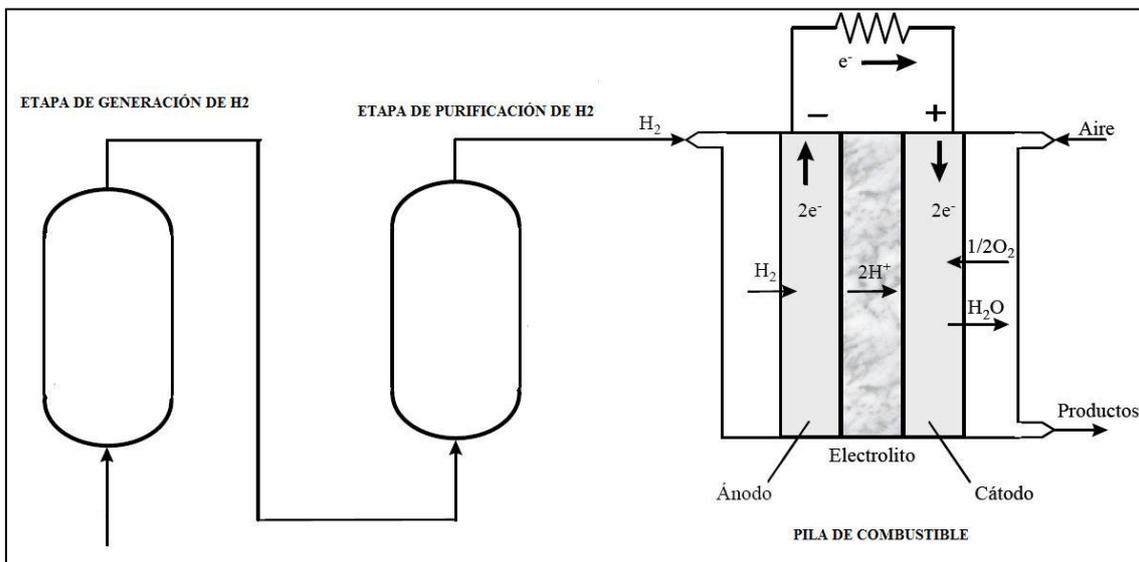


Figura 1.1.2 Esquema de utilización de metano como combustible primario para la generación de electricidad en una pila de combustible.

En nuestro caso la etapa de generación consistiría en un sistema de descomposición catalítica de gas natural que utilizaría metano como materia prima y donde se generarían como productos H_2 y metano no reaccionado.

La etapa de purificación consistiría en un sistema “steam-iron” basado en el uso de óxidos metálicos, consistente en la operación alternativa de ciclos de oxidación-reducción. En la reducción el hidrogeno de la alimentación reaccionará con el óxido metálico para dar el metal reducido y en la oxidación este metal se hace reaccionar con vapor de agua para generar hidrógeno y de nuevo el metal oxidado.

La importancia de que el metano no reaccione sobre el sólido radica en que si lo hace, se produce una descomposición del mismo, generándose hidrógeno y depósitos de coque. Estos depósitos, en la etapa de oxidación, son convertidos (por la acción del vapor) en CO y /o CO₂. En esta etapa tendríamos, por tanto, una corriente de hidrógeno con impurezas en mayor o menor proporción. Y es bien conocido que la utilización de hidrógeno como alimentación a pilas de combustible tipo PEM requiere de una alta pureza: hasta hace poco tiempo, concentraciones de CO menores a 10 ppm, si bien actualmente se están desarrollando electrodos que soportan hasta un 3% de CO en la alimentación [3].

Por lo tanto el objetivo de este proyecto es el estudio de un sólido que pueda ser utilizado en la etapa de purificación de H_2 para su utilización en pilas de combustibles que cumpla las condiciones de operación antes mencionadas.

1.2.- Objetivos del proyecto.

En el presente proyecto se ha planteado los siguientes objetivos:

- Estudio termodinámico de las reacciones involucradas en el proceso.
- Determinación de la concentración óptima de molibdeno en el sólido preparando diferentes muestras de sólido dentro de un rango de concentraciones.
- Comprobar si se produce descomposición de metano en el proceso “steam-iron” utilizando el sólido optimizado.
- Comprobación de la estabilidad del mejor sólido de molibdeno en sucesivos ciclos de oxidación y reducción en termobalanza y lecho fijo y la comparación con la de otros sólidos.

CAPITULO 2: PROCESO “STEAM-IRON”

2.- PROCESO “STEAM IRON”

2.1.- Descripción del proceso.

Una forma de purificación y almacenamiento de hidrógeno puede ser el proceso “steam-iron”. Este sistema se basa en la reducción de un óxido metálico mediante hidrógeno como muestra la ecuación 1 y en la posterior oxidación del metal reducido con vapor de agua como indica la ecuación 2.



El proceso *steam-iron* consta por tanto de dos etapas: la reducción, donde el óxido metálico se reduce mediante una corriente de gas (en nuestro caso hidrógeno). El agua producida en el transcurso de la reacción debe ser eliminada posteriormente para poder reaccionar o tratar (en su caso) el gas resultante. En la posterior oxidación, el metal reducido se oxida con vapor de agua para formar hidrógeno. El proceso completo se muestra en la figura 2.1.1.

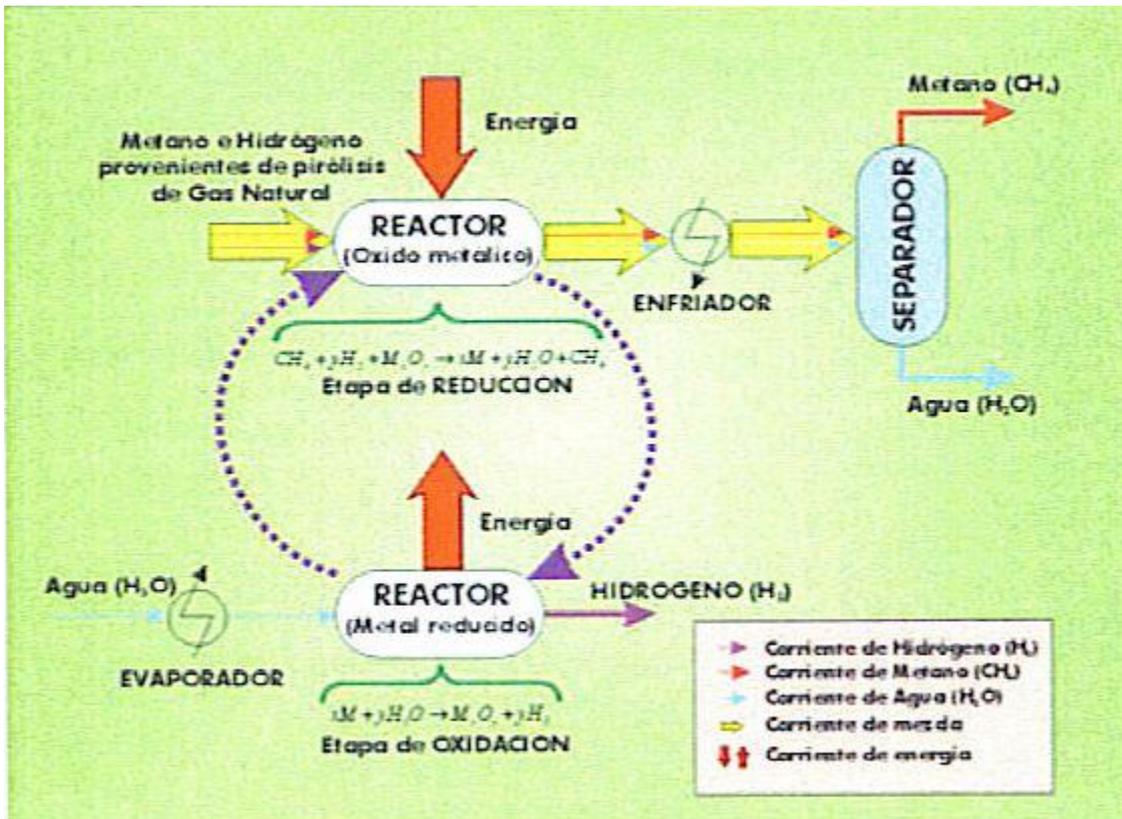


Figura 2.1.1 Proceso “steam-iron” completo.

Este proceso puede transcurrir de forma continua o discontinua, siendo un comportamiento continuo los sistemas con reactores de lecho fijo y fluidizado, donde la utilización de dos lechos o de dos zonas de reacción separadas, permite que las etapas de reducción y oxidación puedan darse simultáneamente. Una aplicación del proceso en

forma discontinua en la industria del automóvil sería la combinación del reactor de oxidación con una pila de combustible alimentada con hidrógeno [4]. Así se solucionaría el problema de “almacenamiento/transporte” de hidrógeno, ya que los únicos materiales necesarios serían el metal reducido y agua almacenada en un depósito.

Los óxidos metálicos más comúnmente usados para el almacenamiento de hidrógeno son los óxidos de hierro (Fe_2O_3 –hematita- y Fe_3O_4 –magnetita-) debido a sus altas capacidades redox, disponibilidad y viabilidad económica [5]. Además tienen un relativamente bajo peso molecular, y el metal está en un estado de oxidación alto, lo que permitirá una mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno.

Para que el proceso resulte rentable es necesario que el sólido utilizado pueda ser capaz de trabajar un elevado número de ciclos sin perder su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Para evitar la disminución de su capacidad de almacenamiento tras un elevado número de ciclos la composición de los óxidos de hierro es modificada mediante el uso de aditivos, ya sean óxidos o especies metálicas.

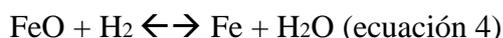
La desactivación a lo largo de los ciclos y la pérdida de capacidad de almacenamiento se atribuye a la sinterización debida a la combinación de altas temperaturas y a lo largos periodos de exposición a las atmósferas reactivas aplicadas en el proceso, resultando en una pérdida de área superficial por las sucesivas contracciones y expansiones del sólido.

La adición de aditivos como el Al, Cr, Ga y Zr previenen la sinterización, pero no facilitan las reacciones redox del óxido de hierro a bajas temperaturas. Esto se puede compensar utilizando aditivos como Rh, Ir, Pt y otros metales preciosos, aunque estos aditivos incrementan el precio del sólido [6].

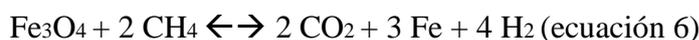
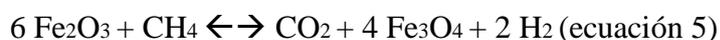
2.2.- Estudio termodinámico de las reacciones más importantes del proceso.

Las reacciones más importantes del proceso son las siguientes:

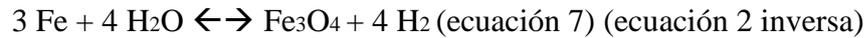
- Reducciones con H_2 :



- Reducciones con CH_4 :



- Oxidaciones con H₂O:



- Descomposición térmica del metano:



La reducción y la oxidación de la magnetita (ecuaciones 2 y 7) son las ecuaciones que más interesan en el proceso, ya que estas reacciones suponen un 89 % del oxígeno total disponible en el sólido y, por tanto, de la capacidad redox del mismo.

Con el fin de optimizar económicamente todo el proceso, resulta de vital importancia determinar los tiempos necesarios para la reducción y la oxidación en sus respectivos reactores. Y, puesto que puede existir un equilibrio, interesa estudiar el efecto que puede causar la presencia de agua en la etapa de reducción y el que puede causar el hidrógeno en la etapa de oxidación, como productos de las reacciones respectivas.

La primera reacción a estudiar es la reducción de hematita a magnetita (ecuación 1). Esta reacción no resulta muy importante en el proceso global, ya que esta reducción solo se da en el primer ciclo del proceso, porque la oxidación de hierro con vapor de agua en el rango de trabajo nunca alcanza el estado de oxidación de la hematita, sino que solo llega al índice de oxidación de la magnetita.

Según se puede observar en la figura 2.2.1 la energía libre de Gibbs es negativa para todo el rango de temperatura lo que nos indica que la reacción es espontánea en las condiciones de trabajo estándar (500°C y presión atmosférica) y dicha reacción se verá favorecida hacia la formación de los productos cuanto mayor sea la temperatura. Éste es el motivo por el cual, tras producirse el ciclo de reducción, en la oxidación posterior con vapor de agua, el sólido se oxida hasta magnetita (Fe₃O₄) y no llega nunca a alcanzar la fase hematita (Fe₂O₃). La entalpía de la figura nos indica que la reacción es endotérmica en todo el rango de temperaturas.

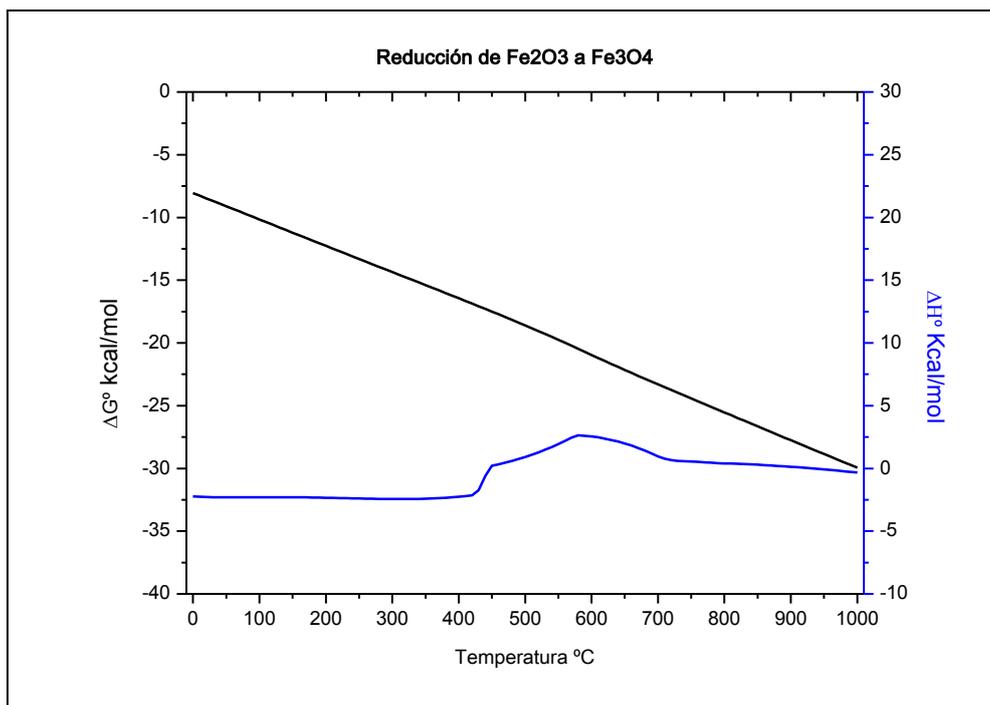


Figura 2.2.1 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

La segunda reacción a estudiar es la reducción de magnetita a hierro (ecuación 2). Los datos de incremento de energía libre de Gibbs y entalpía se muestran en la figura 2.2.2.

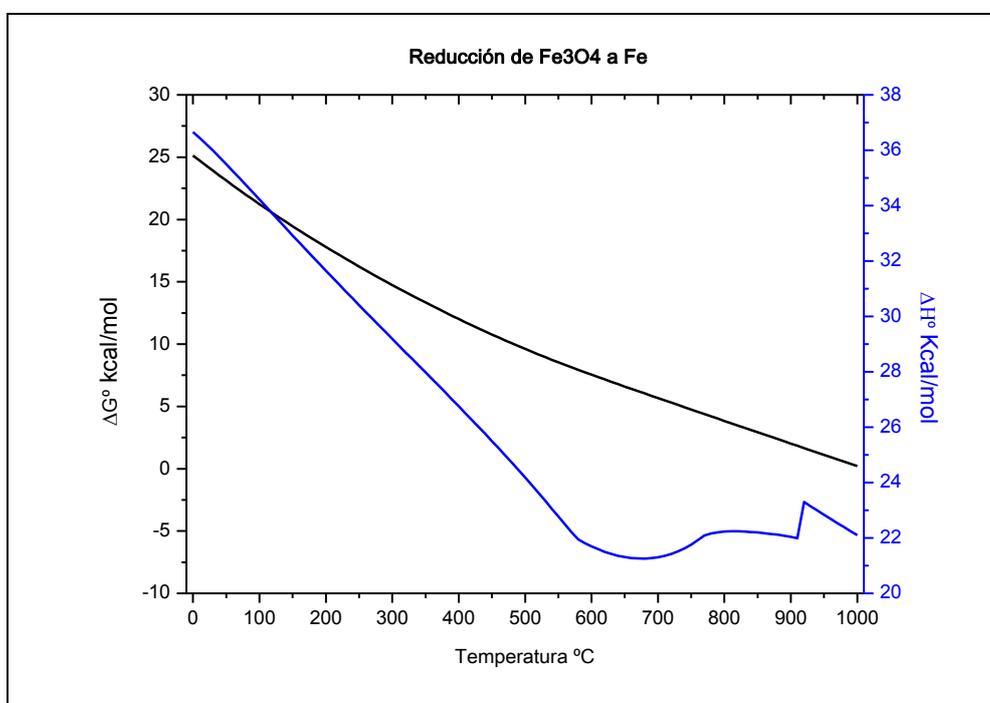


Figura 2.2.2 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Como se puede observar, la reacción de la ecuación 2 no es espontánea para el rango de temperaturas estudiado.

En estudios previos dentro del grupo de investigación, se determinó un rango de temperaturas de trabajo apropiado para sólidos basados en óxido de hierro puro. Los experimentos, en concreto, fueron realizados a temperaturas a partir de 500 °C (observándose unas reacciones muy lentas por debajo de este valor) hasta 600 °C. Además, se observó un desgaste o desactivación del sólido tras sucesivos ciclos reducción-oxidación, con lo que trabajar a temperaturas altas no evitaba precisamente esta desactivación [7].

Datos bibliográficos [8 y 9] sugieren que a partir de 620 °C la magnetita se reduce a óxido ferroso (FeO) en una etapa preliminar (ecuación 3) y es dicho óxido el que se reduce en una posterior etapa a hierro metal (ecuación 4). De todas maneras estas reacciones no se tendrán en cuenta ya que la temperatura de trabajo máxima a la que se va a trabajar en este proyecto no superará los 575°C.

Respecto a las reacciones en las que interviene el metano, y en concreto la ecuación 8, en la figura 2.2.3 observamos una energía libre de Gibbs negativa para temperaturas superiores a 550°C. Esto indica que para una temperatura de 550°C y siempre que $P_{H_2}^2/P_{CH_4}=1$ habrá una descomposición de metano produciéndose coque lo cual es perjudicial para el proceso, ya que reaccionaría con el agua en la etapa de oxidación produciendo CO y CO₂ y además estos depósitos de coque podrían producir una disminución en el rendimiento del sólido anulando centros activos del mismo y produciendo su desactivación.

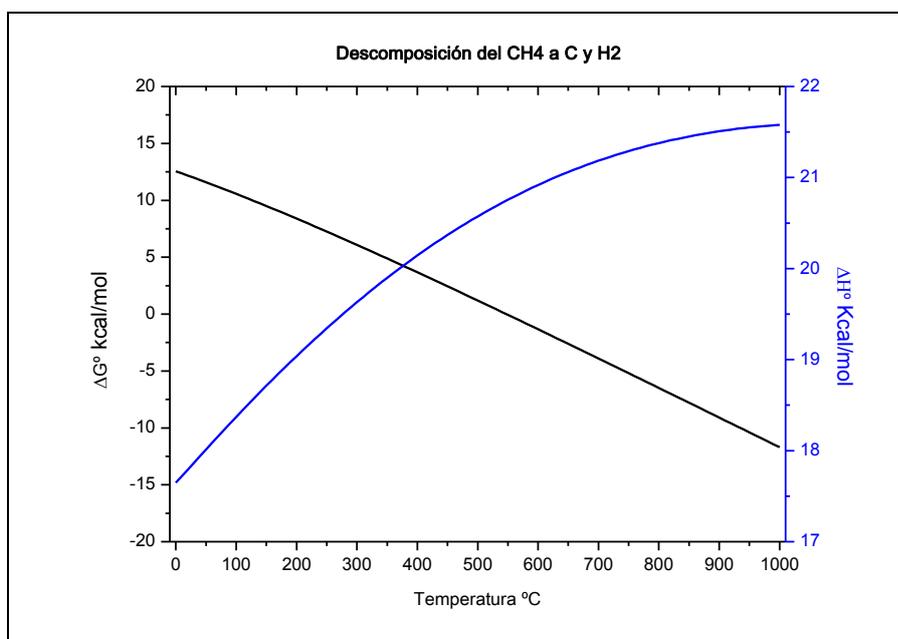


Figura 2.2.3 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$.

Teniendo en cuenta lo anterior, la figura 2.2.4 nos muestra la evolución de la constante de equilibrio para la reacción de la ecuación 8 donde $k = P_{H_2}^2/P_{CH_4}$.

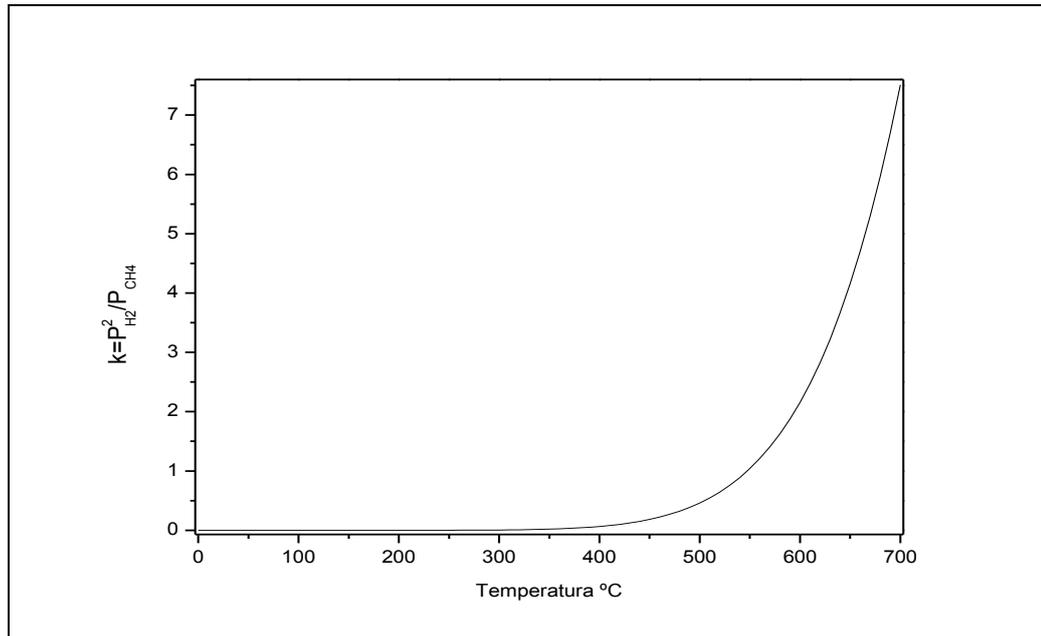


Figura 2.2.4 Diagrama de constante de equilibrio frente a temperatura para la reacción $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$.

Como se puede observar en la figura 2.2.4 a 500°C $k = 0,46$ y si tenemos en cuenta que k también se puede expresar de la forma $k = x^2/(1-x)$, tenemos que $x = 0,48$, por lo tanto $P_{H_2}/P_{CH_4} = 0,48/0,52 = 0,8$. Esto nos dice que, para una relación de presiones parciales de metano e hidrógeno $P_{H_2}/P_{CH_4} < 0,48/0,52$ o $P_{H_2}/P_{CH_4} < 0,8$, a 500°C habrá descomposición de metano, y por lo tanto formación de coque lo que nos llevará a la formación de CO y CO₂ en la etapa de oxidación.

Para la reacción de la ecuación 5 la figura 2.2.5 muestra que para temperaturas mayores de 125°C la reacción es espontánea lo que indica que puede aparecer producción de CO₂ lo cual es contraproducente. En la práctica lo que sucede es que esta reacción no se puede llevar a cabo, ya que esta reacción tiene que competir con la reacción de la reducción de la hematita a magnetita (ecuación 1) y esta última es una reacción que está más favorecida termodinámicamente y que además se ha demostrado experimentalmente que es una reacción con una cinética rápida.

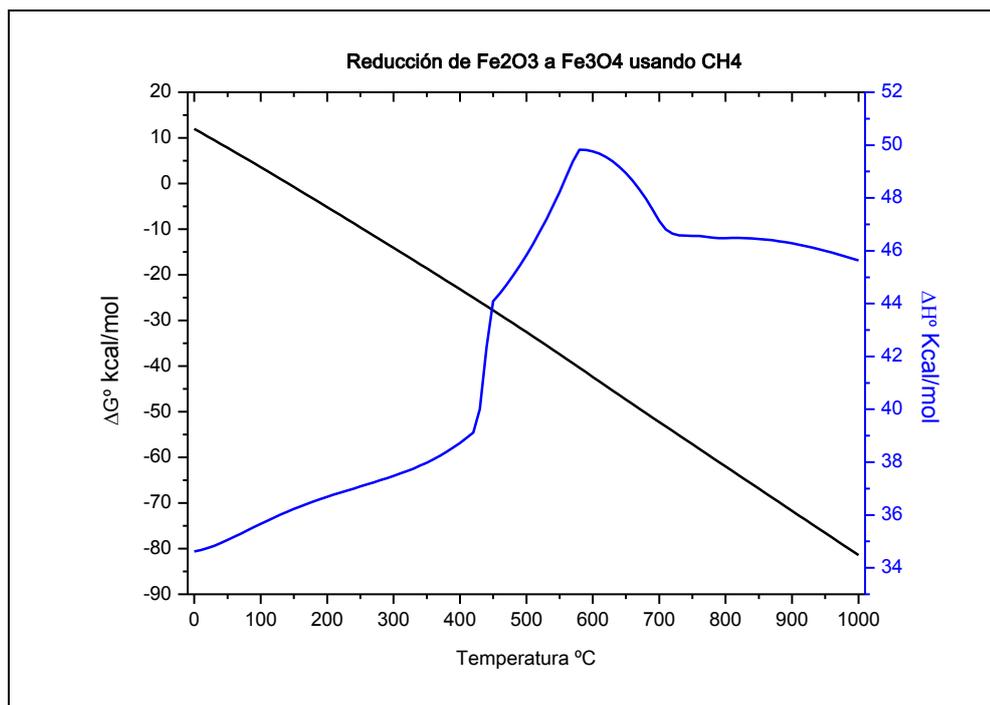


Figura 2.2.5 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2$.

La última ecuación con relación al metano es la ecuación 6 la cual se puede estudiar teniendo en cuenta los datos de la figura 2.2.6.

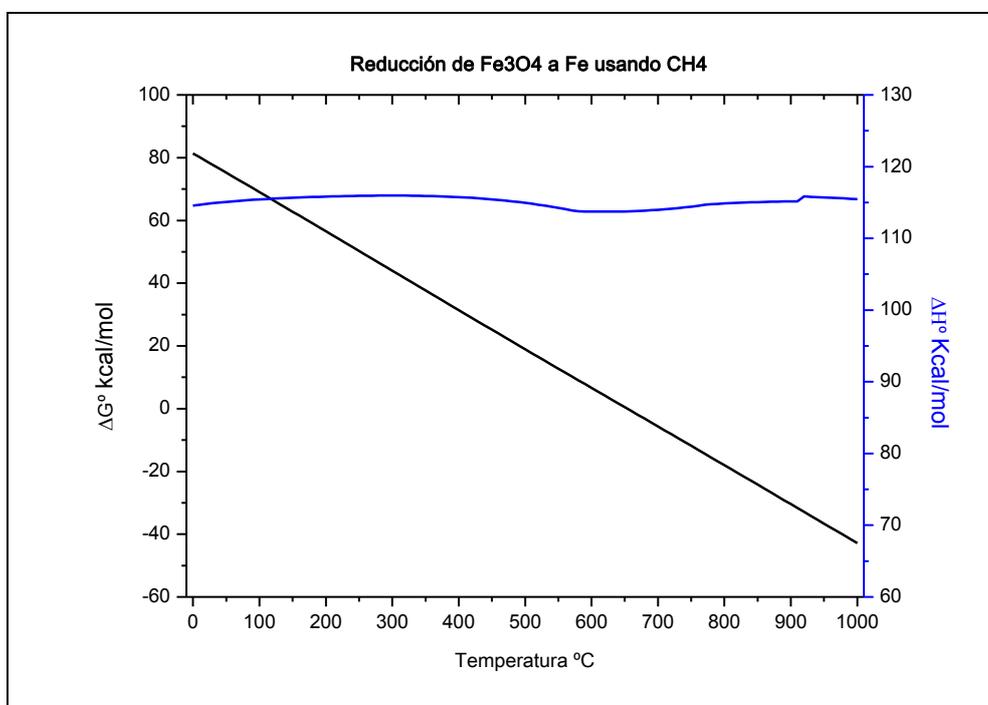


Figura 2.2.6 Diagrama de incremento de entalpía y energía libre de Gibbs frente a temperatura para la reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{Fe} + 4\text{H}_2$.

Puede verse en la figura 2.2.6 que la descomposición del metano para la reacción de la ecuación 6 no es espontánea para temperaturas menores de 660°C. Esto indica que a efectos prácticos esta reacción no se tiene en cuenta ya que las temperaturas de trabajo con las que se va a operar en este proyecto no superan los 575°C.

CAPITULO 3: ANTECEDENTES

3.- ANTECEDENTES

Como se ha comentado anteriormente en el proceso “steam-iron”, el uso de óxido de hierro puro no es factible ni rentable y es necesario el uso de aditivos para mejorar la estabilidad de los óxidos a lo largo de los ciclos y aumentar las velocidades de oxidación y de reducción.

También se han desarrollado estudios, sobre todo en la universidad de Tokio, para determinar las estructuras intermedias que se forman con estos aditivos, descubriéndose que en muchos casos el sólido no conseguía oxidarse al estado de oxidación original, sino que el sólido se queda en un estado de oxidación menor lo cual lleva a una estructura del sólido que difiere de la original [4 ,5 y 6].

Según el tipo de efecto que estos aditivos producen en el sólido, se pueden agrupar en dos tipos: los que previenen la sinterización del sólido a lo largo de un número elevado de ciclos redox y los que favorecen y aceleran de alguna manera las reacciones redox.

Aditivos como Al, Cr, Ga o Zr previenen la sinterización, pero en contrapartida dificultan las reacciones redox a baja temperatura [10].

La adición de metales nobles como Rh, Ir, Ru, Ag, Pd y Pt favorecen las reacciones redox a bajas temperaturas, pero no son capaces de prevenir la sinterización [10 y 11].

En sólidos que contienen Cr la adición de Cu, Ni o Rh incrementa la formación de hidrógeno a bajas temperaturas, aproximadamente alrededor de los 573°C [6 y 10].

La utilización de Pd o Zr, en una proporción aproximada de 0.23% hace que se suprima la sinterización. El Pd puede incrementar las velocidades de reducción y oxidación, mientras que, el Zr solo acelera las oxidaciones. Utilizados conjuntamente favorecen la reoxidación y previenen la sinterización [11].

Estudios realizados en el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG) de la Universidad de Zaragoza, en cuanto al comportamiento cinético de los óxidos metálicos en el proceso “steam-iron” para la purificación y almacenamiento de corrientes de hidrógeno, se han centrado en el proceso de reducción de varios tipos de óxidos: puros (Fe_2O_3 , NiO), mixtos (NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4) [13] y óxidos binarios ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$) [14].

Estudios posteriores, del mismo grupo de investigación anteriormente mencionado, determinaron que la adición de un tercer metal mejoraba considerablemente los resultados obtenidos en cuanto a su velocidad durante el proceso de oxidación, llegando a la conclusión que la adición de Al y Ce combinados previenen la sinterización y producen hidrógeno o vapor de agua a temperaturas moderadas, manteniendo velocidades razonablemente altas, y sobre todo mejorando considerablemente la estabilidad del sólido a lo largo de sucesivos ciclos de operación

redox. El óxido de proporciones 98% Fe_2O_3 - 1,75% Al_2O_3 - 0,25% CeO_2 (en peso) era el sólido que presentaba las mejores propiedades [15 y 16].

En este proyecto se pretende estudiar el efecto que tiene modificar el sólido anterior sustituyendo el Ce por el Mo. En un principio partimos del Mo en forma de MoO_3 . Este óxido es reducible con hidrógeno a bajas temperaturas formando las especies intermedias MoO_2 y posteriormente Mo_4O_{11} , y por último dando finalmente Mo metálico, por lo que es un elemento adecuado para ser usado en el proceso “steam-iron” [17]. Además otros estudios apuntan que óxidos de hierro aditivados con Mo mejoran la reactividad redox a baja temperatura, sobre todo la oxidación, del sólido y previenen la sinterización [18].

Partiendo de esta base teórica, el compromiso en este proyecto es estudiar las capacidades redox de un sólido formado por Fe_2O_3 , Al_2O_3 y MoO_3 , y su utilización en un proceso “steam-iron” para la purificación de corrientes de hidrógeno. Además se compararán estas capacidades con las del sólido de proporciones 98% Fe_2O_3 - 1,75% Al_2O_3 - 0,25% CeO_2 .

CAPITULO 4: PROCESO EXPERIMENTAL

4.- PROCESO EXPERIMENTAL

4.1.- Preparación de los sólidos.

Los sólidos se preparan mediante el método de los citratos (ver *Anexo 4*), y para ello se usan para la preparación 200 ml de una disolución de los metales 1M y 200 ml de otra disolución de ácido cítrico 1,1M.

Para determinar las cantidades de reactivos para la disolución de los metales se usa la siguiente ecuación:

$$V \cdot M = \text{gr totales de óxidos} \cdot \left[\frac{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}{(100 \cdot \text{PM}_{\text{Fe}_2\text{O}_3})} + \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{(100 \cdot \text{PM}_{\text{Al}_2\text{O}_3})} + \frac{\% \text{CeO}_2}{(100 \cdot \text{PM}_{\text{CeO}_2})} + \frac{\% \text{MoO}_3}{(100 \cdot \text{PM}_{\text{MoO}_3})} \right]$$

$$0,2L \cdot 1M = \text{gr totales de óxidos} \cdot \left[2 \cdot \frac{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}{(100 \cdot \text{PM}_{\text{Fe}})} + 2 \cdot \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{(100 \cdot \text{PM}_{\text{Al}})} + \frac{\% \text{CeO}_2}{(100 \cdot \text{PM}_{\text{Ce}})} + \frac{\% \text{MoO}_3}{(100 \cdot \text{PM}_{\text{Mo}})} \right]$$

Despejando de la ecuación los gramos totales de óxidos y multiplicando por su respectiva fracción en peso tenemos los gramos de cada óxido necesarios para preparar la disolución 1M en cationes metálicos.

Los gramos de cada óxido divididos por su PM nos dan los moles de óxidos, con los que podemos calcular los moles de sal necesarios. Multiplicando los moles de sal con el peso molecular de cada una de ellas y teniendo en cuenta su pureza, obtenemos la cantidad de cada reactivo necesario para la preparación de la disolución de los metales.

Hay que destacar que el MoO_3 no se obtiene de una sal, puesto que no se encontró un reactivo comercial compuesto de Mo que fuera fácilmente soluble en medio acuoso, dado que el método de los citratos supone la disolución de las sales metálicas en agua a pH suficientemente bajo como para evitar su precipitación. Finalmente se encontró un modo de incorporar el metal a dicha disolución, disolviendo previamente el reactivo carburo de molibdeno (Mo_2C) en ácido nítrico concentrado.

4.2.- Preparación de las instalaciones.

- Termobalanza

Para la realización de los experimentos con este equipo se siguió las instrucciones descritas en el *anexo 2.1*. Este equipo se utilizó principalmente para determinar la concentración óptima de molibdeno en el sólido mediante experimentos con rampa de temperatura. También se realizó un experimento de reducción con una mezcla de metano e hidrógeno para comparar los comportamientos en estas condiciones del sólido de molibdeno con el sólido de cerio. Por último se realizó un ensayo de estabilidad, tanto para el sólido de Mo como para el sólido de Ce, consistente en 7 ciclos completos de oxidación-reducción. En el *anexo 7* se describen detalladamente las condiciones y los resultados de estos experimentos.

- Lecho fijo

El procedimiento a seguir a la hora de realizar experimentos en el equipo de lecho fijo se muestra detalladamente en el *anexo 2.2*. Este equipo se utilizó para estudiar la reactividad del sólido optimizado con el metano y su capacidad para purificar corrientes de hidrógeno. Principalmente, este equipo se utilizó para comprobar la estabilidad del sólido de molibdeno cuando se le somete a sucesivos ciclos de reducción-oxidación. Para ver los resultados y las condiciones de estos experimentos véase el *anexo 7* de este proyecto.

4.3.- Interpretación de los datos.

La interpretación de los datos en el caso de la termobalanza resulta bastante sencilla, ya que los datos experimentales que proporciona son directamente de variación de peso frente a tiempo o frente a temperatura.

Para el caso del lecho fijo el proceso de obtención datos de variación de peso frente al tiempo resulta más complicado, ya que los datos experimentales que proporciona el cromatógrafo son área de los picos frente al tiempo, por lo que es necesario una serie de representaciones y cálculos para transformarlos en datos de peso frente al tiempo (ver *Anexo 6*).

CAPITULO 5: RESULTADOS DE LA PARTE
EXPERIMENTAL

5.- RESULTADOS DE LA PARTE EXPERIMENTAL

5.1.- Optimización de la cantidad de molibdeno en el sólido.

Los experimentos para optimizar el porcentaje de Mo en el sólido se llevaron a cabo en la termobalanza. Estos experimentos consistieron en medir la variación de peso que sufría una muestra de 20 mg al ser reducida con una corriente de H_2 y la variación de peso que sufría una muestra de 20 mg previamente reducida al ser oxidada con una corriente de vapor de agua.

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

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

Como se puede ver en la figura 5.1.1 los sólidos que mejor se comportan en la reducción son los de 0,12% y 0,25% en Mo ya que empiezan a reducirse a una temperatura de unos 320°C, mientras que los otros dos sólidos lo hacen a una temperatura de unos 350°C.

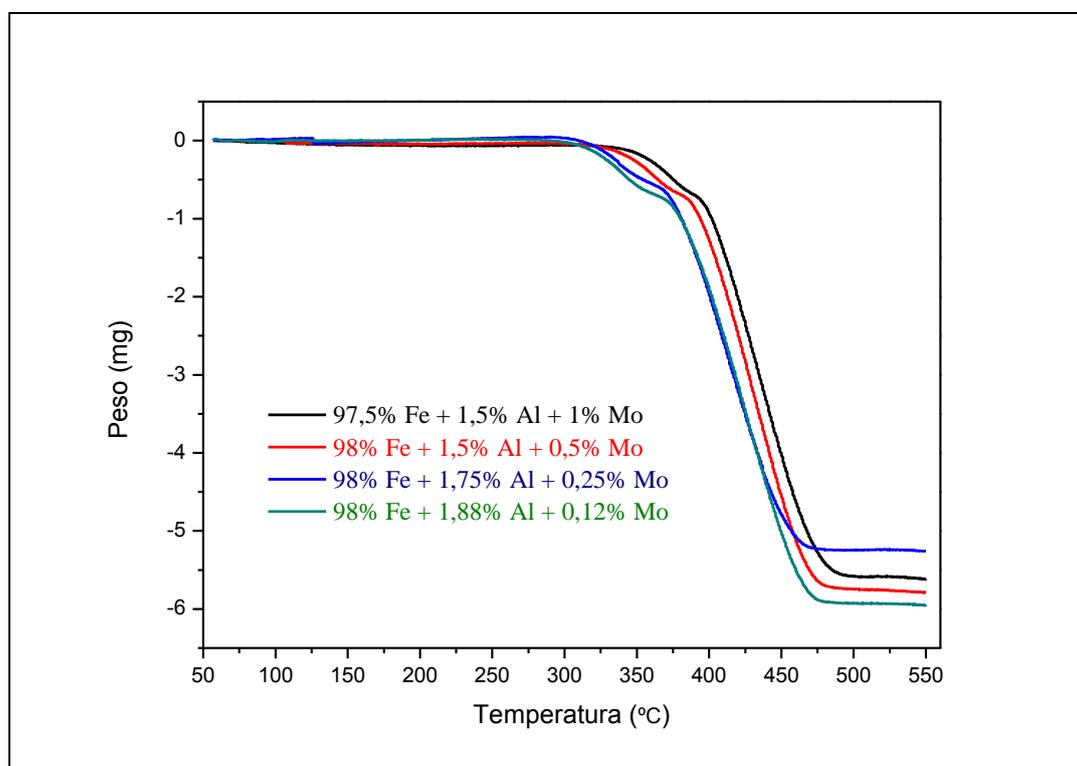


Figura 5.1.1 Reducciones a temperatura programada de sólidos con Mo.

Para terminar de decidir cuál era el sólido con la concentración de Mo óptima, se realizó un nuevo experimento, pero en este caso de oxidación a temperatura programada, con los tres sólidos que mostraban mejor comportamiento en la reducción, esto quiere decir que el sólido de concentración 1 %Mo se rechaza.

La gráfica de la figura 5.1.2 muestra que el mejor comportamiento en oxidación lo tiene el sólido de 0,25 % en Mo viéndose que empieza a oxidarse a menor temperatura y que gana más peso al oxidarse, por lo que se considera el sólido de concentración de Mo óptima, pasándose a realizar los siguientes experimentos con este sólido.

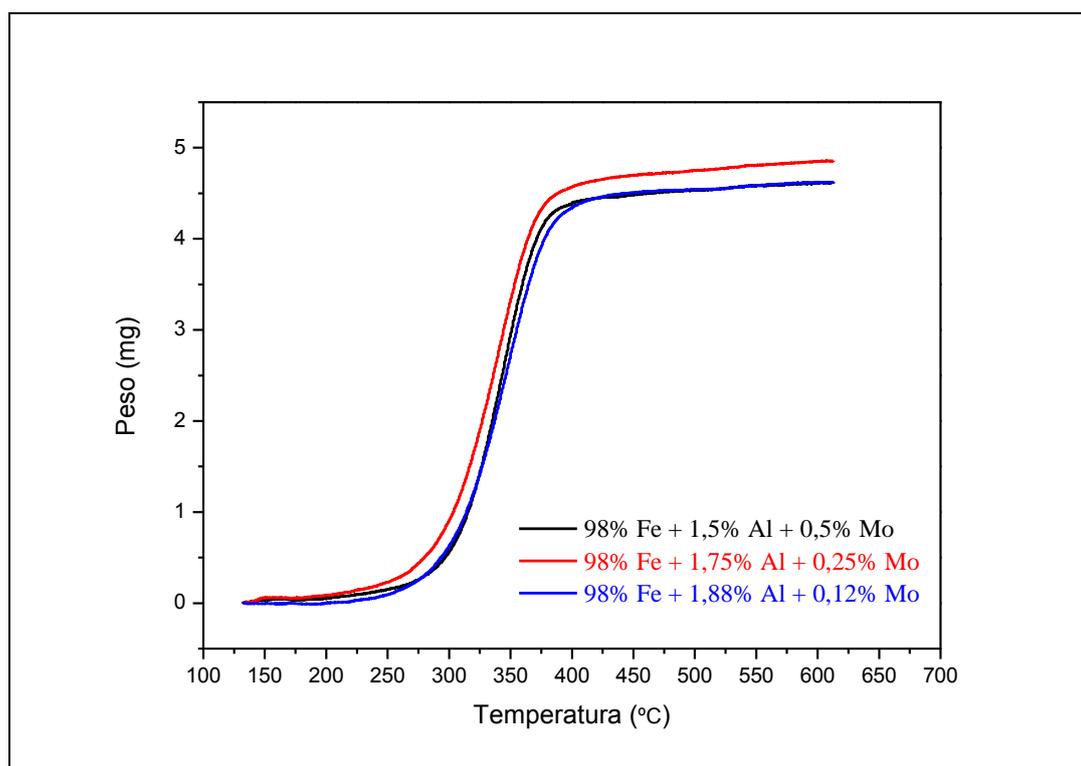


Figura 5.1.1 Oxidaciones a temperatura programada de sólidos con Mo.

También se realizaron diferentes experimentos con otros sólidos estudiados en el grupo del laboratorio a fin de comparar los comportamientos (véase figuras A7.3 y A7.4 del Anexo 7).

De estos experimentos se puede concluir que en la reducción se comporta un poco mejor que los sólidos que contienen Ce, mientras que en las oxidaciones el comportamiento es claramente mejor del que presenta cualquier sólido anteriormente estudiado.

En este apartado se llega a la conclusión de que el mejor sólido con Mo es el que está formado por 98 % Fe_2O_3 + 1,75 % Al_2O_3 + 0,25 % MoO_3 , y que este sólido, a priori, tiene un mejor comportamiento redox que el sólido con el que se desea comparar (98 % Fe_2O_3 + 1,75 % Al_2O_3 + 0,25 % CeO_2).

5.2.- Ensayos con metano.

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

Primero se realizó un experimento de reducción con rampa de temperatura con una mezcla de 10% de metano y 40% de hidrógeno en la termobalanza para comparar la reactividad del sólido $98\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,75\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,25\% \text{MoO}_3$ con la reactividad del sólido con cerio $98\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,75\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,25\% \text{CeO}_2$.

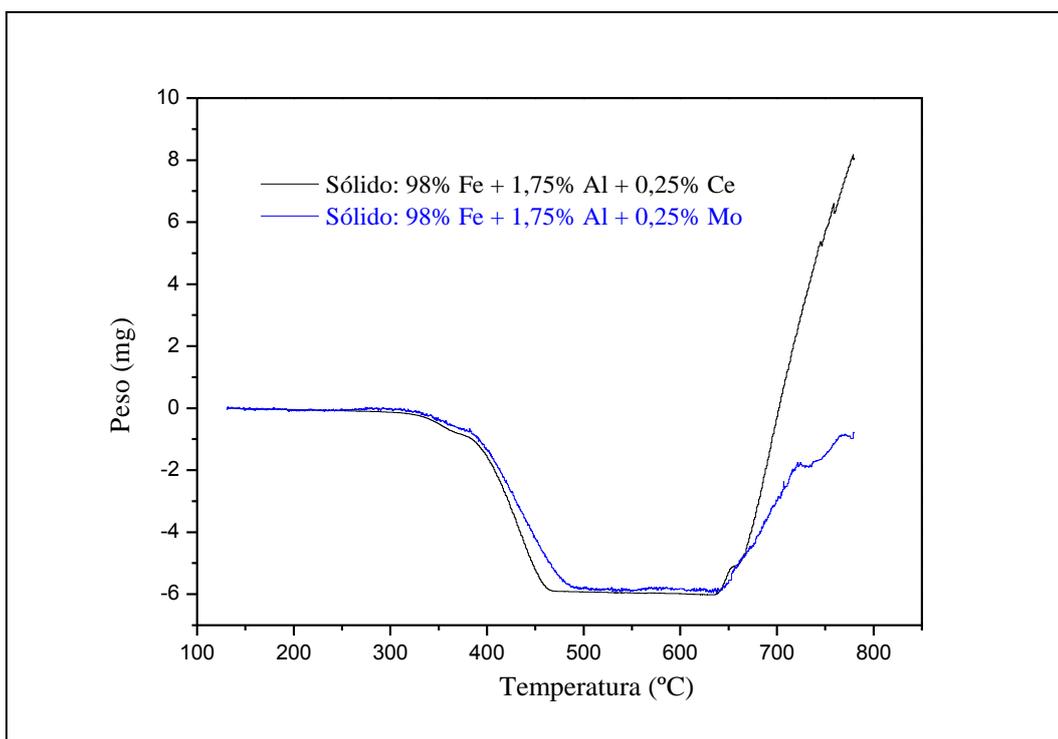


Figura 5.2.1 Reducción con CH_4 y H_2 de los sólidos con Ce y Mo.

La figura 5.2.1 muestra que el comportamiento de los dos sólidos es más o menos similar en una reducción con metano, aunque a partir de 675°C la formación de coque es más lenta en el sólido con Mo. Esto hace pensar que a lo mejor el sólido de Mo es más selectivo a la hora de reaccionar con el metano.

Posteriormente se realizaron experimentos con diferentes concentraciones de H_2 y CH_4 en la alimentación en el lecho fijo, con el fin de compararlos con los resultados obtenidos para el sólido de Ce y verificarlos según los datos teóricos. Estos experimentos consisten en dos ciclos completos de oxidación y reducción a concentraciones y temperaturas distintas.

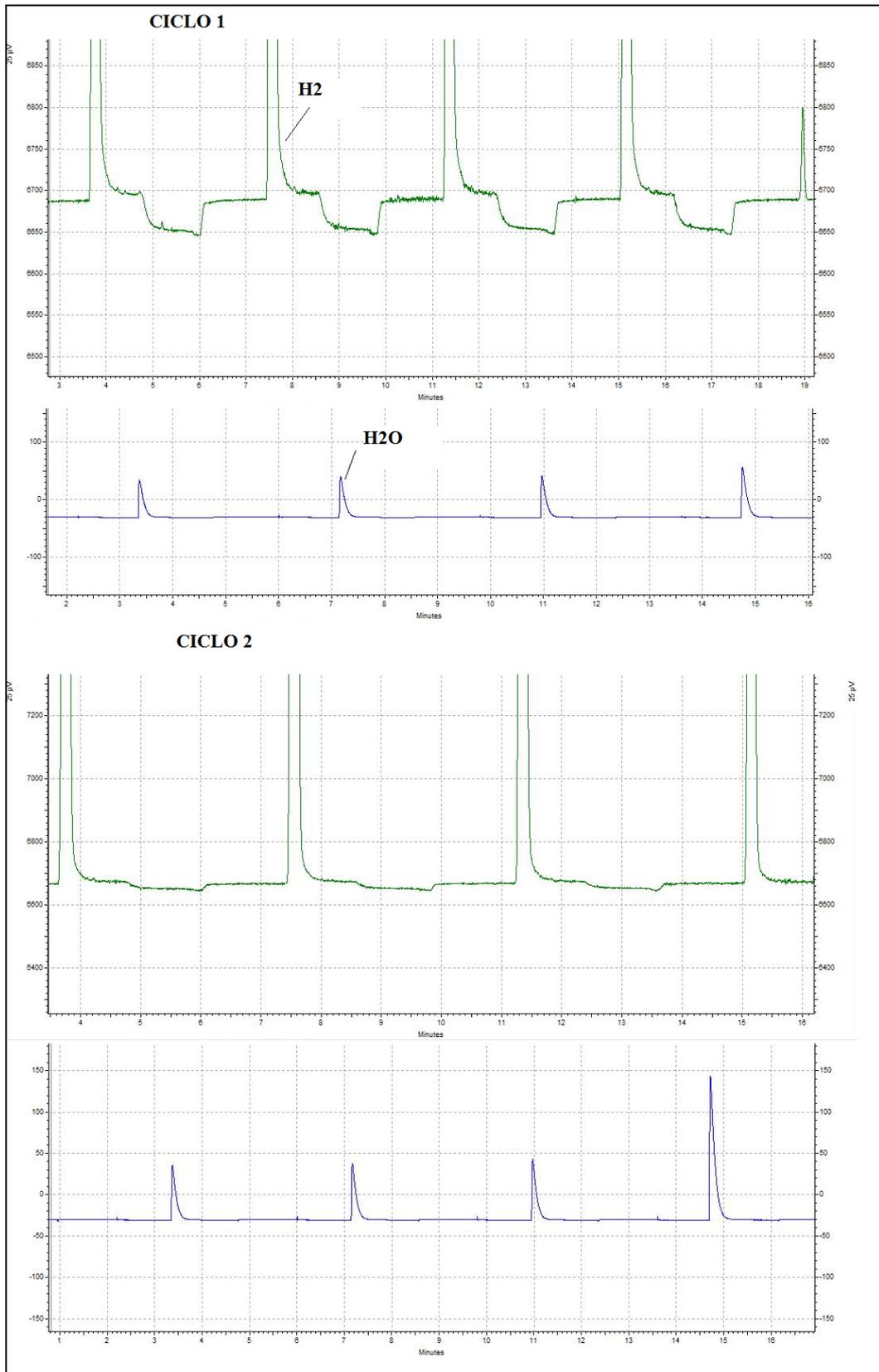


Figura 5.2.4 Cromatogramas experimento 500°C - 10%CH₄ - 40%H₂. Oxidaciones 500°C - 50% H₂O.

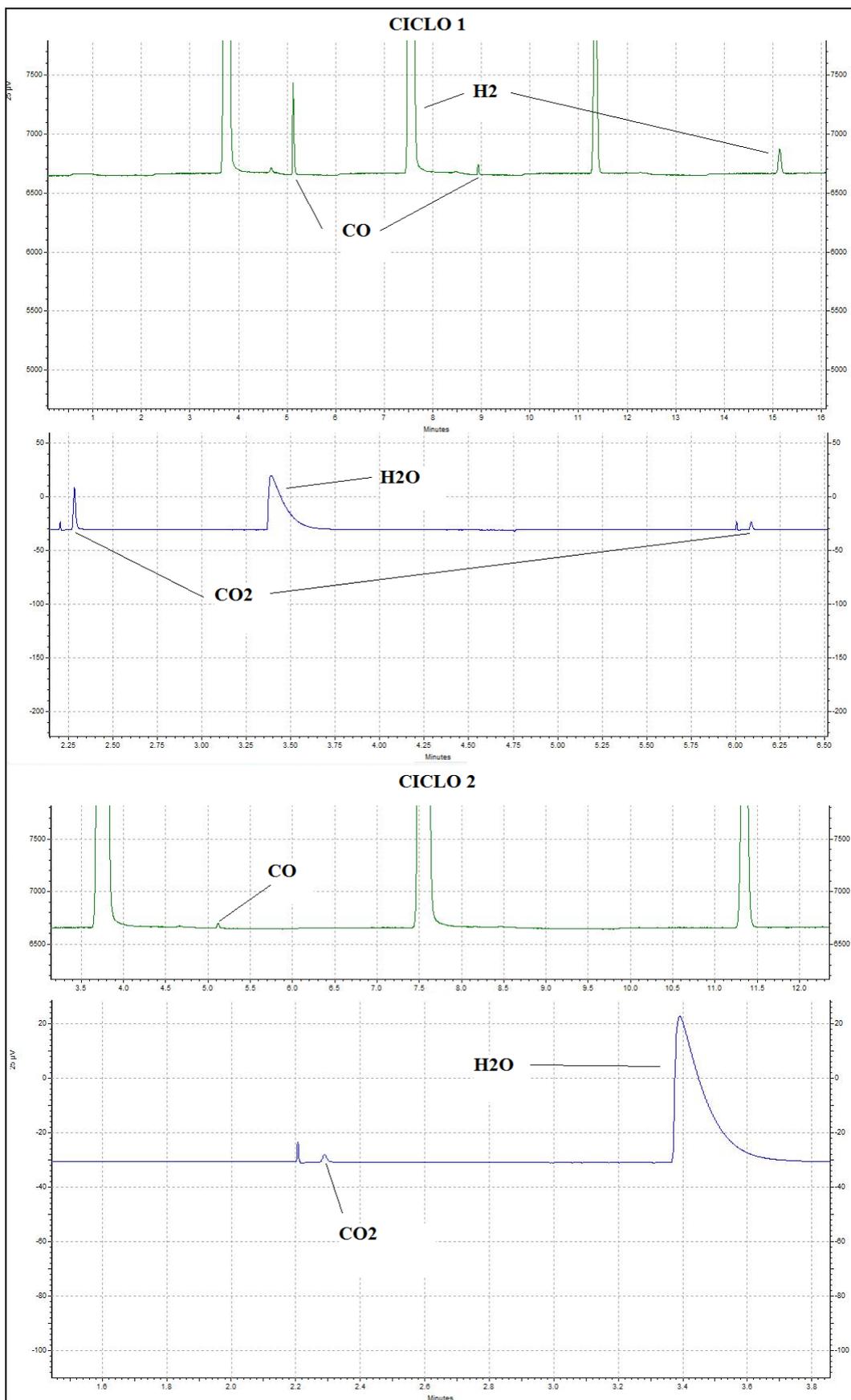


Figura 5.2.5 Cromatogramas experimento 500°C - 35%CH₄ - 15%H₂. Oxidaciones 500°C - 50% H₂O.

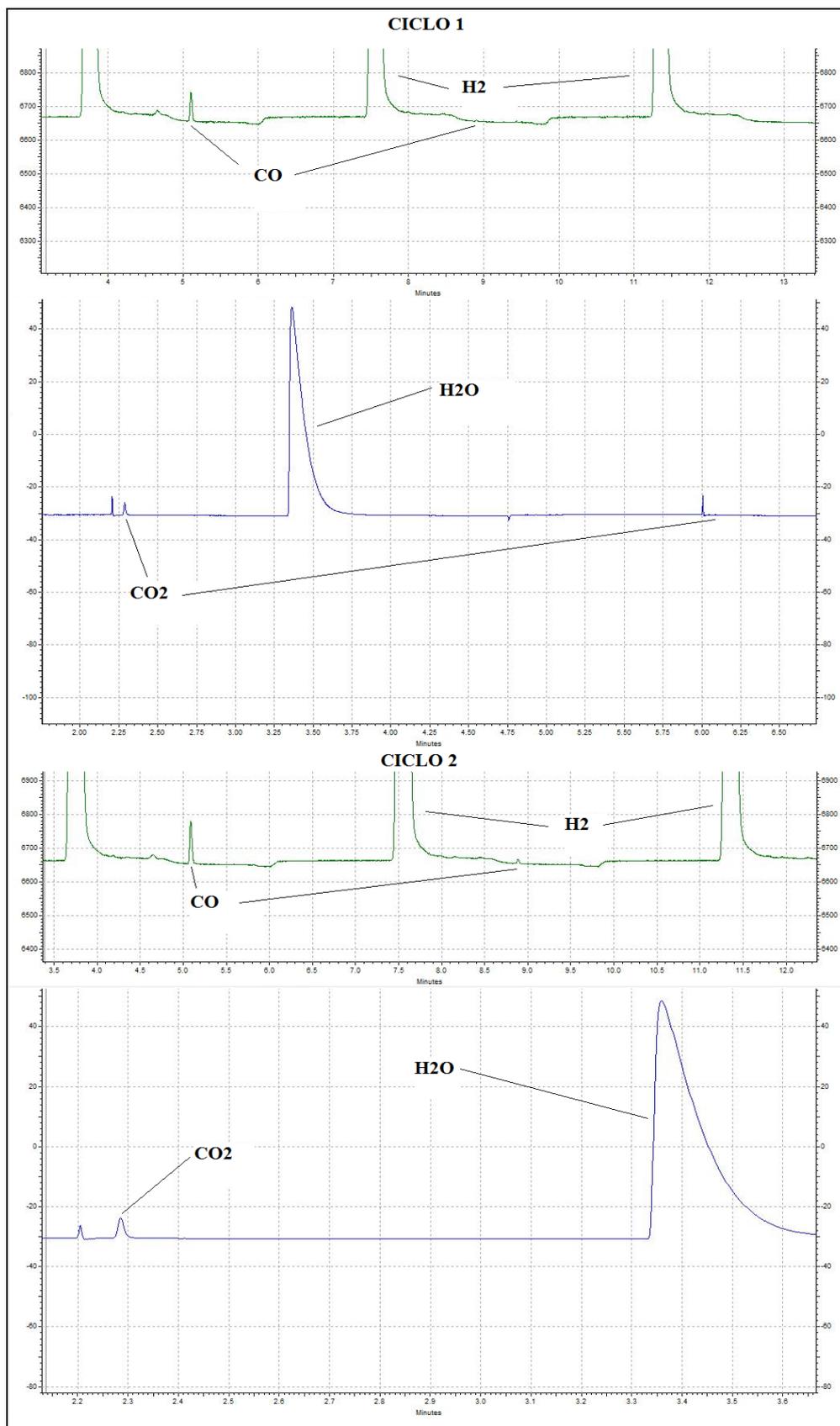


Figura 5.2.6 Cromatogramas experimento 550°C - 20%CH₄ - 30%H₂. Oxidaciones 500°C - 50% H₂O.

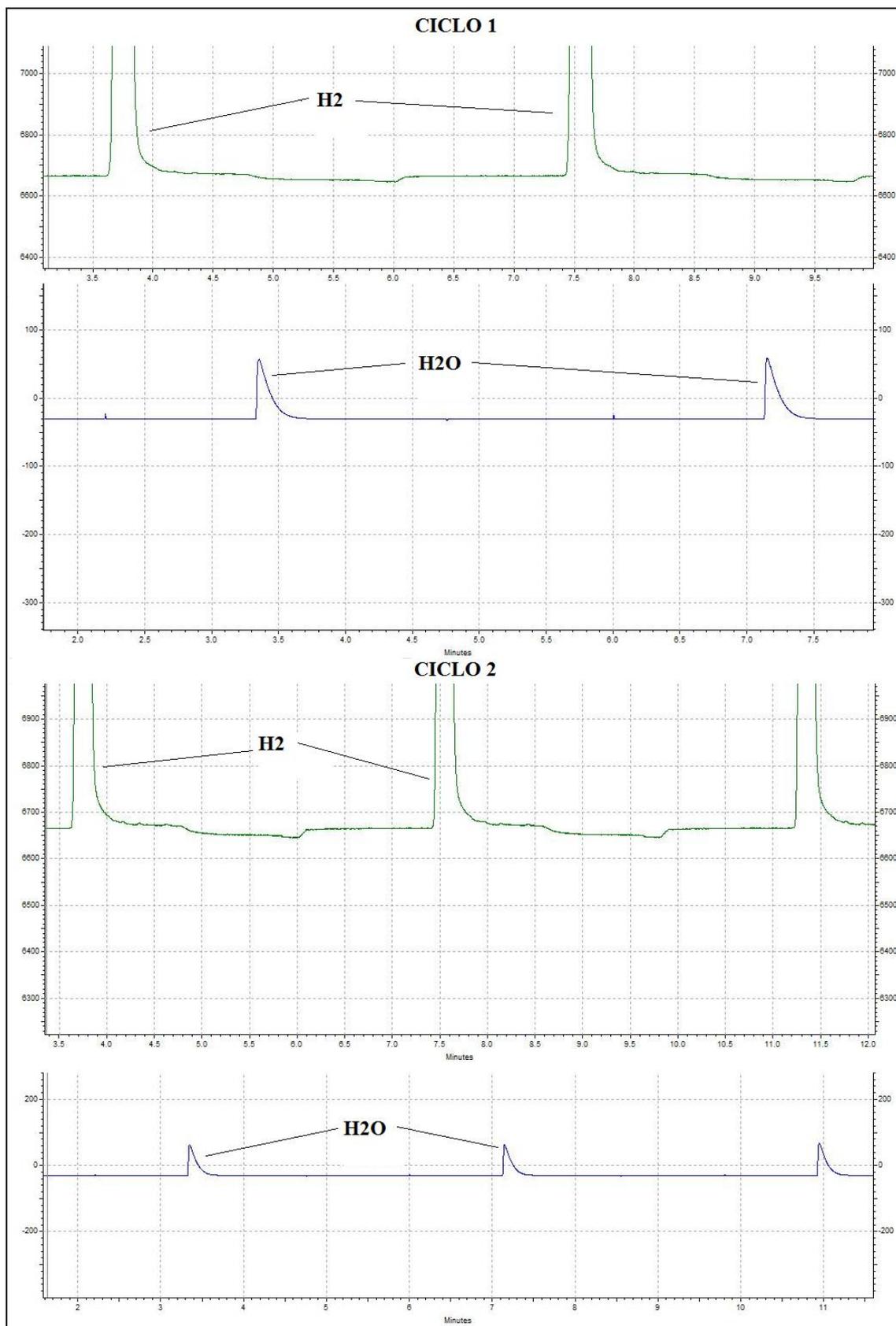


Figura 5.2.7 Cromatogramas experimento 575°C - 10%CH₄ - 10%H₂. Oxidaciones 500°C - 50% H₂O.

Se observa en las figuras 5.2.4, 5.2.5, 5.2.6 y 5.2.7 que para los experimentos con condiciones 500°C - 35%CH₄ - 15%H₂ y 550°C - 20%CH₄ - 30%H₂ se produce la formación de CO y CO₂ en los dos ciclos del ensayo.

Estos resultados son similares a los resultados obtenidos para el Ce [20]. Esto nos indica que la descomposición del metano no se ve afectada en este nuevo sólido frente al que contiene Ce.

Si comparamos los resultados obtenidos con los resultados teóricos observamos que no existen discrepancia entre ellos (véase figura 5.2.8). Según los datos teóricos en las condiciones de los puntos 2 y 3 se formaría coque en la etapa de reducción, porque están por debajo de la línea de equilibrio, lo que daría lugar a CO y CO₂ cuando se oxidara con agua.

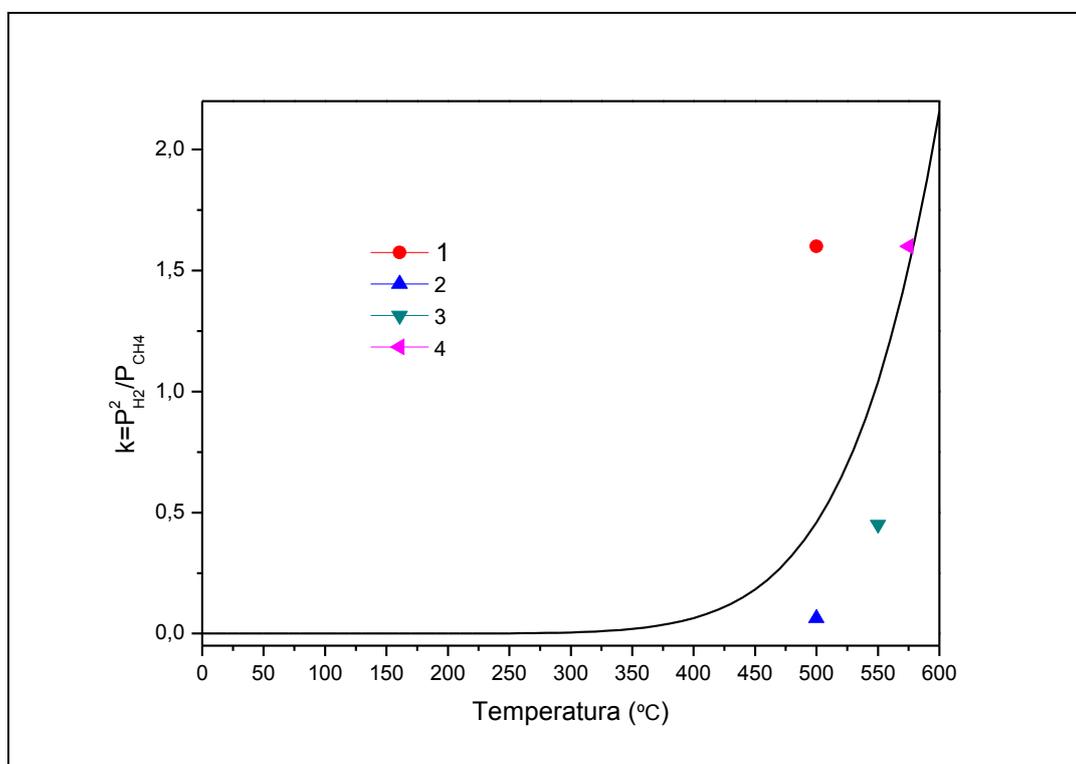


Figura 5.2.8 Diagrama de constante de equilibrio frente a temperatura para la reacción $C-H_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ con los puntos experimentales reflejados: 1- 500°C 10%CH₄ 40%H₂, 2- 500°C 35%CH₄ 15%H₂, 3- 550°C 20%CH₄ 30%H₂, 4- 575°C 10%CH₄ 40%H₂.

Vistos los resultados experimentales anteriores, se concluye que el sólido con Mo es útil para el propósito de separar y purificar hidrógeno de corrientes procedentes de la pirolisis de gas natural, igualando en capacidad de separación al sólido con Ce.

5.3.- Ensayos de estabilidad.

Con los experimentos de este apartado se pretende estudiar el comportamiento del sólido cuando es sometido a varios ciclos de reducción-oxidación así como comprobar su capacidad de generación de H_2 y si ésta se mantiene estable a lo largo de los ciclos.

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

Para ello se realizó un ensayo en termobalanza de 7 ciclos con ambos sólidos con idénticas condiciones: 50 % H_2 en reducción, 5 % H_2O en oxidación y 450 °C. Este ensayo se muestra a continuación en la figura 5.3.1

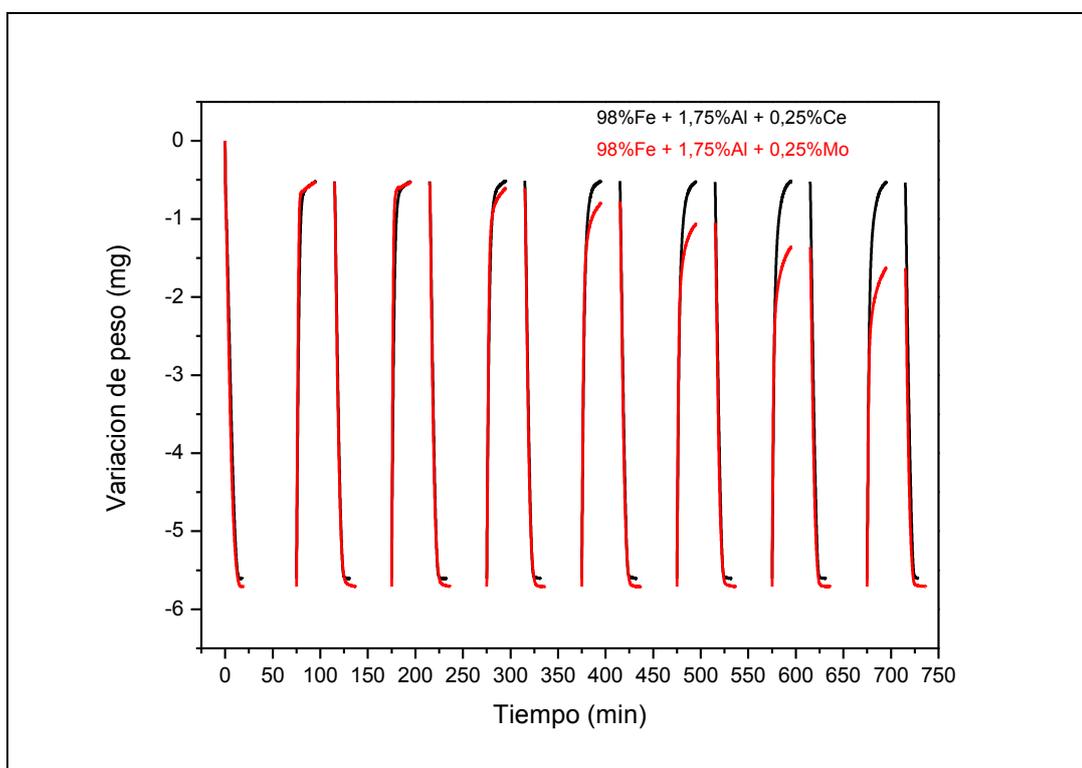


Figura 5.3.1 Ensayo de estabilidad en termobalanza.

Viendo esta gráfica se observa que el sólido con Mo a la temperatura de 450°C va perdiendo su capacidad de reoxidación debido a la desactivación, lo que nos lleva a que el sólido con Mo a 450°C no es estable.

A raíz de esto se proponen varios ensayos de estabilidad en lecho fijo disminuyendo la temperatura de oxidación para evitar la desactivación. Para ello se realizaron dos experimentos en lecho fijo rebajando la temperatura de oxidación a 400°C y posteriormente a 350°C, pero manteniendo la temperatura de reducción en 500°C.

La figura 5.3.2 muestra los dos ensayos anteriores comparados con un ensayo de un sólido estable. El sólido estable es el sólido con Ce con reducción y oxidación a 500°C.

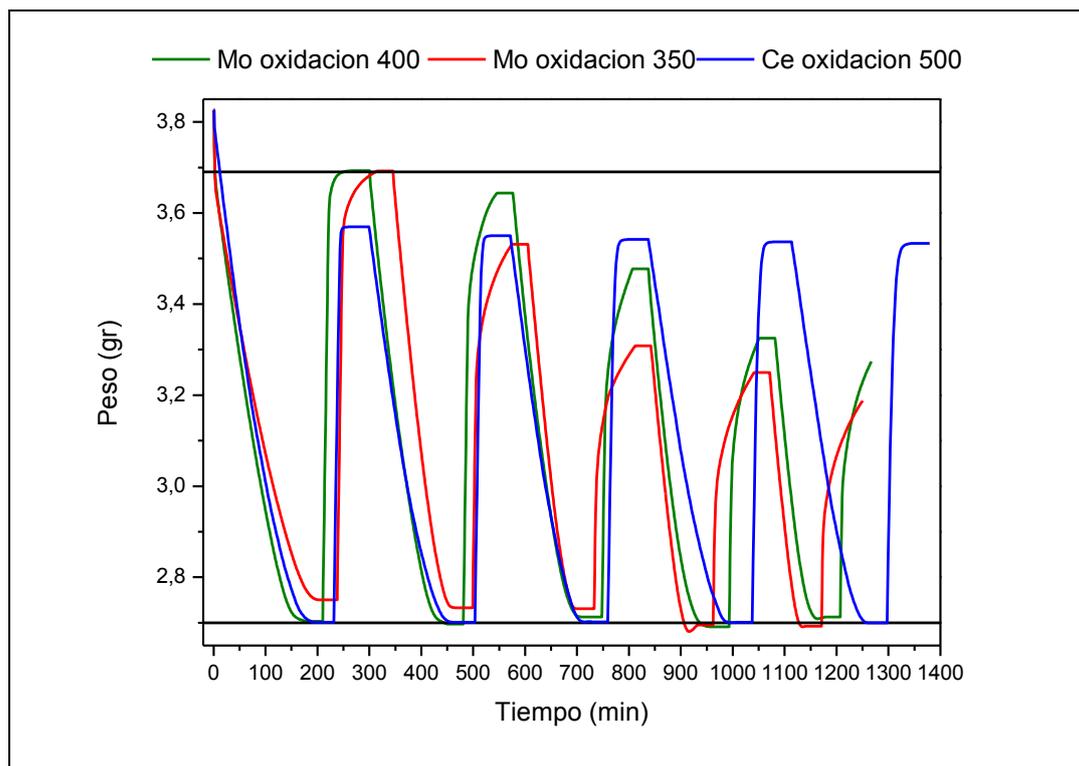


Figura 5.3.2 Ensayo lecho fijo con Mo temperatura de oxidación de 400°C y 350°C, y comparación con Ce oxidación a 500°C.

Con la gráfica de la figura 5.3.2 se ve que el sólido de Mo no es estable a las temperaturas de oxidación de 400°C y 350°C, además se demuestra que cuanto más se baja la temperatura más inestable se vuelve el sólido.

La gráfica anterior demuestra que aun disminuyendo la temperatura de oxidación, el sólido sigue siendo inestable, lo cual nos indica que la desactivación del sólido es en gran medida debida a las variaciones estructurales internas ocasionadas por las reducciones y oxidaciones.

Para aclarar el anterior concepto, se decidió realizar un experimento de lecho fijo con el sólido de Mo con oxidación a 350°C durante 3 ciclos. Al finalizar la oxidación del tercer ciclo se pretende subir la temperatura a 500°C para comprobar si el sólido continúa ganando peso.

El la figura 5.3.3 se muestra el anterior mencionado experimento, donde se ve que al aumentar la temperatura el sólido gana una importante fracción de peso, pero sin llegar a recuperar el valor teórico marcado por la línea horizontal superior. Esto lleva a confirmar que la desactivación se debe principalmente a variaciones estructurales internas ocasionadas por las sucesivas reducciones y oxidaciones.

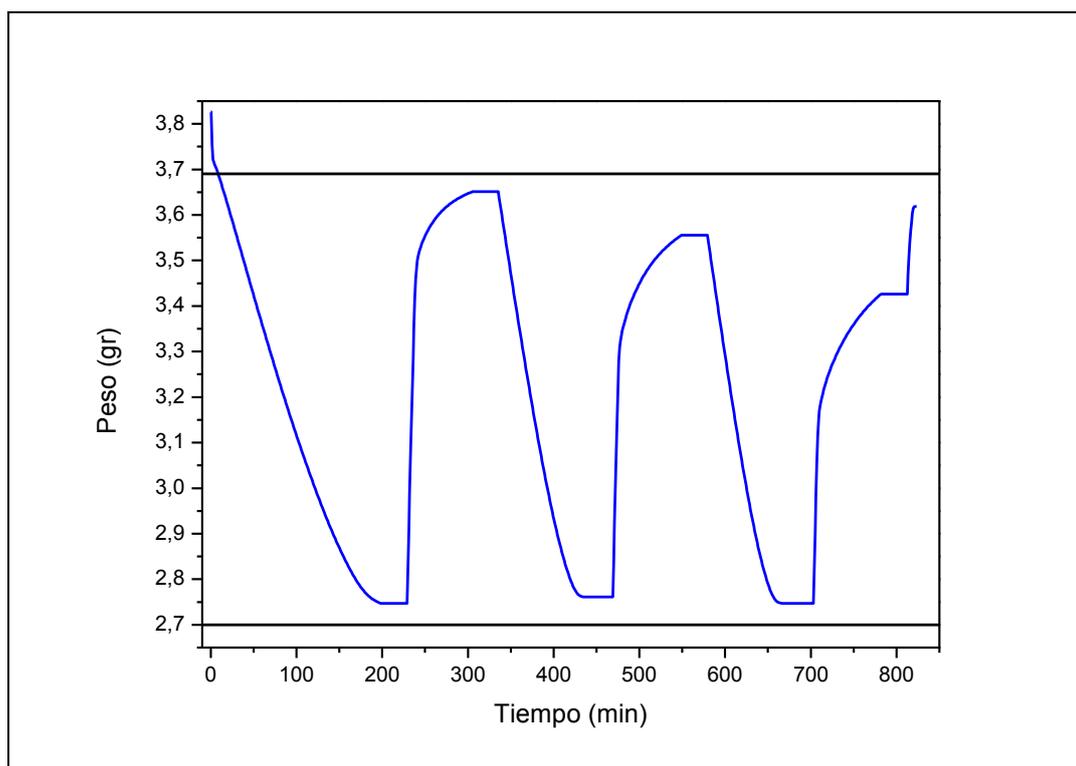


Figura 5.3.3 Experimento en lecho fijo con sólido de Mo con oxidación a 350°C y calentamiento final a 500°C.

Viendo en la figura 5.3.3 que el sólido a 500°C mejora su capacidad de oxidación, se realizó un último experimento en el lecho fijo de 17 ciclos con reducción y oxidación a 500°C y se comparó con los datos existentes para el cerio.

En la figura 5.3.4 y más claramente en la figura 5.3.5 se puede apreciar como el sólido de Mo en los primeros ciclos trabaja muy bien, casi alcanza los límites estequiométricos, pero que luego, a partir del quinto ciclo, va perdiendo capacidad de oxidación, y por lo tanto desactivándose.

También se observa que los ciclos con el Mo son cada vez más cortos, esto se debe a que al desactivarse, la cantidad de sólido que se oxida es menor, por lo que las etapas de reducción cada vez serán más cortas, debido a que habrá menos cantidad de sólido oxidado para reducir. No obstante, a pesar de que la muestra con Ce recupera un valor aproximadamente constante de peso en las oxidaciones, el tiempo total de ciclo redox va progresivamente aumentando, señal de una cierta desactivación en cuanto a la velocidad de reacción.

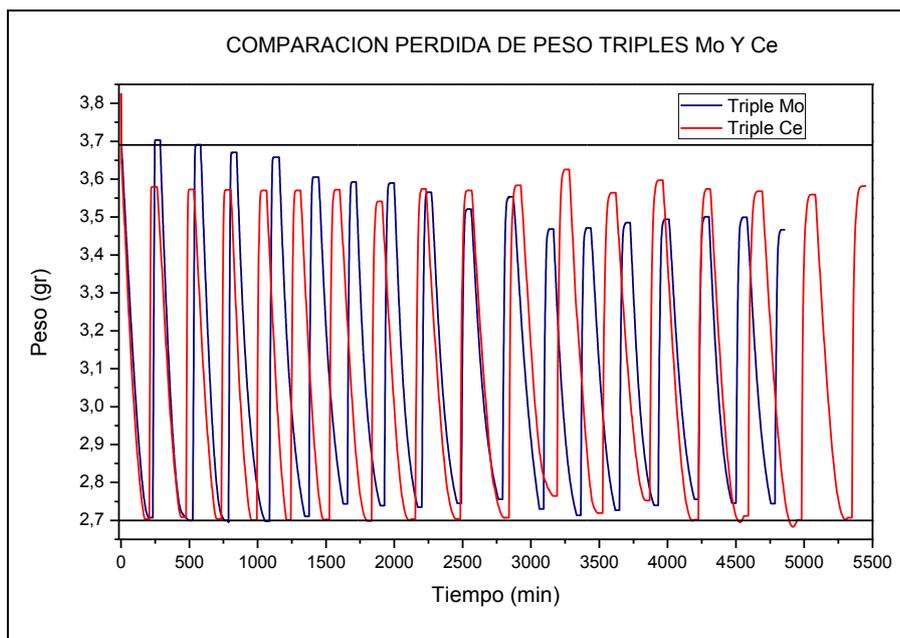


Figura 5.3.4 Comparación conjunta de los experimentos de 17 ciclos con sólido de Mo y de sólido de Ce.

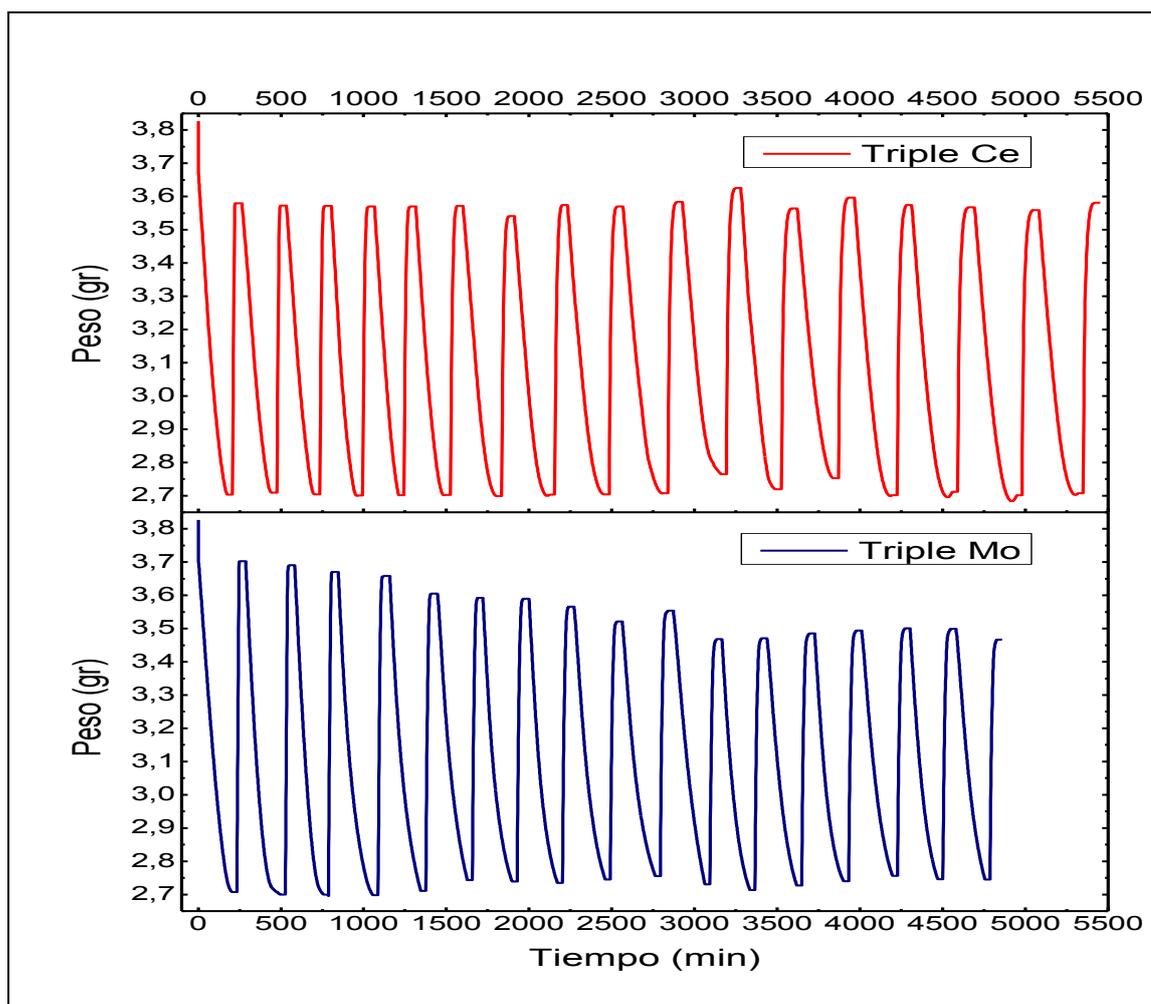


Figura 5.3.5 Comparación por separado de los experimentos de 17 ciclos con sólido de Mo y de sólido de Ce.

Otra manera de visualizar los datos de forma más clara es representar los gramos de hidrógeno generados en cada ciclo por cada 100gr de sólido, como se muestra en la figura 5.3.5. En ella se puede apreciar cómo la producción de hidrogeno con Mo es muy alta al principio pero que a partir del ciclo 6 la cantidad de hidrógeno generado es menor que la que genera el sólido con Ce.

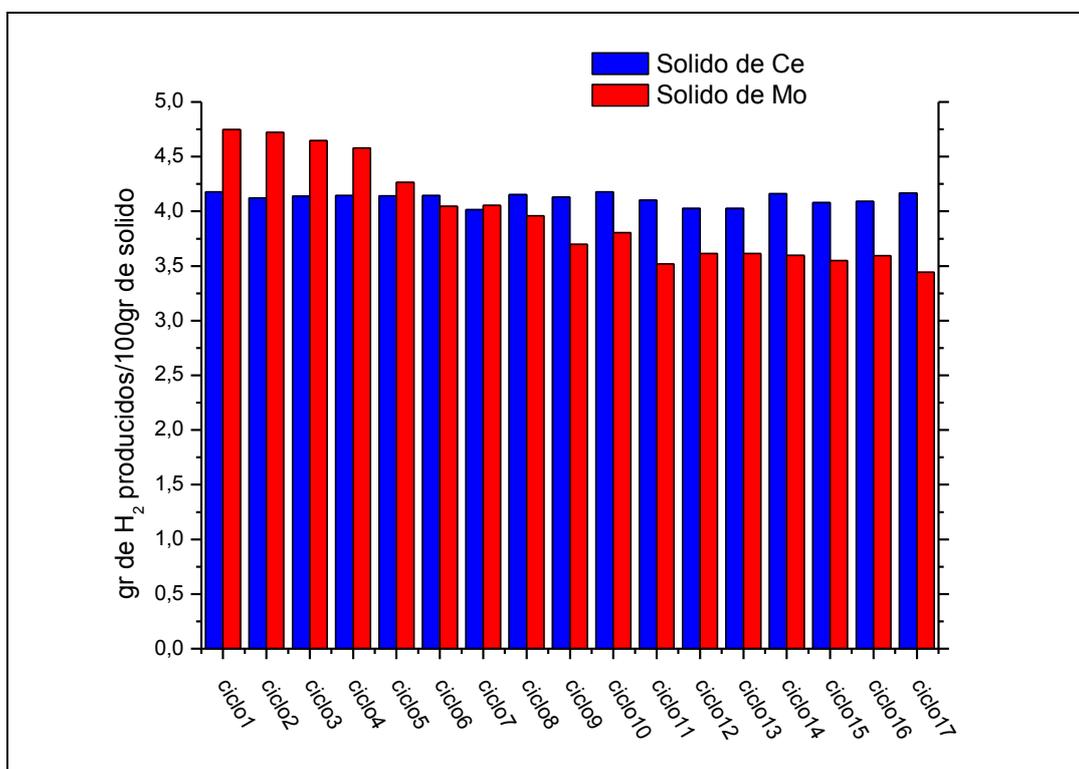


Figura 5.3.5 Generación de hidrógeno por cada 100gr de sólido para cada ciclo.

Otra interpretación de los datos sería la de la figura 5.3.6 donde se representa la generación acumulada de hidrógeno por ciclo. Con esta gráfica se demuestra que para procesos de menos de 13 ciclos la producción de hidrógeno es mayor con el sólido de Mo, mientras que para procesos de más de 13 ciclos la producción de hidrógeno es mayor con el sólido de Ce. En la práctica y si se quiere que el proceso sea rentable los procesos tienen que ser de un número muy elevado de ciclos, por lo que el sólido con Ce sería la mejor opción.

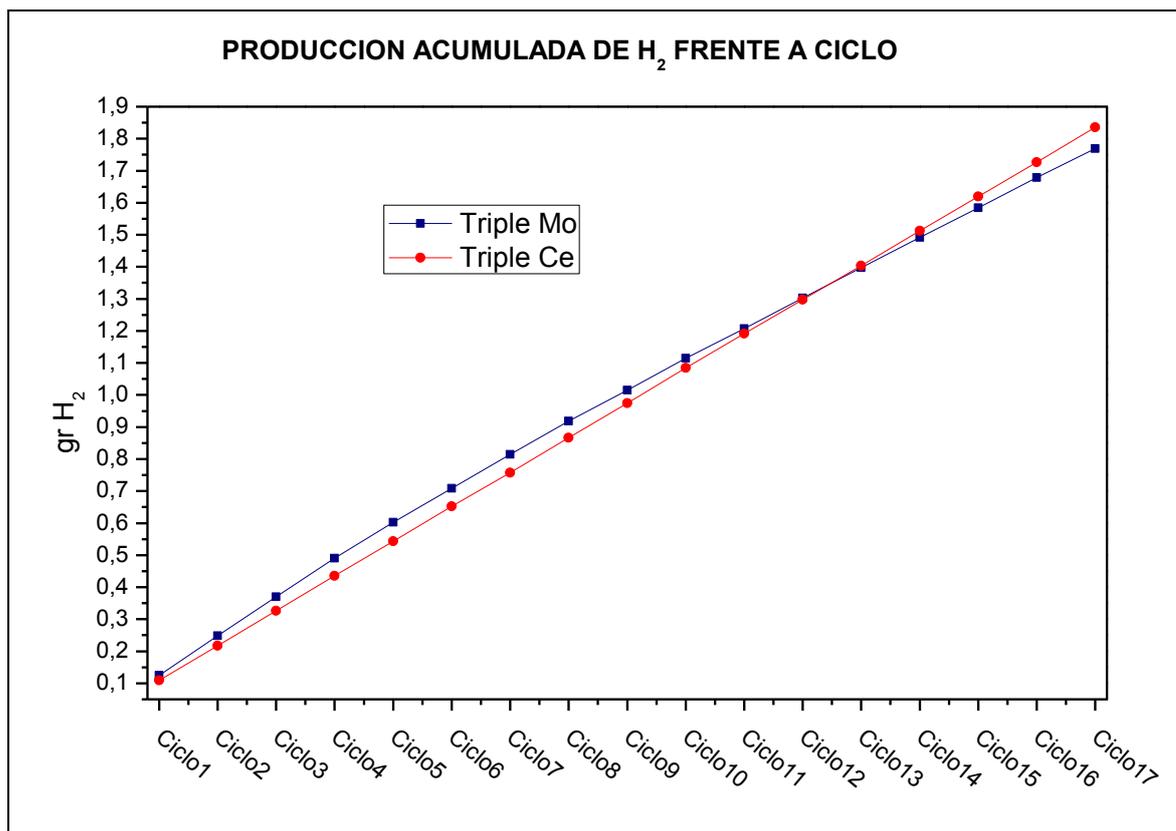


Figura 5.3.6 Producción acumulada de hidrógeno para cada ciclo.

Las gráficas de las figuras 5.3.7 y 5.3.8 muestran que si analizamos los datos de producción de H₂ por cada 100 gr de sólido y por hora, y los datos de producción de H₂ frente al tiempo, el sólido con Mo es superior al de Ce. Esto se debe a que el tiempo de ciclo total para el Mo es menor en los últimos ciclos.

La figura 5.3.9 muestra que la capacidad de procesado de gas natural frente al tiempo también es superior para el sólido con Mo por la misma razón que se expone anteriormente.

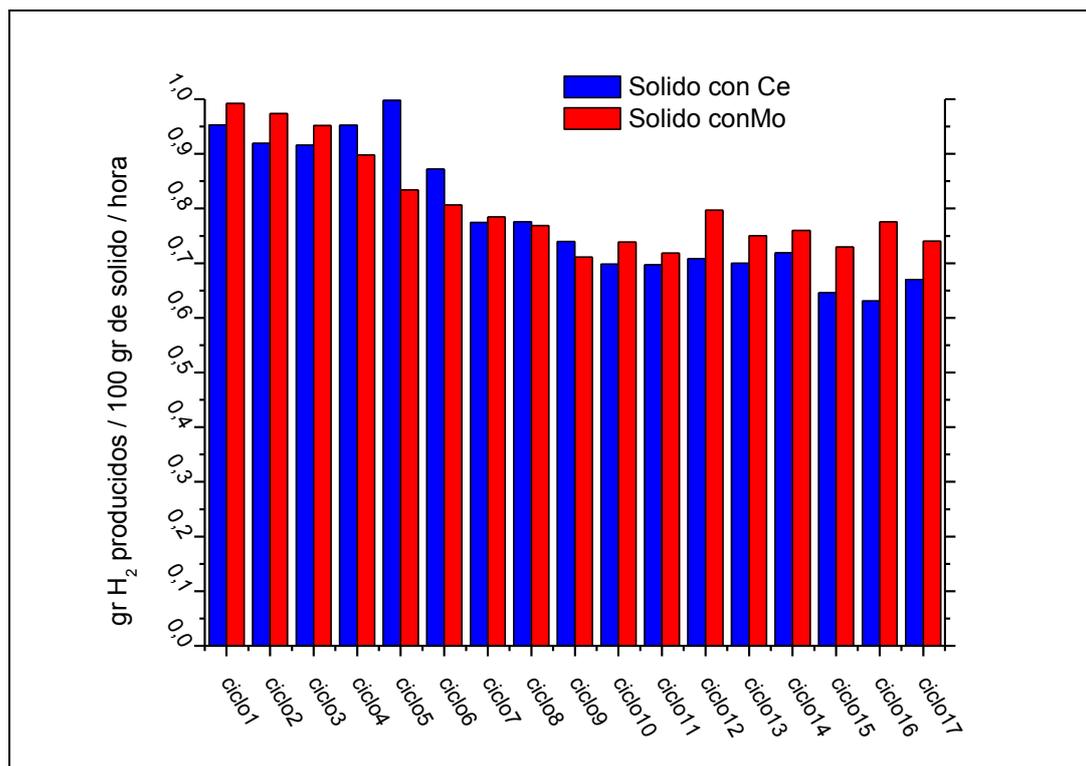


Figura 5.3.7 Generación de hidrógeno por cada 100gr de sólido y por hora para cada ciclo.

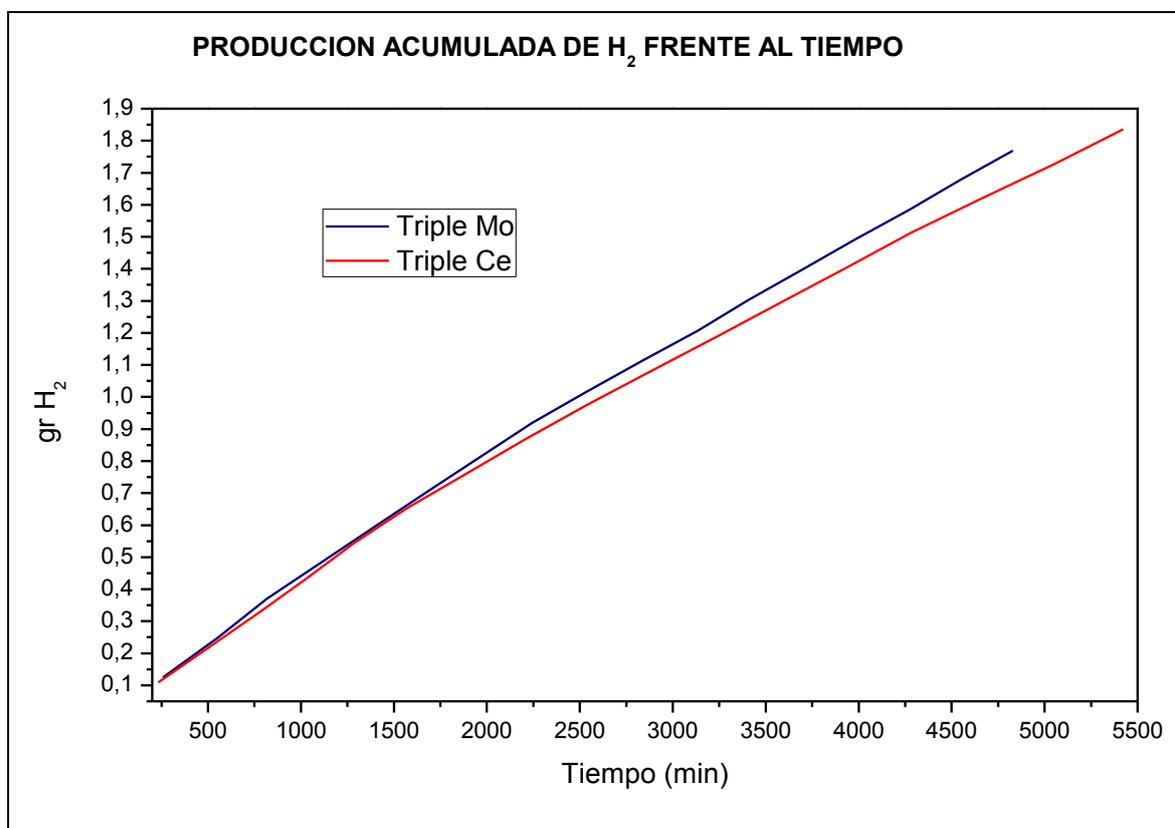


Figura 5.3.8 Producción acumulada de hidrógeno por tiempo.

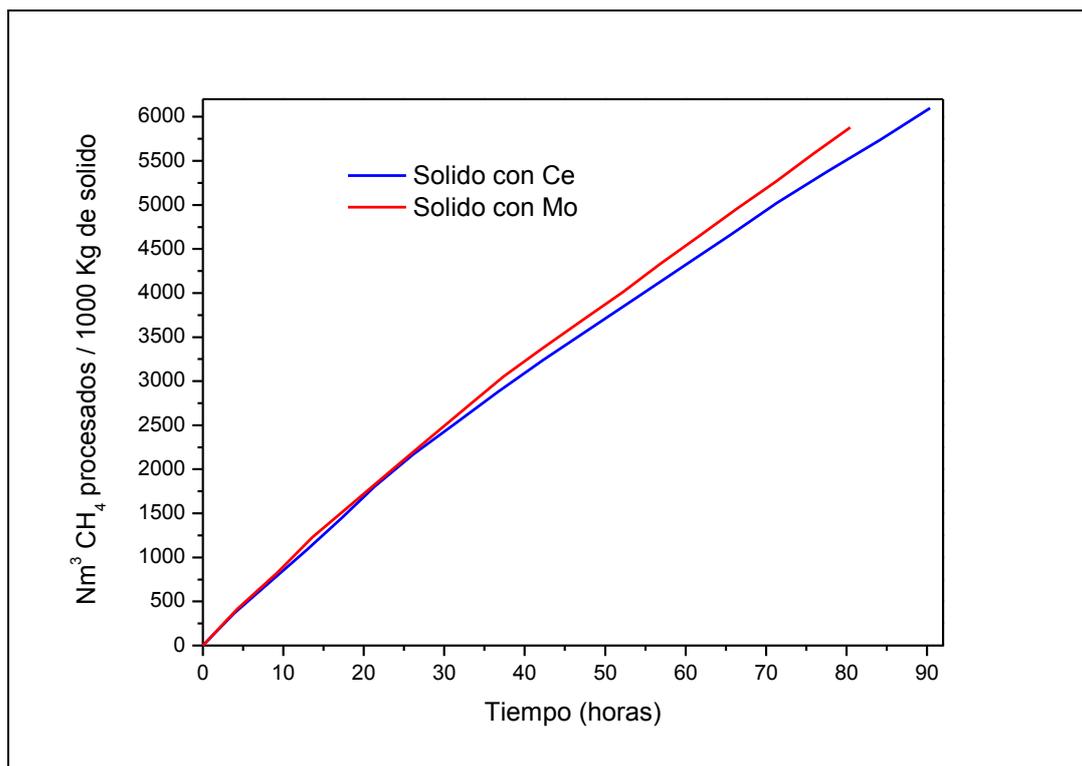


Figura 5.3.9. Nm³ de gas natural procesados por cada 1000 kg de sólido frente al tiempo, para una conversión de metano a hidrógeno del 70%.

5.4 Costes

En este apartado se analizan los costes de los reactivos necesarios para sintetizar un kilogramo de sólido.

Según el *anexo 5* los costes calculados son los que se muestran en la tabla 5.4.1:

Sólido	Euros/Kg de sólido
98%Fe ₂ O ₃ + 1,5%Al ₂ O ₃ + 0,5%CeO ₂	474,75
98%Fe ₂ O ₃ + 1,75%Al ₂ O ₃ + 0,25%CeO ₂	468,32
97,5%Fe ₂ O ₃ + 1,5%Al ₂ O ₃ + 1%MoO ₃	531,07
98%Fe ₂ O ₃ + 1,5%Al ₂ O ₃ + 0,5%MoO ₃	498,26
98%Fe ₂ O ₃ + 1,75%Al ₂ O ₃ + 0,25%MoO ₃	482,47
98%Fe ₂ O ₃ + 1,88%Al ₂ O ₃ + 0,12%MoO ₃	474,23

Tabla 5.4.1 Coste de los reactivos utilizados en la preparación de los sólidos.

Analizando estos datos el sólido óptimo de Mo (98 %Fe₂O₃ + 1,75 %Al₂O₃ + 0,25 %MoO₃) es un 3,02 % más caro que el mejor sólido de Ce (98 %Fe₂O₃ + 1,75 %Al₂O₃ + 0,25 %CeO₂), debido a las razones que se exponen en el *anexo 5*.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

6.- CONCLUSIONES

Con la finalización de este proyecto se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- Tras los diferentes ensayos en la termobalanza se ha obtenido un sólido optimizado compuesto por $98\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ - $1,75\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $0,25\% \text{MoO}_3$ el cual tiene unas buenas propiedades redox y es un sólido adecuado para los procesos de “steam-iron”.
- Con diferentes ensayos con metano se ha demostrado que el sólido con Mo es un sólido útil para el propósito de separar y purificar hidrógeno de corrientes procedentes de la pirólisis de gas natural sin emisiones de CO y CO₂, igualando en capacidad de separación al sólido con Ce. Con estos ensayos además se ha demostrado que los datos experimentales concuerdan con los datos teóricos previamente calculados, haciendo pensar que los experimentos se han realizado de forma adecuada.
- Los ensayos de estabilidad han demostrado que el sólido de Mo es un sólido inestable cuando se trabaja a temperaturas de oxidación bajas o cuando se trabaja con un número elevado de ciclos. La desactivación del sólido se debe a las variaciones estructurales internas ocasionadas por las reducciones y oxidaciones como se ha demostrado en la sección 5.3 de este proyecto. Aunque el sólido de Mo presenta mejores resultados que el sólido de Ce en los primeros ciclos, sin embargo durante esos ciclos va sufriendo cierta desactivación, por lo que produce menos cantidad de hidrógeno por ciclo que el Ce. Pero a partir del ciclo número 9 (incluido) los resultados muestran una cierta estabilización. Por su parte, la muestra de Ce va aumentando el tiempo necesario para concluir cada ciclo.
- Se ha conseguido una producción de hidrógeno de 0,839 kg H₂ por hora y por 100 kg de sólido, con una pureza mínima de 99,995% [20].
- En cuanto a costes de producción de los sólidos (únicamente en cuanto a reactivos), los cálculos (*anexo 5*) muestran un encarecimiento de un 3,02 % del sólido con Mo frente al sólido con Ce. Si bien la materia prima de Mo (Mo₂C) es más económico que la sal de Ce, es necesario diluirlo en ácido nítrico, lo cual encarece el proceso.
- Finalmente, el cálculo del peso acumulado de H₂ por 100 gr de sólido y por el tiempo muestra una pequeña ventaja del sólido de Mo frente al sólido de Ce.

- Como conclusión final diremos que proyectos como este ayudan a que en un futuro el proceso “steam-iron” sea una manera, viable y libre de emisiones de CO y CO₂, para conseguir hidrógeno de alta pureza procedente de la descomposición catalítica del gas natural.

CAPITULO 7: BIBLIOGRAFIA

7.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Peña, M.A., Gómez, J.P. y Fierro, J.L.G.**, Appl. Catal. A: General 144 (1996) 7.
- [2] **Jae Uk Jung, Wooseok Nam, Ki June Yoon and Gui Young Han Korean J. Chem.** “Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over carbon catalysts in a fluidized bed”, International Journal of Hydrogen Energy., 24(4), 674-678 (2007)
- [3] **Büchi F., Inaba M., Schmidt J.** , “Polymer electrolyte Fuel Cell Durability”, Springer Science+Business Media, LLC 2009.
- [4] **Otsuka, K., Yamada, C., Kaburagi, T., Takenaka, S.**” Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles”, International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 335-342.
- [5] **Otsuka K., Kaburagi T., Yamada C., Takenaka S.** “Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides”, Journal of Power Sources 122 (2003) 111-121
- [6] **Takenaka S., Nomura K., Hanaizumi N., Otsuka K.** “Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides”, Applied Catalysis A: General 282 (2005) 333-341.
- [7] **P. Durán, E. Romero, J. Herguido, J.A. Peña.** “Separación y almacenamiento de hidrógeno mediante ciclos redox sobre óxidos de hierro en lecho fijo”, Actas del III Congreso Nacional de Pilas de Combustible (CONAPPICE 2008), pp. 403-406. Ed.: APPICE, 2008.
- [8] **Svoboda K., Slowinski G., Rogut J., Baxter D.**, “Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures”, Energy conversion and management (2007) 48, 3063-3073.
- [9] **Blecker M.F.**, “Pure hydrogen from pyrolysis oil by the steam-iron process”, Tesis doctoral, Universidad de Twente (Holanda), 2009.
- [10] **Takenaka, S., Kaburagi, T., Yamada, C., Nomura, K., Otsuka, K.**, “Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides”, Applied Catalysis (2005) 333–341.
- [11]- **Otsuka, K., Kaburagi, T., Yamada, C., Takenaka, S.**, “Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides”, Journal of Power Sources 122 (2003b) 111-121.
- [12] **Urasaki, K., Tanimoto, N., Hayashi, T., Sekine, Y., Kikuchi, E., Matsukata, M.**, “Hydrogen production via steam-iron reaction using iron oxide modified with very small amounts of palladium and zirconia”, Applied Catalysis A: General 288 (2005) 143-148.
- [13] **Lorente, E.**, “Determinación de cinéticas redox de óxidos metálicos para aprovechamiento de corrientes de hidrógeno”, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Zaragoza (2003).

- [14] **Liarte, L.**, “Estudio cinético y de estabilidad de óxidos metálicos basados en hierro con aditivos en el proceso “Steam-Iron” para obtención de hidrógeno”, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Zaragoza (2007).
- [15] **Escuer M.** “Proceso “steam-iron”. Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas”, Proyecto Fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (2008).
- [16] **Palacios A.** “Estudio cinético y de estabilidad de óxidos de hierro aditivados para purificación de corrientes ricas en hidrógeno”. Proyecto Fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (2009).
- [17] **Werner V. Schulmeyer a, Hugo M. Ortner** “Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides”. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 20 (2002) 261–269.
- [18] **Sakae Takenaka, Tomohiro Kaburagi, Chisa Yamada, Kiyoshi Nomura, Kiyoshi Otsuka** “Storage and supply of hydrogen by means of the redox of the iron oxides modified with Mo and Rh species”, Journal of Catalysis 228 (2004) 66–74.
- [19] **D.A. Skoog** . “Principios de Análisis Instrumental”. Mc Graw Hill, Madrid (2002).
- [20] **Marín A.** “Aprovechamiento de corrientes procedentes de la descomposición de gas natural para separación y almacenamiento de hidrógeno puro mediante el proceso redox “Steam-Iron”, Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza (2010).
- [21] **Peña, J.A., Lorente, E., Romero. E. Herguido, J.**, “Kinetic study of the redox process for storing hydrogen reduction stage”, Catal. Today, 116 (2006) 439-444.