

Revisión Bibliográfica sobre la
Producción de Hidrógeno Solar
Mediante Ciclos Termoquímicos.

R. Fernández Saavedra

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales

<http://www.060.es>

Depósito Legal: M -14226-1995

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 654-07-060-0

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S08; S14

THERMOCHEMICAL PROCESSES; HYDROGEN PRODUCTION; SOLAR ENERGY;
WATER; OXIDES; THERMODYNAMIC CYCLES; BIBLIOGRAPHIES

Revisión Bibliográfica sobre la Producción de Hidrógeno Solar Mediante Ciclos Termoquímicos.

Fernández Saavedra, R.

16 pp. 2 figs. 25 refs.

Resumen:

En este informe se resumen los diferentes procesos térmicos utilizados para la producción de hidrógeno mediante energía solar, centrandó la atención en la obtención de hidrógeno a partir de agua mediante ciclos termoquímicos. En este aspecto, se describen brevemente los ciclos termoquímicos que mayor interés han suscitado, tratando más detalladamente los ciclos termoquímicos basados en óxidos.

Bibliographic Review about Solar Hydrogen Production Through Thermochemical Cycles.

Fernández Saavedra, R.

16 pp. 2 figs. 25 refs.

Abstract:

This report presents a summary of the different thermal processes used to obtain hydrogen through solar energy, paying more attention to the production of hydrogen from water through thermochemical cycles. In this aspect, it is briefly described the most interesting thermochemical cycles, focusing on thermochemical cycles based on oxides.

ÍNDICE

1 – INTRODUCCIÓN	1
2 – PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO	1
3 – CICLOS TERMOQUÍMICOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO	4
4 – CICLOS TERMOQUÍMICOS BASADOS EN ÓXIDOS	5
4.1 – Óxidos de zinc	5
4.2 – Óxidos de metales de transición (Ti, Mn, Co)	6
4.3 – Óxidos de cerio	6
4.4 – Óxidos de hierro: ferritas	7
4.4.1 – Ferritas de Ni-Mn	7
4.4.2 – Ferritas de Zn y Mn	7
4.4.3 – Ferritas de Cu-Al	8
4.4.4 – Ferritas de Ni	8
4.4.5 – Ferritas de Mn y CaO	8
4.1.6 – Ferritas de Mn y Na ₂ CO ₃	8
4.1.7 – Ferritas soportadas sobre circonita	9
5 – CONCLUSIONES	10
6 – BIBLIOGRAFÍA	11

1 – INTRODUCCIÓN

En el último siglo y medio, desde el desarrollo de la industria, el uso y la necesidad de fuentes de energía ha crecido exponencialmente. Esta energía ha sido proporcionada principalmente por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural, que a pesar de presentar propiedades muy útiles, tienen una duración limitada y emiten gran cantidad de contaminantes medioambientales (CO , CO_2 , C_nH_m , SO_x , NO_x , radiactividad, metales pesados, cenizas, etc) (Momirlan y col., 2002). Por todo ello, en los últimos años se ha estado investigando en la obtención de nuevos combustibles seguros, no contaminantes y eficaces que sustituyan a los combustibles fósiles, como por ejemplo, el hidrógeno.

El hidrógeno es capaz de generar energía a través de un proceso limpio que conduce a la formación de agua como único producto. La energía química liberada se puede aprovechar directamente o se puede transformar en energía eléctrica por medio de las pilas de combustible o los motores de combustión de alto rendimiento.

El hidrógeno no es una materia prima, sino que ha de obtenerse a partir de compuestos que lo contienen como son el gas natural, los hidrocarburos ligeros o el agua. En la actualidad, la producción anual de hidrógeno es de aproximadamente $5 \cdot 10^{11}$ N m^3 , lo que corresponde al 2% de la demanda mundial de energía. A su vez, el 96% de esta producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles (petróleo, gas natural y carbón), el 3,9 % mediante electrolisis de agua y el 0,1% restante mediante otros métodos (Ewan y Allen, 2005).

Uno de los procesos limpios de producción de hidrógeno a partir de agua se basa en la utilización de energía solar. Esta fuente de energía no convencional es muy valiosa, ya que posee reservas esencialmente ilimitadas y no pertenece a nadie. Sin embargo, presenta ciertas desventajas en cuanto a que la radiación solar que llega a la tierra es muy diluida (sólo 1 kW/m^2), intermitente (disponible durante el día) y está distribuida de manera desigual sobre la superficie terrestre (en su mayoría entre latitud 30° norte y 30° sur) (Serpone y col., 1992; Steinfeld y Palumbo, 2001).

Existen numerosos métodos de obtención de hidrógeno utilizando energía solar, los cuales se engloban en 3 grupos: procesos fotoquímicos, electroquímicos y termoquímicos, aunque también existen combinaciones de los anteriores (fotoelectrólisis, electrolisis del vapor a alta temperatura...). Esta revisión bibliográfica se centra en el estudio de los procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno y concretamente en los ciclos termoquímicos solares basados en óxidos.

2 – PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

Los procesos termoquímicos utilizan la radiación solar concentrada como fuente calorífica de alta temperatura para producir reacciones químicas endotérmicas, es decir, transforman la energía térmica en energía química (Steinfeld, 2005).

Los procesos termoquímicos son (Fig. 1):

- Termólisis directa del agua

Método basado en la reacción de disociación en un único paso de la molécula de agua utilizando energía solar. Este método presenta dos inconvenientes: las elevadas temperaturas que se precisan para conseguir un grado de disociación razonable ($T > 2500 \text{ }^\circ\text{C}$) y la necesidad de poseer una técnica efectiva de separación del hidrógeno y el oxígeno formados, evitando así su mezcla explosiva. Por todo ello no existe en la actualidad una planta piloto donde se lleve a cabo la termólisis directa del agua.

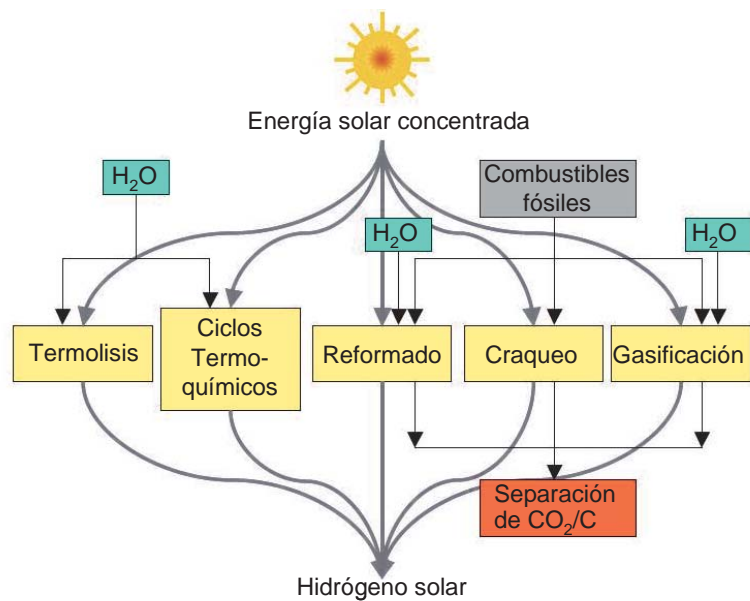


Figura 1. Procesos termoquímicos para la obtención de hidrógeno solar (Steinfeld, 2005).

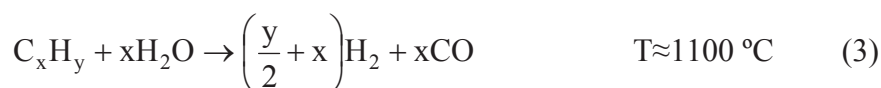
- Descarbonización de combustibles fósiles

Este proceso se agrupa a su vez en varios procesos: craqueo, reformado y gasificación.

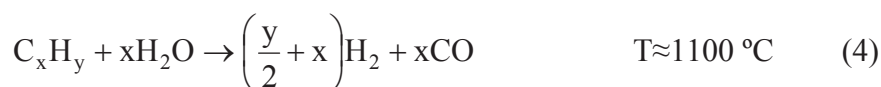
- El craqueo es la descomposición térmica de gas natural, petróleo u otros hidrocarburos.



- El reformado es la descomposición térmica de gas natural en presencia de vapor de agua y de un catalizador. Como producto final se obtiene el “gas de síntesis” ($\text{CO} + \text{H}_2$), por lo que es necesario aplicar un posterior método de separación para la obtención del H_2 .



- El gasificado es un proceso idéntico al reformado, a diferencia de que se realiza sobre hidrocarburos de elevado peso molecular.

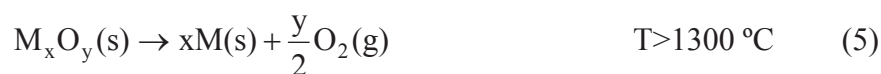


Algunos de estos procesos se realizan a escala industrial, utilizando como fuente de energía el calor generado en la combustión de parte de los hidrocarburos de partida, en vez de energía solar.

- Ciclos termoquímicos

Método de descomposición del agua para obtener hidrógeno y oxígeno mediante una serie de reacciones químicas endotérmicas y exotérmicas que constituyen ciclos compuestos de varias etapas. En el caso de los óxidos, un ciclo termoquímico sigue el siguiente esquema (Fig. 2) (Abanades y col., 2006):

- Primera etapa (activación): proceso endotérmico de descomposición o reducción de un óxido en el metal o el óxido de menor valencia.



- Segunda etapa (hidrólisis): proceso exotérmico de descomposición del agua para obtener hidrógeno a la vez que se regenera el óxido de partida.



La reacción global que se produce es: $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ (7)

Este método tiene las ventajas de que el hidrógeno y el oxígeno se obtienen de forma separada (en dos etapas distintas) y no necesita temperaturas tan altas como las requeridas para el proceso de termólisis explicado anteriormente. Sin embargo, la existencia de varias etapas en estos ciclos reduce el rendimiento total del proceso, debido a la irreversibilidad asociada a cada una de las mismas (Perkins y Weimer, 2004).

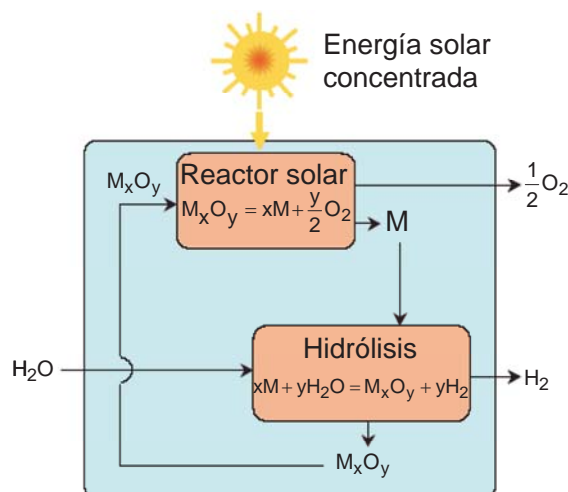


Figura 2. Esquema general de un ciclo termoquímico basado en óxidos (Steinfeld, 2005).

3 – CICLOS TERMOQUÍMICOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

El interés en la búsqueda de ciclos termoquímicos para la obtención de hidrógeno comenzó a finales de los años 60 y se acentuó tras la crisis del petróleo de 1973. A finales de 1969 se celebró una Mesa Redonda Internacional sobre la producción directa de hidrógeno con calor nuclear en Ispra (Italia). Posteriormente, el Consejo Europeo de Ministros aprobó un programa a desarrollar entre 1973 y 1983, para la obtención de hidrógeno a partir de agua utilizando ciclos termoquímicos. En este programa se propusieron y evaluaron una serie de ciclos termoquímicos utilizando el calor suministrado por energía nuclear. Destacan los sistemas Hg-Ca-Br (Mark 1), Fe-Cl (Mark 15) y los de la familia del sulfuro (Mark 11, Mark 13 y Mark 16). Los criterios de evaluación utilizados fueron los siguientes (Funk, 2001):

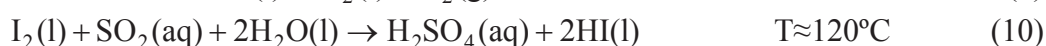
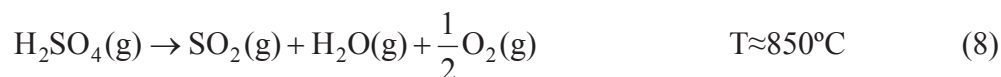
1. Rendimiento térmico
2. Rendimiento de las reacciones químicas
3. Reacciones secundarias
4. Toxicidad de los elementos y compuestos utilizados
5. Disponibilidad y costes de los reactivos químicos
6. Separación de los productos finales
7. Problemas de corrosión
8. Manejo de los materiales
9. Máxima temperatura del proceso
10. Problemas de transferencia de calor

Además, otra de las vías de evaluación teórica de estos ciclos supuso el desarrollo de un programa informático, OPTIMO (Funk, 2001). Desde entonces, se han publicado numerosos artículos donde se describen diversos ejemplos de ciclos termoquímicos incluyendo aspectos teóricos y prácticos como resultados obtenidos a nivel de laboratorio y planta piloto y datos relativos a rendimientos y costes. Destaca el trabajo publicado por el grupo de Abanades (Abanades y col., 2006), donde se presenta una base de datos con 280 ciclos termoquímicos de los cuales, aplicando unos criterios

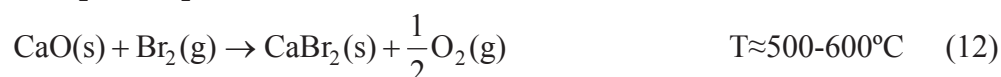
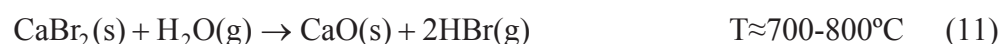
determinados, se seleccionan 30 ciclos que podrían ser interesantes para su posterior evaluación como ciclos termoquímicos para la producción de hidrógeno solar.

Los ciclos termoquímicos que más han sido estudiados son:

- Ciclo ácido sulfúrico-yoduro de hidrógeno (S-I), estudiado por la multinacional General Atomics (Funk, 2001; Le Duigou y col., 2007).



- Ciclo UT-3, propuesto en la universidad de Tokio y desarrollado por la empresa JAERI (Funk, 2001; Le Duigou y col., 2007).



Estos ciclos termoquímicos presentan la ventaja de no requerir una temperatura muy alta de trabajo, la cual se puede suministrar mediante energía nuclear o solar. Asimismo, generan rendimientos próximos al 50% (Abanades y col., 2006), aunque presentan irreversibilidades asociadas a la transferencia de calor entre las etapas y a la complejidad de la separación de los productos obtenidos en cada una de las mismas (Wegner y col., 2006). Además, otra de las desventajas que presentan es que están constituidos por más de dos etapas. Todas estas razones han hecho que las investigaciones se dirijan en la búsqueda de nuevos ciclos más simples, como los basados en óxidos y en óxidos mixtos de diferentes metales de transición (Perkins y col., 2004).

4 – CICLOS TERMOQUÍMICOS BASADOS EN ÓXIDOS

En la actualidad se están investigando varios ciclos termoquímicos basados en óxidos. A continuación se describen algunos de los ejemplos más relevantes:

4.1. Óxidos de zinc

En este campo, el ciclo más estudiado ha sido el ciclo ZnO/Zn, el cual tiene el siguiente esquema:



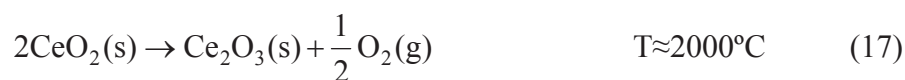
El mayor problema que presenta este ciclo es la separación y concentración de los productos obtenidos en la reacción de descomposición del ZnO (Zn y O₂), ya que a la temperatura de esta etapa (15) ambas especies son gaseosas y durante el proceso de enfriamiento tienden a recombinarse. En este sentido, se ha demostrado que este proceso es heterogéneo y en ausencia de centros de nucleación no se produce (Weidenkaff y col., 1999). Por esto, se ha estudiado que realizando un enfriamiento rápido (*quenching*) de los productos de reacción se evita su recombinación, aunque esto implica un gasto extra de energía (Palumbo y col., 1998). Se han llevado a cabo varios ensayos de este ciclo termoquímico en hornos solares (Haueter, 1999), llegándose a obtener rendimientos máximos de 36 y 29%, para concentraciones solares de 10000 y 5000 suns (1 sun = 1 kW/m²), respectivamente (Steinfeld, 2002).

4.2 – Óxidos de metales de transición (Ti, Mn, Co)

Se han desarrollado y probado en reactores solares ciclos basados en los sistemas TiO₂/TiO_x, Mn₃O₄/MnO y Co₃O₄/CoO, pero el rendimiento de hidrógeno que generan es demasiado bajo para que a escala industrial resulten eficaces (Steinfeld y Palumbo, 2001).

4.3 – Óxidos de cerio

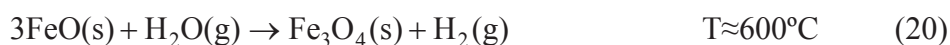
El óxido de cerio forma parte de un ciclo termoquímico recientemente desarrollado cuyo esquema es el siguiente (Abanades y Flamant, 2006):



El rendimiento de la reacción de hidrólisis (18) es de un 100% y variando la temperatura de dicha reacción se llegan a obtener hasta 73 cm³ de hidrógeno por gramo de Ce₂O₃ (550°C). Este ciclo termoquímico presenta importantes ventajas como que no es necesario realizar un *quenching* tras la etapa de reducción térmica para la separación de los productos de reacción, que el óxido de cerio reducido se regenera completamente tras la etapa de hidrólisis, que no existen reacciones secundarias, que los reactivos utilizados son de bajo coste, abundantes y no tóxicos y que el sistema muestra una alta ciclabilidad (Abanades y Flamant, 2006). El único inconveniente que presenta es la alta temperatura necesaria para la etapa de descomposición térmica (17). Para intentar reducir esta temperatura, se ha propuesto una alternativa a este ciclo que consiste en la adición de distintos metales de transición al óxido de cerio de partida. En este sentido, se parte de un material de la forma: CeO₂-MO_x (M=Mn, Fe, Ni, Cu) (Kaneko y col., 2007). En este caso, la etapa de descomposición térmica se realiza en atmósfera de argón a 1300-1500°C y la etapa de hidrólisis se realiza a 1000°C. Estos sistemas generan hidrógeno en el siguiente orden Mn>Ni>Fe>Cu cuando la etapa de descomposición térmica se realiza a 1500°C, superando el valor obtenido a partir del óxido de cerio aislado. Así, el sistema CeO₂-MnO produce hasta 3,77 cm³ de hidrógeno por gramo de material inicial. Sin embargo, estos sistemas no llegan a superar el valor obtenido en el ciclo termoquímico del CeO₂ cuando la etapa de descomposición térmica se realiza a 2000°C (Abanades y Flamant, 2006).

4.4 – Óxidos de hierro: ferritas

La magnetita (Fe_3O_4) es una ferrita que forma parte del ciclo termoquímico $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, el cual presenta el siguiente esquema:



Este ciclo fue inicialmente propuesto por el grupo de Nakamura (Nakamura, 1977) y posteriormente fue probado experimentalmente en un horno solar (Sibieude y col., 1982), llegándose a alcanzar rendimientos del 54% (Charvin y col., 2007). En este caso, la reacción de descomposición (19) también requiere de un *quenching* para evitar la recombinación de los productos formados (Steinfeld y col., 1999).

La sustitución parcial de hierro en la magnetita por otros metales (Mn, Mg, Co, Ni), da lugar a la formación de óxidos mixtos $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_4$ capaces de reducirse a menor temperatura, para generar productos (fase reducida) $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{1-y}\text{O}$ capaces de descomponer el agua para producir hidrógeno (Ehrensberger y col., 1995). Sin embargo, existen ciertos inconvenientes como son el necesario *quenching* de los productos de descomposición, la posible sinterización de los productos sólidos y que en ocasiones la producción de hidrógeno es baja (Kodama y col., 2006). La investigación desarrollada en este tema es bastante extensa, por lo que a continuación se describen varios de los ejemplos encontrados en la literatura.

4.4.1 – Ferritas de Ni-Mn

La ferrita de fórmula molecular $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ es capaz de generar hidrógeno mediante un ciclo termoquímico donde la etapa de descomposición del óxido se realiza a 1100°C y la etapa de hidrólisis se realiza a 600°C (Tamura, 1995). Si esta ferrita se dopa con exceso de cationes de níquel y manganeso, éstos se distribuyen en los huecos intersticiales de la estructura de espinela de la ferrita formándose una especie no estequiométrica de la forma $(\text{Ni}_{0,51(1+\varepsilon)}\text{Mn}_{0,500(1+\varepsilon)}\text{Fe}_{1,99(1+\varepsilon)}\text{O}_4)$. En este caso, durante la etapa de descomposición del ciclo termoquímico se libera más oxígeno y por tanto, durante la etapa de hidrólisis la cantidad de hidrógeno producida es mayor (Tamura y col., 1998). Sin embargo, incluso utilizando ferritas no estequiométricas, el volumen de hidrógeno producido es bastante bajo.

4.4.2 – Ferritas de Zn y Mn

Se ha estudiado que la mezcla de Zn o ZnO y magnetita (Fe_3O_4) puede dar lugar a la obtención de hidrógeno, junto con la formación de la ferrita ZnFe_2O_4 (etapa de hidrólisis a $600\text{-}800^\circ\text{C}$) (Tamura y col., 2001; Tamura y col., 2004). Posteriormente, la descomposición térmica de esta ferrita de Zn puede generar oxígeno, Zn/ZnO y magnetita, completando el correspondiente ciclo termoquímico ($T > 1200^\circ\text{C}$) (Tamura y Kaneko, 2005; Kaneko y col., 2005). La etapa de descomposición térmica ha sido estudiada utilizando una lámpara de xenón (Takahashi y col., 2004) o utilizando energía solar concentrada (Kaneko y col., 2004). A su vez, dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas en esta etapa (atmósfera, *quenching*...) se va a favorecer la obtención de Zn o ZnO. Los rendimientos obtenidos en las etapas de descomposición

térmica (obtención de oxígeno) e hidrólisis (obtención de hidrógeno) son próximos al 100%, aunque todavía no se ha probado experimentalmente el ciclo completo.

Como la ferrita MnFe_2O_4 es similar a la magnetita, se ha estudiado la producción de hidrógeno al hacer pasar vapor de agua sobre una mezcla de ZnO y MnFe_2O_4 a 1000°C (etapa de hidrólisis). El sólido resultante es una espinela donde iones Zn^{2+} y Mn^{3+} sustituyen a iones Mn^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente, asociada a un pequeño resto de ZnO . Se llegan a obtener rendimientos de hidrógeno próximos al 60%. Tras una etapa intermedia de purificación de la espinela formada para eliminar los restos de ZnO , se realiza la posterior etapa de generación de oxígeno a 1500°C (etapa de descomposición). En esta etapa el Zn se separa de la espinela formada, recuperándose casi completamente la ferrita de Mn original y se deposita sobre la pared del reactor en forma de ZnO . En este caso tampoco se ha probado experimentalmente el ciclo completo (Inoue y col., 2004; Ishihara y col., 2004).

4.4.3 – Ferritas de Cu-Al

Poseen una estructura tipo espinela que es capaz de producir hidrógeno a partir de agua. Así, durante la etapa de descomposición térmica (1400°C) se generan vacantes de oxígeno en su estructura que vuelven a rellenarse durante la etapa de hidrólisis (1000 - 1400°C) al captar el oxígeno del agua, con la consiguiente generación de hidrógeno. Los rendimientos medios obtenidos después de 4 ciclos son bastante bajos: 1,6% en la obtención de oxígeno y 0,37% en la producción de hidrógeno (Kaneko y col., 2006).

4.4.4 – Ferritas de Ni

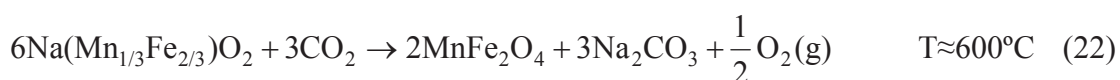
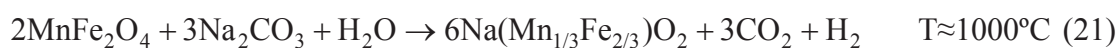
La ferrita de fórmula molecular NiFe_2O_4 es capaz de descomponer la molécula de agua llegando a producir una media de $0,442 \text{ cm}^3$ de H_2 por gramo de material inicial después de varios ciclos termoquímicos. Estos ciclos están constituidos por una etapa de descomposición a 1200°C en atmósfera de helio donde se genera oxígeno, seguida de una etapa de hidrólisis a 800°C (Han y col., 2006). Ferritas de Ni-Mn, Cu y Cu-Mn probadas en las mismas condiciones experimentales no dan buenos resultados.

4.4.5 – Ferritas de Mn y CaO

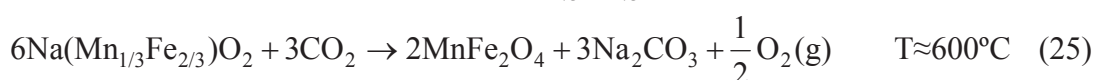
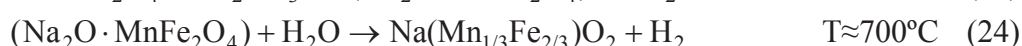
Algunos investigadores han obtenido hidrógeno realizando la etapa de hidrólisis a partir de una mezcla de MnFe_2O_4 y CaO a 1000°C . Se han probado varias proporciones de los reactivos iniciales, llegando a la conclusión de que para relaciones molares $\text{CaO}:\text{MnFe}_2\text{O}_4$ superiores a 3, se obtienen $17,8 \text{ cm}^3$ de hidrógeno por gramo de mezcla, tras inyectar 1 cm^3 de agua al sistema. La producción de hidrógeno es debida a la oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} en la espinela, formándose un compuesto de tipo $\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_8$ (Tamura y col., 1998; Tamura y col., 1999). En este caso está aún por comprobar si en una posterior etapa de descomposición del sólido $\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_8$ a alta temperatura, se regenerarían los reactivos originales y se obtendría oxígeno, completando así el ciclo termoquímico.

4.4.6 – Ferritas de Mn y Na_2CO_3

En 1999 se propuso un ciclo termoquímico basado en la mezcla de ferritas de Mn y carbonato sódico cuyo esquema es el siguiente (Tamura y col., 1999):



El problema de este ciclo surge a la hora de separar el dióxido de carbono y el hidrógeno producidos en la reacción de hidrólisis (21), hecho que provoca una considerable disminución de la eficacia total del ciclo. Para resolver este inconveniente se ha observado que la mezcla de MnFe_2O_4 y Na_2CO_3 desprende CO_2 durante la etapa de hidrólisis antes de comenzar a inyectar el vapor de agua en el sistema, por lo que se ha propuesto una variante de este ciclo en 3 etapas (Alvani y col., 2006):



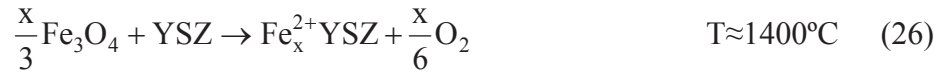
Según este esquema el dióxido de carbono y el hidrógeno se obtienen en etapas diferentes (23 y 24), por lo que se evita la pérdida de eficacia asociada al proceso de separación de los mismos.

4.4.7 – Ferritas soportadas sobre circonita

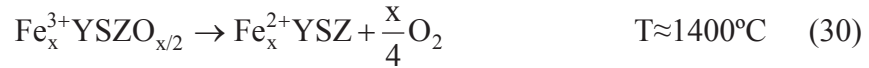
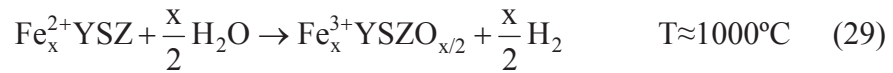
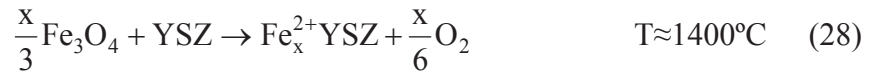
Se ha desarrollado un ciclo termoquímico basado en ferritas soportadas sobre circonita monoclinica (20% en peso de ferrita). La primera etapa consiste en la descomposición térmica de la ferrita soportada sobre la circonita en atmósfera inerte a 1400°C , con el correspondiente desprendimiento de oxígeno. La segunda etapa es una hidrólisis a 1000°C , en la cual se genera hidrógeno y se regenera la ferrita original. La presencia de circonita evita la sinterización de los óxidos formados durante la etapa de descomposición. Así, durante esta etapa parte de la ferrita se transforma en wustita (40-60%), comprobándose que la cantidad de wustita formada está directamente relacionada con la cantidad de hidrógeno producido en la posterior etapa de hidrólisis. Se ha probado experimentalmente la ciclabilidad de sistemas basados en magnetita (Kodama y col., 2005), ferrita de manganeso (Kodama y col., 2003), ferrita de cobalto (Kodama y col., 2005) y ferrita de níquel (Kodama y col., en prensa), todas ellas soportadas sobre circonita monoclinica. El sistema basado en ferrita de níquel sobre circonita, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(19 \text{ wt\%})/\text{m-ZrO}_2$, es el que presenta mayor rendimiento ($\sim 69\%$ de transformación de ferrita en wustita), llegando a suministrar hasta 14 cm^3 de hidrógeno por gramo de material inicial (ferrita+circonita) después de varios ciclos, frente a los 10 cm^3 obtenidos en el sistema constituido por ferrita de cobalto sobre circonita, $\text{CoFe}_2\text{O}_4(20 \text{ wt\%})/\text{m-ZrO}_2$ ($\sim 57\%$ de transformación de ferrita en wustita) (Kodama y col., en prensa).

En un estudio posterior donde se sustituye la circonita monoclinica utilizada como soporte por una circonita estabilizada con itrio (YSZ, *yttrium stabilized zirconia*), se ha demostrado que el ciclo termoquímico basado en magnetita soportada sobre YSZ, genera mayor cantidad de hidrógeno que cuando se utiliza circonita monoclinica. Se ha probado experimentalmente la ciclabilidad de ambos sistemas llegando a la conclusión de que en el primero (soporte de circonita monoclinica) se obtienen mayores volúmenes de hidrógeno (8 cm^3 por gramo de material), aunque esta cantidad disminuye al aumentar el número de ciclos, mientras que en el segundo sistema (soporte de YSZ) se

obtienen volúmenes de hidrógeno inferiores (6 cm^3 por gramo de material), aunque esta cantidad permanece constante al aumentar el número de ciclos. Además, el mecanismo de reacción durante la etapa de descomposición es distinto, ya que cuando el soporte es YSZ no se genera wustita (FeO), sino que el producto generado depende de la cantidad de itrio contenido en la circonita. Así, para contenidos en itrio de hasta 8% en mol, lo que sucede es que parte del Fe^{2+} de la magnetita se incorpora a la red cúbica de la circonita (26), regresando a su posición inicial en la ferrita durante la etapa de hidrólisis (27) (Kodama y col., 2006).



Sin embargo, si el contenido en itrio en la circonita es superior al 8% en mol, lo que sucede es que el exceso de itrio estabiliza el Fe^{3+} en la circonita cúbica durante la hidrólisis del primer ciclo (28), de manera que en los ciclos sucesivos durante la etapa de descomposición el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} (29) y en la etapa de producción de hidrógeno el Fe^{3+} formado se reduce a Fe^{2+} permaneciendo en el soporte de YSZ (30) (Kodama y col., 2007).



5 – CONCLUSIONES

El interés en utilizar hidrógeno como combustible no contaminante ha surgido en los últimos años debido a los inconvenientes asociados a los combustibles fósiles (duración limitada y contaminación). Uno de los métodos desarrollados para la producción limpia de hidrógeno se basa en la utilización de ciclos termoquímicos para la descomposición del agua utilizando energía solar. Desde hace más de 3 décadas, muchos han sido los ciclos termoquímicos evaluados y probados experimentalmente, resultando de gran interés los sistemas basados en óxidos y en óxidos mixtos. Entre estos sistemas, los más estudiados hasta la fecha son los basados en ZnO/Zn y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, los cuales han sido probados en reactores solares obteniendo rendimientos del 40-50%. Para mejorar estos resultados se están actualmente investigando ciclos termoquímicos basados en mezclas de óxidos y en ferritas de diferentes metales de transición (Co, Ti, Ce, Mn), aunque muchos de ellos están aún en desarrollo. De entre todos ejemplos encontrados en la literatura referente a ciclos termoquímicos basados en óxidos, cabe destacar el del óxido de cerio, que aunque no ha sido probado a escala industrial, presenta un alto rendimiento y una alta ciclabilidad a escala de laboratorio.

6 – BIBLIOGRAFÍA

- Abanades S., Flamant G., “Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides“, *Sol. Energy* 80,1611-1623 (2006)
- Abanades S., Charvin P., Flamant G., Neveu P., “Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy”, *Energy* 31, 2805-2822 (2006)
- Alvani C., La Barbera A., Ennas G., Padella F., Varsano F., “Hydrogen production by using manganese ferrite: Evidences and benefits of a multi-step reaction mechanism”, *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 2217-2222 (2006)
- Charvin P., Abanades S., Flamant G., Lemort F., “Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production”, *Energy* 32, 1124-1136 (2007)
- Ehrensberger K., Frei A., Kuhn ay P., Oswald H.R., Hug P., “Comparative experimental investigations of the water-splitting reaction with iron oxide $Fe_{1-y}O$ and iron manganese oxides $(Fe_{1-x},Mn_x)_{1-y}O$ ”, *Solid State Ionics* 78, 151-160 (1995)
- Ewan B.C.R., Allen R.W.K., “Afigure of merit assessment of the routes to hydrogen”, *Int. J. Hydrogen Energy* 30,809-819 (2005)
- Funk J.E., “Thermochemical hydrogen production: past and present”, *Int. J. Hydrogen Energy* 26, 185-190 (2001)
- Han S., Kang T.B., Joo O.S., Jung K.D., “Water splitting for hydrogen production with ferrites”, *Sol. Energy* (in press)
- Haueter P. , Moeller S., Palumbo R., Steinfeld A., “he production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide-solar chemical reactor design”, *Sol. Energy* 67, 161-167 (1999)
- Inoue M., Hasegawa N., Uehara R., Gokon N., Kaneko H., Tamaura Y., “Solar hydrogen generation with $H_2O/ZnO/MnFe_2O_4$ system”, *Sol. Energy* 76, 309-315 (2004)
- Ishihara H., Hasegawa N., Aoki H., Kaneko H., Suzuki A., Tamaura Y., “Two-step water splitting for solar H_2 production with $Zn^{II}-Mn^{II,III}-Fe^{III}$ spinel structure using concentrated solar heat”, *Solid State Ionics* 172, 117-119 (2004)
- Kaneko H., Gokon N., Hasegawa N., Tamaura Y., “Solar thermochemical process for hydrogen production using ferrites”, *Energy* 30, 2171-2178 (2005)
- Kaneko H., Yokoyama T., Fuse A., Ishihara H., Hasegawa Y., Tamaura Y., “Synthesis of new errite, Al-Cu ferrite, and its oxygen deficiency for solar H_2 generation from H_2O ”, *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 2256-2265 (2006)

- Kaneko H., Miura T., Ishihara H., Taku S., Yokoyama T., Nakajima H., Tamaura Y., “Reactive ceramics of $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ ($M \frac{1}{4} \text{ Mn, Fe, Ni, Cu}$) for H_2 generation by two-step water splitting using concentrated solar thermal energy”, *Energy* 32, 656-663 (2007)
- Kodama T., “High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels”, *Prog. Energy Combust. Sci.* 29, 567-597 (2003)
- Kodama T., Kondoh Y., Yamamoto R., Andou H., Satou N., “Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO_2 -supported Co(II) -ferrite”, *Sol. Energy* 68, 623-631 (2005)
- Kodama T., Nakamuro Y., Mizuno T., “A Two-Step thermochemical water splitting by iron-oxide on stabilized zirconia”, *J. Sol. Energy Eng.* 128, 3-7 (2006)
- Kodama T., Hasegawa T., Nagasaki A., Gokon N., “Reactive Fe-YSZ coated foam devices for solar two-step water splitting”, Energy Sustainability 2007-36060. *Proceedings of ES2006*. ASME International Solar Energy Conference. 27-30 Junio, Long Beach, California (2007)
- Kodama T., Gokon N., Yamamoto R., “Thermochemical two-step water splitting by ZrO_2 -supported $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ for solar hydrogen production”, *Solar Energy*, en prensa
- Le Duigou A., Borgard J.M., Larousse B., Doizi D., Allen R., Ewan B.C., Priestman G.H., Elder R., Devonshire R., Ramos V., Cerri G., Salvini C., Giovannelli A., De Maria G., Corngale C., Brutti S., Roeb M., Noglik A., Rietbrock P.M., Mohr S., de Oliveira L., Monnerie N., Schmitz M., Sattler C., Orden-Martinez A., de Lorenzo-Manzano D., Cedillo-Rojas J., Dechelotte S., Baudouin O., “HYTHEC: An EC funded search for a long term massive hydrogen production route using solar and nuclear technologies”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 1516-1529 (2007).
- Momirlan M., Veziroglu T.N., "Current status of hydrogen energy", *Renew. Sust. Energy Rev.* 6, 141-179 (2002)
- Nakamura T., “Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures”, *Sol. Energy* 19, 467-475 (1977)
- Palumbo R., Lédé J., Boutin O., Elorza Ricart E., Steinfeld A., S. Moëller, Weidenka A., Fletcher E. A., Bielicki J. “The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench Process-I. The scientific framework for the process”, *Chem. Eng. Sci.* 53, 2503-2517 (1998)
- Perkins C., Weimer A.W., “Likely near-term solar-thermal water splitting technologies”, *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 1587-1599 (2004)
- Serpone N., Lawless D., Terzian R., “Solar fuels: status and perspectives”, *Int. J. Hydrogen Energy* 49, 221-234 (1992)

- Sibieude F., Ducarroir M., Tofighi A., Ambriz J., “High temperature experiments with a solar furnace: the decomposition of Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , CdO ”, *Int. J. Hydrogen Energy* 7, 79-88 (1982)
- Steinfeld A., “Solar thermochemical production of hydrogen-a review”, *Sol. Energy* 78, 603-615 (2005)
- Steinfeld A., Sanders S., Palumbo R., “Design aspects of solar thermochemical engineering-a case study: two-step water-splitting cycle using the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ redox system”, *Sol. Energy* 65, 43-53 (1999)
- Steinfeld A., Palumbo R., “Solar thermochemical process technology” en *Encyclopedia of Physycal Science & Technology* 15, 237-256. Meyers R.A. (ed.), Academic Press (2001)
- Steinfeld A., “Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on $\text{Zn}=\text{ZnO}$ redox reactions”, *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 611-619 (2002)
- Takahashi Y., Aoki H., Kaneko H., Hasegawa N., Suzuki A., Tamaura Y., “Oxygen-gas-releasing reaction of Zn ferrite by Xe lamp beam irradiation in air at 1800 K”, *Solid States Ionics* 172, 89-91 (2004)
- Tamaura Y., “Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water-splitting thermochemical cycle”, *Energy* 20, 325-330 (1995)
- Tamaura Y., Hasegawa N., Kojima N., Ueda Y., Amano H., Tsuji M., “Water splitting with the Mn(II) -ferrite- $\text{CaO-H}_2\text{O}$ system at 1273K”, *Energy* 23, 879-886 (1998)
- Tamaura Y., Kojima N., Sano T., Ueda Y., Hasegawa N., Tsuji M., “Thermodynamic evaluation of water splitting by cation-excessive (Ni, Mn) ferrite”, *Int. J. Hydrogen Energy* 23, 1185-1191 (1998)
- Tamaura Y., Ueda Y., Matsunami J., Hasegawa N., Nezuka M., Sano T., Tsuji M., “Solar hydrogen production by using derrites”, *Sol. Energy* 65, 55-57 (1999)
- Tamaura Y., Kojima N., Hasegawa N., Inoue M., Uehara R., Gokon N., Kaneko H., “Stoichiometric studies of H_2 generation reaction for $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ system”, *Int. J. Hydrogen Energy* 26, 917-922 (2001)
- Tamaura Y., Uehara R., Hasegawa N., Kaneko H., Aoki H., “Study on solid-state chemistry of the $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ system for H_2 production at 973–1073 K”, *Solid State Ionics* 172, 121-124 (2004)
- Tamaura Y., Kaneko H., “Oxygen-releasing step of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{ZnO} + \text{Fe}_3\text{O}_4)$ -system in air using concentrated solar energy for solar hydrogen production”, *Sol. Energy* 78, 616-622 (2005)

- Wegner K., Ly H.C., Weiss R.J., Pratsinis S.E., Steinfeld A., “In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H₂ production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle”, *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 55-61 (2006)
- Weidenkaff A. Steinfeld A., Wokaun A., Eichler A., Reller A., “The direct solar thermal dissociation of ZnO: condensation and crystallization of Zn in the presence of oxygen”, *Sol. Energy* 65, 59-69 (1999)

