



**ESCUELA UNIVERSITARIA DE  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL  
DE ZARAGOZA**  
Universidad de Zaragoza



PROYECTO FIN DE CARRERA

# **Reformado de glicerina con vapor de agua: simulación y estudio experimental**

Alumno: Lucía Soto Perrela

Especialidad: Química Industrial

Directores: Fernando Bimbela Serrano  
Lucía García Nieto

Convocatoria: Junio, 2010

### Agradecimientos:

Quiero agradecer este proyecto a todas las personas que han estado presentes en mi vida durante estos meses.

A Lucía García por darme la oportunidad de realizar este proyecto, por su disponibilidad y disposición a compartir sus conocimientos y experiencia.

A Fernando por su esfuerzo en enseñarme, por sus consejos, por su duro trabajo por sacar adelante el proyecto y por estar ahí siempre que he necesitado su ayuda.

A mis amigos, por todos los buenos momentos que me han hecho pasar, en especial a “los Vips”, por lo que hemos vivido y, sobre todo, por lo queda.

A mi tía, por todos esos ratos por teléfono dándome su apoyo en los momentos de más agobio y estrés.

A todos mis compañeros de carrera por haber hecho de mis años de universidad una época inolvidable. A Dani y a Cinta, porque con ellos viví la primera experiencia de lo que es hacer un proyecto, por nuestras tardes de cerrar la universidad entre agobios y risas.

A Lorena y Ana, por ayudarme a dar el último empujón y, en general, a todos los compañeros del laboratorio, por acogerme como una más del grupo y hacer mucho más entretenidos los largos ratos de hacer experimentos.

Gracias a todos ellos, ha sido posible la realización de este proyecto.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	5
2. ANTECEDENTES .....	9
2.1. EL HIDRÓGENO .....	11
2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO.....	14
2.2.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE COMBUSTIBLES FÓSILES.....	14
2.2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE FUENTES RENIVABLES .....	17
2.3. LA GLICERINA .....	19
2.3.1. APLICACIONES ACTUALES DE LA GLICERINA.....	20
2.3.2. LA GLICERINA, SUBPRODUCTO EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL.....	20
2.4. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE GLICERINA .....	21
2.4.1. REFORMADO CON VAPOR DE AGUA (SR) .....	22
2.4.2. REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR).....	23
2.4.3. REFORMADO AUTOTÉRMICO (ATR).....	24
2.4.4. GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA (SCG).....	25
3. MÉTODO EXPERIMENTAL .....	27
3.1. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	28
3.2. MATERIALES EMPLEADOS .....	43
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.3.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	44
3.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS.....	45
3.3.3. METODOLOGÍA DEL EXPERIMENTO.....	45
3.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS.....	48
4. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	49
4.1. PREPARACIÓN DEL PRECURSOR HIDRATADO.....	50
4.1.1. SISTEMA DE PREPARACIÓN DEL PRECURSOS HIDRATADO .....	52
4.1.2. MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL PRECURSOR HIDRATADO.....	53
4.2. CALCINACIÓN DEL PRECURSOR HIDRATADO.....	54
4.2.1. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA CALCINACIÓN.....	56
4.2.2. MÉTODO EXPERIMENTAL DE CALCINACIÓN.....	57
4.3. REDUCCIÓN DEL CATALIZADOR.....	57
5. SIMULACIÓN DEL REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA .....	59
5.1. ESQUEMA DE SIMULACIÓN .....	60
5.2. INTRODUCCIÓN DE PARÁMETROS.....	61
5.3. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.....	62
5.3.1. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN S/C.....	62
5.3.2. INFUENCIA DE LA PRESIÓN.....	69
6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN .....	77
6.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA .....	81
6.2. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR.....	88
6.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE GLICERIA DE LA ALIMENTACIÓN.....	93

<b>7. RESUMEN Y CONCLUSIONES. ....</b>	<b>101</b>
<b>7.1. RESUMEN.....</b>	<b>102</b>
<b>7.2. CONCLUSIONES.....</b>	<b>104</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>107</b>

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

# **CAPÍTULO 1.**

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.**

El presente proyecto ha sido realizado dentro del grupo de investigación de Procesos Termoquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza que se encarga de investigar la mejora de los procesos termoquímicos para la generación de energía o productos valiosos. Este grupo ha estudiado ampliamente la descomposición térmica de la biomasa mediante procesos de pirólisis y gasificación. En cuanto al reformado catalítico de líquidos de pirólisis se han realizado experimentos de reformado con vapor de agua de compuestos tales como ácido acético, acetol y butanol, así como de la fracción acuosa. Sin embargo, un compuesto que aún no ha sido utilizado en esta línea de investigación es la glicerina, por lo que en el presente proyecto se ha pretendido estudiar y experimentar el comportamiento de este compuesto en el reformado con vapor de agua. Por otro lado, actualmente este grupo también está profundizando en el estudio del reformado en fase acuosa a presión de la glicerina. En este proceso se emplean temperaturas alrededor de 230 °C y presiones entre 27 y 39 bar.

El abastecimiento energético constituye en la actualidad uno de los temas de mayor preocupación en la sociedad. El creciente desarrollo económico producido en todo el mundo debido a la globalización ha traído consigo un incremento paralelo en el consumo de energía, hasta alcanzar unos niveles sin precedentes. La consecuencia directa es un aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera así como una gran dependencia de los combustibles fósiles, los cuales son recursos limitados y están concentrados en determinadas zonas geográficas. Por todo ello, se está produciendo cada vez más la necesidad de elaborar un nuevo modelo energético con la máxima aportación posible de energías renovables, tales como biomasa y energía solar entre otras.

Un combustible al que se está dando gran importancia en la actualidad es el biodiesel debido a que se presenta como una prometedora forma de conseguir un nuevo sistema de producción de energía mucho más respetuoso con el medio ambiente que los combustibles fósiles, debido a que en su combustión se reducen considerablemente las emisiones de CO y CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

La glicerina se trata de un subproducto en la obtención de biodiesel producido mediante transesterificación de ácidos grasos de origen vegetal y animal. Debido al auge en la producción de este combustible, la glicerina se está produciendo también en grandes cantidades. Actualmente, la aplicación más importante de la glicerina es la elaboración de jabones y cosméticos. A pesar de que posee algunas otras como elaboración de jarabes, su utilización como lubricante en maquinaria, fabricación de resinas, etc... no resultan suficientes para abastecer toda la cantidad de ésta que viene produciéndose y que va a seguir haciéndolo tanto a corto como a largo plazo

Por otro lado, el hidrógeno, en el contexto de producción de energía, tiene un papel relevante ya que se trata de un combustible medioambientalmente limpio, debido a que en su combustión se genera simplemente agua. El hidrógeno es un elemento esencial en la industria actual y su producción mundial se estima en 55 millones de toneladas anuales. Sin embargo, hoy en día la producción de este gas se lleva a cabo principalmente a partir de combustibles fósiles (gas natural, naftas, carbón) lo cual no soluciona ni el problema medioambiental ni la dependencia de estos combustibles fósiles, si no que incluso es más desfavorable que la utilización directa de estos.

Se hace evidente entonces, que un sistema energético basado en el hidrógeno sólo será aceptable si éste se obtiene a partir de recursos renovables, como puede ser la biomasa. Por ello, hoy en día se está imponiendo cada vez más esta nueva técnica que puede llevarse a cabo a partir de distintos procesos: electrólisis del agua, reformado con vapor de agua, reformado en fase acuosa, reformado autotérmico y reformado con agua supercrítica.

Por otro lado, el hidrógeno tiene multitud de aplicaciones industriales como son las síntesis de amoníaco y metanol, la hidroformilación de olefinas y la hidrogenación de aceites insaturados. Además se está estudiando su uso en las pilas de combustible, consecuencia de sus nulas emisiones de contaminantes y su alta eficiencia energética.

Por todo ello, como han realizado ya muchos otros autores (Adhikari y cols. 2007; Dumesic y cols. 2002; Czernik y cols. 2002; Dou, 2010), el objetivo general del presente proyecto es estudiar la utilización de glicerina como alimentación en el reformado con vapor de agua para producir un gas de síntesis rico en hidrógeno.

Más concretamente, los objetivos parciales a estudiar en el reformado de glicerina con vapor de agua son:

- Influencia de distintas variables operacionales sobre los rendimientos a los gases producto en el equilibrio.
- Influencia de la temperatura de reacción.
- Influencia de la relación peso de catalizador/caudal de glicerina (W/m).
- Influencia de la concentración de glicerina en la alimentación.

Para ello, se escogió para realizar los experimentos un catalizador de Ni/Al del 28% en contenido en Ni debido a los buenos resultados obtenidos en estudios preliminares en reformado catalítico con vapor de agua de otros compuestos oxigenados, efectuados por el grupo de investigación en el que se ha realizado este proyecto (Bimbela y cols., 2007, 2009).



# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES.....	9
2.1. EL HIDRÓGENO.....	11
2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO.....	14
2.2.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE COMBUSTIBLES FÓSILES.....	14
2.2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES.....	17
2.3. LA GLICERINA.....	19
2.3.1. APLICACIONES ACTUALES DE LA GLICERINA.....	20
2.3.2. LA GLICERINA, SUBPRODUCTO EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL.....	20
2.4. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE GLICERINA.....	21
2.4.1. REFORMADO CON VAPOR DE AGUA (SR).....	22
2.4.2. REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR).....	23
2.4.3. REFORMADO AUTOTÉRMICO (ATR).....	24
2.4.4. GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA (SCG).....	25

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.

La glicerina es un subproducto que se obtiene durante la producción de biodiesel. Este es uno de los combustibles alternativos que se usan para cubrir nuestras necesidades energéticas ya que además produce menos emisiones de CO<sub>2</sub> que los combustibles fósiles (Valliyappan 2004). El biodiesel es obtenido a partir de la transesterificación de aceites y grasas vegetales en presencia de catalizador, siendo la glicerina un subproducto del proceso. Por cada 100 kg de aceite vegetal procesado se obtienen aproximadamente 10 kg de glicerina.

El creciente aumento de la producción de biodiesel supone un aumento también en la obtención de glicerina, lo que provoca un enorme excedente de ésta en el mercado. Las aplicaciones habituales en las que se emplea la glicerina actualmente no constituyen una demanda suficiente para abastecer todo este excedente, lo que ha supuesto un desplome en los precios de venta de la glicerina. Además, esta situación no va a remitir en el corto/medio plazo.

Por todo ello, es preciso buscar alternativas viables a los usos y aplicaciones convencionales de la glicerina que permitan valorizar este subproducto, debido a que así se consiguen reducir los altos costes que supone la producción del biodiesel. Una posibilidad interesante podría ser su uso como alimentación en el proceso de reformado catalítico con vapor de agua para la producción de un gas de síntesis con un alto contenido en hidrógeno. Este gas de síntesis, convenientemente tratado, puede servir para producir hidrógeno de una manera respetuosa con el medio ambiente, dado que la glicerina utilizada como materia prima en este proceso es el subproducto resultante del tratamiento de materias primas de origen renovable.

Actualmente, la mayor parte del hidrógeno es producido a partir de procesos que emplean materias primas de origen fósil, como el reformado con vapor de agua de gas natural, carbón o naftas que agotan los combustibles fósiles y producen grandes emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Milne y cols. 2001, Koroneos y cols. 2004; Penner 2006,; Muradov y Veziroglu 2008). El objetivo a largo plazo de la economía basada en el hidrógeno es la producción de éste a partir de fuentes de energía renovables y sin aumentar las emisiones netas de CO<sub>2</sub>.

## **2.1. El hidrógeno.**

El hidrógeno es un elemento químico representado por el símbolo H y con un número atómico igual a 1. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas diatómico (H<sub>2</sub>) incoloro, inodoro, insípido, no metálico y muy volátil (Dunn 2002).

Puede formar compuestos con la mayoría de los elementos y está presente en el agua y en la mayoría de los compuestos orgánicos. Desempeña un papel particularmente importante en la química ácido-base, en la que muchas reacciones conllevan el intercambio de protones (iones hidrógeno, H<sup>+</sup>) entre moléculas solubles.

Con una masa atómica de 1,00794 es el elemento químico más ligero y es, también, el más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia visible del universo. Sin embargo, el hidrógeno elemental es muy escaso en la Tierra ya que suele encontrarse formando compuestos químicos y, por tanto, es necesario producirlo industrialmente (Penner, .2006). La mayor parte del hidrógeno elemental se obtiene "in situ", es decir, en el lugar y en el momento en el que se necesita (Dunn 2002).

Además, si se emplea como combustible proporciona una mayor liberación de energía por peso que cualquier otro combustible y no produce emisiones tóxicas como el CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, etc. Su contenido energético es de 28,69 kcal/g frente a las 11,953 kcal/g del gas natural.

La mayor parte del hidrógeno que se produce, se emplea como reactivo en la obtención de productos químicos de gran importancia a nivel industrial. Algunas de estas aplicaciones son:

1. Síntesis de amoníaco o proceso Haber:



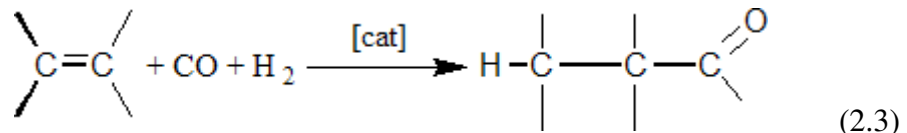
[cat]=hierro(III)

2. Proceso de síntesis de metanol:



[cat]=cobalto

3. Hidroformilación de olefinas:



[cat] = cobalto

4. Hidrogenación catalítica de aceites vegetales insaturados para producir grasas sólidas comestibles.

5. Transformación de diferentes óxidos metálicos en metales (como los de plata, cobre, plomo, bismuto, mercurio, molibdeno y wolframio):

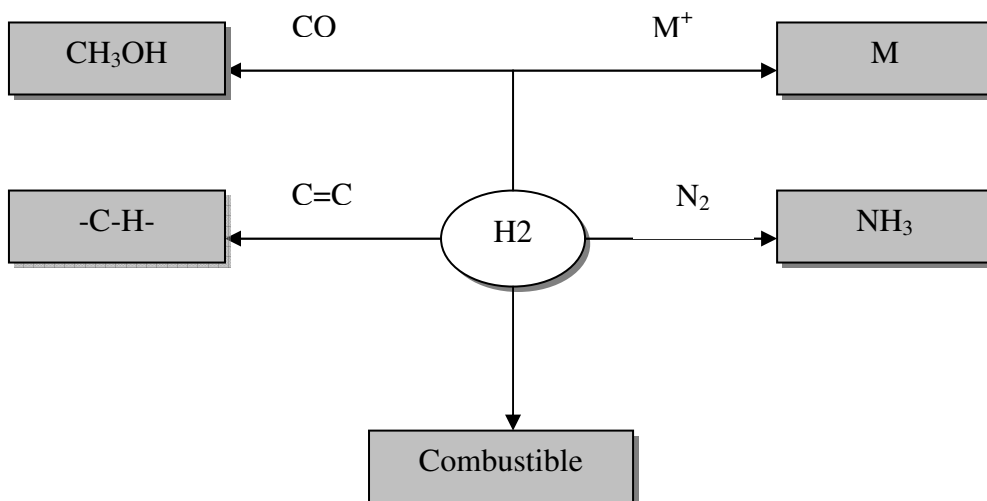
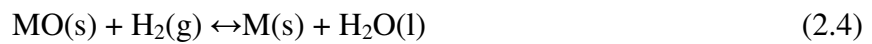


Figura 2.1. Diagrama de los usos industriales del hidrógeno.

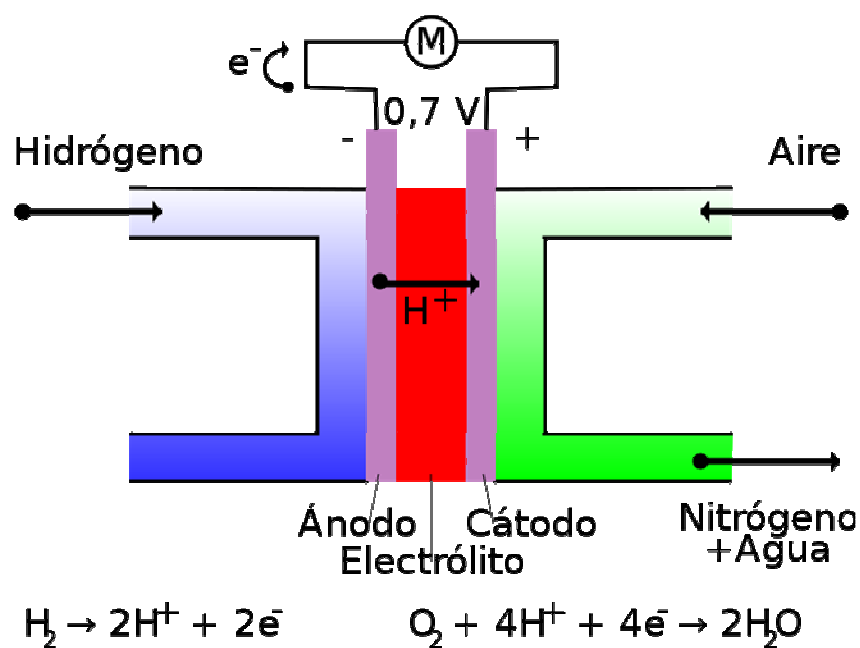
Las pilas de combustible

Una pila de combustible es un generador eléctrico que transforma directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica.

Es posible utilizar el hidrógeno para producir electricidad en sistemas de alta eficiencia energética como son las pilas de combustible. Hace ya algún tiempo que se crearon las pilas de hidrógeno pero todavía hay graves problemas en cuanto a barreras tecnológicas y altos costes de producción.

Una de las principales aplicaciones de las pilas de combustible de hidrógeno sería su utilización como combustible en los automóviles, ya que así se disminuirían en gran medida las emisiones de CO<sub>2</sub>. Muchos investigadores (Brown, 2001; Martin y cols., 2009) están estudiando esta posibilidad, sin embargo, todavía quedan muchos problemas que solventar, como su forma de almacenamiento dentro del automóvil.

Existen tres formas de almacenar hidrógeno: como gas comprimido, como hidrógeno líquido y como gas disuelto en hidruros metálicos (Brown, 2001). Este último es el sistema más seguro pero es el que presenta menor masa y menor densidad de energía volumétrica. El sistema del hidrógeno líquido es complejo, caro y voluminoso y además produce pérdidas de hidrógeno de entre el 10 y el 25%. Por último, el hidrógeno comprimido necesita presiones muy grandes para almacenarse.



### **Figura 2.2. Esquema de una pila de combustible de hidrógeno.**

En las pilas de combustible el proceso de combustión en el espacio está separado en dos etapas simultáneas: una reacción de oxidación de combustible sobre un ánodo y una reacción de reducción de un comburente sobre un cátodo. Si se trata de una celda de hidrógeno el combustible es el hidrógeno y el comburente el oxígeno

En el lado del ánodo, el hidrógeno que llega al ánodo se disocia en protones y electrones. Los protones son conducidos a través de la membrana al cátodo, pero los electrones están forzados a viajar por un circuito externo (produciendo energía) ya que la membrana está aislada eléctricamente. En el cátodo, las moléculas del oxígeno reaccionan con los electrones (conducidos a través del circuito externo) y protones para formar el agua.

## **2.2. Métodos de obtención de hidrógeno.**

### ***2.2.1. Métodos de obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles.***

#### **Reformado con vapor de agua.**

El reformado con vapor de agua es uno de los procesos más importantes para la producción de hidrógeno a nivel industrial ya que se consiguen rendimientos entre 70-90%. Los reactivos utilizados son hidrocarburos que se hacen reaccionar con vapor de agua para producir una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. El hidrocarburo más utilizado es el gas natural, pero también se emplean propano y butano, gases procedentes de la licuefacción del petróleo y fracciones de las naftas.

Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son las siguientes:

- Reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua:



- Reacción WGS:



El hidrocarburo se mezcla con vapor de agua a temperaturas elevadas, del orden entre 700 y 900°C, debido a que la reacción de reformado es endotérmica, y se hace pasar a través de un catalizador, normalmente níquel sobre un soporte mineral. La segunda reacción se realiza a temperaturas más bajas y también en presencia de catalizador. Ambas están favorecidas a bajas presiones. La cantidad de vapor de agua añadida a los hidrocarburos se cuantifica por la relación molar vapor de agua/carbono, con valores entre 2,5-6 (Lisboa y cols., 2005).

Para que este método opere en condiciones óptimas es preciso que el hidrocarburo esté en forma gaseosa y libre de impurezas, principalmente de azufre, ya que provocan la desactivación del catalizador. Otro inconveniente del proceso es la deposición de coque, que también provoca la desactivación del catalizador (Lisboa y cols., 2005).

#### Oxidación parcial.

La oxidación parcial es un proceso que consiste en la combustión incompleta de hidrocarburos pesados donde el agente oxidante puede ser el aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro, en ausencia de vapor de agua. En el caso de que se utilice aire es necesaria una separación previa del nitrógeno ya que esto resulta mucho menos costoso que separar después de la reacción el nitrógeno del gas de síntesis. (Kumar y cols. 2009).

La reacción que se lleva a cabo en este proceso es la siguiente:



Esta reacción es medianamente exotérmica y se lleva a cabo a temperaturas entre los 475 y 900 °C.

El tipo de catalizador más comúnmente usado es el compuesto por metales nobles sobre un lecho cerámico y evita que la oxidación se tenga que realizar a temperaturas excesivamente elevadas. El principal problema que presenta este proceso es la desactivación por sinterizado como consecuencia de la formación de puntos calientes

("hot spots") en la superficie del catalizador, si bien en ciertos catalizadores también puede haber desactivación por deposición de coque sobre su superficie.

### Gasificación

Las principales materias para este proceso son el carbón y los residuos pesados que proceden de los procesos petroquímicos que deberán estar libres de azufre y de metales pesados. Este proceso consiste en formar hidrógeno y gases para reformado mediante la reacción con oxígeno y vapor de agua.

La temperatura de operación es un factor importante en este proceso. Para obtener un buen rendimiento de la mezcla gaseosa resultante (contenidos altos en hidrógeno y monóxido de carbono) es necesaria una temperatura mínima de 700 a 800 °C. Con objeto de evitar problemas técnicos debidos a la fusión y la aglomeración de cenizas se impone una temperatura máxima, trabajándose generalmente entre 800 y 1500 °C. Por otro lado la presión de operación en el gasificador, dependiendo del proceso, puede ser desde la atmosférica hasta más de 6.9 MPa.

También pueden utilizarse catalizadores durante la reacción que provocarán que se reduzca el contenido de metano en el gas de síntesis, que se puedan utilizar temperaturas de reacción más bajas y una mayor conversión.

### Reformado autotérmico.(ATR)

El reformado autotérmico es una combinación de la oxidación parcial y el reformado con vapor. La temperatura se regula usando el calor que genera la combustión como fuente de energía en la reacción de reformado con vapor de agua.

En el reformado autotérmico, el hidrocarburo reacciona con el vapor de agua y con el aire para producir un gas rico en hidrógeno. Las reacciones de reformado por vapor y de oxidación parcial tienen lugar de forma conjunta. Con la correcta combinación de alimentación de entrada (hidrocarburo, aire y vapor de agua), el calor de reacción de la oxidación parcial es suficiente para que se dé la reacción de reformado por vapor de agua.



Los reformadores autotérmicos típicos emplean un catalizador basado en metales nobles y operan en un rango de temperaturas que oscila entre 800 y los 1300°C. Comparándolos con los reformadores por vapor de agua, la ventaja de operar a tan elevadas temperaturas hace que el azufre que contienen los hidrocarburos no sea tan venenoso para el catalizador. Aún así, suele ser necesaria una desulfuración previa.

### ***2.2.2. Métodos de obtención de hidrógeno a partir de fuentes renovables***

#### Electrólisis del agua.

Este proceso consiste en pasar una corriente eléctrica a través del agua que produce la disociación entre el hidrógeno y el oxígeno en dos electrodos polarizados. El hidrógeno se recoge en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. La corriente eléctrica es necesaria debido a que la reacción de descomposición del agua no es espontánea por lo que se lleva a cabo en una celda electrolítica.

La reacción que se produce en este proceso es la siguiente:



Este proceso tiene un inconveniente que es su alto coste energético, pero produce hidrógeno de gran pureza.

#### Biomasa.

Se conoce con el nombre de biomasa a la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía y susceptible a la degradación o fermentación bioquímica. Para que un material sea considerado biomasa debe tener fundamentalmente un carácter energético, orgánico y no fósil.

La utilización de la biomasa con fines energéticos tiene diversas ventajas, entre las que cabe destacar:

- Disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub>: Aunque para el aprovechamiento energético de esta fuente renovable tengamos que proceder a una combustión, y el resultado de la misma sea agua y CO<sub>2</sub>, la cantidad de este gas causante del efecto invernadero, se puede considerar que es la misma cantidad que fue

captada por las plantas durante su crecimiento. Es decir, que no supone un incremento neto de este gas a la atmósfera ya que el balance de CO<sub>2</sub> es neutro.

- No emite contaminantes sulfurados o nitrogenados, ni apenas partículas sólidas.
- Si se utilizan residuos de otras actividades como biomasa, esto se traduce en una valorización y disminución de residuos.
- Disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles.

Se puede obtener hidrógeno directamente a partir de biomasa a través de diferentes procesos (Milne y cols., 2001):

- Procesos termoquímicos.

1. Gasificación: Proceso por el cual el sustrato carbonoso es transformado en un gas combustible, mezcla de CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O(v), mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura bastante alta, entre 750-800 °C, y en presencia de un agente gasificante que puede ser aire, oxígeno o vapor de agua. Sin embargo, esta tecnología produce un gas con bajo poder calorífico y con un contenido en H<sub>2</sub> de tan solo 8-14% en volumen (Delgado y Aznar, 1997).

2. Conversión supercrítica: Este proceso consiste en mezclar la biomasa con agua a baja temperatura y en condiciones supercríticas (374 °C Y 221bar). Se obtienen productos con más de un 18% en peso de hidrógeno y no se producen residuos sólidos (Kalinzi y cols., 2009).

3. Pirólisis: Se trata de la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de aire u otro agente reactivo para producir un gas rico en hidrógeno. Es un proceso en el que se llevan a cabo gran cantidad de reacciones y en el cual el rendimiento a hidrógeno depende en gran medida de la temperatura, favorecido a altas temperaturas, y de la presencia de un catalizador, generalmente de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chen y cols., 2003). Este proceso generalmente, se realiza a presión atmosférica.

4. Reformado en fase acuosa: Se trata de un proceso relativamente reciente que se lleva a cabo a temperaturas en torno a los 230 °C y presiones alrededor de los 30 bar. En estas condiciones la alimentación está en fase líquida y se obtiene un gas con bajo contenido

en CO. Además es adecuado para tratar corrientes acuosas biomásicas residuales. (Cortright y cols., 2002) La selección del catalizador es de vital importancia para conseguir una alta selectividad a hidrógeno.

- Procesos biológicos:

1. Biofotólisis: Consiste en la producción de hidrógeno mediante el uso de algas verdes que utilizan la energía solar para disociar las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno.

2. Fotofermentación: En este proceso el hidrógeno se obtiene a partir de residuos de compuestos orgánicos aprovechando las vías catabólicas de las bacterias no sulfuradas fotoheteróforas.

3. Fermentación anaeróbica: Se produce a temperaturas entre los 30 y 80 °C. El hidrógeno se obtiene combinado con CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> Y H<sub>2</sub>S en distinta proporción dependiendo del proceso de reacción seguido.

4. Reacción de intercambio: El hidrógeno se produce debido a que algunas bacterias fotoheteróforas pueden sobrevivir en la oscuridad usando el CO como única fuente para producir ATP, uniendo la oxidación del CO con la reducción de H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>.

### **2.3. La glicerina.**

La glicerina o glicerol es un alcohol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) con tres grupos hidroxilo (-OH) y su molécula puede representarse de la siguiente forma:

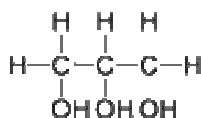


Figura 2.3. Representación esquemática de la molécula de glicerina.

Se trata de un compuesto que no es tóxico ni irritante, es biodegradable y reciclable y presenta una serie de propiedades físicas y químicas que pueden convertirlo en un disolvente alternativo a los disolventes orgánicos convencionales. Se caracteriza por su alto punto de ebullición, escasa presión de vapor, elevada capacidad para disolver

compuestos orgánicos e inorgánicos y estabilidad en condiciones normales de presión y temperatura. Es poco miscible en agua y algunos éteres e hidrocarburos. Además, el glicerol puede ser convertido fácilmente en metanol, etanol, 1-propanol y propanodiol por medio de reacciones de hidrogenólisis, siendo entonces, una buena materia prima para la preparación de otros disolventes.

### ***2.3.1. Aplicaciones actuales de la glicerina.***

Algunas de las aplicaciones más importantes de la glicerina en la actualidad son:

- La elaboración de jabones y cosméticos.
- En el área de la medicina se utiliza en la elaboración de medicamentos en forma de jarabes.
- Como baño calefactor para temperaturas superiores a los 250 °C;
- Lubricación de maquinarias específicas debido a que no es tóxica.
- En disciplinas militares para la fabricación de explosivos, como la nitroglicerina.
- Elaboración de resinas alquídicas, que se utilizan como aislantes.
- Fluido separador en tubos capilares de instrumentos.
- Industria de lacas y pinturas.
- Industria textil proporcionando elasticidad y suavidad a las telas.
- Industria del cuero. Se añade a disoluciones acuosas de cloruro de bario con el fin de preservar las pieles.

### ***2.3.2. La glicerina, subproducto en la obtención de biodiesel.***

La producción de biodiesel para ser utilizado como combustible está aumentando considerablemente ya que se presenta como una prometedora forma de conseguir un nuevo sistema de producción de energía, reemplazando a los combustibles fósiles y por tanto, mucho más respetuoso con el medio ambiente, debido a que en su combustión se reducen considerablemente las emisiones de CO y CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Existen diferentes formas de obtención de biodiesel: craqueo térmico (pirólisis), microemulsiones y transesterificación. (Valliyappan 2004).

La glicerina se obtiene como subproducto en la reacción de formación del biodiesel a partir de la transesterificación de ácidos grasos de origen vegetal y animal. El proceso

de transesterificación consiste en combinar el aceite, normalmente aceite vegetal, con un alcohol ligero, generalmente metanol, en presencia de un catalizador.

Debido a que el biodiesel se está produciendo en grandes cantidades, por el creciente interés para utilizarlo como combustible, es importante encontrar formas de valorizar las grandes cantidades de glicerina que también se producen durante el proceso, ya que las aplicaciones actuales en las que se emplea la glicerina (apartado 2.3.1.) no constituyen una demanda suficiente para consumir toda esta cantidad de subproducto generado, lo que conlleva a un enorme excedente de la misma en el mercado. Además, la valorización de la glicerina es importante para disminuir los altos costes que tiene la producción del biodiesel.

Por todo ello, muchos autores (Adhikari y cols. 2007; Dumesic y cols. 2002; Czernik y cols. 2002; Dou, 2010) han estudiado la posibilidad de utilizar la glicerina producida durante la obtención de bio-diesel para producir gas de síntesis, que posteriormente pueda ser tratado para producir hidrógeno puro. En la actualidad, es un tema que constituye objeto de estudio por parte de numerosos investigadores y en el que se sigue trabajando debido al gran interés que provoca.

## **2.4. Obtención de hidrógeno a partir de glicerina.**

La mayor parte de la producción actual de hidrógeno se efectúa a partir de combustibles fósiles (gas natural, naftas, carbón), lo cual provoca grandes emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera así como la dependencia de estos combustibles fósiles que son recursos limitados.

Como alternativa a los combustibles fósiles, la glicerina se considera una buena alimentación para producir un gas de síntesis con un alto contenido en hidrógeno. (Valliyappan 2004). Para llevar a cabo este proceso se utilizan distintas técnicas generalmente basadas en rutas termoquímicas. Dichos procesos son el reformado con vapor de agua, el reformado en fase acuosa, el reformado autotérmico y la gasificación supercrítica.

### 2.4.1. Reformado con vapor de agua (SR).

El reformado de glicerina con vapor de agua para la producción de gas de síntesis se realiza en fase gas y generalmente a presión atmosférica, por lo que son necesarias temperaturas altas, superiores a 400 °C. Las ventajas que presenta este método frente al reformado en fase acuosa (APR) son un mayor rendimiento a H<sub>2</sub> así como una mayor conversión de la glicerina. Adhikari y cols. (2007) determinaron que, teóricamente, la temperatura óptima para llevar a cabo este proceso es entre 625 y 675 °C con una alimentación de glicerina y agua en una relación 9:1, es decir un S/C (relación molar vapor de agua/carbono) de 3.

Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso de manera simultánea son las siguientes:

Reformado de glicerina con vapor de agua:



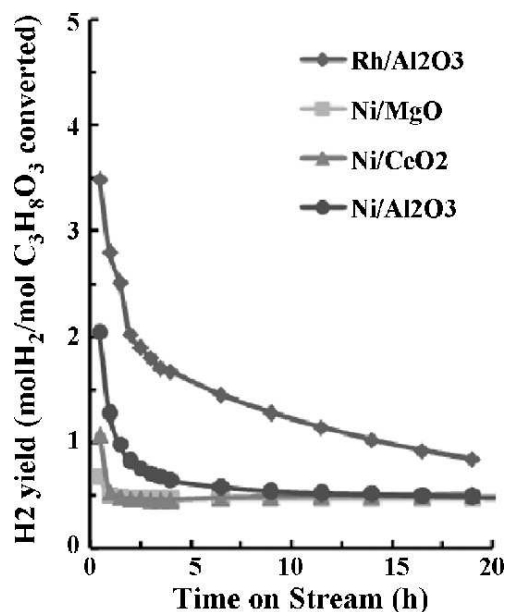
Reacción WGS:



El gas de síntesis obtenido puede tener una relación H<sub>2</sub>/CO = 1,33 si no se introduce vapor de agua, tal como predice la ecuación 2.9. (Behr A. y cols., 2007). Pero, introduciendo vapor de agua, se produce la reacción de intercambio (o de WGS) transformando el CO en CO<sub>2</sub> y aumentando así la relación H<sub>2</sub>/CO. Algunos autores señalan que una manera de mejorar la conversión a hidrógeno consiste en ir retirando el CO<sub>2</sub> que se va formando de la zona de reacción. (Dou y cols., 2010). Además, de esta manera también se evita en gran medida la deposición de coque.

Para este proceso se pueden utilizar distintos catalizadores. Hirai y cols. (2005), utilizando un catalizador de Ru/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lograron una conversión completa de glicerina a 600 °C de temperatura con una selectividad a H<sub>2</sub> del 90%. Por otro lado, Zhang y cols. (2007), consiguieron una conversión de glicerina del 100% para una temperatura de tan sólo 400 °C utilizando un catalizador de níquel con soporte de cerio.

En la Figura 2.3., adaptada de Chiodo y cols. (2010), se muestra el rendimiento a hidrógeno frente al tiempo de reacción para el reformado de glicerina con vapor de agua a 800 °C utilizando distintos tipos de catalizador, empleando una velocidad espacial de 30000 h<sup>-1</sup> y para una relación S/C = 3. Se puede comprobar como los mejores resultados fueron obtenidos para el catalizador basado en Rh, dado que para las condiciones de operación ensayadas poseía una mayor actividad catalítica y una mayor estabilidad que los otros catalizadores.



**Figura 2.3. Gráfico de rendimiento a H<sub>2</sub> para distintos tipos de catalizador.**

(Adaptado de Chiodo y cols., 2010)

El problema de los catalizadores basados en metales nobles es su elevado coste. Sin embargo, el catalizador de Ni/Al, con un coste considerablemente menor, puede constituir una buena alternativa dado que presenta una razonable actividad catalítica.

#### **2.4.2. Reformado en fase acuosa (APR).**

Este proceso consiste en la producción de hidrógeno a partir de disoluciones acuosas de diversos compuestos orgánicos oxigenados, como los que pueden encontrarse en el agua de desecho procedente del procesamiento de la biomasa u otros sub-productos acuosos.

Este proceso tiene algunas ventajas sobre el proceso de reformado con vapor de agua. Una es la reducción de los requerimientos energéticos porque la alimentación entra al

reactor en fase líquida mientras que en el reformado con vapor de agua es necesaria una evaporación previa. Otra ventaja es la obtención de hidrógeno con un menor contenido en CO y la formación de una menor cantidad de reacciones paralelas de descomposición. (Valiente y cols., 2010).

El proceso de APR requiere el empleo de presiones mucho más altas (20-50 bar) que el reformado con vapor de agua, si bien las temperaturas son más bajas, en torno a los 225 °C. En estas condiciones el equilibrio de la reacción WGS está termodinámicamente muy favorecido en el sentido directo, hacia la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Algunos investigadores han dado especial relevancia para el estudio de las reacciones en APR la utilización de etilenglicol como alimentación, previa al estudio con glicerol debido a que su estructura es similar a la de la glicerina, aunque más sencilla, dado que cuenta con un átomo de carbono menos en su molécula. Esto permite adquirir un mejor conocimiento del proceso (Shabaker y cols., 2003; Valiente y cols., 2010).

El catalizador utilizado en APR debe ser selectivo a hidrógeno porque la formación de metano también está muy favorecida termodinámicamente en estas condiciones de operación (Luo y cols., 2007). Un estudio experimental sobre APR de etilenglicol utilizando un catalizador de platino soportado sobre alumina muestra como dicho catalizador es idóneo para el proceso debido a su selectividad a hidrógeno y su alta actividad (Shabaker y cols., 2003). Sin embargo, los catalizadores basados en níquel constituyen una buena alternativa debido a su bajo coste, aunque se observa que con el tiempo se desactivan debido a la sinterización de las partículas del metal (Shabaker y cols., 2003).

#### **2.4.3. Reformado autotérmico (ATR).**

Globalmente, este proceso es una combinación del reformado con vapor de agua (SR) y el proceso de oxidación parcial. El reformado autotérmico se realiza a presión atmosférica ya que las presiones altas no favorecen el reformado (Wang y cols. 2009). En contraste con el SR, que se realiza a altas temperaturas en presencia de un catalizador, ya que el proceso global es fuertemente endotérmico, el reformado autotérmico no requiere la adición externa de calor. La temperatura del reactor puede ser optimizada y la desactivación del catalizador por sinterización se evita en gran



medida con este proceso, debido a la utilización de temperaturas relativamente bajas. Así, el intervalo óptimo de temperatura de reacción está comprendido entre los 327-727 °C, obteniéndose un gas de síntesis con una relación molar  $H_2:CO=1$  (Ganesh y cols. 2010).

#### ***2.4.4. Gasificación supercrítica (SCG).***

Este proceso es una nueva tecnología que implica la gasificación de la alimentación utilizando condiciones de presión y temperatura superiores a las del punto crítico del agua (374 °C y 221 bar), para producir así, gas de síntesis o hidrógeno.

El agua supercrítica tiene propiedades que aportan un medio homogéneo y reactivo para conseguir una buena conversión de las moléculas orgánicas. El agua supercrítica es miscible con numerosos compuestos orgánicos y gases debido a su baja constante dieléctrica y a que sus enlaces de puente de hidrógeno son menos fuertes que en el agua líquida. Además, se reducen también las limitaciones de transferencia de masa y la formación de coque en la superficie del catalizador debido a su baja viscosidad y alta difusividad (Osada y cols., 2007).

En este proceso, el hidrógeno no se obtiene como producto principal, y sólo si la solución de glicerina de la alimentación es muy diluida se obtiene una buena eficiencia en la gasificación. Ésta disminuye cuando la concentración está por encima del 20% en peso, ya que a partir de dicho valor predominan las reacciones de condensación entre los productos de descomposición de la glicerina, lo que provoca la formación de coque (Xu y cols., 1996).

Esta reacción se puede llevar a cabo sin catalizador si la alimentación introducida está muy diluida. Sin embargo, se obtienen mejores resultados si se utiliza un catalizador. Algunos autores (Behr y cols., 2007) empleando un catalizador con un 3% de Ru en un soporte de  $TiO_2$  han conseguido una conversión completa de la glicerina para alimentaciones con concentraciones entre 5 y 17% en peso de glicerina.

La conversión de la glicerina aumenta con la temperatura (Behr y cols., 2007). Estos autores observaron un aumento de la conversión desde el 20% a 450 °C hasta el 90% a 700 °C. Sin embargo, en el mismo estudio encontraron que, si se aumenta la temperatura por encima de los 700°C, ya no se observa ningún aumento en la

conversión. Además, la composición del gas de salida también depende de la temperatura, obteniéndose más cantidad de hidrógeno a altas temperaturas.

# CAPÍTULO 3

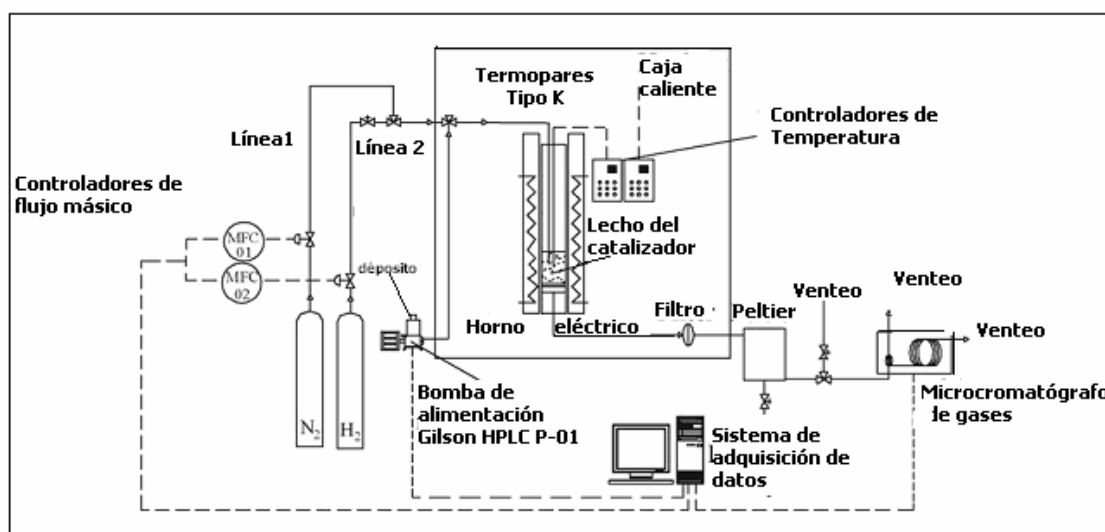
## MÉTODO EXPERIMENTAL

<b>3. MÉTODO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. SISTEMA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2. MATERIALES EMPLEADOS.....</b>	<b>43</b>
<b>3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS.....</b>	<b>45</b>
<b>3.3.3. METODOLOGÍA DEL EXPERIMENTO.....</b>	<b>45</b>
<b>3.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS.....</b>	<b>48</b>

## CAPÍTULO 3. MÉTODO EXPERIMENTAL.

### 3.1. Sistema experimental

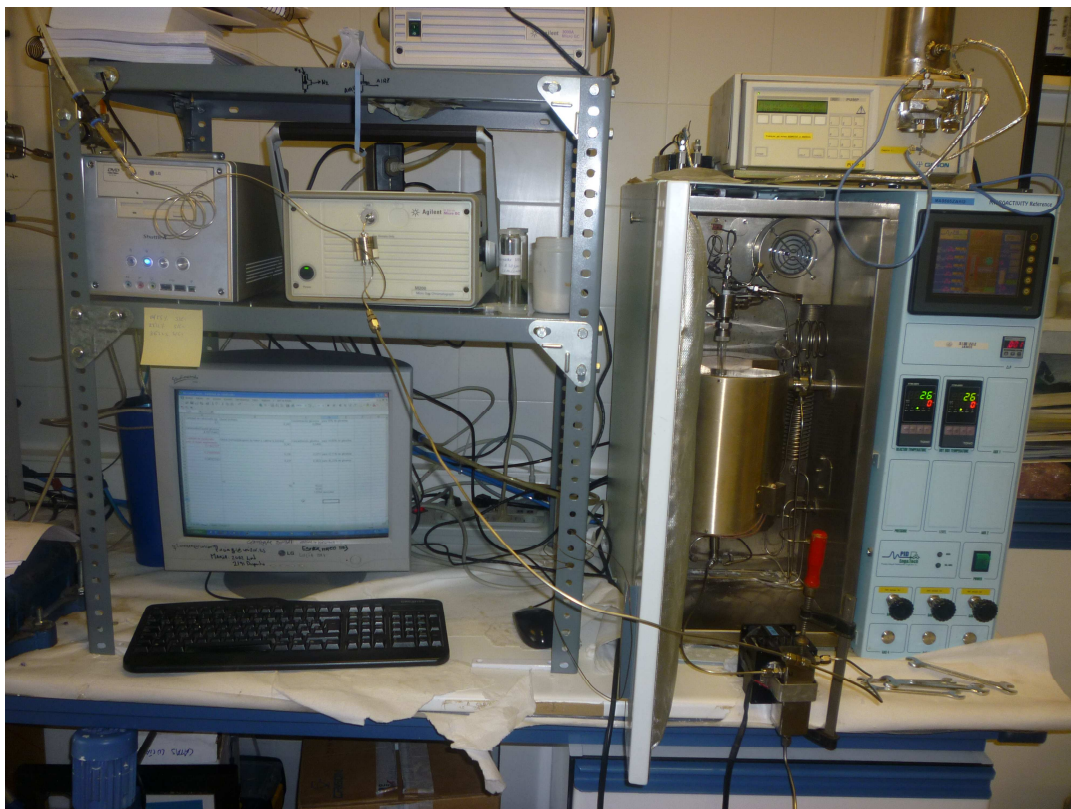
Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que opera a presión atmosférica y consta de un reactor de lecho fijo. En la figura 3.1 se presenta el esquema de esta instalación, ubicada en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.



**Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental**

Esta instalación, Microactivity Reference v 3.0, ha sido diseñada y construida por la empresa PID Eng&Tech y se caracteriza porque el control de la misma se realiza mediante un ordenador.

La figura 3.2 muestra una fotografía de la instalación que se ha utilizado en la realización de los experimentos.



**Figura 3.2. Fotografía de la instalación experimental.**

Los elementos más importantes de la instalación son:

- Bomba GILSON 307.
- Reactor de cuarzo
- Horno eléctrico, caja caliente (Hot Box) y sus controladores digitales de temperatura.
- Dos termopares tipo-K
- Medidores de caudal másico.
- Microcromatógrafo Agilent M3000 series G2801A.
- Condensador, basado en el efecto Peltier.
- Ordenador y elementos electrónicos para el control de la instalación y registro de las variables de operación.

#### Bomba de suministro y depósito de la alimentación.

La alimentación se dosifica mediante una bomba de desplazamiento positivo alternativo HPLC, de la firma GILSON, modelo 307, de caudales comprendidos entre 0,01 y 5 mL/min y presiones de hasta 600 bar, que incorpora un regulador de presión que genera

una sobrepresión en el cabezal de 30 bar respecto del sistema de reacción, mejorando considerablemente su funcionamiento.

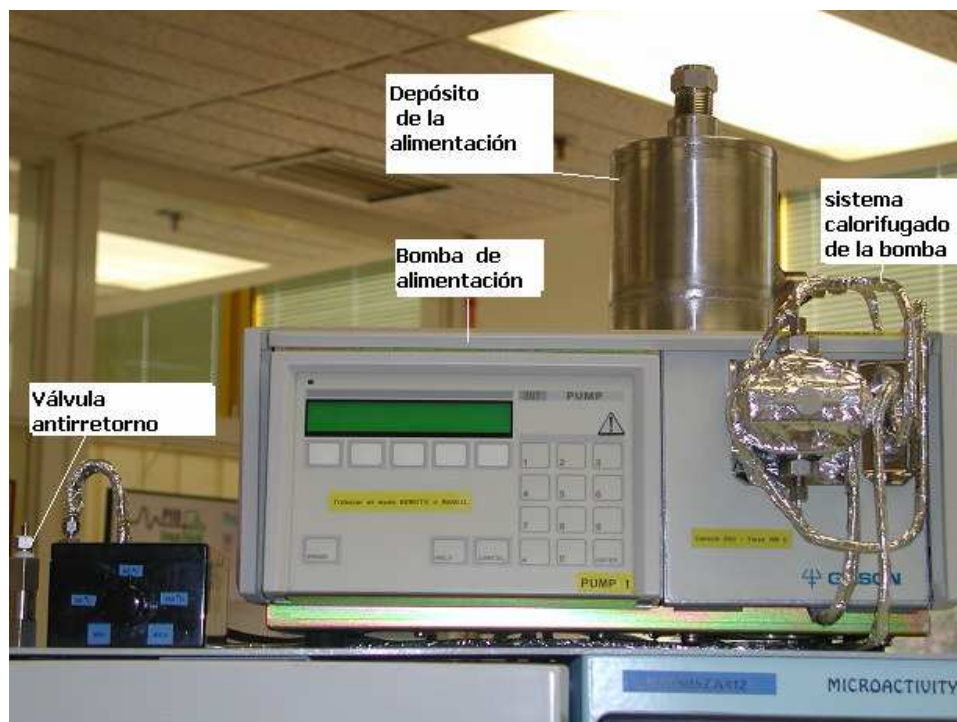
Además parte de las conexiones están calorifugadas, lo que permite, sobre todo en mezclas viscosas como es el caso de la glicerina, calentar la alimentación si fuera necesario.

El depósito se sitúa en la parte superior de la bomba. Su capacidad es aproximadamente de un litro. En la Figura 3.3 se presenta una fotografía del depósito de la alimentación.



**Figura 3.3. Fotografía del depósito de la alimentación.**

En la Figura 3.4 se muestra una fotografía del sistema de alimentación en su conjunto.



**Figura 3.4. Fotografía del sistema de alimentación.**

Los líquidos salen de la bomba y se introducen en el sistema a través de una válvula antirretorno, para que el líquido sólo pueda circular en una dirección y así el caudal suministrado por la bomba sea más preciso.

Las piezas interiores permiten eliminar el volumen muerto de la válvula. Estas piezas han sido diseñadas en teflón para mejorar su resistencia a la corrosión, permitiendo así que dichas piezas sean inertes al contacto con la alimentación líquida.

### Reactor

El reactor es tubular y está construido en cuarzo. Su diámetro interior es de 0,9 cm y su longitud de 32,5 cm. A 20 cm de uno de sus extremos, en el interior, tiene unas muescas sobre las que reposará el soporte del lecho, de lana de cuarzo, y, a su vez, el lecho fijo. Este lecho fijo tiene una altura de 2,5 cm y está formado por arena, que se usa como relleno inerte, y catalizador, ambos en un tamaño de partícula comprendido entre 160 y 320  $\mu\text{m}$ .

En el interior del lecho se sitúa una termopar tipo K que permite medir la temperatura y así actuar sobre el control de temperatura del horno. Su diámetro es de 0,15 cm.

El reactor se conecta a la instalación mediante un par de rácores metálicos Swagelok Ultratorr de acero inoxidable y juntas de teflón que permiten lograr estanqueidad, evitando así las posibles fugas de gas. La circulación de los gases y de la mezcla de reacción se produce en sentido descendente en el interior del reactor.

Un esquema de la zona superior del reactor en la instalación se presenta en la Figura 3.5.



**Figura 3.5. Esquena del reactor y sus conexiones en la planta.**

Una vez que la alimentación pasa por la válvula antirretorno se junta, mediante una T, con una corriente de nitrógeno que sirve para que la disolución acuosa de glicerina entre en el reactor en forma de spray, lo que facilita su evaporación y permite una mejor mezcla con el catalizador. Por otra parte, justo antes de entrar al reactor se mezcla con otra corriente de nitrógeno que sirve para evitar que quede volumen muerto y entre toda la alimentación correctamente al reactor, El nitrógeno y la alimentación entran al reactor a la altura que empieza la carcasa del horno.

Además, en la Figura 3.5 se observa también la unión de la válvula antirretorno con el reactor. También se puede ver que las tuberías utilizadas en la instalación son de acero inoxidable 316 de diámetros externos de 1/8 y de 1/16 de pulgada.

A la salida del reactor, los productos se dirigen hacia el exterior donde se encuentra instalado un separador líquido-gas, basado en el efecto Peltier, de bajo volumen muerto que puede incorporar un sensor de nivel capacitivo de alta resolución. Este sistema permite la condensación de líquidos a baja temperatura. En la unidad estándar de serie Microactivity Reference los líquidos se acumulan en el interior del condensador y deben ser retirados manualmente por el usuario.



En la parte superior del separador se encuentra la salida de gases, conectada al microcromatógrafo de gases para su posterior medida y/o análisis en línea antes de ser llevados a venteo.

### Horno y caja caliente

El interior de la caja caliente y el horno se observan en la Figura 3.6.



**Figura 3.6. Fotografía del horno en el interior de la caja caliente**

El horno, dentro del cual se aloja el reactor consiste en una carcasa de acero inoxidable 304 en cuyo interior se encuentra la resistencia junto con un material refractario. Sus características son:

- Temperatura máxima de trabajo: 800 °C.
- Baja inercia térmica.
- Mecanismo automático de apertura con sistema de abisagrado.
- Las dimensiones son: 20 cm de altura y 15 cm de diámetro.

Todo el sistema se encuentra en el interior de una caja caliente de acero inoxidable 304 en cuyo interior se aloja un calefactor eléctrico por convección. Su temperatura máxima

recomendada son 180 °C y ésta se mide mediante un termopar tipo K y un controlador digital que mantiene la temperatura de consigna.

La finalidad de la caja caliente es conseguir que la mezcla de reacción llegue evaporada y caliente al lecho para lo que, encima del serpentín, hay un ventilador que unifica la temperatura dentro ésta. Sin embargo, en el presente proyecto no se ha empleado este sistema, tanto los gases como la alimentación líquida se introducen en el reactor a temperatura ambiente con objeto de evitar la polimerización indeseada de la glicerina y el consiguiente taponamiento de las tuberías de la planta.

#### Controladores de temperatura y presión.

La planta en la que se han realizado los experimentos utiliza para el control de la temperatura y la presión controladores de lazo cerrado con realimentación de la señal tipo proporcional, integral y derivado (controlador PID) para los siguientes lazos de control:

- *Control de la temperatura de reacción:* La señal del termopar situado en el lecho de catalizador es evaluada por el controlador, cuya señal de salida es enviada a un relé en estado sólido de paso por cero que regula la potencia suministrada al horno de forma proporcional a la señal de control. La potencia que recibe el horno corresponde a una señal comprendida entre 0 y 200 V generalmente entre 0 y 140 V.

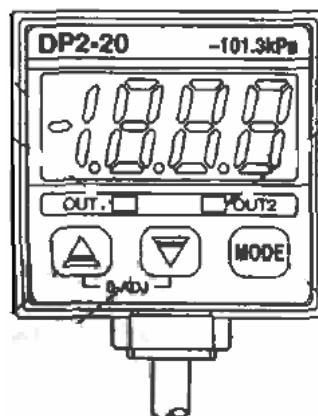
- *Control de la temperatura de la caja caliente:* La señal del termopar situado en el interior de la caja caliente es evaluada por el controlador, cuya señal de salida es enviada a un relé que regula la potencia suministrada al calefactor de la caja de forma proporcional a la misma. En los experimentos realizados la caja caliente siempre se mantiene a temperatura ambiente.

Los controladores utilizados son de la firma TOHO, modelo TTM-005, los cuales emplean comunicaciones digitales RS-485 y presentan el aspecto que se muestra en la Figura 3.7. Estos controladores pueden ser accionados manualmente o de forma automática.



**Figura 3.7. Fotografía del controlador de temperatura.**

La planta consta también de un sensor de presión SUNPX, DP2 series. Este dispositivo se emplea porque las unidades Microactivity Reference trabajan a presión atmosférica y no incorporan la opción de control de presión en el reactor. Así, el sensor de presión muestra en cada momento la sobrepresión que se genera en el lecho de reacción. En caso de sobrepresiones superiores a 0.5 bar el sensor activa una alarma de seguridad del sistema, que inhibe el modo de operación convencional de la instalación, apagando la bomba HPLC y los controladores de flujo másico, así como fijando en 0 el punto de consigna de ambos controladores de temperatura. El funcionamiento normal de operación no puede reanudarse hasta que la sobrepresión detectada por el sensor se encuentra nuevamente por debajo de 0.3 bar y la alarma de seguridad ha sido desactivada por el operador en la pantalla táctil de la unidad.



**Figura 3.8. Esquema del sensor de presión.**

Este sensor se caracteriza por:

- Rango de lectura: 0-100 kPa (0-1 bar). La aplicación de presiones por encima de la presión máxima de lectura podría dañar el dispositivo.
- Presión máxima admisible: 490 kPa (4,9 bar).
- Tiempo de respuesta:  $\leq 2$  ms.

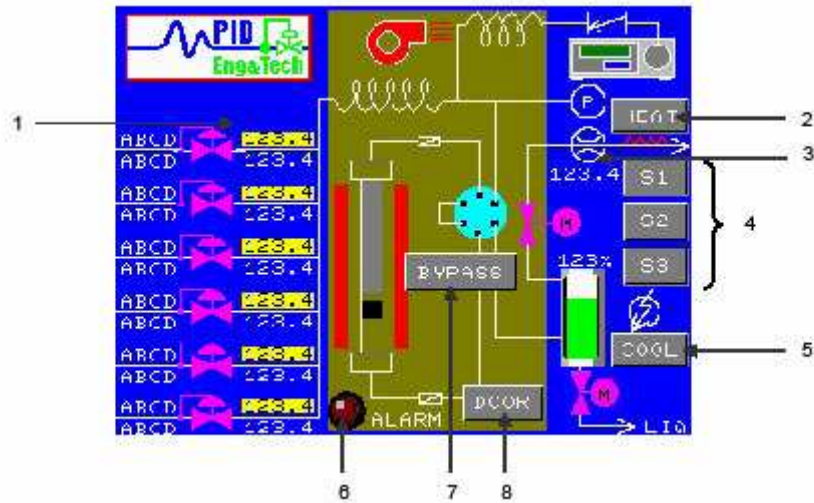
#### Controladores de flujo másico.

En la instalación hay tres controladores de flujo másico (MFC) Bronkhorst HI-TEC EL-FLOW F201C. Dos de ellos se utilizan para el control del nitrógeno y uno para el hidrógeno.

Los controladores de flujo másico utilizados en el presente proyecto son:

- MCF-01: controla el caudal de nitrógeno que se pone en contacto con la alimentación líquida a la salida de la válvula antirretorno para facilitar su introducción en el reactor en forma de spray.
- MCF-02: controla la cantidad de nitrógeno que se introduce por el exterior del sistema de inyección para evitar problemas de retroflujo y volúmenes muertos en la parte superior del reactor.
- MCF-03: controla el caudal de hidrógeno que se introduce en la etapa de reducción del catalizador.

Los controladores se visualizan en una pantalla táctil (Figura 3.9) situada en el frontal de la planta y se pueden accionar de forma automática mediante el ordenador o manual, pero si se actúa de una manera no se puede modificar de la otra.



**Figura 3.9. Pantalla táctil.**

En esta pantalla se pueden controlar los diferentes parámetros que se detallan a continuación:

1. Control de los flujos de entrada de gases: En la pantalla vienen representados cada uno de los controladores de flujo másico integrados en el sistema, mostrándose el punto de consigna en fondo amarillo.
2. Calefactado de la línea de entrada de gases al sistema.
3. Lectura del flujo de gases a la salida del reactor, proporcionada por un medidor de flujo situado en la línea de salida de gases. En la unidad estándar Microactivity Reference no se dispone de dicho medidor, por lo que la lectura es siempre 0.0.
4. Actuadores adicionales para configuraciones especiales de la unidad.
5. Refrigeración del depósito separador líquido-gas, que indica si el condensador de tipo Peltier está o no encendido.
6. Consulta y desactivación de las alarmas del sistema: al dispararse una alarma en el sistema, el icono “Alarm” comenzará a parpadear acompañado de una señal sonora.
7. Accionamiento de la válvula de by-pass del reactor: Se accede presionando la tecla “Bypass”. Cuando este icono se encuentra presionado la válvula aísla al reactor de la entrada de reactivos.
8. Apertura / cierre de la puerta de la caja caliente: Se acciona presionando la tecla “Door”.

Separador líquido-gas. Condensador.

La planta incorpora un separador líquido-gas de bajo volumen muerto constituido por un depósito de acero inoxidable en cuyas paredes condensan los líquidos a presión atmosférica y bajas temperaturas. Una vez atravesado el reactor, los gases de reacción se conducen al exterior de la parte delantera de la caja caliente donde se encuentra el separador (Figura 3.10), donde tiene lugar la condensación y el almacenamiento de los líquidos condensados. A la salida del separador, los gases son dirigidos al microcromatógrafo para su análisis y finalmente se llevan a venteo.

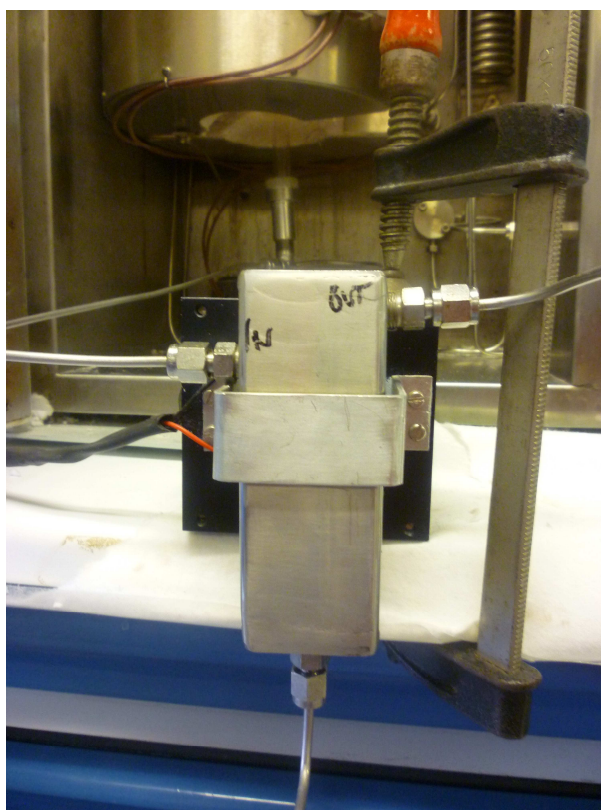


Figura 3.10. Fotografía del Peltier.

El separador está constituido por una pieza maciza de acero inoxidable 316 que actúa como condensador mediante una célula Peltier.

Una célula Peltier consiste en dos placas cerámicas enfrentadas entre las cuales existen cientos de pares termoeléctricos. De igual modo que un par termoeléctrico genera una diferencia de potencial cuando sus uniones se encuentran a diferentes temperaturas (efecto Seebeck), cuando sobre el par termoeléctrico se aplica una diferencia de potencial se genera una diferencia de temperatura entre las uniones (efecto Peltier).

La refrigeración de dicho depósito se puede activar, al igual que otros elementos de la instalación, de dos formas:

- Modo manual, es decir, mediante la pantalla táctil.
- Modo automático, es decir, mediante el software de control.

En este equipo, al no disponer de control de nivel en el separador, la evacuación del líquido condensado se realiza al final del experimento de forma manual, abriendo una llave de paso que impide la salida durante la realización del mismo.

#### Microcromatógrafo de gases.

El gas de salida es analizado con un Micro GC Agilent M3000 G2801A (Figura 3.11). Este equipo tiene dos columnas, una es la Plot U, que tiene una Plot Q como precolumna, y la otra un tamiz molecular, siendo en este caso la Plot U la que actúa como precolumna. Los módulos de la columna Plot U y del tamiz molecular están equipados con sendos detectores de conductividad térmica (TCD), donde se cuantifican  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  y  $C_2$  ( $C_2H_2$ ,  $CH_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ). Las condiciones a las que opera el cromatógrafo se describen en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Condiciones de operación del microcromatógrafo.**

Condiciones de operación	Módulo A	Módulo B
Temperatura de columna (°C)	60	60
Presión (psi)	22	22
Columna	Plot U	Tamiz molecular
Gas portador	Helio	Argón

Como se muestra en la Tabla 3.1, el tamiz molecular tiene como gas portador Argón, y será el encargado de separar, por diferencia de tamaño,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$  y  $CH_4$ . La Plot U, que lleva como gas portador Helio, se encarga de separar  $CO_2$  y  $C_2$ .

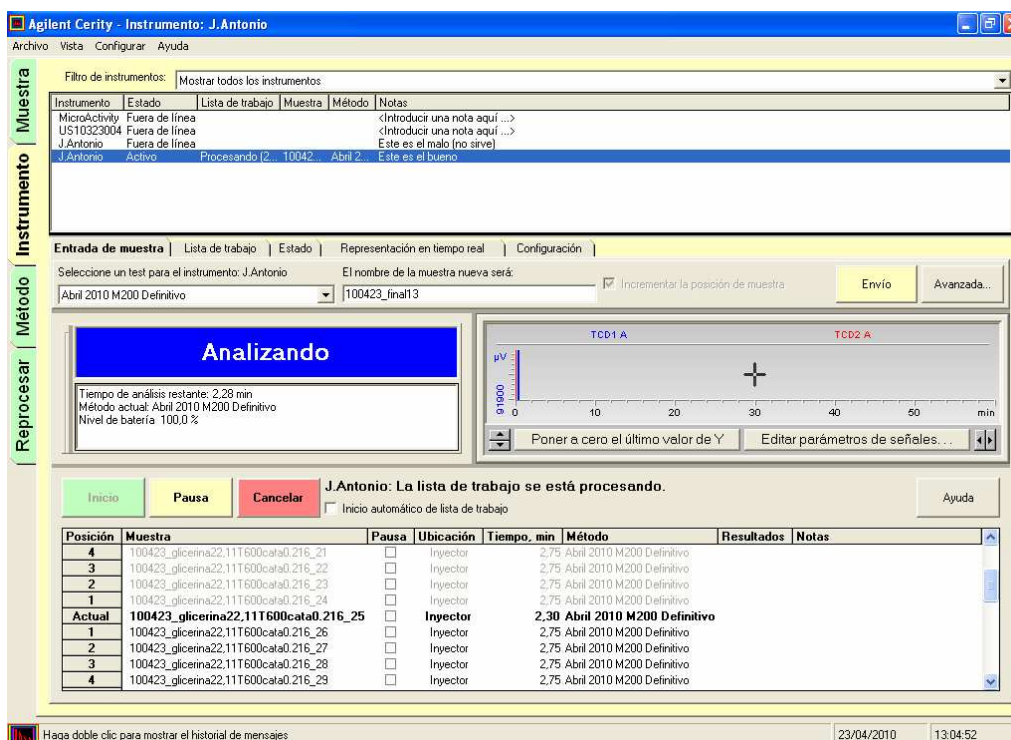
La duración del análisis es de 2,75 minutos, aunque en algunos casos es necesario aumentar o disminuir este tiempo si alguno de los picos correspondientes a estos gases no se visualizan correctamente.



**Figura 3.11. Fotografía de la parte delantera del microcromatógrafo.**

Además, a la entrada del micro GC, se ha instalado un filtro Genie de membrana que evita que entren sustancias indeseadas al mismo que puedan obturar el inyector o las columnas.

El microcromatógrafo de gases se opera mediante el programa CERITY, Figura 3.12, que permite tanto modificar el método de análisis como el tratamiento posterior de datos de los distintos análisis realizados durante los experimentos.



**Figura 3.12. Pantalla del software CERITY.**



### Sistema de control y adquisición de datos.

Como se ha explicado con anterioridad, la mayoría de acciones y controladores se pueden activar de forma manual o automática. Durante la realización de un experimento, la mayor parte de las fases (reducción, reacción, final y entrefases) se activan de forma automática a través de un programa llamado Process@. La única que se lleva a cabo de forma manual es la de calentamiento.

El software de control Process@ es una aplicación de supervisión y adquisición de datos desarrollada para sistemas basados en comunicaciones digitales entre dispositivos de un proceso y un ordenador personal. Mediante el uso de esta aplicación es posible la adquisición de datos y el control remoto.

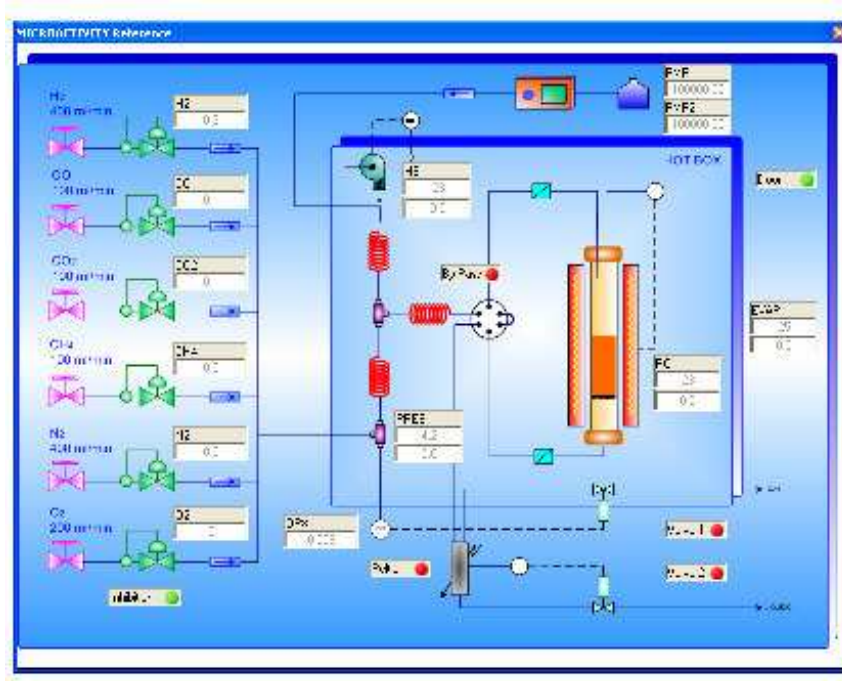
El programa Process@ presenta una barra de herramientas como la que se muestra en la Figura 3.13.



**Figura 3.13. Barra de herramientas del software Process@.**

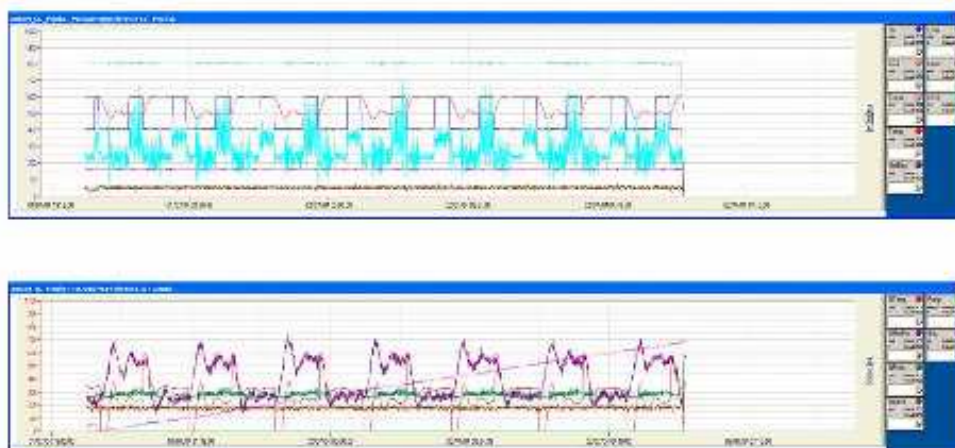
En primer lugar se presiona la casilla de crear un experimento. En ella se puede crear uno nuevo personalizando sus características o simplemente adquirir uno previo.

Mediante la opción de iniciar la adquisición se obtienen dos pantallas nuevas. Una es la pantalla de la planta (Figura 3.14) que indica los elementos que tiene, los que están activados marcados con una luz verde y con una luz roja los que no. En la otra pantalla (Figura 3.15) salen dos gráficos en los cuales el eje de abscisas representa el tiempo relativo transcurrido desde que se inició la adquisición de datos y el eje de ordenadas representa los valores del proceso de las variables controladas en el gráfico superior y la salida de control de éstas en el gráfico inferior.



**Figura 3.14. Pantalla de control de elementos activos de la planta**

Por otra parte para poder empezar a configurar las sesiones es necesario que la luz verde de la barra de herramientas esté activada. Si no es así no se mandarían las órdenes que se especifiquen para la realización del experimento.



**Figura 3.15. Gráficos de control.**

Por último, se selecciona la opción de sesiones y aparecerá una pantalla como la que se presenta en la Figura 3.16.

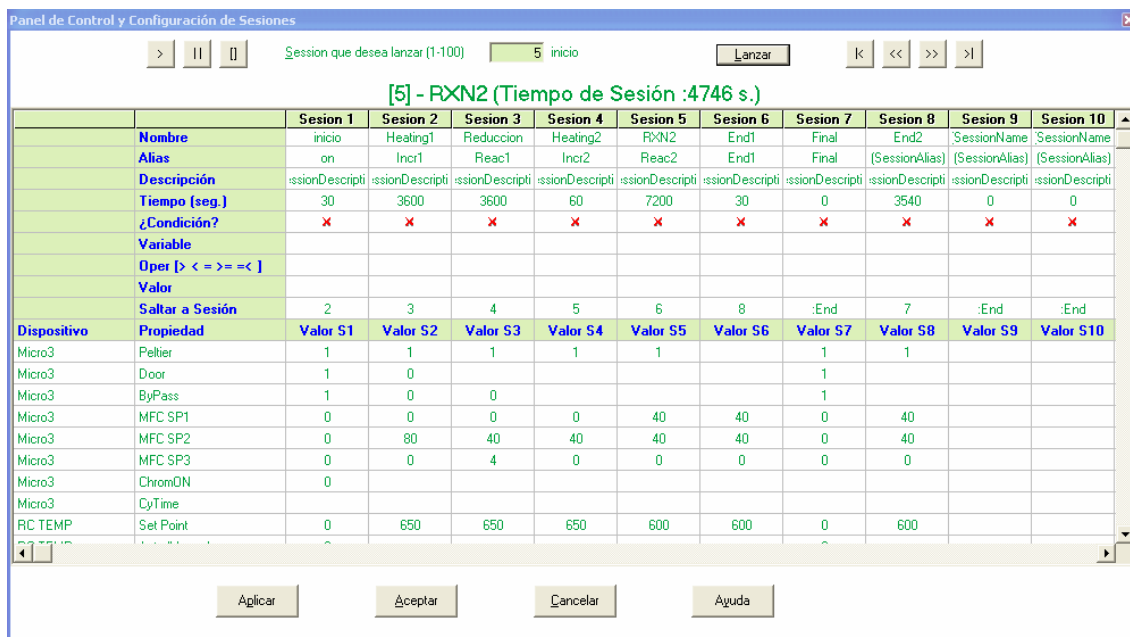


Figura 3.16. Pantalla de configuración de sesiones del programa Process@.

Desde esta pantalla se pueden controlar todos los elementos que configuran la planta.

En los experimentos realizados destacan:

- El orden de ejecución de las sesiones.
- El tiempo de duración de cada sesión.
- El estado del Peltier, la puerta del reactor y el Bypass.
- Los flujos máxicos del H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.
- El flujo máxico de la alimentación.
- La temperatura del horno.
- El estado de la bomba.

### 3.2. Materiales empleados.

En el presente proyecto se han empleado los siguientes materiales y reactivos:

- Glicerina de una pureza superior al 99,5 % suministrada por la empresa Fluka Analytical. Durante los experimentos se alimenta una disolución acuosa de glicerina y, para disolverla, se utiliza agua desionizada “Milli-Q”, de una extremada pureza.

- Arena, para formar el lecho de reacción. Se trata de arena de mar lavada de grano fino, ( $\text{SiO}_2$ ) de la marca PANREAC, QP.
- Catalizador de 28% de Níquel. Su preparación se explica en el capítulo 4 de este proyecto.
- Gases: argón, helio, hidrógeno y nitrógeno, todos ellos de alta calidad y con una pureza superior al 99,999%. También se emplea una mezcla de gases patrón para la calibración del cromatógrafo cuyas características se muestran en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2. Composición del gas patrón para el cromatógrafo.**

	Composición teórica (%)	Composición real (%)
H <sub>2</sub>	30,0	29,840
CO	10,0	9,989
CO <sub>2</sub>	10,0	9,994
CH <sub>4</sub>	2,0	1,999
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,7	0,700
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,7	0,699
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,7	0,700
N <sub>2</sub>	45,9	45,912

La mezcla de gases patrón ha sido preparada mediante un método gravimétrico y debe estar almacenada y utilizada a una temperatura comprendida entre -10 y 50 °C.

### **3.3. Procedimiento experimental.**

#### ***3.3.1. Condiciones experimentales.***

Las condiciones experimentales comunes a todos los experimentos son:

- Presión atmosférica.
- Caudal nominal de alimentación, 0,25 mL/min.
- Lecho de reacción constituido por una mezcla de arena y catalizador con un 28% de níquel, tamizado para que su tamaño de partícula esté comprendido entre 160-320  $\mu\text{m}$ . La masa total del lecho es de 1,8 gramos.
- Duración de los experimentos: calentamiento (media hora aprox.), reducción (1hora), reacción (2horas), arrastre final de productos con nitrógeno (1hora) y enfriamiento (entre media hora y 1 hora).

Por otro lado, las condiciones experimentales variadas han sido:

- Temperatura (450, 500, 550, 600 y 650 °C)
- Cantidad de catalizador (0,025; 0,05; 0,1 y 0,2 g).
- Concentración de la alimentación. (disolución acuosa del 10%, 14,55%, 22,11% y 36,22% en peso de glicerina).

### ***3.3.2. Resultados experimentales obtenidos.***

A partir del procesado de los datos experimentales obtenidos se pueden obtener la siguiente información:

- Con el micro GC se analiza el gas de salida y, por tanto, se pueden determinar las concentraciones puntuales de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. La toma de muestras a intervalos de tiempo regulares, cada 3 minutos aproximadamente, permite conocer el caudal puntual de los gases generados. A partir de la integración de estos datos a lo largo del tiempo total del experimento se obtiene la masa total del gas formado.
- El peso final de los condensados durante la realización del experimento, que se determina simplemente recogéndolos del Peltier y pesándolos, sirve junto con la cantidad de gases cuantificados, para calcular el cierre de balance de materia del experimento, así como el rendimiento total a líquido y a gas y a cada uno de los gases por separado.
- Rendimientos a cada gas, expresados como g gas/g glicerina y que se calcula mediante el cociente entre los gramos de gas formados y los gramos de glicerina alimentados para todo el experimento.

### ***3.3.3. Metodología experimental.***

En la preparación del experimento se van a diferenciar cuatro etapas: acondicionamiento del cromatógrafo, preparación del reactor, configuración de etapas y finalización del experimento.

### Acondicionamiento del cromatógrafo

La utilización del cromatógrafo se realiza mediante el programa Cerity. Para que un experimento sea válido es necesario calibrar previamente el cromatógrafo mediante este software para que puede analizar correctamente los gases.

El micro GC se conecta con la botella de gas patrón y se indica en el programa Cerity la introducción de un pinchazo, es decir, la introducción de una muestra. Una vez que el cromatógrafo termina de analizarlo hay que comprobar si los picos que representan los gases están lo suficientemente separados y si al reprocesar los porcentajes el cierre de balance está en torno a cien. Si es así, esta muestra se marcará como muestra de calibración. Después se realizan dos análisis más con la mezcla patrón para comprobar que realmente está bien acondicionado y en ese caso, se pasa a conectarlo con la planta.

En el caso de que los picos no estuvieran bien separados será necesario acondicionar las columnas para lo cual se utilizan las condiciones de limpieza, en las que las columnas alcanzan los 160 °C.

### Preparación del reactor

En primer lugar es necesario limpiar bien el reactor para eliminar cualquier tipo de impurezas. Para ello se utiliza acetona y se seca al aire. Después se introduce el soporte de lecho fijo, que es lana de cuarzo, y se aprisiona hasta que queda compacta y con una superficie plana con ayuda de una varilla.

Seguidamente se introduce el lecho, que ha sido previamente pesado en una zapatilla. Primero se pesa la cantidad necesaria de catalizador para cada experimento y después se añade arena hasta una masa final de 1,8 gramos. Una vez introducido dentro del reactor se pone en horizontal y se va girando para que la arena y el catalizador se mezclen correctamente y así, hacer más homogéneo el lecho.

Por último se coloca el reactor en su lugar correspondiente y se comprueba que no se generen tensiones al cerrar la bisagra del horno.

### Configuración de las etapas del experimento.

Tras el acondicionamiento del micro GC y la preparación del reactor se programa manualmente el calentamiento hasta 650 °C que es la temperatura de reducción del

catalizador. Después se pasa a programar las etapas mediante el programa Process@ procediendo como se ha explicado en el apartado 3.1 de este capítulo.

Por otro lado es necesario indicar al cromatógrafo cuantos análisis se van a realizar a lo largo de la reacción y el arrastre de productos. Se llevará a cabo aproximadamente un análisis cada 3 minutos, por tanto, 36 durante la reacción y 12 durante el arrastre.

Así, después de que la planta haya adquirido la temperatura deseada, se puede lanzar la sesión en la que se llevarán a cabo las siguientes etapas de manera consecutiva:

- Reducción de catalizador con hidrógeno a 650 °C durante 1 hora.
- Enfriamiento, si es necesaria una temperatura menor de reacción, con una duración de unos 10 minutos.
- Reacción a una temperatura determinada, que depende de cada experimento, durante 2 horas.
- Arrastre de productos con nitrógeno a la misma temperatura de reacción, durante 1 hora.
- Final de experimento, con su correspondiente enfriamiento y todos los flujos máxicos a cero.

#### Finalización del experimento.

Una vez terminado el experimento, poniendo los flujos de gases a cero, se pasa a recoger los condensados que han sido almacenados en el depósito del Peltier y se pesan. También se quita el lecho. Ambas cosas son almacenadas y correctamente etiquetadas para realizar posibles análisis posteriores.

Finalmente, se procesan los datos obtenidos con el software del cromatógrafo Certity y se trasladan a unas hojas Excel para saber la composición del gas en cada uno de los instantes. Con dicha composición, y dado que el N<sub>2</sub> se utiliza como estándar interno, se pueden calcular los caudales máxicos puntuales de cada gas y sus rendimientos. Por último, se realizan las gráficas correspondientes con el programa Origin.

Con los datos obtenidos en las gráficas y sabiendo la cantidad final de condensados, en otra hoja Excel se calculan valores globales de los rendimientos de cada gas, sus masas totales obtenidas, el rendimiento a gas y a líquido total, la conversión de carbono a

gases y el cierre de balance del experimento, que se espera sea superior al 95% para validarlo.

### 3.4. Experimentos realizados.

Los experimentos que se han realizado en el presente proyecto se muestran en la Tabla 3.3 que se muestra a continuación:

**Tabla 3.3. Experimentos realizados para el estudio del reformado de glicerina con vapor de agua.**

Experimento	Temperatura (°C)	Peso catalizador (g)	Concentración glicerina (% peso)
1	450	0,2	10
2	500	0,2	10
3	550	0,2	10
4	600	0,2	10
5	650	0,2	10
6	600	0,1	10
7	600	0,05	10
8	600	0,025	10
9	600	0,146	14,55
10	600	0,216	22,11
11	600	0,36	36,22



# CAPÍTULO 4

## PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

4. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....

4.1. PREPARACIÓN DEL PRECURSOR HIDRATADO.....

4.1.1. SISTEMA DE PREPARACIÓN DEL PRECURSOS HIDRATADO. ....

4.1.2. MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL PRECURSOR HIDRATADO.....

4.2. CALCINACIÓN DEL PRECURSOR HIDRATADO.....

4.2.1. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA CALCINACIÓN.....

4.2.2. MÉTODO EXPERIMENTAL DE CALCINACIÓN.....

4.3. REDUCCIÓN DEL CATALIZADOR.....

## 4. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

En este capítulo se va a exponer cómo se ha realizado la preparación del catalizador utilizado para la realización de los experimentos del presente proyecto, que se trata de un catalizador de Ni/Al con un contenido de 28% de níquel, expresado como porcentaje atómico relativo ( $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al})$ ). El contenido de níquel ha sido fijado en un 28% como resultado de estudios preliminares de reformado catalítico con vapor de agua de otros compuestos oxigenados, efectuados por el grupo de investigación en el cual se ha desarrollado el presente proyecto (Bimbela y cols., 2007, 2009). En ellos se estudió el efecto del contenido de níquel sobre el proceso y se comprobó que los mejores resultados en términos de rendimiento a hidrógeno, conversión de carbono a gas y estabilidad se obtuvieron para un catalizador con un 28% de níquel. La caracterización detallada de este catalizador ha sido presentada con anterioridad en las referencias previamente citadas, por lo que no se ha considerado oportuno efectuar una caracterización adicional de los mismos.

La preparación del catalizador consta de tres fases: preparación del precursor hidratado, calcinación y reducción.

### 4.1. Preparación del precursor hidratado

El precursor hidratado es el producto obtenido en la primera etapa de la preparación, después de realizar el filtrado, el lavado y el secado.

Existen diversos métodos de preparación de catalizadores. Entre los métodos más utilizados para preparar el precursor hidratado de catalizadores de Ni/Al se encuentran los métodos de precipitación, impregnación y coprecipitación:

- Precipitación: Este método se basa en la precipitación de un compuesto insoluble desde una mezcla de dos o más soluciones o suspensiones de material. Si lo que se desea obtener es un catalizador soportado se puede realizar la precipitación en presencia de una suspensión de soporte finamente dividido. También existe la posibilidad de que un compuesto o suspensión que esté en solución se convierta en soporte.

Después de la precipitación se realiza una filtración, un lavado, un secado y las operaciones de conformado necesarias. El tamaño de poro y su distribución dependerán de estas operaciones.

- Impregnación: Este método consiste en la impregnación de un soporte, generalmente poroso, con una disolución de los compuestos metálicos apropiados. La forma y el tamaño de las partículas de catalizador quedan determinados por el soporte sobre el que se realiza la impregnación. Esta técnica no es factible para obtener catalizadores con altas cargas de metal aunque se utilicen impregnaciones múltiples.

- Coprecipitación: Este método consiste en la precipitación simultánea de los elementos metálicos que favorece la obtención de precursores hidratados donde los elementos se encuentran íntimamente mezclados. Se utiliza mucho en la elaboración de catalizadores basados en óxidos mixtos y en metales no nobles.

La estructura que presenta el precursor hidratado depende en gran medida del método de preparación utilizado. En el caso de la coprecipitación, la gran ventaja que presenta es que provocan la formación de estructuras de hidrocalcita, como corroboran diversos autores (Clause y cols., 1991; Vaccari y Gazzano, 1995; Rodríguez, 1996). Estas estructuras permiten una buena mezcla de los constituyentes del catalizador formando así en la calcinación una mezcla de óxidos de gran área superficial con composiciones variables entre NiO y espinela,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , que depende de la composición del precursor (Schüth and Unger, 1999). La espinela tiene una gran resistencia frente a ácidos y bases, altos puntos de ebullición y áreas superficiales que oscilan entre los 10 y los 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , siendo así una opción interesante para utilizarla como soporte del catalizador (Al-Ubaid and Wolf, 1988). Las principales ventajas de los catalizadores basados en estructuras de espinela son su pequeño tamaño de cristal y su alta estabilidad térmica.

El catalizador Ni/Al utilizado en el presente proyecto ha sido preparado mediante coprecipitación.

Si se quiere coprecipitar dos o más cationes es necesario hacerlo en condiciones de sobresaturación. Para ello se recurre a un método químico que consiste en la variación de pH. En general, el valor final del pH en el proceso de precipitación debe ser igual o superior al del hidróxido metálico más soluble de los que se quiere incorporar. Se debe

tener en cuenta que valores elevados de pH pueden provocar la redisolución de alguno de los metales previamente precipitados.

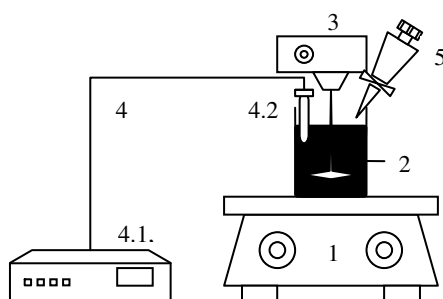
Otra manera para conseguir las condiciones de sobresaturación es la utilización del método físico de evaporación.

Se pueden distinguir tres métodos diferentes de coprecipitación:

- Valoración con aumento de pH: se va añadiendo una disolución básica sobre la que contiene los cationes metálicos, de manera que va formándose el precipitado, hasta que se alcanza el valor de pH deseado.
- Precipitación a baja sobresaturación: el pH se mantiene constante y el proceso consiste en la adición lenta de dos corrientes diluidas en el medio de reacción, una que contiene los iones metálicos y la otra el agente precipitante.
- Precipitación a alta sobresaturación: El procedimiento es el mismo que en el caso anterior con la diferencia de que la sobresaturación se lleva a cabo mediante la adición rápida de las disoluciones que contienen los iones metálicos sobre la que contiene el agente precipitante. Se obtienen materiales menos cristalinos que en la precipitación a baja sobresaturación.

#### **4.1.1. Sistema de preparación del precursor hidratado.**

En la Figura 4.1 se presenta un esquema de la instalación utilizada en la preparación del precursor hidratado.



**Figura 4.1. Esquema de la instalación para la preparación del precursor hidratado.**

Los elementos de los cuales consta la instalación son los siguientes:

1. Placa calefactora: Este equipo permite mantener una temperatura constante de 40 °C , necesaria en la etapa de coprecipitación.
2. Reactor: se trata de un vaso de precipitados, con una capacidad de 2 litros en el que se adicionan los reactivos para formar el catalizador en disolución acuosa.
3. Sistema de agitación: se trata de un agitador mecánico provisto de una varilla de acero inoxidable que termina en cuatro paletas con un revestimiento de teflón que permiten asegurar que la varilla es inerte en el medio reactante, con regulador de velocidad que sirve para que la precipitación sea uniforme en todo el reactor.
4. Sistema de medida de pH: permite controlar esta variable durante todo el proceso y así parar la reacción en el momento que llegue al valor de pH deseado. Consta de un medidor de pH (4.1) y un electrodo combinado de pH (4.2).
5. Embudo de vidrio: a través de él se realiza la adición del agente precipitante, en este caso amoníaco, de manera controlada, es decir, gota a gota.

La temperatura del proceso se controla mediante un termómetro y además debe realizarse dentro de una campana extractora para evitar la toxicidad de los vapores de amoníaco.

#### **4.1.2. Método de preparación del precursor hidratado.**

El método de preparación seguido es el utilizado en trabajos previos del Grupo de Procesos Termoquímicos, en el que se ha efectuado el presente proyecto (Bimbela y cols. 2007, 2009; Medrano y cols. 2008, 2009; Valiente y cols. 2010). Este es una adaptación del método descrito por Al-Ubaid y Wolf (1988).

Para preparar el precursor hidratado del catalizador con un 28% Ni primero se mezclan y se disuelven las sales que constituyen los precursores metálicos. Así 81,39 gramos de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (MERCK, 95% en peso de pureza) y 270 gramos de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MERCK, 99% de pureza). Ambos nitratos se mezclan con 600 gramos de agua desionizada "Milli-Q".

A continuación esta mezcla se calienta hasta 40 °C, a la vez que se agita, y se añade mediante un embudo el agente precipitante, amoniaco en disolución acuosa, para ir aumentando el pH hasta un valor de 7,9 y que, así, coprecipiten los hidróxidos metálicos que constituyen el precursor hidratado del catalizador. Los precipitados obtenidos serán  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , hidróxidos mixtos, nitratos y amoniaco retenido. Si se continúa incrementando el pH mediante la adición de amoniaco puede producirse la redisolución del hidróxido de níquel al darse una competencia con la formación del complejo amoniacal  $\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)_x$ .

Según se va adicionando el amoniaco se observa un cambio brusco de viscosidad en la mezcla para un pH entre 3,3 y 3,7, al cual la mezcla se vuelve muy espesa siendo necesario aumentar la agitación. Este espesamiento puede deberse a la precipitación del  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Sin embargo, el precipitado obtenido presenta una coloración verdosa mientras que el precipitado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es blanco, por lo que se deduce que el níquel queda ocluido en la estructura del  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Una vez alcanzado el pH deseado, el precipitado se filtra y se lava con 400 mL de agua a 40 °C para eliminar el exceso de disolución amoniacal retenida en la torta, evitando así la presencia de iones amonio  $\text{NH}_4^+$  como interferencia, y a continuación se seca a 105 °C durante unas 15 horas en una estufa. Por último, es necesario tamizarlo a un tamaño de partícula comprendido entre 500 y 160  $\mu\text{m}$  para poder introducirlo en el horno de calcinación.

## **4.2. Calcinación del precursor hidratado.**

Una vez obtenido el precursor hidratado es necesario calcinarlo para descomponerlo en sus correspondientes óxidos metálicos. En esta etapa el precursor se calienta en una atmósfera no reductora para eliminar especies no deseadas como pueden ser agua, óxidos de nitrógeno y carbonatos y se le dota al catalizador de las propiedades mecánicas, superficiales y químicas necesarias para su utilización en el proceso. Las moléculas de agua absorbidas en el precursor son eliminadas a una temperatura alrededor de los 110 °C y la descomposición total de la estructura tiene lugar a unos 320

°C y es en este momento en el que se produce el desprendimiento de los óxidos de nitrógeno y de otros posibles cationes o aniones introducidos en la estructura del catalizador ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Es preciso, por ello, efectuar un control preciso de la temperatura, empleando velocidades bajas de calentamiento cuando la temperatura es cercana a los 300° C, ya que de lo contrario la emisión de gases tóxicos se realiza de manera brusca, pudiendo darse explosiones incontroladas, además de obtener un precursor calcinado menos poroso. No obstante, el calentamiento durante la calcinación debe realizarse en todo momento de manera controlada ya que tanto la temperatura como la velocidad de calentamiento van a influir en las propiedades del catalizador.

Con respecto a las velocidades del calentamiento se recomienda utilizar bajas velocidades para evitar excesos puntuales de temperatura producidos como consecuencia de reacciones exotérmicas que pueden afectar negativamente al catalizador. (Satterfield, 1991).

Por otro lado, la temperatura de calcinación debe ser al menos tan elevada como la que se va a utilizar posteriormente en la reacción, ya que así se evitan reacciones de descomposición durante ésta, las cuales pueden dar lugar a efectos adversos. Si la temperatura de reacción es excesivamente alta, mucho mayor que aquella a la que se ha efectuado la calcinación, se produciría la desactivación del catalizador por sinterización, lo que provocaría una disminución de la superficie específica y del volumen de poros y un incremento del diámetro de poro. Por otra parte, la temperatura de calcinación es una variable que afecta de forma decisiva a las fases cristalinas presentes en la estructura del catalizador. Puxley y cols. (1983) plantean que los catalizadores coprecipitados de Ni/Al calcinados a bajas temperaturas presentan estructuras metaestables entre las del NiO y del  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Al aumentar la temperatura estas estructuras comienzan a romperse para formar fases ordenadas de NiO y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Por tanto, se concluye que un aumento en la temperatura de calcinación implica un aumento de la fase de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . La formación de esta fase también se favorece en condiciones de bajo contenido en níquel (Al-Ubaid y Wolf, 1988).

Debe escogerse cuidadosamente la temperatura final de calcinación, ya que temperaturas muy elevadas permiten lograr precursores calcinados con mayor estabilidad frente al sinterizado, pero que también son más difíciles de activar mediante

reducción, requiriendo de condiciones de reducción más severas. Para el presente proyecto se ha seleccionado una temperatura final de calcinación igual a 750 °C, temperatura que se mantiene durante 3 horas para obtener el precursor calcinado del catalizador. Las condiciones de calcinación han sido seleccionadas en base a estudios anteriores del Grupo de Procesos Termoquímicos (Bimbela y cols. 2007, 2009; Medrano y cols. 2008, 2009). En Medrano y cols. (2008) se efectuó el estudio de la influencia de la temperatura de calcinación del precursor hidratado en la actividad catalítica y estabilidad del catalizador durante su empleo, previa reducción in-situ del precursor calcinado, en el reformado con vapor de agua de ácido acético a 650 °C. En dicho estudio se comprobó como temperaturas de calcinación tan altas como 900 °C resultaban en una menor actividad catalítica y en una peor estabilidad del catalizador como consecuencia de la mayor dificultad para activar adecuadamente el catalizador, así como en una notable disminución de la superficie específica del precursor calcinado. Por ello, se estimó conveniente mantener la temperatura final de calcinación en 750 °C para estudios posteriores.

Al final de esta etapa de calcinación se obtiene el precursor calcinado que consiste en una mezcla de óxidos metálicos de NiO y espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### ***4.2.1. Sistema experimental para la calcinación.***

El horno de calcinación consta de las siguientes partes:

- Sistema de medida y control del caudal de aire de entrada.
- Horno y controlador de temperatura.
- Reactor de calcinación.
- Sistema de enfriamiento y limpieza de gases.

El sistema de enfriamiento y limpieza de gas situado a la salida del reactor se compone de un condensador con una mezcla agua-hielo y un borboteador conteniendo una disolución de hidróxido sódico que permite la absorción y neutralización de los óxidos de nitrógeno que se desprenden durante el calentamiento.



#### **4.2.2. Método experimental de calcinación.**

Una vez tamizado el precursor hidratado para obtener partículas con tamaños de partícula comprendidos entre 500 y 160  $\mu\text{m}$ , se introducen 40 gramos de precursor hidratado en el horno de calcinación.

La temperatura final de calcinación es de 750  $^{\circ}\text{C}$  y se mantiene durante 3 horas. Previamente, para alcanzar esta temperatura de calcinación es necesaria una rampa de temperatura aumentándola de manera progresiva durante 4 horas y media.

Una vez terminado este proceso se vuelve a tamizar de nuevo el precursor calcinado, para obtener tamaños de partícula del precursor calcinado del catalizador comprendidos entre 320 y 160  $\mu\text{m}$ .

### **4.3. Reducción del catalizador.**

La etapa de reducción resulta necesaria para hacer que el catalizador sea activo y consiste en la formación de un metal a partir de un óxido en contacto con una corriente de hidrógeno, que actúa como agente reductor, a elevada temperatura.

Cuando el catalizador utilizado contiene níquel, como es el caso del presente proyecto, la reducción debe realizarse “in-situ”, en el mismo equipo en el que se va a realizar posteriormente la reacción de reformado con vapor de agua, para evitar que el catalizador entre en contacto con la atmósfera y evitar así la reoxidación del metal al entrar en contacto con el oxígeno presente en el aire.

El agente reductor empleado es hidrógeno. La corriente de hidrógeno que se utiliza en esta etapa se introduce diluida con una corriente de nitrógeno en una relación  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:10$  v/v.

Las reacciones que tienen lugar durante la etapa de reducción son las reacciones de tipo redox del  $\text{NiO}$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  con  $\text{H}_2$ :



La primera reacción ha sido estudiada por diversos autores (Zielinsky, 1982, Srinthar y cols., 1994) observando que tiene lugar principalmente en el intervalo de 230 a 509 °C. Por otro lado, la segunda reacción es más difícil de llevar a cabo y, por tanto, requiere temperaturas más altas. (Srinthar y cols., 1994).

Además, estudios realizados (Alzamora y Ross, 1980) indican que los catalizadores de bajo contenido en níquel preparados por métodos de coprecipitación, como es el caso del utilizado en el presente proyecto (28% Ni), presentan mayor área superficial a medida que aumenta su temperatura de reducción, mientras que para catalizadores con alto contenido en níquel, superior al 70%, ésta disminuye a medida que aumenta la temperatura de reducción, debido a la sinterización de las cristalitas de níquel.

La temperatura a la que se realiza la reducción del catalizador del 28% de níquel en este proyecto es de 650 °C y su duración es de 1 hora.

# CAPÍTULO 5

## SIMULACIÓN DEL REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA

5. SIMULACIÓN DEL REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA. ....	59
5.1. ESQUEMA DE SIMULACIÓN. ....	60
5.2. INTRODUCCIÓN DE PARÁMETROS.....	61
5.3. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.....	62
5.3.1. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN S/C.....	62
5.3.2. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN.....	69

# **CAPÍTULO 5. SIMULACIÓN DEL REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA.**

Como paso previo al trabajo experimental, se ha efectuado para el presente trabajo una simulación con el programa ASPENTECH HYSYS v3.2, con el objetivo de determinar la influencia de distintos parámetros como son la temperatura, la relación molar vapor de agua/carbono (S/C) y la presión en el rendimiento a gases producto, particularmente a hidrógeno.

Esta simulación servirá para planificar los experimentos a realizar posteriormente en el laboratorio.

## **5.1. Esquema de simulación**

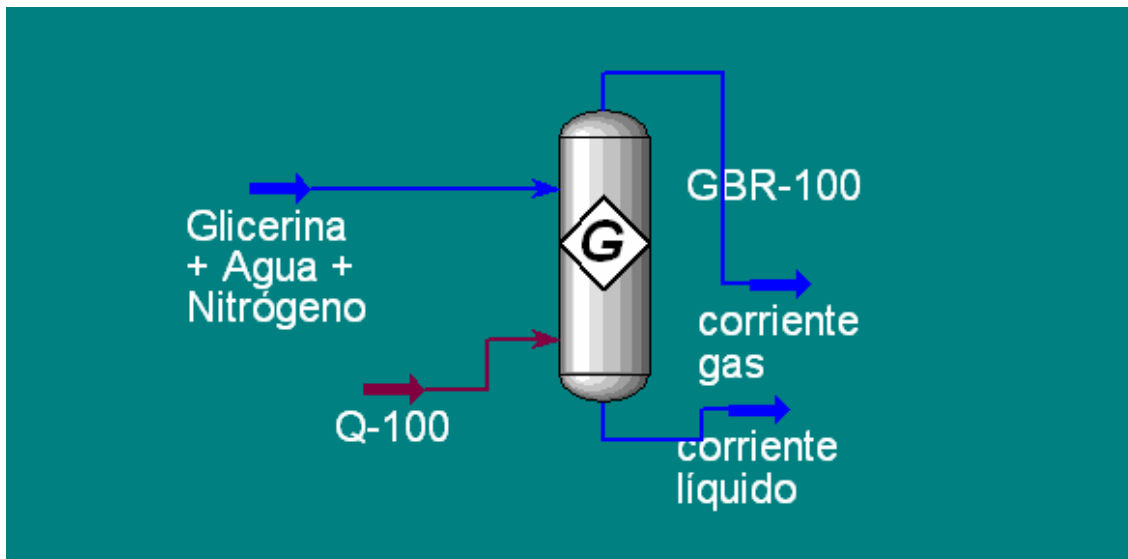
La simulación ha sido efectuada empleando un reactor de Gibbs en el que se seleccionan los reactivos a emplear y los posibles productos que pueden obtenerse y se fijan las condiciones de operación del proceso que se utilizarán con posterioridad (caudal de alimentación y composición de las corrientes de líquido y gases que se introducen al reactor, así como la temperatura de reacción y la presión en el reactor). El programa HYSYS determina la composición de los gases de salida en base a la minimización de la energía libre de Gibbs.

Más concretamente, la corriente de entrada estará formada por glicerina, agua y nitrógeno que actúa como inerte. Se utilizan distintas relaciones S/C y distintas presiones, manteniendo constante el caudal de entrada. Se introduce también una corriente de energía que corresponde al calor que es necesario aportar para llevar a cabo el proceso.

A la salida del reactor se obtienen una corriente de líquido y otra de gas, aunque a elevadas temperaturas la corriente líquida presenta un caudal cero.

Para obtener los datos necesarios para la realización de las gráficas se utiliza la función “Case Studies” y posteriormente se llevan estos datos a una hoja de Excel.

En la Figura 5.1 se observa el esquema de la simulación realizada.



**Figura 5.1. Esquema de la simulación del reformado de glicerina.**

## **5.2. Introducción de parámetros**

Los productos introducidos en la simulación son: hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano, propanodiol, 1-2 dihidroxipropano, etilenglicol, acetol, etanol y etileno. Sin embargo, se observa que los únicos productos que realmente se obtienen son hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, agua y nitrógeno, así como una mínima cantidad de etileno cuando se emplea una relación S/C=0.

Otros parámetros introducidos son el caudal de agua + glicerina = 0,23 mL/min y el caudal de N<sub>2</sub> = 40 mL/min en condiciones normales.

Para realizar la simulación es necesario fijar dos variables y así, automáticamente HYSYS calcula una tercera. Para ello, se fija el intervalo de temperaturas a la que se quiere llevar a cabo el estudio .y se va cambiando la relación S/C para obtener los rendimientos a los gases para distintos valores de ésta. Después se realiza lo mismo pero para distintos valores de presión. En el caso de que se introduzcan más condiciones de

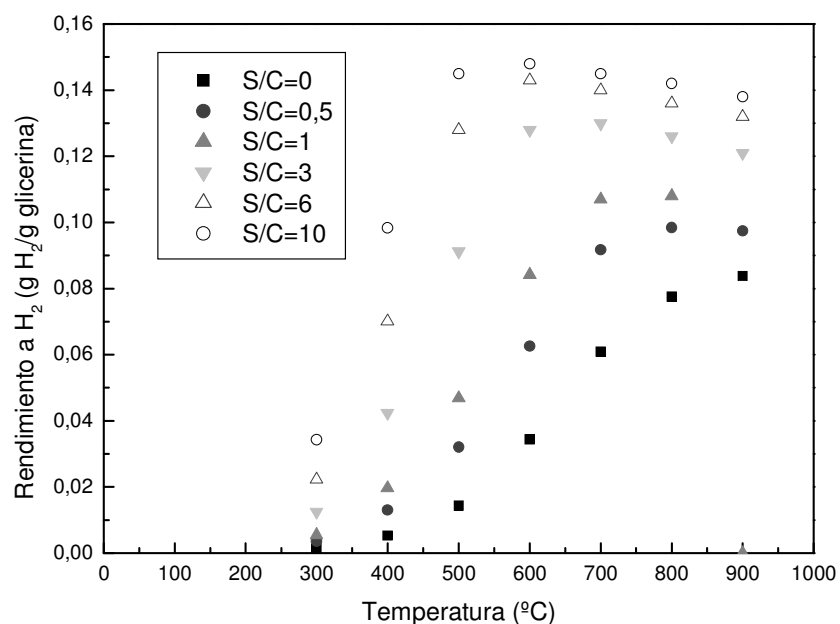
contorno que variables, HYSYS mostrará un mensaje de error de consistencia al tener más datos que incógnitas.

Tanto para determinar la influencia tanto de la relación S/C como la de la presión las gráficas se realizan en función de la temperatura de reacción. Se estudia un intervalo entre 300 y 900 °C con incrementos de 100 °C.

### 5.3. Resultados de la simulación

#### 5.3.1. *Influencia de la relación S/C*

Las relaciones S/C estudiadas son 0, 0,5, 1, 3, 6 y 10. Se realizan gráficas (Figuras 5.2 a 5.5) mostrar el rendimiento a distintos productos como son H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Todas estas simulaciones se llevan a cabo a presión atmosférica.



**Figura 5.2. Rendimiento a H<sub>2</sub> frente a la temperatura para distintas relaciones S/C.**

Como se observa en la Figura 5.2 a medida que aumenta la relación S/C aumenta el rendimiento a H<sub>2</sub>. Por otro lado, cuando aumenta la temperatura, también aumenta el rendimiento a H<sub>2</sub> pero hasta un máximo, el cual se va desplazando hacia temperaturas más altas a medida que disminuye la relación S/C.

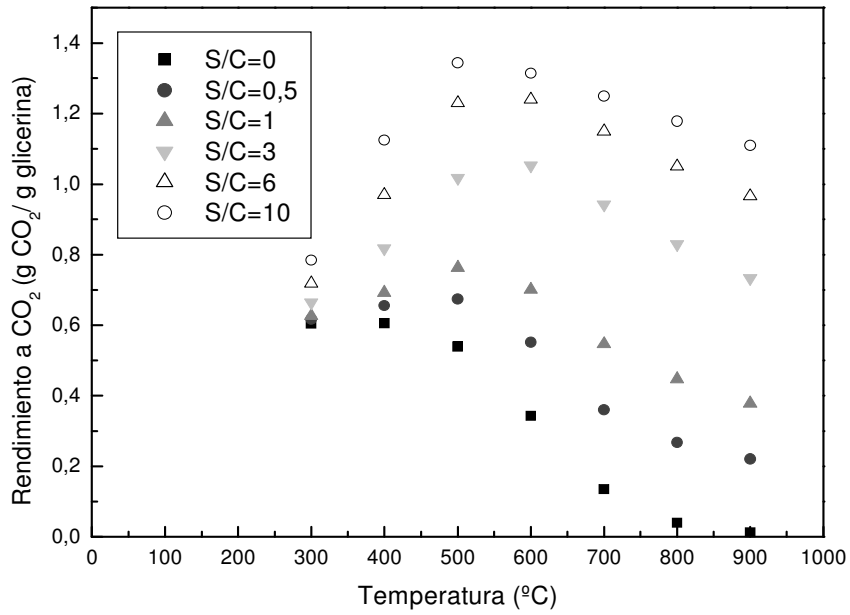


Figura 5.3. Rendimiento a CO<sub>2</sub> frente a la temperatura para distintas relaciones S/C.

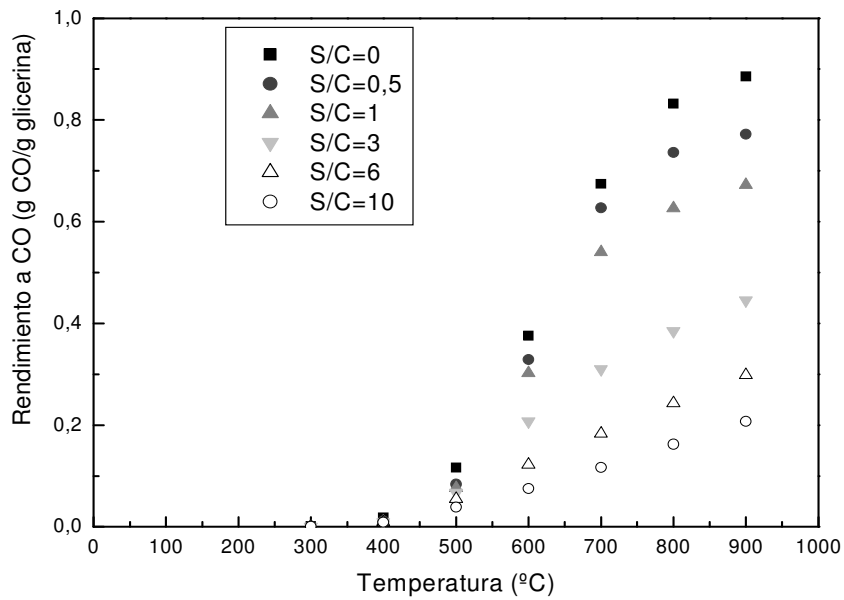
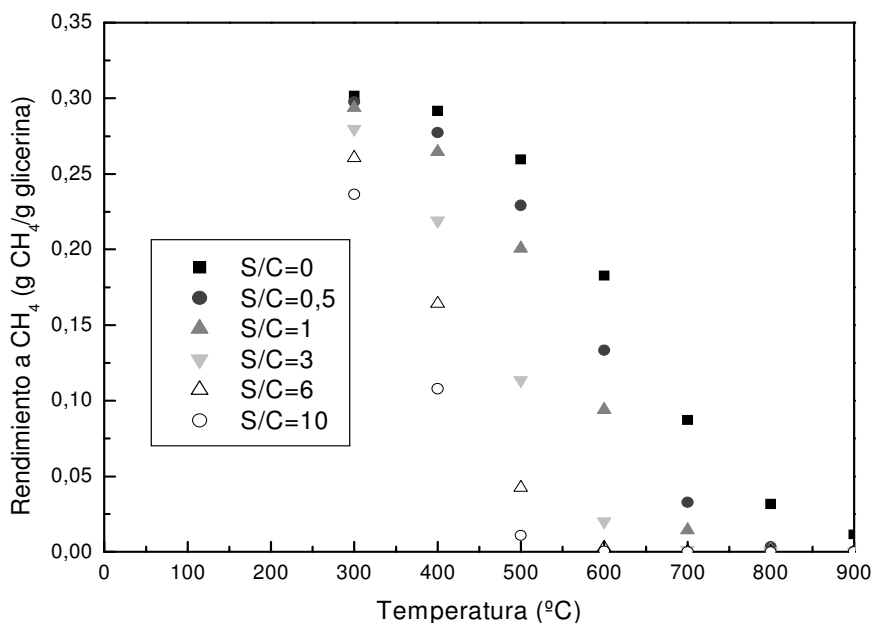


Figura 5.4. Rendimiento a CO frente a la temperatura para distintas relaciones S/C.



**Figura 5.5. Rendimiento a  $\text{CH}_4$  frente a la temperatura para distintas relaciones S/C.**

Observando las gráficas anteriores se deduce que a medida que aumenta la relación S/C disminuyen los rendimientos a CO (Figura 5.4) y a  $\text{CH}_4$  (Figura 5.5) y aumenta el rendimiento a  $\text{CO}_2$  (Figura 5.3). Asimismo, al aumentar la temperatura se observa que el rendimiento a CO aumenta y el rendimiento a  $\text{CH}_4$  disminuye, respectivamente. Sin embargo, en el caso del  $\text{CO}_2$ , para valores crecientes de temperatura se observa un máximo en el rendimiento a  $\text{CO}_2$  entre 500 y 600 °C para todas las S/C distintas de 0. Para la S/C = 0 el rendimiento a  $\text{CO}_2$  disminuye al aumentar la temperatura, siendo prácticamente nulo a 900° C.

Para altas temperaturas y altas relaciones S/C el rendimiento a  $\text{CH}_4$  es prácticamente cero.

Las siguientes gráficas (Figuras 5.6 a 5.8) representan los rendimientos a los distintos gases, todos en la misma gráfica, para relaciones S/C de 0, 3 y 10.



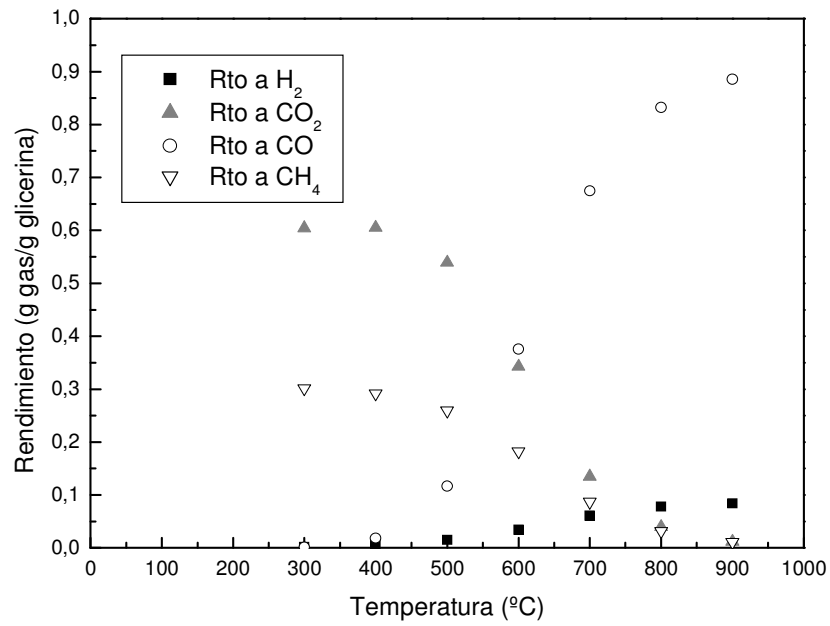


Figura 5.6. Rendimiento a distintos gases frente a la temperatura para un S/C = 0.

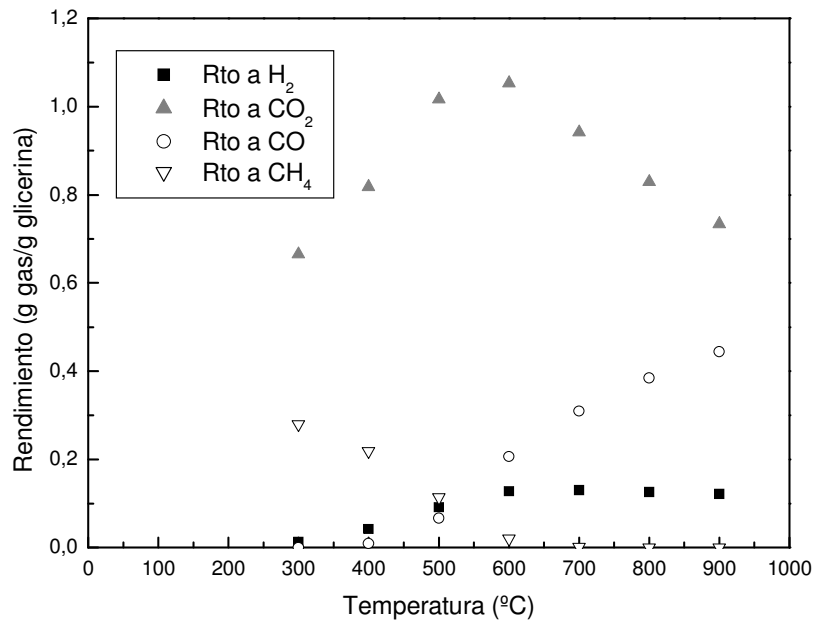
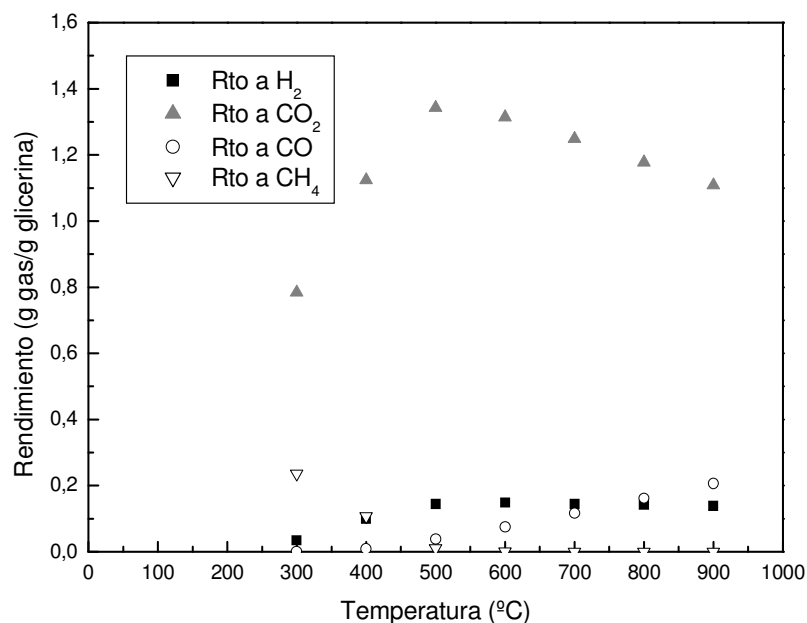


Figura 5.7. Rendimiento a distintos gases frente a la temperatura para un S/C = 3.

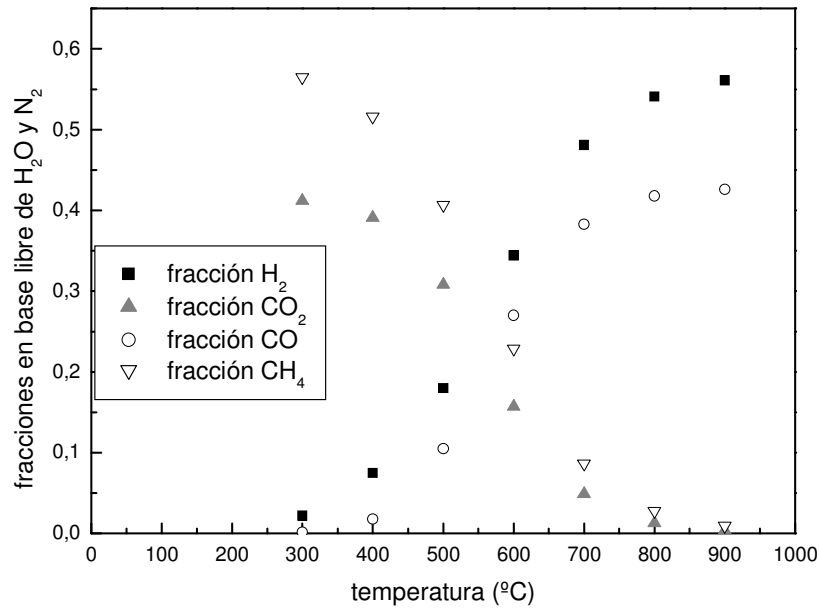


**Figura 5.8. Rendimiento a distintos gases frente a la temperatura para un S/C = 10.**

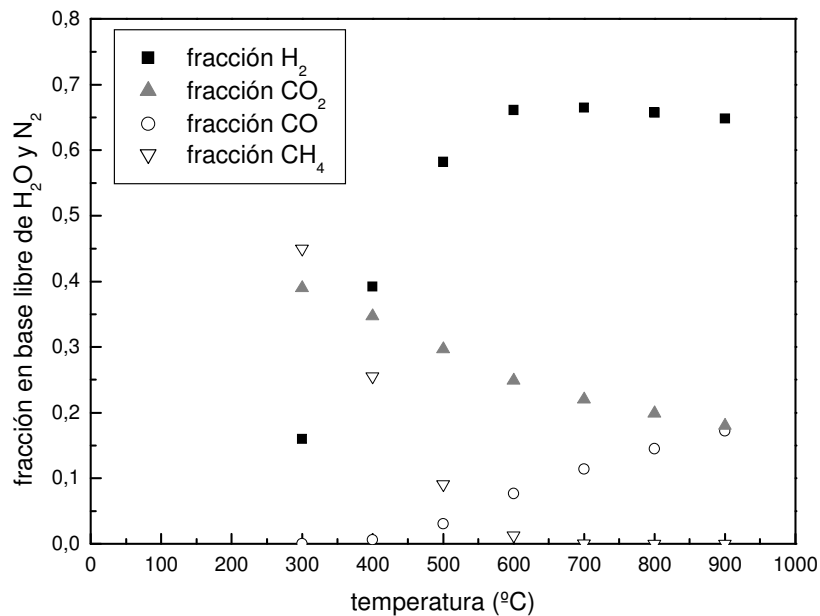
Según las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se observa que, para una S/C dada, a medida que aumenta la temperatura los rendimientos a H<sub>2</sub> y CO aumentan y el rendimiento a CH<sub>4</sub> disminuye incluso hasta hacerse cero. En el caso del rendimiento a CO<sub>2</sub> sin embargo se observa que para S/C = 0 este disminuye con la temperatura mientras que para un S/C = 3 y 10 presenta un máximo entre 500 y 600 °C.

Claramente, se deduce que el mayor rendimiento para la mayoría de temperaturas y relación S/C corresponde al CO<sub>2</sub>. Sin embargo, como se observa en la Figura 1.6., para S/C = 0, a altas temperaturas el rendimiento a CO<sub>2</sub> es casi nulo y lo que se forma principalmente es CO. Por otro lado, para valores de S/C de 3 y 10 se obtiene un máximo para el CO<sub>2</sub> en torno a 500-600 °C y el rendimiento a CO disminuye conforme aumenta esta relación, mientras que el rendimiento a H<sub>2</sub> aumenta.

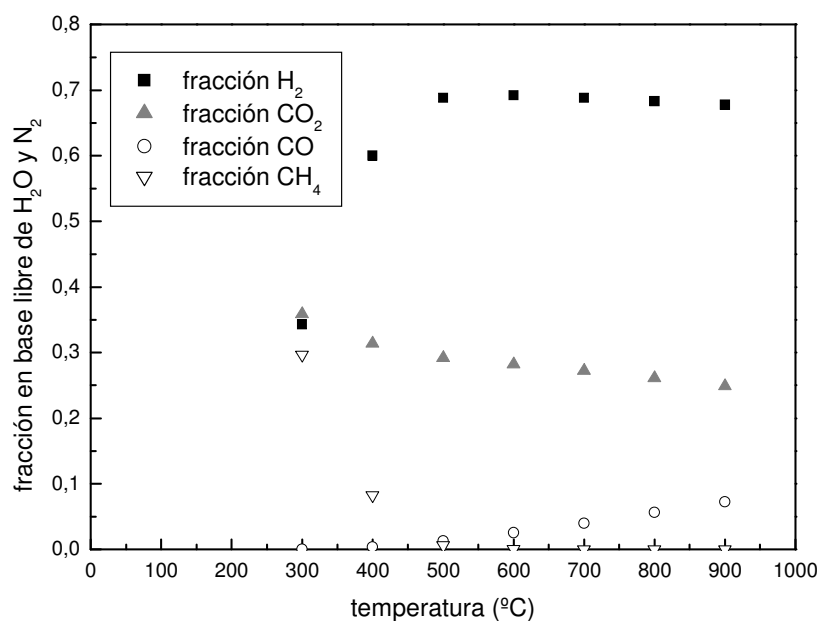
Por otro lado, también se ha estudiado la composición del gas de salida, en base libre de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. que se representa en las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11.



**Figura 5.9.** Composición del gas de salida en base libre de H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> frente a la temperatura para una relación S/C = 0.



**Figura 5.10.** Composición del gas de salida en base libre de H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> frente a la temperatura para una relación S/C = 3.



**Figura 5.11. Composición del gas de salida en base libre de H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> frente a la temperatura para una relación S/C =10.**

Como se observa en las Figuras anteriores, el contenido en H<sub>2</sub> apenas presenta cambio en su composición de salida a altas temperaturas para las distintas S/C simuladas pero si lo hacen el CO<sub>2</sub> y el CO. En el caso del CO<sub>2</sub>, a mayor S/C mayor fracción de este gas se obtiene a la salida, mientras que con el CO ocurre lo contrario, a mayor relación S/C menor composición de CO en el gas obtenido. Sin embargo, para temperaturas más bajas a menor S/C menor será la composición en H<sub>2</sub> del gas obtenido, mientras que la variación con la temperatura de las fracciones de CO y CO<sub>2</sub> para bajas relaciones S/C no es tan brusco. Para el caso del CH<sub>4</sub>, a bajas temperaturas su fracción en el gas obtenido aumenta conforme disminuye la relación S/C mientras que para temperaturas más altas su composición apenas cambia y además tiene un valor muy pequeño.

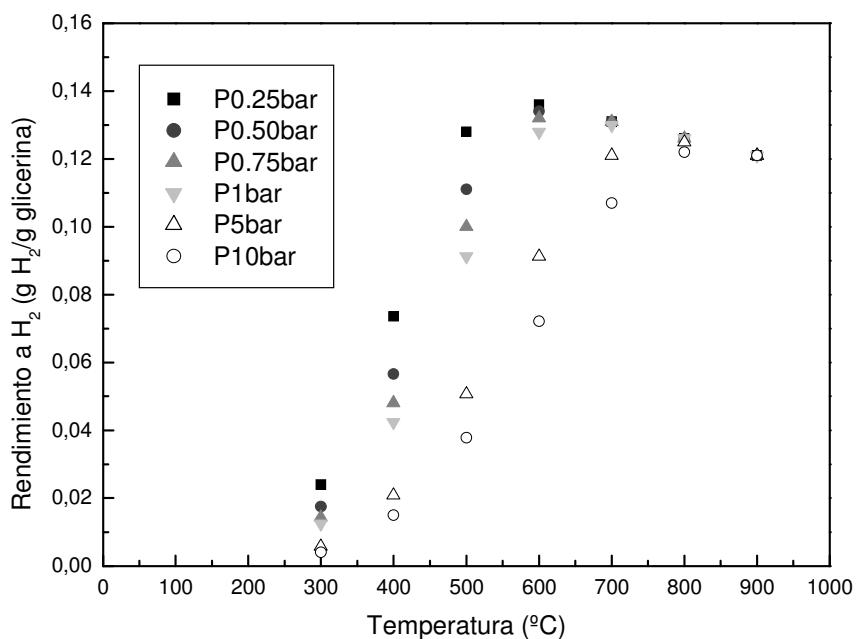
Finalmente, en todos los casos para altas temperaturas el gas que se obtiene mayoritariamente es el H<sub>2</sub>, para S/C = 0 a partir de los 600 °C, para S/C = 3 a partir de los 400 °C y a temperaturas más bajas que ésta para S/C = 10. El siguiente gas con mayor contenido en el gas de salida es el CO<sub>2</sub> para relaciones S/C de 3 y de 10, mientras que para la relación S/C de 0, para temperaturas por debajo de los 600 °C el gas mayoritario es el CH<sub>4</sub>, seguido del CO<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos en la simulación del efecto de la relación S/C sobre los rendimientos a gases producto en el reformado de glicerina con vapor de agua son muy similares a los obtenidos por otros autores (Adhikari S. y cols, 2007).

### 5.3.2. Influencia de la presión.

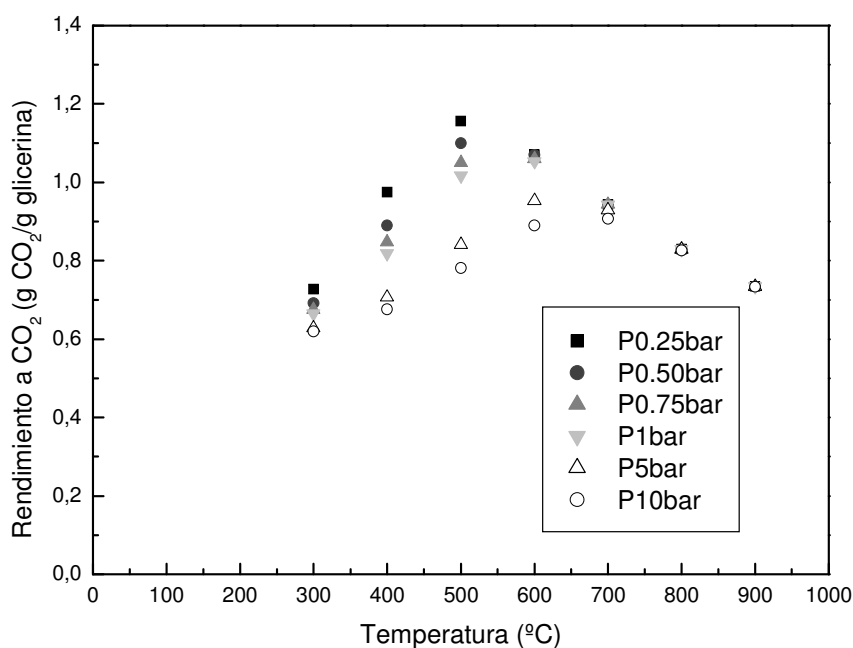
Para determinar como influye la presión en la corriente de producto se van a estudiar los rendimientos a los distintos gases obtenidos para el caso de encontrarse a presión atmosférica, así como para los casos en los que hay presiones mayores (5 y 10 bares) y menores (0,25, 0,5 y 0,75 bares) que la atmosférica. Esta simulación se ha realizado para dos relaciones S/C distintas, 3 y 10, correspondientes a unas disoluciones con un contenido de glicerina del 36 y 15% en peso respectivamente. Los caudales de entrada utilizados son los mismos que para el estudio de la relación S/C.

A continuación se muestran las gráficas (Figuras 5.11 a 5.14) que representan la evolución de los rendimientos a los distintos gases producto ( $H_2$ , CO,  $CO_2$  y  $CH_4$ ) frente a la temperatura en el intervalo de presiones estudiado (0,75-10 bar) empleando una relación S/C = 3.



**Figura 5.11. Rendimiento a  $H_2$  frente a la temperatura para distintas presiones y S/C = 3.**

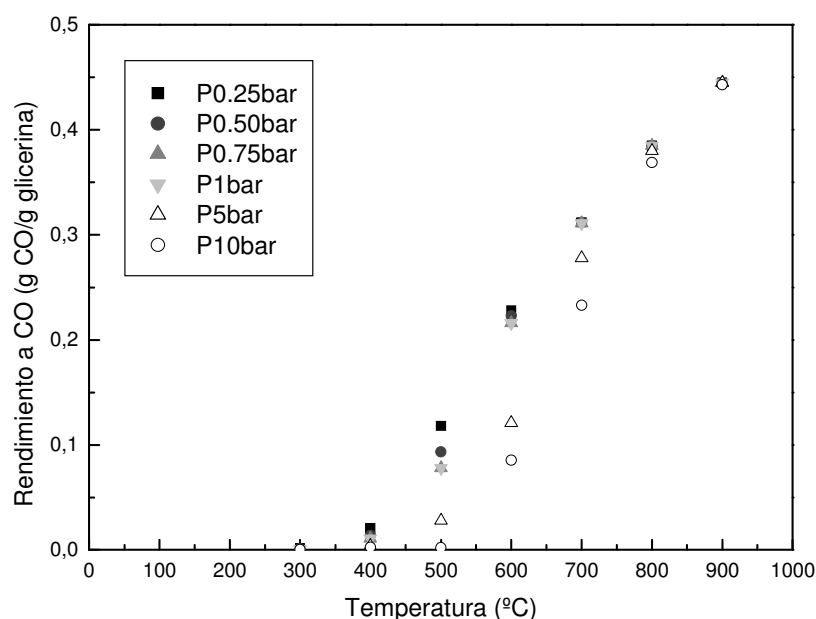
Como se muestra en la Figura 5.11, a medida que aumenta la presión disminuye el rendimiento a  $H_2$  en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 800 °C. Sin embargo, para temperaturas superiores a los 800 °C, el rendimiento a  $H_2$  es idéntico para todos los valores de presión, lo que permite concluir que para temperaturas superiores a este valor el rendimiento a  $H_2$  obtenido es independiente de la presión. Para cada uno de los valores de presión estudiados el rendimiento va aumentando conforme se incrementa la temperatura hasta alcanzar un máximo a una temperatura dada, para posteriormente ir decreciendo a temperaturas superiores. Para el intervalo de presión entre 0.25 y 1 bar, el máximo para el rendimiento a  $H_2$  (en torno a 0,14 g  $H_2$ /g glicerina) se alcanza para una temperatura alrededor de los 600 °C, mientras que para las presiones de 5 y 10 bar, el máximo rendimiento a  $H_2$  (alrededor 0,13 g  $H_2$ /g glicerina) se logra a temperaturas en torno a los 800 °C aproximadamente.



**Figura 5.12. Rendimiento a  $CO_2$  frente a la temperatura para distintas presiones y  $S/C = 3$ .**

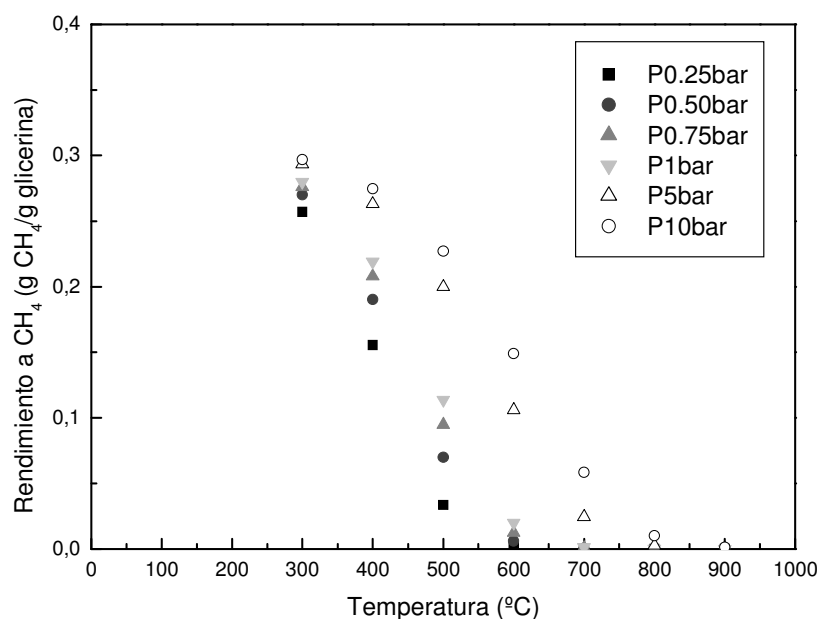
En el caso del rendimiento a  $CO_2$  (Figura 5.12), las tendencias observadas son muy similares que para el caso del  $H_2$  (Figura 5.11). Para todos los valores de presión se observa un máximo en el rendimiento a  $CO_2$  siendo que a medida que aumenta la presión, este máximo se ve desplazado hacia temperaturas cada vez más altas. Para presiones de 0,25 y 0,50 bar éste se encuentra a una temperatura de 500 °C (1,156 y 1,1

g CO<sub>2</sub>/g glicerina respectivamente), para 0,75 y 1 bar el máximo se da a temperaturas más altas, en torno a los 600 °C (1,053 y 0,9527 g CO<sub>2</sub>/g glicerina respectivamente) y, finalmente, para presiones de 10 bar éste corresponde a una temperatura de 700 °C (0,9071g CO<sub>2</sub>/g glicerina). Asimismo, como se ha podido comprobar, el valor de este máximo va disminuyendo a medida que aumenta el valor de la presión. También se observa que para temperaturas elevadas, superiores a los 800 °C, el rendimiento a CO<sub>2</sub> es independiente de la presión.



**Figura 5.13. Rendimiento a CO frente a la temperatura para distintas presiones y S/C = 3.**

La evolución del rendimiento a CO (Figura 5.13) y el rendimiento a CH<sub>4</sub> (Figura 5.14) muestran tendencias opuestas con el aumento de presión y de temperatura. Mientras para el rendimiento a CO se observa un incremento del mismo para presiones menores y también cuando se incrementa la temperatura, en el caso del rendimiento a CH<sub>4</sub> se observa un aumento en su valor conforme se incrementa la presión o se disminuye la temperatura dentro del intervalo estudiado.



**Figura 5.14. Rendimiento a CH<sub>4</sub> frente a la temperatura para distintas presiones y S/C = 3.**

Para todos los casos descritos anteriormente para valores altos de temperatura, superiores a los 800 °C, el rendimiento a los distintos gases deja de ser dependiente de la presión.

Las siguientes gráficas (Figuras 5.15 a 5.18) representan la evolución de los rendimientos a los distintos gases frente a la temperatura para las distintas presiones estudiadas empleando, en este caso, una relación S/C = 10. Debido a ello, al aumentar la cantidad de H<sub>2</sub>O, y dadas las reacciones que tienen lugar, se espera un aumento en los rendimientos a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y una disminución en el rendimiento a CO, y CH<sub>4</sub>.



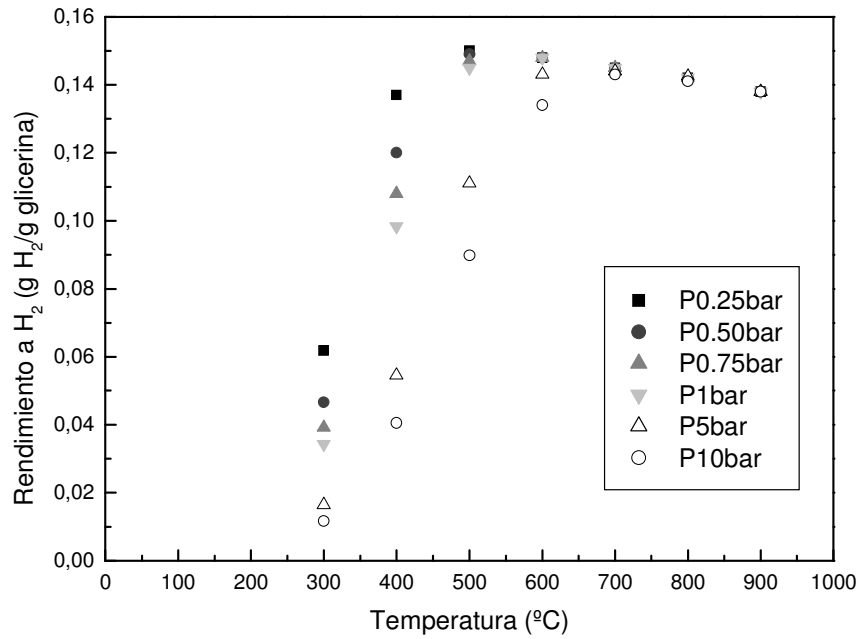


Figura 5.15. Rendimiento a H<sub>2</sub> frente a la temperatura para distintas presiones y S/C = 10.

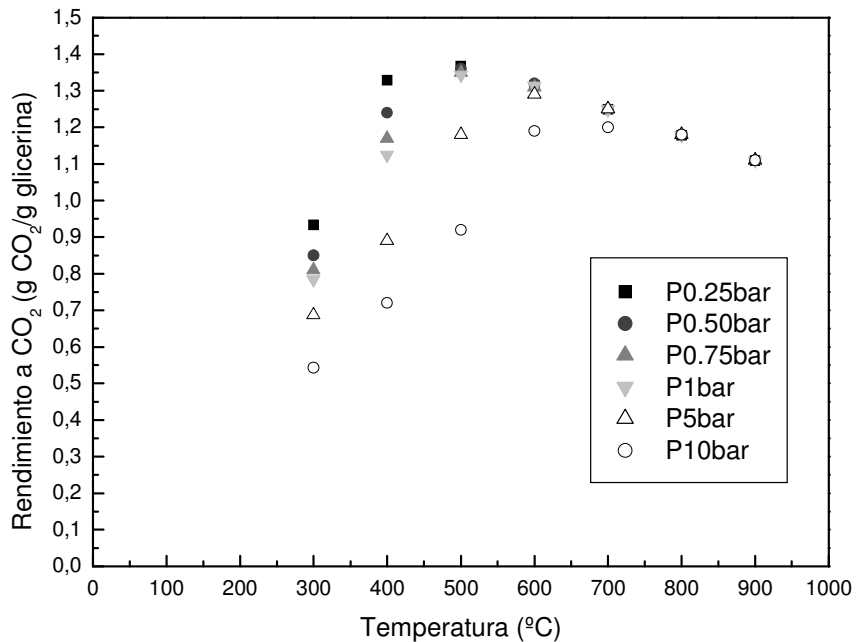
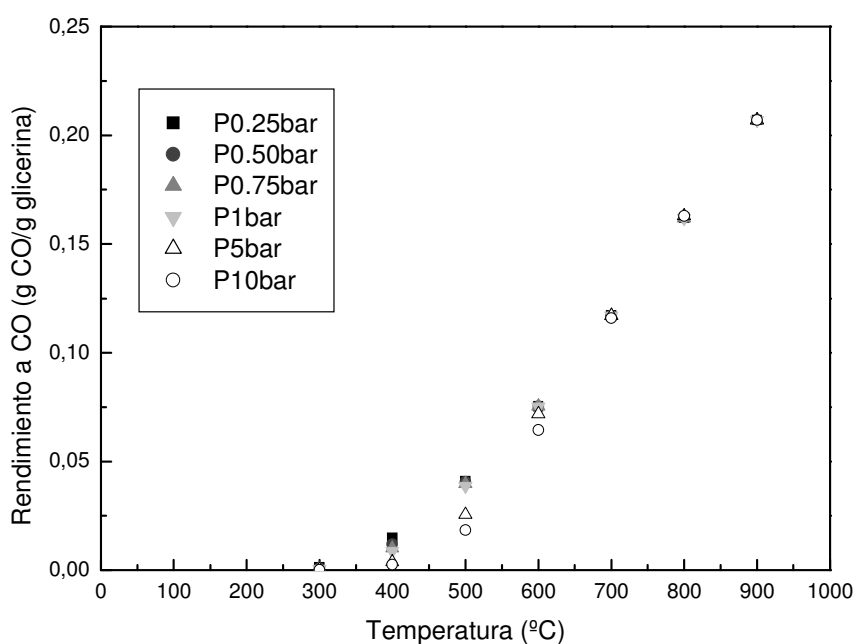


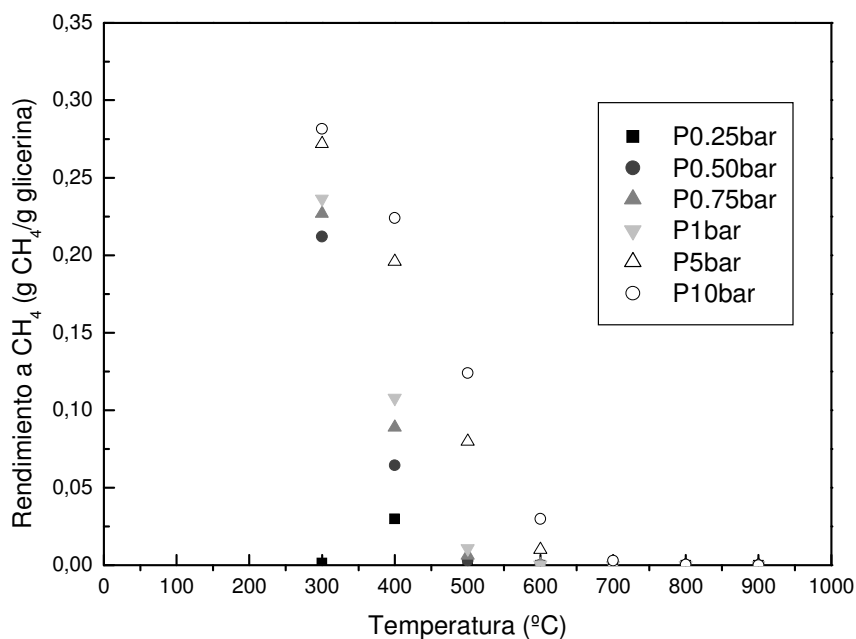
Figura 5.16. Rendimiento a CO<sub>2</sub> frente a la temperatura para distintas presiones y S/C = 10.

Para una relación  $S/C = 10$  (Figura 5.15.) se puede observar como las tendencias encontradas para el rendimiento a  $H_2$  conforme se incrementa la temperatura son idénticas que para la relación  $S/C = 3$  (Figura 5.11.). Sin embargo, en este caso, para los valores de presión comprendidos entre 0.25 y 0.75 bar, el máximo se alcanza a una temperatura en torno a los 500 °C con un valor de 0,148 g  $H_2/g$  glicerina, para el caso de 1 bar en torno a 600 °C para un valor de rendimiento también de 0,148 g  $H_2/g$  glicerina y para 5 y 10 bar de presión a una temperatura de 700 °C (0,144 g  $H_2/g$  glicerina).

En el caso del rendimiento a  $CO_2$  (Figura 5.16.), de nuevo las tendencias son similares a las vistas para una  $S/C = 3$  (Figura 5.12.) si bien en este caso para valores de presión comprendidos entre 0,25 y 1 bar el máximo rendimiento a  $CO_2$  (1,32 g  $CO_2/g$  glicerina) corresponde a una temperatura alrededor de los 500 °C y para 5 y 10 bar el máximo (1,29 g  $CO_2/g$  glicerina) se sitúa en una temperatura de 600°C.



**Figura 5.17. Rendimiento a CO frente a la temperatura para distintas presiones y  $S/C = 10$ .**



**Figura 5.18. Rendimiento a  $\text{CH}_4$  frente a la temperatura para distintas presiones y  $\text{S/C} = 10$ .**

Para el caso del  $\text{CO}$ , a diferencia de lo observado para una relación  $\text{S/C} = 3$  (Figura 5.13.), para una relación  $\text{S/C}$  de 10 apenas se ve influencia de la presión en el rendimiento a  $\text{CO}$  (Figura 5.17), observándose valores de equilibrio ligeramente distintos para las distintas presiones estudiadas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 600  $^{\circ}\text{C}$ . A temperaturas superiores, el rendimiento a  $\text{CO}$  es independiente de la presión mostrando valores idénticos para todos valores de ésta y siguiendo una tendencia creciente conforme aumenta la temperatura.

En el caso del  $\text{CH}_4$  (Figura 5.18) se observa como el rendimiento a este gas aumenta conforme aumenta el valor de la presión para una temperatura dada. Asimismo, el rendimiento va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura y para valores de ésta en torno a los 700  $^{\circ}\text{C}$  y superiores para los distintos valores de presión estudiados, el rendimiento a  $\text{CH}_4$  se vuelve nulo. Por otro lado, para un valor de presión de 0,25 bar se observa un máximo en el rendimiento a 400  $^{\circ}\text{C}$  (0,03 g  $\text{CH}_4$ /g glicerina).

Los resultados obtenidos en las simulaciones de la influencia de la presión sobre el reformado de glicerina con vapor de agua son concordantes con estudios de simulación similares realizados por otros autores en la bibliografía (Adhikari S. y cols. 2007).

# **CAPÍTULO 6**

## **RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

<b>6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>77</b>
<b>6.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....</b>	<b>81</b>
<b>6.2. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR.....</b>	<b>88</b>
<b>6.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE GLICERIA DE LA ALIMENTACIÓN.....</b>	<b>93</b>

## CAPÍTULO 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados para el estudio del reformado de glicerina con vapor de agua. También se incluye la discusión sobre los resultados obtenidos.

El reformado de glicerina con vapor de agua se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo utilizando en todos los casos un catalizador de Ni/Al preparado por coprecipitación con un contenido en níquel del 28% (relación atómica Ni/(Ni + Al)) y un caudal nominal de la bomba también constante para todos los experimentos (0,25 mL/min). Previamente a la etapa de reformado, el catalizador era reducido “in-situ” durante 1 hora a 650° C con H<sub>2</sub> diluido en N<sub>2</sub> (1:10 v/v). Para todos los experimentos el tiempo de reacción fue fijado en 2 horas.

En el presente proyecto se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción, la relación peso de catalizador/caudal de glicerina (W/m) y de la concentración de glicerina en la alimentación sobre el proceso de reformado de glicerina con vapor de agua.

El objetivo es estudiar es estudiar la influencia de estos parámetros de proceso en los rendimientos a los distintos gases producto (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>), en el rendimiento global a gas y a líquido, en la composición del gas de salida y en la conversión de carbono a gas.

El rendimiento individual a un determinado gas, expresado como gramos de gas producido por gramo de glicerina alimentado, se calcula dividiendo los gramos totales producidos de dicho gas, entre la cantidad total de glicerina introducida en la alimentación durante el experimento:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{g gas producido}}{\text{g glicerina alimentados}} \quad (6.1)$$

Los gramos totales producidos se calculan mediante integración de la gráfica de evolución del caudal másico de dicho gas frente al tiempo de reacción. Así, el rendimiento global a gases se obtiene como la suma de los distintos rendimientos individuales a gases producto, mientras que el rendimiento global a líquido se calcula dividiendo la cantidad de líquido recogida en el condensador al final del experimento entre los gramos de disolución alimentados.

La conversión de carbono a gas se expresa como porcentaje de la suma de todos los moles de los gases obtenidos que contienen moléculas de carbono dividido entre el número total de moles de C introducidos, para lo cual se calculan los moles de glicerina introducidos multiplicado por el número de átomos de carbono que posee una molécula de glicerina:.

$$\text{Conv. carbono a gas (\%)} = \frac{\text{moles } CO_2 + \text{moles } CO_2 + \text{moles } CH_4 + \text{moles } C_2}{\left(\frac{\text{g glicerina introd.}}{\text{pm glicerina}}\right) \cdot n^\circ \text{ átomos C}} \cdot 100 \quad (6.2.)$$

Por otro lado, la composición del gas de salida, en base libre de  $N_2$  y  $H_2O$ , se obtiene, calculando el caudal molar de gases y, utilizando el  $N_2$  como estándar interno, se va calculando el promedio de cada gas a lo largo del experimento. A partir de ahí, se obtiene el porcentaje respecto del promedio de caudal total de gases producido.

Los resultados experimentales se presentan en tablas y gráficas. Las tablas ofrecen resultados globales correspondientes a la media de los valores obtenidos en los experimentos, mientras que las gráficas representan la evolución de estos valores con el tiempo, más concretamente de los rendimientos a los distintos gases y de la conversión de carbono a gas.

Otros valores que se presentan también en las tablas son:

- La relación peso de catalizador / caudal de glicerina (W/m): Este parámetro está relacionado con el tiempo espacial, así, cuanto menor es esta relación sin que

disminuyan los rendimientos a los gases producto más efectivo es el catalizador. Sus unidades son g catalizador·min/g glicerina.

- La velocidad espacial horaria expresada en base a especies equivalentes de un átomo de carbono ( $G_{C_1}HSV$ ): Este parámetro como objeto de estudio fue propuesto inicialmente por Wang y cols., 1996, porque permite comparar la actividad del catalizador por unidad de carbono en la alimentación cuando estas son complejas como bio-oil o compuestos orgánicos con diferente número de átomos de carbono por mol. La velocidad espacial se define como el volumen de especies de carbono en la alimentación a una temperatura y presión normal por unidad de volumen de catalizador por hora. Sus unidades son  $h^{-1}$ . La relación entre estos dos parámetros es inversamente proporcional y puede establecerse a través de la siguiente expresión:

$$G_{C_1} HSV = \frac{22400 \times \rho_{cat}}{(W/m) \times \left( \frac{MW}{\bar{n}} \right)} \cdot f \quad (6.3)$$

Dónde  $\rho_{cat}$  es la densidad del lecho del catalizador, MW es el peso molecular del compuesto orgánico y  $\bar{n}$  es el número de átomos de carbono por molécula de compuesto orgánico. Además, se emplea un factor de tiempo, f, para convertir el tiempo en unidades de hora porque las unidades de tiempo de la relación W/m suelen ser minutos. Como resultado, el valor de f es 60.

La velocidad espacial del gas convencional (GHSV) puede calcularse fácilmente dividiendo  $G_{C_1}HSV$  por el número de átomos de carbono por molécula de compuesto orgánico.

- Cierre de balance: se calcula dividiendo la masa total de tanto de gases como de líquidos obtenida entre la masa de alimentación introducida.

$$\text{Cierre de balance} = \frac{g \text{ gas} + g \text{ líquido}}{g \text{ alimentados}} \quad (6.4.)$$



## **6.1. Influencia de la temperatura de reacción.**

Para comprobar como influye la temperatura en el proceso de reformado de glicerina con vapor de agua se han realizado experimentos a distintas temperaturas de reacción, en el intervalo comprendido entre 450 y 650 °C empleando una alimentación con una concentración de glicerina del 10% en peso, que corresponde a una relación S/C = 15, y el catalizador 28% Ni. Para efectuar estos experimentos se han mantenido constantes tanto la cantidad de catalizador como la concentración de glicerina en la alimentación, por lo que la velocidad espacial y la relación peso de catalizador/caudal másico de glicerina (W/m) también se mantienen constantes. En la Tabla 6.1 se presentan todos los resultados correspondientes a los experimentos efectuados a las distintas temperaturas de reacción estudiadas en el presente proyecto.

La tendencia general muestra que un aumento de la temperatura de reacción supone un aumento en el rendimiento gas pero no se observa una tendencia clara en el rendimiento a líquido. Por otro lado, la conversión de carbono a gas claramente aumenta a medida que se incrementa la temperatura de reacción, alcanzándose altas conversiones de carbono a gas para temperaturas superiores a 550 °C, e incluso conversión completa de carbono a gas para la temperatura de 650 °C.

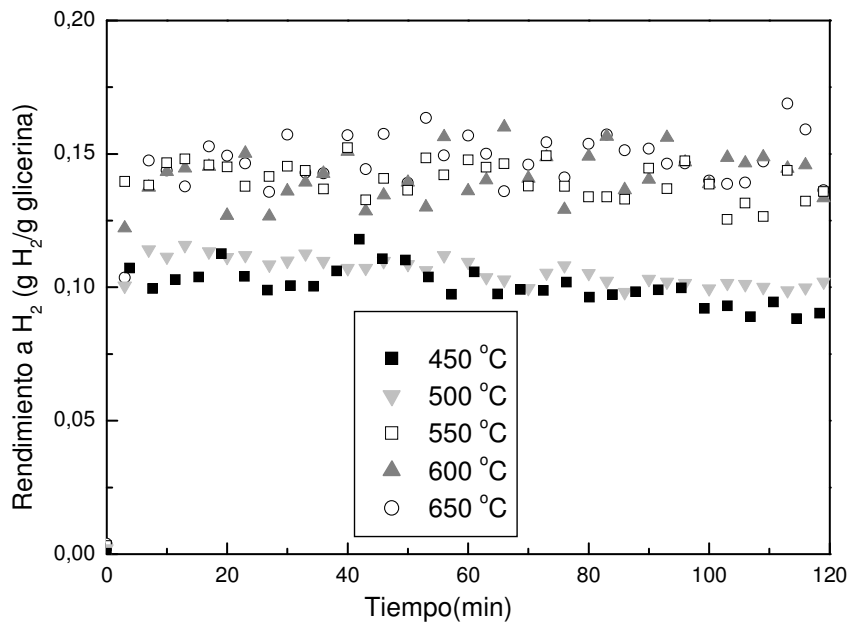
En cuanto a los rendimientos a los distintos gases, la tendencia general muestra que los rendimientos globales a H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> se incrementan conforme se aumenta la temperatura de reacción. El rendimiento a CH<sub>4</sub> disminuye al aumentar la temperatura de reacción, siendo nulo para temperaturas de 550 °C y superiores. El rendimiento a C<sub>2</sub> es nulo en todo el intervalo de temperatura estudiado.

La composición del gas de salida es muy parecida en todos los casos. Para todos ellos el mayor porcentaje corresponde al H<sub>2</sub>, en torno al 69-70%, seguido del CO<sub>2</sub>, en torno al 25-28%, y, por último el CO, con valores alrededor del 3-4%. El CH<sub>4</sub> sólo aparece a temperaturas iguales o inferiores a 500 °C y con un contenido muy bajo en el gas de salida.

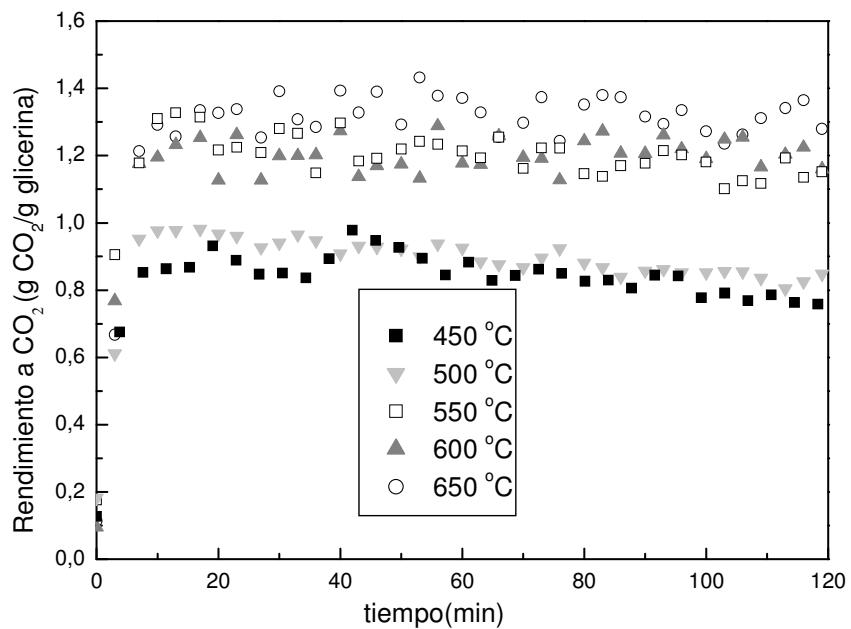
**Tabla 6.1. Reformado catalítico de glicerina con vapor de agua. Efecto de la temperatura de reacción. Catalizador 28% Ni: 0,2 g,  $Q_{liq} = 0.242$  mL/min, S/C = 15, W/m = 8,151 g catalizador·min/g glicerina ( $G_{Cl}HSV = 5000$  h<sup>-1</sup>).**

Temperatura (°C)	450	500	550	600	650
Rendimientos(g/g líquido alimentado)					
gas	0,113	0,112	0,145	0,146	0,157
líquido	0,837	0,859	0,794	0,780	0,811
Cierre de balance	0,950	0,971	0,939	0,926	0,968
Conversión de carbono a gas (%)	76,81	75,67	95,07	97,26	103,81
Rendimientos a gases(g/g glicerina)					
H <sub>2</sub>	0,120	0,107	0,144	0,143	0,148
CO <sub>2</sub>	0,919	0,915	1,221	1,215	1,323
CO	0,082	0,092	0,09	0,111	0,105
CH <sub>4</sub>	0,019	0,008	0,000	0,000	0,000
C <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Composición del gas (% mol, libre de N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O)					
H <sub>2</sub>	70,58	68,61	70,41	69,36	68,70
CO <sub>2</sub>	24,55	26,58	26,50	26,73	27,83
CO	3,44	4,19	3,08	3,83	3,47
CH <sub>4</sub>	1,43	0,62	0,00	0,00	0,00
C <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

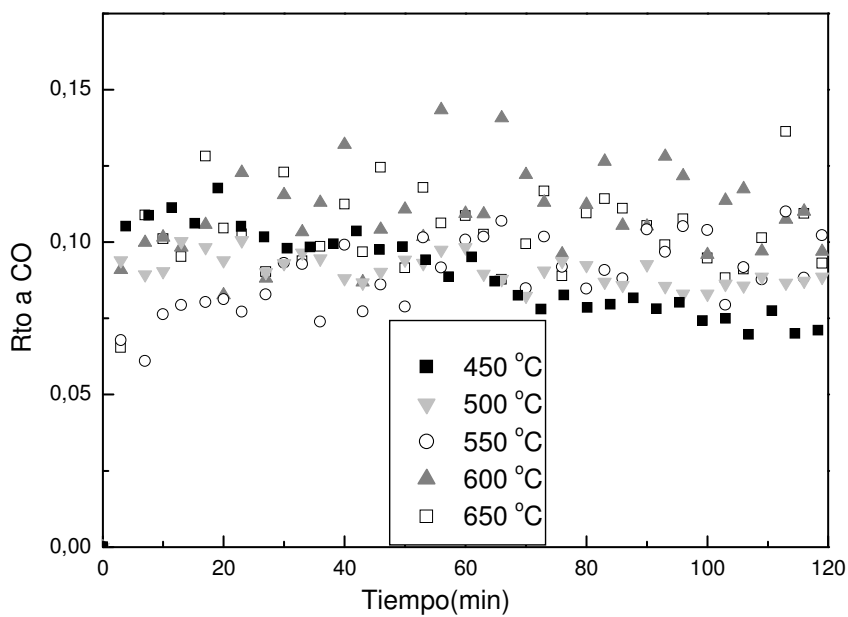
Por otra parte, las Figuras 6.1, a 6.4 muestran la evolución frente al tiempo de los rendimientos a los distintos gases producto, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> respectivamente. Las gráficas se han realizado para cada uno de estos gases representando su evolución frente al tiempo para las diferentes temperaturas de reacción estudiadas.



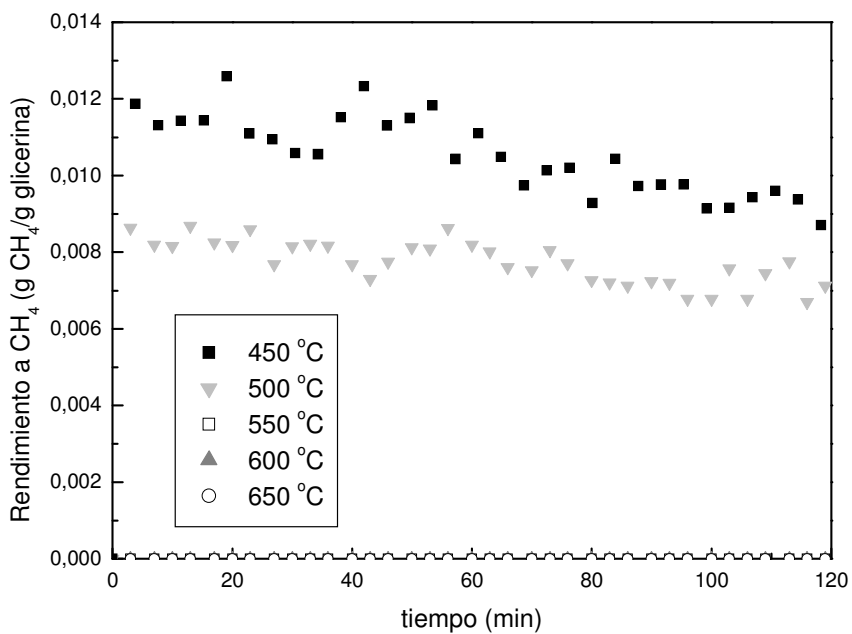
**Figura 6.1. Rendimiento a H<sub>2</sub> en función del tiempo para distintas temperatura de reacción.**



**Figura 6.2. Rendimiento a CO<sub>2</sub> en función del tiempo para distintas temperaturas de reacción.**



**Figura 6.3. Rendimiento a CO en función del tiempo para distintas temperaturas de reacción.**



**Figura 6.4. Rendimiento a CH<sub>4</sub> en función del tiempo para distintas temperaturas de reacción.**

A continuación se muestra una tabla (Tabla 6.2) con los rendimientos en el equilibrio para los distintos gases obtenidos a partir del estudio de simulación en HYSYS para así poder ser comparados con los rendimientos obtenidos experimentalmente.

**Tabla 6.2. Rendimientos teóricos en el equilibrio para los distintos gases para una relación S/C = 15.**

Temperatura (°C)	450	500	550	600	650
Rendimientos eq. (g gas/g glicerina)					
H <sub>2</sub>	0,145	0,15	0,150	0,150	0,149
CO <sub>2</sub>	1,370	1,386	1,374	1,356	1,334
CO	0,030	0,075	0,082	0,117	0,162
CH <sub>4</sub>	0,014	0,002	0,000	0,000	0,000

En la Figura 6.1 se observa como los rendimientos a H<sub>2</sub> obtenidos a las distintas temperaturas de reacción muestran valores bastante estables para 2 horas de reformado en las condiciones experimentales estudiadas. Si se comparan los valores para las distintas temperaturas, se puede comprobar que entre 550 y 650 °C el rendimiento a H<sub>2</sub> no varía demasiado (se mantiene en torno a los 0,15 g H<sub>2</sub>/g glicerina), sin embargo, los valores a 450 y 500 °C son inferiores, siendo para ambas temperaturas muy parecidos, alrededor de 0,11 g H<sub>2</sub> /g glicerina. Si se comparan estos valores con los del equilibrio termodinámico (Tabla 6.2) extraídos del capítulo 5, apartado 5.2.1, se observa que se consiguen valores cercanos a éste para todas las temperaturas excepto para 450 y 500 °C.

En el caso del CO<sub>2</sub> (Figura 6.2) los cambios en los rendimientos para las distintas temperaturas son algo más bruscos que para el H<sub>2</sub> (Figura 6.2) aunque el mayor cambio sigue observándose cuando se pasa de 500 a 550 °C. Para las temperaturas de 450 y 500 °C el rendimiento a CO<sub>2</sub> tiene valores muy parecidos, entre 0,8 y 0,9 g CO<sub>2</sub>/g glicerina. Como ocurría en el caso del H<sub>2</sub>, los valores de rendimiento obtenidos son cercanos a los valores del equilibrio termodinámico obtenidos en la simulación, excepto para las temperaturas más bajas, 450 y 500 °C.

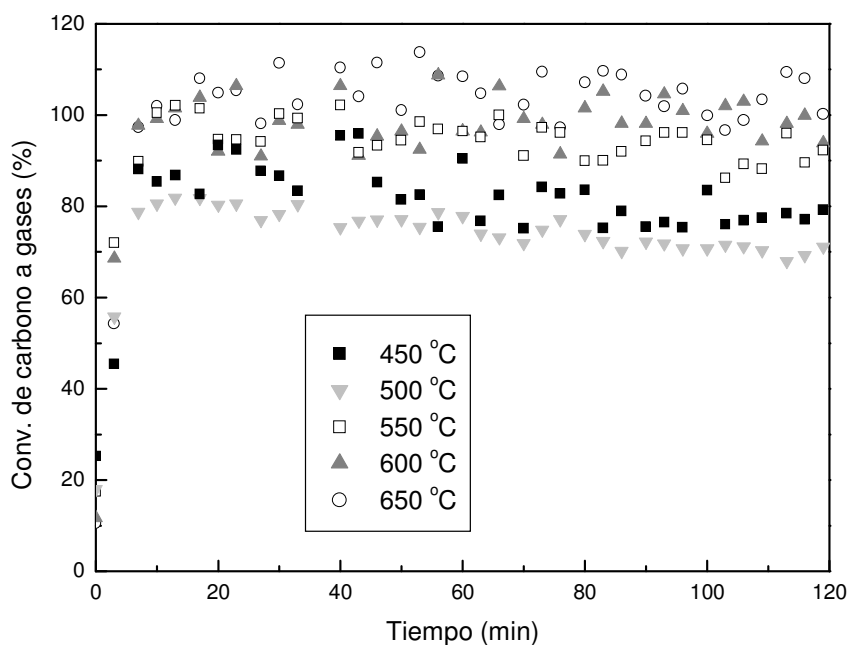
Para ambos gases, la tendencia general muestra que a medida que aumenta la temperatura aumenta también el rendimiento a los dos gases, si bien los rendimientos de equilibrio prácticamente no se modifican.

El rendimiento a CO (Figura 6.3) no sigue una tendencia tan clara como lo hacían el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub>. En cualquier caso, los mayores valores de rendimiento se dan para las temperaturas más altas estudiadas, 600 y 650 °C. A 450 °C se observa un ligero descenso en el rendimiento a CO con el tiempo. Para todo el intervalo de temperaturas, los valores de rendimiento obtenidos experimentalmente para el CO son bastante superiores a los obtenidos en el equilibrio mediante la simulación para bajas temperaturas, mientras que a 650 °C el rendimiento de equilibrio es mayor que el experimental.

Por último, en el caso de CH<sub>4</sub>, sólo se tuvieron rendimientos distintos de cero para las temperaturas de 450 y 500 °C, siendo valores muy pequeños en ambos casos. Esto se debe a que la reacción de formación de metano es exotérmica y, por tanto, está favorecida a bajas temperaturas.

En general, los rendimientos a los gases para las distintas temperaturas se mantienen más o menos constantes a lo largo del tiempo debido a que durante 2 horas de reacción no se observa desactivación del catalizador en las condiciones experimentales estudiadas.

Por otro lado, también se ha representado la conversión de carbono a gases para las distintas temperaturas (Figura 6.5).



**Figura 6.5. Conversión de carbono a gas frente al tiempo para distintos valores de temperatura.**

En la Figura 6.5. se observa como la conversión de carbono a gas aumenta con la temperatura, lográndose valores cercanos al 100 % a partir de 550 °C. A 450 y 500 °C los valores de conversión de carbono a gas también son bastante altos, en torno al 80 %. Es de destacar también que esta conversión se mantiene bastante estable durante las dos horas de reacción para todas las temperaturas estudiadas. Con el aumento de la conversión de carbono a gases con la temperatura de reacción puede explicarse el aumento de los rendimientos a CO y CO<sub>2</sub>.

En vista de los resultados obtenidos en este apartado se ha determinado como temperatura óptima de reacción 600 °C, puesto que permite alcanzar conversiones completas de carbono a gas logrando alcanzar también valores de rendimiento a H<sub>2</sub> cercanos a los del equilibrio termodinámico. Además con esta temperatura se evita la formación de CH<sub>4</sub>. Así, en el estudio de los restantes parámetros operacionales, la temperatura de reacción que se ha seleccionado es de 600 °C.

## **6.2. Influencia de la relación peso de catalizador/caudal de glicerina (W/m).**

Para determinar como influye la relación peso de catalizador/caudal de glicerina en la reacción y observar cuando comienza su desactivación o cuando no es capaz de procesar toda la alimentación, se han realizado una serie de experimentos manteniendo fijo un caudal de alimentación (0,24 mL/min) así como la concentración de glicerina de la alimentación (10% en peso) y variando el peso de catalizador introducido en el reactor. A medida que disminuye la cantidad de catalizador, dado que se mantiene el caudal de la alimentación constante, se produce una disminución en la relación peso de catalizador/caudal de glicerina y, por tanto, un aumento de la velocidad espacial.

El reformado de glicerina con vapor de agua ha sido estudiado durante 2 horas a 600 °C para una alimentación con una concentración de glicerina de 10% p/p (S/C = 15) empleando el catalizador 28% Ni. Los resultados globales obtenidos se muestran en la tabla 6.3.

Al aumentar la relación W/m se observa un aumento en la conversión de carbono a gas, sin embargo, el mayor valor se da para una relación  $W/m = 2$  g catalizador·min/g glicerina (102,72%). Para una relación W/m unitaria, la más baja estudiada en el presente proyecto, se consiguen conversiones globales de carbono a gas alrededor del 30% para 2 horas de reacción. Como tendencia general, el rendimiento global a gas también aumenta a medida que aumenta la relación W/m, mientras que el rendimiento a líquido disminuye.

En lo que corresponde a los rendimientos para los distintos gases, el del H<sub>2</sub> y el del CO<sub>2</sub> aumentan con la relación W/m mientras que el CH<sub>4</sub> sólo se ha detectado para valores de W/m iguales o inferiores a 2. Para el rendimiento a CO se observa un máximo (0,372) para una relación W/m de 2 g catalizador·min/g glicerina, si bien no se observa una tendencia clara en el rendimiento a CO al variar la relación W/m. En ninguno de los casos estudiados se obtuvieron C<sub>2</sub>.



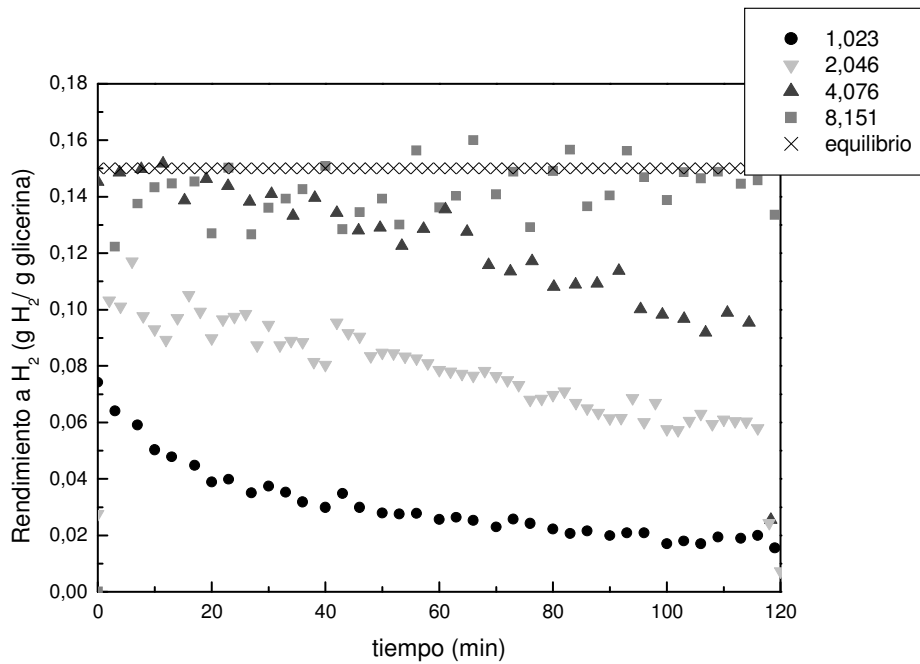
La composición del gas de salida es bastante similar en contenido en H<sub>2</sub> para todos los experimentos realizados. Sin embargo se observa una tendencia clara ya que a medida que disminuye la relación W/m va aumentando considerablemente el contenido en CO y disminuyen ligeramente el de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Esto es debido a que, para bajas relaciones W/m, la reacción de WGS no se ve desplazada hacia la formación de CO<sub>2</sub>. Para la relación W/m unitaria se obtuvo un gas con el mayor contenido en CO y CH<sub>4</sub> y con el menor en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.3. Reformado catalítico de glicerina con vapor de agua. Efecto de la relación W/m. Catalizador 28% Ni, Temperatura=600 °C, Q<sub>liq</sub> = 0.242 mL/min, S/C = 15.**

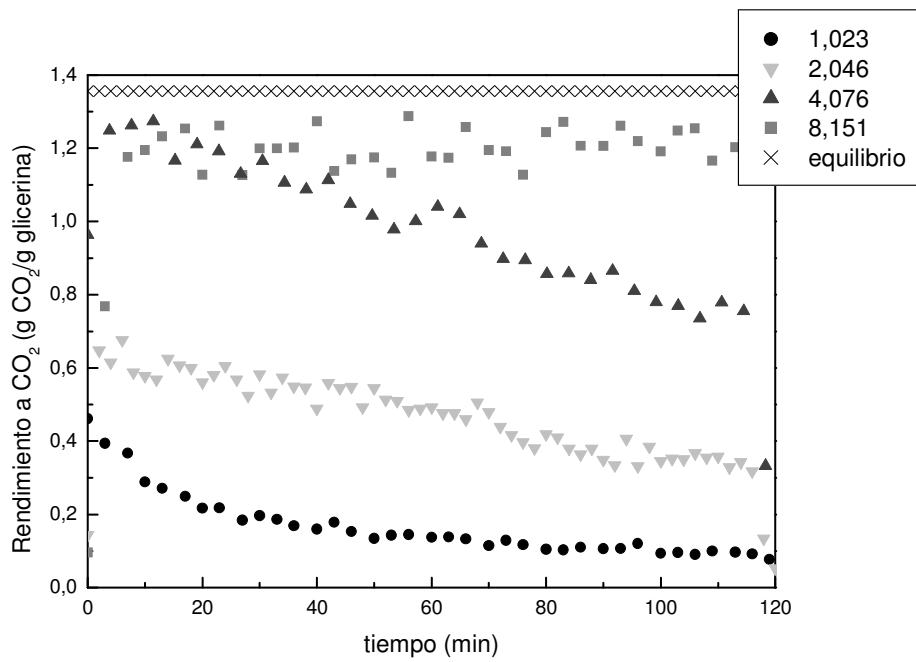
<b>Peso catalizador (g)</b>	<b>0,2</b>	<b>0.1</b>	<b>0.05</b>	<b>0.025</b>
W/m glicerina (g catalizador·min/g glicerina)	8,151	4,076	2,046	1,023
G <sub>C1</sub> HSV (h <sup>-1</sup> )	4994,8	9989,5	19896,5	39793,1
Rendimientos(g/g líquido alimentado)				
gas	0,146	0,126	0,135	0,036
líquido	0,780	0,793	0,838	0,928
Cierre de balance	0,926	0,919	0,974	0,964
Conversión de carbono a gas (%)	97,26	84,65	102,72	31,64
Rendimientos a gases(g/g glicerina)				
H <sub>2</sub>	0,143	0,125	0,123	0,033
CO <sub>2</sub>	1,215	1,008	0,852	0,179
CO	0,111	0,131	0,372	0,123
CH <sub>4</sub>	0,000	0,000	0,013	0,010
C <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000
Composición del gas (% mol, libre de N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O)				
H <sub>2</sub>	69,36	69,33	64,85	64,36
CO <sub>2</sub>	26,73	25,48	20,35	15,97
CO	3,83	5,19	13,97	17,40
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,83	2,43
C <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00

A continuación se muestran las gráficas (Figuras 6.6 a 6.9) de los rendimientos a los distintos gases por separado para las distintas relaciones W/m estudiadas. Además en

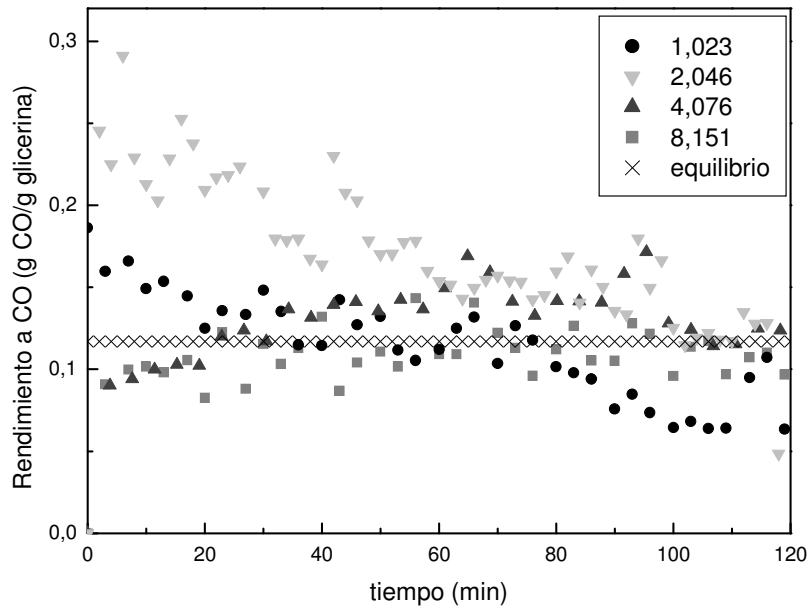
estas gráficas se han incluido los rendimientos correspondientes al equilibrio termodinámico obtenidos en el estudio de simulación con HYSYS.



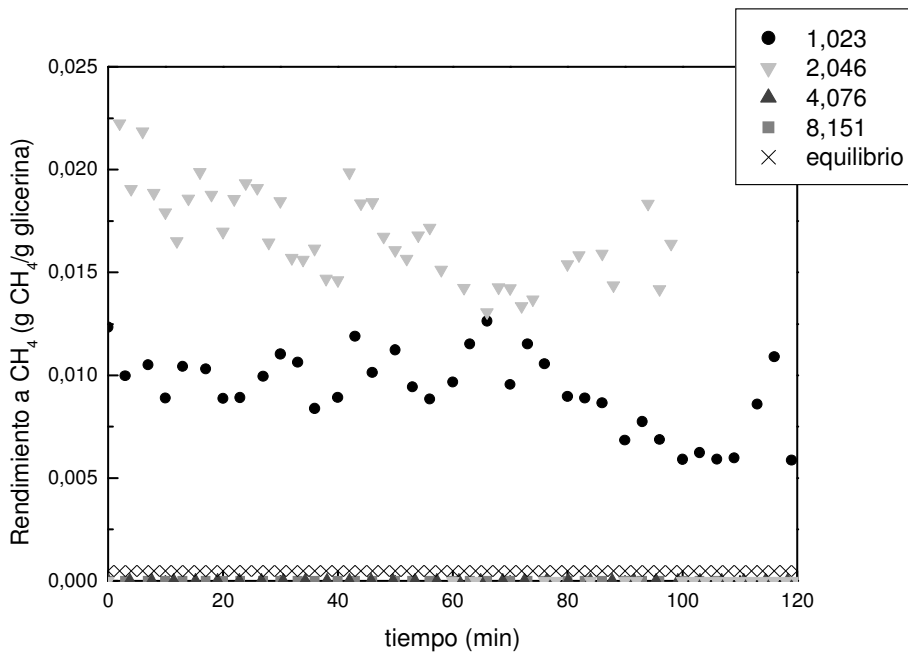
**Figura 6.6. Rendimiento a H<sub>2</sub> en función del tiempo para distintos valores de relación W/m.**



**Figura 6.7. Rendimiento a CO<sub>2</sub> en función del tiempo para distintos valores de relación W/m.**



**Figura 6.8. Rendimiento a CO en función del tiempo para distintos valores de relación W/m.**

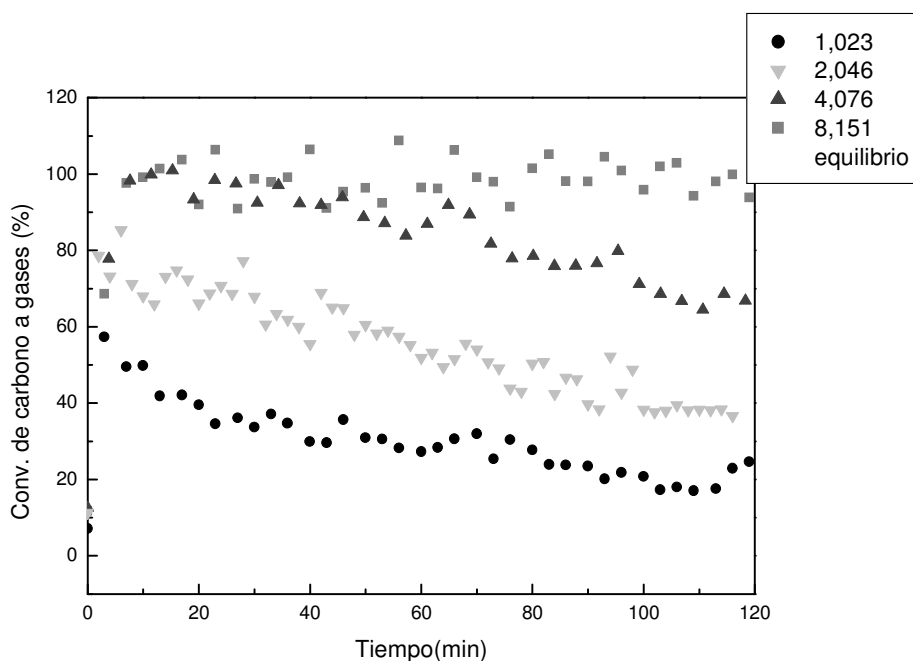


**Figura 6.9. Rendimiento a CH<sub>4</sub> en función del tiempo para distintos valores de relación W/m.**

Tanto en el caso del rendimiento a  $H_2$  (Figura 6.6) como en el de rendimiento a  $CO_2$  (Figura 6.7) se observan tendencias similares para las distintas  $W/m$  estudiadas. Para la relación  $W/m = 8$  g catalizador·min/g glicerina no se aprecia una disminución en los rendimientos a  $H_2$ ,  $CO$  (Figura 6.8.) y  $CO_2$  durante las dos horas de reacción, lográndose valores cercanos al equilibrio, en torno a 0,15 g/g para el  $H_2$ , 0,11 g/g para el  $CO$  y 1,2 g/g para el  $CO_2$ . Para una relación  $W/m = 4$  g catalizador·min/g glicerina inicialmente se alcanzan valores de equilibrio, pero se observa un descenso progresivo en los rendimientos a  $H_2$  y  $CO_2$  y, debido a éstos, los valores del rendimiento a  $CO$  están por encima del equilibrio. Para las relaciones  $W/m = 1$  y 2 g catalizador·min/g glicerina el comportamiento es similar, con valores iniciales de los rendimientos a  $H_2$  y  $CO_2$  alejados del equilibrio y con progresivos descensos en dichos rendimientos con el tiempo.

Por otro lado, el  $CH_4$  (Figura 6.9) sólo se obtiene para relaciones de  $W/m$  de 1 y 2, siendo mayores los valores para la relación  $W/m$  más alta.

Por último, se ha representado también la conversión de carbono a gases frente al tiempo para las distintas relaciones  $W/m$  empleadas en los experimentos (Figura 6.10.).



**Figura 6.10. Conversión a carbono en función del tiempo para distintas cantidades de catalizador.**

Esta gráfica (Figura 6.10.) sigue una tendencia clara, al aumentar la relación peso de catalizador/caudal de glicerina se obtiene una mayor conversión a carbono. Para la relación W/m más alta empleada se logra conversión completa de carbono a gas durante las dos horas de reacción, mientras que, para valores de W/m inferiores a 8 g catalizador·min/g glicerina la conversión a carbono va disminuyendo a lo largo del tiempo debido a la desactivación del catalizador. En el caso de las dos relaciones más bajas no se alcanza conversión completa de carbono a gas ni siquiera en los primeros instantes de la reacción.

A partir de los resultados obtenidos, y con objeto de poder analizar el efecto de la concentración de glicerina en la alimentación que se muestra en el apartado siguiente, se optó por fijar una relación peso de catalizador / caudal de glicerina adecuada para realizar el resto de los experimentos, utilizándose la correspondiente a una  $W/m = 4$  g catalizador·min/g glicerina. Esto se debe a que inicialmente ofrece rendimientos altos a  $H_2$  y conversión completa de carbono a gas, y además se consigue ver desactivación del catalizador, lo cual resulta un punto interesante a estudiar.

### **6.3. Influencia de la concentración de glicerina de la alimentación.**

Otro factor que se ha estudiado en los experimentos realizados es la influencia de la concentración de glicerina introducida en la alimentación. Para ello, se ha mantenido constante el caudal de líquido alimentado (0,24 mL/min) la temperatura (600 °C) y la relación peso de catalizador/caudal de glicerina (4 g catalizador·min/g glicerina).

Para calcular este último parámetro, debe tenerse en cuenta la concentración de glicerina en la alimentación a la hora de calcular la cantidad de catalizador a emplear, dado que en todos los experimentos se mantuvo el caudal de la alimentación de la bomba HPLC constante en un valor de 0.24 mL/min. Por ello, la cantidad de catalizador a emplear se obtendrá a partir del valor W/m seleccionado, el caudal de la bomba, la densidad de la disolución y la concentración de la glicerina en la alimentación. A modo

de ejemplo, la cantidad a emplear de catalizador para una concentración de glicerina del 10% en peso se determina a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{\text{Cantidad catalizador}}{Q \text{ glicerina}} = \frac{0,1 \text{ g}}{0,242 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \cdot 0,1 \cdot 1,02 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 4,05 \quad (6.5.)$$

Donde 1,02 g/mL es la densidad de la disolución acuosa de glicerina al 10% en peso.

En la Tabla 6.4 se muestran los resultados obtenidos para las distintas concentraciones de glicerina. Se han efectuado réplicas de los experimentos correspondientes a concentraciones de glicerina de 14,55 y 36,22 % en peso con objeto de verificar la reproducibilidad.

Se observa que, en general, a medida que se aumenta la concentración de la disolución de glicerina disminuye el rendimiento a líquidos y aumenta el rendimiento a gases. Esto es debido a que, en teoría, una mayor cantidad de glicerina introducida en presencia de un exceso de agua respecto del estequiométrico, conlleva a una mayor producción de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

Tanto para la conversión de carbono a gas como para los rendimientos a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se observan los mayores valores para concentraciones de glicerina del 22,11 y del 36,22 %. Los máximos de los rendimientos corresponden a valores de 0,169 y 1,008 respectivamente y el máximo de la conversión de carbono a gas es 95,15 %. El CH<sub>4</sub> se forma en todos los experimentos excepto para el de 10% de glicerina y su rendimiento en todos los casos es muy pequeño.

En cuanto a la composición del gas de salida se observa un máximo para el H<sub>2</sub> (81,42%) en uno de los experimentos realizados con una concentración de glicerina del 14,55%, pero en general, los valores de éste se mantienen bastante constantes en todos los casos.

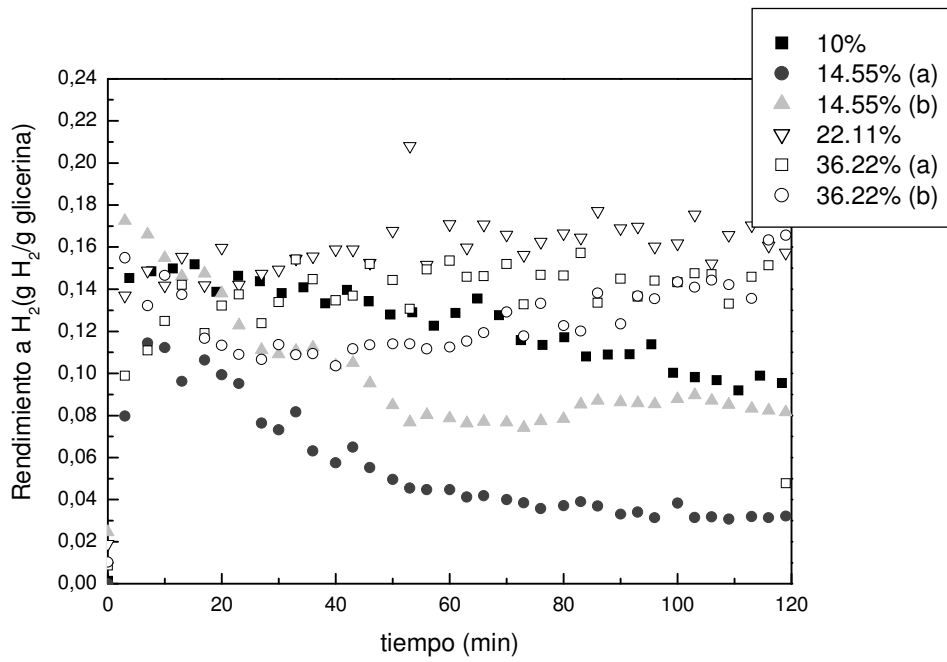
Por otro lado, la composición del gas de salida es mucho más rica en CO para una concentración del 36,55% y mucho más rica en CO<sub>2</sub> para concentraciones del 10 y del 14,55% en glicerina. Esto podría explicarse debido a la menor cantidad de agua introducida en la alimentación más concentrada, que no favorecería el desplazamiento del equilibrio de la reacción WGS (ec.2.10.) hacia la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, mientras

que dicho desplazamiento tendría lugar de manera más efectiva para las alimentaciones más diluidas (valores altos de S/C).

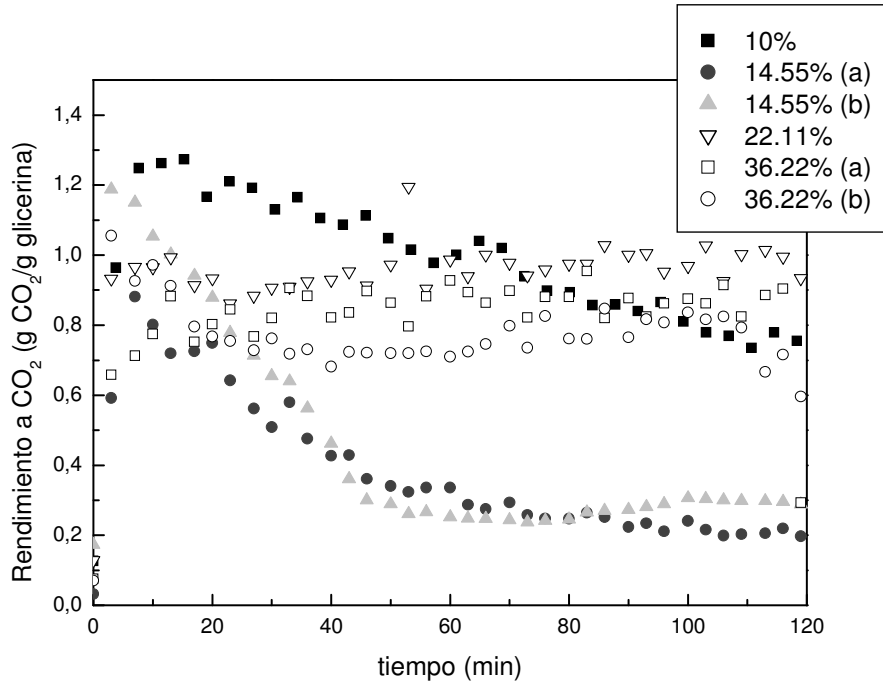
**Tabla 6.4. Reformado catalítico de glicerina con vapor de agua. Efecto de la concentración de glicerina de la alimentación. Catalizador 28% Ni, W/m = 4,05 g catalizador·min/g glicerina, ( $G_{Cl}HSV = 10000 \text{ h}^{-1}$ ), Temperatura=600 °C.**

<b>% glicerina</b>	<b>10</b>	<b>14.55</b>	<b>14.55</b>	<b>22.11</b>	<b>36.22</b>	<b>36.22</b>
S/C	15	10	10	6	3	3
Peso de catalizador (g)	0,1	0,146	0,146	0,216	0,348	0,348
Q líquido alimentado(mL/min)	0,242	0,241	0,241	0,235	0,231	0,239
$G_{Cl}HSV \text{ (h}^{-1}\text{)}$	9989,5	10072	10072	10264	10473	10573
Rendimientos(g/g líquido alimentado)						
gas						
líquido	0,126	0,075	0,086	0,309	0,458	0,464
gas	0,793	0,887	0,834	0,667	0,509	0,503
Cierre de balance	0,919	0,962	0,920	0,987	0,968	0,967
Conversión de carbono a gas (%)	84,65	34,98	35,73	95,15	92,89	92,9
Rendimientos a gases(g/g glicerina)						
H <sub>2</sub>	0,125	0,057	0,102	0,169	0,136	0,137
CO <sub>2</sub>	1,008	0,401	0,471	1,004	0,791	0,829
CO	0,131	,0,050	0,014	0,223	0,329	0,311
CH <sub>4</sub>	0,000	0,004	0,007	0,004	0,008	0,005
C <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Composición del gas (%)mol, (libre de N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O)						
H <sub>2</sub>	69,33	71,57	81,42	73,19	69,28	69,29
CO <sub>2</sub>	25,48	22,98	17,09	19,76	18,24	19,13
CO	5,19	4,50	0,78	6,90	11,94	11,26
CH <sub>4</sub>	0,00	0,62	0,07	0,17	0,53	0,32
C <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

A continuación se muestran las gráficas correspondientes a los rendimientos a los distintos gases para distintas concentraciones de glicerina en la alimentación introducida (Figuras 6.11, 6.12, 6.13 y 6.14).

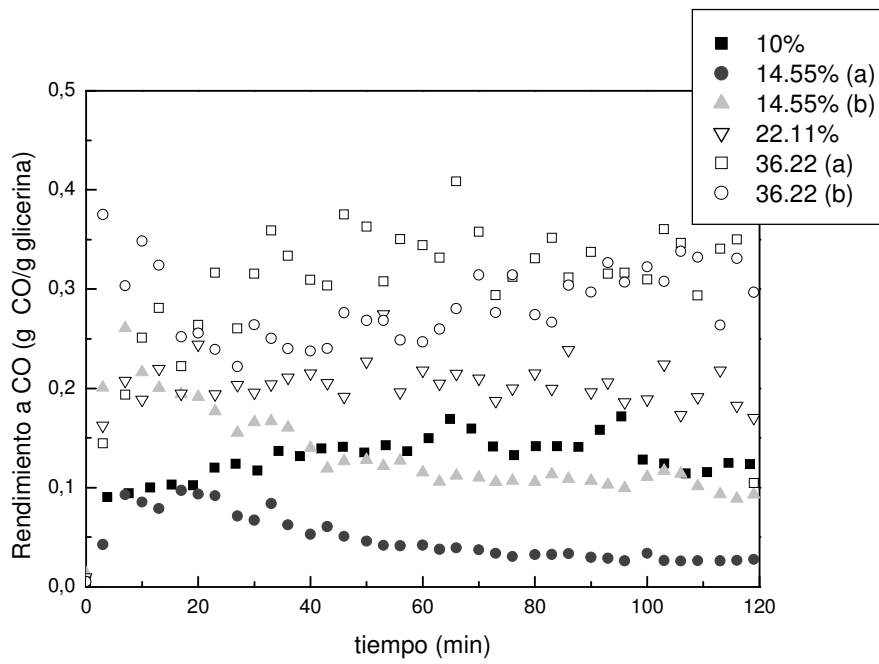


**Figura 6.11. Rendimiento a H<sub>2</sub> en función del tiempo para distintas concentraciones de glicerina en la alimentación.**

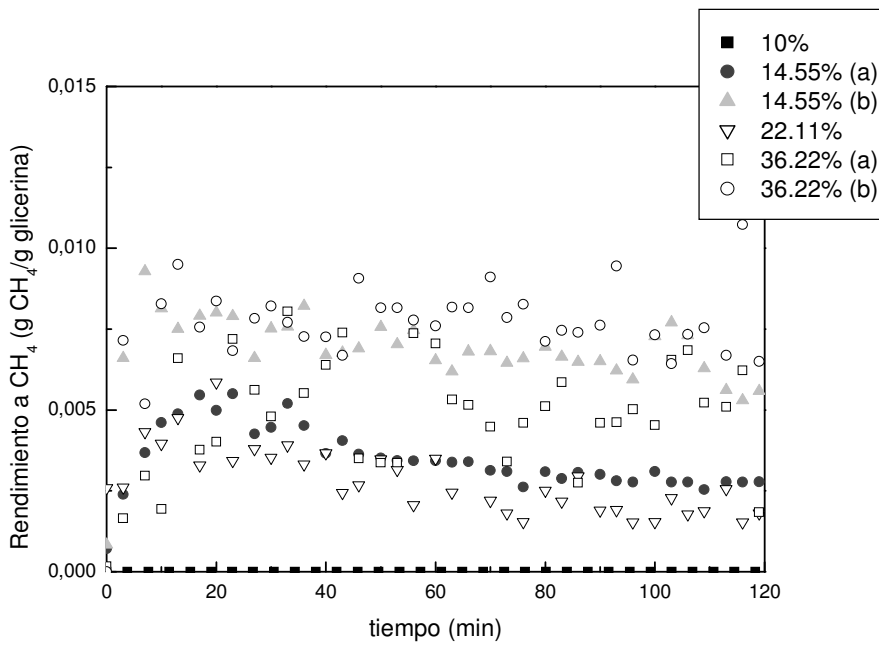


**Figura 6.12. Rendimiento a CO<sub>2</sub> en función del tiempo para distintas concentraciones de glicerina de la alimentación.**





**Figura 6.13. Rendimiento a CO en función del tiempo para distintas concentraciones de glicerina de la alimentación.**



**Figura 6.14. Rendimiento a CH<sub>4</sub> en función del tiempo para distintas concentraciones de glicerina en la alimentación.**

Con objeto de poder comparar los valores obtenidos experimentalmente con los valores teóricos de rendimientos en el equilibrio, a continuación se presenta una tabla con estos últimos (Tabla 6.5.):

**Tabla 6.5. Rendimientos teóricos en el equilibrio para una temperatura de 600 °C para distintas concentraciones de glicerina en la alimentación.**

% glicerina	10	14,55	22,11	36,22
Rendimiento en el equilibrio				
H <sub>2</sub>	0,15	0,148	0,143	0,128
CO <sub>2</sub>	1,356	1,314	1,240	1,053
CO	0,117	0,122	0,207	0,302
CH <sub>4</sub>	0,000	0,000	0,003	0,020

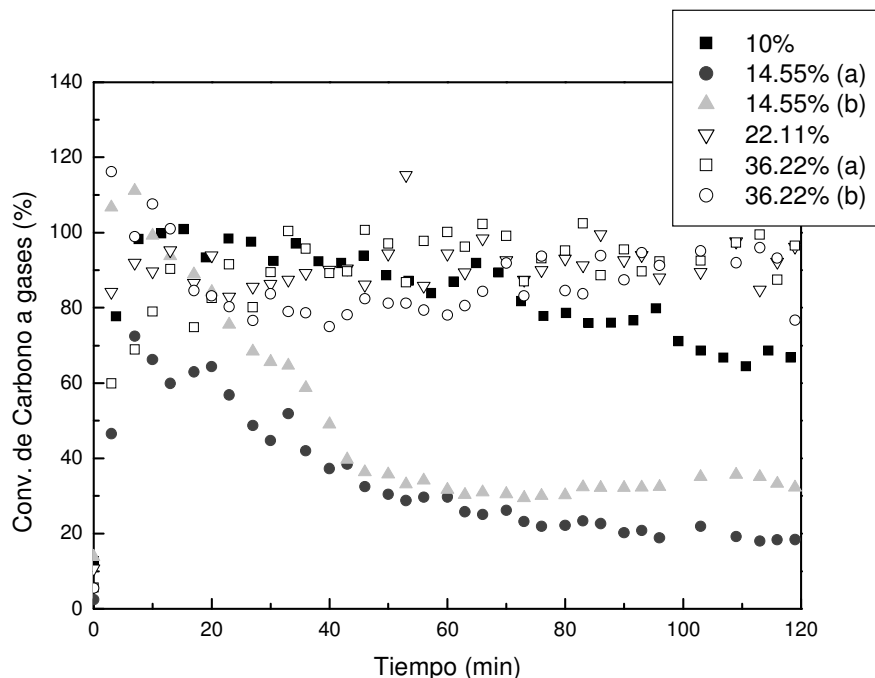
En las Figuras 6.11, 6.12 y 6.13 se observa como para concentraciones altas de glicerina (36,22 y 22,11%) se obtienen rendimientos constantes con el tiempo durante 2 horas de reacción, mientras que para los restantes casos (14,55 y 10%) se muestra una clara desactivación del catalizador con el paso del tiempo, apreciable ya desde el comienzo de la reacción, especialmente para el caso en el que se utiliza una disolución del 14,55 % de concentración de glicerina.

En el caso del H<sub>2</sub> (Figura 6.11) su rendimiento inicial es bastante parecido para concentraciones del 10, 22,11 y 36,22% mientras que los menores valores de rendimiento se dan para una concentración de glicerina del 14,55%.

Observando la Figura 6.12, correspondiente al rendimiento a CO<sub>2</sub>, se observa como inicialmente los valores más altos se dan para bajas concentraciones (10 y 14,55%) y, a medida que aumenta esta concentración, disminuye el rendimiento inicial a este gas.

Por otra parte, para el CO (Figura 6.13) por lo general, a medida que aumenta la concentración de glicerina se obtiene un mayor rendimiento a este gas, excepto para el caso de 10% de glicerina que no sigue la misma tendencia que los demás experimentos.

Finalmente, los rendimientos a  $\text{CH}_4$  (Figura 6.14 ) se mantienen bastante estables a lo largo del tiempo para todas las concentraciones de glicerina en la alimentación estudiadas. Asimismo, se trata siempre de valores muy bajos.



**Figura 6.15. Conversión de carbono a gases en función del tiempo para distintas concentraciones de glicerina en la alimentación.**

Por último, la representación de la conversión de carbono a gas frente al tiempo para distintas concentraciones de glicerina se muestra en la Figura 6.15. En este caso, se observa que para altas concentraciones de ésta, 36,22 y 22,11%, se dan los mayores valores de conversión, siendo equiparables a los valores obtenidos para una concentración del 10%. Las menores conversiones a carbono se dan para los experimentos realizados con un 14,55% de glicerina. Debido a la desactivación del catalizador, la conversión a carbono disminuye con el tiempo para valores bajos de concentración de glicerina introducida. Para valores altos, la conversión de mantiene constante a lo largo del tiempo.

Los experimentos repetidos para concentraciones de glicerina del 14,55 y 36,22% en peso permiten observar tendencias similares aunque la repetitividad no es muy buena.

Los resultados obtenidos al analizar la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación y, por tanto, de la relación S/C, muestran tendencias difíciles explicar. Así el experimento con una concentración del 14,55% en peso (S/C =10) muestra los peores resultados, mientras que altas concentraciones de glicerina, correspondientes a relaciones S/C de 6 y 3 muestran mayores rendimientos a H<sub>2</sub> y mayores valores de conversión de carbono a gases.

Con objeto de intentar explicar estos resultados se muestra la Tabla 6.6. Para los experimentos realizados se presenta el peso de catalizador introducido en el lecho, las fracciones molares de H<sub>2</sub>O y glicerina en las condiciones de entrada y las fracciones molares de H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub> a la salida, suponiendo que el reformado de glicerina a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se lleva a cabo en toda su extensión.

**Tabla 6.6. Datos experimentales de entrada y salida teóricos para distintas concentraciones de glicerina en la alimentación.**

% glicerina	W (g)	y <sub>H2O</sub>	y <sub>glicerina</sub>	Y <sub>H2O</sub>	Y <sub>H2</sub>
10	0,1	0,720	0,016	0,616	0,100
14,55	0,146	0,706	0,024	0,556	0,140
22,11	0,216	0,677	0,038	0,460	0,210
36,22	0,36	0,616	0,068	0,291	0,340

El alto contenido en hidrógeno en el gas de salida según los cálculos teóricos podría explicar los buenos resultados obtenidos para altas concentraciones de glicerina ya que es posible que este alto contenido en H<sub>2</sub> actúe evitando la desactivación de catalizador.

# **CAPÍTULO 7**

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

<b>7. RESUMEN Y CONCLUSIONES. ....</b>	<b>101</b>
<b>7.1. RESUMEN.....</b>	<b>102</b>
<b>7.2. CONCLUSIONES.....</b>	<b>104</b>

## **7. RESUMEN Y CONCLUSIONES.**

### **7.1. Resumen**

Hoy en día, la utilización de combustibles fósiles para la producción de energía está perdiendo cada vez más importancia, siendo este sistema reemplazado por las fuentes de energía alternativas. Esto es debido al agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años y la creciente contaminación atmosférica, causante de graves problemas medioambientales.

Un combustible prometedor es el biodiesel en cuya producción se obtiene glicerina como subproducto. El aprovechamiento de este subproducto para producir hidrógeno supondría una buena forma de reducir el alto coste que supone la producción de biodiesel.

Por su parte, el hidrógeno está considerado un combustible limpio ya que en su combustión no genera emisiones contaminantes y además tiene gran cantidad de aplicaciones industriales como son las síntesis de amoníaco y metanol, la hidroformilación de olefinas y la hidrogenación de aceites insaturados.

Por todo ello, en la actualidad se está investigando la obtención de hidrógeno utilizando glicerina como alimentación a partir de diferentes procesos como son el reformado con vapor de agua, el reformado autotérmico, el reformado en fase acuosa y el reformado con agua supercrítica. Así, el presente proyecto trata de realizar un estudio experimental sobre el reformado de glicerina con vapor de agua para lo que se ha utilizado una instalación a microescala de lecho fijo.

Para ello, el catalizador utilizado es el de Ni/Al con un 28% de contenido en níquel preparado mediante la técnica de coprecipitación. Para ello, primero se obtiene el precursor hidratado utilizando un método basado en el aumento de pH. Así, primero se mezclan las correspondientes cantidades de las sales de nitratos metálicos en agua y se va añadiendo hidróxido amónico hasta alcanzar el pH deseado, 7,9. Después se filtra, se lava y se seca el precipitado en una estufa. Una vez obtenido el precursor hidratado, este es introducido en un horno de calcinación, durante 3 horas a 750 °C de temperatura para

obtener una mezcla de óxidos con las propiedades mecánicas, superficiales y químicas deseadas. Finalmente el catalizador es reducido a 650 °C haciendo pasar una corriente de H<sub>2</sub>, diluida en N<sub>2</sub> en proporción 1:10 v/v, durante 1 hora. La reducción se realiza en el mismo lecho de reacción debido a que el níquel metálico se oxida en contacto con el aire. En todos los experimentos este lecho contiene una cantidad determinada de catalizador rellena con arena hasta 1,8 gramos.

De esta manera, todos los experimentos se realizan en la planta descrita en el capítulo 3 del presente proyecto y en todos los casos el caudal de disolución acuosa de glicerina suministrado por la bomba son 0,25 mL/min. El tiempo de reacción se ha fijado en 2 horas y se realiza a presión atmosférica.

Tanto la temperatura, como la relación cantidad de catalizador/caudal de glicerina (W/m) y la concentración de glicerina de la disolución de entrada son variables a estudiar en el presente proyecto con objeto de obtener los valores óptimos. Los valores de temperatura estudiados se han variado de 450 a 650 °C en intervalos de 50 °C, los de relación W/m son 8,151; 4,076; 2,046; y 1,023 g catalizador·min/g glicerina y las concentraciones de glicerina en la alimentación 10; 14,55; 22,11 y 36,22% en peso.

Una vez terminada la reacción, mediante un microcromatógrafo de gases y utilizando el N<sub>2</sub> como estándar interno, se pueden conocer los gases producto obtenidos. Se determina el rendimiento de carbono a gases, el rendimiento a líquido y gas total, el rendimiento global a cada uno de los gases y la composición media global (en % en moles libre de H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>). También se determina la evolución de los rendimientos a cada uno de los gases y la conversión de carbono a gas con el tiempo.

También se han estudiado los rendimientos a los gases productos y composición el gas producto para las condiciones del equilibrio termodinámico para lo cual se ha utilizado el software HYSYS. Las variables analizadas han sido la temperatura, la relación S/C y la presión.

## 7.2. Conclusiones

Las principales conclusiones se han deducido en el presente proyecto por un lado, mediante los resultados obtenidos en la simulación y, por otra parte, con los resultados obtenidos en el desarrollo experimental.

### 1. Resultados de la simulación:

- El aumento de la temperatura de reacción supone un aumento en el rendimiento a  $H_2$  hasta un máximo que dependerá de la relación S/C, un aumento en el rendimiento a CO y una disminución en el rendimiento a  $CO_2$  y  $CH_4$ .
- Un aumento en la relación S/C provoca un aumento en los rendimientos a  $H_2$  y a  $CO_2$  y una disminución en los rendimientos a CO y  $CH_4$ . También supone una estabilización de la composición del gas de salida con la temperatura.
- Para altos valores de temperatura los rendimientos a todos los gases son independientes de la presión mientras que para bajos valores de ésta los rendimientos a  $H_2$ , CO y  $CO_2$  aumentan a medida que disminuye la presión, mientras que el rendimiento a  $CH_4$  aumenta con el incremento de presión.

### 2. Estudio de la temperatura de reacción:

Para las condiciones experimentales estudiadas (S/C=15, W/m = 8) las conclusiones son las siguientes:

- Los mayores rendimientos a  $H_2$  y  $CO_2$  se observan para altas temperaturas y el cambio más brusco en el rendimiento en ambos casos se produce cuando se pasa de 500 a 550 °C.
- Por lo general, el aumento de temperatura provoca un aumento en el rendimiento a  $H_2$  y a  $CO_2$ , sin suponer un cambio muy brusco a altas temperaturas. Para el rendimiento a CO no se observa una tendencia clara.



- El  $\text{CH}_4$  sólo se obtiene para valores bajos de temperatura (a partir de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) aumentando su rendimiento a medida que disminuye la temperatura.
- La conversión de carbono a gas, como tendencia general, aumenta a medida que aumenta la temperatura.

### 3. Estudio de la relación cantidad de catalizador/caudal de glicerina (W/m)

Las conclusiones son las siguientes para las condiciones experimentales estudiadas (S/C=15 y T=600 °C):

- Se observa desactivación del catalizador para relaciones W/m de 1, 2 y 4, manteniéndose la situación de equilibrio durante toda la reacción sólo para el caso de la relación W/m=8.
- Los rendimientos iniciales a  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  son similares para las relaciones W/m de 8 y de 4 y, a partir, de ahí disminuyen conforme lo hace esta relación.
- Los mayores rendimientos a CO se observan para bajas relaciones W/m.
- El  $\text{CH}_4$  sólo se obtiene para valores bajos de relación W/m.
- La conversión de carbono a gas aumenta conforme lo hace la relación W/m, siendo los valores iniciales similares para relaciones de 8 y 4.

### 4. Estudio de la concentración de glicerina en la alimentación o relación S/C:

Para las condiciones experimentales estudiadas (W/m = 4 y T=600 °C) las conclusiones son las siguientes:

- Para altas concentraciones de glicerina (22 y 36% en peso) no se observa desactivación del catalizador.
- El rendimiento a  $\text{H}_2$  inicial es similar para altas concentraciones de glicerina en la alimentación.

- El rendimiento a  $\text{CO}_2$  disminuye conforme aumenta la concentración de glicerina en la alimentación mientras que el rendimiento  $\text{CO}$  aumenta, excepto para el experimento con 10% de glicerina que no sigue la misma tendencia.
- Los valores de rendimiento a  $\text{CH}_4$  se mantiene constantes a lo largo de toda la reacción para todos los casos estudiados, tratándose siempre de valores muy bajos.
- En general, para el estudio de la influencia de la relación S/C no se han observado tendencias muy claras para ninguno de los rendimientos ni para la conversión de carbono a gas.

En la mayor parte de los experimentos y para las distintas variables estudiadas, los mayores valores de rendimiento se dan para el  $\text{CO}_2$ , seguido del  $\text{CO}$  y el  $\text{H}_2$ . Los menores rendimientos se observan en casi todos los casos para el  $\text{CH}_4$ , Sin embargo el gas mayoritario obtenido en el gas producto es siempre el  $\text{H}_2$ , seguido del  $\text{CO}_2$  y del  $\text{CO}$ .

# **CAPÍTULO 8**

## **BIBLIOGRAFÍA**

## CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

- **Adhikari, S.; Fernando, S.D.; Haryanto, A.** (2007) A comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin. *Energy and Fuels*, 21, 2306-2310.
  
- **Adhikari, S.; Fernando, S.D.; Gwaltney, S.R.; Filip To, S.D.; Bricka, R.M.; Steele, P.H.** (2007) A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2875-2880.
  
- **Adhikari, S.; Fernando, S.D.; Haryanto, A.** (2009) Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*, 50, 2600-2604.
  
- **Al-Ubaid, A.; Wolf, E.E.** (1988) Steam reforming of Methane on Reduced Non-Stoichiometric Nickel Aluminate Catalysts. *Applied Catalysis*, 40, 73-85.
  
- **Alzamora, L.E.; Ross, J. R. H.** (1980) Coprecipitated Nickel-Alumina Catalysts for Methanation at High Temperature. *Journal of Chemical . Society, Faraday T.I.*, 77, 665-681.
  
- **Behr, A.; Eiltinf, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Linder, F.** (2008) Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry and Engineering*, 10, 13-30.
  
- **Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J.** (2007) Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. *Journal Analysis Applied Pyrolysis*, 79, 112-120.
  
- **Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J.** (2009) Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: Acetol and n-butanol. *Journal Analysis Applied Pyrolysis* , 85, 204-213.

- **Brown, L.F.** (2001) A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 381-397.
  
- **Chen, G.; Andries, J.; Spliethoff H.** (2003) Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. *Energy Conversion and Management*, 44, 2289-2296.
  
- **Chen, H.; Zhang, T.; Dou, B.; Dupont, V.; Williams, P.; Ghadiri, M.; Ding, Y.** (2009) Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7208-7222.
  
- **Chiodo, V.; Freni, S.; Galvagno, A.; Mondello, N.; Frusteri, F.** (2010) Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. *Applied Catalysis A: General, In Press, Corrected Proof*.
  
- **Clause, O.; Gazzano, M.; Trifiró, F.; Vaccari, A. y Zatorski, L.** (1991) Preparation and Thermal Reactivity of Nickel/Chromium and Nickel/Aluminium Hydrocalcite-Type precursors. *Applied Catalysis*, 73, 9-18.
  
- **Cortright, R.D.; Davda, R.R.; Dumesic, J.A.** (2002) Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418, 964-967.
  
- **Czernik, S.; French, R.; Feik, C.; Chornet, E.** (2002) Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion process. *Fuel and Energy Abstracts*, 44, 232.
  
- **Davda, R.R.; Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A.** (2005) A review of catalytic issues process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 171-186.

- **Delgado, J.; Aznar, M.P.** (1997) Biomass gasification with steam in fluidized bed: effectiveness of CaO, MgO and CaO–MgO for hot raw gas cleaning. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 1535–1543.
  
- **Dou, B.; Rickett, G.L.; Dupont, V.; Williams, P.T.; Chen, H.; Ding, Y.; Ghadiri, M.** (2010) Steam reforming of crude glycerol with in situ CO<sub>2</sub> sorption. *Bioresource Technology*, 10, 2436-2442.
  
- **Dunn, S.** (2002) Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 235-264.
  
- **Hirai, T.; Ikenaga, N.O.; Miyake, T.; Suzuki, T.** (2005) Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. *Energy and Fuels*, 19, 1761–1762.
  
- **Kale, G.R.; Kulkarni, B.D.** (2010) Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. *Fuel Processing Technology*, 91, 520-530.
  
- **Kalinci, Y.; Hepbasli, A. ; Dincer, I.** (2009) Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8799-8817.
  
- **Kong, L.; Li, G; Zhang, B.; He, W.; Wang, H.** (2008) Hydrogen production from biomass wastes by hydrothermal gasification. *Energy Sources, A* 30, 1166-117.
  
- **Koroneos, C.; Dompros, A.; Roumbas, G.; Moussiopoulos, N.** (2004) Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1443 – 1450.
  
- **Kumar, S. and Prajapati, J.K.** (2009) Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6655-6668.
  
- **Lisboa, J.; Santos, D.; Passos F. y Noronha, F.B.** (2005) Influence of the Addition of Promoters to Steam Reforming Catalysts. *Catalysis Today*, 101, 15-21.

- **Luo, N.; Cao, F.; Zhao, T.; Xiai, T.; Fang, D.** (2007) Thermodynamic analysis of aqueous-reforming of polyols for hydrogen generation. *Fuel*, 86, 1727-1736.
  
- **Martin, E.; Shaheen, S.A.; Lipman, T.E.; Lidicker, J.R.** (2009) Behavioral response to hydrogen fuel cell vehicles and refueling: Results of California drive clinics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8670-8680.
  
- **May, A.; Salvadó, J.; Torras, C.; Montané, D.** (2010) Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, In Press, Accepted Manuscript.
  
- **Medrano, J.A.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J.** (2009) Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalyst. *Journal Analysis Applied Pyrolysis*, 85, 214-225.
  
- **Muradov, N.Z.; Veziroglu, T.N.** (2008) “Green” path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6804 – 6839.
  
- **Osada, M.; Hiyoshi, N.; Sato, O.; Arai, K.; Shirai, M.** (2007) Reaction pathway for catalytic gasification of lignin in presence of sulfur in supercritical water. *Energy and Fuels*, 21, Pages 1854-1858.
  
- **Penner, S.S.** (2006) Steps toward the hydrogen economy. *Energy*, 31, 33–43.
  
- **Puxley, D.C.; Kitchener, I.J.; Komodromos, C.; Parkyns, N.D.** (1983) The effect of preparation methods upon the structure, stability and metal/support interactions in niquel/alumina catalysts. *Preparation of Catalysts III*, Eds.: G. Poncelet, P.Grangé y P.A. Jacobs, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 237-271.
  
- **Rodríguez, J.C.** (1996) Estudio de la Actividad, Selectividad y Estabilidad de Catalizadores de Hidrogenación Selectiva. *Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza*.

- **Satterfield, C.N.** (1991) Heterogeneous catalysis in Industrial Practice. *Ed.: McGraw-Hill, Inc., Nueva York,*
- **Schüth y Unger** (1999) Precipitation and coprecipitation. *Preparation of solid catalysts, G. Ertl; H. Knözinger; J. Weitkamp, (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 60-85.*
- **Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Davda, R.R.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A.** (2003) Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis, 215, 344-352.*
- **Shabaker, J.W.; Dumesic, J.A.** (2004) Kinetics of aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons. *Journal of Catalysis. 222, 180-191.*
- **Srindhar, S.; Sichen, D.; Seetharaman, S.** (1994) Investigation of the Kinetics of Reduction of Nickel Catalysts during the Reforming of Methane by Carbon Dioxide. *Catalysis Today, 21, 517-578.*
- **Vaccari, A.; Gazzano, M.** (1995) Hidrocalcite-Type Anionic Clays as Precursors of Hydrogen-Surface-Area Ni/Mg/Al Mixed Oxides. *Preparation of Catalysts VI. Eds.: G. Poncelet et al., Elsevier Science B.V., Amsterdam, 893-902.*
- **Valiente, A.; Medrano, J.A.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J.** (2010) Bioenergy II: Hydrogen Production by Aqueous-Phase Reforming. *Internacional Journal of Chemical Reactor Engineering, 8, A31.*
- **Valliyappan, T.** (2004) Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes. *Tesis doctoral, Universidad de Saskatchewan.*
- **Wang, H.; Wang, X.; Li, M.; Li, S.; Wang, S.; Ma, X.** (2009) Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5683-5690.*



- 
- **Xu, X.; Matsumura, Y.; Stenberg, J.; Antal, M.J.** (1996) Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Engineering Chemistry Research*, 35, 2522-2530.
  
  - **Zhang, B.; Tang, X.; Li, Y.; Xu, Y.; Shen, W.** (2007). Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2367–2373.
  
  - **Zielinsky, J.** (1982) Morphology of Nickel/Alumina Catalysts. *Journal of Catalysis*, 76, 157-163.

