

Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente



# Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

**MEMORIA**



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

**Autor: Albert Rejas García**

**Director: Jordi Llorca**

**Convocatòria: Juny 2014**



**Màster Interuniversitari UB-UPC  
d'Enginyeria en Energia**

## 1. Resumen

A lo largo de este proyecto se realiza el estudio de la posibilidad de la utilización de energía residual, concretamente el calor disipado por los gases de escape de un motor de combustión, para el reformado catalítico de hidrógeno. Es decir, la obtención de un vector energético a partir de energía no aprovechada, lo que significa un aumento de la eficiencia del sistema. Para realizar el reformado se han valorado diferentes catalizadores: uno de cobalto y uno de rodio-paladio, así como diferentes reactivos: etanol y bioetanol.

El proyecto no sólo se ha desarrollado a nivel teórico, sino que todas las etapas se han realizado experimentalmente para comprobar el desarrollo empírico de las premisas que se planteando, así como la resolución de problemas que conceptualmente no se perciben pero que aparecen a la hora de trabajar en el laboratorio. Se ha realizado el estudio con un motor GX390, los resultados obtenidos han sido muy positivos y por ello, posteriormente, se ha valorado la posibilidad de realizar una inyección de este hidrógeno generado en el propio motor, aprovechando este vector energético, generado de manera limpia, para sustituir parte del consumo de combustible y aportar así ahorro económico y disminución de emisiones de CO<sub>2</sub>.



## 2. Índice

1.	Resumen .....	3
2.	Índice .....	4
3.	Glosario .....	5
4.	Prefacio .....	7
5.	Origen y motivación del proyecto .....	8
6.	Introducción .....	9
6.1.	Objetivos y alcance del proyecto .....	10
7.	Producción de hidrógeno mediante reformado.....	11
7.1.	Reformado de etanol con vapor de agua .....	12
7.2.	Formación de coque en el reformado de etanol.....	13
7.3.	Catalizadores para el reformado de etanol .....	15
7.3.1.	Catalizadores de metales nobles.....	16
7.3.2.	Catalizadores de níquel.....	16
7.3.3.	Catalizadores de cobalto.....	17
7.4.	Elección del catalizador .....	17
8.	Preparación del dispositivo catalizador .....	19
9.	Cálculos Termodinámicos .....	20
10.	Descripción del sistema mecánico .....	25
11.	Descripción del sistema híbrido termo-químico .....	27
12.	Mediciones y cálculo del motor en vacío .....	28
13.	Realización de pruebas.....	31
14.	Posible reinyección de hidrógeno en el motor .....	41
15.	Alternativas al diseño propuesto .....	49
16.	Evaluación impacto ambiental .....	52
17.	Presupuesto .....	54
18.	Conclusiones.....	55
19.	Agradecimientos.....	57
20.	Bibliografía.....	58



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

### 3. Glosario

$a_i$ :	Coefficientes de determinación del $C_p$ del etanol
$C_p$ :	Calor específico a presión constante [J/Kg·K]
D:	Diámetro [mm]
EPO:	Ethanol Partial Reforming
ESR:	Ethanol Steam Reforming
G:	Consumo de hidrocarburo
$G_0$ :	Consumo de hidrocarburo sin mezclar con hidrógeno
$G_a$ :	Consumo de aire
H:	Cantidad de hidrógeno añadido
HuG:	Poder calorífico inferior de la gasolina
HuH:	Poder calorífico inferior del hidrógeno
K:	Relación entre el poder calorífico del hidrógeno y la gasolina
$L_{OG}$ :	Coefficiente estequiométrico de la gasolina
$L_{OH}$ :	Coefficiente estequiométrico del hidrógeno
$\dot{m}$ :	Caudal [l/s]
MACI:	Motor alternativo de combustión interna
OESR:	Oxidative Ethanol Steam Reforming
PCI:	Poder calorífico inferior
Q:	Calor [kW]
S/E:	Relación molar entre agua y etanol
SR:	Steam Reforming
$\alpha$ :	Relación aire/combustible de la mezcla



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

$\beta$ : Parámetro compensatorio por la reducción del hidrocarburo consumido teniendo en cuenta la aportación de hidrógeno

$\Delta H$ : Incremento de entalpía

$\Psi$ : Relación hidrógeno/combustible de la mezcla



## 4. Prefacio

Mucho han cambiado las cosas desde que en 1857 el belga Jean Joseph Etienne Lenoir creó el primer motor de combustión interna quemando gas dentro de un cilindro, aunque hubo que esperar hasta 1876 para que Nikolaus August Otto construyera el primer motor de gasolina de la historia, de cuatro tiempos, que fue la base para todos los motores posteriores de combustión interna. En 1886 Karl Benz comienza a utilizar motores de gasolina en sus primeros prototipos de automóviles.

De hecho a día de hoy los motores de explosión funcionan también con etanol, gas natural comprimido, gas licuado del petróleo e hidrógeno, además de gasolina y otros hidrocarburos (diesel, queroseno, etc.).

Sin lugar a dudas los MACIs supusieron un revolución, la generación de grandes potencias basadas en la combustión de combustibles fósiles supusieron un impulso determinante en la industria a todos los niveles, gracias a ello se ha llegado al nivel de desarrollo actual. Los combustibles fósiles fueron, pues, desde ese momento una esencial y básica fuente de energía que sustentaba no sólo la evolución de la industria sino también el auge del transporte en todos sus sectores.

A día de hoy, sin embargo, con la perspectiva de los años se ve que a pesar que la apuesta por los combustibles de base fósil estaba fundamentada y era válida es hora de explorar nuevas vías para obtener combustible que proporcionar a los vehículos, presenta contrapartidas que en su momento no se previeron, tanto desde un punto de vista medioambiental (por emisiones de gases nocivos para el medio ambiente) como por un tema de crisis energética (optimizar el reparto de las reservas).

Es por esto que, dentro de las diferentes opciones a valorar como combustibles alternativos, al ser el hidrógeno un vector de interés tecnológico se ha escogido para ser el eje de este proyecto final de máster, a pesar que todavía queda un camino para avanzar hasta implantar y afianzar su utilización como producto sustitutivo de los hidrocarburos que, actualmente, son mayoría aplastante.



## 5. Origen y motivación del proyecto

Este proyecto tiene lugar dentro del máster "Enginyeria en Energia" que se realiza en la interacción de dos universidades: UB y UPC. En primer lugar el motivo por el que se decidió realizar estos estudios fue porque se quería profundizar en la formación recibida hasta el momento: Ingeniero superior industrial con especialidad en termoenergética. Además, el hecho de poder especializarse, dentro del máster, en energías renovables era también un elemento a tener en cuenta ya que pese a ser una tecnología en auge no es tratada en la ingeniería superior.

Otros factores que incidieron en la elección de este máster fueron tanto la eficiencia como la crisis energética.

Dentro de las asignaturas realizadas durante el año de máster, la faceta que más llamó la atención fue un pequeño espacio (concretamente una sesión de dos horas de la asignatura "Recursos energètics") en el que el ponente dedicó a presentar de un modo objetivo -exponiendo pros y contras- así como las limitaciones del hidrógeno como vector energético.

Más allá del resto de energías alternativas tratadas: eólica, solar, biomasa, etc., la que más diversidad ofrecía para desarrollar un proyecto, a juicio del que realizó el que ahora nos ocupa, era la utilización del propio hidrógeno como vector. Inicialmente la idea para el TFM era el estudio del hidrógeno para almacenar el excedente de energía que resulta de, en el caso de España, las instalaciones de aerogeneradores eólicos. Sin embargo en el primer encuentro con el tutor de este proyecto se vio que este aspecto estaba esencialmente enfocado al estudio del tipo de materiales que pueden almacenar hidrógeno, por lo que se buscó otra temática para el TFM.

Al ser ingeniero industrial la persona que iba a desarrollar el proyecto, y dado que en el departamento en el que se iba a desarrollar el proyecto la mayoría de personal era ingeniero químico de formación se abrió la puerta a nuevas vías de trabajo. De esta manera se obtenía un proyecto que permitía trabajar temas como la sostenibilidad, tanto por la generación de hidrógeno como por la utilización de una energía, en principio residual, para conseguirlo. Además de mayor eficiencia, mayor sostenibilidad y menor consumo de combustible. Esto último impacta directamente sobre la venidera crisis energética.





## 6. Introducción

Este proyecto final de máster tiene como idea incidir sobre el consumo energético y la utilización de energías alternativas. Esto se realiza de forma pragmática a través del estudio de la utilización del calor de los gases de escape de un motor de combustión para realizar un proceso de reformado a partir de etanol teniendo en vista que esa cantidad de hidrógeno generada podría reinyectarse al motor.

De esta manera se consigue, en primer lugar, que a partir de una potencia, en principio residual, obtener un vector energético limpio, el hidrógeno, lo cual permite obtener beneficio de algo catalogado como energía sin uso, es decir, mayor eficiencia en el balance del propio motor. Además la reinyección de una cantidad que permita la inserción de hidrógeno sin requerir de la modificación del motor permite una gran cantidad de mejoras: mayor PCI (pues el del hidrógeno es superior al de los hidrocarburos), mejor combustión y menor consumo de gasolina [1].

Esto se realizará añadiendo una célula con catalizador en el tubo de escape del motor, es por ello que se ha tenido que rediseñar la pipeta que une el motor con el silenciador, también se han valorado diferentes propuestas para optimizar la transferencia del calor para la reacción de reformado.

El proyecto consta tanto de memoria cómo de cálculos, que se van intercalando durante el desarrollo del mismo para facilitar la comprensión y tener presentes en todo momento los diferentes aspectos de cada apartado.

A lo largo de este proyecto se realiza el estudio y la construcción del conjunto grupo electrógeno-célula/catalizador.



## 6.1. Objetivos y alcance del proyecto

El alcance del proyecto es el estudio del comportamiento (cuánto hidrógeno se genera y cómo afectaría la inserción de éste en el motor) en el diseño de un conjunto motor-célula/catalizador en el que a través del intercambio de calor entre ambos en el tubo de escape se realizará una reacción de reformado catalítico de etanol/bioetanol. En el alcance también está incluida la construcción de uno de los diseños propuestos para cotejar los cálculos previos realizados y ajustar las aproximaciones de los otros modelos.

Los objetivos del proyecto son:

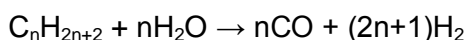
- Estudiar si un conjunto de estas características puede generar hidrógeno, a partir de la construcción propuesta.
- Construir el diseño propuesto.
- Determinar el impacto (incremento del PCI y disminución del consumo de hidrocarburos) de la reinyección del hidrógeno en el motor y valorar posibles variaciones de diseño.



## 7. Producción de hidrógeno mediante reformado

El hidrógeno se produce principalmente por reformado catalítico con vapor (SR, steam reforming) de fracciones de hidrocarburos (gas natural, nafta,...). La sustitución de los combustibles fósiles por los biocombustibles para la producción de hidrógeno ha atraído mucha atención con un incremento en el interés por el reformado con vapor de etanol. La cinética y los mecanismos del reformado con vapor de hidrocarburos y de alcoholes presentan algunas similitudes pero también algunas diferencias muy importantes debido a que la reactividad de los alcoholes es mucho más compleja que la de los hidrocarburos.

El reformado con vapor de hidrocarburos ligeros ha tenido una gran importancia a nivel industrial durante muchos años. Genéricamente las reacciones de reformado de hidrocarburos son:



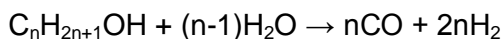
Los productos de la reacción se controlan principalmente por la termodinámica, que favorece la producción de hidrógeno a altas temperaturas (927 °C); mientras que el metano es el producto favorecido a bajas temperaturas. Dependiendo de la aplicación, el hidrógeno que contiene el gas producto sale del reformador a temperaturas entre 700 y 950 °C. La necesidad de operar a estas altas temperaturas conlleva varios problemas potenciales. Por un lado, la estabilidad térmica del catalizador, con el vapor tendiendo a favorecer la sinterización del soporte. No obstante, el mayor problema está en la formación de coque.

Los alcoholes, en particular metanol y etanol, surgen como una alternativa al gas natural para la obtención de hidrógeno. El metanol, si bien antiguamente se obtenía de la destilación de la madera, hoy en día se obtiene a partir de gas natural, de manera que este alcohol se debe visualizar como un vector de hidrógeno. El etanol, en cambio, si bien se puede obtener a partir de hidrocarburos, la mayor parte del mismo se produce a partir de la biomasa (bioetanol).

Los alcoholes son moléculas muy reactivas cuya descomposición sobre la superficie del catalizador es mucho más rápida que en el caso de los hidrocarburos. En



presencia de vapor, la reacción estequiométrica del reformado con vapor de alcoholes es:



Los trabajos dedicados al reformado de etanol con vapor se comenzaron a difundir hace unos años [3]. Las temperaturas que se requieren son del orden de los 500 °C, más altas que las del reformado de metanol pero más bajas que las usadas en el reformado de gas natural. El proceso es un tanto más complejo que el correspondiente a metanol ya que, dependiendo de las condiciones operativas, se puede producir, además del hidrógeno, de los óxidos de carbono y del metano, productos líquidos y gaseosos como etileno, acetaldehído, acetona, éter etílico, etc. Los catalizadores que se proponen están basados sobre todo en Ni o metales nobles. Las ventajas de utilizar etanol son las siguientes: facilidad de transporte y almacenamiento, facilidad de apagado en caso de incendio, no es un producto tóxico y se obtiene a partir de recursos renovables. Por cada tonelada de etanol usado en lugar de los combustibles fósiles tradicionales, la emisión de CO<sub>2</sub> disminuye en 2,3 toneladas.

### 7.1. Reformado de etanol con vapor de agua

El hidrógeno se puede obtener directamente a partir de etanol por reformado con vapor de agua (ESR, etanol steam reforming), oxidación parcial (EPO, etanol partial reforming) o reformado oxidativo con vapor de agua (OESR, Oxidative ethanol steam reforming). El reformado con vapor genera una alta relación H<sub>2</sub>/CO pero tiene la desventaja de su alta endotermicidad y la desactivación del catalizador debida a la deposición de coque. Por otro lado la oxidación parcial es exotérmica pero genera una menor relación H<sub>2</sub>/CO que el reformado con vapor.

El etanol tiene un contenido de hidrógeno relativamente alto y su reacción, en presencia de agua, es capaz de producir 6 moles de H<sub>2</sub> por mol de etanol alimentado según la reacción de reformado de etanol con vapor de agua.



A pesar de la aparente simplicidad de la estequiometría de la reacción para producción máxima de hidrógeno, el reformado de etanol para producción de hidrógeno implica un sistema de reacción complejo con varios compuestos intermedios y subproductos [7]. Como consecuencia de ello la selectividad a hidrógeno está afectada por muchas



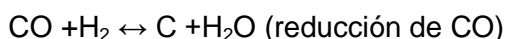
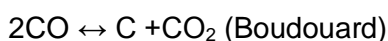
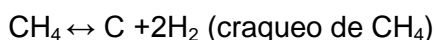
reacciones laterales indeseables (deshidratación, descomposición, etc.). El rendimiento del proceso depende de variables del proceso tales como temperatura, relaciones de reactivos o tiempo de contacto y, obviamente, también de la composición del catalizador.

Desde el punto de vista de la catálisis, el desafío es encontrar un catalizador capaz de promover la reacción anterior de manera que se alcance una alta selectividad a hidrógeno, teniendo como subproducto solamente  $\text{CO}_2$ .

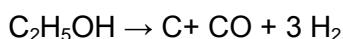
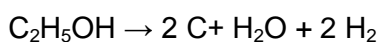
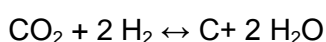
El reformado de etanol se favorece a altas temperaturas y bajas presiones. Se ha mostrado que un incremento de la temperatura produce un aumento en las concentraciones de equilibrio de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  y al mismo tiempo una disminución en la de  $\text{CH}_4$ , a  $T > 377 \text{ }^\circ\text{C}$ , presión atmosférica y una relación molar agua-etanol de hasta 10 en la alimentación, a fin de maximizar la producción de  $\text{H}_2$ , minimizar la formación de  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$  y evitar la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador [8]. Además se ha determinado que se pueden lograr rendimientos de hidrógeno en el equilibrio de hasta 5,5 moles por mol de etanol alimentado, a temperaturas entre  $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una relación molar agua-etanol por encima de 20 [7][8].

## 7.2. Formación de coque en el reformado de etanol

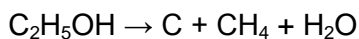
La formación de coque en este proceso se debe principalmente al etileno, originado en la deshidratación del etanol. No obstante, la deposición de coque también ocurre en los catalizadores a través de otras reacciones aunque en menor medida, tales como la descomposición o craqueo de metano:



A continuación se incluyen otras reacciones de formación de depósitos carbonosos en el reformado de etanol con vapor:



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente



La posibilidad de formación de coque es mayor cuanto menor es la relación vapor/etanol.

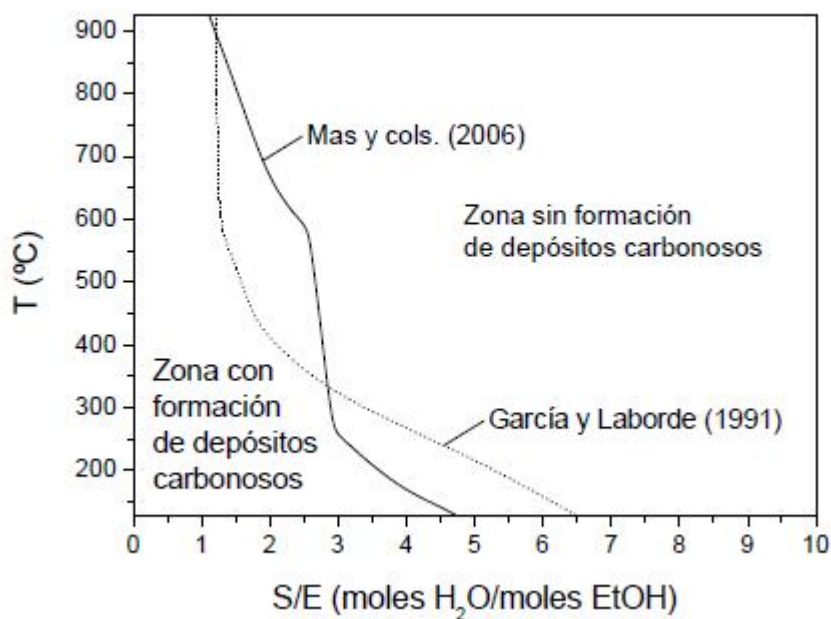


Imagen 1. Temperatura frente a relación hidrógeno etanol [11]

Para  $S/E = 1$  existe posibilidad de formación de coque para todo el rango de temperaturas estudiado, mientras que para  $S/E = 4$  la formación de coque es posible sólo para temperaturas inferiores a 170-260 °C.

La formación de carbono gráfico es desfavorable a relaciones vapor de agua/etanol altas y se maximiza alrededor de 500-600 °C. Este comportamiento sugiere que la reacción endotérmica de descomposición o craqueo de metano predomina a esa temperatura. En la gráfica se observa que para relaciones S/E por encima de 3 la deposición de carbono gráfico es prácticamente nula por encima de aproximadamente 300-350 °C.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

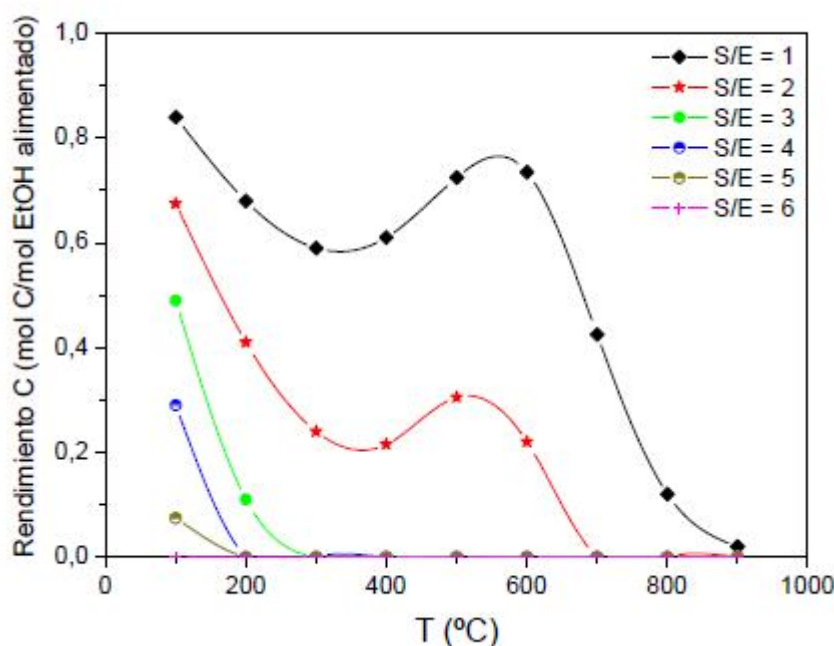


Imagen 2. Temperatura frente a rendimiento C [11]

### 7.3. Catalizadores para el reformado de etanol

El catalizador utilizado en el reformado de etanol con vapor puede favorecer unas rutas de reacción sobre otras, ofreciendo así la posibilidad de evitar la formación de productos indeseables. Además, la conversión completa del  $C_2H_5OH$  es esencial para que el proceso sea económico, y el catalizador tiene un papel importante para conseguir esto, ya que aumenta la velocidad de la reacción de modo que el sistema tiende al equilibrio termodinámico. Por tanto, la elección del catalizador tiene un papel vital en el proceso de reformado.

Los catalizadores para la reacción de reformado de etanol deben ser activos en un amplio intervalo de temperatura, con alta selectividad de hidrógeno y baja selectividad de los productos indeseables de la reacción de reformado, especialmente coque, y resistentes.

En general, los metales de transición han demostrado un buen nivel de actividad y selectividad para el reformado con vapor de etanol. Su actividad catalítica se fundamenta en las propiedades electrónicas del enlace metálico. El principal problema encontrado al utilizar estos catalizadores es la desactivación por sinterización de las partículas metálicas y la deposición de carbono sobre las mismas debido a las bajas



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente relaciones H/C y O/C en la corriente de alimentación y las altas temperaturas utilizadas.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios acerca de las propiedades catalíticas de diversos metales soportados sobre óxidos inorgánicos. Entre los metales más comúnmente utilizados están Ni, Co y metales nobles [8].

### 7.3.1. Catalizadores de metales nobles

Los catalizadores de metales nobles soportados son los más utilizados en el reformado con vapor de etanol. Inicialmente, a temperaturas bajas, son capaces de descomponer la molécula de etanol a una mezcla de  $H_2$ , CO y  $CH_4$ . Al aumentar la temperatura tiene lugar, en este orden, la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) y el reformado de metano, con lo que se consiguen grandes rendimientos a hidrógeno sólo a temperaturas superiores a 600 °C [7][8]. De entre los distintos metales nobles, los más utilizados son Rh, Ru y Pt, y como soportes MgO,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  y  $ZrO_2$ . Los catalizadores basados en metales nobles son estables porque tienen poca tendencia a acumular coque, aunque el problema principal es su precio elevado.

### 7.3.2. Catalizadores de níquel

El níquel ha sido ampliamente utilizado como catalizador en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación por su elevada actividad y bajo coste. En el reformado con vapor, se han empleado soportes basados sobre todo en  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$  y MgO para este tipo de catalizadores y se ha observado que proporcionaban elevadas actividades y buenas selectividades hacia el  $H_2$ . Los catalizadores de Ni/ $Al_2O_3$ , por ejemplo, por encima de los 500 °C permiten obtener rendimientos a hidrógeno del 91 % con un contenido en Ni del 35 % en peso, siendo su comportamiento equivalente al de catalizadores con metales nobles [7]. Ambos tipos de catalizadores comparten el mismo mecanismo de reacción, sin embargo, los catalizadores de Ni se desactivan rápidamente debido a la formación de coque y carbono grafitico. Se han intentado varias alternativas para reducir la formación de coque en los catalizadores de níquel, principalmente la adición de pequeñas cantidades de otros metales, como Au, Cr, Fe, Zn, Zr o Cu [9]. Otra propuesta para disminuir la desactivación por coque es la adición de elementos alcalinos y alcalinotérreos como dopantes del Ni. Entre los más utilizados, destacan K, Mg y Ca [9]. Estos elementos disminuyen la acidez del soporte, evitando así la deshidratación del etanol a etileno y posterior formación de coque.





Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

### 7.3.3. Catalizadores de cobalto

Los catalizadores basados en Co han sido postulados como una buena alternativa por ofrecer una actividad catalítica elevada a temperaturas relativamente bajas. Esto se debe a que la reacción ocurre según un mecanismo distinto a los catalizadores basados en metales nobles y Ni. Sobre los catalizadores de Co, el etanol se deshidrogena a acetaldehído y éste se reforma directamente a  $H_2$  y  $CO_2$ , con la participación de la reacción WGS. De este modo no se genera  $CH_4$  como intermedio de la reacción y, por lo tanto, no se requieren temperaturas elevadas para reformar el metano [8][9]. Los catalizadores de Co permiten obtener rendimientos a hidrógeno superiores al 93% para contenidos de Co inferiores al 8% en peso [8]. Entre los catalizadores que se han estudiado, los de Co/ZnO dopados con metales alcalinos han mostrado el mejor comportamiento [8]. Sin embargo, los catalizadores de cobalto convencionales también sufren desactivación por acumulación de coque debido a la formación de partículas metálicas de cobalto bajo condiciones de reacción. Por este motivo se han desarrollado catalizadores en los que el cobalto se encuentra inmovilizado para que no sinterice y forme partículas metálicas que generen coque. De manera reciente, se ha encontrado que los catalizadores derivados de hidrotalcitas de cobalto apenas generan coque, aunque su actividad es menor a los catalizadores convencionales de reformado [9].

## 7.4. Elección del catalizador

Llegados a este punto es necesario determinar qué catalizador o catalizadores son más adecuados para la finalidad de este proyecto. El catalizador, y por ende todo el sistema relativo a él, estará localizado en contacto con los humos de escape de un motor de combustión para aprovechar ese calor para llevar a cabo el reformado. Avanzándonos a lo que se mostrará en el siguiente punto, pero siendo necesario para justificar esta decisión, hay que decir que la temperatura de salida de gases y de funcionamiento del sistema de reformado es de un mínimo de  $500^{\circ}C$ . Este parámetro es determinante a la hora de seleccionar el catalizador que se utilizará para llevar a cabo el reformado de etanol/bioetanol.

El criterio más importante que se ha tenido en cuenta es la estabilidad del catalizador así como la experiencia previa del grupo de investigación del INTE con catalizadores de reformado de etanol/bioetanol. Por este motivo se han escogido dos catalizadores



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente distintos. Por un lado un catalizador RhPd/CeO<sub>2</sub> y por otro un catalizador derivado de una hidrotalcita de cobalto con una relación Co:Mg:Al=1:2:1 dopada con potasio (1% en peso con respecto a Co). Ambos catalizadores han sido estudiados en detalle en el grupo de investigación del INTE y han demostrado ser estables en el reformado de etanol y bioethanol comercial durante más de 300 h con una alimentación directa de etanol-agua [9]. La ventaja del catalizador RhPd/CeO<sub>2</sub> es su actividad más elevada con respecto al catalizador de Co. La ventaja del catalizador derivado de la hidrotalcita de Co es su mejor selectividad a temperatura menor y su coste mucho más económico en comparación con el catalizador de RhPd.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

## 8. Preparación del dispositivo catalizador

En este proyecto se ha partido de catalizadores en polvo ya preparados por el grupo de investigación del INTE. Lo que se ha hecho ha sido recubrir las paredes de monolitos con los catalizadores mediante el método de “washcoating” para obtener monolitos catalizadores para ser usados en condiciones reales [7][8][9].

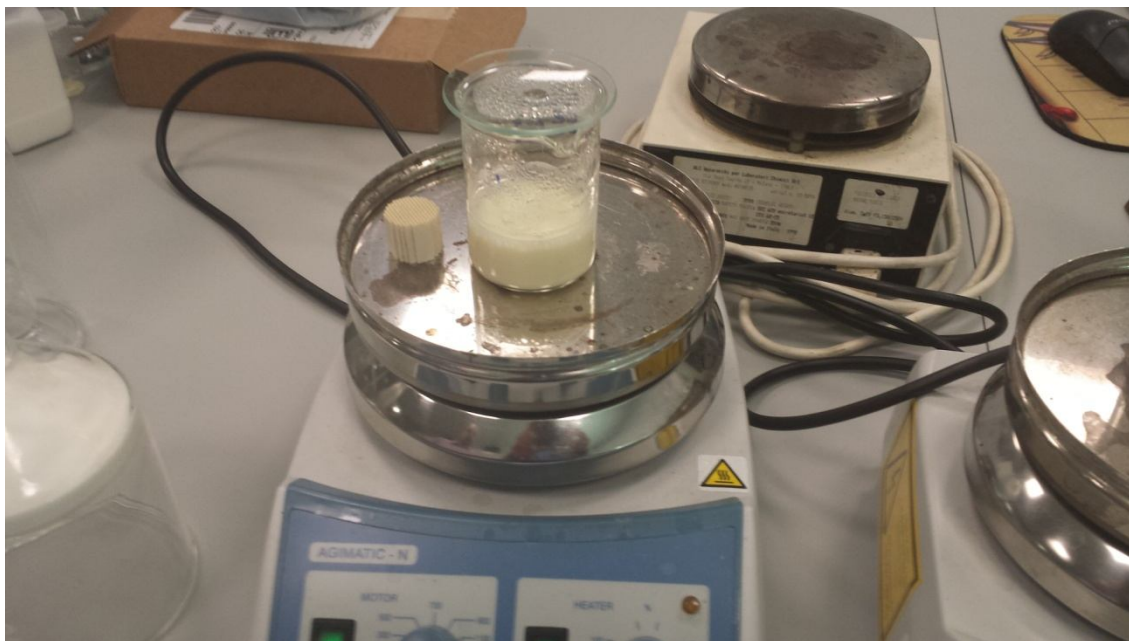


Imagen 3. Fotografía de la suspensión de catalizador y adhesivo para la preparación de los monolitos catalizadores.

Para llevar a cabo el “washcoating”, en primer lugar hay que preparar una suspensión del catalizador en 25 ml de agua desionizada, ácido acético y polivinil alcohol al 5% en peso (este último tiene función de adhesivo). La suspensión se calienta a 60°C con agitación durante 2 h para conseguir que se homogeneice.

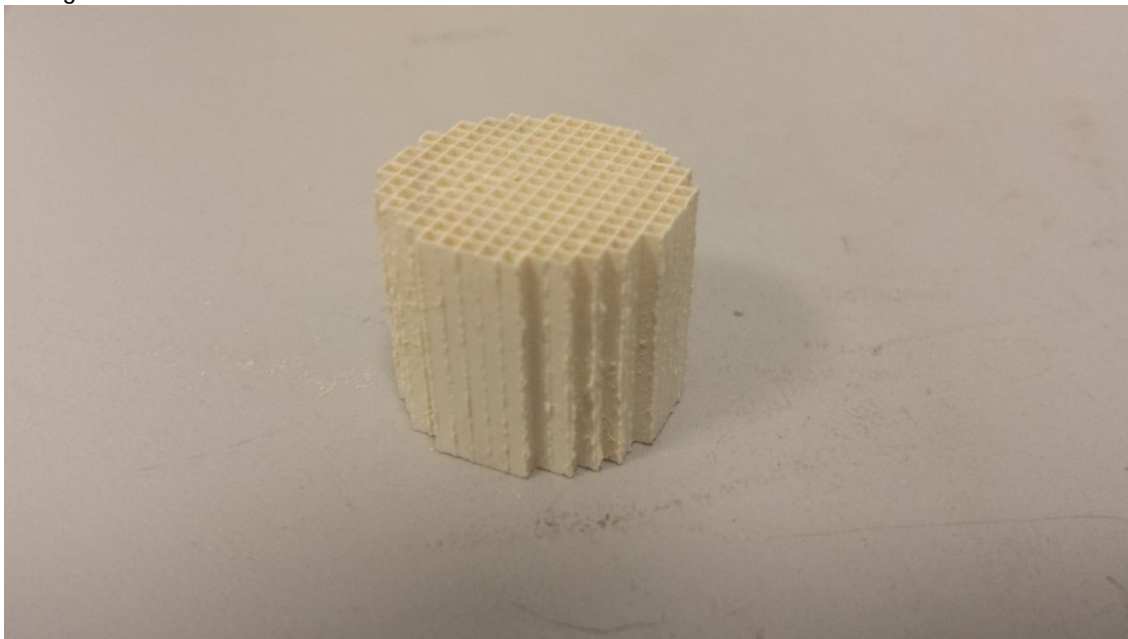


Imagen 5. Fotografía del monolito

Para preparar el monolito (soporte físico del catalizador) se parte de un cubo matricial (con celdas/canales como elemento simple) relativamente grande del cual hay que obtener un octaedro. Esto se consigue rompiendo las celdas limítrofes con una pequeña sierra. Es importante destacar que los canales del monolito son cuadrados que miden 0,9 mm de lado, con una superficie abierta frontal del 70%, por lo que no hay problemas de pérdidas de carga o aumento de presión en su interior. Las paredes del monolito se recubren de catalizador por inmersión completa en la suspensión anterior, secado bajo rotación a 70-100 °C y calcinación en una mufla a 550°C (3°/min) durante 4 h. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario para conseguir la cantidad de catalizador en las paredes del monolito deseada.

## 9. Cálculos Termodinámicos

Llegados a este punto, antes de realizar las experimentaciones pertinentes, se realizarán los cálculos para determinar de modo teórico cuál será el comportamiento del sistema. Por eso, en primer lugar, se hallará el calor necesario para producir hidrógeno.

El proceso consiste en llevar una mezcla de etanol y agua desde temperatura ambiente a la temperatura de reacción del catalizador (se toma como valor teórico 600°C).

Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente  
 Por lo tanto distinguiremos cuatro etapas de transferencia de calor:

- 1.- Pre calentamiento
- 2.- Cambio de estado
- 3.- Recalentamiento
- 4.- Reacción química.

A continuación se detallan los cálculos de las diferentes etapas teniendo en cuenta una serie de consideraciones previas por lo que respecta al caudal del sistema.

Las experimentaciones previas con el catalizador han concluido que para una actuación óptima de éste, la relación de caudal molar de la mezcla debe de ser de 6,02 (agua/etanol). Además, el caudal total recomendable a circular por el monolito es de 0,21 mol/min.

Pre calentamiento:

El cálculo se realiza de manera independiente para cada uno de los elementos de la mezcla y permite determinar el calor necesario para llevarlo desde temperatura ambiente hasta su temperatura de cambio de estado.

Partiendo de la siguiente fórmula:

$$Q = \dot{m} \cdot \Delta h$$

Siendo este un caso particular puesto que en estado líquido los valores de  $C_p$  y  $C_v$  se pueden asumir proporcionales a la temperatura,

$$\Delta h = C_p \cdot \Delta T$$

Por lo que la fórmula anterior se puede aproximar de la siguiente manera:

$$Q = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Por lo tanto:

$$Q_{agua} = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T = 0,00361 \cdot 75,3 \cdot (373,15 - 298,15)/60 = 20,39J/min = \mathbf{0,34W}$$

$$Q_{etanol} = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T = 0,0006 \cdot 112,3 \cdot (351,44 - 298,15) = 3,59J/min = \mathbf{0,06W}$$



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente  
Cambio de estado:

En este apartado se calcula el calor necesario para que cada uno de los componentes de la mezcla pase de estado líquido a estado gaseoso; igual que en el punto anterior se calcula de manera independiente.

En este caso la determinación del calor necesario se realiza de la siguiente manera:

$$Q = \dot{m} \cdot \Delta h_{lv}$$

Por lo tanto:

$$Q_{agua} = 2,45W$$

$$Q_{etanol} = 0,39W$$

Recalentamiento:

Una vez llegados a este punto, se dispone de los elementos de la mezcla en estado gaseoso, tal y como es necesario, sin embargo todavía hay que aumentar su temperatura para alcanzar la zona de trabajo del catalizador. Se asume que la temperatura deseada es de 600°C.

Los cálculos son idénticos a los del punto de precalentamiento por lo que:

$$Q = \dot{m} \cdot \Delta H$$

En el caso del agua, al conocer los valores de la entalpía a estas temperaturas, a través de las tablas termodinámicas, el cálculo es directo. Pero en el caso del etanol se realizará a través de la aproximación

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T$$

Sabiendo que en este caso no se puede aproximar  $C_p$  a un valor constante si no que:

$$C_p = a_1 + a_2 \cdot T_0 + a_3 \cdot T_0^2$$

Siendo en el caso del etanol:

	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$C_p^* (T_{eb})$	$C_p^* (T_f)$
<b>Etanol</b>	9,01E+00	2,14E-01	-8,39E-05	73,89	107,27

Tabla 1. Coeficientes para la determinación de  $C_p$  del etanol



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

A partir de los datos anteriores es directo que:

$$Q_{agua} = 5,32W$$

$$Q_{etanol} = 2,66W$$

Reacción química:

En este apartado se determina el calor necesario para realizar la reacción química del reformado de etanol. Se toman los valores de distribución de productos obtenidos en experimentos previos y se aproximan a tres reacciones:

- reformado de etanol:  $C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 6 H_2 + 2 CO_2$
- descomposición de etanol:  $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO_2 + 2 H_2$
- WGS:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2 H_2$

El cálculo de potencia térmica requerida se enfoca como el diferencial entálpico entre productos y reactivos. Para la determinación de  $\Delta h$ , se utiliza la siguiente aproximación:

$$\Delta h_{Ri}^*(T) = \sum_{j=1}^J h_j^0 \cdot v_{ij} + (T-T^0) \sum_{j=1}^J a_{1j} \cdot v_j + \frac{(T^2-T^0)^2}{2} \sum_{j=1}^J a_{2j} \cdot v_j + \frac{(T^3-T^0)^3}{3} \sum_{j=1}^J a_{3j} \cdot v_j$$

Los valores de los parámetros y los cálculos para cada reacción son los siguientes:

	DESCOMPOSICIÓN				
	EtOH	CH4	CO	H2	
	-17,77%	17,77%	17,77%	17,77%	
$v_j$	-1	1	1	1	factor
$h \cdot v_j$	2,35E+05	-7,48E+04	-1,11E+05	0,00E+00	5,00E+04
$a_1 \cdot v_j$	-3,22E+01	1,93E+01	3,87E+01	2,71E+01	1,98E+04
$a_2 \cdot v_j$	-9,27E-03	5,21E-02	-1,29E-02	9,27E-03	7,15E+03
$a_3 \cdot v_j$	1,38E-05	1,20E-05	2,79E-05	-1,38E-05	3,70E+03
					<b>8,07E+04 J/mol</b>

Tabla 2. Cálculo del calor requerido para la descomposición del etanol



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

	WGS				
	CO	H2O	CO2	H2	
	-13,04%	-13,04%	13,04%	13,04%	
$v_j$	-1	-1	1	1	factor
$h \cdot V_j$	1,11E+05	2,42E+05	-3,94E+05	0,00E+00	-4,12E+04
$a_1 \cdot V_j$	-3,87E+01	-3,22E+01	2,60E+01	2,71E+01	-6,67E+03
$a_2 \cdot V_j$	1,29E-02	-1,92E-03	4,35E-02	9,27E-03	1,16E+04
$a_3 \cdot V_j$	-2,79E-05	-1,06E-05	-1,48E-05	-1,38E-05	-6,23E+03
					<b>-4,25E+04 J/mol</b>

Tabla 3. Cálculo del calor cedido del WGS.

	REFORMADO				
	EtOH	3H2O	2CO2	6H2	
	-6,35%	-19,06%	12,70%	38,11%	
$v_j$	-1	-3	2	6	factor
$h \cdot V_j$	2,35E+05	7,25E+05	-7,87E+05	0,00E+00	1,74E+05
$a_1 \cdot V_j$	-9,01E+00	-9,67E+01	5,20E+01	1,63E+02	4,09E+04
$a_2 \cdot V_j$	-2,14E-01	-5,77E-03	8,71E-02	5,56E-02	-1,41E+04
$a_3 \cdot V_j$	8,39E-05	-3,17E-05	-2,97E-05	-8,29E-05	-5,60E+03
					<b>1,95E+05 J/mol</b>

Tabla 4. Cálculo del calor necesario para el reformado.

El balance de caudal molar resultante del proceso determinado experimentalmente es:

BALANCE		mol/min
H2	51,76%	0,002178
CO2	25,74%	0,001083
CH4	17,77%	0,000748
CO	4,72%	0,000199

Tabla 5. Porcentajes de los productos obtenidos del reformado.

Por lo tanto, conociendo la diferencia entálpica de cada proceso y el caudal de cada especie el resultado es:

$$Q = 89,21 \text{ J/min} = \mathbf{1,48 \text{ W}}$$





Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente  
 Llegados a este punto, por tanto, se conoce toda la potencia térmica necesaria para conseguir la producción de hidrógeno en el sistema que nos ocupa:

	W
Pre calentamiento Agua	0,34
Pre calentamiento Etanol	0,06
Evaporación Agua	2,45
Evaporación Etanol	0,39
Recalentamiento Agua	5,32
Recalentamiento Etanol	2,66
Reacciones Químicas	1,48
	<b>12,7</b>

Tabla 6. Determinación del calor total necesario para realizar el proceso.

El calor requerido por el sistema es de **12,7W**.

## 10. Descripción del sistema mecánico

Una vez definido el aspecto químico del proyecto, es necesario centrarse en el ámbito mecánico para describir cómo se va a realizar la experimentación.

El conjunto en que se realizarán las pruebas consta de una bancada con un grupo electrógeno, esto es, una máquina que mueve un generador eléctrico a través de un motor de combustión interna (por lo tanto sus componentes son: un alternador, un generador eléctrico y un motor de combustión).

El MACI permitirá el arranque del conjunto, transmitiendo potencia mecánica al alternador, y éste a su vez suministra la energía al generador eléctrico.



## Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

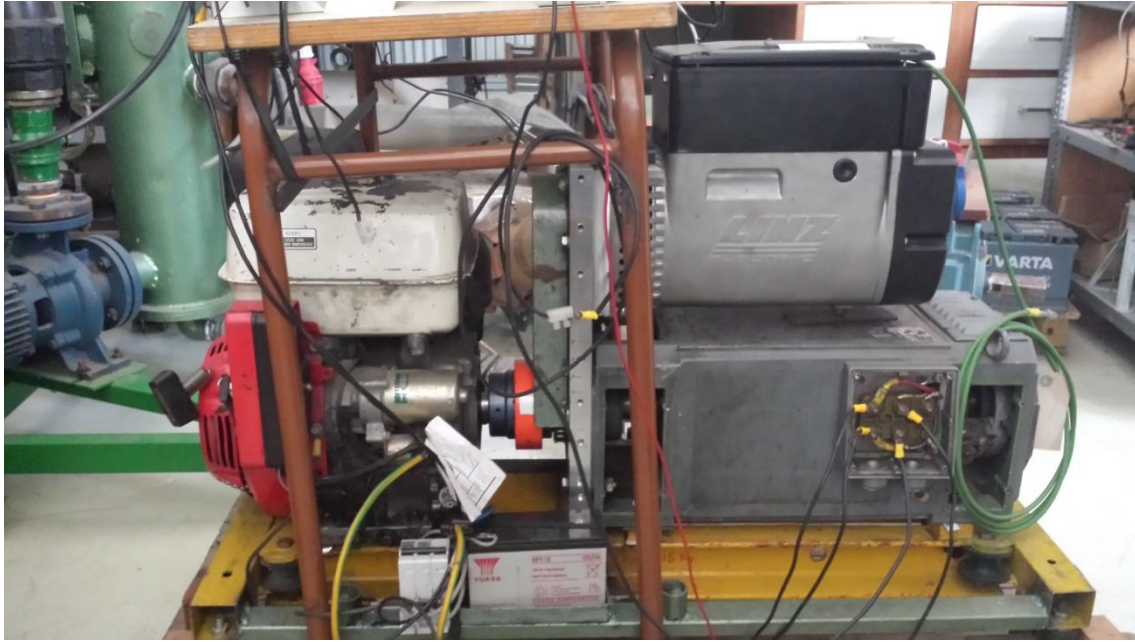


Imagen 7. Fotografía del sistema.

El alternador es una máquina eléctrica, capaz de transformar energía mecánica en energía eléctrica, generando una corriente alterna mediante inducción electromagnética. Los alternadores están fundados en el principio de que en un conductor sometido a un campo magnético variable se crea una tensión eléctrica inducida cuya polaridad depende del sentido del campo y el valor del flujo que lo atraviesa. Un alternador es un generador de corriente alterna. Funciona cambiando constantemente la polaridad para que haya movimiento y genere energía.

Un generador eléctrico es todo dispositivo capaz de mantener una diferencia de potencial eléctrica entre dos de sus puntos (llamados polos, terminales o bornes) transformando la energía mecánica en eléctrica. Esta transformación se consigue por la acción de un campo magnético sobre los conductores eléctricos dispuestos sobre una armadura (denominada también estátor). Si se produce mecánicamente un movimiento relativo entre los conductores y el campo, se generará una fuerza electromotriz (FEM). Este sistema está basado en la ley de Faraday. Aunque la corriente generada es corriente alterna, puede ser rectificadas para obtener una corriente continua.

El sentido de usar este sistema es que el conjunto alternador-generador permite simular una carga sobre el motor, ya que si no el MACI estaría permanente en vacío. Además se pueden conectar elementos eléctricos al generador para aumentar así la

Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente  
carga a la que se somete el motor haciendo que trabaje más y, por tanto, que lo haga a mayores temperaturas. De esta manera se puede asegurar que el sistema alcance la temperatura deseada para la reacción de reformado.

## 11. Descripción del sistema híbrido termo-químico

Un vez conocido el grupo electrógeno en el que se va a llevar a cabo la implementación y desarrollo del proyecto hay que definir el sistema que se acoplará a él, y cómo se llevará a cabo la experimentación.

Es necesario que exista una transferencia de calor entre los gases de escape del motor y la mezcla agua/etanol. Para ello se lleva a cabo un rediseño del codo del motor, siendo ésta la pieza que une la válvula de escape con el silenciador. Se ha elegido esta pieza a remodelar puesto que es la zona manipulable más próxima a la combustión y, por tanto, dónde los gases de salida se encuentran a mayor temperatura porque aún no han perdido de manera importante potencia calorífica por medio de conducción o convección.

Se rehace esta pieza incrementando un poco su longitud y añadiéndole un perforado transversal para poder depositar en contacto directo con los gases la celda que contiene el monolito catalítico. Para poder llevar a cabo estos cambios ha sido necesario realizar una réplica de la pieza original. Al ser una pieza que está sometida a importantes esfuerzos debido a la vibración del motor, es vital que el nervio y la homogeneidad del material sean lo más fiables posible para asegurar que pueda soportar las pruebas con éxito.

En cuando al circuito por dónde pasa la mezcla agua-etanol está compuesto por una celda (o reactor) que contiene el monolito catalítico y que, como se ha mencionado antes, irá situada en el interior del codo. A este elemento entra y sale un conducto, por el que circularán los líquidos y gases de la reacción.

Este conducto toma una forma espiral alrededor del codo, en contacto directo con él, para aumentar la superficie de contacto directo con el elemento que podría llamarse, fuente de calor en nuestro caso.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Todo este sistema quedará recubierto por lana de vidrio, elemento aislante que se utiliza en los tubos de escape, para minimizar la disipación de calor hacia el ambiente.

## 12. Mediciones y cálculo del motor en vacío

En base al sistema con el que trabajar, en primer lugar se realizaron mediciones de temperatura en cuatro puntos del conjunto de piezas del motor codo/silenciador. Estas medidas se hicieron únicamente con el grupo electrógeno en marcha, es decir, sin ninguna carga adicional para comprobar si podría ser posible realizar la experimentación bajo estos parámetros.

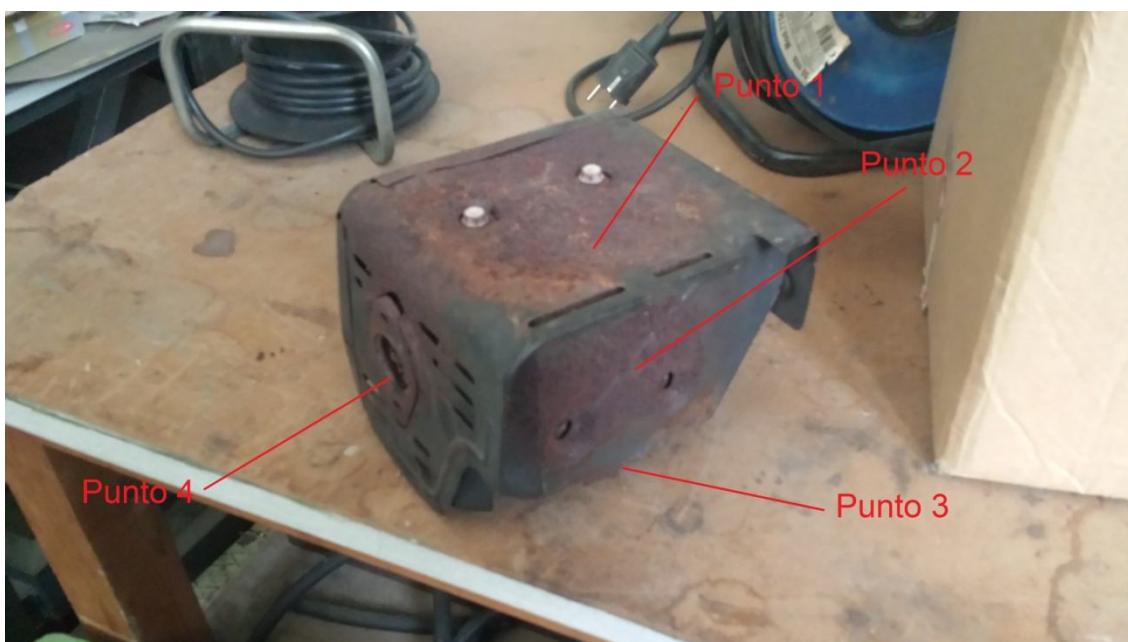


Imagen 9. Fotografía durante la toma de temperaturas.

Los resultados de las mediciones en vacío fueron las siguientes:

T [°C]	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Medida 6	Medida 7	Medida 8	Medida 9	Media
Punto 1	375	398	350	325	360	376	382	391	362	369
Punto 2	431	450	467	486	530	415	511	483	506	475
Punto 3	570	625	730	635	640	600	590	604	597	621
Punto 4	250	320	425	455	470	297	270	337	349	353

Tabla 8. Valores de las mediciones de temperatura de los diferentes puntos del escape.

Al graficar estos valores por puntos obtendremos:

Albert Rejas García



## Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

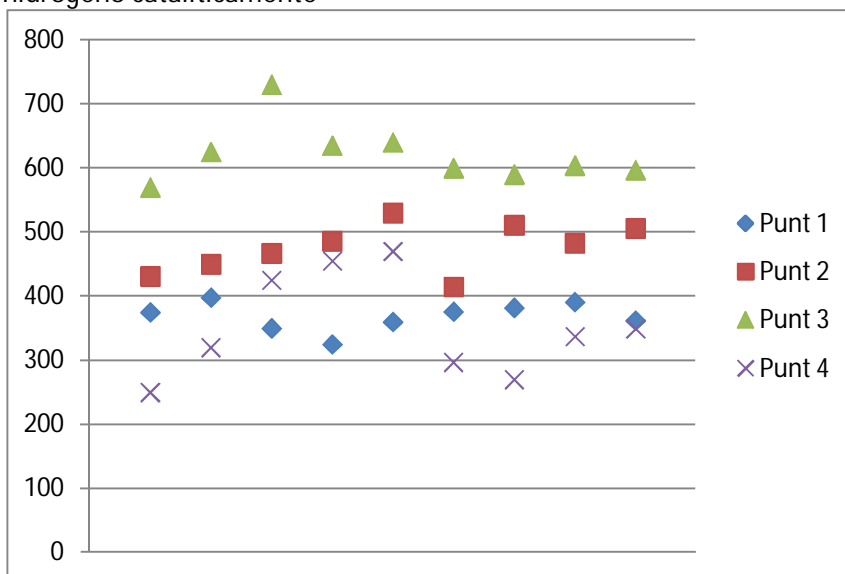


Tabla 9. Gráfica de los valores de las mediciones de temperatura de los diferentes puntos del escape.

Se puede comprobar que el punto 4 es el que más variaciones tiene y por lo tanto el que menos fiabilidad muestra en cuanto a mediciones se refiere, sin embargo al tratarse del punto de salida del escape del motor no tiene ningún impacto.

El punto 3, que es el que está situado en la salida del motor y que es dónde irá depositada la celda con el monolito catalítico, salvo una medición que se dispara sobre los 700°C se mantiene sobre una temperatura de 600°C en el resto de valores. Este es el punto en el que se van a realizar las pruebas del sistema termo-químico.

Llegados a este punto es necesario determinar si el motor puede facilitar suficiente calor como para poder llevar a cabo el proceso de reformado, conociendo las proporciones de la composición de los gases de escape de un motor de combustión interna típico. En porcentaje de masa:

## Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

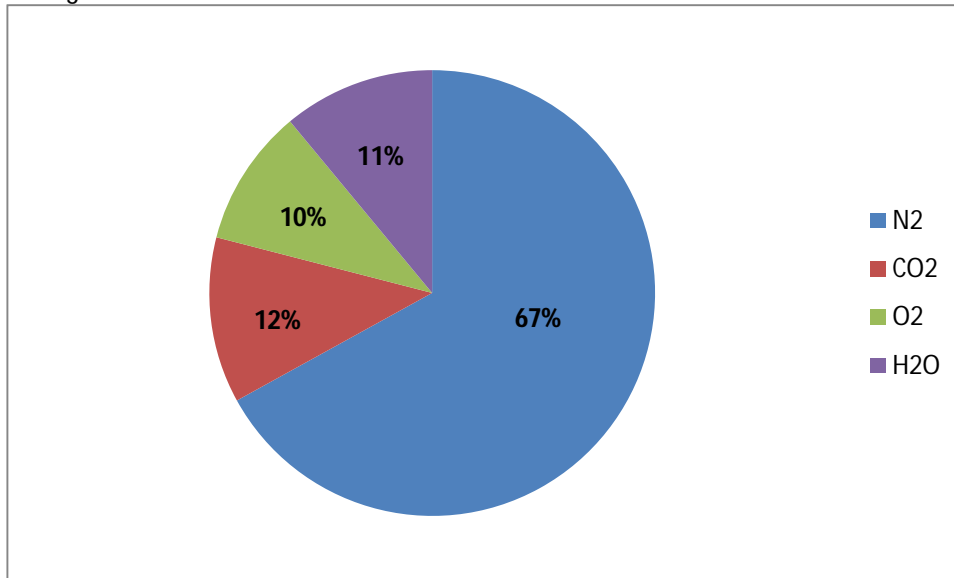


Tabla 10. Porcentaje de los gases de escape de un motor típico de gasolina.

A través de las tablas termodinámicas se conocen las entalpías de los diferentes gases.

	a T=600°C
N <sub>2</sub>	1,075 J/g·K
CO <sub>2</sub>	1,075 J/g·K
O <sub>2</sub>	1,003 J/g·K
H <sub>2</sub> O	3704,8 J/g

Tabla 11. Calor que aporta cada uno de los gases de escape.

Por lo tanto el cálculo de la potencia térmica es:

$$Q = \sum \dot{m} \cdot \Delta h(T) = 13,6kW$$

El resultado es muy elevado comparador con el calor necesario para el proceso químico, de hecho, éste supone alrededor de un 1% de la potencia térmica teórica de los gases de escape.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

### 13. Realización de pruebas

Una vez hechas todas las determinaciones anteriores es el momento, pues, de realizar la experimentación. Para ello al ensamblaje del sistema ya explicado anteriormente se le añaden los elementos de impulsión y recepción del líquido y el gas respectivamente: una bomba (Knauer Smartline) de inyección de líquidos y un condensador en serie con un caudalímetro de burbuja para determinar la cantidad de gas generado.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente



Imagen 10. Fotografías del sistema durante las pruebas

A través de la bomba se irá variando el caudal impulsado para determinar el punto de saturación del catalizador, se empezará con un valor de  $0,025 \text{ ml/min}$  y se irá aumentando progresivamente para poder determinar la gráfica. A cada punto se



## Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

esperará un intervalo de unos veinte minutos para la estabilización del sistema. Paralelamente a través de una sonda situada en el interior del catalizador iremos observando la temperatura del mismo, esto nos permitirá ver si la reacción tiene un impacto en la temperatura y si ésta es la limitante del proceso.

Los resultados obtenidos con el catalizador de cobalto son:

Variables reacción	gas producido [ml/s]
Caudal impulsión =0,025ml/min T=660°C	2,48
	1,99
	1,97
	1,90
	1,78
	1,91
	1,90
	2,36
	2,07
Caudal impulsión =0,05ml/min T=668°C	2,14
	2,24
	1,85
	1,76
	1,97
Caudal impulsión =0,1ml/min T=668°C	2,26
	2,52
	1,83
	2,27
	1,95

Tabla 12. Caudal productos obtenido del reformado con catalizador de cobalto.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Si se trabaja con estos valores, se puede obtener la siguiente gráfica:

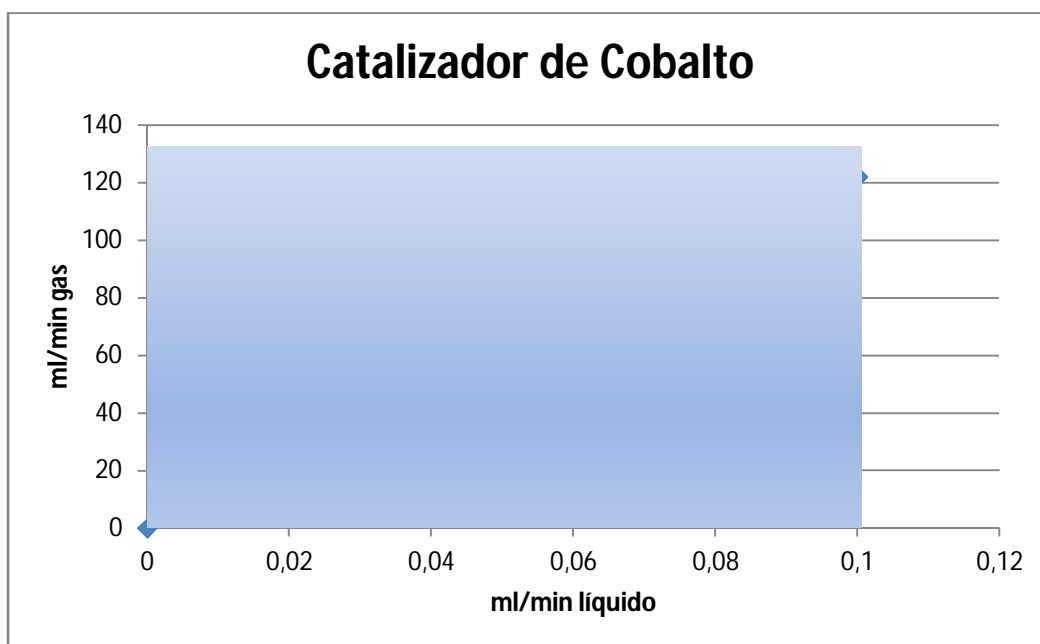


Tabla 13. Relación de productos (gas) frente a reactivos (líquido).

No se han tomado muchas medidas, esto es así porque rápidamente se ha visto que estábamos en el punto de saturación de la curva, y que el catalizador no podía trabajar con más caudal de líquido. Por otro lado, se ha comprobado que la temperatura de trabajo es de más de 650°C, lo que excede a la temperatura óptima del catalizador de Co para evitar la deposición de coque (550-600 °C).

Se puede concluir entonces que este catalizador funciona pero que no es el más adecuado para el sistema, ya que por trabajo y temperatura podemos utilizar otro que aporte un mejor rendimiento de hidrógeno. A la vista de estas conclusiones se decide utilizar el catalizador de RhPd/CeO<sub>2</sub>, que es más activo y ofrece un mejor rendimiento a temperaturas altas.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Una vez realizado en cambio de catalizador, se inicia el proceso experimental siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior. Los resultados experimentales son los siguientes:

Variables reacción	gas producido [ml/s]
0,025ml/min 610°C	0,53
	0,79
	0,80
	0,83
0,05ml/min 618°C	1,16
	1,02
	0,94
	1,03
	0,88
	0,98
0,1ml/min 622°C	2,22
	1,38
	1,71
	1,43
	2,22
	1,52
0,15ml/min 619°C	10,00
	1,49
	2,94
	4,92
	2,91
	1,86
	2,59
	2,97
	18,75
	6,52
	1,94
	2,21
	2,88



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Variables reacción	gas producido [ml/s]
0,2ml/min 612°C	3,80
	1,94
	13,64
	4,92
	1,78
	2,94
	4,48
	3,80
	6,12
	4,62
0,25ml/min 603°C	4,23
	4,41
	3,85
	9,68
	5,00
	11,11
	4,41
	8,82
	2,05
0,3ml/min 603°C	29,41
	1,50
	3,13
	9,68
	2,46
	6,98
	9,84
	20,00
	2,07
	2,08
	18,75
0,35ml/min 608°C	7,32
	6,38
	12,50
	7,50
	18,75
	7,14
	4,55
	6,52
	4,23
	6,12



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

	2,91
--	------

Variables reacción	gas producido [ml/s]
0,4ml/min 608°C	7,69
	12,00
	6,98
	10,00
	6,93
	6,67
	4,23
	9,32
	8,82
0,45ml/min 606°C	9,68
	9,09
	18,75
	7,89
	7,50
	10,00
	5,36
	8,82
	8,33

Tabla 14. Caudal productos obtenido del reformado con catalizador RhPd/CeO<sub>2</sub>.



## Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

A la luz de los valores obtenidos, si trabajamos con ellos obtenemos el siguiente gráfico:

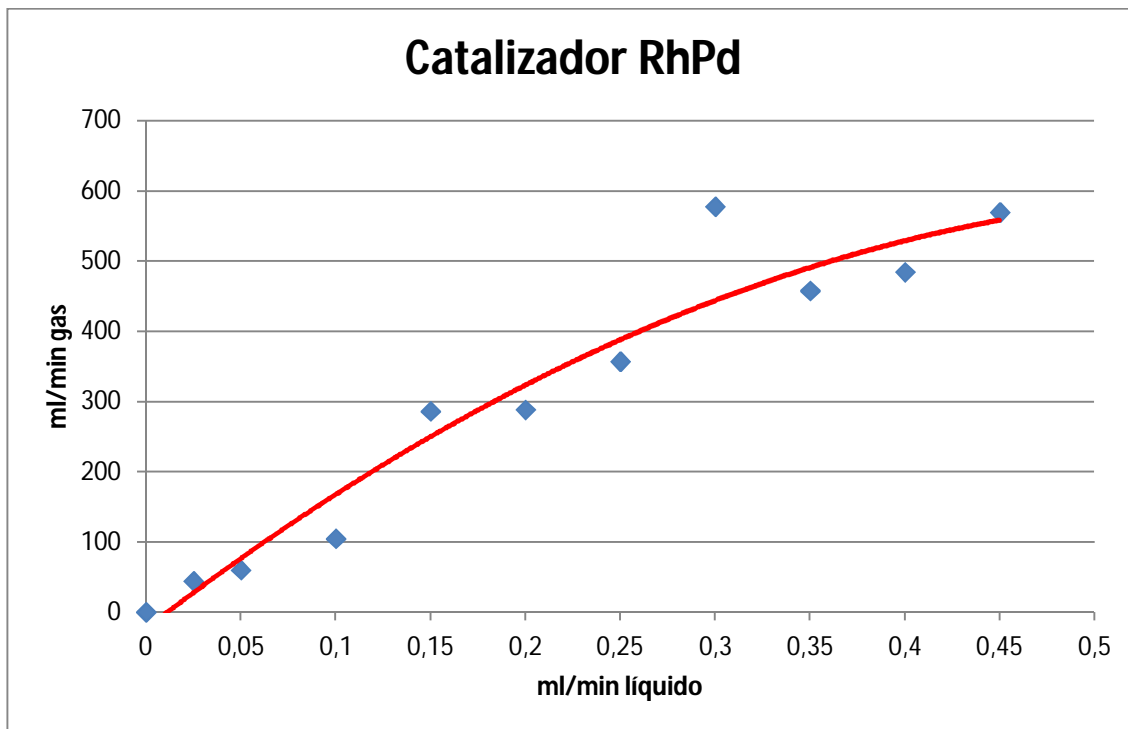


Tabla 15. Relación de productos (gas) frente a reactivos (líquido).

Podemos observar cómo se llega a la zona de saturación para una cantidad impulsada mucho mayor que en el caso del catalizador de cobalto. Sin embargo no es posible asegurar que esta limitación se produzca debido al catalizador ya que a partir de cierto caudal (0,25 ml/min líquido) la temperatura empieza a fluctuar, de manera que podría ser posible obtener una cantidad mayor de gases (y por lo tanto hidrógeno) con un motor que trabajase a mayor temperatura. Es decir, la saturación puede no estar debida a la limitación del catalizador si no a la temperatura de trabajo que se ve afectada por la naturaleza endotérmica de la reacción de reformado.

A la vista del buen resultado obtenido con este experimento se realiza el siguiente sustituyendo el etanol por bioethanol comercial, de menor impacto ambiental y económico. En este caso, se han tomado solo medidas para un caudal de impulsión bioetanol-agua de 0,3 ml/min, valor próximo a la temperatura de saturación.



## Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Variables reacción	gas producido [ml/s]
0,3ml/min 603°C	5,45
	5,56
	5,36
	5,26
	5,08
	5,26
	5,17
	5,66
	4,76
	5,00
	7,69
	7,32
	5,00
	4,17
	6,12

Tabla 15. Caudal productos obtenido del reformado con catalizador RhPd/CeO<sub>2</sub> del bioetanol.

Ahora, una vez determinados estas tres posibilidades combinando catalizadores y reactivos, es el momento de compararlos:

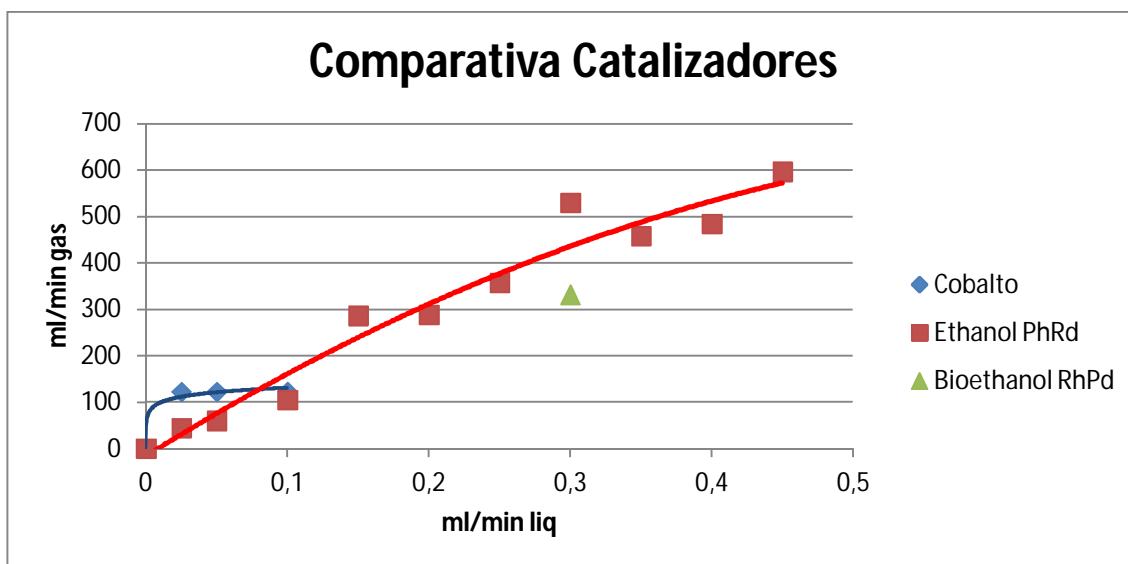


Tabla 17. Relación de productos (gas) frente a reactivos (líquido), de todas las pruebas realizadas.

A la luz de este gráfico se puede realizar una exhaustiva comparativa entre las diferentes opciones, en primer lugar se puede ver cómo, a pesar de tener un coste menor, el catalizador de cobalto es rápidamente descartable: el gas que se obtiene a



## Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

través del catalizador de Rodio-Paladio admite una mayor inyección de reactivo (hasta casi quintuplicar) sin llegar a saturación, por lo que también produce una cantidad de gas considerablemente mayor (multiplicando por cinco respecto al cobalto). Por ello, la primera afirmación que podemos hacer es que el catalizador idóneo es el de RhPd. A continuación se dispone una tabla resumen de la comparativa:

	Catalizador cobalto	Catalizador rodio-paladio
Temperatura de trabajo	500-550 °C	600-700°C
Caudal máximo reactivos saturación	0,1 ml/min	0,45 ml/min
Caudal máximo productos saturación	2,14 ml/s	9,49 ml/s
Precio	~2 €/g	~8 €/g

Llegados a este punto, para valorar la diferencia entre etanol y bioetanol, es necesario conocer la cantidad de hidrógeno generado. Para ello es preciso conocer la composición del gas generado. Esto se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases (Agilent 3000A).

En ambos casos la selectividad a hidrógeno es muy similar, por ello, mantenemos las dos para analizar en detalle sus diferencias en el punto de estudio de impacto ambiental.

	Etanol	Bioetanol
Caudal gas producido	445 ml/min	310 ml/min
Caudal hidrógeno	382,7 ml/min	204,66 ml/min
Selectividad hidrógeno	68%	66%
Precio	0,59 €/l	0,48 €/l

Tabla 18. Tabla comparativa entre Etanol y Bioetanol.





## 14. Posible reinyección de hidrógeno en el motor

Una vez determinado a través de qué proceso y con qué reactivos sería óptimo realizar el reformado, es necesario realizar un estudio de la viabilidad y el impacto que tendría la reinyección de los productos de esta reacción en el motor de combustión.

Ante todo es importante conocer y valorar el impacto que tiene el hidrógeno en un motor de combustión convencional al compararlo con la gasolina:

Amplio rango de inflamabilidad (en % de volumen). Intervalo comprendido entre los límites máximo y mínimo, que indican el porcentaje combustible/aire, de mezcla en los cuales se produce la combustión. En el caso del hidrógeno es de entre el 4% y el 75% mientras que la gasolina pertenece al intervalo entre 1% y 7,6%, de manera que podemos concluir que en base a este parámetro no se requiere ninguna modificación ya que el elemento limitante es la gasolina.

Baja energía de ignición. Es la mínima cantidad de energía necesaria para iniciar la combustión de una mezcla inflamable, comparativamente 0,017 mJ del hidrógeno frente a 1,15 mJ de la gasolina.

Elevada temperatura de autoignición. Temperatura mínima, a presión de una atmósfera, a la que un combustible (sólido, líquido o gas) en contacto con el aire, arde espontáneamente sin necesidad de una fuente de calor exterior. 281°C en el caso de la gasolina frente a 572°C en el caso del hidrógeno, que una vez más se muestra como elemento no limitante.

Límite de detonación. Es aquí donde hay que ser cuidadosos con el hidrógeno, en los parámetros anteriores se ha visto que era la gasolina la que determinaba las condiciones limitantes pero no es así en el caso de la detonación. En el caso del hidrógeno el límite de detonación es de 18% en volumen de aire, esta característica nos marcará el límite de inyección.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

	Hidrógeno	Gasolina
Rango de inflamabilidad	[4, 75] % Volumen en aire	[1, 7,6] % Volumen en aire
Energía de ignición	0,017 mJ	1,15 mJ
Temperatura de autoignición	572°C	281°C
Límite de detonación	18% Volumen en aire	

Tabla 19. Tabla comparativa entre Hidrógeno y Gasolina.

En base al estado del arte de este proyecto se puede afirmar que la cantidad máxima de hidrógeno a inyectar en un MACI convencional es del 18% del caudal de aire en condiciones normales. En cualquier caso hay que valorar que, a medida que se introduzca hidrógeno en el motor deberá disminuir la cantidad de gasolina inyectada.

Se determina primero si esta limitación en volumen de aire restringe la generación de modo considerable. Partiendo de la ficha técnica del motor, el consumo es de 3,4 l/h:

$$\frac{3,4l \text{ gasolina}}{h} \cdot \frac{680 \text{ g gasolina}}{l} \cdot \frac{14,7 \text{ g aire}}{\text{g gasolina}} \cdot \frac{1 \text{ l aire}}{1,19 \text{ g aire}} \cdot \frac{0,18l \text{ H}_2}{1l \text{ aire}} \cdot \frac{1h}{3600s} \cdot \frac{1000ml}{1l} = 1428 \text{ ml H}_2/s$$

A la vista del resultado se puede concluir que este 18% en volumen de aire para detonación no es un factor limitante para la inyección de hidrógeno.

Otro factor que se debe tener en cuenta es la sobrepresión de detonación del hidrógeno, si se alcanza ese valor antes de la ignición de la mezcla puede tener un efecto positivo. En este caso este valor es de 1470 kPa, bastante menor que la presión a la que se somete la mezcla en el motor (del orden de 5066 kPa), por lo tanto sería posible que se produjese un avance del encendido, esto acompañado de la regulación y control adecuada podría ser muy beneficioso para el rendimiento del motor.

El avance del encendido es algo positivo, que se busca en los vehículos actuales, por ello los dispositivos en uso de avance al encendido se construyen de tal manera que en función del motor se obtenga el avance más adecuado, en función del número de revoluciones y la carga. El ajuste más favorable significa conseguir la mayor potencia posible del motor con un reducido consumo de combustible, sin que llegue a aparecer el picado (avance excesivo). Se obtienen así una serie de valores del punto de encendido, en función del régimen y la carga.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Hay que ser precavido ya que si se realiza el encendido demasiado pronto, la explosión intentará que el motor gire en dirección contraria a la habitual. Esta situación

donde el avance de encendido es demasiado grande recibe el nombre de “picar biela”, que se muestra por esos sonidos metálicos tan característicos.

Para evaluar el ahorro que supone la inyección de hidrógeno, se ha desarrollado la siguiente tabla comparativa:

Inyección Gasolina		
[l/min]	[g/min]	[kW]
0	0	0
0,005	3,4	2,45
0,01	6,8	4,9
0,015	10,2	7,34
0,02	13,6	9,79
0,025	17	12,24
0,03	20,4	14,69
0,035	23,8	17,13
0,04	27,2	19,58
0,045	30,6	22,03
0,05	34	24,48

Tabla 20. Calor, en kW, según el cauda de gasolina inyectado.

Inyección Hidrógeno		
[l/min]	[g/min]	[kW]
0	0	0
10	0,83	1,66
15	1,24	2,49
20	1,66	3,32
25	2,07	4,15
30	2,49	4,98
35	2,9	5,81
40	3,3	6,64
45	3,73	7,47
50	4,15	8,3
55	4,56	9,13

Tabla 21. Calor, en kW, según el caudal de hidrógeno.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Lo que se puede concluir en base a las tablas anteriores es que debido a la diferencia de estados, líquida la gasolina y gas el hidrógeno, en cuanto a volumen habrá que

inyectar bastante más del segundo para compensar el ahorro del primero. En la siguiente tabla se analiza en qué cantidad se debe añadir hidrógeno para mantener la potencia de la gasolina:

l/min gasolina	g/min gasolina	kW	desequilibrio energético	l/min H <sub>2</sub>	g/min H <sub>2</sub>
0	0,00	0,00	26,93	162,23	13,47
0,005	3,40	2,45	24,48	147,48	12,24
0,01	6,80	4,90	22,03	132,73	11,02
0,015	10,20	7,34	19,59	117,99	9,79
0,02	13,60	9,79	17,14	103,24	8,57
0,025	17,00	12,24	14,69	88,49	7,35
0,03	20,40	14,69	12,24	73,75	6,12
0,035	23,80	17,14	9,79	59,00	4,90
0,04	27,20	19,58	7,35	44,25	3,67
0,045	30,60	22,03	4,90	29,51	2,45
0,05	34,00	24,48	2,45	14,76	1,23
0,055	37,40	26,93	0,00	0,00	0,00

Tabla 22. Tabla de sustitución de gasolina por hidrógeno para la obtención de la misma potencia.

Si se quiere una equivalencia directa en volumen entre gasolina e hidrógeno:

$$1l \text{ gasolina} \cdot \frac{0,68 \text{ Kg gasolina}}{l} \cdot \frac{12 \text{ kWh}}{\text{Kg gasolina}} \cdot \frac{\text{Kg H}_2}{33,33 \text{ kWh}} \cdot \frac{1000 \text{ l H}_2}{0,083 \text{ Kg}} = 2949,7l \text{ H}_2$$

Es decir, cada litro de gasolina debe ser sustituido, para conservar la potencia, por 2946,7 l de hidrógeno. Su equivalente en masa sería, 1 Kg gasolina equivale a 0,36 Kg de hidrógeno.



## Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Antes de continuar es interesante analizar cómo influye esta mezcla en el funcionamiento del motor. En primer lugar hay que mencionar, como ya ocurre con la combustión convencional, que los diferentes valores de la relación aire/combustible implican una mayor o menor potencia proporcionada por el motor. A continuación se muestra una gráfica que relaciona el porcentaje en masa de hidrógeno en el combustible con la relación aire/combustible:

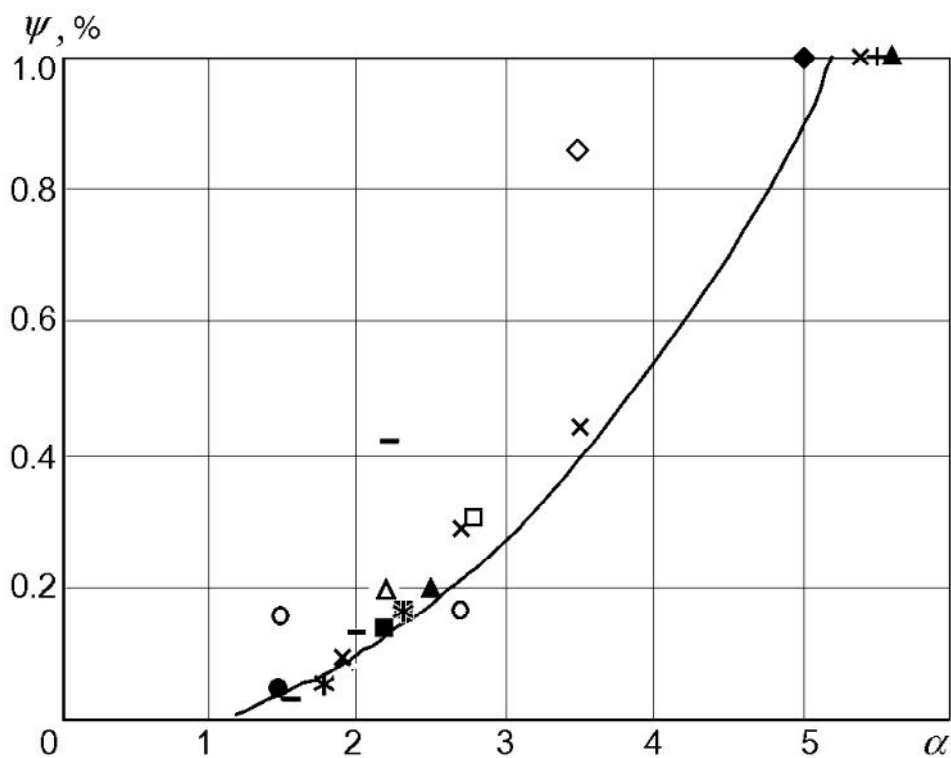


Imagen 12. Gráfico de  $\alpha$  (relación aire/combustible) frente a  $\psi$  (relación hidrógeno/combustible) [10]

Dónde  $\alpha$  es la relación aire/combustible y  $\psi$  la relación hidrógeno/combustible, determinados de la siguiente manera:

$$\psi = \frac{H}{H + G}$$

$$\alpha = \frac{G_{\alpha}}{G \cdot l_{0G} + H \cdot l_{0H}} \quad [10]$$

Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

La recta que aparece determina el límite inferior de combustión estable, aproximada por Le Chatelier a nivel teórico, y los puntos el valor experimental del mismo.

Es decir, si para un valor  $\alpha$  dado, nos encontramos por encima de la recta la combustión será estable, en caso contrario se trataría de una reacción incontrolada. Esto último sería debido a una combustión incompleta y, por lo tanto, representaría un incremento del contenido de hidrocarburos en los productos, con un consiguiente impacto ambiental negativo.

Se puede considerar el calor aportado por la combustión como:

$$Q = G \cdot \Delta h_{uG} + H \cdot \Delta h_{uH} \quad [10]$$

Que también podría aproximarse cómo:

$$Q = \beta \cdot G_0 \cdot \Delta h_u \quad [10]$$

Dónde  $\beta$  sería un coeficiente que regularía la sustitución de gasolina por hidrógeno. Despejándolo:

$$\beta = \frac{G \cdot \Delta h_{uG} + H \cdot \Delta h_{uH}}{G_0 \cdot \Delta h_{uG}} = \frac{G + k \cdot H}{G_0} \quad [10]$$

Siendo  $k$  el valor de conversión entre masas gasolina-hidrógeno para una potencia constante, y determinado anteriormente, 2,73.

Evidentemente lo que interesa es trabajar con valores de  $\beta \geq 1$ , ya que eso indicará que damos igual o mayor potencia que si se trabaja con el depósito lleno de gasolina.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

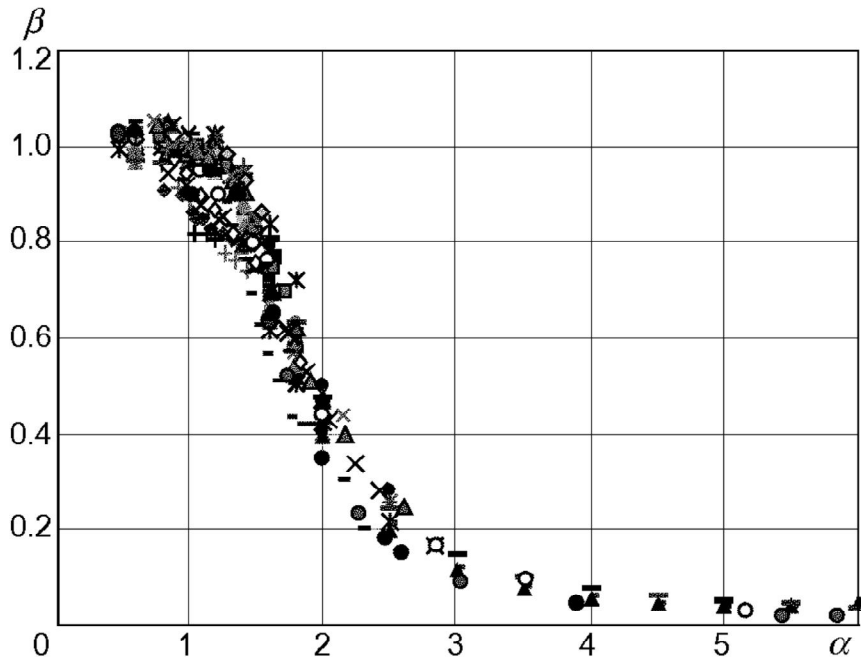


Imagen 14. Gráfico de  $\alpha$  (relación aire/combustible) frente a  $\beta$  [10]

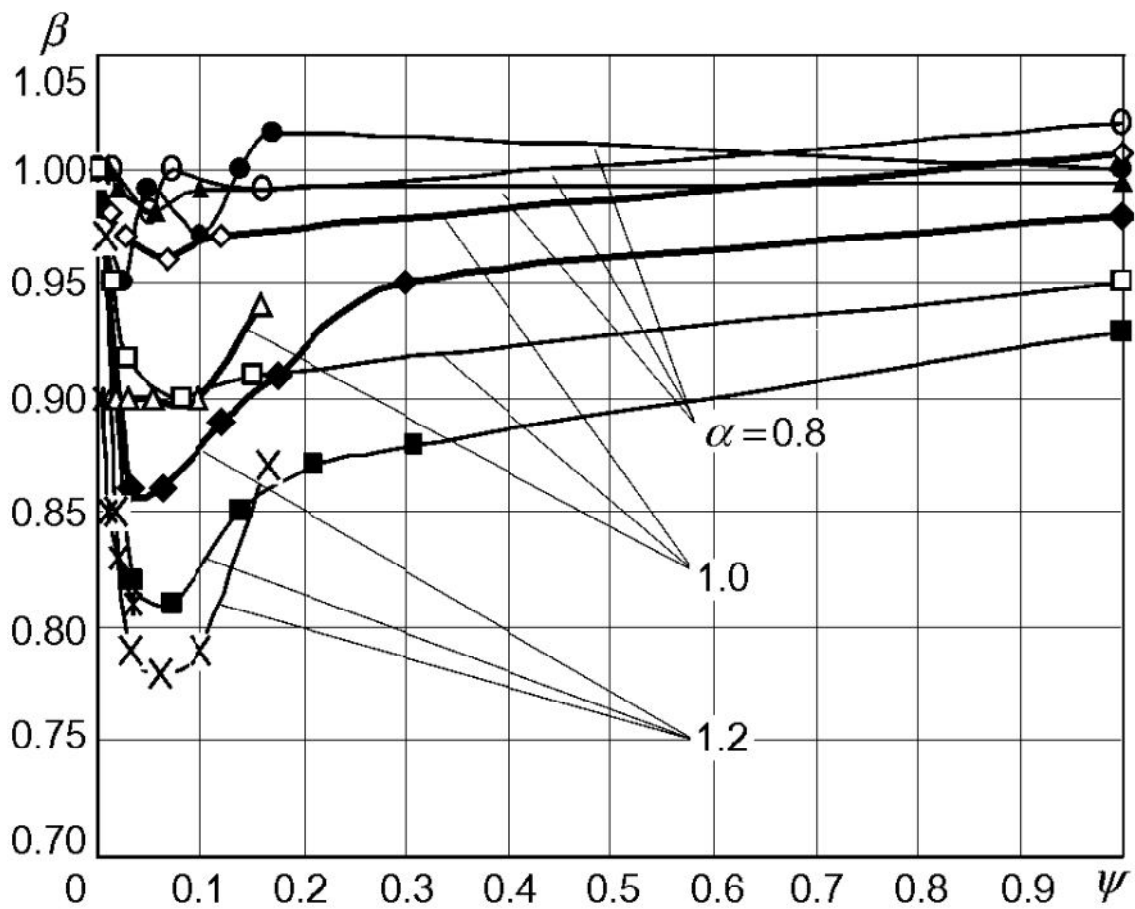


Imagen 15. Gráfico de  $\psi$  (relación hidrógeno/combustible) frente a  $\beta$  [10]



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

En este gráfico se puede ver la relación de  $\beta$  con el porcentaje en masa de hidrógeno, y su relación con  $\alpha$  (las diferentes curvas), por lo tanto, si, tal y como se ha comentado anteriormente, el interés es trabajar con valores del eje vertical sean mayores que la unidad implica trabajar con valores de  $\alpha \leq 0,8$ .

Otra consideración importante a la vista del gráfico es que la aportación de hidrógeno al sistema no conlleva un aumento lineal de la potencia, siendo ésta función de  $\beta$ . De hecho, para los valores de  $\alpha$  con los que es interesante trabajar para valores  $\psi \geq 0,15$  no se aprecia gran variabilidad, de hecho ese intervalo  $\psi \in [0,15, 1]$  podría aproximarse a una recta horizontal tal que  $\beta = N$ .

Por lo tanto, sabiendo que la inyección para  $\psi > 0,15$  el impacto es nulo, y fijando un valor  $\beta = 1$  para mantener la potencia aportada, los valores relevantes para la inyección de hidrógeno son los siguientes:

$\psi$	g/min gasolina	g/min H2	ml/min H2	ahorro g/min	ahorro l/h
0,15	31,79	2,020	24.332,53	5,61	0,50
0,14	32	1,944	23.421,69	5,4	0,48
0,13	32,5	1,764	21.253,01	4,9	0,43
0,12	33	1,584	19.084,34	4,4	0,39
0,10	33,5	1,404	16.915,66	3,9	0,34
0,09	34	1,224	14.746,99	3,4	0,30
0,08	34,5	1,044	12.578,31	2,9	0,26
0,06	35	0,864	10.409,64	2,4	0,21
0,05	35,5	0,684	8.240,96	1,9	0,17
0,04	36	0,504	6.072,29	1,4	0,12
0,02	36,5	0,324	3.903,61	0,9	0,08
0,01	37	0,144	1.734,94	0,4	0,04
0,00	37,4	0,000	0,00	0	0,00

Tabla 23. Tabla de determinación del ahorro en base a la relación de sustitución de hidrógeno por combustible.

La cantidad máxima de hidrógeno a inyectar en el motor es de 24,3 l/min. Es decir, que asumiendo que se vaya a trabajar con una inyección de etanol-agua de 0,4 ml/min, se requeriría poner 74 monolitos catalíticos ( $\sim 5,5 \text{ cm}^3$  cada uno) con





Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente catalizador RhPd/CeO<sub>2</sub>, sabiendo que la producción de hidrógeno corresponde al 66% de los productos, para generar dicha cantidad de hidrógeno.

## 15. Alternativas al diseño propuesto

La conclusión a la que llega en el apartado anterior es que, para la inyección máxima, serían necesarios instalar 74 monolitos como con el que se ha experimentado. Sin embargo esto también puede interpretarse como realizar un catalizador 74 veces más grande o cualquier opción intermedia (p.e. 37 catalizadores del doble de tamaño). Es por ello que, en cualquiera de los casos, sería necesario modificar la pieza “Exhaust Pipe HONDA/18330-ZE2-W00”, ya que no es ni lo suficiente ancha ni larga como para albergar varios catalizadores.



Imagen 16. Fotografía de la pieza modificada, correspondiente al código del escape

Otro factor limitante a valorar es el calor que requeriría ese volumen e catalizador y comprobar si el motor es capaz de aportarlo. Hay que remitirse al apartado “Cálculos termodinámicos” dónde se determinó que el calor requerido para un monolito es de 12,7 W, siendo la relación lineal, el requerido para los setenta y cuatro es de 939,8 W, es decir, prácticamente un kilovatio. Al compararlo con el calor que pueden aportar los gases, ya determinado en el punto “Mediciones y cálculos del motor en vacío”, que es de 13,6 kW se observa que corresponde a un 6,91% de calor residual que circula por el escape, por lo cual se puede concluir que, a pesar de tratarse de un valor mucho mayor no supone una limitación física. Si bien es cierto que como medida preventiva, al realizar esta prueba podría aislarse no solo la zona dónde se realiza la reacción sino todo el codo desde la salida del cilindro, para conseguir la menor disipación posible de calor por parte de los gases antes del reformado.

Otro punto interesante a tratar a través de esta remodelización del sistema es la disposición del monolito, si bien por necesidades técnicas en la experimentación de este proyecto se ha dispuesto las dos corrientes de flujo de manera ortogonal sería interesante que en las siguientes experimentaciones se hiciese en formato contracorriente o co-corriente con tal de optimizar la transferencia de calor entre fluidos, tal y como se puede ver en la siguiente figura.

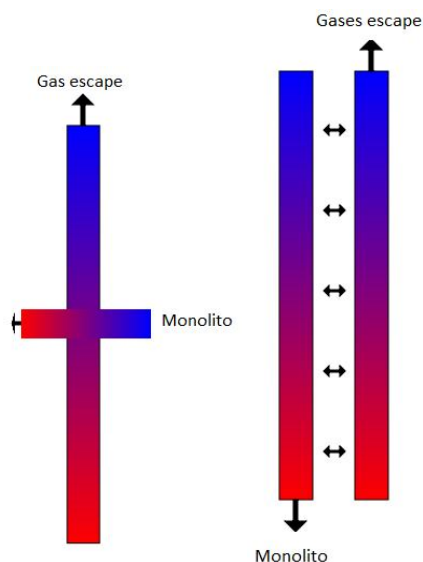


Imagen 18. Imagen de la nueva propuesta de dirección del flujo: de cruzada a contracorriente

Por lo tanto se concluye que la disposición del monolito debe ser vertical dentro del tubo de escape y, a poder ser, concéntrico al mismo.

Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente  
Otra posible modificación para mejorar el intercambio de calor sería la incorporación de aletas al monolito.

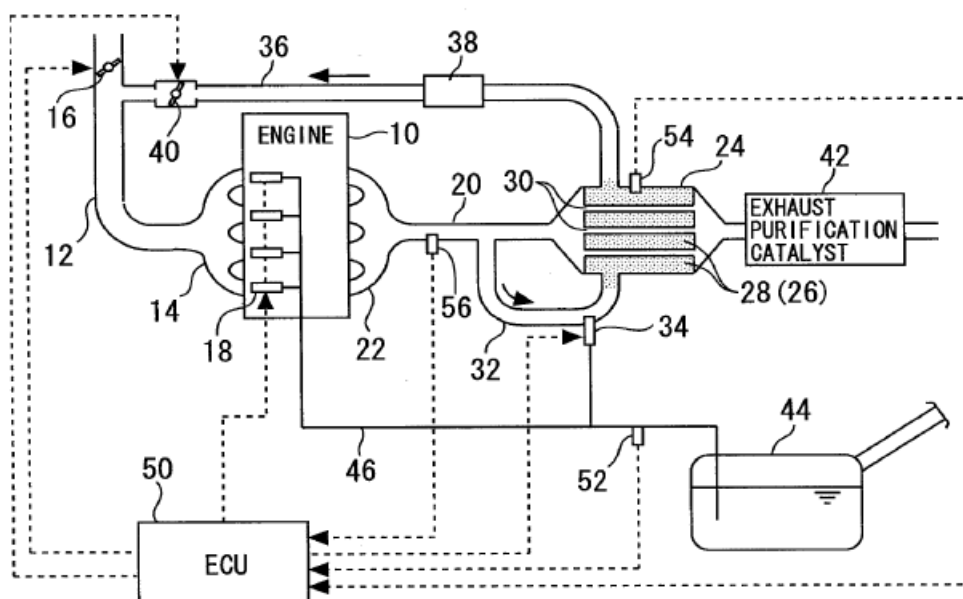


Imagen 19. Imagen de otro sistema para el estudio de inyección de hidrógeno en el motor de un vehículo. [11]

En base a estas determinaciones se decide valorar la utilización de un único monolito mayor, entonces pues, es necesario decidir la geometría del mismo. Esto es así porque un único catalizador de mayor sección implicará menor superficie final del tubo de escape siendo, como es el caso, que se dispondrían todos a la misma altura para asegurarnos que todos ellos estarían en su temperatura de trabajo. Se parte de la base de que con las dimensiones actuales el catalizador funciona correctamente siendo la longitud horizontal mayor que vertical, en una relación 1,5. Nótese que no se habla en término de altura y diámetro ya que al cambiarse la disposición (de ortogonal a contracorriente) el impacto de ellas se invierte. Esto quiere decir que en la nueva disposición se debería ampliar la sección en mayor medida que la altura. Para determinar el incremento de las dimensiones y partiendo de que el volumen debe ser 74 veces mayor, sabiendo que  $V=\pi R^2h$ :

$\Delta D$	$\Delta \text{Altura}$	Altura/D
1	94,22	94,22
2	23,55	11,78
3	10,47	3,49
4	5,89	1,47
5	3,77	0,75
6	2,62	0,44

Tabla 24. Relación altura/diámetro para una cápsula de catalizador necesario para la inyección del hidrógeno suficiente.

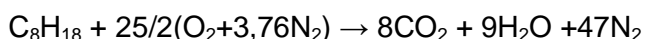
Manteniendo el incremento de volumen constante se puede ver cómo, a través de la variación del diámetro se influye en la variación de la altura. En este caso para mantener la relación 1,5 H/D aplicada en el caso experimental, debería de multiplicarse por cuatro el diámetro y por seis la altura, este resultado implica una modificación importante del codo de salida para que puedan incorporarse un monolito de estas dimensiones y para que los gases de escape puedan circular sin complicaciones.

Si bien es cierto que es poco realista llevar a cabo las modificaciones en el motor, hay que tener en cuenta que el estudio se ha realizado sobre este motor GX390, con las limitaciones que conlleva. Si se pudiese implantar en un motor de automoción, que disponen de más de una canalización de escape, normalmente cuatro, el incremento de volumen de la celda no resultaría tan aparatoso, y posiblemente podría llevarse a cabo.

## 16. Evaluación impacto ambiental

Es este punto se valorará la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> que se puede obtener gracias a la reinyección del hidrógeno en el motor y, por tanto, ahorro de la gasolina correspondiente.

Para empezar la determinación hay que tener en cuenta la reacción de combustión de la gasolina:



En este caso, en base al motor con el que se ha realizado la experimentación, la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera sería de:

$$\frac{3,4 \text{ l gasolina}}{h} \cdot \frac{680 \text{ g gasolina}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol gasolina}}{114 \text{ g}} \cdot \frac{8 \text{ mols } CO_2}{1 \text{ mol gasolina}} \cdot \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol } CO_2} = 7138,8 \text{ g } CO_2/h$$

Conociendo el valor de emisiones en condiciones normales, se puede pasar a calcular la variación con la inyección de los productos resultantes del reformado. Hay que tener en cuenta que no todo es hidrógeno y, de hecho, hay otros elementos que sí emiten



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente este gas, concretamente el metano y el monóxido de carbono, además del propio CO<sub>2</sub> producido durante el proceso de reformado.

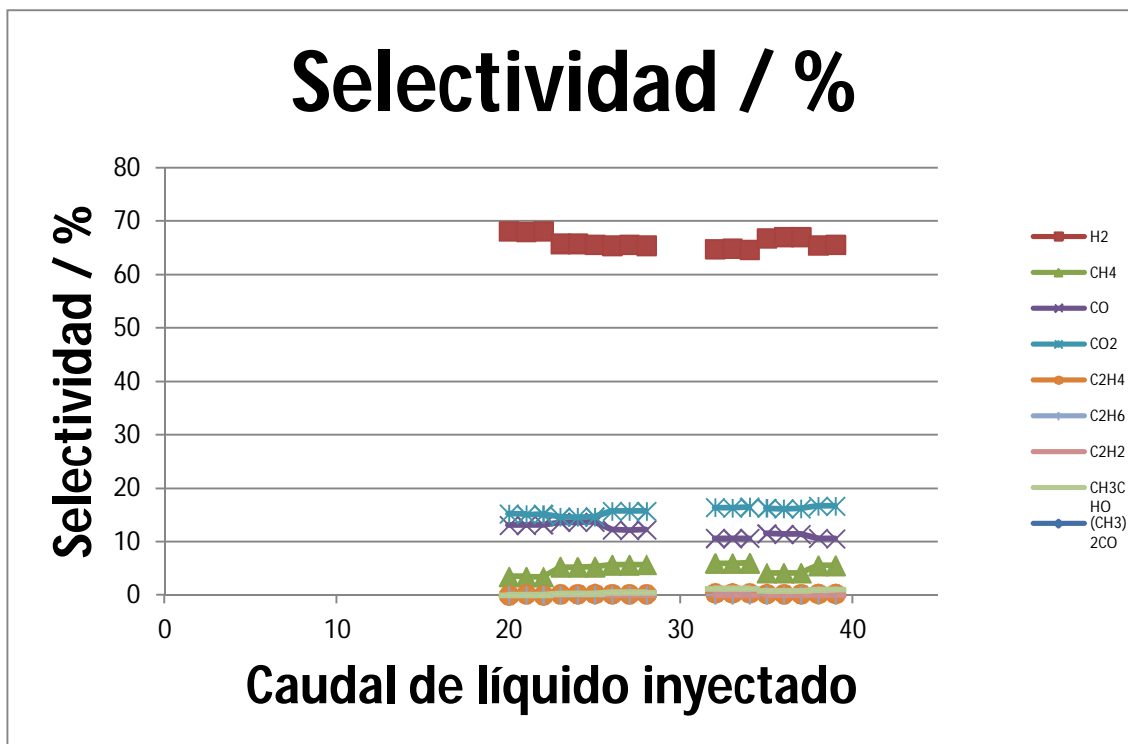
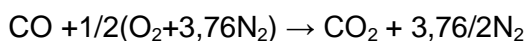
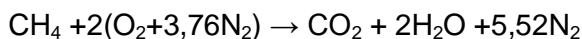
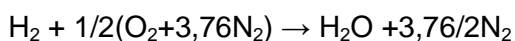


Tabla 25. Gráfico de la composición del gas obtenido al utilizar etanol como reactivo y catalizador Rodio-Paladio.

Por lo tanto:



Realizando el estudio para el caso de máxima inyección de hidrógeno, es decir de 24,33 l H<sub>2</sub>/min, lo que significa un total de 36,87 l/min de caudal inyectado, 1,84 l CH<sub>4</sub>/min y 5,53 l/min tanto de CO como de CO<sub>2</sub>. A partir de estos valores:

$$\frac{1,84 \text{ l metano}}{\text{min}} \cdot \frac{0,66 \text{ g metano}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol metano}}{16 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mols CO}_2}{1 \text{ mol metano}} \cdot \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} = 200,37 \text{ gCO}_2/\text{h}$$

$$\frac{5,53 \text{ l CO}}{\text{min}} \cdot \frac{1,15 \text{ g CO}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mols CO}_2}{1 \text{ mol CO}} \cdot \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} = 599,61 \text{ gCO}_2/\text{h}$$

$$\frac{5,53 \text{ l CO}_2}{\text{min}} \cdot \frac{1,84 \text{ g CO}_2}{1 \text{ l}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} = 610,51 \text{ gCO}_2/\text{h}$$

Disminuciones totales de CO<sub>2</sub>=7138,8-0,145 -200,37- 599,61-610,51=-375,364gCO<sub>2</sub>/h.



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente  
Como se puede comprobar si se reinyectan todos los productos la emisión de dióxido de carbono disminuye en un 5,25% en masa.

Cabe decir que todos estos cálculos tienen sentido al valorar el etanol como reactivo, si el reformado se hiciese a partir de bioetanol a nivel "efectivo" no se emitiría dióxido de carbono a la atmósfera ya que el CO<sub>2</sub> emitido durante el proceso de reformado equivale al CO<sub>2</sub> tomado de la atmósfera durante la fotosíntesis del vegetal de donde proviene el bioetanol, aproximadamente. En este caso el ahorro de emisiones sería del 15% en masa, suponiendo el mejor de los casos en el que se inyecta ese porcentaje de hidrógeno en el cilindro.

A todo esto hay que añadir la disminución de otros gases emitidos y contaminantes, como son el NO<sub>x</sub>, CO y el HC que aunque se generan en menor medida por la combustión de gasolina y son en conjunto un 2% de la emisión realizada tienen un impacto negativo en el medioambiente.

## 17. Presupuesto

En el punto de presupuestos se valora el impacto económico que supone la implantación de este sistema en un motor. Por un lado hay que tener en cuenta el coste de fabricación así como determinar si se consigue ahorro en el combustible que se produce, y en caso de ser así, cuantificarlo.

El coste de la pieza del motor adaptada es conocido, ya que se adquirió para el desarrollo de la parte experimental del proyecto, su valor es de 176 € + IVA.

A esto hay añadirle el coste de la celda con el monolito catalítico en su interior y las conexiones correspondientes, que es de unos 200 €. Por lo tanto, se puede considerar la inversión por un valor de 412,96€. Por lo que respecta a los gastos hay que tener en cuenta también el precio del etanol o bioetanol, siendo este de 0,59 €/l y 0,48 €/l respectivamente.

Por lo que respecta al ahorro aportado, éste es de 15 % (asumiendo la inyección máxima de hidrógeno posible) en consumo de gasolina combinado con un precio de la misma de 1,45 €/l.

Albert Rejas García



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

Conociendo ahora todos estos valores en primer lugar hay que determinar si existe ahorro neto de combustible. Para determinar el precio por monolito se parte del consumo unitario, que es de 0,4 ml/min, teniendo en cuenta la relación etanol agua 1:6 se puede afirmar que el consumo de etanol es de 0,057 ml/min, lo cual significa un coste de 0,027 €/min en el caso del bioetanol y 0,033 €/min para el etanol. Cabe recordar en todo momento que este coste es unitario por monolito.

Sabiendo el consumo del motor se puede hallar también el coste si únicamente funcionase con gasolina, 3,4 l/h, asumiendo un coste de 1,45 €/l, se obtendría un valor de 0,082€/min.

Si bien en primera instancia se puede observar que el precio del combustible del motor funcionado exclusivamente con hidrocarburos es mayor, no podemos obviar que el precio de los monolitos es unitario y que, si se implementasen las 74 unidades el precio sería muy superior. Es decir, la opción del reformado siempre será menos económica que la del combustible, a menos que haya una importante divergencia entre el precio de ellos, cosa que actualmente no sucede.

## 18. Conclusiones

Llegados a este punto se pueden poner ya sobre las mesa las determinaciones a las que se llega a raíz de este proyecto. En primer lugar se puede afirmar que se es capaz de realizar reformado de hidrógeno gracias al aprovechamiento de calor residual de la combustión que se disipa en el tubo de escape del motor.

Una vez determinada la viabilidad del proyecto, se realizaron pruebas con diferentes catalizadores para observar el comportamiento de los mismos. Tanto el de cobalto como el de rodio-paladio son válidos, sin embargo la producción de hidrógeno del segundo es mucho mayor puesto que permite un mayor caudal de mezcla etanol-agua, y por lo tanto de hidrógeno, antes de llegar a saturación, prácticamente quintuplicando el resultado, 0,1 frente a 0,45 ml/min. Es por ello que se puede afirmar que es óptimo realizar el experimento con rodio-paladio aunque será ligeramente más costoso a nivel económico.

A la vez se ha realizado la comparación entre etanol y bioetanol como reactivo en la mezcla con agua, en este caso la relación de producción de productos es favorable al etanol, unos 380 ml/min frente a 205 ml/min, es decir, un 43,5% más de producción. Si



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente  
se entra a valorar la selectividad de hidrógeno en los productos también es favorable al etanol, aunque en este caso son muy similares, 68% frente a 66%. A nivel económico sin embargo el bioetanol implica un menor coste.

En lo que respecta a la reinyección de hidrógeno en el motor como substitutivo del hidrocarburo se puede afirmar que la inyección de más de un 15% en masa de hidrógeno no implica ningún impacto o mejora en los resultados obtenidos, por lo tanto, es el límite superior con el que se debe trabajar. Por otro lado, la relación aire/combustible de la mezcla en el cilindro no debe superar el 0,8 o en su defecto la potencia obtenida por la combustión sería menor que si se utilizase únicamente el hidrocarburo. Para conseguir la cantidad de hidrógeno necesario habría que disponer un volumen de catalizador 74 veces mayor al de la prueba.

Si se llevase a cabo esta inyección de hidrógeno en el motor, en las condiciones determinadas en el párrafo anterior, se obtendría una disminución de consumo de gasolina del 15% en masa y una disminución de emisiones de unos 1,41 kgCO<sub>2</sub>/h. Sin embargo el coste económico sería bastante mayor al de utilizar únicamente gasolina.

En lo que respecta al posible diseño y disposición del catalizador para la reinyección, se recomienda disponer los flujos en contracorriente o co-corriente, para optimizar la transferencia de calor, del mismo modo, para mejorar el aprovechamiento del espacio se considera más oportuno aumentar las dimensiones y utilizar un único monolito en lugar de implementar varios.

Podemos afirmar que la producción de hidrógeno, a través del reformado mediante el aprovechamiento del calor residual de un motor, es un hecho. Sin embargo, en base a los precios actuales de la gasolina y el etanol, habría que reenfocar la utilización de este hidrógeno producido debido a su inviabilidad económica en cuanto a su posible inyección en el motor.





## 19. Agradecimientos

Quiero agradecer, en primer lugar a Jordi Llorca, mi tutor en este proyecto el haberme ofrecido la posibilidad de llevar a cabo este trabajo que ha cumplido con creces mis expectativas, tanto a nivel técnico como a nivel de dedicación. Algo que desafortunadamente no había ocurrido con mi proyecto final de carrera.

Han sido varios meses en los que he tenido que compaginar el desarrollo de este proyecto con mis obligaciones laborales, lo cual ha sido intenso pero estoy satisfecho del resultado obtenido si bien no se ha podido llegar tan lejos como se planteó al inicio del proyecto, instantes en los cuales tenía disponibilidad plena para el mismo.

A los departamentos Eléctrico (Ricard Bosch) e INTE (Albert Casanovas y Raúl Espinal) del Institut de Tècniques Energètiques de la Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona les doy las gracias por el apoyo técnico que he recibido: materiales, productos, laboratorio, etc. Así como por contribuir mediante inversiones puntuales (piezas, combustible) al desarrollo del proyecto. Gracias a ellos he podido llevar a cabo mi labor experimental.

Finalmente agradecer a mis padres el apoyo prestado durante el desarrollo del proyecto.

A todos ellos, muchas gracias.



## 20. Bibliografía

- [1] P. VAN BLARIGAN and J. O. KELLER, *A hydrogen fuelled internal combustion engine designed for single speed/power operation*. Sandia National Laboratory, 7011 East Avenue, Livermore, CA 94550, U.S.A.
- [2] WIDODO BUDI. SANTOSO, ROSLI ABU. BAKAR, SUGENG. ARIYONO, and NUR. CHOLIS, *Study of Cyclic Variability in Diesel-Hydrogen Dual Fuel Engine Combustion*. International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME-IJENS Vol:12 No:04.
- [3] EROL KAHRAMANA, S. CIHANGIR OZCANLIB, BARIS OZERDEMB, *An experimental study on performance and emission characteristics of a hydrogen fuelled spark ignition engine*. International Journal of Hydrogen Energy. 32
- [4] DAS LM, GULATI R, GUPTA PK, *A comparative evaluation of the performance characteristics of a spark ignition engine using hydrogen and compressed natural gas as alternative fuels*, International Journal of Hydrogen Energy.
- [5] LI H, KARIM GA. *Knock in spark ignition hydrogen engine*, International Journal of Hydrogen Energy 2004.
- [6] B.RAJENDRA PRASATH, E.LEELAKRISHNAN, N. LOKESH, *Hydrogen Operated Internal Combustion Engines – A New Generation Fuel*, Department of Automobile Engineering, Sriram Engineering College, Anna University Chennai, India.
- [7] RAÚL ESPINAL, ELENA TABOADA, ELIES MOLINS, RICARDO J. CHIMENTAO, FRANCESC MEDINAC and JORDI LLORCA. *Cobalt hydrotalcite for the steam reforming of ethanol with scarce carbon production*. RSC Advances, 2012, 2, 2946–2956.
- [8] EDUARDO LÓPEZ, NURIA J. DIVINS, ANDRÉS ANZOLA, SUSANA SCHBIB, DANIEL BORIO, JORDI LLORCA. *Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts*. .



Estudio experimental del aprovechamiento del calor residual de un MACI para generar hidrógeno catalíticamente

- [9] RAÚL ESPINAL, ELENA TABOADA, ELIES MOLINS, RICARDO J. CHIMENTAO, FRANCESC MEDINA, JORDI LLORCA. *Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability*. Applied Catalysis B: Environmental.
- [10] L. N. BORTNIKOV. *Combustion of a Gasoline–Hydrogen–Air Mixture in a Reciprocating Internal Combustion Engine Cylinder and Determining the Optimum Gasoline–Hydrogen Ratio*. Combustion, Explosion, and Shock Waves.
- [11] LORENA PÉREZ MORENO, JAVIER HERGUIDO HUERTA Y JAIME SOLER HERRERO. *Producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado en reactor de lecho fluidizado de dos zonas*. 2012.

