

CAMPAÑA EXPERIMENTAL DE
TRATAMIENTO DE ÓXIDOS METÁLICOS
EN EL RR-HoSIER.
OCTUBRE 2014.

Universidad Autónoma de México-Instituto de Energías
Renovables

Universidad de Antofagasta

Elisa Alonso Romero
Javier Licurgo Pedraza
Carlos Alberto Pérez Rábago

ÍNDICE

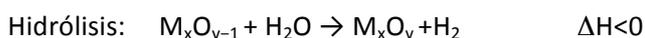
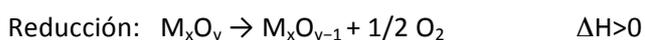
ÍNDICE	1
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 ÓXIDOS DE COBRE	5
1.2 ÓXIDOS DE MANGANESO	6
2 INSTALACIÓN.....	7
2.1 HORNO SOLAR HoSIER	7
2.2 REACTOR ROTATIVO DEL HORNO SOLAR (RR-HoSIER).....	9
3 METODOLOGÍA	14
3.1 MODO ESTÁTICO	14
3.2 MODO ROTATIVO	16
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR.....	17
4.1 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE COBRE (II) EN ATMÓSFERA INERTE (ARGÓN).....	19
4.2 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE MANGANESO (III) EN ATMÓSFERA INERTE (ARGÓN).....	33
4.3 CICLADO DEL ÓXIDO DE COBRE (II) EN AIRE.....	42
4.4 CICLADO DEL ÓXIDO DE MANGANESO (III) EN AIRE.....	52
5 CONCLUSIONES	56
6 REFERENCIAS.....	57

1 INTRODUCCIÓN

La termoquímica solar estudia la posibilidad de llevar a cabo reacciones o procesos químicos que requieren alta temperatura empleando para ello la energía solar concentrada.

Entre la variedad de reactivos y compuestos químicos que pueden ser tratados con energía solar para distintas aplicaciones, los óxidos metálicos están presentes en procesos de primera importancia como la producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos o el almacenamiento termoquímico de energía basado en reacciones red-ox. De ahí que sean numerosos los grupos de investigación y los estudios realizados por éstos, enfocados a la evaluación del potencial de reacción de los óxidos metálicos cuando son sometidos a tratamientos térmicos con energía solar.

Los óxidos metálicos han sido estudiados mayoritariamente en su aplicación para producción de hidrógeno solar, basada en ciclos termoquímicos. En su forma más simplificada, un ciclo termoquímico consiste en una reducción térmica de un óxido a alta temperatura seguida de una hidrólisis (oxidación con agua). Esta hidrólisis permite la obtención de hidrógeno y la recuperación del óxido inicial para comenzar de nuevo el ciclo.

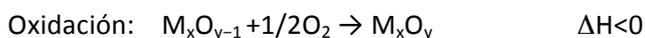


donde M es el metal correspondiente (cobre o manganeso en los casos que se tratan en este trabajo).

Son numerosos los ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos que ya se analizaron o se están analizando en la actualidad, tales como los pares SnO_2/SnO , ZnO/Zn (Chambon, Abanades y Flamant, 2010) Mn_2O_3/MnO (Francis, Lichty y Weimer, 2010; Marungán *et al.*, 2011; Alonso *et al.*, 2013; Alonso, 2014) CeO_2/Ce_2O_3 (Abanades y Flaman, 2010; Chueh *et al.*, 2010; Alonso, 2014), Fe_3O_4/FeO , CdO/Cd (Sibieude *et al.*, 1982), etc, incluyendo ciclos de dos y tres etapas. Mientras que algunos materiales ya han sido ampliamente estudiados, como los pares ZnO/Zn y Fe_3O_4/FeO (Schunk *et al.*, 2008; Steinfeld, Sanders y Palumbo, 2009; Fresno *et al.*, 2008), en el caso de otros, apenas se ha demostrado su viabilidad teórica.

Cabe mencionar que, de forma alternativa, la hidrólisis puede combinarse con la oxidación con CO_2 y así dar lugar a la producción de gas de síntesis y posteriormente a los llamados “combustibles solares”. No obstante, el hidrógeno en sí mismo producido de esta forma es considerado igualmente un combustible solar, que además, evita toda participación de compuestos carbonosos.

Una aplicación más reciente de la termoquímica de óxidos metálicos, que está cobrando relevancia en los trabajos de distintos grupos de investigación, es el almacenamiento termoquímico de energía. Se trata de un modo de almacenamiento de energía en las plantas termosolares alternativo a los sistemas TES (Thermal Energy Storage) basados en calor sensible y calor latente. En términos generales, el almacenamiento termoquímico consiste en el empleo de reacciones químicas reversibles para almacenar la energía mediante un proceso endotérmico, denominado carga, y recuperarla a través de la etapa exotérmica o descarga. Para almacenamiento y recuperación de calor a alta temperatura, se considera el uso de reacciones red-ox de óxidos metálicos.



Hasta la actualidad se han realizado pocos estudios de óxidos metálicos para almacenamiento termoquímico de energía solar. Wong *et al.* (2010) consideraron los pares red-ox $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ y $\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}_2$ en una serie de estudios teóricos y análisis termogravimétricos (TGA) y realizaron algunos ensayos experimentales bajo condiciones solares de calentamiento, que, sin embargo, no fueron concluyentes debido al incorrecto funcionamiento del reactor donde se llevaron a cabo. Posteriormente, Neises *et al.* (2012) publican por primera vez conclusiones experimentales positivas consiguiendo hasta 30 ciclos de reducción y oxidación del par $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$. Para ello emplean un reactor rotativo implementado en el horno de 22 kW del German Aerospace Center (DLR) en la ciudad de Colonia (Alemania).

La Figura 1 muestra los esquemas generales explicativos de los ciclos termoquímicos de producción de hidrógeno y del almacenamiento termoquímico basado en óxidos metálicos. La etapa de reducción, presente en ambos casos, es la más crítica, porque es endotérmica y

requiere la máxima temperatura. Estudios previos han demostrado que el modo de operación a la hora de abordar la reducción solar es un factor fundamental que puede variar altamente los resultados de conversión. Así, se ha observado que las transferencias térmicas y másicas juegan un papel esencial en la evolución de las reacciones de reducción (Alonso, 2014). Si el material reactivo, generalmente en forma de partículas sólidas, no recibe directamente la radiación, puede no llegar a calentarse hasta la temperatura de reacción. Así mismo, las partículas en contacto con el gas de arrastre permiten que el oxígeno que se libera en la reducción sea retirado del medio de reacción, mejorando la conversión.

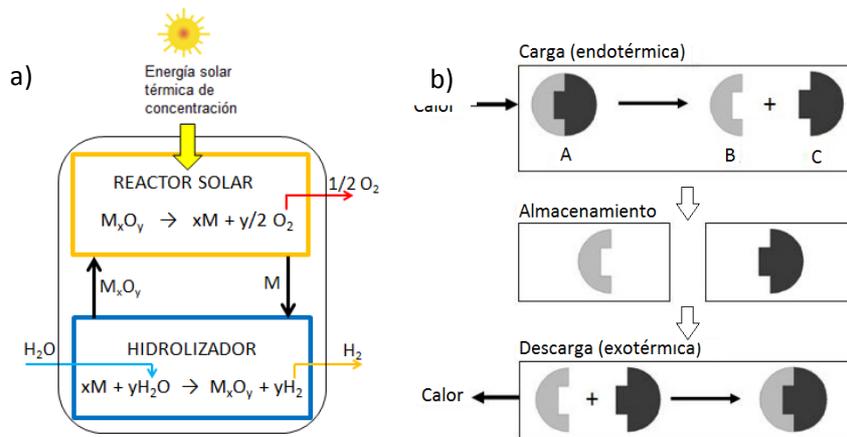


Fig. 1. a) Esquema de un ciclo termoquímico de dos etapas basado en óxidos metálicos. b) Esquema simplificado de funcionamiento del almacenamiento termoquímico.

Por todo lo anterior, el diseño de reactores es una materia crítica para conseguir resultados optimizados en termoquímica solar. Pese a la gran diversidad de prototipos propuestos y construidos por diversos autores, se aprecia que los reactores rotativos con ventana transparente para contacto directo con la radiación son una buena alternativa (Alonso y Romero, 2014). Las partículas, que están en constante movimiento en la cámara de reacción, generan un entorno homogéneo que facilita el contacto directo de la radiación, que atraviesa la ventana, y todas las partículas de reactivos. De la misma manera, el gas de arrastre envuelve a cada partícula individualmente y facilita la retirada del oxígeno.

En esta campaña experimental se cuenta con el reactor rotativo diseñado y construido por el grupo de concentración solar del IER-UNAM e instalado en el horno solar HoSIER de dicho centro. El objetivo inicial de la campaña es evaluar el potencial de óxidos de cobre y manganeso como materiales para almacenamiento termoquímico de energía. Según lo explicado previamente, inicialmente se realizan varias demostraciones de la reducción de los

materiales. Se comienza trabajando con el reactor en modo estático, suprimiendo la función de rotación y colocando el reactivo en un pequeño lecho de partículas irradiado sobre su superficie. Después se compara este modo de operación con el modo rotativo. Posteriormente se someten los materiales a subidas y bajadas de temperatura sucesivas en presencia de aire, con el objetivo de comprobar su comportamiento red-ox (reducción al subir la temperatura y oxidación al bajarla) y consiguiente validez como material de almacenamiento termoquímico.

1.1 ÓXIDOS DE COBRE

El par que se considera en este trabajo es el CuO/Cu₂O ($2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$). Cabe destacar que tanto en el norte de Chile como en algunas zonas de México, la minería del cobre es una importante actividad económica que da lugar a una vasta producción de minerales entre los que se encuentran los óxidos. Además, coincide que en estas regiones el potencial de explotación de la energía solar termoeléctrica es muy elevado, debido al alto recurso solar. Por ello, este par presenta un interés particular como candidato a almacenamiento termoquímico asociado a futuras plantas termosolares de generación eléctrica. En un trabajo previo, el par CuO/Cu₂O ya se consideró como posible material para almacenamiento termoquímico (Wong *et al.*, 2010) pero su viabilidad experimental se puso en duda debido a la proximidad de la temperatura de reducción y el punto de fusión del Cu₂O (1100 y 1200 °C respectivamente). Este posible inconveniente puede ser solventado trabajando con un dispositivo experimental apropiado, que permita homogeneizar la temperatura en todo el reactivo, evitando la aparición de elevados gradientes térmicos. Así, el reactor rotativo es una buena opción, pues el movimiento continuo de las partículas permitirá un mayor control de la térmica de todo el conjunto del lecho reactivo. En la Figura 2 se muestran las curvas de termobalanza obtenidas en el trabajo de Wong *et al.* (2010) y publicadas en el informe de General Atomics GA-C27137 de octubre de 2011 preparado para el Departamento de Energía de los Estados Unidos dentro del proyecto DE-FG36-08GO18145.

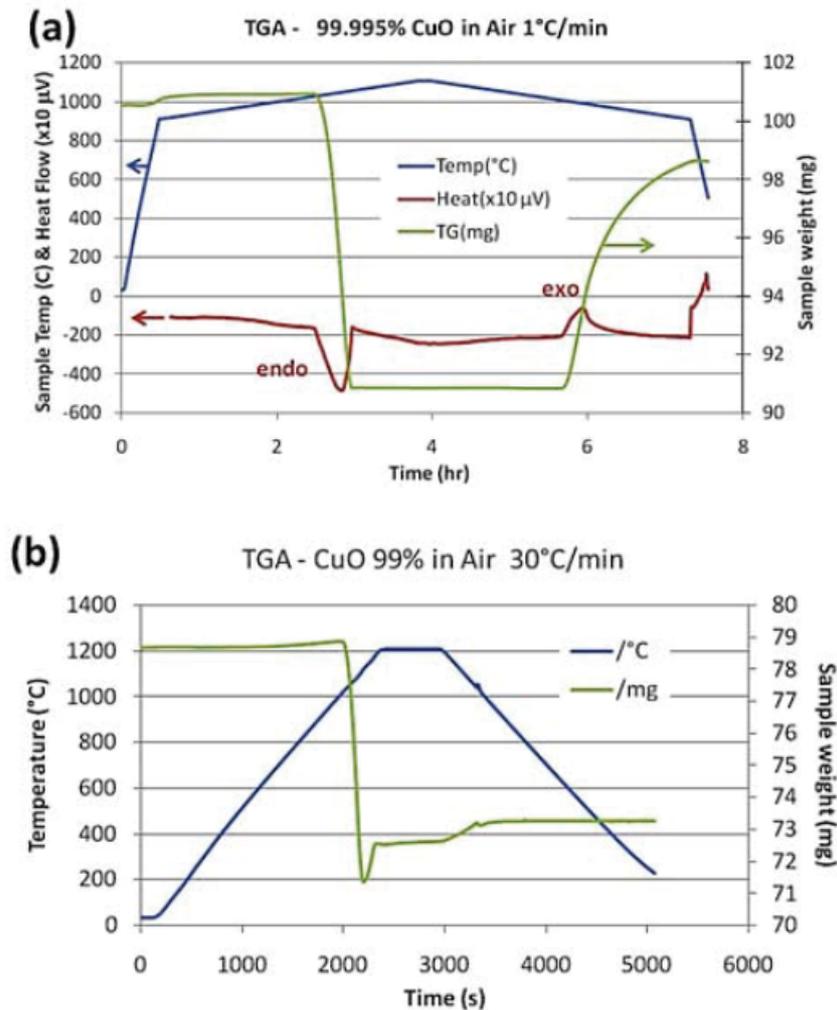


Fig. 2. a) Gráfica TGA de CuO hasta 1100 °C. b) Gráfica TGA de CuO hasta 1200 °C.

1.2 ÓXIDOS DE MANGANESO

El par que se considera en este trabajo es el $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$. $(3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2)$. La reducción de Mn_2O_3 , con una temperatura teórica de 900 °C, se ha estudiado ampliamente como parte de la etapa de reducción del ciclo termoquímico del óxido de manganeso (Sturzenegger y Nuesch, 1999), que sucede a través de dos reducciones sucesivas $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$. En trabajos anteriores, se han realizado estudios de viabilidad teórica (Perkins y Weimer, 2004; Francis, 2008), experimentos de reducción en termobalanza (Marugán *et al.*, 2011; Francis, 2008) y se han obtenido datos cinéticos (Botas *et al.*, 2012; Francis, 2008). Además, la reacción se ha probado en un lecho empacado de partículas en



un reactor solar, concluyendo que las transferencias térmicas son el fenómeno físico que limitan la reducción (Alonso, 2014). De ahí que se generen elevados gradientes térmicos en las muestras de partículas empaquetadas, que entorpecen el desarrollo de la reacción. Sin embargo, si existe contacto directo entre las partículas de reactivo y la radiación, es esperable que la conversión química se maximice. Por ello, resulta de especial interés desarrollar ensayos experimentales de este proceso en un reactor rotativo, donde la movilidad de las partículas permite que todas ellas sean irradiadas y calentadas de forma homogénea. Se espera alcanzar altas conversiones que aún pueden ser mejoradas modificando parámetros de operación como el tamaño de partícula, la masa de reactivo, el caudal de gas de arrastre, la velocidad de gir, etc. Aparte, y según estudios previos (Buckingham *et al.*, 2011; Álvarez *et al.*, 2013), el par Mn_2O_3/Mn_3O_4 presenta características adecuadas para almacenamiento termoquímico de energía. Igualmente, los ensayos experimentales realizados hasta el momento en este sentido, han sido en dispositivos de laboratorio altamente controlados, como la termobalanza, y en reactores con calentamiento no solar, pero la viabilidad del proceso reversible reducción-oxidación no ha sido aún demostrada en un reactor solar. Por las características térmicas del material ya comentadas, un reactor rotativo resulta de especial interés para este objetivo.

2 INSTALACIÓN

Los experimentos fueron desarrollados en el horno solar HoSIER instalado en el instituto de Energías Renovables de la UNAM, en Temixco, Morelos. Se empleó una línea de proceso compuesta por un reactor rotativo, un analizador de oxígeno Siemens Oximat, con sensor de celda de electroquímica y una serie de instrumentos de medición. A continuación se describen los principales elementos de la instalación experimental.

2.1 HORNO SOLAR HoSIER

Con el objetivo de impulsar el desarrollo de tecnologías de concentración solar en México, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) aprobó en 2007 el proyecto “Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar”. Este proyecto, dirigido por el doctor Claudio Estrada, ha sido financiado conjuntamente por el CONACyT, la UNAM y la UNISON y está actualmente en su segunda etapa. Uno de sus objetivos ha sido el desarrollar

en México infraestructuras de nivel internacional para investigación y desarrollo tecnológico sobre tecnologías de concentración solar. En particular, se ha desarrollado el Horno Solar de Alto Flujo Radiativo (HoSIER), en las instalaciones del Instituto de Energías Renovables de la UNAM, localizado en Temixco, Morelos. Este horno es uno de los muy pocos en su tipo que existen en el mundo y es único en Latinoamérica. Su excelente calidad óptica (Riveros-Rosas *et al.*, 2010) permite alcanzar, utilizando únicamente energía solar, las altas temperaturas requeridas por los procesos termoquímicos que se han descrito más arriba.

La característica fundamental que hace atractivos a los hornos solares es la posibilidad de concentrar densidades muy altas de energía sobre un material, receptor o sistema, casi de manera instantánea y bajo un ambiente controlado, evitando factores contaminantes indeseados en el proceso.

El HoSIER consta esencialmente de un concentrador, un helióstato, un atenuador, una mesa con movimiento tridimensional para receptores y/o reactores, un sistema de control de todas las componentes y una serie de espacios físicos para albergar todos estos equipos. El concentrador cuenta con 409 espejos esféricos, de primera superficie, de forma hexagonal de 40 cm de diámetro que se montan sobre una estructura que permite la alineación de cada uno de ellos. Los espejos se agrupan de forma concéntrica en cinco distancias focales desde 3.75 hasta 4.75 m. El helióstato está compuesto por 30 espejos planos de segunda superficie, con lo cual se tiene un área de reflectancia de 81 m². El espacio físico consta de un edificio de 120 m² de superficie y un espacio exterior de 100 m².

La evaluación óptica del HoSIER para el sistema helióstato-concentrador, muestra un buen acuerdo con los resultados teóricos del diseño (Riveros-Rosas *et al.*, 2010); se consiguió un error óptico global del orden de 2.0 mrad. Para determinar esto, se midió el flujo pico en la zona focal, para una radiación solar directa de 1000 W/m², dando como resultado 18000 soles con una irradiancia media por encima de 5700 soles, en un área menor a 7.2 cm de diámetro donde se concentra más del 95% de la energía concentrada (Pérez-Enciso R., 2015). Contrastando estos resultados con el diseño teórico del HoSIER se estimó que el factor del horno es de 68%.

2.2 REACTOR ROTATIVO DEL HORNO SOLAR (RR-HoSIER)

El diseño del Reactor Rotativo del HoSIER (RR-HoSIER) consiste en hacer girar el recipiente donde se encuentran confinadas las partículas de reactivos y en que sea este mismo recipiente el único elemento del reactor que reciba el flujo de radiación del HoSIER. Así mismo, un flujo de gas de arrastre mantiene a esta cavidad en la atmósfera deseada. Al girar el recipiente (crisol) las partículas expuestas a la radiación se encuentran volcando constantemente unas contra otras lo que facilita la liberación de oxígeno (en caso de una reducción) en el momento que se alcanza la temperatura correspondiente. Tanto el cuerpo del reactor, como la ventana y tapa del mismo se fijan a la estructura de la mesa de ensayos y se hace girar únicamente el pequeño crisol que confina las partículas y que es soportado por un eje giratorio formado por un tubo. Para el diseño del reactor además de estas consideraciones se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

- Potencia concentrada del HoSIER la cual puede ser regulada hasta 10 kW_t
- Radiación pico de 1500 soles
- Temperatura deseada en la muestra de $1600 \text{ }^\circ\text{C}$
- Ángulo de apertura de la ventana del reactor de 46° con respecto al eje focal.
- Presión en el interior del reactor por encima de la atmosférica
- Flujo de gas de arrastre mayor a 10 NI/min

Para determinar las dimensiones óptimas del crisol empleado para este reactor, se realizó un estudio de la distribución de radiación concentrada incidente en las propias paredes del crisol. Con esta distribución de flujo radiativo concentrado se estimó la temperatura de estancamiento alcanzada por las paredes del reactor, y es esta temperatura el punto de partida para el diseño del resto de los componentes del reactor.

A continuación se presenta la descripción de los principales componentes del reactor rotativo, agrupados según su funcionamiento y/o operatividad.

Apertura del Reactor

La apertura del reactor se conforma por dos diafragmas concéntricos, el primero externo o diafragma refrigerado y el segundo se encuentra en el interior del reactor, el cual es de material refractario que resiste temperaturas por encima de 1650 °C. El diafragma exterior o refrigerado tiene la finalidad de evitar la rotura de la ventana de cuarzo debido a un posible estrés térmico. Este diafragma extrae una buena fracción de la energía radiativa absorbida por la cara expuesta a la radiación de la abertura del reactor. De esta manera, durante la operación del reactor, la ventana del reactor no incrementará su temperatura más allá de 80° C.

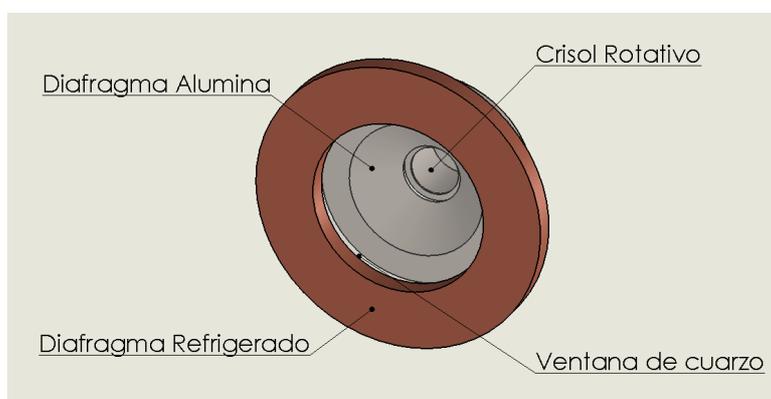


Fig. 3. Esquema de diafragmas del reactor rotativo

Para conseguir un efecto de cavidad e incrementar la emisividad aparente del reactor, se propuso colocar en el interior de la ventana frontal un diafragma cerámico que permite la entrada de la radiación al interior de la cavidad con un ángulo mayor al de aceptación del HoSIER. Por otra parte, el diámetro de apertura de dicho diafragma se fijó en 80 mm, para garantizar que más del 95% de la radiación concentrada por el HoSIER entrase a través de esta. Por último, este dispositivo tiene la finalidad de hacer una inyección homogénea de los gases de arrastre, los cuales entran a través de cuatro tubos distribuidos a 90° uno de otro en la cámara frontal de este diafragma. Los gases que entran a esta cámara son arrastrados por efecto de Venturi al interior del crisol que se encuentra enfrente a esta apertura, y debido a que el fondo del crisol rotativo tiene la única salida de gases del reactor. Con esto se garantiza un eficiente arrastre de las moléculas de oxígeno liberadas durante una reducción en el propio crisol (ver Fig. 4.)

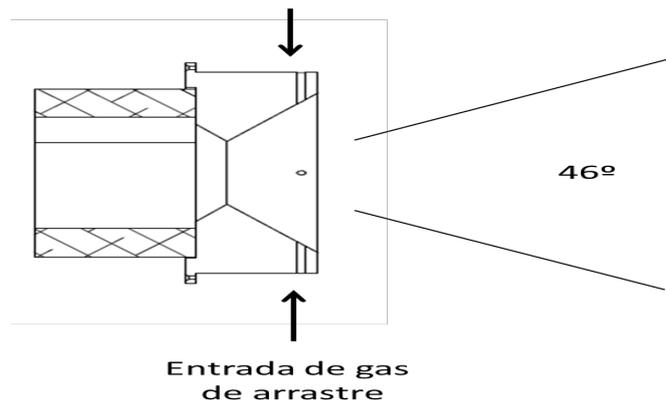


Fig. 4. Apertura del diafragma del reactor rotativo

Sistema de inyección de los gases de arrastre al interior del reactor

Para en análisis de las reacciones químicas que se producen en el interior del reactor termoquímico, es importante mantener una atmósfera determinada todo el tiempo de la experimentación: antes, durante y posteriormente a la exposición a la radiación solar concentrada para su reducción. Por otra parte, es importante mantener libre de impurezas la ventana de cuarzo, ya que se puede producir un gradiente térmico muy alto en el cuarzo que produzca su rotura. Por ello, se inyecta el gas de arrastre por la parte frontal del reactor y posteriormente que el flujo del gas avanza longitudinalmente a través de la cavidad del reactor (el propio crisol) de forma uniforme. Este flujo de gas es importante para la extracción del oxígeno liberado en la reacción de reducción y para controlar la atmósfera en el interior de la cavidad. Las turbulencias y los puntos muertos en la cavidad no son deseados dado que dificultan el arrastre y distorsionan la medida de la velocidad de liberación de oxígeno.

Es por todo ello por lo que se propuso que entre la ventana y el diafragma del reactor se distribuyeran cuatro entradas de gas distribuidas a 90°, así el gas entra de manera homogénea al frente del reactor y fluye hacia la parte trasera forzando a pasar por el crisol rotativo y salir a través de una unión estanca rotativa con un tubo que hace las veces de eje de giro y soporte del crisol.

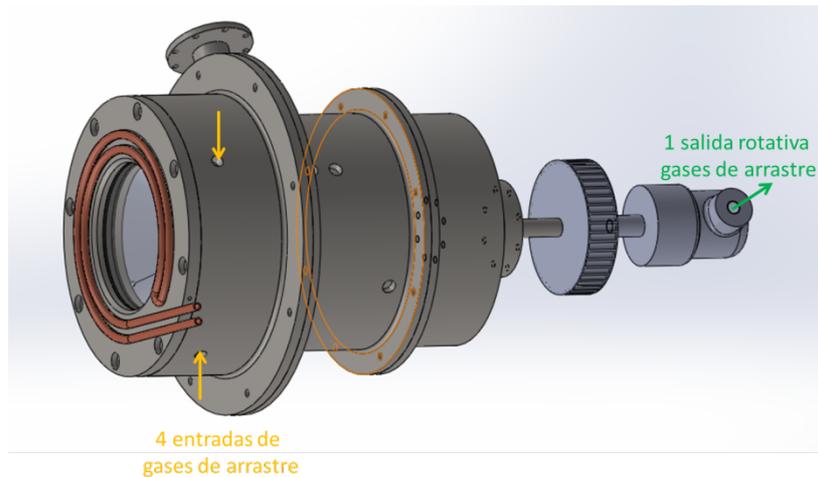


Fig 5. Esquema de entrada y salida de gases del reactor.

La salida del eje rotativo del crisol, se hace a través de una junta rotativa, la cual resiste presiones por debajo de 150 PSI, 750 RPM y temperaturas por debajo de 330 °C.

Sistema de medición de temperatura de la muestra

Una de las dificultades técnicas que plantea el reactor rotativo es la medición de la temperatura de la muestra, debido a que esta se encuentra permanentemente en movimiento. Para ello se proponen dos métodos de medición, el primero de contacto y el segundo de no contacto.

El método de medición de contacto, se realizará a través de un adquisidor de temperatura con conexión WiFi, el cual se acopla al eje de giro del crisol y a través de un pasamuros, por donde entran los termopares en el interior del eje de giro hueco y se llevan hasta las paredes exteriores (o interiores en algunos casos) del propio crisol. Lamentablemente con este sistema solo se puede contar con cuatro lecturas de termopares a lo sumo que requieren ser de diámetros muy pequeños debido a que tienen que obstruir lo menos posible en la salida del crisol de diámetro 10 mm.

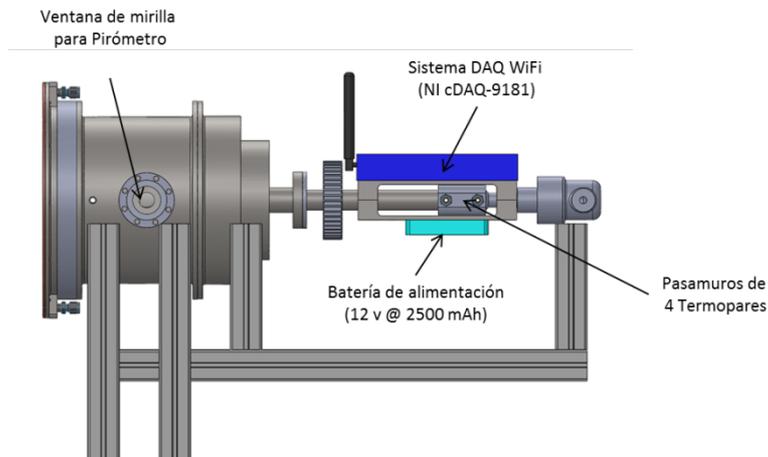


Fig. 6. Sistemas de medición de temperaturas del reactor rotativo

Por otra parte, se propone hacer la medición de la temperatura del crisol de forma lateral a través de una ventana de cuarzo, como se observa en la Figura 7. Esto es debido a que el crisol es de alúmina de alta densidad, la cual posee una difusividad térmica elevada y se podría considerar que la temperatura de la pared exterior es muy próxima a la temperatura de la pared interior. Por lo tanto, se puede realizar la medición de la temperatura del crisol a través de dicha mirilla con un pirómetro de un rango alto de temperaturas. Con ello se puede tener el monitoreo de la temperatura del crisol y por tanto en de la muestra (ver Figura 7).

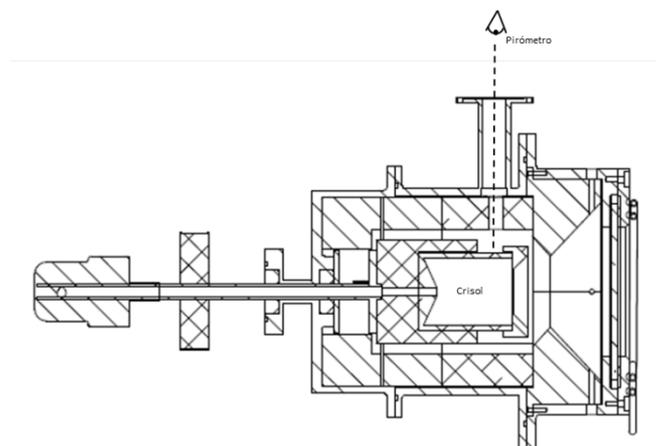


Fig. 7. Medición de temperatura en la pared del crisol a través de un pirómetro

Por último, la cavidad del reactor se instrumentara con una serie de termopares tipo K para conocer las temperaturas en diferentes puntos estratégicos del reactor como son, la ventana,

el diafragma de alúmina, el interior de la propia cavidad del reactor y la zona donde se encuentran los rodamientos de grafito.

3 METODOLOGÍA

Pese a que el reactor fue diseñado como un dispositivo rotativo, también puede ser aprovechado como cavidad estática permitiendo ensayos experimentales de operación más sencilla. A continuación se describen las metodologías de trabajo según ambos modos.

3.1 MODO ESTÁTICO

Algunos de los ensayos se realizaron con el reactor en modo estático, como primera toma de contacto con un material determinado y/o para comparar este modo de operación con el rotativo. Las muestras se empaquetaban en el interior de un porta-muestras cerámico fabricado en alúmina sintética (Figura 8).



Fig. 8. Porta-muestras de alúmina sintética.

Se colocaba una cantidad de 10 gramos de material en el interior del porta-muestras y este, soportado sobre una pieza de alúmina porosa, en el interior del reactor. Tras cerrar la ventana, se iluminaba directamente sobre la superficie frontal de la muestra. En la Figura 9 se puede observar una muestra de CuO preparada para el modo estático junto el reactivo correspondiente a un ensayo en modo rotativo (a modo de comparación). En algunos de los casos experimentales, se eliminó la pieza del reactor que compone la cámara de reacción

liberando así los termopares que miden la temperatura en la pared exterior de dicha pieza (ver apartado 2 de instalación). Estos termopares se colocaron en la zona trasera de la muestra, donde se pudo medir una temperatura que, sin embargo, no era representativa de la temperatura de reacción debido a los altos gradientes térmicos generados en el cilindro.



Fig. 9. Muestra preparada para trabajar en modo estático junto con muestra introducida en el reactor en el caso rotativo.

Una vez cargado el reactor y cerrada la ventana, se ponía en marcha el agua de refrigeración, con un caudal de 1 l/min. Seguidamente se arrancaba el gas de arrastre, trabajando con un caudal de 10 NI/min. El analizador de oxígeno había sido previamente conectado. Cuando se trabajaba con atmósfera de argón, se realizaba una purga del aire contenido en el reactor hasta que el analizador de oxígeno marcaba cero en la concentración de dicho gas. En ese momento se abría el atenuador del horno solar con el objetivo de enfocar el spot en el centro del reactor. Hasta conseguir esto, la apertura del atenuador se mantenía en el 1 %. Después se comenzaba el calentamiento variando el porcentaje de apertura en función de la radiación disponible en cada momento. Cuando el experimento se daba por concluido, el atenuador se cerraba completamente y se mantenían el gas de arrastre y el agua de refrigeración hasta que la temperatura del interior del reactor descendía hasta menos de 400 °C en todas sus partes. En la Figura 10 se muestra el reactor una vez terminado un experimento estático.

Los productos obtenidos de los experimentos se sometieron a caracterización por difracción de rayos X, con el objetivo de identificar las especies químicas que se generaban. En el caso de las muestras estáticas, se tomaba material de varias zonas a lo largo de la longitud del cilindro.



Fig. 10. Reactor a través de la ventana una vez concluido un experimento en modo estático. En el caso que se muestra, el reactivo resultó fundido.

3.2 MODO ROTATIVO

Al trabajar en modo rotativo, el reactivo en forma de partículas se depositaba directamente en el interior de la cámara de reacción rotativa (ver Figura 9). La cantidad de muestra se mantenía también en 10 gramos. Tras cerrar la ventana, se activaba el sistema de rotación y de forma equivalente al caso estático, el agua de refrigeración y el gas de arrastre. También el proceso de enfoque y calentamiento de la muestra era idéntico al caso estático. La única diferencia radicaba en la medida de temperatura adquirida por la cámara termográfica, ya que en este caso, no se disponía de una imagen estática del reactivo, sino que éste se iba desplazando por el área visualizada por la cámara. En la Figura 11 se muestra la cámara de reacción cargada con el reactivo (CuO) antes y después del tratamiento térmico en un experimento en modo rotativo.



Fig. 11. Cámara de reacción cargada en modo rotativo antes y después del tratamiento térmico.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR

Entre los días 13 y 30 de octubre de 2014 se realizaron un total de 21 ensayos experimentales que se resumen en la Tabla 1. Algunos resultaron no válidos porque durante la experimentación ocurrió algún fallo; esos no se considerarán en la discusión y conclusiones del trabajo.

Tabla 1. Relación de ensayos realizados durante toda la campaña.

Nº experimento	Fecha	Hora	Material	Modo operación	Gas arrastre	Medición temperatura	Comentarios
1	13-oct-14	14:18	Vacío: curado	Estatico	Ar	Termopares pared externa cámara reacción	Se realiza un calentamiento inicial para eliminar impurezas presentes en el material de fabricación del reactor.
2	14-oct-14	13:27	CuO	Estatico	Ar	Termopares parte trasera muestra. Cámara TG. Video cámara TG.	Se obtiene reducción de CuO en la parte frontal de la muestra y la parte trasera queda intacta.
3	14-oct-14	17:21	CuO	Estatico	Ar	Termopares parte trasera muestra. Cámara TG.	Se suspende el experimento porque aparecen nubes: No válido.
4	15-oct-14	12:13	CuO	Estatico	Ar	Termopares parte trasera muestra. Cámara TG.	Se funde todo el material. Se libera una importante cantidad de oxígeno.
5	21-oct-14	12:01	CuO	Rotativo	Ar	Termopares pared externa cámara reacción. Cámara TG.	Se libera una importante cantidad de oxígeno sin fundir la muestra, que aparece bastante coloreada de rojo.
6	21-oct-14	16:47	CuO	Rotativo	Ar	Termopares pared externa cámara reacción	Se libera una importante cantidad de oxígeno sin fundir la muestra, que aparece bastante coloreada de rojo. La radiación cae a mitad del experimento y vuelve a subir.
7	22-oct-14	11:10	CuO	Rotativo	Ar	Termopares pared externa cámara reacción	Experimento equivalente al 5, con resultados de conversión muy parecidos.
8	22-oct-14	15:40	CuO	Estatico	Ar	Termopares pared externa cámara reacción	Dado que los experimentos 5 y 7 son muy parecidos, se reproducen en modo estático, con las mismas condiciones para comparar el efecto del funcionamiento. Se funde todo.
9	23-oct-14	10:16	CuO	Estatico	Ar	Termopares pared externa cámara reacción. Cámara TG.	Se repite el experimento 8 intentando evitar la función. Se para cuando se aprecia visualmente que la muestra va a fundir. La conversión obtenida es menor.
10	23-oct-14	15:26	CuO	Rotativo	Aire	Termopares pared externa cámara reacción. Cámara TG.	Ensayo de reducción en aire, con temperatura en aumento. Se rompe la ventana y el crisol y se corta el aire en mitad del ensayo: No válido.
11A	24-oct-14	12:46	CuO	Estatico	Aire	Termopares pared externa cámara reacción. Cámara TG.	La temperatura se mantiene en aumento. Se aprecia reducción de la muestra, y algunos picos de oxidación cuando hay una bajada de radiación.
11B	24-oct-14	14:24	CuO	Estatico	Aire	Termopares pared externa cámara reacción. Cámara TG.	Este experimento es la continuación del anterior, no se sacó la muestra. Se vuelve a abrir y a calentar, con resultados similares.
12	27-oct-14	10:58	Mn ₂ O ₃	Estatico	Ar	Termopares pared externa cámara reacción. Cámara TG.	Reducción en estático para comparar con la misma reducción en rotativo.
13	27-oct-14	15:44	Mn ₂ O ₃	Rotativo	Ar	Termopares pared externa cámara reacción. Cámara TG.	Reducción comparativa con el caso estático anterior. Nos quedamos sin argón en mitad del experimento: No válido.
14	28-oct-14	9:50	CuO	Rotativo	Aire	Termopares pared externa cámara reacción. Cámara TG.	Experimento de ciclado. La temperatura se sube y se baja después. Se aprecia reducción y oxidación con picos irregulares y de distintas áreas.
15	28-oct-14	15:00	CuO	Rotativo	Aire	Termopares pared externa cámara reacción.	Experimento de ciclado. La temperatura se sube y se baja después. Se aprecia reducción y oxidación con picos irregulares y de distintas áreas.
16	29-oct-14	9:50	CuO	Rotativo	Aire	Termopares pared externa cámara reacción.	Experimento de ciclado. La temperatura se sube y se baja después. Se aprecia reducción y oxidación con picos irregulares y de distintas áreas.
17	29-oct-14	12:46	Mn ₂ O ₃	Rotativo	Aire	Termopares pared externa cámara reacción.	Experimento de ciclado. Se observa reducción pero no oxidación.
18	29-oct-14	14:28	Mn ₂ O ₃	Rotativo	Aire	Termopares pared externa cámara reacción.	Experimento de ciclado. Se observa reducción pero no oxidación.
19	30-oct-14	11:54	Mn ₂ O ₃	Rotativo	Ar	Termopares pared externa cámara reacción.	Repetimos el experimento 13 donde nos quedamos sin argón.
20	30-oct-14	14:20	Mn ₂ O ₃	Estatico	Ar	Termopares pared externa cámara reacción.	Repetimos el experimento 20, con la misma rampa de temperatura, pero en estático. Para comparación directa. Se funde todo, sale bastante oxígeno pero debido a la fundición.

4.1 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE COBRE (II) EN ATMÓSFERA INERTE (ARGÓN)

Los experimentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 conducen a la evaluación de la reducción del CuO en atmósfera de argón.

El primer objetivo es demostrar dicha reducción bajo condiciones solares y determinar las conversiones obtenidas.

El segundo objetivo es comparar el comportamiento de la reacción cuando se trabaja en modo estático y en modo rotativo.

La Figura 12 muestra una gráfica de la concentración de oxígeno, la temperatura medida en la zona posterior de la muestra y la potencia total incidente en el reactor, resultado de considerar el DNI en cada instante, el porcentaje de apertura del obturador y el factor de horno previamente determinado. Es un ensayo estático en el que la temperatura de referencia se mide en la zona posterior de la muestra. Corresponde con el ensayo 2 de la Tabla 1.

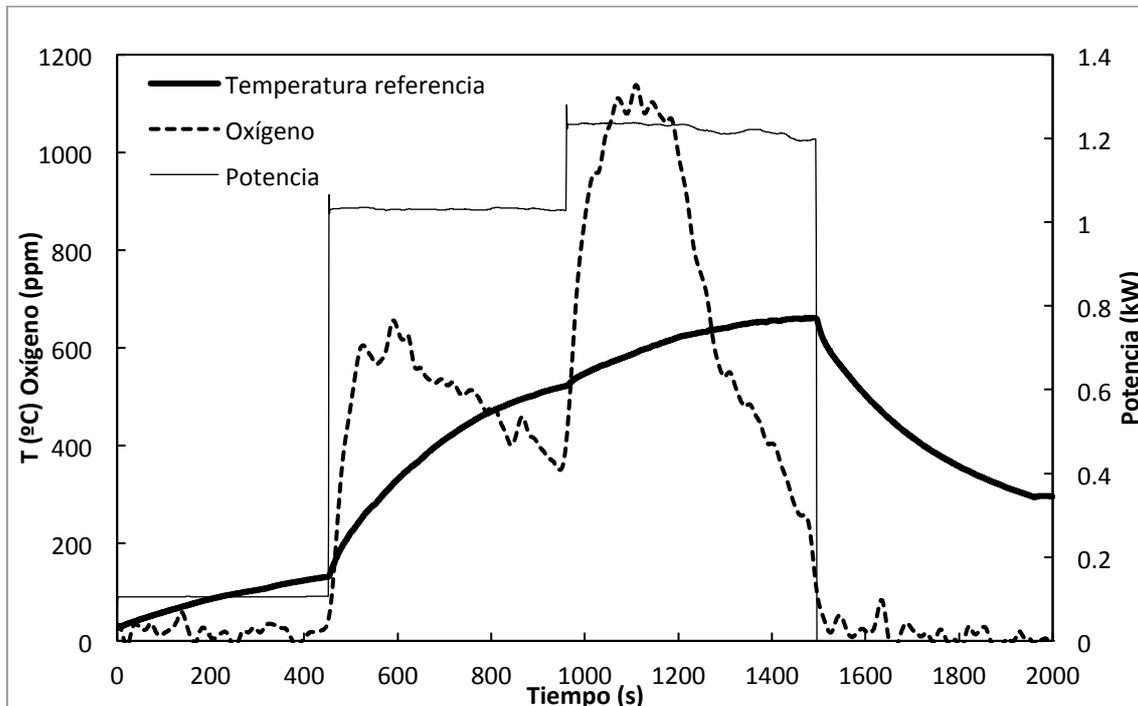


Fig. 12. Ensayo 2. Curva de liberación de oxígeno en ensayo estático, temperatura de referencia medida en la zona posterior de la muestra y potencia incidente.

Se observa una relación entre la potencia suministrada a la muestra y la liberación de oxígeno que se produce. Esto mismo también se observa en la Figura 13, que corresponde con el ensayo 8 de la Tabla 1. En este caso, también se trata de un ensayo en estático, pero la temperatura se mide, mediante dos termopares, en la zona externa de la cámara de reacción (crisol).

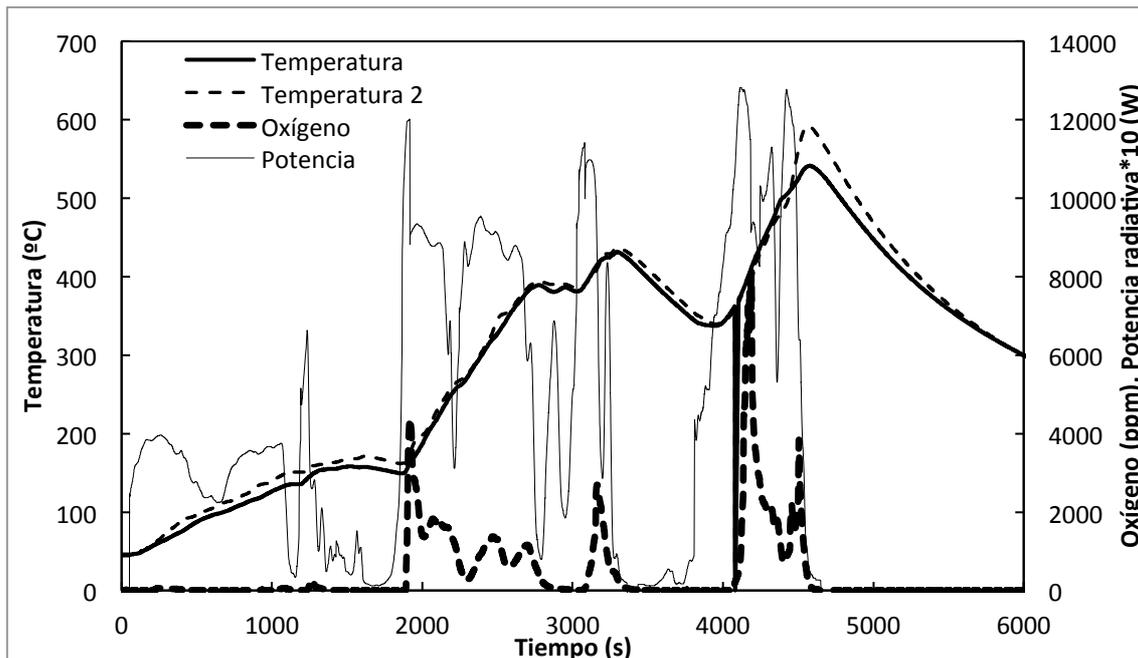


Fig. 13. Ensayo 8. Curva de liberación de oxígeno en ensayo estático, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente. El ensayo resulta con el material fundido.

Comparando los ensayos de las figuras 12 y 13, se observa que en la 12 el oxígeno liberado es mucho menor. El tiempo en el que ocurre la liberación es inferior y la altura de los picos mucho menor. Comparando el producto extraído del reactor en ambos casos, resulta que en el primer caso (Figura 12) se ha transformado un sector de la muestra en su zona frontal, mientras que en el segundo caso, se ha fundido totalmente la muestra. A la vista de los resultados, la fundición no impide que la reducción continúe, ya que se sigue liberando oxígeno. Sin embargo, dadas las temperaturas a las que se encuentra el material, es posible que también se esté generando cobre metálico. Las Figuras 14 y 15 muestran los difractogramas de rayos X de la zona frontal del ensayo 2 y del ensayo 8. En el primer caso se ha obtenido Cu_2O (aunque también aparecen picos del reactivo con baja intensidad) y en el segundo Cu_2O con una pequeña parte de Cu . Las imágenes correspondientes al producto

extraído del reactor en cada caso (ensayo 2 y 8 respectivamente) se muestran en las Figura 18 y 19.

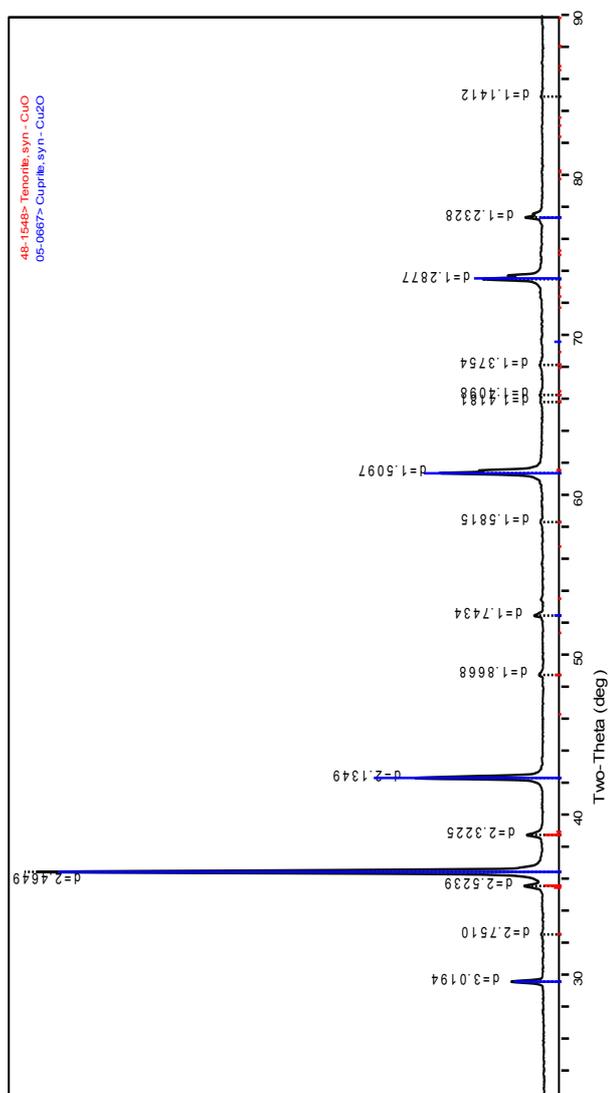


Fig. 14. Difractograma del producto obtenido en la zona frontal correspondiente al ensayo 2.

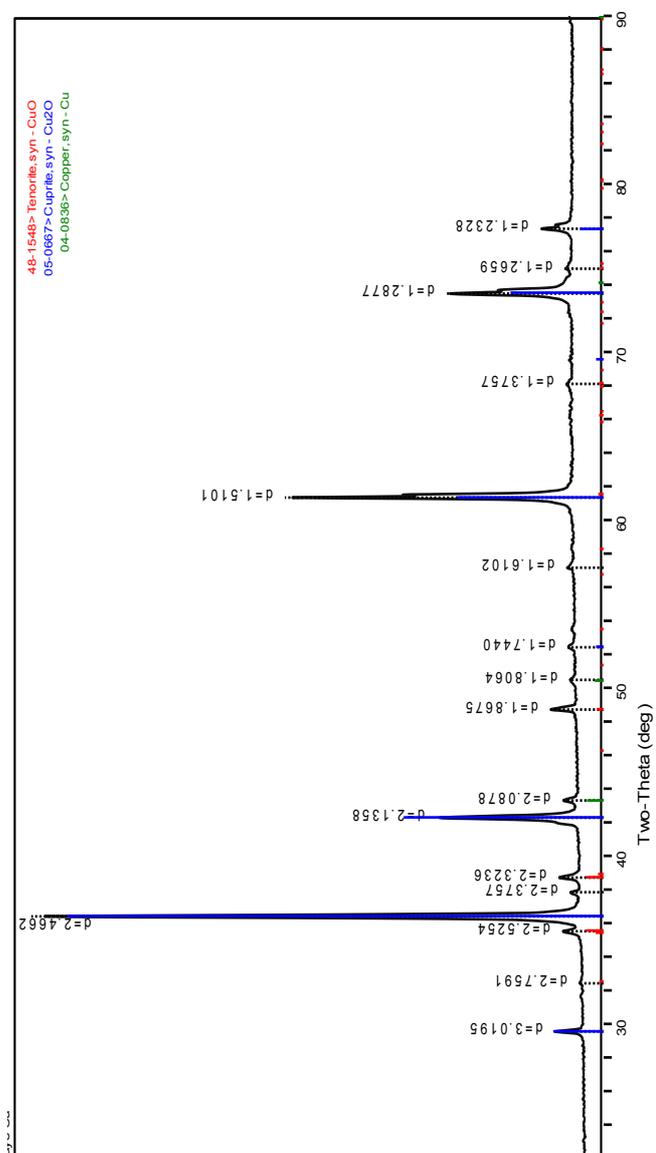


Fig. 15. Difractograma del producto correspondiente al ensayo 8. Presencia de Cu metálico.

Al trabajar en modo rotativo, la cantidad de oxígeno liberada aumenta respecto a lo mostrado en el ensayo 2, sin embargo, se evita que el material funda, como ocurre en el ensayo 8. Un caso, a modo de ejemplo, es el ensayo 5, donde se libera más oxígeno que en los ensayos estáticos. La gráfica correspondiente se muestra en la Figura 16.

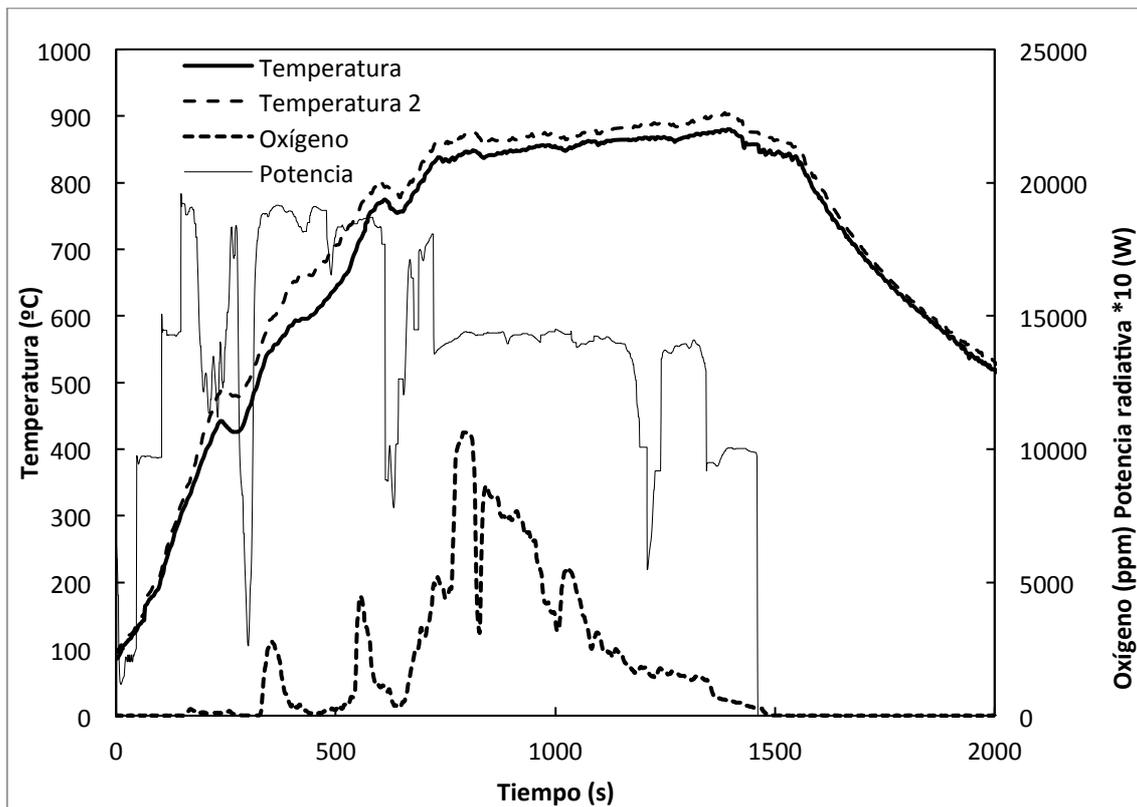


Fig. 16. Ensayo 5. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente.

En el modo rotativo se evita que funda el reactivo y así la reducción puede continuar durante más tiempo conservando las propiedades mecánicas del material inicial. Se aprecia que, debido a la rotación, se generan pequeñas bolas de material, que, sin embargo, no modifican la consistencia del material. En la Figura 20 se muestra el producto de un ensayo rotativo. La liberación de oxígeno comienza cuando la temperatura de referencia alcanza un valor determinado, que, tomándola en la zona externa de crisol de reacción, corresponde con 500 °C. Esto se reproduce igualmente en el ensayo 7 (Figura 17), también rotativo, donde la velocidad de calentamiento fue menor. Se observa que a una temperatura dada, que como se comenta, corresponde con 500 °C en la pared externa del crisol, la reducción comienza. Después hay una fuerte influencia de la potencia incidente, que su vez afecta a la temperatura. Así se observa que las curvas de potencia, oxígeno y temperatura evolucionan con una

tendencia equivalente. Pese a que se conserva la tendencia, se observa que un pequeño cambio en la potencia incidente repercute intensamente en la concentración de oxígeno y en menor medida en la temperatura. Esto es debido a la inercia térmica del propio material. Por otro lado, a los efectos registrados en el experimento hay que añadirle los frecuentes desenfocos que tenían lugar durante la operación, que generaban una disminución en la potencia incidente y que, sin embargo, no están registrados en los datos experimentales.

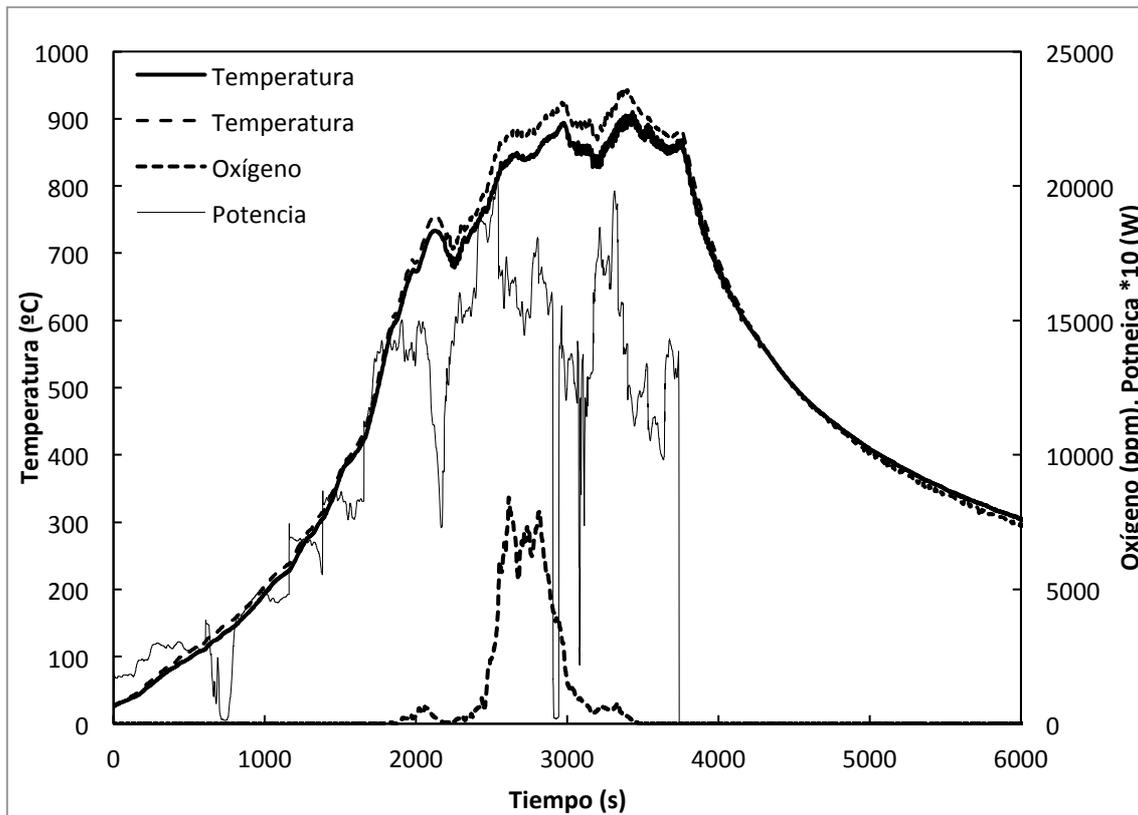


Fig. 17. Ensayo 7. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente.

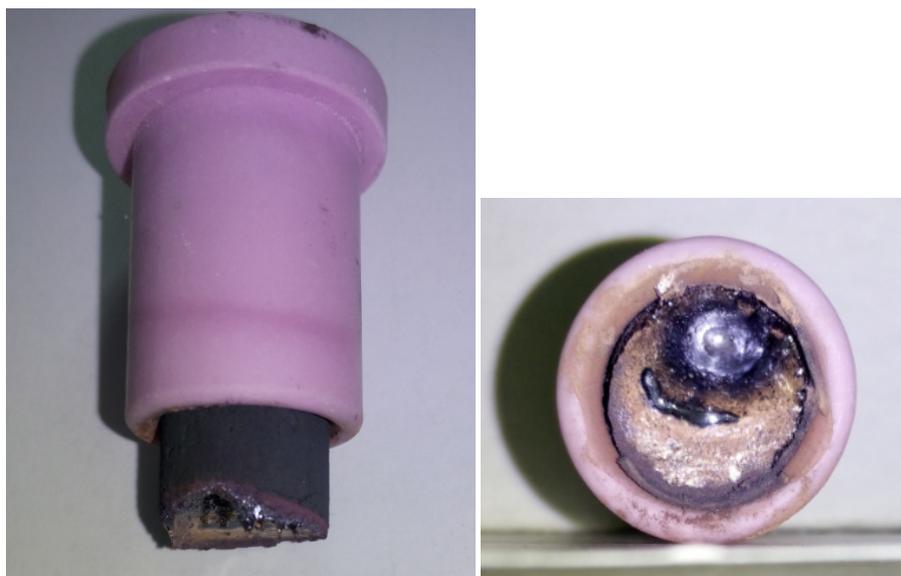


Fig. 18. Producto de ensayo estático en el que se controla la potencia incidente para evitar la fusión (se para el calentamiento cuando se aprecia fundición en la parte frontal)



Fig. 19. Producto de ensayo estático en el que se calienta hasta conseguir la máxima liberación de oxígeno posible. El producto resulta fundido.



Fig. 20. Producto de ensayo rotativo. Se forman pequeñas bolas y el producto experimenta un cambio cromático hacia el color del Cu_2O .

A la vista del color rojizo obtenido en la mayor parte del producto de los ensayos rotativos, parece que éste se trata de Cu_2O . Los análisis de difracción de rayos X confirman que el resultado es una mezcla de Cu_2O mezclado con el CuO que no ha reaccionado. En la Figura 21 se muestra el difractograma del producto obtenido en el ensayo 5.

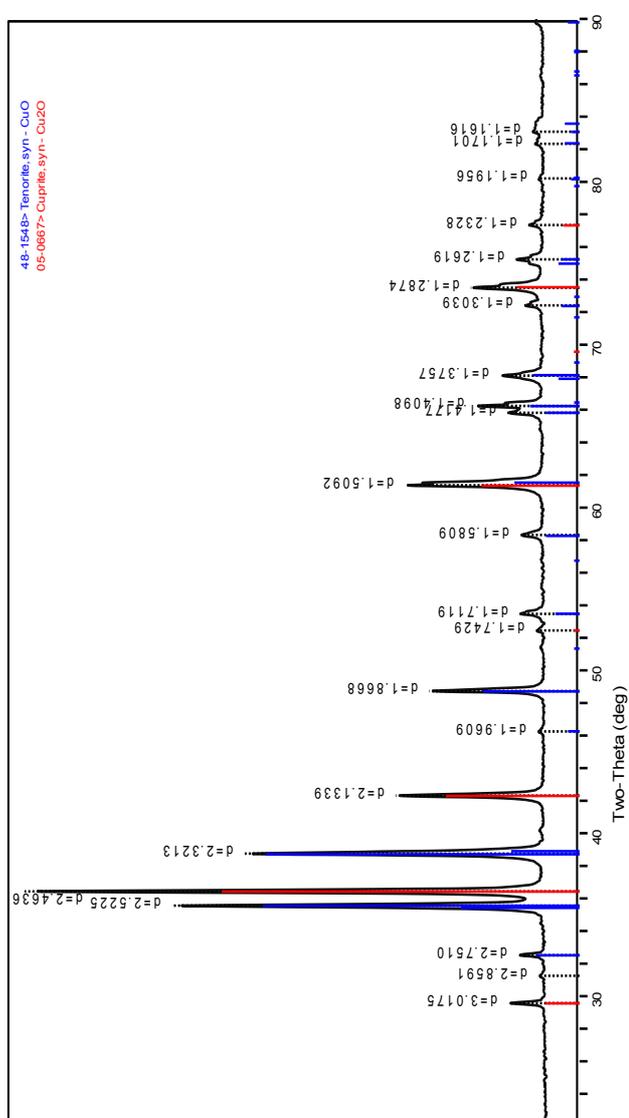


Fig. 21. Difractograma del producto correspondiente al ensayo 5.

El resto de los ensayos que corresponden al apartado de reducción de CuO en argón, esto los ensayos 4, 6 y 9 de la Tabla 1, corroboran las observaciones que se comentan en relación a los ensayos 2, 5, 7 y 8. A continuación se incluyen las gráficas de oxígeno, temperatura y potencia correspondientes a estos ensayos.

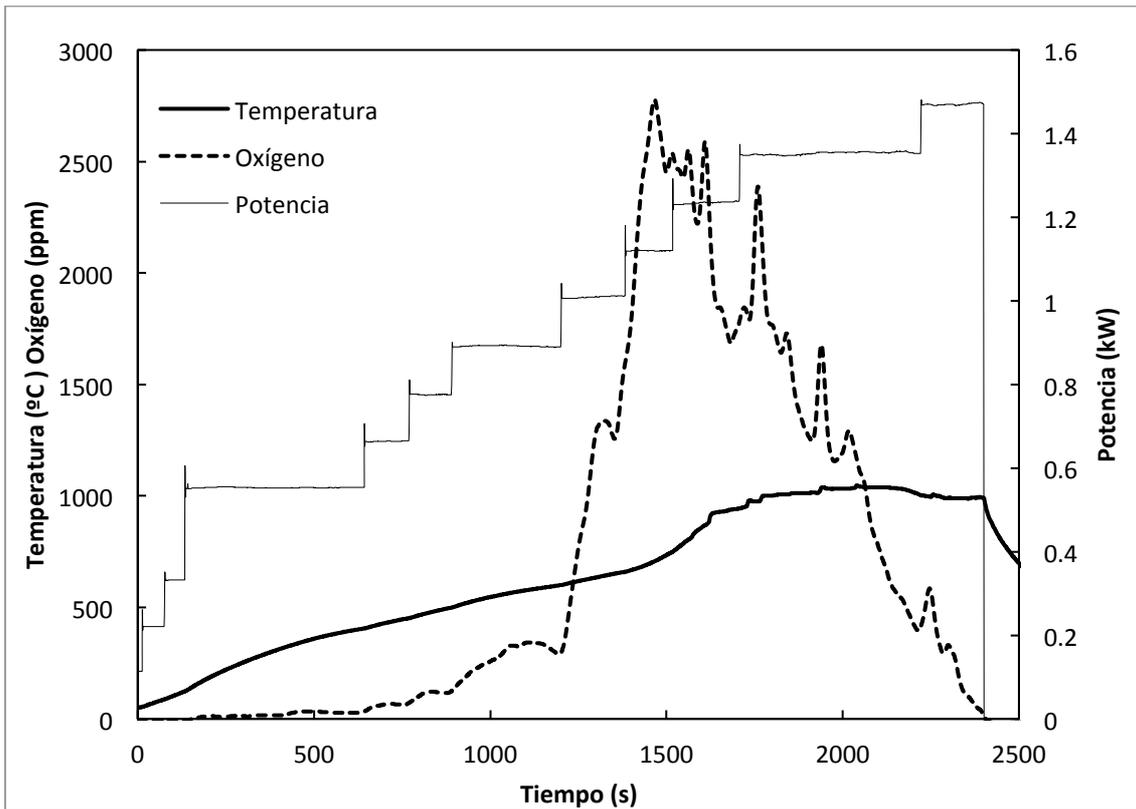


Fig. 22. Ensayo 4. Curva de liberación de oxígeno en ensayo estático, temperatura de referencia medida en la zona posterior de la muestra y potencia incidente. Fundición.

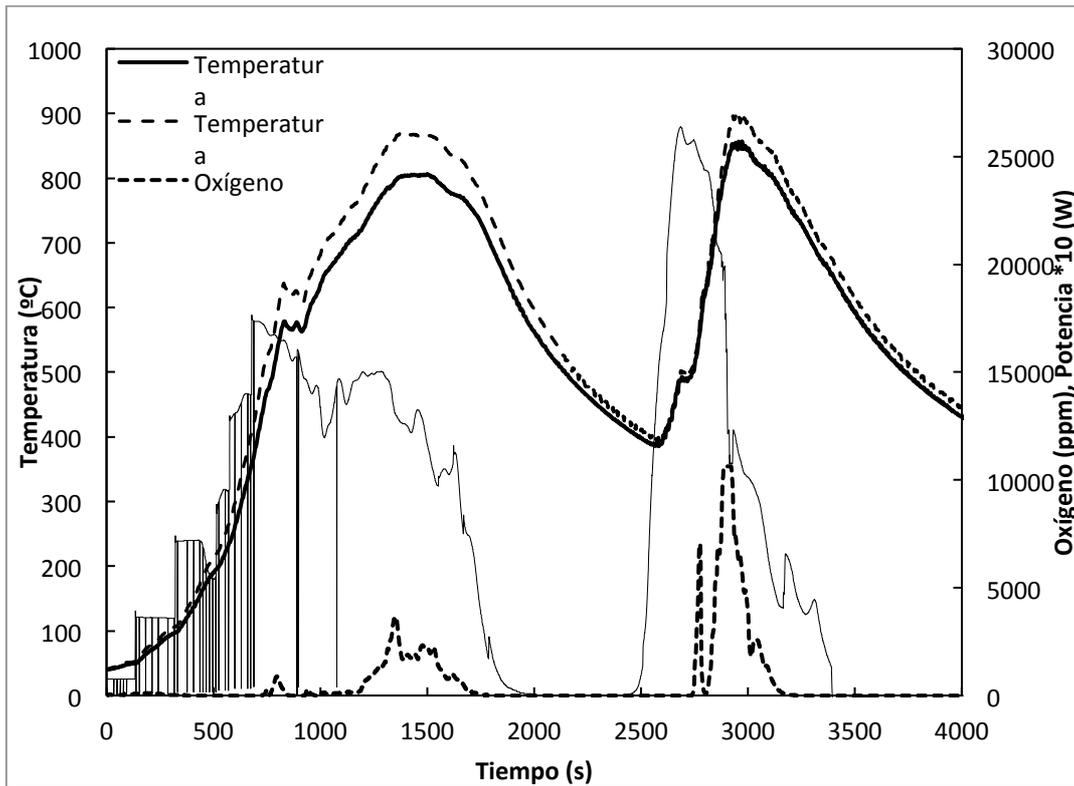


Fig. 23. Ensayo 6. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente.

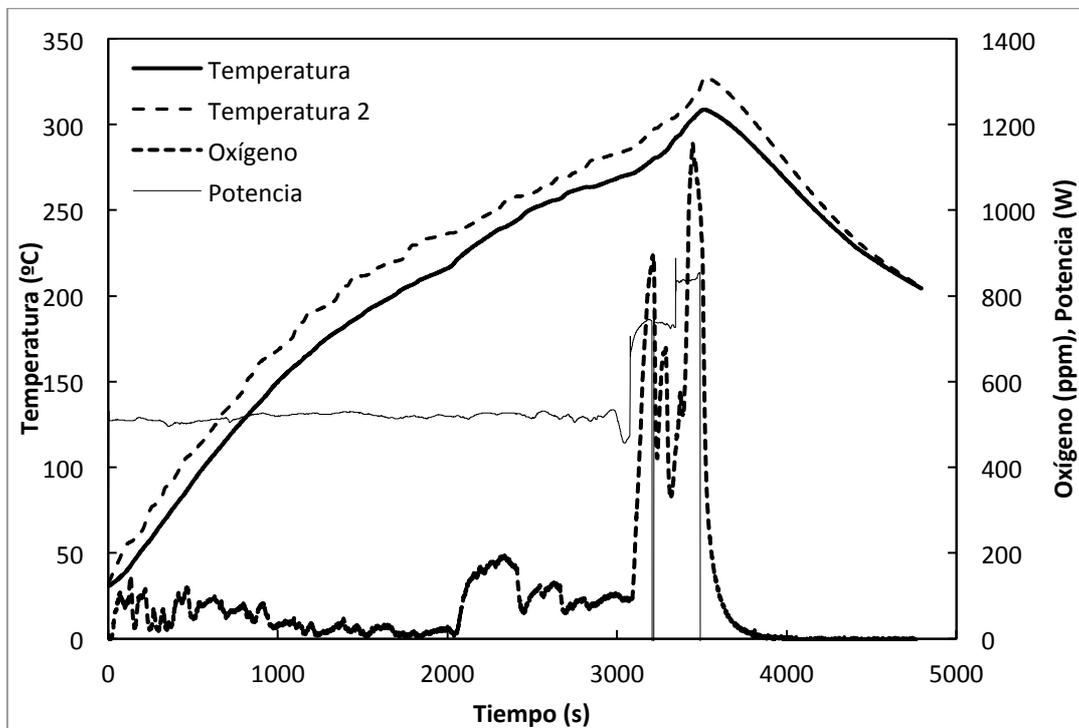


Fig. 24. Ensayo 9. Curva de liberación de oxígeno en ensayo estático, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente. Se evita la fusión de la muestra.

En aquellos ensayos donde se indica que se evita la fusión de la muestra, esto se realizó mediante la observación de la imagen frontal del reactor que continuamente se estuvo monitoreando. Se tomaron algunas instantáneas que muestran el estado del reactivo en determinados momentos, pudiendo apreciar visualmente cómo la muestra comienza a fundir en su superficie. La Figura 25 es un ejemplo de esto. Se trata de una muestra estática y en las imágenes se muestra la evolución de un ensayo que resulta fundido. Concretamente, corresponde con el ensayo estático número 4.

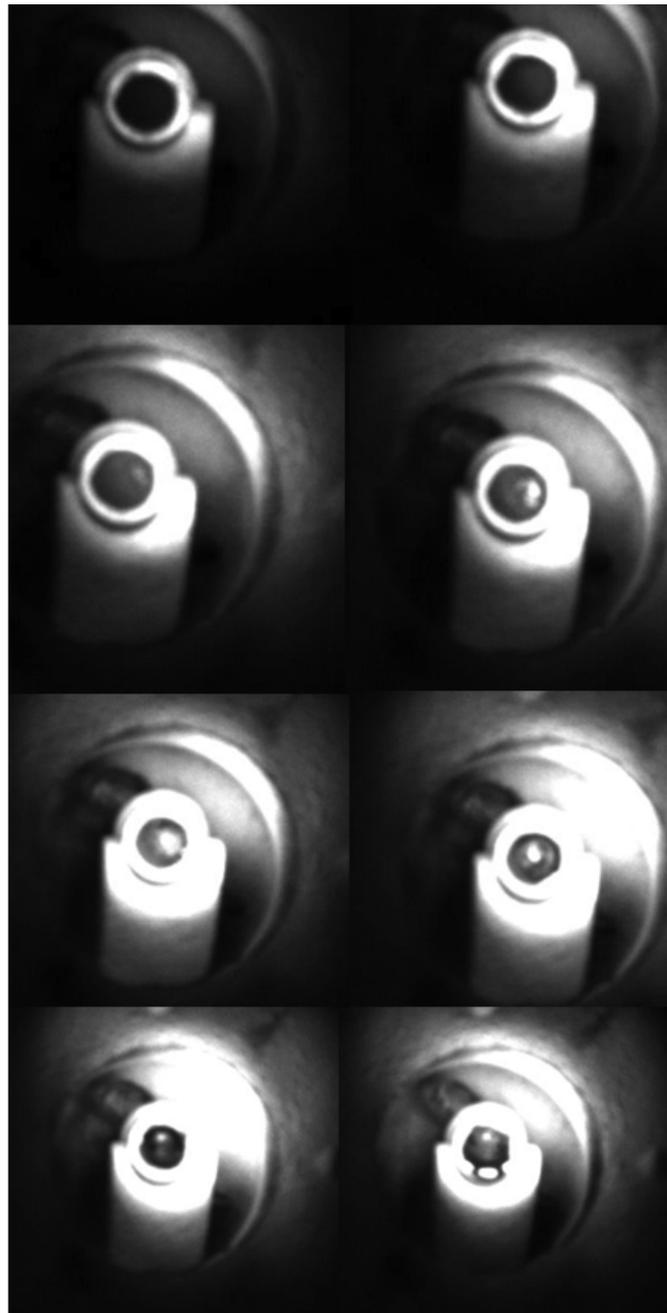


Fig. 25. Evolución del aspecto de la muestra durante un ensayo estático en el que ocurre fundición.

Se ha calculado la conversión química obtenida en cada ensayo. Corresponde con el porcentaje de muestra que ha sido reducido respecto a la cantidad inicial de reactivo. La conversión global obtenida se define como la relación entre la masa de oxígeno total liberado por la muestra durante todo el experimento y el oxígeno estequiométrico correspondiente a la masa inicial de reactivo, según la ecuación:

$$X_A = \frac{\int_0^t [O_2]}{\frac{\alpha \cdot m_A}{c \cdot PM_A} \cdot PM_{O_2}} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde A hace referencia al óxido de partida que corresponda en cada caso y α y c a los coeficientes estequiométricos del reactivo y del oxígeno respectivamente.

Las conversiones obtenidas para la reducción de CuO en Cu_2O , según la Ec. 1 se muestran en la Tabla 2. Se debe tener en cuenta que esta ecuación no sería válida en los casos en que la reducción ha llegado hasta Cu metálico, como ocurre en aquellos casos en que ha habido fundición. No obstante, dado que la difracción de rayos X sugiere que la cantidad de Cu obtenida es baja, estos datos pueden servir para obtener un valor de referencia de conversión también en los casos con fundición.

Tabla 2. Ensayos de reducción de óxido de cobre en argón. Tiempo de tratamiento y conversión obtenida para cada tipo de ensayo.

Ensayo nº	Tipo	Tiempo de tratamiento (s)	Funde (Sí/No)	Conversión
2	Estático	1495	No	15.4%
4	Estático	2401	Sí	40.3%
5	Rotativo	1460	No	79.8%
6	Rotativo	3398	No	58.9%
7	Rotativo	3740	No	79.7%
8	Estático	4644	Sí	60.4%
9	Estático	3490	No	12.1%

De estos análisis preliminares, se concluye que:

- Las conversiones obtenidas en el modo rotativo son mayores que en el modo estático, pudiendo ser estar superiores si se calienta hasta que la muestra funde.

- Al trabajar en modo estático, para que la muestra no funda, hay que evitar proporcionar demasiada potencia. Si se calienta demasiado, la muestra funde, aunque se comprueba que esto no inhibe la reducción. No obstante, en estas condiciones se puede obtener Cu metálico, y el material fundido y re-solidificado, pierde su consistencia original, por lo que probablemente no pueda ser empleado en las aplicaciones que se consideran. Cuando se trabaja evitando que el material funda, sólo se consigue reducir una zona en la superficie de la muestra, mientras que todo el resto de la muestra permanece inactiva.
- Al trabajar en modo rotativo, se consigue reducir más cantidad de material evitando que funda. Se forman pequeñas esferas que no alteran la consistencia de partículas original.
- Al trabajar en modo rotativo, se identifica un valor en la temperatura de referencia en el cual comienza la reacción. Según la disposición experimental en este caso, coincide con 500 °C en la zona externa de la cámara de reacción. El producto se obtiene con una tonalidad rojiza, sugiriendo que mayoritariamente se ha transformado en Cu_2O .
- Se observa una tendencia común entre las curvas de potencia, temperatura y oxígeno, si bien el efecto de la variación de potencia es más acusado sobre la curva de oxígeno que sobre la de temperatura.
- La forma de las curvas de liberación de oxígeno es muy irregular debido al efecto de la irradiancia sobre la muestra, que es variable, y también en el caso rotativo, debido al movimiento de las partículas, que se desplazan por la cámara de reacción generando la liberación de oxígeno en diferentes zonas y con distintas intensidades, variables también en el tiempo.
- Dado que se ha comprobado la posibilidad de obtener cobre metálico, se deja abierta la posibilidad de enfocar estos estudios de tratamiento de óxidos metálicos con concentración solar hacia aplicaciones metalúrgicas de la minería del cobre.

4.2 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE MANGANESO (III) EN ATMÓSFERA INERTE (ARGÓN)

Los experimentos 12, 13, 19 y 20 conducen a la evaluación de la reducción del Mn_2O_3 en atmósfera de argón. Sin embargo, el experimento 13 no es válido porque se termina el argón en mitad del experimento.

Los objetivos coinciden con los indicados en el punto 4.1 respecto al CuO . No obstante, trabajos previos ya han demostrado la reducción de este material en condiciones solares, así que en este caso, el principal objetivo es comparar el comportamiento de la reacción cuando se trabaja en modo estático y en modo rotativo. Las gráficas de potencia, temperatura y oxígeno de los ensayos 12, 19 y 20 se muestran a continuación en las Figuras 26, 31 y 33.

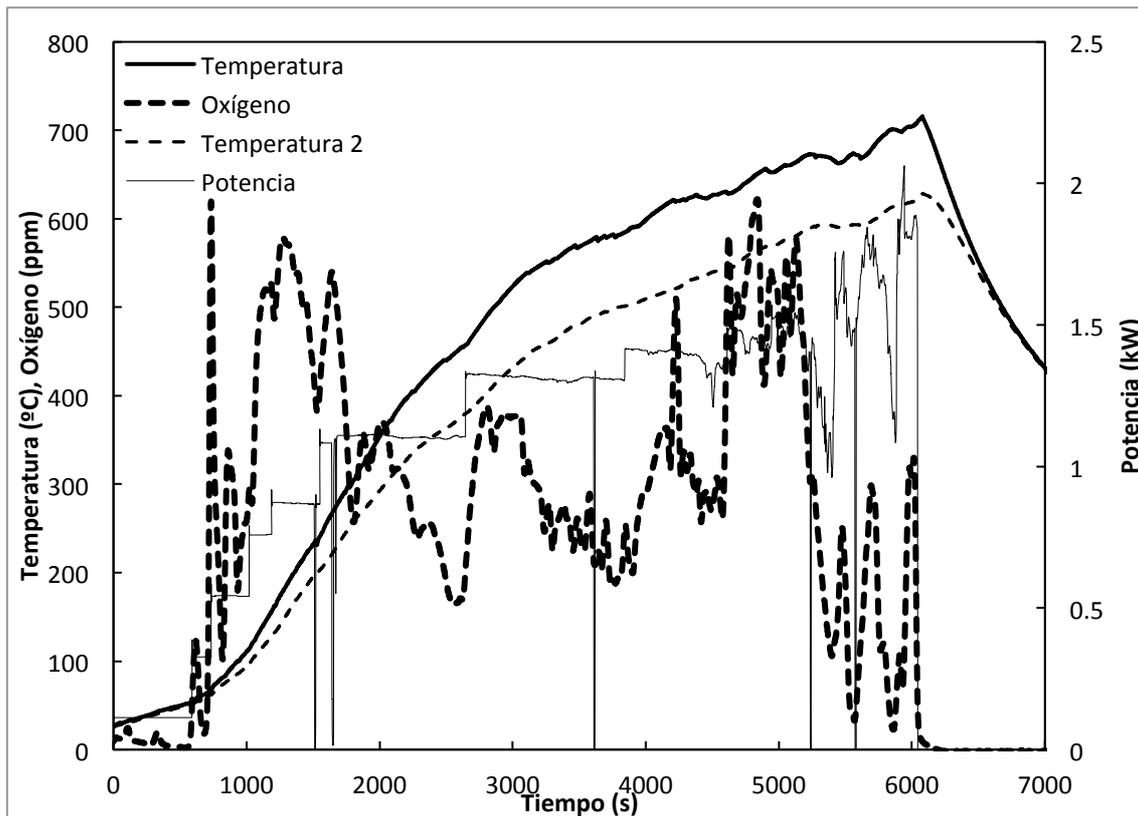


Fig 26. Ensayo 12. Curva de liberación de oxígeno en ensayo estático, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente.

En el ensayo 12 se consigue reducir una gran parte de la muestra. La parte frontal aparece oscurecida debido a un cierto efecto de aglutinamiento de las partículas al recibir la radiación

directamente. También, tal y como muestra la Figura 28 en la gráfica de difracción de rayos X, se ha generado MnO, que es el producto resultante de haber reducido el Mn_3O_4 . Es decir, el Mn_2O_3 se ha reducido hasta Mn_3O_4 , a una temperatura teórica de 900 °C, pero como esta temperatura se ha superado con creces en la zona frontal, ahí se ha producido una nueva reducción hasta MnO, lo que ocurre a una temperatura teórica de 1542. La zona trasera aparece rojiza, correspondiendo con el color del Mn_3O_4 y corroborado por la difracción de rayos X (Figura 29). La conversión calculada, como se indica en la Tabla 3, no es del 100% (este cálculo no es preciso teniendo en cuenta que en la zona frontal se ha generado MnO, igual que ocurría con el CuO al generarse Cu). Esto indica que partes de la muestra en la zona central han quedado sin reducir. La Figura 27 muestra el aspecto de la muestra al ser extraída del reactor, vista por delante y por detrás.

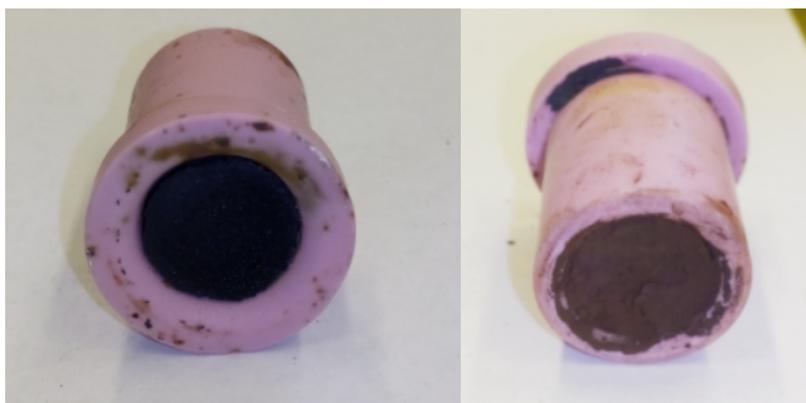


Fig. 27. Producto del ensayo 12, visto por adelante (superficie irradiada) (izquierda) y por atrás (derecha)

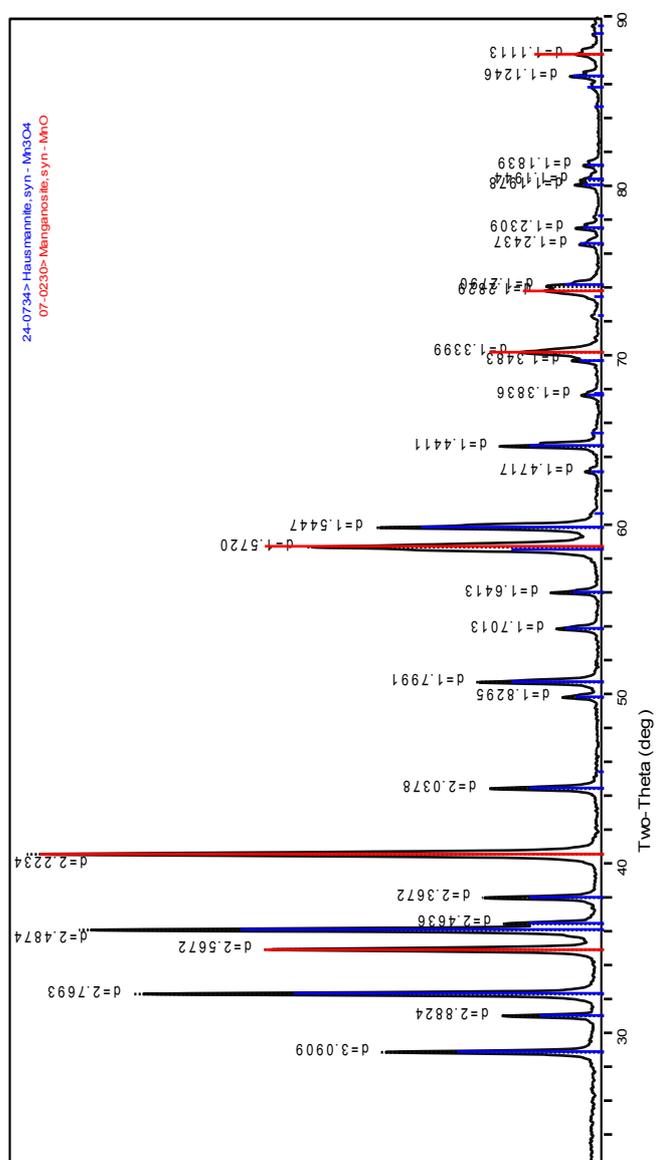


Fig. 28. Difractograma del producto correspondiente al ensayo 12, trozo de muestra tomado en la zona de la superficie delantera.

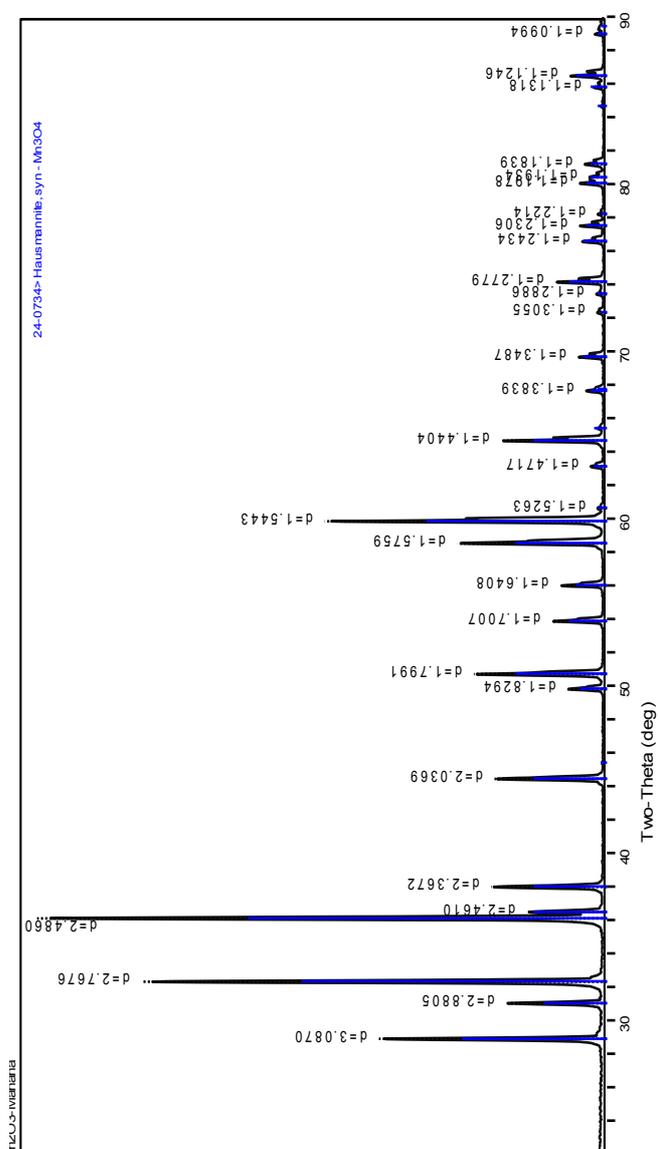


Fig. 29. Diffractograma del producto correspondiente al ensayo 12, trozo de muestra tomado en la zona de la superficie trasera.

La Figura 30 corresponde con un ensayo rotativo, el 19. Se libera ligeramente más oxígeno que en el ensayo 12 y el producto obtenido es Mn_3O_4 prácticamente en la totalidad de la muestra. La Figura 31 muestra una imagen del producto, donde al igual que en el caso del CuO se aprecia la formación de esferas. Esto se atribuye al efecto de la rotación. La Figura 32 muestra el difractograma donde se corrobora que, efectivamente, se ha obtenido Mn_3O_4 con la leve presencia aún del reactivo (pequeñas zonas negras en la fotografía de la Figura 31). En este caso se trabajó manteniendo una rampa de temperatura constante (aproximadamente) con el objetivo de poder reproducirla con fines comparativos en el ensayo siguiente.

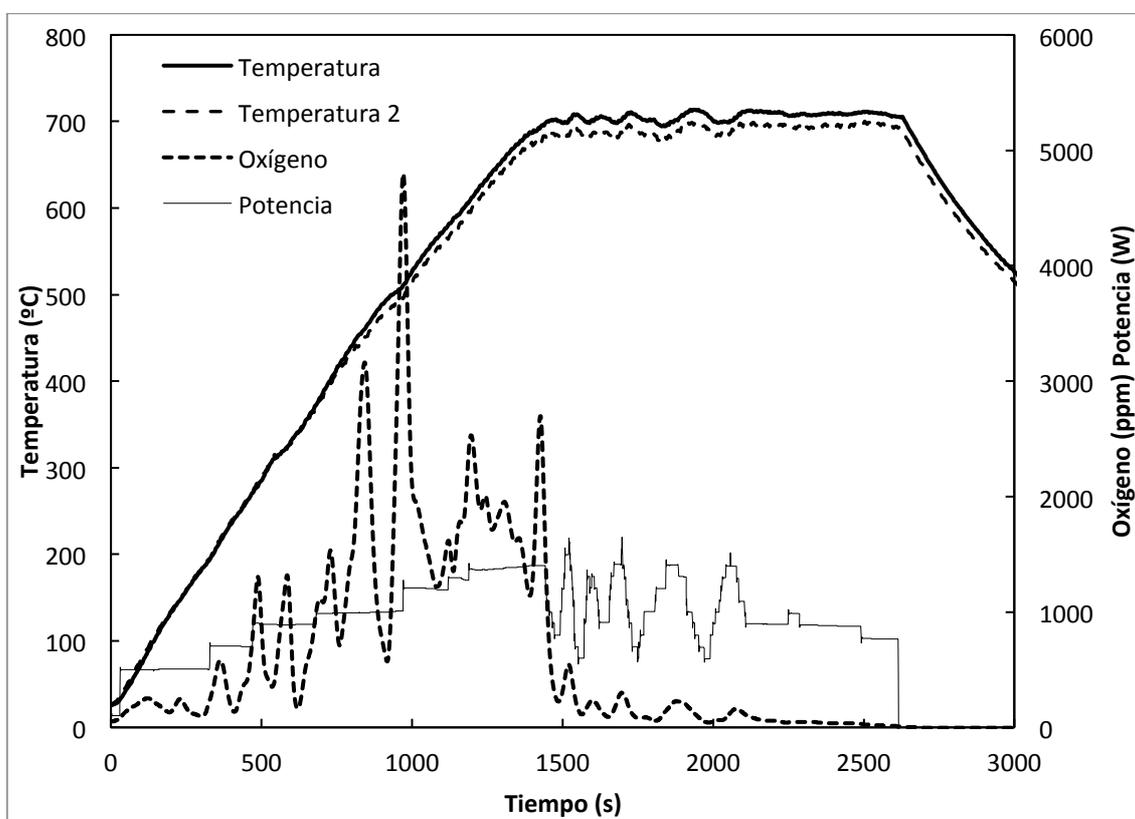


Fig 30. Ensayo 19. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente.



Fig. 31. Producto de ensayo rotativo. Se forman pequeñas esferas y el producto experimenta un cambio cromático hacia el color del Mn_3O_4 .

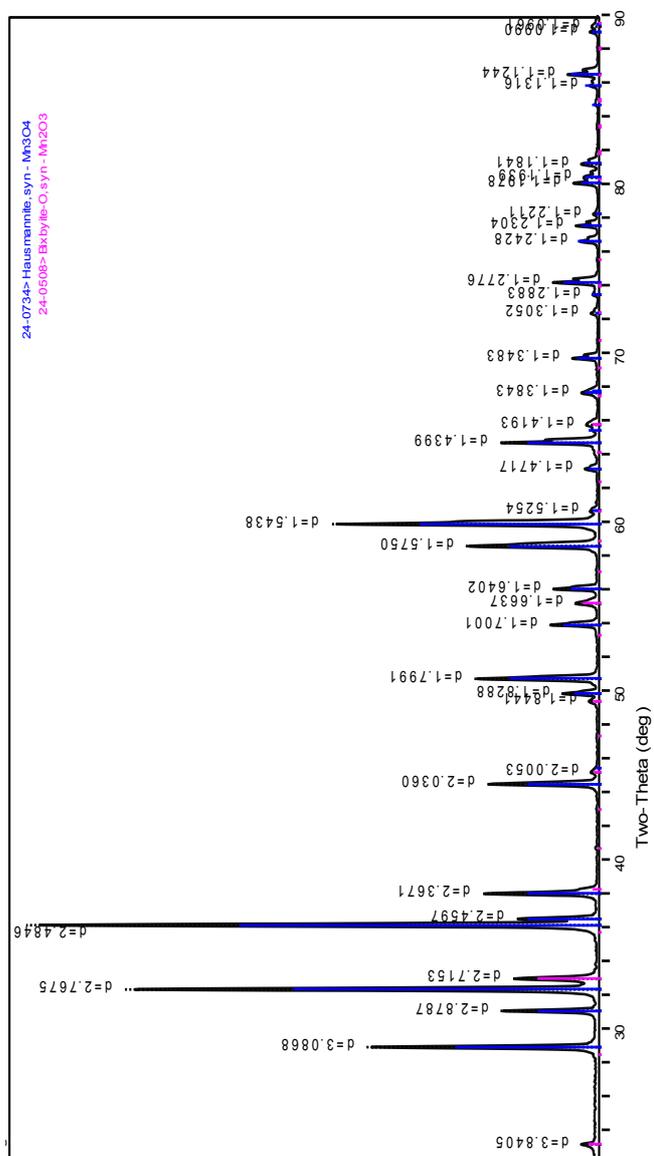


Fig. 32. Difractograma del producto correspondiente al ensayo 19.

Se observa que la cantidad de oxígeno liberada, esto es, la conversión de la reducción, en los ensayos 12 y 19 son similares (ligera superior el ensayo rotativo). Sin embargo, los tiempos requeridos para conseguir estas conversiones son muy diferentes, siendo hasta 4 veces superior el caso estático. En este caso, se calentó más lentamente, para evitar que, como ocurría con el CuO, el material fundiera. No se fundió en el ensayo 12 pero si se superó la temperatura esperada en la parte frontal, hasta generar MnO. En el experimento 19 no se obtuvo MnO, ni hubo fusión, ni se cambió la consistencia del material, lo que indica un comportamiento más adecuado para emplear el producto en las aplicaciones estudiadas.

Dado que en el ensayo 12 el calentamiento fue mucho más lento que en el ensayo 19, se realizó un nuevo experimento estático, calentando esta vez a una velocidad similar al ensayo 19. Se trata del ensayo 20. Este ensayo dio lugar a una fusión parcial de la muestra en su superficie, por lo que se cortó el aporte de radiación. La gráfica correspondiente y las imágenes frontal y trasera se muestra en las Figuras 33 y 34.

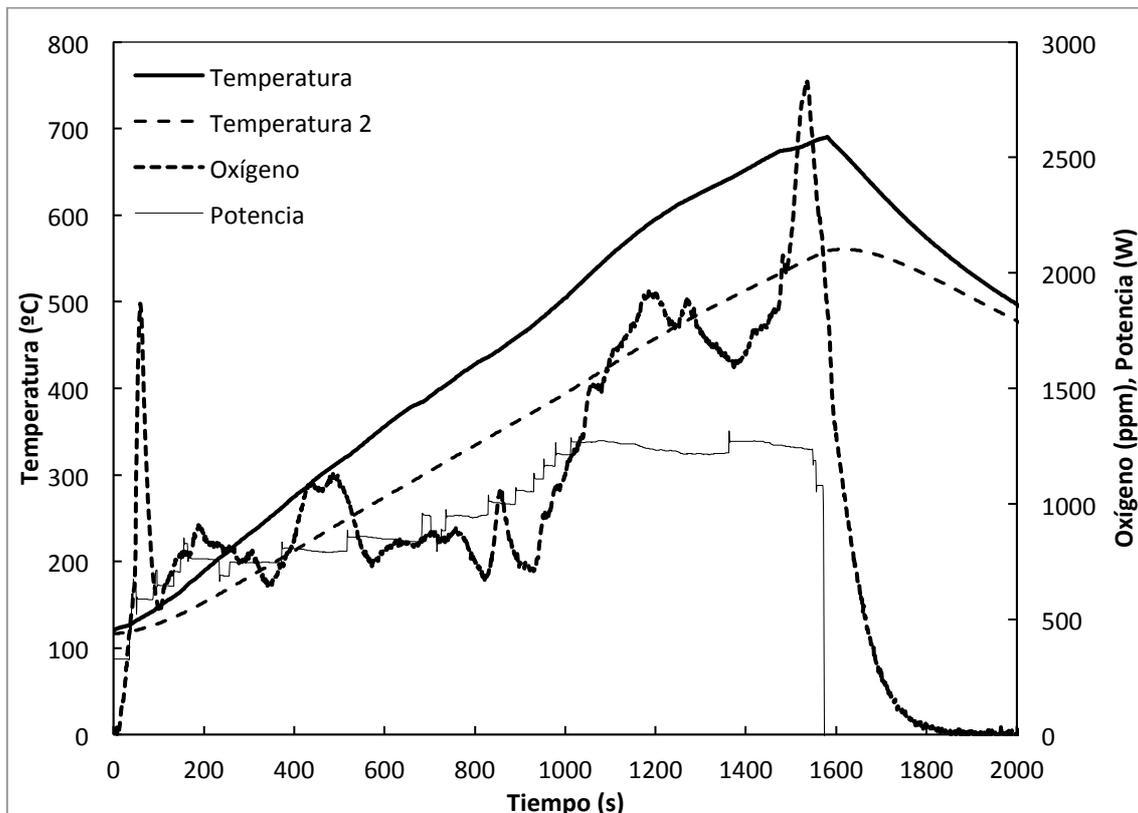


Fig 33. Ensayo 20. Curva de liberación de oxígeno en ensayo estático, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente.

El pico de liberación de oxígeno correspondiente con los 1500 segundos de tratamiento tuvo lugar cuando se comenzó a observar la fundición de la zona frontal de la muestra. Esto indica que la fundición no inhibe la reacción pero, igualmente no interesa para no modificar la consistencia del material.

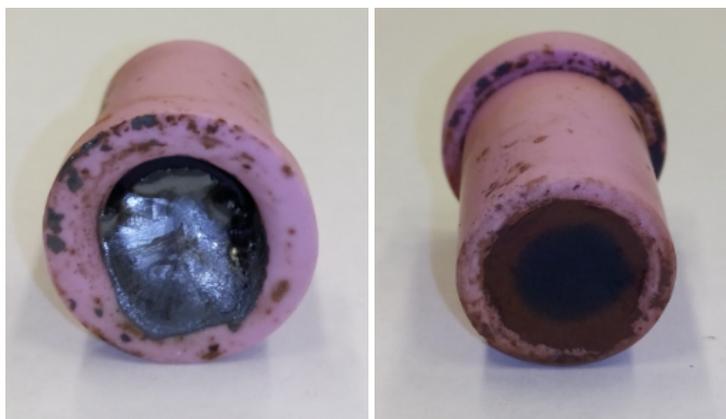


Fig 34. Producto obtenido del ensayo 20. La zona delantera está fundida (izquierda) y la trasera ha reaccionado parcialmente (derecha).

Dada la diferencia de colores, se aprecia claramente el límite de reacción en la zona trasera de la muestra. Así, la zona rojiza corresponde con el Mn_3O_4 y la zona negra con el Mn_2O_3 sin reaccionar.

Las principales conclusiones extraídas en este apartado son:

- El Mn_2O_3 se reduce más fácilmente que el CuO , muy probablemente debido a que su temperatura de reacción es inferior.
- El comportamiento relativo de las variables potencia, temperatura y concentración de oxígeno es también equiparable al caso de CuO . Se observa sobre todo que los incrementos de potencia llevan asociados un incremento súbito en la curva del oxígeno.
- Calentando lentamente este material, y con este tamaño de muestra, es posible reducir casi la totalidad de una muestra estática. Sin embargo, se requieren elevados tiempos de tratamiento térmico. Si el calentamiento se hace de forma más rápida, la superficie irradiada de la muestra fundirá.
- El modo rotativo permite alcanzar altas conversiones sin fundir la muestra.

4.3 CICLADO DEL ÓXIDO DE COBRE (II) EN AIRE

Una vez que fue demostrada la reducción del óxido de cobre, reacción endotérmica que requiere alta temperatura, trabajando en las condiciones de solarización que ofrece el horno solar HoSIER y el reactor rotativo, se procedió a la comprobación experimental del ciclado del óxido de cobre en aire.

Se comprobó que el mejor comportamiento, en términos de conservación de la consistencia del material y maximización de la conversión química, se obtuvo trabajando en modo rotativo. La cantidad de material seleccionado, 10 g, también se comprobó ser apropiada. La potencia radiativa disponible con el horno solar era mucho más que suficiente para reducir el CuO.

No obstante, los experimentos 11A y 11B sirvieron de toma de contacto trabajando con aire. Se empleó una muestra estática en esos casos por precaución, ya que en el experimento 10, que no fue válido, se rompió la ventana debido a que se precipitó el crisol rotativo sobre ella. Se mantuvieron las condiciones de trabajo previas y solamente se sustituyó el gas de arrastre por aire con el mismo caudal. Los experimentos se denominaron 11A Y 11B porque no se extrajo la muestra del reactor entre uno y otro. Al terminar el experimento 11A, se apreció visualmente que la muestra mantenía un aspecto muy similar al de antes del tratamiento térmico. Pudo haberse reducido parcialmente y oxidado después. La gráfica de liberación (y consumo) de oxígeno presenta subida y bajadas. Las subidas muestran bastante correspondencia con incrementos notables en la potencia radiativa. Se aprecia, hacia $t=900$ s y $t=2500$ s que igualmente los descensos súbitos de potencia podrían ser los generadores de un pico de oxidación (consumo de oxígeno).

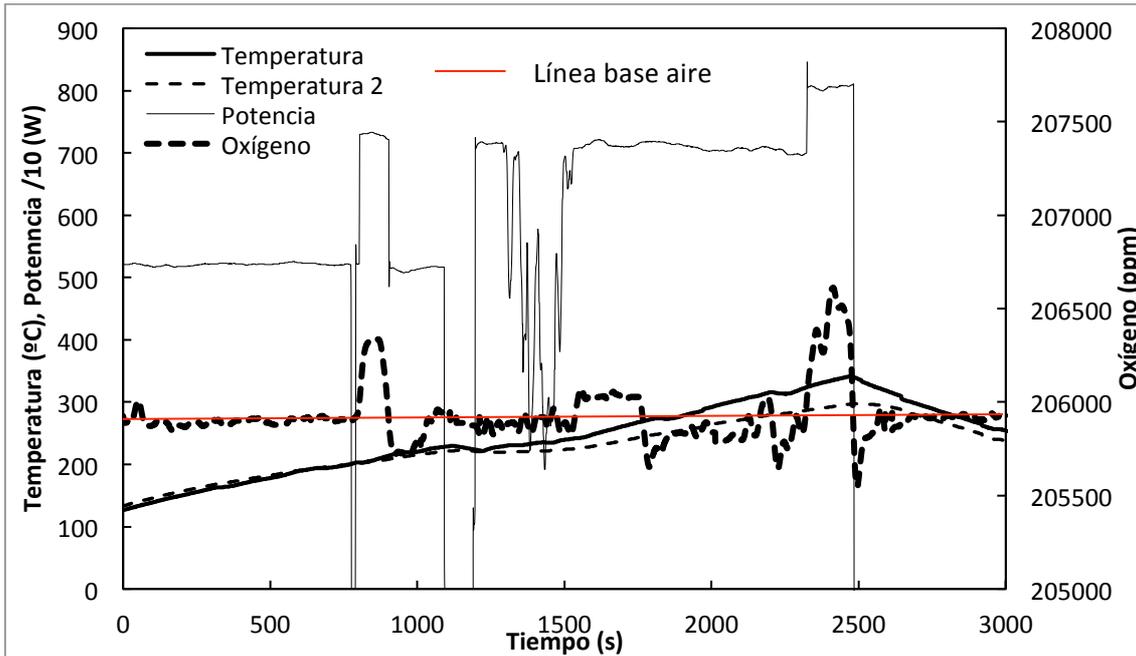


Fig 35. Ensayo 11A. Curva de liberación de oxígeno en ensayo estático con aire, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente.

Como se ha comentado, el aspecto de la muestra al cortar el aporte de radiación, en color y consistencia era similar al inicial. Por ello se esperó a que se enfriara y se comenzó un tratamiento térmico sin extraer la muestra del reactor. Corresponde con el experimento 11B, que se muestra en la Figura 36. En este caso, también se observan fluctuaciones en la curva del oxígeno, sin embargo, el comportamiento observado no es muy clarificador.

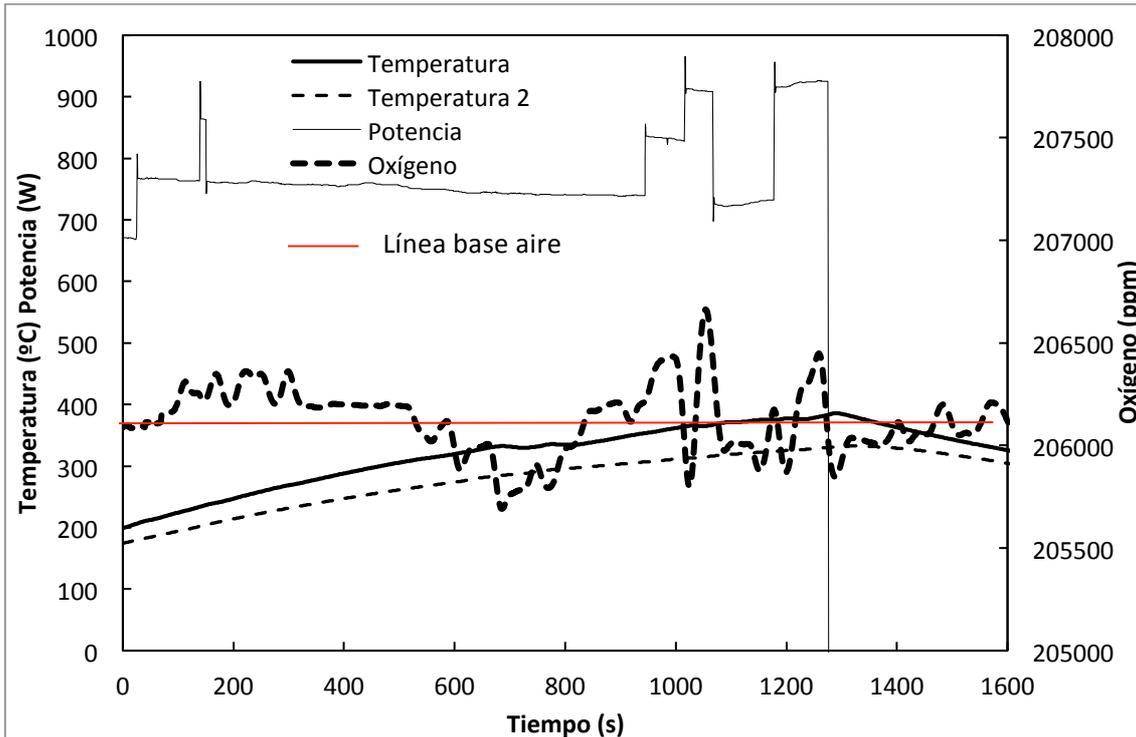


Fig 36. Ensayo 11B. Curva de liberación de oxígeno en ensayo estático con aire, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente.

La Figura 37 muestra la gráfica de difracción de rayos X del experimento, una vez que la muestra fue extraída del reactor tras el experimento 11B. Se trata de un trozo de muestra correspondiente a la parte superficial irradiada. Aparecen picos correspondientes tanto al CuO como a Cu_2O , como es esperable tras haber sometido la muestra a reducción y posterior oxidación, ambas parciales. Si se compara con el ensayo 2, donde sólo hubo reducción, se aprecia que la cantidad de CuO presente, incluso en la zona superficial, es mayor.

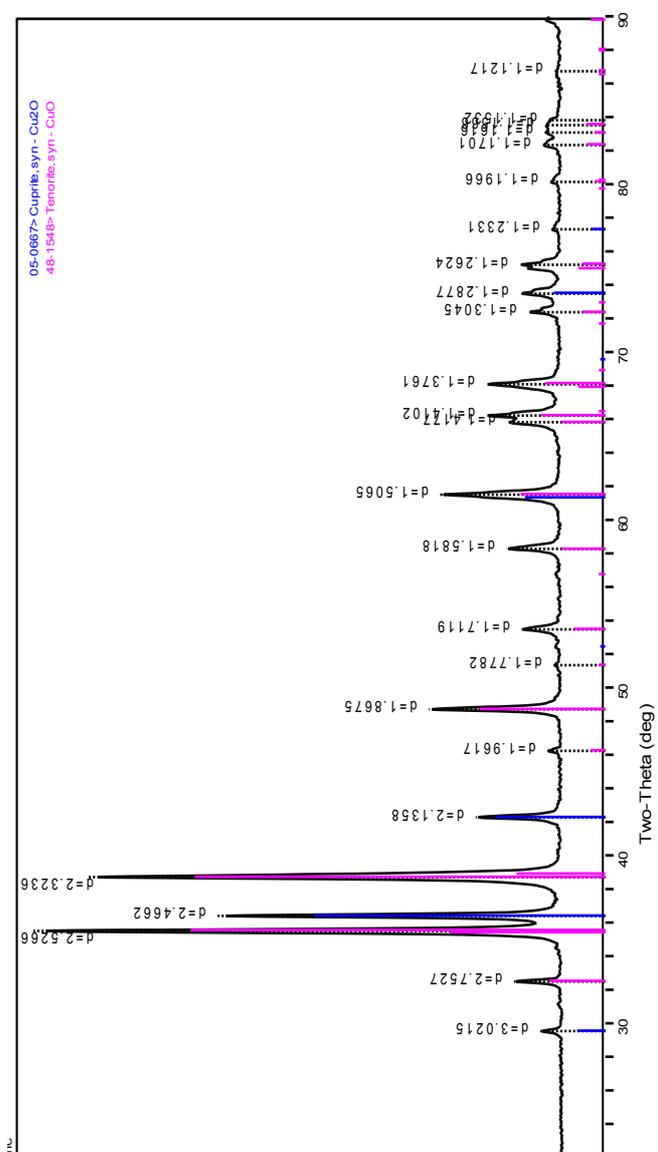


Fig. 38. Difractograma del producto correspondiente al ensayo 11.

Los experimentos 14, 15 y 16 consistieron en realizar subidas y bajadas de temperatura controladas con el fin de provocar una serie de ciclos de reducción y oxidación. Se tomó como rango de valores de la temperatura de referencia 1000-700 °C porque empíricamente se observó que eran valores a los cuales, respectivamente, tenía lugar la reducción sin que la muestra fundiese y el oxígeno, tras consumirse, regresaba a la línea base.

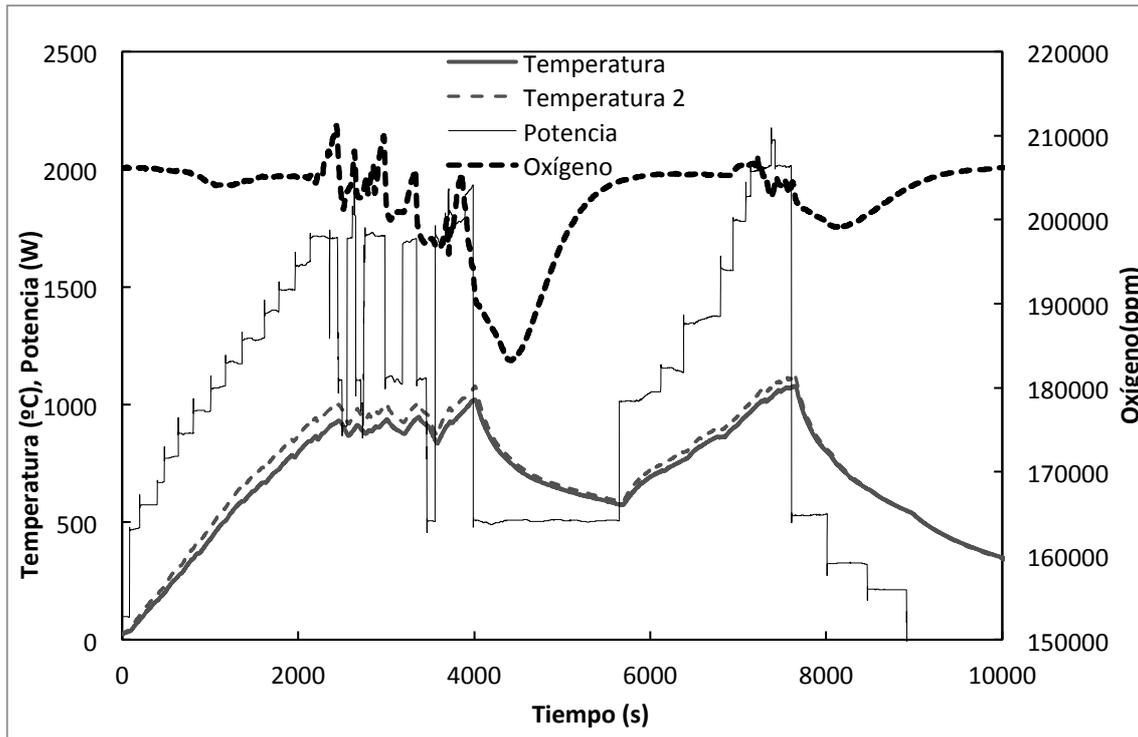


Fig. 39. Ensayo 14. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo con aire, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente. Ciclado.

En la Figura 39 se observa que al principio del experimento 14, se produce una liberación de oxígeno con forma irregular. Seguidamente aparecen una serie de efectos en el comportamiento de la curva de oxígeno que no pueden ser directamente y exclusivamente atribuidos a un proceso re-dox entre el CuO y el Cu_2O . El pico negativo que aparece hacia los 4000 segundos de ensayo tiene un área tan grande que su integral supera el 400 % del total del oxígeno disponible en 10 g de CuO para su intercambio en el proceso re-dox, lo cual, evidentemente indica que hay otra fuente de consumo de oxígeno, o lo que es más probable, se han producido errores en la medida del analizador de oxígeno. Por lo tanto, este ensayo se descarta en cuanto a los resultados de concentración de oxígeno. La caracterización de la muestra por difracción de rayos X (Figura 40) determina que el producto final es una mezcla de CuO y Cu_2O , por lo que sí ha tenido lugar, al menos una reducción.

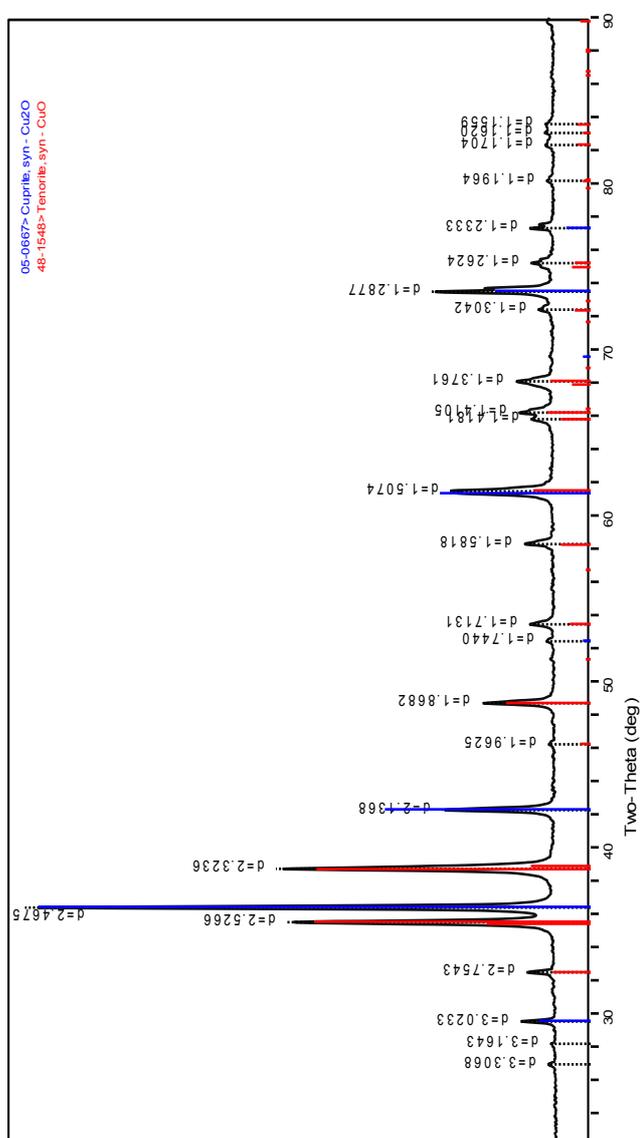


Fig. 40. Difractograma del producto correspondiente al ensayo 14.

Además, como se puede comprobar en la Figura 41, la muestra aparece de una tonalidad similar a la del reactivo, pero con algunos reflejos rojizos a causa de la presencia de Cu_2O . Por otro lado, también se generan esferas como ocurría en los ensayos rotativos con argón (ver Figura 20). El mismo aspecto visual tienen los productos obtenidos en los ensayos 15 y 16.



Fig. 41. Producto de ensayo rotativo con aire (ciclado). Se forman pequeñas bolas y el producto presenta un color próximo al del CuO (negro) con algunas tonalidades rojizas a causa de la presencia de Cu_2O .

La Fig. 42 muestra la gráfica correspondiente al ensayo 15. En este caso, se aprecian unos picos de liberación de oxígeno bastante pronunciados, alcanzando una conversión en la etapa de reducción del 40% (primer pico de reducción). Seguidamente se genera un consumo de oxígeno que indica una posible oxidación de la muestra, pero se trata de picos de menor área que los de reducción (correspondería a aproximadamente un 9% de conversión). Los resultados indican que la cantidad de material reducido es considerablemente superior a la cantidad que después se oxida. El ciclo se repite una segunda vez. En mitad del experimento se pierde la recepción de la señal de temperatura desde el adquisidor entre los segundos 3114 y 3706, lo que impide controlar la forma de la curva de temperatura. Después de este incidente se vuelve a calentar para conseguir un pico de temperatura similar al realizado en primer lugar para repetir el ciclo. Se observa que la liberación de oxígeno comienza cuando la temperatura de referencia alcanza aproximadamente $800\text{ }^\circ\text{C}$. Como durante la segunda rampa de calentamiento no se llega a este valor, no aparece pico de reducción. Después, en la tercera

vez sí hay se liberación oxígeno. La cantidad de material reducido es menor que en primer caso, con un pico de oxidación también ligeramente menor. La difracción de rayos X, de nuevo, muestra una mezcla de CuO y Cu₂O en el producto final.

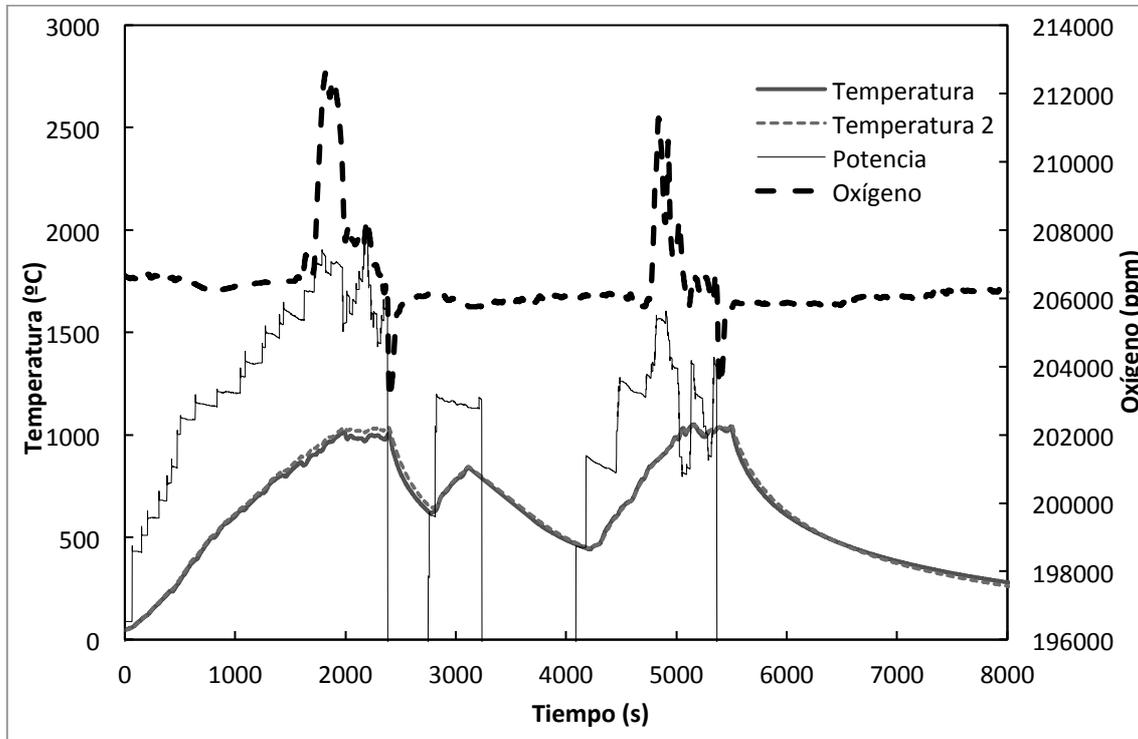


Fig 42. Ensayo 15. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo con aire, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente. Ciclado.

Se observa como el consumo de oxígeno se desencadena rápidamente al bajar la potencia, ya que la bajada de la temperatura de referencia ocurre segundos después.

En el ensayo 17 se realizaron tres ciclos de subida y bajada de temperatura que dieron lugar a los correspondientes picos de liberación y consumo de oxígeno. Al igual que en el ensayo 16, se observa que la reducción fue más efectiva que la oxidación, con mayores conversiones. Por otro lado, la cantidad de material que reacciona también disminuía con cada ciclo. Los resultados igualmente indican que el producto final es una mezcla de CuO y Cu₂O (Figura 44).

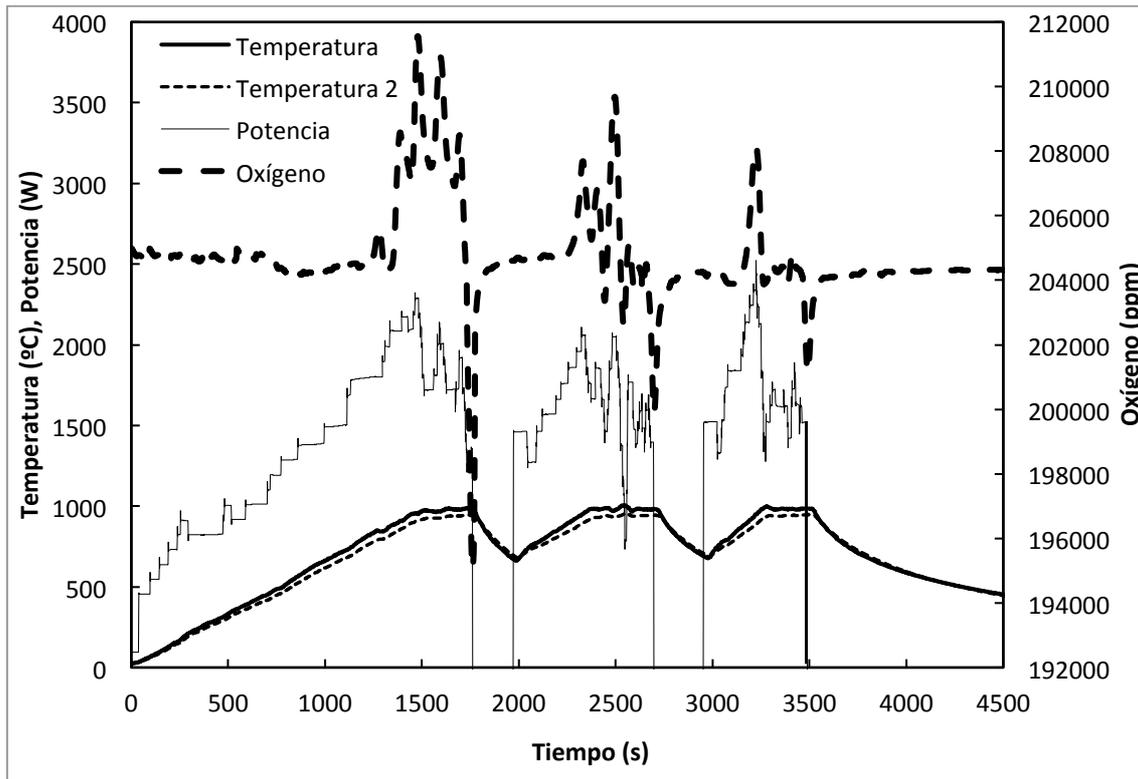


Fig 43. Ensayo 16. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo con aire, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente. Ciclado.

Las Figura 42 y 43 son un buen indicativo de que el material reduce y oxida en presencia de aire a temperaturas alcanzables con sistemas de concentración solar. Para conseguir el comportamiento ideal, en el que los picos de reducción tengan el mismo tamaño y que éste se mantenga con el tiempo, será requerido un estudio más exhaustivo de las condiciones de trabajo, desde la masa de material, el tamaño de partícula, la rampa de temperatura y la homogeneidad de la temperatura en toda la muestra (la falta de la cual, probablemente, genera la liberación del oxígeno con subidas súbitas sucesivas).

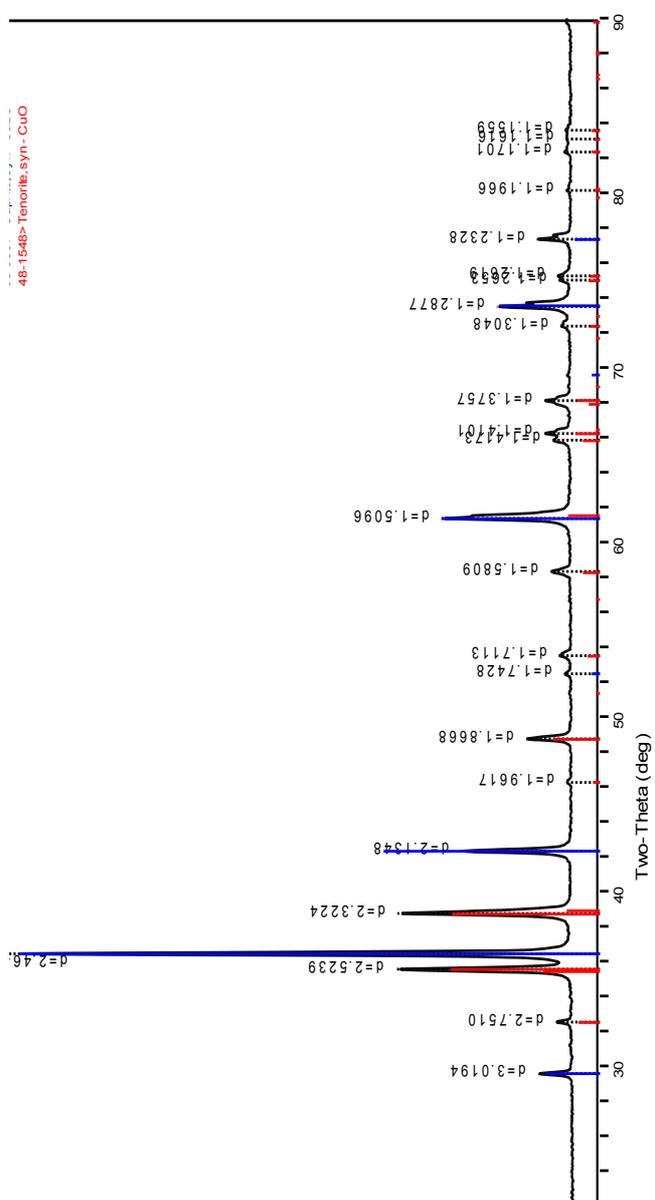


Fig. 44. Difractograma del producto correspondiente al ensayo 15.

Las principales conclusiones de este apartado son:

- Trabajando a temperaturas moderadas es posible reducir y oxidar el par CuO/Cu₂O, sin fundir el material ni modificar su consistencia. Esto demuestra sus propiedades aptas para el almacenamiento termoquímico de energía solar.
- Dado que los picos de reducción y oxidación obtenidos tienen distintas áreas, se deben optimizar las condiciones de trabajo con el objetivo de conseguir un elevado número de ciclos sin perder capacidad de almacenamiento. Además, se debe conseguir que todo el material de la muestra participe en la reducción y oxidación (100 % de conversión).

4.4 CICLADO DEL ÓXIDO DE MANGANESO (III) EN AIRE

Siguiendo la misma lógica que con el óxido de cobre, se realizaron experimentos de ciclado en aire partiendo del Mn₂O₃, con el objetivo de evaluar su potencial como material de almacenamiento termoquímico de energía. Corresponde con los ensayos 17 y 18.

Partiendo de la experiencia adquirida con el CuO en los ensayos 14, 15 y 16, se realizaron ciclos de subida y bajada de temperatura esperando detectar una liberación de oxígeno y un consumo respectivamente. Pese a que no se ha publicado aún ningún trabajo al respecto del ciclado del Mn₂O₃ en aire, se tiene conocimiento de que la Unidad de Procesos de Alta Temperatura de IMDEA Energía, según sus palabras, ha conseguido ciclar este material empleando para ello un reactor de lecho fluidizado al que se le introduce aire caliente. En comparación con dicho trabajo, los experimentos mostrados en el presente informe incorporan dos diferencias substanciales: el tipo de reactor empleado (rotativo versus fluidizado) y el modo de calentamiento (radiación solar directa versus aire caliente).

Las Figuras 45 y 46 muestran los gráficos correspondientes a los ensayos 17 y 18 y cómo el esperado ciclado no tiene lugar. En los dos casos aparece una liberación de oxígeno cuando la temperatura de referencia alcanza unos 600°C.

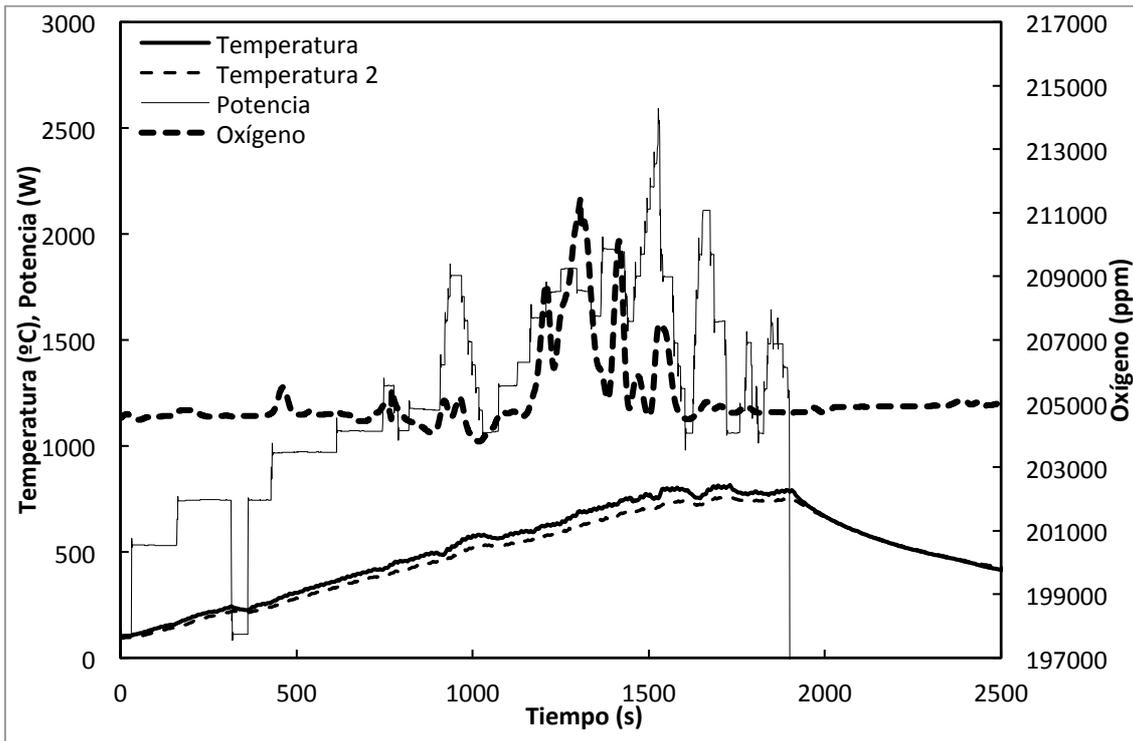


Fig 45. Ensayo 17. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo con aire, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente. Ciclado.

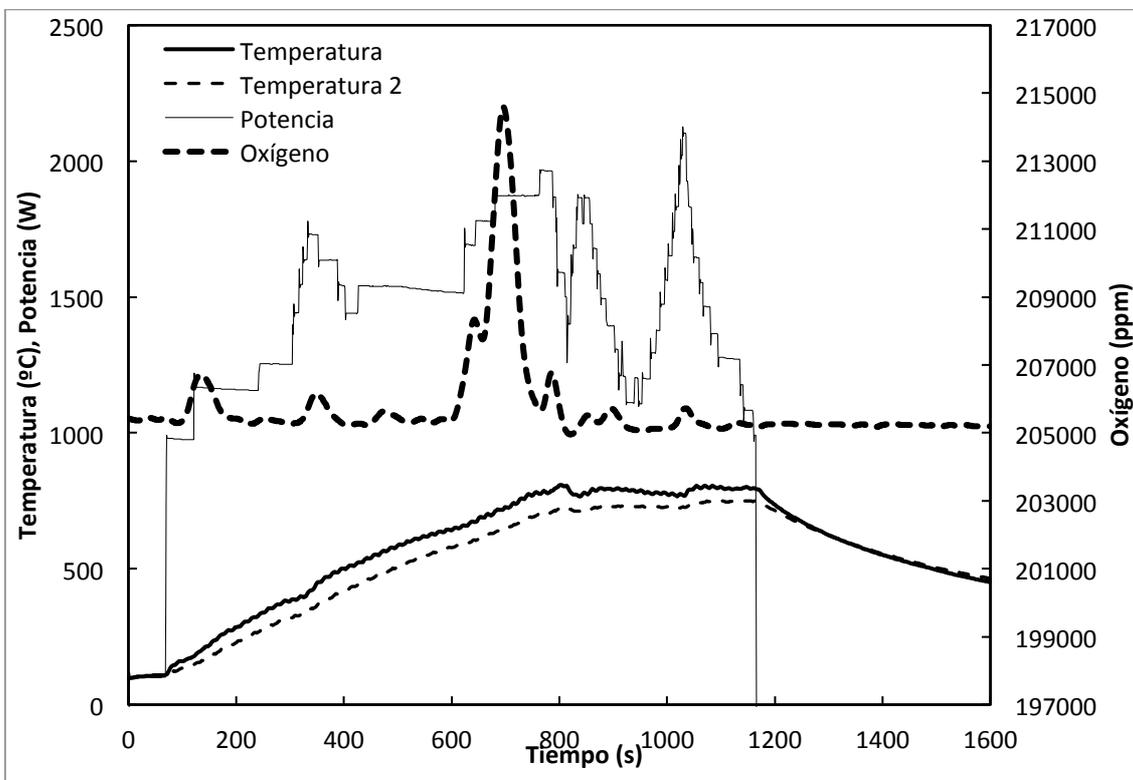


Fig 46. Ensayo 18. Curva de liberación de oxígeno en ensayo rotativo con aire, temperatura de referencia medida en la zona externa de la cámara de reacción y potencia incidente. Ciclado.

Cuando se corta el aporte de radiación, y potencia y temperatura de referencia caen, no se observa un consumo de oxígeno asociado a una posible oxidación. Al extraer la muestra del reactor, tiene el aspecto observado en la Figura 47.



Fig. 47. Producto de ensayo rotativo con aire (ciclado) (ensayo 17). Aparece una fracción marrón-rojiza correspondiente a la parte reducida a Mn_3O_4 .

El color marrón-rojizo corresponde a la fracción de muestra reducida. El color negro, dado que no parece haberse producido una oxidación, debe de corresponder a la parte de reactivo que no ha reaccionado. Los cálculos de conversión indican que en cada caso (ensayos 17 y 18) se ha reducido un 53.3% y un 39.1 %. El difractograma de rayos X (Figura 48) indica que el producto final es una mezcla de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 .

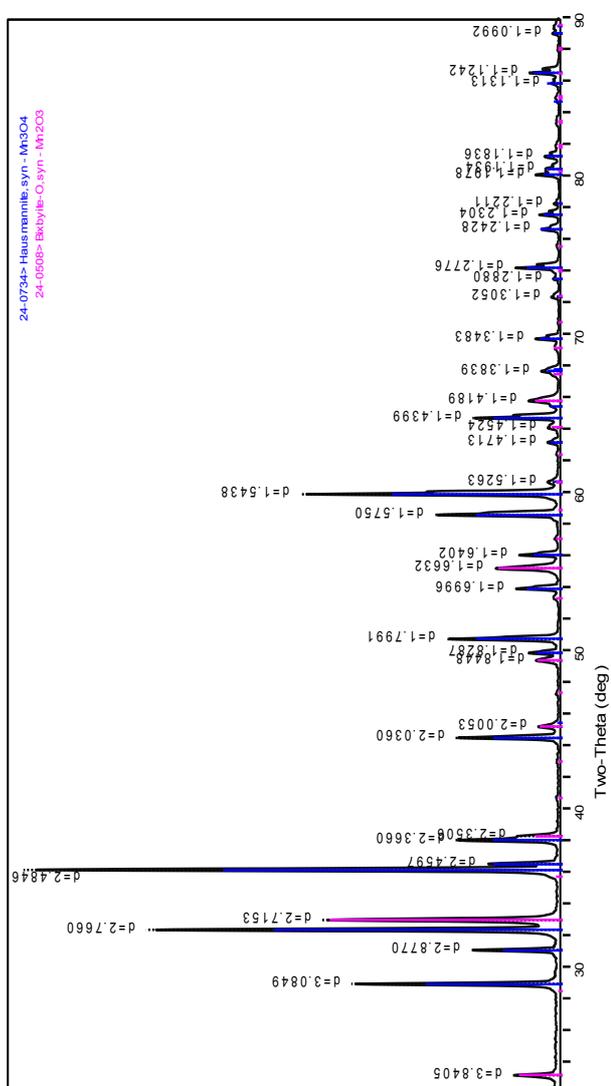


Fig. 48. Difractograma del producto correspondiente al ensayo 17.

A la vista de los resultados, podría ocurrir que haya algún parámetro de operación que impida la reducción. Quizás la formación de esferas asociada al movimiento rotativo del reactor



perjudique la cinética de oxidación. También podría ocurrir que el modo de calentamiento directo con radiación, en comparación con el aire caliente, no sea el adecuado para la oxidación. Se debe profundizar en estos estudios para esclarecer las causas por las que no se puede ciclar el material.

Las principales conclusiones extraídas de este apartado son:

- Con las condiciones de operación elegidas, el ciclado reducción-oxidación entre el Mn_2O_3 y el Mn_3O_4 no es posible. Partiendo del Mn_3O_4 , este reduce, pero después la oxidación no tiene lugar.
- Se debe examinar las causas de que no haya ciclado dado que otros grupos de investigación comunican haberlo conseguido.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado el correcto funcionamiento del reactor rotativo RR-HoSIER para la reducción y oxidación de óxidos metálicos alimentadas por energía solar. El reactor (y el horno) permite alcanzar las temperaturas necesarias en todos los casos, tiene un correcto funcionamiento mecánico, tanto en modo estático como en modo rotativo, y no presenta problemas de estrés térmico o exceso de temperatura.

El óxido de cobre (CuO) se ha reducido hasta Cu_2O en modos estático y rotativo, comprobando que el segundo da lugar a mayores conversiones evitando la fusión de la muestra. En el modo estático la muestra puede llegar a fundir, lo cual no impide el desarrollo de la reducción pero sí cambia la consistencia del material.

La reducción se ha comprobado en atmósfera de argón. Después se ha sustituido el gas de arrastre por aire y se ha comprobado que aparecen reducciones y oxidaciones. Cuando la temperatura se ha incrementado y descendido de forma controlada, se ha conseguido también controlar las reducciones y oxidaciones del material, generando ciclos de carga y descarga de energía termoquímica. Es decir, se ha demostrado la capacidad del par CuO/Cu_2O para almacenar y ceder energía química. Sin embargo, no se ha conseguido aprovechar el



100% del material en estas reacciones, y se han obtenido conversiones menores en el caso de la oxidación que en el de la reducción. Además de esto, los picos de liberación y consumo de oxígeno disminuían su área con el paso de los ciclos.

Finalmente, se concluye que aparece un potencial interés de estudiar la aplicación de estas reacciones químicas tratadas con energía solar a la metalurgia del cobre, debido a la aparición de cobre metálico como producto secundario.

En el caso del óxido de manganeso Mn_2O_3 , se ha seguido una lógica similar a la del óxido de cobre. Se ha comprobado la reducción en presencia de argón concluyendo que el modo rotativo da lugar a elevadas conversiones en menos tiempo que el estático. Para acelerar el tiempo de reacción en el modo estático, es requerido calentar más rápido y esto genera la fundición de la muestra, que es indeseable.

Cuando se ha probado el ciclado del óxido de manganeso en aire, se ha comprobado la imposibilidad de oxidar. La reducción tiene lugar de forma parcial, pero después no aparece ningún pico de consumo de oxígeno. Se plantea la necesidad de estudiar cuales son los parámetros de reacción que impiden el ciclado del Mn_2O_3/Mn_3O_4 , ya que parece ser que otros autores comunican poder hacerlo al calentar el material con aire caliente.

6 REFERENCIAS

1. Abanades S, Flamant G, 2010. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, 80, 1611-1623.
2. Alonso E, Hutter C, Romero M, Steinfeld A, Gonzalez-Aguilar M, 2013. Kinetics of Mn_2O_3 - Mn_3O_4 and Mn_3O_4 - MnO redox reactions performed under concentrated thermal radiative flux. *Energy Fuels*, 27, 8, 4884-4890.
3. Alonso E, 2014. Desarrollo de un reactor solar para el estudio de la etapa de reducción de ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos no volátiles. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos (Madrid).

4. Alonso E, Romero M, 2014. Review of experimental investigation on directly irradiated particles solar reactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 41, 53-67.
5. Alvarez S, Gonzalez-Aguilar J, Romero M. 100 Wh multi-purpose particle reactor for thermochemical heat storage in concentrating solar power plants. En *Actas del XIX Congreso SolarPACES*, Las Vegas, EE.UU. 17-20 de Septiembre de 2013.
6. Botas JA, Marugan J, Molina R, Herradón C, 2012. Kinetic modelling of the first step of Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 24, 18661-18671.
7. Buckingham R, Wong B, Brown L, Sattler C, Schaube F, Woerner A. Metal Oxide Based Thermochemical Energy Storage for Concentrated Solar Power – Thermodynamics and Parasitic Loads for Packed Bed Reactors. En *Actas del XVII Congreso SolarPACES*, Granada, España. 20-23 de Septiembre de 2011.
8. Chambon M, Abanades S, Flamant G, 2010. Design of a lab-scale rotary cavity-type solar reactor for continuous thermal dissociation of volatile oxides under reduced pressure. *Journal of Solar Energy Engineering*, 132, 2, 021006-021013.
9. Chueh WC, Falter C, Abbott M, Scipio D, Furler P, Haile S M, Steinfeld A, 2010. High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO_2 and H_2O using nonstoichiometric ceria. *Science*, 330, 1797-1801.
10. Francis TM, 2008. Dissociation of manganese (III) oxide as part of a thermochemical water splitting cycle. Tesis doctoral. University of Colorado.
11. Francis TM, Lichty PR, Weimer AW, 2010. Manganese oxide dissociation kinetics for the Mn_2O_3 thermochemical water-splitting cycle. Part 1: Experimental. *Chemical Engineering Science*, 65, 3709 - 3717.
12. Fresno F, Fernández-Saavedra R, Gómez-Mancebo, MB, Vidal A, Sánchez M, Rucandio MI, Quejido, AJ, Romero M. Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles:

- Evaluation of the activity of commercial ferrites. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2918-2924.
13. Marugan J, Botas JA, Martín M, Molina R, Herradón C, 2011. Study of the first step of the Mn_2O_3/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 8, 7017-7025.
 14. Neises M, Tescari S, De Oliveira L, Roeb M, Sattler C, Wong B, 2012. Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage. *Solar Energy*, 86, 3040-3048
 15. Pérez-Enciso RA, 2015. Caracterización Óptica y Térmica del Horno Solar del IER. Tesis Doctoral IER-UNAM
 16. Perkins C, Weimer AW, 2004. Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1587-1599.
 17. Riveros-Rosas D, Herrera-Vázquez J, Pérez-Rábago C A, Arancibia-Bulnes C A, Vázquez-Montiel S, Sánchez-González M, Granados-Agustín F, Jaramillo O A, Estrada C A, 2010. Optical design of a high radiative flux solar furnace for Mexico. *Solar Energy*, 84, 5, 792-800.
 18. Schunk LO, Haerberling P, Wept S, Wuillemin D, Meier A, Steinfeld A, 2008. A receiver-reactor for the solar thermal dissociation of zinc oxide. *Journal of Solar Energy Engineering*, 130, 2, 021009-1-021009-6.
 19. Sibieude F, Ducarroir M, Tofighi A, Ambriz J, 1982. High temperature experiments with a solar furnace: the decomposition of Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , CdO . *International Journal of Hydrogen Energy* 7,79-88.
 20. Steinfeld A, Sanders S, Palumbo R, 1999. Design aspects of solar thermochemical engineering: A case study of 2-step water-splitting cycle using the Fe_3O_4/FeO Redox system. *Solar Energy*, 65,1,43-53.
 21. Sturzenegger M, Nuesch P, 1999. Efficiency analysis for a manganese-oxide-based thermochemical cycle. *Energy*, 24, 11, 959-970.

22. Wong B, 2012. Thermochemical heat storage for concentrated solar power. Phase II final report for the period September 30, 2008 through April 30, 2011. GA-C27137. General Atomics, 2011.