



Universidad
Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

PRODUCCIÓN Y PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO A
PARTIR DE COMPUESTOS CETÓNICOS MEDIANTE
EL PROCESO "STEAM-IRON"

Autor

María del Pilar Tarifa Sánchez

Director y ponente

Jorge Plou Gómez

José Ángel Peña Llorente

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

(Universidad de Zaragoza)

Curso 2013/2014

Junio 2014

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguan

<http://zaguan.unizar.es>

1. Índice

RESUMEN	1
1. Índice	1
1. Introducción	4
1.1 Necesidad de alternativas energéticas	4
1.2 Hidrógeno.....	5
1.2.1 Métodos de obtención de hidrógeno	5
1.2.2 La biomasa, materia prima para producir hidrógeno	6
1.3 Proceso “Steam-iron” (SIP)	7
1.4 Catalizador.....	7
2. Objetivos	8
3. Experimental	9
3.1 Instalación experimental.....	9
3.2 Sólidos utilizados.....	10
3.2.1 Síntesis del óxido “triple”	10
3.2.2 Síntesis del catalizador	11
3.2.3 Caracterización de los sólidos frescos.....	12
4. Comportamiento ideal de SIP	14
5. Termodinámica del proceso SIP.....	16
6. Resultados y discusión	18
6.1 Estudio de la reducción a partir de hidroxiacetona	18
6.1.1 Descomposición térmica	18
6.1.2 Reducción en presencia de óxido “triple”	20
6.1.3 Experimento de referencia: óxido “triple” + catalizador	22
6.1.4 Influencia de la temperatura de reducción.....	24
6.1.5 Influencia del número de ciclos	25
6.2 Estudio de la reducción a partir de acetona.	27
6.2.1 Experimento de referencia: óxido “triple” + catalizador	27
6.2.2 Influencia de la temperatura de reducción.....	29
6.2.3 Influencia de la presión parcial de reactivo	31
6.3 Etapa de oxidación tras reducción con hidroxiacetona	32
6.3.1 Influencia de la temperatura de reducción.....	34

6.3.2	Influencia del número de ciclos	35
6.4	Análisis de las deposiciones de carbono	35
7.	Conclusiones.....	38
8.	Bibliografía	40
9.	Anexos.....	43
A.	Calibración de los medidores de flujo másico y bomba HPLC.	43
B.	Elaboración del método cromatográfico.	48
C.	Calibración cromatográfica.	53
D.	Determinación del tiempo de retardo.	58
E.	Realización de los experimentos.....	59
F.	Cálculos realizados	61
G.	Análisis del sólido: Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	62
H.	Resultados de los experimentos realizados.....	65

1. Introducción

1.1 Necesidad de alternativas energéticas

Un gran aumento de la población mundial y el desarrollo industrial y del transporte (que consume el 58 % de la energía primaria), producirá un importante aumento de la demanda de energía en la próxima década [Ball y Wietschel, 2009] y [Nigham y Singh, 2011].

Actualmente, la energía se obtiene, principalmente, de recursos fósiles como el petróleo o el gas natural. Esta fuente de energía implica emisiones de CO₂ que tiene un gran impacto en el llamado “efecto invernadero” [Nigham y Singh, 2011], el cual produce el deshielo de los polos y el aumento de pH de las aguas oceánicas alterando el ecosistema.

Además, las reservas de recursos fósiles se están agotando y por tanto su producción comienza a disminuir, como se representa en la figura 1 (basada en el pico de Hubbert o “peak of oil”). Este hecho, unido a un aumento de la demanda, tendrá como resultado que no se puedan satisfacer las necesidades energéticas en franca expansión. A esta situación hay que añadir que las reservas de estos recursos estarán controlados por unos pocos países, por lo que se espera que aumente su precio afectando a la economía global [Ball y Wietschel, 2009].

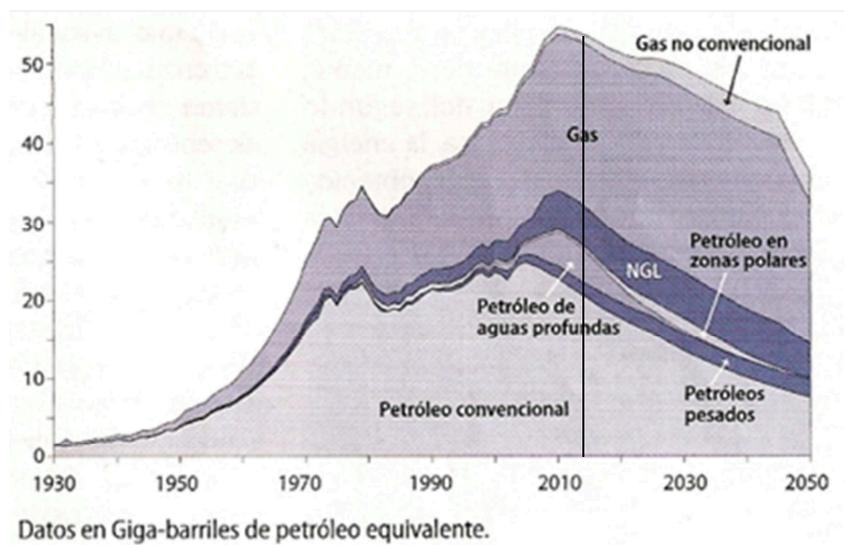


Figura 1.- Previsión de producción de petróleo y gas de ASPO (Association for the study of Peak Oil/Gas).

En vista de la crisis energética que existe, se han propuesto tradicionalmente dos soluciones: disminuir la demanda de energía con equipos más eficientes y combustibles más limpios (eficiencia energética), y buscar nuevas alternativas energéticas, renovables y limpias, que sustituyan progresivamente a los recursos fósiles. En esta última línea se orienta este proyecto.

1.2 Hidrógeno

El hidrógeno es una buena alternativa energética al conflicto planteado anteriormente, ya que soluciona los principales problemas derivados del uso de recursos fósiles. Por un lado, al no contener carbono, su combustión no produce emisiones de CO₂; por otro lado, se puede obtener de múltiples fuentes, renovables y no renovables, que reducen la dependencia de los recursos convencionales [Dutta, 2014]. Además, utilizado en dispositivos electroquímicos como las pilas de combustible, presenta mayor eficiencia que los motores de combustión interna. Las mejoras tecnológicas en cuanto a su almacenamiento y transporte lo hacen un vector energético muy eficaz [Ball y Wietschel, 2009].

En las pilas de combustible, electricidad y agua son producidas por una reacción electroquímica de hidrógeno y oxígeno. Mediante este sistema, la energía química es directamente convertida en energía eléctrica y, en consecuencia, tiene una alta eficiencia. Mientras que los motores de combustión interna tienen una eficiencia entre 25-30 % [Ball y Wietschel, 2009], la eficiencia de las pilas de combustible de hidrógeno con membrana de intercambio de protones (PEMFC) tienen una eficiencia de entre el 50-70 % [Lorente, 2008]. Su utilización no está muy extendida debido a su precio, de momento poco competitivo.

1.2.1 Métodos de obtención de hidrógeno

Actualmente, los métodos más extendidos son el reformado de gas natural con vapor de agua (SMR), gasificación de carbón e hidrocarburos (carbón, biomasa) y electrólisis de agua [Ball y Wietschel, 2009] y [Parthasarathy y Narayanau, 2014] (figura 2).

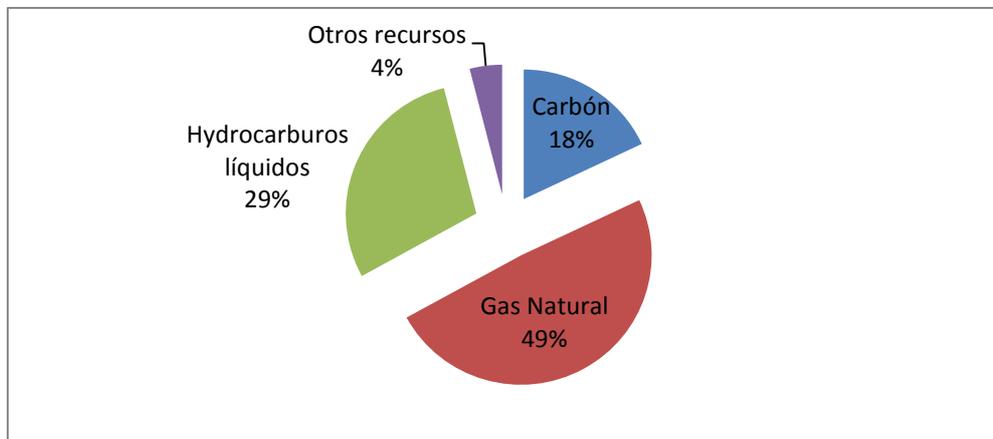


Figura 2.-Producción de hidrógeno de varios recursos [Parthasarathy y Narayanau, 2014].

El método más económico y con menos emisiones de CO₂ de los nombrados anteriormente es el SMR, aunque el hidrógeno obtenido contiene muchas impurezas (H₂O, CO₂, CH₄, CO). Para su aplicación en pilas de combustible, es necesario que tenga una pureza de 99,9% y que contenga menos de 10 ppm de monóxido de carbono por lo que, con este método, se requiere de una etapa posterior de purificación (PSA, *pressure swing adsorption*) [Lopes et al., 2011]. Lo mismo ocurre mediante la gasificación de hidrocarburos. La electrólisis es una tecnología con un mayor coste que prácticamente no requiere de purificación posterior. Se la ha identificado como una alternativa interesante para la acumulación de energía en forma

química a partir de fuentes de tipo renovable como los parques eólicos, mareomotrices, solares, etc.

1.2.2 La biomasa, materia prima para producir hidrógeno

La biomasa es un material biodegradable que proviene de desechos agrícolas y forestales. Se trata por tanto de un recurso renovable. La biomasa se somete a una gasificación o una pirólisis rápida (en ausencia de oxígeno), que rompe las macromoléculas de las que se compone. Se descompone en una fracción gaseosa, líquida y sólida con alto valor energético [Cipriani et al., 2014], en torno a 40MJ/kg [Fassinou et al., 2010].

La fracción líquida obtenida a partir de la pirólisis rápida de la biomasa se denomina *bio-oil* y se obtiene entre un 50-75 % en peso con un elevada densidad energética. De esta manera, se hace más sencillo su transporte de unas zonas a otras [Remón et al., 2014]. El *bio-oil* es una mezcla compleja de múltiples compuestos, cuya composición varía dependiendo de la biomasa de origen y de las condiciones de operación (temperatura y tiempo de residencia). Los compuestos más representativos se agrupan en fracciones (50 y 60 % en peso en base seca): “ácida”, “aldehídica / cetónica” y “fenólica”. El resto está formado por pequeñas cantidades de alcoholes, éteres e hidrocarburos [Bertero et al., 2012]. Estudios previos llevados a cabo por el grupo de investigación han estudiado el comportamiento de las fracciones alcohólica (metanol y etanol) [Campo et al., 2013] y [Hormilleja et al., 2014] y ácida (ácido acético) [Lachén et al., 2013]. En este contexto, se estudiará la fracción cetónica y aldehídica ya que corresponde a un 17,4 % en peso, siendo la hidroxiacetona el compuesto en mayor proporción en la fracción cetónica [Oasmaa y Meier, 2005], [Bimbela et al., 2009], [Vispute y Huber, 2009] y [Ramos et al., 2007].

La producción de hidrógeno a partir de bio-oil, que previamente se ha obtenido de la pirólisis de la biomasa, se realiza mediante el reformado con vapor (*steam reforming*). Con este método se produce “gas de síntesis” (mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono o “*syngas*”) [Remón et al., 2014], [Ball y Wietschel, 2009] y [Chattanathan et al., 2012]. Este proceso tiene el mismo inconveniente que el SMR, el hidrógeno obtenido tiene baja pureza. El proceso completo se representa en la figura 3.

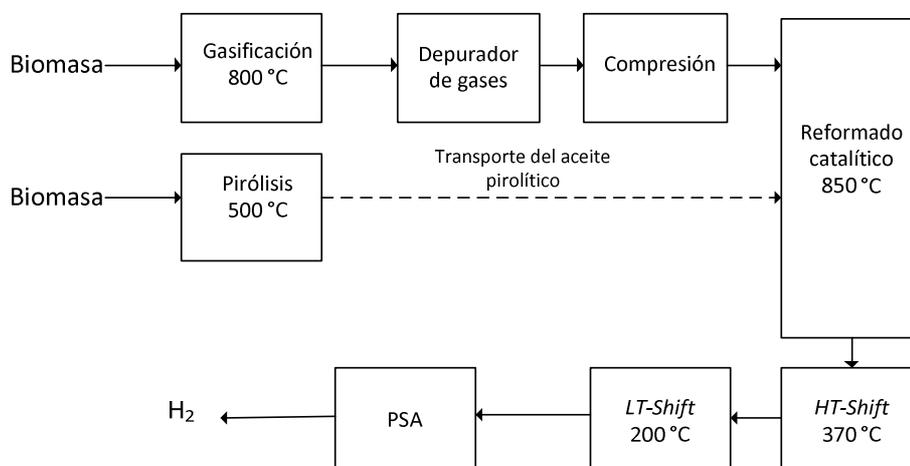


Figura 3.-Esquema de producción de hidrógeno a partir de biomasa [Bleeker et al., 2010].

1.3 Proceso “Steam-iron” (SIP)

El proceso “*steam-iron*” es una alternativa al reformado catalítico de biomasa ya que se produce una intensificación del proceso. Mediante ciclos de reducción-oxidación de óxidos de hierro, se consigue hidrógeno de alta pureza utilizando un solo equipo [Singh et al., 2012].

En primer lugar se produce la reducción del sólido a partir del *bio-oil*, que actúa como fluido reductor. Durante esta etapa, los principales compuestos obtenidos son CO y H₂, junto con otros componentes menores como H₂O y CO₂ que pueden recircularse para su aprovechamiento integral.

A partir del óxido reducido (hierro en bajo estado de oxidación o metálico), la oxidación posterior con vapor de agua produce hidrógeno de alta pureza y además, se regenera el óxido de hierro inicial. El hidrógeno producido en esta etapa contiene únicamente H₂O, que no ha reaccionado, y concentraciones bajas de CO₂, ambas fácilmente separables por condensación y captura de CO₂, respectivamente [Singh et al., 2012].

Dependiendo de las condiciones de operación, pueden verificarse hasta tres estados diferentes de oxidación del hierro. En la primera reducción, se parte de hematita (Fe₂O₃) que se reduce a magnetita (Fe₃O₄), wüstita (FeO), y finalmente a hierro metálico (Fe). Durante la oxidación con vapor de agua en las condiciones empleadas en este estudio, solo se consigue oxidar el hierro a magnetita debido a las limitaciones termodinámicas. Este aspecto será ampliamente comentado en capítulos posteriores. Utilizando oxígeno, en vez de vapor de agua, puede conseguirse la hematita inicial. Esta reacción es muy exotérmica y además no se obtiene el hidrógeno que se desea [Rydén y Arjmand, 2012].

Para obtener una corriente de hidrógeno de forma continua, recientemente se ha propuesto el método CLC (*Chemical-looping combustion*) [Adánez, 2013] y [Rydén y Arjmand, 2012]. Este proceso consta de tres reactores de lecho fluidizado en los que se produce la reducción y oxidación continua del sólido de hematita-magnetita/wüstita-hierro.

Como se ha comentado, el sólido utilizado en este proceso es óxido de hierro. Se han estudiado diferentes aditivos para mejorar su estabilidad a lo largo de los ciclos y aumentar la velocidad de reducción (Ti, V, Zr, Mo, Cr, Al, Ga) [Otsuka et al., 2003]. De ellos, el cromo y el aluminio estabilizan la estructura, pero el cromo ralentiza la reducción del óxido. Además, el cerio produce una mejor dispersión del metal en la superficie y una mayor velocidad de la reducción y oxidación de éste [Otsuka et al., 2003], [Damyanova et al., 2008] y [Escuer, 2008]. En el trabajo de Escuer se concluye que los óxidos ternarios en proporción en peso de 98 de Fe₂O₃, 1,75 de Al₂O₃ y 0,25 de CeO₂ son los que presentan mayor estabilidad a lo largo de los ciclos [Escuer, 2008].

1.4 Catalizador

Los *bio-oils* son una compleja mezcla de compuestos y su descomposición requiere de elevadas temperaturas para que sea completa e implica numerosas reacciones laterales. Para conseguir un mayor rendimiento, se añade un catalizador al proceso.

El catalizador que se va a utilizar está basado en níquel. Este catalizador es ampliamente utilizado en el proceso de reformado catalítico de *bio-oils* debido a su gran actividad y selectividad a hidrógeno, además de su bajo coste [Remón et al., 2014]. Este catalizador está formado por Ni soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que lo hace poco estable térmicamente. Esto produce que se sinterice con facilidad y por tanto se desactive. Como solución se sustituyó la alúmina por espinelas de aluminato de níquel. Dichas espinelas no solo mejoran la estabilidad, sino que además facilita la dispersión de la fase activa (Ni) en su superficie [Al-Ubaid y Wolf, 1988].

Con todo esto, el catalizador empleado en este estudio se compone de dos fases sólidas, en proporciones en peso de 10 % de NiO y 90 % de NiAl_2O_4 (i.e. 10% en peso de óxido de níquel respecto a la composición estequiométrica del aluminato de níquel). El níquel, que se obtiene tras la reducción del óxido de níquel, es la especie que actúa como catalizador. El aluminato de níquel, aunque no tiene actividad catalítica como tal, hace que el catalizador se pueda utilizar a altas temperaturas [Al-ubaid y Wolf, 1988].

2. Objetivos

A partir de las fracciones cetónicas de un *bio-oil*, se llevará a cabo la obtención de hidrógeno de alta pureza mediante el proceso “*steam-iron*” con presencia de un catalizador basado en níquel en exceso sobre aluminato de níquel. El hidrógeno así obtenido tiene como principal aplicación las pilas de combustible para la obtención de energía. Este proceso se realizará en dos pasos que se corresponden con la reducción del sólido y su posterior oxidación. Se realizarán los siguientes estudios:

- Se comprobará la función catalítica de los óxidos de hierro y el aluminato de níquel en la descomposición de la hidroxiacetona mediante la comparación de los experimentos en “blanco” y de referencia.
- Se determinarán las etapas (grados de oxidación) por las que pasa el sólido en el transcurso del proceso “*steam-iron*” mediante un experimento de referencia.
- Se realizará un estudio de la influencia de la temperatura de reducción en el proceso, tanto con hidroxiacetona como con acetona.
- Se estudiará la influencia de la presión parcial de acetona alimentada en la reducción.
- Se analizará cómo afecta el número de ciclos reducción-oxidación a la capacidad redox del sólido.
- Se analizarán las deposiciones carbonosas obtenidas al finalizar los experimentos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), y análisis de energía de rayos X dispersados (EDX).

3. Experimental

3.1 Instalación experimental

Los experimentos realizados en este proyecto se han llevado a cabo en las instalaciones del “Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno”, perteneciente al Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), situado en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

El siguiente diagrama (figura 4) muestra el esquema de la instalación a escala de laboratorio que se ha utilizado para la elaboración de los experimentos:

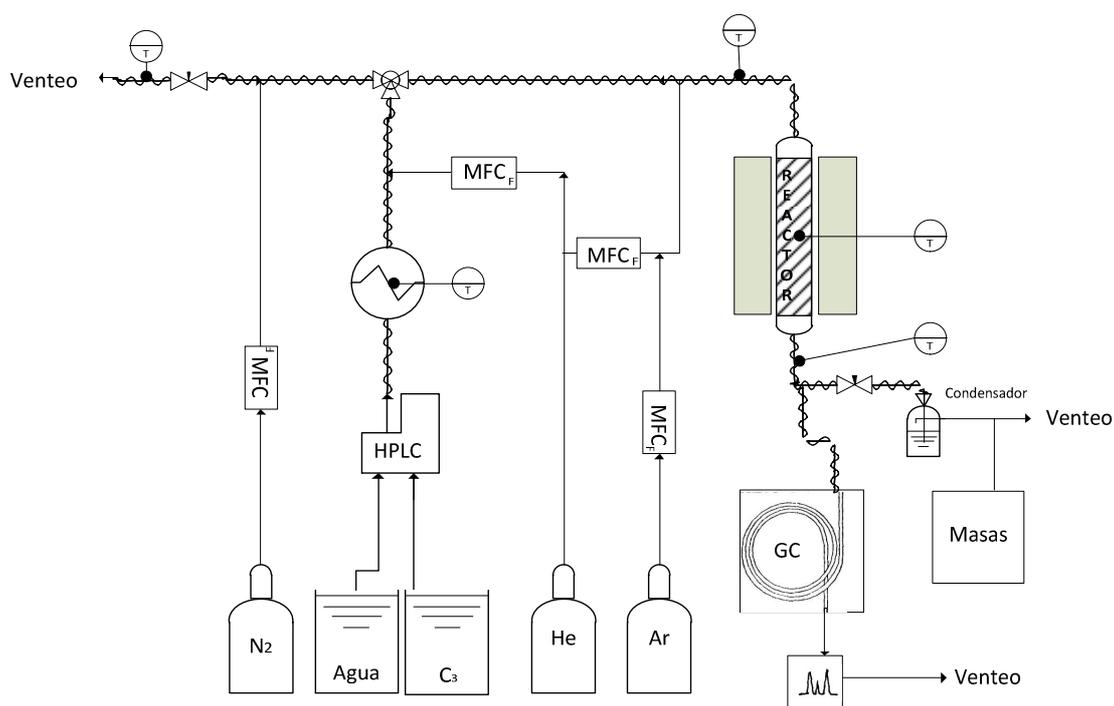


Figura 4.-Diagrama de flujo de la instalación experimental

El sistema está preparado para variar las condiciones de operación en las distintas etapas y experimentos con pequeñas modificaciones; especialmente para sustituir de reactivo entre la reducción (hidroxiacetona o acetona) y la oxidación (vapor de agua).

Los reactivos con los que se alimenta son: hidroxiacetona (*Sigma Aldrich* 96,1 % pureza), acetona (*Sigma Aldrich*, 99,9 % pureza) y agua destilada. Estos reactivos se introducen mediante una bomba HPLC *Shimadzu* modelo LC-20AT (cuyas calibraciones de flujo másico están detalladas en el anexo A). Posteriormente se evaporan en un vaporizador marca *Tope* de 200 W de potencia. Los gases empleados son helio y argón como gas portador y patrón interno, respectivamente. Su flujo másico está controlado por medidores de tipo *Brooks-Smart Mass Flow* (MFC) (calibraciones en anexo A).

Tanto el reactivo correspondiente a cada etapa, como los gases, son introducidos en un reactor de lecho fijo cilíndrico de cuarzo (41,5 cm de largo con un diámetro interno de 13 mm)

que contiene una vaina, también de cuarzo, para introducir el termopar y medir la temperatura del lecho. Con el objetivo de sostener el sólido, también contiene una placa distribuidora de cuarzo poroso con un tamaño de poro menor a $90\mu\text{m}$.

Se han empleados dos tipos de tuberías. Unas de nylon y otras de acero cuyos diámetros externos son de 8 mm y 1/4", 1/8", 1/16" respectivamente. Éstas últimas están rodeadas por una termorresistencia para mantener una temperatura apropiada que evite que los reactivos condensen ($175\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el caso de hidroxiacetona y agua, y $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ para acetona).

La corriente de gases de salida del reactor, se analizan con un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas operando en paralelo. El cromatógrafo es un *Agilent 7890A* y consta de dos columnas: HP-MOLIESIEVE para separar hidrocarburos y agua, y HP-PLOT para gases permanentes (Anexos B y C). El espectrómetro de masas es de la marca *Pfeiffer*, modelo *Omnistar*. Con este equipo se analizan los gases en tiempo real de la corriente de salida del reactor a excepción del agua debido a que condensa previamente. Además, la calibración de la señal del MS se realizó en base a los puntos cromatográficos, ya que estos son cuantitativos.

3.2 Sólidos utilizados

Se denominará óxido "triple" al sólido compuesto por un 98 % de óxido de hierro (III) (hematita), un 1,75 % de óxido de aluminio (alúmina) y un 0,25 % de óxido de cerio (ceria), expresados en tanto por ciento en peso. Además, se le añadió un aluminato de níquel (II), que actúa como catalizador para descomponer el metano y etano procedente de la descomposición de la cetona en presencia de óxido "triple". Este aspecto se explicará en los experimentos de referencia (apartado 6.2.1). Ambos fueron sintetizados en el propio laboratorio.

3.2.1 Síntesis del óxido "triple"

El óxido "triple" se sintetizó por el método gel-citratos. Es un método fácil de reproducir, que obtiene partículas de composición homogénea y de pequeño tamaño [Otsuka et al., 2003]. Este método consiste en la preparación de dos disoluciones de 200 mL. Una, compuesta por los nitratos metálicos que componen el óxido "triple", y otra de ácido cítrico disuelto en agua destilada.

Para obtener la disolución de metales se parte de los nitratos correspondientes: nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (*Sigma Aldrich*, 98 % pureza), de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (*Sigma Aldrich*, 98 % de pureza) y de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (*Sigma Aldrich*, 99 % pureza). La concentración final de metales en la disolución es 1 M.

Para obtener la disolución de citratos, se parte de ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (*Sigma Aldrich*, 99 % pureza). Se desea conseguir una concentración final de 1,1 M. Este 10% de exceso asegura de que hay suficiente citrato para que se formen los complejos con los metales.

El primer paso es calentar la disolución de los nitratos metálicos hasta 73 °C con agitación continua. Cuando la temperatura se estabiliza, se añade la disolución de citratos, gota a gota, de manera que la temperatura no varíe. Una vez mezcladas las dos disoluciones, se mantiene a 73 °C en la campana (desprende gases tóxicos, NO_x) y con aspiración constante hasta que adquiera una textura de gel (aproximadamente tarda 2,5 h).

Pasado ese tiempo, se detiene la aspiración y la agitación. Se deja enfriar para verter el contenido en crisoles cerámicos. Éstos, se introducen en la estufa a 60 °C durante toda la noche para eliminar toda la humedad. Al día siguiente, el precipitado seco, se introduce en la mufla para su calcinación.

El programa de calcinado consta de una rampa de calentamiento, de 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 350 °C. A continuación, se mantiene esa temperatura durante dos horas para eliminar el agua de hidratación. Después de otra rampa de calentamiento de 3 °C/min hasta 800 °C, se mantiene esta temperatura durante 8 horas más. En esta última etapa es cuando se produce la calcinación.

Una vez que se ha enfriado, el sólido que se obtiene, se muele y se tamiza para obtener un tamaño de partícula de entre 160-200 µm adecuado a las necesidades del estudio que se ha llevado a cabo.

3.2.2 Síntesis del catalizador

El catalizador está formado por 10 % en peso de óxido de níquel (II) y 90 % de NiAl₂O₄ (espinelas de aluminato de níquel). Se sintetizó por un método de coprecipitación en el propio laboratorio [Al-Ubaid y Wolf, 1988]. En este caso, el primer paso, consiste en la preparación de tres disoluciones de 100 mL; dos compuestas por los nitratos metálicos correspondientes y la tercera, por hidróxido de amonio, disuelto en agua destilada.

Las disoluciones que contienen los metales, se obtienen partiendo de sus nitratos metálicos: nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃·9H₂O) (Sigma Aldrich, 98 % pureza) y de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) (Sigma Aldrich, 98,6 % pureza), para obtener una concentración final de metales de 1 M y 0,631 M, respectivamente. Para obtener la disolución de amonio se parte de hidróxido de amonio (NH₄OH) (Sigma Aldrich, 28-30% peso). Se hace una dilución de 1/10.

Una vez preparadas todas las disoluciones, se mezclan las disoluciones metálicas y se calientan hasta 40 °C con agitación constante en la campana. Una vez que se ha estabilizado la temperatura, se añade la disolución de amonio, gota a gota, hasta llegar a un pH en torno a 7,8-7,9 sin que sobrepase nunca de 8.

Cuando el pH está estable en torno a ese valor, se deja de calentar y de agitar. La disolución se filtra y se lava varias veces para eliminar las especies nitrogenadas del medio. Si el permeado es incoloro, se considerará que la síntesis ha sido realizada correctamente.

A continuación, se vierte el retenido en crisoles cerámicos y se introduce en la estufa a 100 °C, durante toda la noche, para eliminar su humedad. Después, se introduce en la mufla para su

calcinación. Este programa consiste en una rampa de calentamiento a 5 °C/min hasta 900°C, seguido de 3 h a temperatura constante. Cuando el sólido se ha enfriado, se muele y se tamiza para obtener un tamaño de partícula de 160-200 µm.

3.2.3 Caracterización de los sólidos frescos

Después de preparar los sólidos que forman parte activa en el reactor de lecho fijo, se procedió a su caracterización. Se realizaron análisis por difracción de rayos X (XRD), determinación de la superficie específica BET y análisis de fluorescencia (XRF).

La **difracción de rayos X (XRD)** y el análisis por **fluorescencia (XRF)** son análisis que permiten conocer la estructura cristalina y composición química del sólido respectivamente. Estas pruebas han sido realizadas por el *Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia* del *Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI)* de la Universidad de Zaragoza. En la figura 5 se muestra el diagrama XRD obtenido, tanto del óxido “triple” (curva superior), como del catalizador (curva inferior). Como se observa, el óxido “triple” está compuesto mayoritariamente por óxido de hierro (III), con pequeñas cantidades de alúmina y trazas de ceria. En cuanto al catalizador, se puede ver que la especie mayoritaria, es la espinela de aluminato de níquel y óxido de níquel en menor medida.

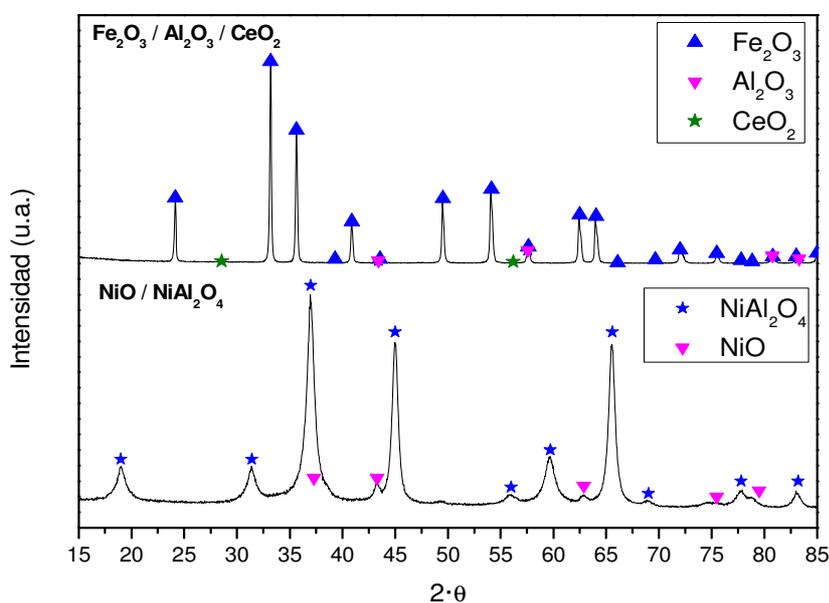


Figura 5.- XRD del óxido “triple” y del catalizador basado en níquel.

En la tabla 1, se muestra el porcentaje en peso de cada elemento. Como se puede ver, la composición del sólido sintetizado contiene una menor cantidad de hierro y aluminio al que se esperaba.

Tabla 1.-Resultado de análisis de fluorescencia del óxido “triple”.

Elemento	Peso (%)	Peso teórico (%)
Fe	95,37±0,34	98
Al	1,49±0,09	1,75
Ce	0,269±0,021	0,25

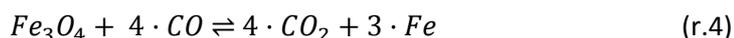
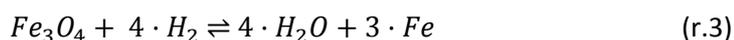
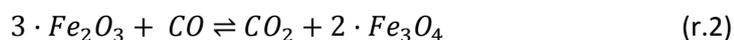
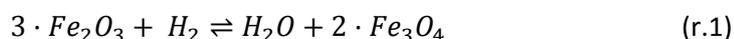
Por último, se determinó la **superficie específica** de ambos sólidos mediante adsorción de nitrógeno por el método BET. Los resultados obtenidos fueron: $3,76 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$ para el óxido “triple” y de $63,0 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ para el catalizador. Estos valores se consideran bajos si se comparan con los soportes comerciales existentes como la sílica gel ($200\text{-}600 \text{ m}^2/\text{g}$) o la alúmina ($100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$), aunque son consistentes con los valores reportados en la literatura [Lorente, 2008] y [Peña, 1994] para óxidos de hierro y catalizador respectivamente.

4. Comportamiento ideal de SIP

En este apartado se expondrá la trama del proceso, detallando las reacciones que gobiernan en cada etapa. También se describirá de forma general, el comportamiento observado al realizar los experimentos.

Inicialmente, se utilizó un lecho fijo compuesto por óxido “triple” (expuesto en el apartado anterior, apartado 3.2). Éste se encuentra originalmente en forma de hematita (Fe_2O_3). El primer paso consiste en su reducción mediante compuestos modelo de la fracción cetónica de *bio-oil*. Se han elegido hidroxiacetona y acetona como elementos representativos de este grupo ya que son los compuestos mayoritarios de los que se componen el *bio-oil* [Oasmaa y Meier, 2005], [Bimbela et al., 2009], [Vispute y Huber, 2009] y [Ramos et al., 2007]. Concretamente, la hidroxiacetona se descompone térmicamente en una gran variedad de productos, tal y como se describirá en el apartado 6.1.1; aunque, en presencia de óxido “triple” y catalizador, únicamente se obtiene CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 y C (apartado 6.2.3).

A continuación, se mostrarán de manera más detallada las reacciones que afectan al sólido. En la primera etapa, se produce la descomposición del reactivo. Dependiendo de los mecanismos de descomposición que se consideren, y sobre los cuales se discutirá en la sección 6.1.1 de esta memoria, los gases resultantes de esta descomposición (fundamentalmente H_2 y CO) producen la reducción del óxido “triple” a hierro metálico. Esto se produce en dos pasos. Primero, la hematita (Fe_2O_3) se reduce a magnetita (Fe_3O_4) (r.1 y r.2) y después, ésta se reduce a hierro metálico (r.3 y r.4). Las reacciones implicadas en esta reducción son las siguientes:



La sucesión de dichas etapas ofrecen una representación como la que se muestra en la figura 6. Los gases reductores (CO y H_2) se obtienen de la descomposición térmica del reactivo cetónico, la cual tiene lugar a lo largo de toda la reducción. Al comienzo (etiquetado en la gráfica como *Etapa 1*), estos gases reaccionan con el sólido muy rápidamente (pendiente elevada) y se obtiene la máxima cantidad de producto (CO_2 y H_2O) y la mínima de agente reductor, que está siendo consumido por el sólido siguiendo las reacciones (r.1) y (r.2). En la segunda etapa (etiquetada como *Etapa 2*), la magnetita se sigue reduciendo. Los flujos molares que se alcanzan, están determinados por la curva de equilibrio termodinámico sólido-gas descrito por *Baur-Glaessner* [Baur y Glaessner, 1903]. Este punto se tratará con mayor detenimiento en el capítulo 5 de esta memoria. Cuando se ha reducido toda la hematita a hierro (etiquetada como *Etapa 3*), únicamente se produce la descomposición catalítica, limitada por la curva de equilibrio gas-gas (diagrama *Baur-Glaessner*, apartado 5).

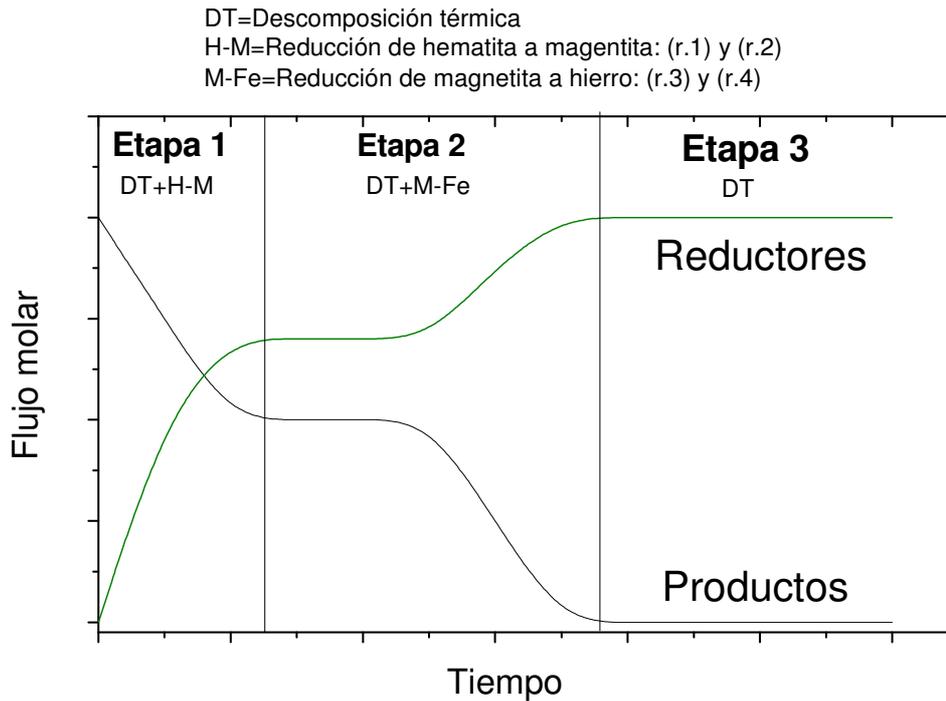
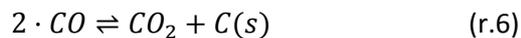
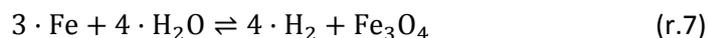


Figura 6.- Distribución de flujos molares en función del tiempo en la situación ideal durante la reducción (los valores de los ejes se han omitido conscientemente con el objetivo de ilustrar la secuencia).

Además de las reacciones anteriores, se producen otras reacciones secundarias entre los productos gaseosos. Las más relevantes son la reacción de “water gas shift” (WGS) y “Boudouard inversa”, cuyas expresiones son las siguientes:



Tras la reducción (Etapa 3), el sólido se encuentra en forma de hierro metálico, por lo que es susceptible de ser reoxidado con una corriente de vapor de agua para generar hidrógeno de alta pureza. Para ello, se alimenta vapor de agua como agente oxidante. Éste reacciona con el sólido mediante la reacción (r.7). El flujo de hidrógeno máximo corresponde con el del equilibrio sólido-gas. El producto sólido de esta oxidación es magnetita (Fe_3O_4) ya que no se puede oxidar a hematita debido a las limitaciones termodinámicas en las condiciones de temperatura y presión utilizadas en este estudio (500 °C y 1 bar). Un resultado típico que se utilizará como referencia para comprender los cálculos realizados, se representa en la figura 7. En ésta, se representa el flujo molar de hidrógeno generado como consecuencia de la reoxidación del óxido original (ahora transformado el hierro metálico). Del área encerrada bajo la curva, se obtiene la cantidad de hidrógeno producido en esta etapa.



$$n_{H_2} = \int_0^{\infty} \dot{n}_{H_2} \cdot dt \quad (ec.1)$$

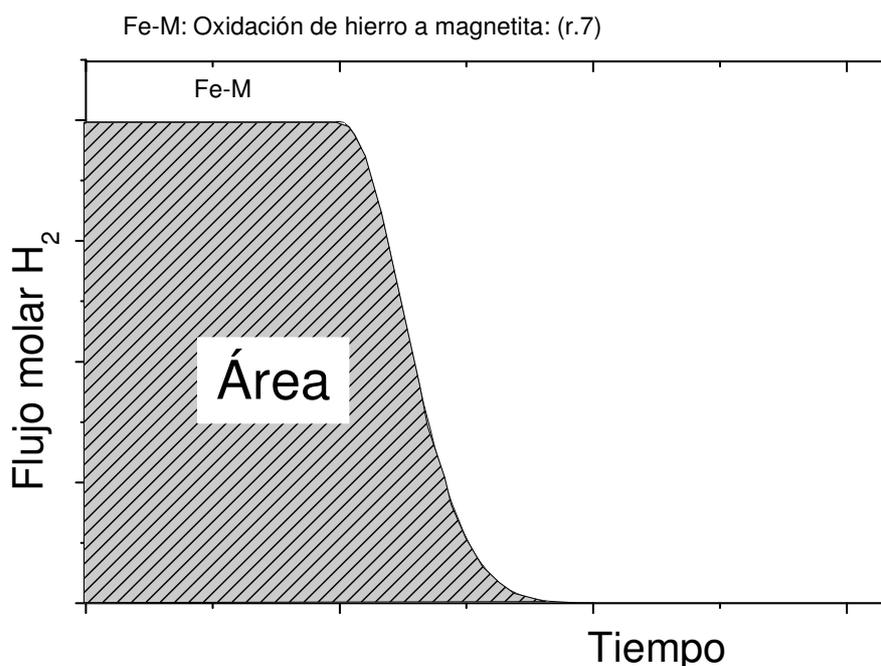
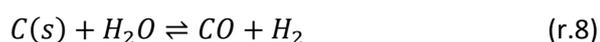


Figura 7.- Representación esquemática del tratamiento de datos resultante de los experimentos de reoxidación del sólido. (los valores de los ejes se han omitido conscientemente con el objetivo de ilustrar el tipo de cálculo).

Durante la reoxidación, también es factible que se produzca la gasificación, al menos parcial, del coque producido en la etapa anterior mediante la reacción (r.8). No obstante, ésta es muy lenta y por tanto el coque se comportará como un inerte durante esta etapa como se mostrará en el capítulo de resultados correspondiente. Esta situación es deseable ya que la eventual producción de CO envenenaría el catalizador de las pilas de combustible en caso de que ese fuera el destino final del hidrógeno producido.



5. Termodinámica del proceso SIP

Se realizó un estudio termodinámico con el fin de determinar “*a priori*”, el alcance teórico de los experimentos. Para ello, se ha empleado el diagrama de *Baur-Glaessner* [Baur y Glaessner, 1903] representado en la figura 8. En él, se representan los ratios de H₂ y CO (se obtienen a partir de la presión parcial de H₂ y H₂O en un caso y CO y CO₂ en otro) correspondientes al equilibrio, en función de la temperatura. Este diagrama tiene como ventaja que es independiente de la expansión volumétrica producida por la reacción.

Los ratios se han calculado del siguiente modo:

$$Ratio H_2 = \frac{\dot{n}_{H_2}}{(\dot{n}_{H_2} + \dot{n}_{H_2O})} \quad (ec.2)$$

$$Ratio CO = \frac{\dot{n}_{CO}}{(\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2})} \quad (ec.3)$$

Por un lado, se obtuvieron datos de equilibrio sólido-gas entre las fases del sólido (línea continua), que resulta ser independiente del reactivo empleado. Por otro lado, la línea punteada representa los datos de equilibrio gas-gas relativos a la descomposición catalítica de la hidroxiacetona y la acetona. Estas últimas, se obtuvieron minimizando la energía libre de Gibbs mediante el programa HSC® 5.1. Analizando dichos equilibrios, se puede ver que en los puntos azul y naranja, señalados como ejemplo, se obtiene mayor ratio de H₂ a elevadas temperaturas durante la descomposición del reactivo (0,91 a 700 °C, punto azul y 0,98 a 800 °C, punto naranja); es decir, se produce mayor cantidad de H₂, el cual es usado como agente reductor durante la primera etapa y lo mismo ocurre con el CO. En cuanto al equilibrio sólido-gas, el ratio de hidrógeno disminuye mientras que el de CO aumenta, como indican las flechas.

El diagrama de *Baur-Glaessner* representado, no está completo. El óxido "triple" puede formar una tercera fase llamada wüstita (FeO). Debido a las condiciones de operación utilizadas (temperatura y presiones parciales), ésta no se produce, por lo que se ha excluido del diagrama.

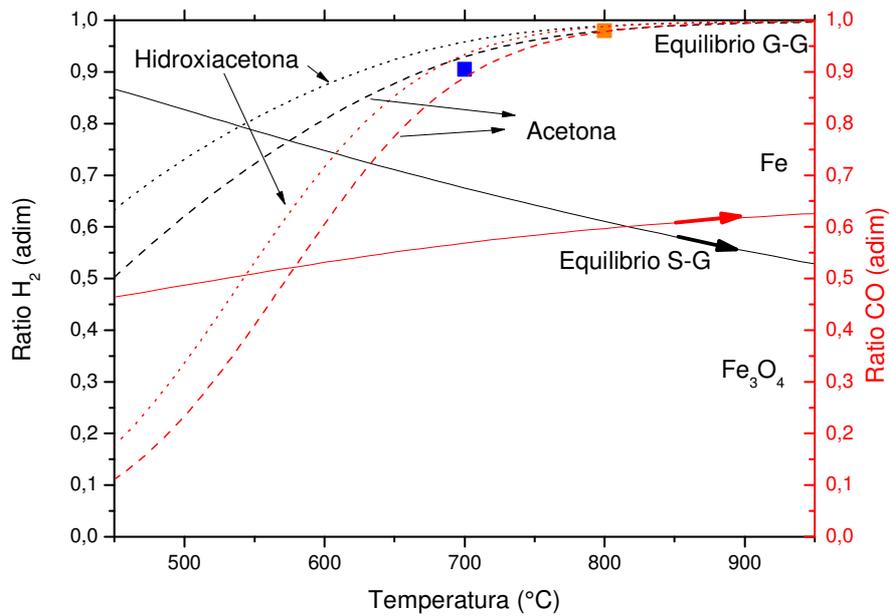


Figura 8.-Diagrama Baur-Glaessner para el sólido y equilibrio G-G para especies gaseosas H₂, H₂O, CO y CO₂

6. Resultados y discusión

En este apartado, se recogen los resultados obtenidos de los experimentos llevados a cabo en este estudio. Se dividirá en el análisis de la etapa de reducción con hidroxiacetona, con acetona y análisis de la etapa de oxidación. Principalmente, se han obtenido datos de flujos molares de la corriente de salida obtenidos en el proceso. En cuanto al sólido, se ha observado de qué manera se ve afectado por las condiciones de operación. Las variables que se han estudiado son: temperatura de reducción (entre 600 y 800 °C), presión parcial del compuesto cetónico en la etapa de reducción (entre 0,05 y 0,15 bar) y la influencia del número de ciclos. Se usó hidroxiacetona y acetona como reactante en la reducción.

Para efectuar el estudio se tomaron como condiciones de referencia las recogidas en la tabla 2. Se introdujeron 2,5 g de sólido en el reactor, cuya mezcla se compuso con 1,687 g de óxido "triple", 0,625 g de sílice y 0,187 g de catalizador. La sílice fue utilizada como diluyente térmico que evita puntos calientes en el lecho y para evitar la eventual aglomeración de sólido. En cuanto a las condiciones de operación, la etapa de reducción se realizó a 700 °C, con un caudal total de 250 NmL/min (0,10 bar de hidroxiacetona/acetona, 0,05 bar Ar como patrón interno y 0,85 bar He). La etapa de oxidación se realizó siempre a 500 °C, con una alimentación de vapor de agua (presión parcial H₂O=0,25 bar). Además se incluyó argón como patrón interno (presión parcial Ar=0,05 bar). Se mantuvieron estas condiciones de oxidación a lo largo de todo el estudio.

Las condiciones de caudal y tamaño de sólido utilizadas son las adecuadas para asegurar que la reacción se produce en régimen de control cinético (ausencia de control difusional externo).

Tabla 2.-Condiciones de operación del experimento de referencia.

2,5 g sólido d_p = 160-200 μm	1,687 g óxido "triple"
	0,625 g sílice
	0,187 g catalizador
Caudal	250 NmL/min
REDUCCIÓN	OXIDACIÓN
0,10 bar cetona	0,25 bar H ₂ O
0,05 bar Ar	0,05 bar Ar
0,85 bar He	0,70 bar He
T = 700 °C	T = 500 °C

6.1 Estudio de la reducción a partir de hidroxiacetona

6.1.1 Descomposición térmica

Se realizó un experimento "en blanco" para observar la evolución de la descomposición térmica de la hidroxiacetona (sin efecto catalítico). Concretamente, el objetivo de este

experimento es conocer los compuestos que se obtienen, y qué conversión de hidroxiacetona tiene lugar a lo largo del tiempo. El experimento se llevó a cabo sin sólido en el reactor, a una temperatura de 700 °C, con una presión total de 1 bar y con una presión parcial de hidroxiacetona de 0,10 bar (1,117 mmol/min).

La hidroxiacetona se descompone en una gran variedad de productos y además su conversión no es completa (63%). En la figura 9, se muestran los flujos molares aproximados obtenidos de dicha descomposición. En ella, se obtiene CO como producto mayoritario, seguido por metanol, metano y acetaldehído. También se obtuvieron pequeñas cantidades de etileno, etanol, acetileno (C₂H₂), CO₂. Así mismo, se descubrió que había una pequeña cantidad de coque alrededor de la placa porosa del reactor.

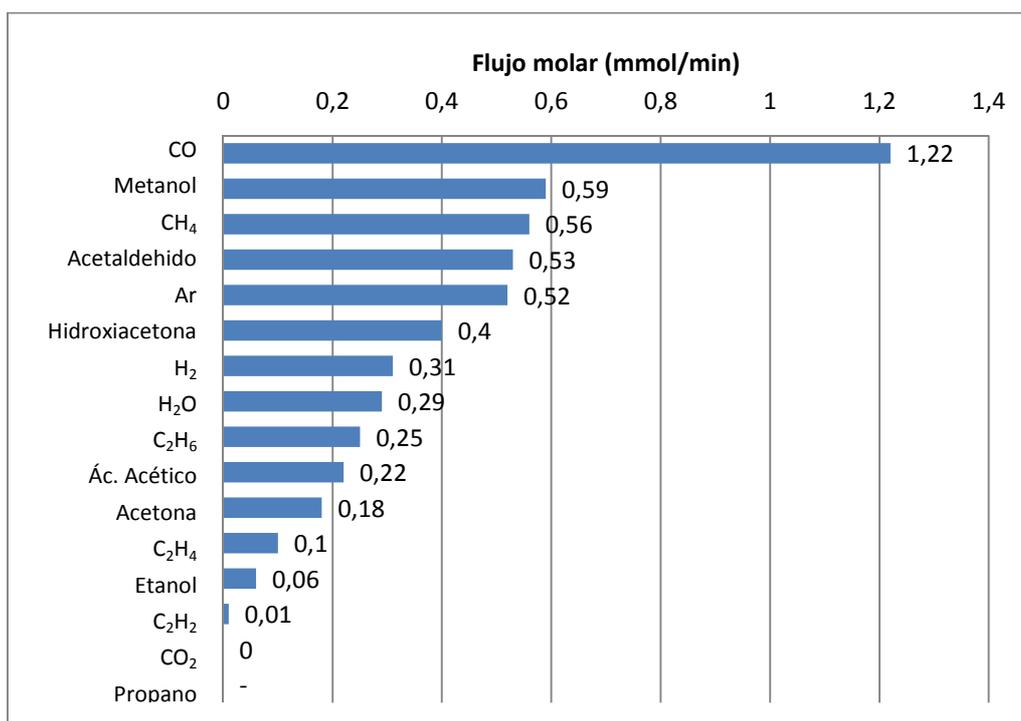
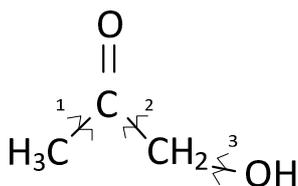


Figura 9.- Flujos molares de los compuestos obtenidos de la descomposición térmica de la hidroxiacetona.

Estos compuestos se obtienen del fraccionamiento en moléculas más pequeñas de la molécula de hidroxiacetona. En la figura 10 se describe tres posibles mecanismos de su descomposición. La rotura de enlace 1 produce la eliminación de un grupo metilo cuyo resultado es la formación de ácido acético por un lado y por el otro de metano. Este metano también puede evolucionar hacia la formación de CO y CO₂. Si es el enlace 2 el que se rompe, se produce acetaldehído y metanol. Mediante la 3, se produce una deshidratación de la que se obtiene acetona y agua. Además, las moléculas formadas todavía se pueden descomponer en especies más sencillas como CO, CO₂, C, H₂ y H₂O.



Mecanismo 1: Formación de ácido acético, CH₄, CO y CO₂

Mecanismo 2: Formación de acetaldehído y metanol.

Mecanismo 3 (deshidratación): Formación de acetona, H₂ y H₂O

Figura 10.- Molécula de hidroxiacetona y sus posibles productos de reacción.

6.1.2 Reducción en presencia de óxido “triple”.

Con el fin de determinar con mayor precisión el comportamiento del óxido “triple” en ausencia de catalizador, se realizó un experimento usándolo en el reactor de lecho fijo. En él se introdujeron 2,12 g de sólido que contiene un 75,15 % de óxido “triple” (en peso), y el resto de sílice manteniendo así constante la cantidad de óxido “triple”. Se alimentaron 250 NmL/min a presión atmosférica, durante todo el experimento con las composiciones descritas en la Tabla 2.

Primero se llevó a cabo la reducción a 700 °C. Se introdujo hidroxiacetona como reactivo con una presión parcial de 0,10 bar, Ar como patrón interno cuya presión parcial fue de 0,05 bar y el resto He. Las líneas de transferencia se mantuvieron a una temperatura de 170 °C para evitar que el reactivo condensara. Se mantuvieron estas condiciones durante 60 min, tiempo suficiente para observar el transcurso de las diferentes etapas.

A continuación, se muestra los flujos molares obtenidos, a lo largo del tiempo, correspondientes a la reducción del primer ciclo (figura 11). Se comprueba mediante GC y MS, que la corriente de gases de salida del reactor no contiene hidroxiacetona. Por tanto, se deduce que el óxido “triple” tiene una función catalítica en su descomposición. Además, funciona como portador de oxígeno (*oxygen carrier*), cediendo éste elemento a la corriente gaseosa. Los productos mayoritarios que se obtienen son CO y H₂. Otros productos minoritarios son: CH₄, CO₂, H₂O, y cantidades despreciables de C₂H₆.

En las sucesivas pruebas, se añadió un catalizador (apartado 1.6), que descompone el CH₄ y C₂H₆ que se producen. Con ello se obtiene mayor cantidad de H₂ y CO y en consecuencia una reducción más rápida y eficiente del sólido.

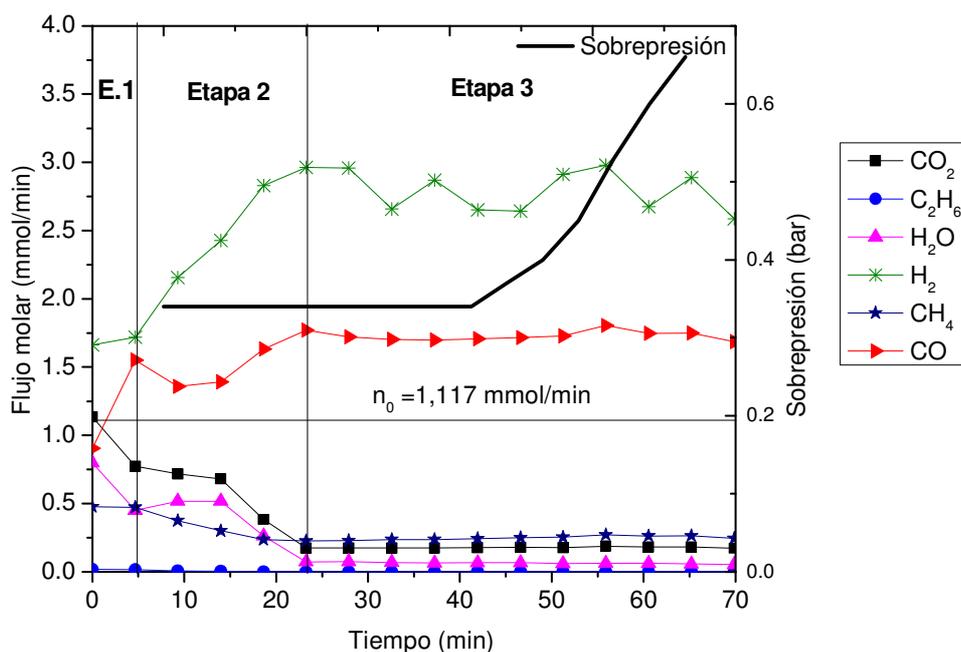


Figura 11.- Flujos molares correspondientes a la reducción del primer ciclo (Óxido "triple", 700 °C, 0,10 bar de hidroxiacetona, 250 NmL/min).

En la figura 11, siguiendo los flujos molares del H₂O y CO₂ se observan las tres etapas descritas de forma genérica en la Figura 6 (capítulo 4). Estas corresponden a la reducción de hematita (Fe₂O₃) a magnetita (Fe₃O₄), de magnetita (Fe₃O₄) a hierro (Fe) y por último, la descomposición térmica de la hidroxiacetona. A continuación se explicará con mayor detalle.

Durante los 5 primeros minutos de reacción, tiene lugar la primera reducción del sólido siguiendo las reacciones (r.1) y (r.2). En ellas, se obtiene CO₂ y H₂O, como productos mayoritarios. En este breve período de tiempo, todo el agente reductor se consume, por lo que se alcanza el mínimo flujo de reactivo y el máximo de producto de toda la etapa.

La segunda etapa ocurre durante los 20 minutos siguientes. En esta etapa, el sólido sufre una segunda reducción mediante las reacciones (r.3) y (r.4). El oxígeno que contiene la magnetita es cedido a la corriente de gases (por oxidación de éstos) y el sólido resultante es hierro metálico. Los flujos molares de esta etapa están limitados por la curva de equilibrio sólido-gas. Esta etapa termina cuando toda la magnetita se ha reducido.

La última etapa ocurre a partir de los 25 minutos en adelante. Se produce cuando todo el sólido se encuentra como hierro metálico. Por lo que, únicamente se produce la descomposición catalítica de la hidroxiacetona. Ésta descomposición es casi completa debido al efecto catalítico del sólido presente en el medio de reacción (hierro). Los flujos molares de los compuestos permanecen constantes a lo largo del tiempo, y corresponden razonablemente con el ratio del equilibrio gas-gas (ecuaciones 2 y 3). Como se ha destacado anteriormente, los productos mayoritarios son CO y H₂. Posiblemente, también se producen las reacciones (r.5) y (r.6) que producen una deposición de coque sobre el lecho.

6.1.3 Experimento de referencia: óxido “triple” + catalizador

Para mejorar el proceso se añadió un catalizador con el fin de reducir la cantidad de metano y etano, los cuales son producidos a través del mecanismo de reacción 1 expuesto con anterioridad en el apartado 6.1.1. Éstas deberían ser evitadas para conseguir un mayor flujo de hidrógeno y monóxido de carbono proveniente de la descomposición, y así reducir los tiempos de reducción. Por tanto, se añadió un catalizador de aluminato de níquel al lecho fijo respecto del cual ya se tenía una considerable experiencia en otras fracciones de bio-oil [Lachén, 2014]. Finalmente, la mezcla final de sólido que se introdujo en el reactor consistió en una masa de 2,50 g compuesto por un 67,48 % de óxido “triple”, 25 % de sílice y el 7,48% restante, de catalizador.

En la figura 12, se representan los flujos molares resultantes a la salida del reactor, medidos mediante GC (puntos) y línea discontinua (MS). En base a ella, la corriente de productos no contiene etano y, además, la cantidad de metano que se produce durante la descomposición es mínima (0,05 mmoles/min), como se esperaba del cálculo termodinámico.

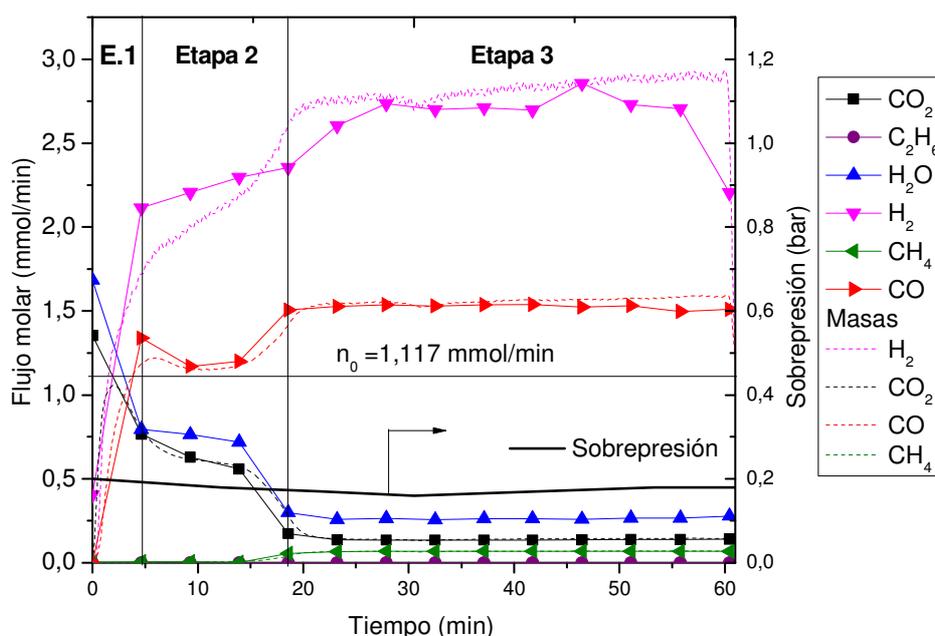


Figura 12.-Flujos molares correspondientes a la reducción del primer ciclo de los experimentos en presencia de óxido “triple”+ catalizador (700 °C, 0,10 bar de hidroxiacetona, 250 NmL/min).

En adelante, se van a utilizar las curvas de ratio de CO respecto al tiempo debido a que la columna cromatográfica es más sensible al CO y CO_2 en las condiciones de análisis. De esta manera se pretende simplificar la interpretación de los resultados. Las curvas correspondientes a las ratios de H_2 y flujos molares se encuentran en el anexo H.

En la figura 13 se representa la ratio de CO con catalizador (línea negra) y sin catalizador (línea roja). Como se puede ver, la ratio de CO en la etapa 2 se acerca más al equilibrio sólido-gas, por lo que se comprueba que el catalizador ayuda al sistema a disminuir los tiempos de reducción (19 min con catalizador y 24 min sin él).

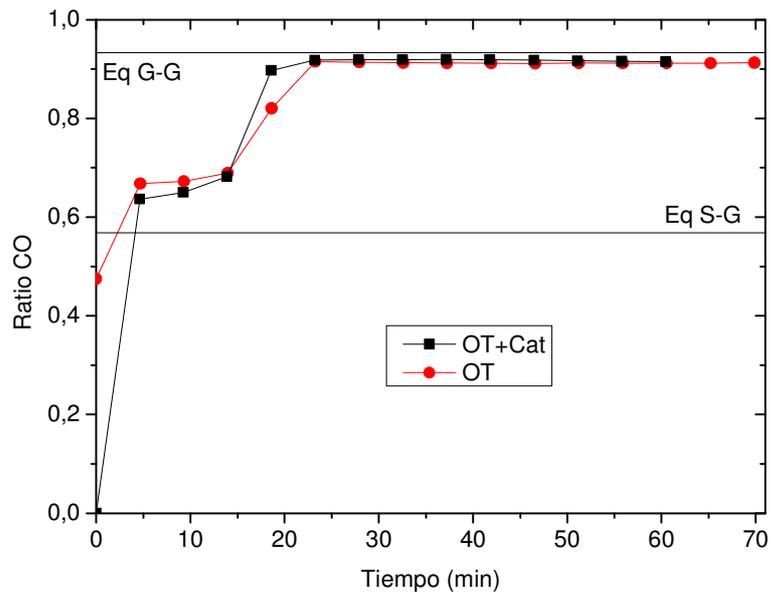


Figura 13.-Comparación de la ratio de CO obtenido en la primera reducción sin y con catalizador (700 °C, 0,10 bar de hidroxiacetona, 250 NmL/min).

La descomposición de metano sigue la reacción r.9. Su efecto se puede ver más claramente en el balance elemental de carbono, entre la entrada y la salida del reactor, representado en la figura 14. Aquí se observa que, la cantidad de carbono que se acumula en el reactor a lo largo de la etapa, es mayor cuando se usa catalizador además del óxido “triple”.

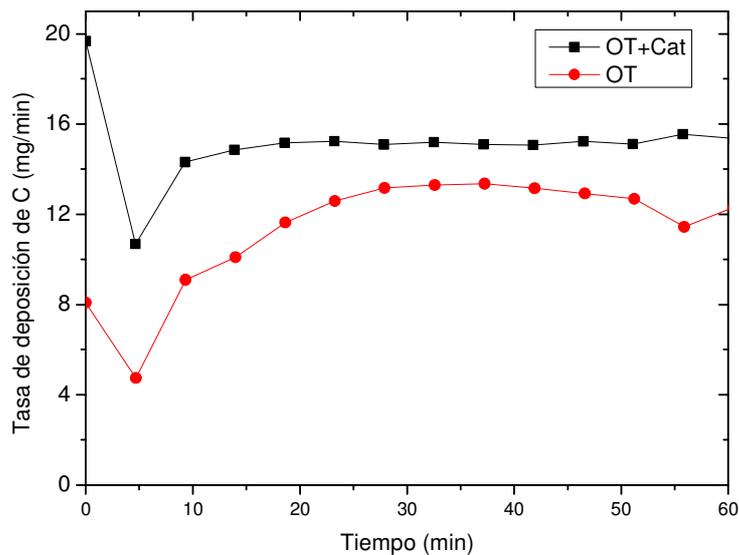


Figura 14.- Comparación de la deposición de coque producida en la primera reducción sin y con catalizador (700 °C, 0,10 bar de hidroxiacetona, 250 NmL/min).

6.1.4 Influencia de la temperatura de reducción

Para determinar cuál es la temperatura óptima de reducción, se realizaron experimentos en los que se varió la temperatura de dicha etapa entre 600 y 800 °C cada 50 °C, manteniendo las mismas condiciones que en el experimento de referencia (2,5 g sólido, 250 NmL/min, 0,10 bar de hidroxiacetona; ver Tabla 2).

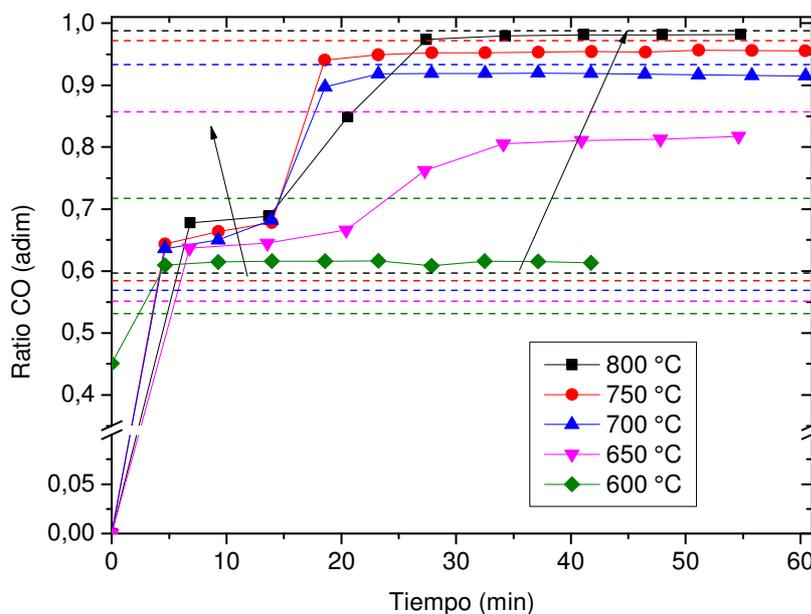


Figura 15.-Ratio de CO correspondiente a diferentes temperaturas de reducción del primer ciclo (Óxido “triple”+Cat, 0,10 bar de hidroxiacetona, 250 NmL/min).

En la primera etapa se produce la reducción de hematita a magnetita. Esta reacción es muy rápida, CO y H₂ son consumidos rápidamente, por lo que sus flujos presentan valores mínimos. Por el contrario se obtiene la máxima cantidad de CO₂ y H₂O, productos de las reacciones (r.1) y (r.2). Como resultado sus ratios son mínimas durante esta etapa como se observa en la figura 15. El oxígeno “extra” es aportado por el óxido.

Durante la segunda etapa, la ratio de CO mantiene un comportamiento estable. La duración de esta “meseta” es variable dependiendo de la temperatura. Cuánto más baja es la temperatura, mayor es su duración. Los valores estabilizados que se observan en esta etapa, se deben al equilibrio sólido-gas, tal y como se describirá en la figura 16.

La tercera etapa corresponde con la reducción completa del sólido. Cuanto mayor es la temperatura a la que se ha verificado la reducción, mayor es el valor de la ratio (independientemente de que se trate de la de H₂ o la de CO). Estos valores coinciden razonablemente con los predichos por el equilibrio G-G, calculados a partir de la minimización de la energía libre de Gibbs (ΔG°) mediante el software HSC[®] 5.1.

En la figura 16, se puede ver el alcance de la reacción con respecto al equilibrio. Se han representado (puntos coloreados) la ratio de CO (ecuación 3) en el eje de ordenadas, frente a

la temperatura (en el eje de abscisa) superponiéndolo en un diagrama de *Baur-Glaessner* [Baur y Glaessner, 1903] (que representa el equilibrio entre fases sólidas). La línea punteada muestra el equilibrio teórico G-G calculado a partir de la minimización de la energía libre de Gibbs. Se observa que, a altas temperaturas (>700 °C), se alcanza el equilibrio teórico de la descomposición catalítica de la hidroxiacetona debido a que es una reacción gas-gas cuya velocidad es rápida. A temperaturas menores, esta reacción está menos favorecida por lo que se aleja cada vez más del equilibrio. Los puntos en color magenta representan la ratio de CO, calculada a partir de las composiciones de gas en la “Etapa 2”, en la que el sólido está reduciéndose de magnetita (Fe_3O_4) a hierro metálico. La curva negra de trazo continuo se corresponde con el equilibrio teórico entre estas dos fases sólidas. Puede apreciarse claramente que los valores experimentales (cuadrados color magenta) se alinean muy bien con la curva del equilibrio teórico de fases no llegando en ningún caso a superponerse. Para todas las temperaturas, la distancia entre el valor experimental y el teórico, es prácticamente idéntica. Este efecto es consecuencia de que la reacción que se produce es de tipo sólido-gas con una velocidad más lenta que el caso anterior y por tanto es necesario un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio.

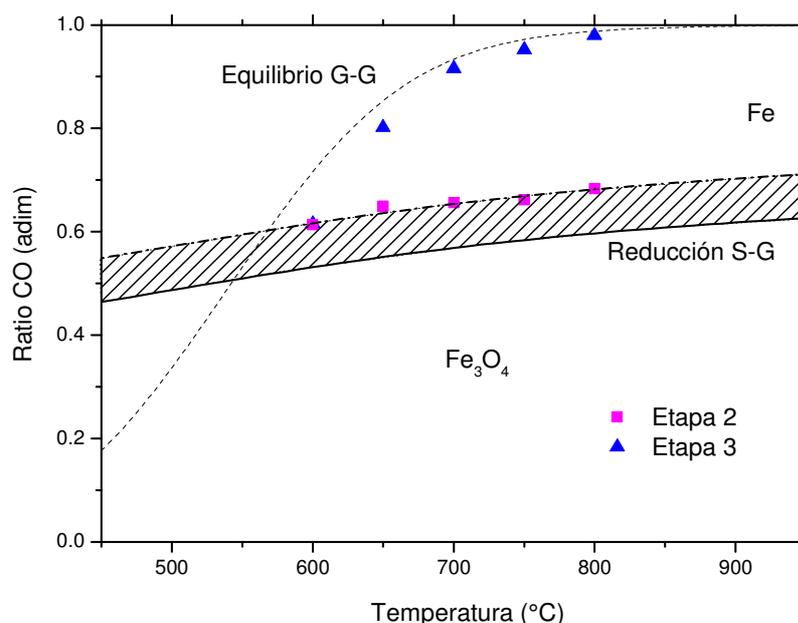


Figura 16.- Diagramas de *Baur-Glaessner* donde se representan las ratios de CO obtenidas a las distintas temperaturas estudiadas.

6.1.5 Influencia del número de ciclos

En este apartado, se analiza el efecto de la repetición continuada de ciclos redox sobre el comportamiento del sólido y de los gases producidos durante las etapas de reducción-oxidación. En la figura 17, se muestran exclusivamente las ratios de CO_2/CO (ecuación 3) durante la reducción de los diferentes ciclos realizados, para las condiciones del experimento de referencia (óxido “triple” y catalizador, 700 °C, 0,10 bar de hidroxiacetona, 250 NmL/min).

La comparación de la etapa de reducción del segundo ciclo respecto a la del primero, muestra que la ratio de CO aumenta al aumentar el número de ciclo. Esto se debe a que el sólido disponible, capaz de reaccionar con la corriente gaseosa, es menos abundante con la sucesión de ciclos. Conforme avanza el número de etapas, el sólido que constituye el lecho está sometido a una repetitiva reducción y aumento del tamaño de partícula [Bleeker, 2009] (e.g. reducción y oxidación sucesivas), que se traduce en una pérdida de reactividad del sólido por la sinterización. Los granos se fusionan, de manera que se produce un aumento del tamaño de éstos. En consecuencia, los gases reactivos ven muy restringida su accesibilidad al material sólido reactivo, lo que se traduce en una aparente (y real) disminución de la velocidad de reacción. Además, el coque formado durante la etapa de reducción, también contribuye a dificultar el contacto entre reactantes sólidos y gaseosos por ocupación de centros activos del catalizador y del sólido.

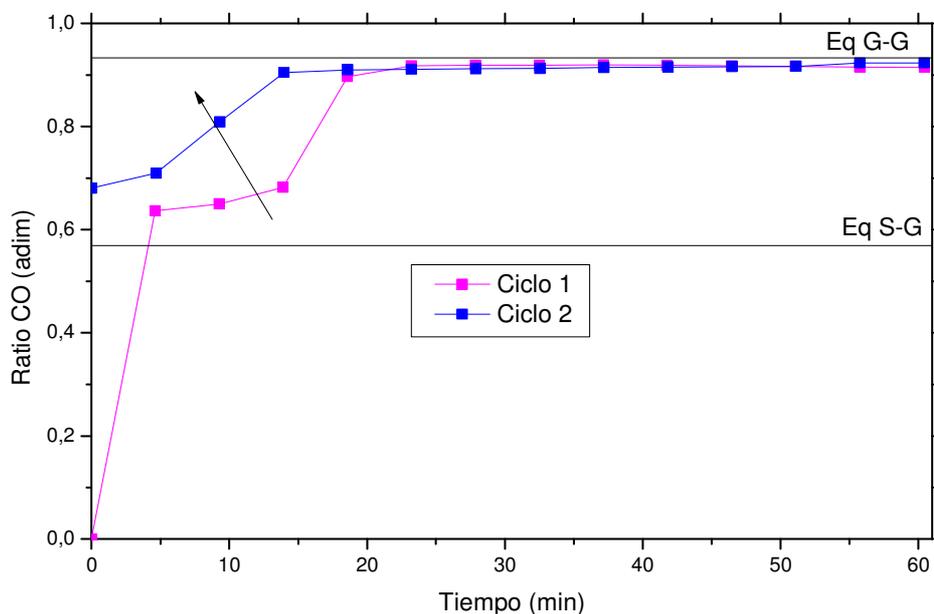


Figura 17.- Ratio CO correspondiente al experimento de referencia (Tr+Cat, 700 °C, 250 NmL/min, 0,10 bar de hidroxiacetona).

En la figura 18, se muestra la ratio de CO que corresponde a los experimentos realizados a temperaturas más altas (700, 750 y 800 °C). A bajas temperaturas, la intensa deposición de coque impidió la realización de más de un ciclo reducción-oxidación. Esta deposición provoca un aumento de la sobrepresión del sistema, por lo que se detuvo el experimento cuando ésta alcanzó 1 bar aproximadamente, previniendo de este modo el soltado de cualquiera de los tubos de transferencia, previos o posteriores al reactor. En dicha figura, se observa que, durante la etapa en la que el sólido ya ha sido completamente reducido, y por tanto sólo se produce la descomposición catalítica (línea punteada), se alcanza el equilibrio en todos los ciclos.

El equilibrio sólido-gas, correspondiente a la reducción de magnetita a hierro metálico (ver Figura 8 como ejemplo), se representa en el diagrama de Baur-Glaessner (Figura 18) mediante la curva continua. A partir del primer ciclo, para el cual ya se observa una trayectoria paralela a la curva de equilibrio, los resultados experimentales correspondientes al segundo ciclo se alejan más de la curva de equilibrio para las temperaturas de 700 y 750 °C. En el caso de 800 °C la ratio de CO es prácticamente coincidente con la obtenida para el primer ciclo. Este fenómeno puede deberse, por un lado, a la pronunciada sinterización debida a la operación a altas temperaturas, y por otro, al aumento de la cinética de reducción, lo que conjuntamente consigue un efecto de aproximación al equilibrio mayor que la lograda a temperaturas más bajas. En todo caso es digno de destacar que el valor de la ratio, tanto en el primero como en el segundo ciclo, no consiguen aproximarse hasta la curva predicha teóricamente para el equilibrio de fases sólidas.

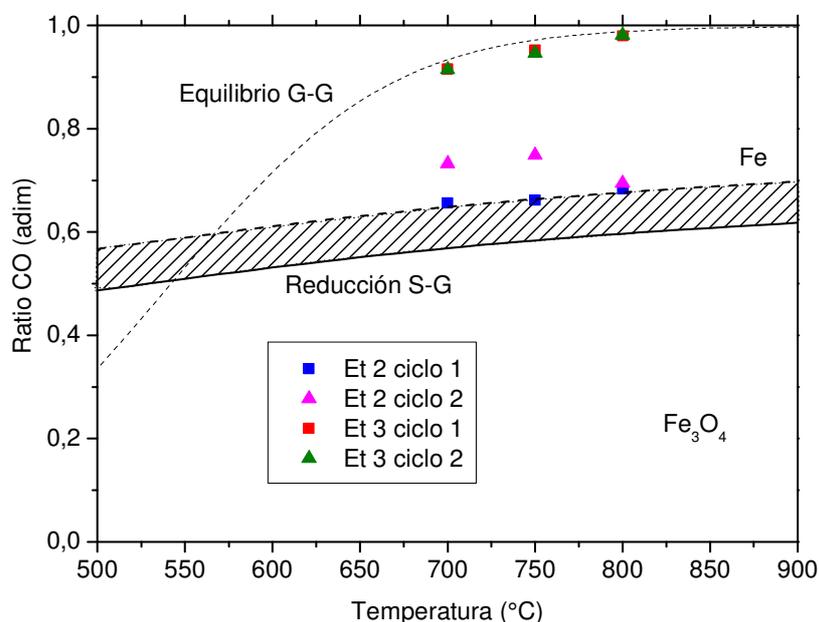


Figura 18.- Diagrama de Baur-Glaessner con diferentes ciclos.

6.2 Estudio de la reducción a partir de acetona.

6.2.1 Experimento de referencia: óxido “triple” + catalizador

En primer lugar, se realizó un experimento en condiciones similares a las del experimento referencia (ver Tabla 2). Se introdujo una alimentación con 0,10 bar de acetona, en lugar de hidroxiacetona, 0,05 bar de Ar y se mantuvieron el resto de condiciones iguales (2,50 g de sólido, 700 °C, 250NmL/min). En este caso, se pudo trabajar a una temperatura en la línea inferior de 130°C, ya que, la temperatura de evaporación de la acetona es menor (56 °C en condiciones normales de presión). También, cabe esperar una mayor formación de coque

debido a que la relación Carbono/Oxígeno (C/O), es mayor en la acetona (3/1 en la acetona - C_3H_6O -, y 3/2 en hidroxiacetona - $C_3H_6O_2$ -). Esto produce una corriente de gases con un mayor carácter reductor, lo que favorece asimismo la formación de coque (C), frente a la producción de CO y/o CO_2 . Por tal motivo se acortó el tiempo de reducción a 43 min (frente a los 60 utilizados en los experimentos con hidroxiacetona), para disminuir el coque producido.

En la figura 19, están representados los flujos molares de la corriente de salida en función del tiempo durante la primera reducción. Al igual que con hidroxiacetona, con acetona también se observan las tres etapas que tienen lugar durante la reducción del sólido a hierro metálico (detalladas en el apartado 6.1.2). El cambio más destacable respecto a la hidroxiacetona es que la cantidad de CO se ha reducido de 1,52 a 0,93 mmol/min, el resto de gases presenta una concentración similar. Además el tiempo necesario para reducir el sólido ha aumentado de 15 a 20 minutos aproximadamente.

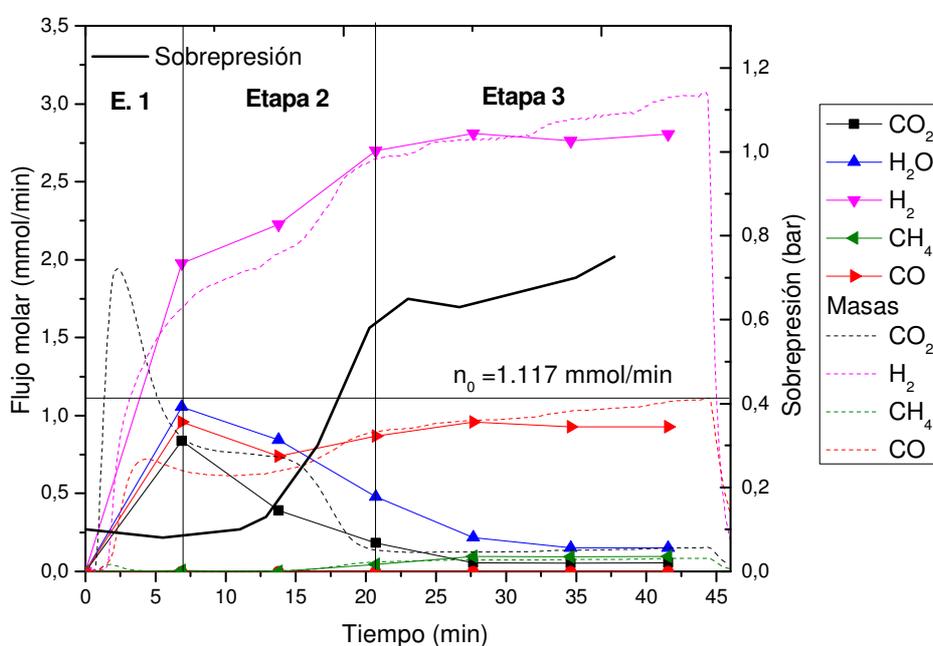


Figura 19.- Flujos molares correspondientes a la reducción del primer ciclo (Óxido "triple"+Cat, 700 °C, 0,10 bar de acetona, 250 Nml/min).

También tiene lugar la reacción de *Boudouard* inversa (r.6). El coque depositado provoca una disminución de reactividad del sólido y un aumento de la presión del sistema. Esto conlleva que sólo se haya podido realizar un único ciclo de reducción-oxidación, mientras que con hidroxiacetona se pudieron realizar dos.

Igualmente a lo que ocurría con la hidroxiacetona, el desfase en el balance atómico se mantiene aproximadamente constante a partir del minuto 15, lo que implica una velocidad de deposición aproximadamente constante, y que está de acuerdo con la estructura detectada para el coque depositado. Este aspecto será descrito con mayor profusión en el apartado 6.4 de esta memoria. También es de destacar el hecho de que el aumento de la pérdida de carga en el reactor comienza aproximadamente a los 12 minutos, coincidiendo aproximadamente en

la “etapa 2” (reducción de hematita a hierro metálico, ver figura 8), con el punto de inflexión del perfil de hidrógeno.

Puesto que no es posible determinar la cantidad de carbono depuesto a lo largo del tiempo, se ha llevado a cabo un balance elemental al carbono. En la figura 20 se representa esta deposición, comparando el desfase en el balance de carbono en un experimento de referencia con hidroxiacetona y acetona. Se puede comprobar que con acetona se produce más cantidad de coque que con hidroxiacetona como ya se suponía debido a la relación C/O.

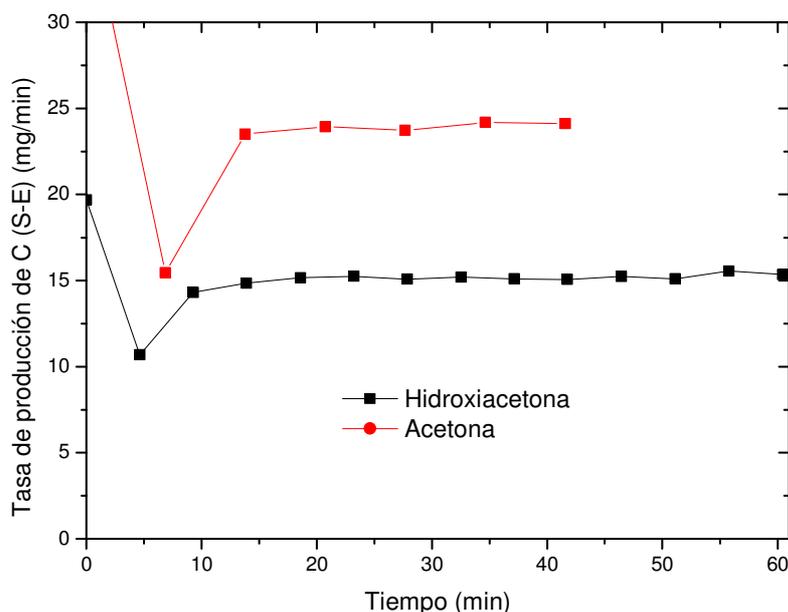


Figura 20.- Deposición de coque en la reducción con hidroxiacetona y acetona para un experimento en las condiciones de referencia (ver Tabla 2)

6.2.2 Influencia de la temperatura de reducción

Al igual que en el caso anterior, se realizaron experimentos en los que se varió la temperatura de reducción, entre 650 y 800 °C para analizar su influencia. En este caso, y teniendo en cuenta lo ocurrido con la hidroxiacetona, no se realizó el experimento a 600 °C, debido a la escasez de datos que se obtendrían. El resto de condiciones, se mantuvieron idénticas al experimento de referencia anteriormente descrito (2,50 g de sólido, 250 NmL/min, 0,10 bar de acetona, 0,05bar Ar).

Observando la figura 21, se ve cómo al aumentar la temperatura la ratio de CO aumenta. La descomposición catalítica sigue la misma tendencia, al aumentar la temperatura, aumenta la ratio de CO. Este comportamiento es similar al obtenido usando hidroxiacetona como reactivo.

Siguiendo el mismo razonamiento que con hidroxiacetona (problemas de sinterización y deposición de coque), se llega a la conclusión de que la temperatura óptima de reducción es 700 °C ya que el tiempo de reducción es menor.

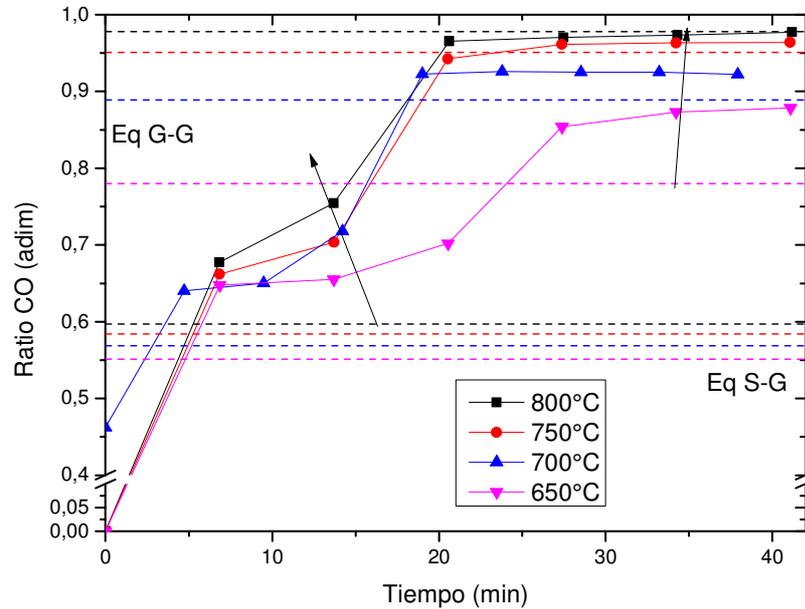


Figura 21.- Ratio de CO correspondiente a diferentes temperaturas de reducción del primer ciclo (Óxido "triple"+Cat, 0,10 bar de acetona, 250 Nml/min).

Al igual que ya se hiciera con la hidroxiacetona, en la figura 22, se han representado la ratio de CO en el diagrama de *Baur-Glaessner*. En este caso, se observa que se alcanza el equilibrio razonablemente bien en todos los casos estudiados para las composiciones G-G. En cuanto al equilibrio S-G, se observa la misma tendencia que con hidroxiacetona: no se alcanza el equilibrio pero todos los puntos distan aproximadamente lo mismo del equilibrio.

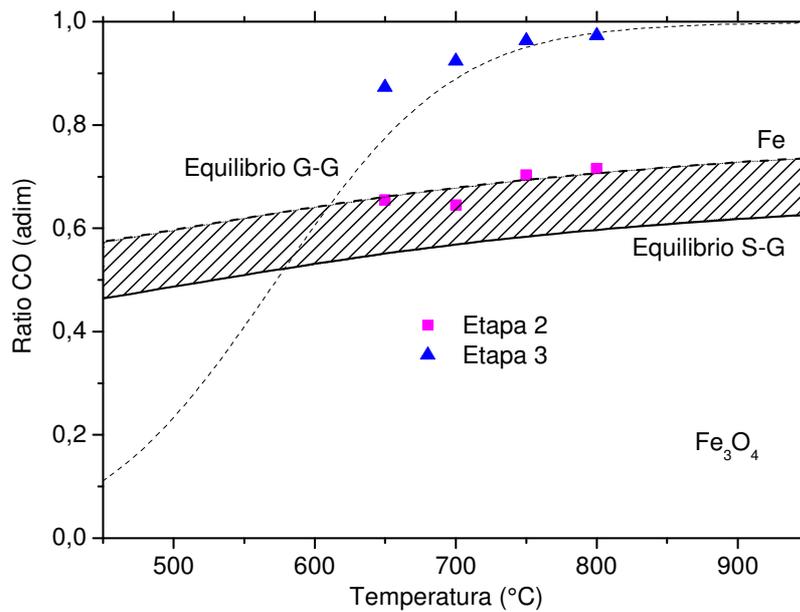


Figura 22.- Diagrama de *Baur-Glaessner* representando diferentes temperaturas para los equilibrios utilizando acetona como reactivo

6.2.3 Influencia de la presión parcial de reactivo

Se realizaron diferentes experimentos para conocer la influencia de la concentración de acetona de la alimentación en la etapa de reducción. Para ello, se llevaron a cabo experimentos variando la presión parcial de acetona en la alimentación entre 0,05 y 0,15 bar, siendo el resto de condiciones iguales al experimento de referencia.

En la figura 23, se muestra la ratio de CO obtenida en dichos experimentos. Analizando los resultados se tiene que, con un aumento de la presión parcial de acetona, se produce una disminución del tiempo de reducción del sólido. Como resultado se tiene que, con una presión parcial de 0,15 bar de acetona en la alimentación, al sólido le cuesta reducirse 21 min, mientras que en los demás casos, tarda 27 min y 34 min (0,10 bar y 0,05 bar respectivamente).

Para una mejor comparación se expone la ratio de CO en función del tiempo durante la reducción. En él se ve que, en la primera etapa no influye notablemente la concentración de reactivo, ya que, la reacción es muy rápida. Las diferencias se encuentran en la reducción de magnetita a hierro metálico. Se confirma que cuanto menor es la presión parcial de acetona en la alimentación, más tiempo cuesta reducir todo el sólido ya que con un flujo de reactivo menor, se está introduciendo menos cantidad en el mismo intervalo de tiempo.

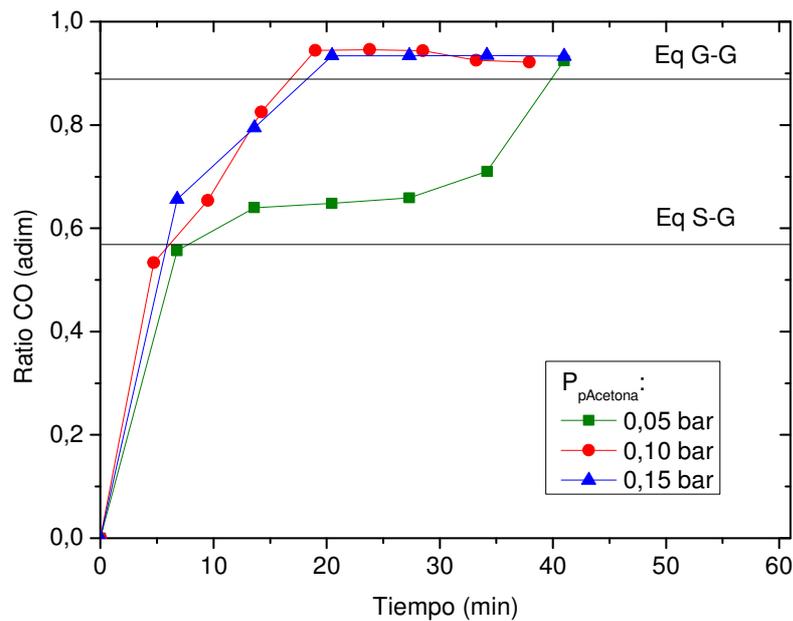


Figura 23.- Ratio de CO correspondiente a diferentes concentraciones de acetona en la alimentación en la reducción del primer ciclo (Óxido "triple"+Cat, 700°C, 250NmL/min).

6.3 Etapa de oxidación tras reducción con hidroxiacetona

En las secciones anteriores, se ha estudiado el primer paso del proceso y cómo influyen ciertas variables (reactivo, temperatura, presión parcial y número de ciclo), en la reducción del sólido. Ahora se analizará la etapa de oxidación y cómo le afectan dichas variables tras la reducción con hidroxiacetona.

Tras la etapa de reducción, el sólido se encuentra como hierro metálico, pero también se ha visto afectado por la sinterización y la deposición de coque en mayor o menor medida. Su oxidación se realiza alimentando vapor de agua como agente oxidante. Como consecuencia se produce una corriente de hidrógeno de alta pureza.

La oxidación se llevó a cabo siempre a una temperatura de 500 °C, independientemente de la temperatura utilizada durante la reducción previa. Se alimentó un caudal total de 250 NmL/min a presión atmosférica (0,25 bar de vapor de agua, 0,05 bar de Ar –patrón interno- y el resto He). Se mantuvieron estas condiciones en la realización de todos los experimentos llevados a cabo en el presente estudio. Los resultados obtenidos en la etapa de oxidación, tras la reducción del experimento de referencia (2,50 g de sólido, 700 °C y 0,10 bar de hidroxiacetona), se representan en la figura 24.

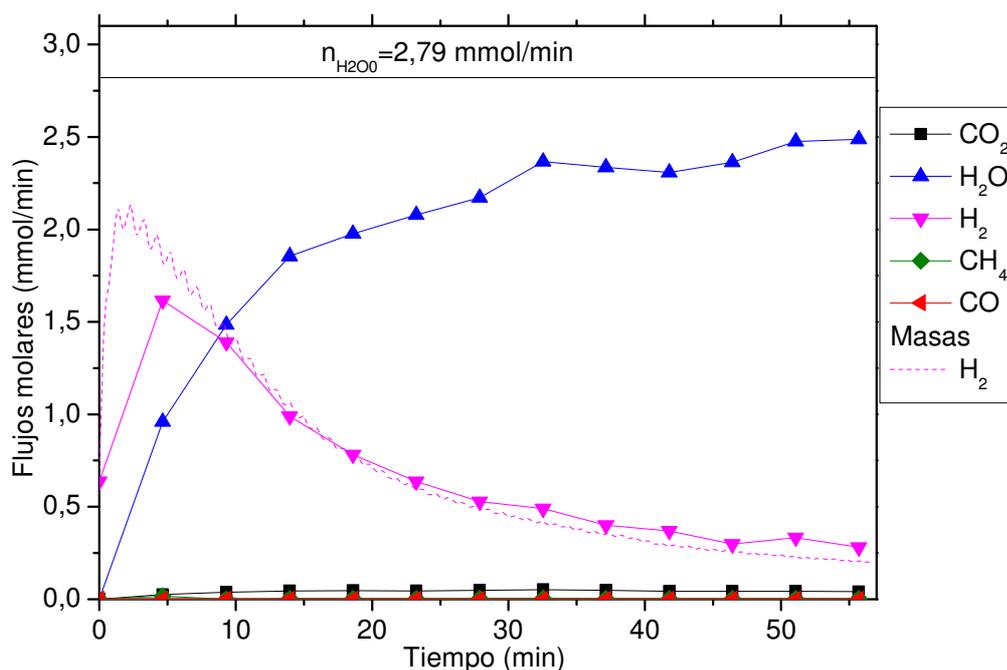


Figura 24.-Flujos molares correspondientes a la oxidación del primer ciclo del experimento de referencia (Óxido "triple"+Cat, 500 °C, 0,25 bar de H₂O, 250 NmL/min).

Durante la oxidación, el hierro metálico se oxida a magnetita mediante la reacción (r.7). En la gráfica, se observa como el flujo de agua a la salida del reactor aumenta con el tiempo, mientras que el hidrógeno obtenido disminuye de forma complementaria. Esto es debido al consumo progresivo del hierro metálico que se transforma en magnetita. Al principio, hay mucho hierro en el medio que reacciona con el vapor de agua y, por tanto, se produce la mayor parte del hidrógeno total obtenido. Con el paso del tiempo, disminuye la cantidad de hierro presente y por tanto, la cantidad de agua que se obtiene a la salida es mayor (reacciona menos) y la de hidrógeno menor. El vapor de agua no es capaz de oxidar completamente al sólido hasta Fe₂O₃ en las condiciones utilizadas (presión parcial de vapor de agua, hidrógeno y temperatura) por las limitaciones termodinámicas. Por ello, el sólido se encontrará como magnetita en vez de hematita.

Durante toda la etapa de oxidación, también se obtienen pequeñas cantidades de CO₂ (0,05 mmol/min aproximadamente que corresponde a un 0,59%). Esto se produce al entrar en contacto el agua y el coque depositado en la etapa anterior, produciéndose la gasificación del coque (r.8). Esta reacción tiene una velocidad lenta debido a las relativamente bajas temperaturas de trabajo. Aunque la cantidad de CO₂ producido no es nula, se considera que es suficientemente baja como para no entorpecer la operación de una PEMFC.

A partir de aquí, se puede realizar otro ciclo de reducción-oxidación y se obtendría más hidrógeno sin necesidad de renovar el sólido. A partir del segundo ciclo, la etapa 1 de la

reducción no se verificaría, ya que se parte de magnetita en vez de hematita (se observa solo un escalón).

6.3.1 Influencia de la temperatura de reducción

En este apartado se estudiará cómo afecta la temperatura de reducción en la subsiguiente etapa de oxidación. Para ello, se obtuvieron los flujos molares de agua e hidrógeno a la salida, habiendo realizado la etapa de reducción a distintas temperaturas alimentando hidroxiacetona.

En la figura 25, se han representado los flujos molares referidos a tres temperaturas de reducción (800 °C, 700 °C y 600 °C). En ella se observa un aumento del tiempo de reacción y menores flujos de hidrógeno a mayores temperaturas de reducción. Este fenómeno se ve reflejado sobre todo en la pendiente de la curva (velocidad de reoxidación), la cual disminuye cuando dicha temperatura aumenta. Esto es resultado de la sinterización que sufre el sólido durante la reducción, la cual es mayor a elevadas temperaturas. Las partículas de sólido aumentan su tamaño de grano durante la oxidación, llevando a la coalescencia de éstos que tienden a agruparse. Como consecuencia, disminuye su superficie específica [Bleeker et al., 2007]. Esto provoca una disminución de la cinética del proceso, por la dificultad del reactante para alcanzar el núcleo de hierro interno en el grano.

De entre las temperaturas estudiadas para la etapa de reducción, 700 °C parece la más adecuada, ya que el sólido sufre un menor desgaste (la sinterización y la deposición de coque son moderadas) por lo que se puede realizar más de un ciclo reducción-oxidación y por tanto, obtener mayor cantidad de hidrógeno por partícula de hierro.

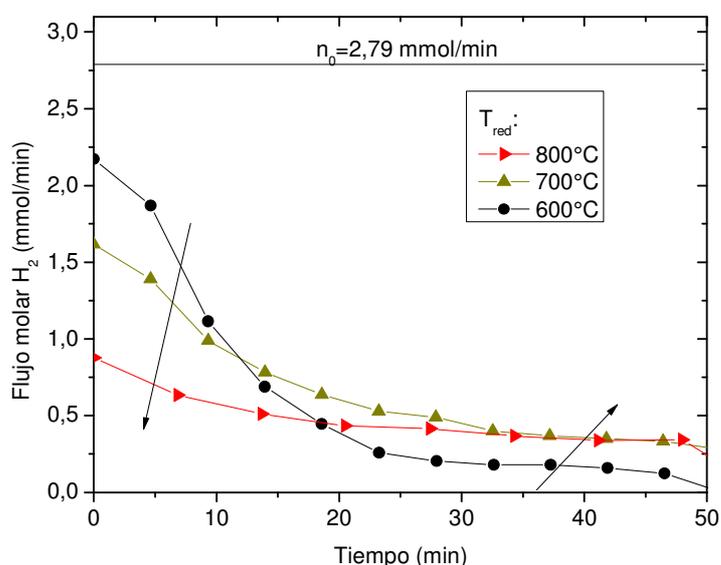


Figura 25.- Flujos molares correspondientes a la oxidación con diferentes temperaturas de la reducción (Óxido "triple"+Cat, 0,10 bar, 250 NmL/min).

6.3.2 Influencia del número de ciclos

En este apartado se estudiará cómo afecta el número de ciclos durante la oxidación (500 °C). Para ello, se obtuvieron los flujos molares de agua e hidrógeno a la salida tras una reducción a 700 °C.

En la figura 26 se observa que con cada ciclo la oxidación del sólido conlleva más tiempo. Es el resultado de la sinterización. Como en el caso anterior, se produce un aumento del tamaño de grano que crea una resistencia difusional del gas adicional hacia el interior de la partícula no reaccionada. Las diferencias, aunque son constatables no son suficientemente significativas como para concluir que en dos ciclos ha cambiado sustancialmente su comportamiento.

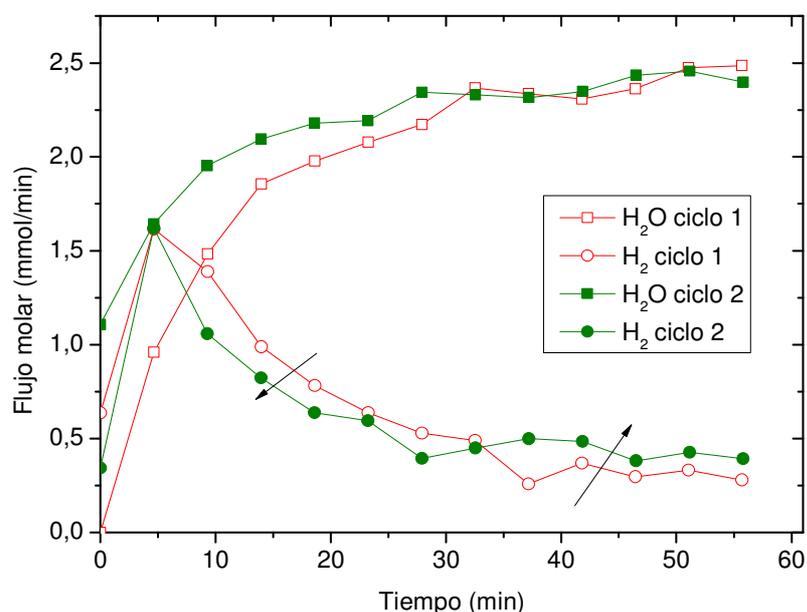


Figura 26.- Flujos molares correspondientes a diferentes ciclos en la oxidación (Óxido “triple”+Cat, 700°C, 250NmL/min).

6.4 Análisis de las deposiciones de carbono

Durante la reducción, se produce una deposición de coque debido a la desproporción de CO (Boudouard inversa, r.6) y a la descomposición de metano (r.9). Estas reacciones están catalizadas tanto por el hierro como por el níquel presentes en el lecho [Acomb et al., 2014].

La figura 27 muestra la formación de nanotubos que tiene lugar en la superficie de la partícula del catalizador. El CO interactúa con el catalizador y se produce la reacción de Boudouard inversa (r.6). El hidrógeno producido, se desprende en forma de gas y el carbono se queda adsorbido en la superficie. Con el transcurso del tiempo, aumenta la concentración de carbono adsorbido y comienza a difundir hacia zonas de menor concentración, por el interior de la partícula de níquel que se mantiene en la punta del incipiente filamento. Una vez que ha difundido, el carbono precipita formando el nanotubo o nanofibra. Por tanto, con la sucesiva producción de coque en la superficie de la partícula, se produce un nanotubo hueco que va

creciendo con el tiempo. Dependiendo de los átomos que rodeen al níquel, el nanotubo crecerá desde la base, si la interacción con los átomos cercanos es fuerte, o desde la punta, si es débil [Li et al., 2011]. En el primer caso, las partículas de níquel están incluidas en el aglomerado y, el segundo caso, se puede ver en el Anexo G, figura 54b.

Este coque, se deposita sobre las partículas de níquel produciendo una desactivación del mismo. Por otro lado, el coque es inerte durante la etapa de oxidación [Plou et al., 2014].

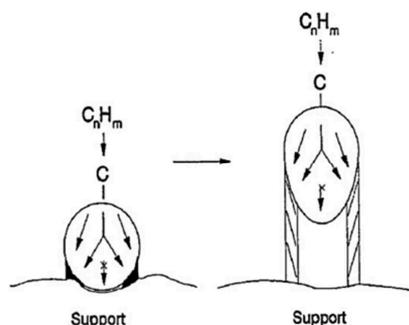


Figura 27.- Representación de la formación de nanotubos de carbono.

A continuación, se muestra el resultado del análisis TEM, realizado en el *Servicio de microscopía electrónica* de la Universidad de Zaragoza, del sólido recogido tras los experimentos realizados a 650 °C, 250 NmL/min, 0,10 bar de reactivo y un ciclo reducción-oxidación, es decir que las especies que se espera encontrar son Fe_3O_4 y el catalizador compuesto por Ni y Al .

En las imágenes obtenidas, se observó que se producen las mismas estructuras independientemente del reactivo utilizado (acetona o hidroxiacetona), aunque las imágenes que se han elegido correspondan a diferente reactivo. En la figura 28, se observa un aglomerado presente en la imagen (a). En esta estructura se ha detectado la presencia de Ni, Al, O y C por lo que se deduce que se observa la deposición de coque producida por el catalizador ($NiO/NiAl_2O_4$). Las cristalitas de níquel que se han formado en la superficie forman nanotubos (CNT) largos y de pequeño diámetro, en torno a 15 nm. Por otro lado, se encuentran partículas de hierro, las cuales forman nanofibras (CNF) de mayor diámetro (alrededor de 50 nm), más cortas y peor definidas. En la imagen (b) se aprecia la presencia de una partícula de hierro y como está rodeada de un entramado de CNF. Debido a que no hay oxígeno, se concluye que esta partícula no ha sido oxidada debido a la resistencia que impone el carbono que la rodea.

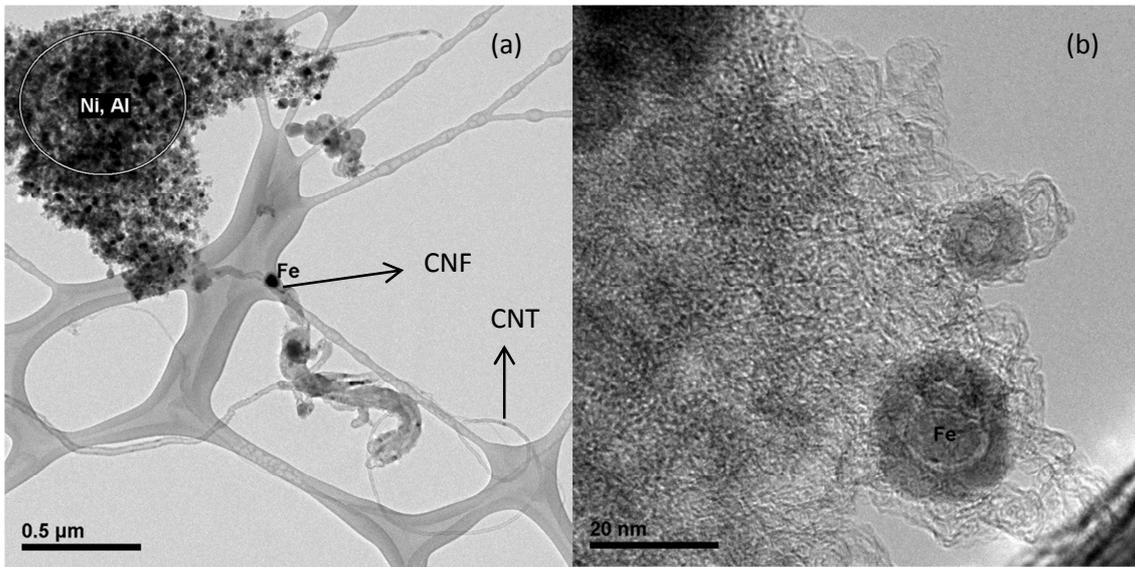


Figura 28.-Análisis TEM del sólido: 650 °C, 1ciclo redox, 250 NmL/min, (a) 0,10 bar de acetona, (b) 0,10 bar de hidroxiacetona.

7. Conclusiones

En la búsqueda de una alternativa energética a los recursos fósiles, este estudio tiene como objetivo identificar el comportamiento de un óxido redox basado en óxido de hierro para la producción de hidrógeno a partir de biomasa. Concretamente, la hidroxiacetona y la acetona se han seleccionado como componentes mayoritarios de la fracción cetónica de los *bio-oils*. Su descomposición se usa para reducir los óxidos de hierro utilizados en el proceso “*steam-iron*”. Como etapas previas a la desarrollada en el presente PFC, se han estudiado las fracciones alcohólica y ácida de los mencionados *bio-oils*. La información recopilada en este estudio constituirá, junto con las anteriormente citadas a la modelización del comportamiento de un *bio-oil* real producido a partir de distintas materias primas y condiciones de operación.

Para llevar a cabo este propósito, en primer lugar, se estudió el papel del óxido de hierro en el proceso. Se comprobó que el sólido no solo actúa como reactivo del proceso, siendo portador de oxígeno en la reducción, sino que además tiene un papel catalítico en la descomposición de la hidroxiacetona. A pesar de la intervención del sólido, también se obtiene metano y etano, por lo que se realizó el estudio de las variables, en presencia de aluminato de níquel además del óxido “triple” para reducir la cantidad de éstos al mínimo.

Durante la etapa de reducción, se pudieron ver los tres estados por los que pasa la hematita hasta reducirse a hierro metálico. Primero, la hematita (Fe_2O_3) se reduce a magnetita (Fe_3O_4) y después, la magnetita se reduce a hierro (Fe). A su vez, hidrógeno y monóxido de carbono son los responsables de la reducción efectiva del óxido de hierro, que posteriormente regenerará hidrógeno de alta pureza durante la reacción de oxidación con vapor de agua.

La temperatura óptima de reducción usando hidroxiacetona está entre 700 y 750 °C, mientras que con acetona es 700 °C. Esta temperatura ofrece un punto intermedio entre la sinterización que sufre el sólido, que es mayor a altas temperaturas, y la deposición de coque, que es más intensa a temperaturas bajas.

También se ha podido comprobar que con cada ciclo adicional de reducción-oxidación, la reactividad del sólido disminuye a causa de la sinterización y la deposición de coque que se produce en mayor o menor medida en la reducción. No obstante, dado que el sistema experimental sólo ha permitido la realización de dos ciclos redox completos, se considera que los resultados a este respecto no son concluyentes, siendo necesario profundizar en el comportamiento a lo largo de un mayor número de ciclos.

La influencia de la presión parcial de reactivo se estudió con acetona. Al aumentar la presión parcial de reactivo, la reducción del sólido se verifica en un tiempo menor, debido a una mayor cantidad de reactivo alimentado que se introduce en el mismo intervalo de tiempo. Consecuentemente, también aumenta la deposición de coque.

Durante la oxidación, el hierro obtenido en la etapa de reducción previa capta oxígeno de la corriente gaseosa (vapor de agua) y se oxida a magnetita. De esta etapa se obtiene hidrógeno de alta pureza, únicamente impurificado con una pequeña cantidad de CO_2 (0,59 %). La presencia del coque producido en la etapa anterior es casi inerte en esta etapa, por lo que no

afecta al producto obtenido. La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de reducción previa, influye de manera que aumenta el tiempo de oxidación cuando aumenta esta temperatura. Esto es producto de la sinterización y ocurre tanto con el uso de hidroxiacetona como con acetona.

Por último, mediante un análisis TEM se pudieron ver las estructuras formadas por las deposiciones carbonosas. Se observa que mientras los óxidos de hierro forman nanofibras, el catalizador forma nanotubos. Estos presentan un comportamiento considerablemente inerte frente a la gasificación, por lo que se acumulan a lo largo de los ciclos complicando la operación redox cíclica. Aunque no se ha profundizado en este último punto, todo apunta a la necesidad de intercalar etapas de oxidación con aire/oxígeno a alta temperatura para eliminar completamente el depósito acumulado de carbono. Por analogía con otras fracciones de *bio-oil* estudiadas (alcohólica y ácida) se estima que sería suficiente con emplear una de estas oxidaciones “severas” cada diez ciclos con vapor de agua.

En resumen, a partir de la fracción cetónica de un *bio-oil* y mediante el proceso “*steam-iron*” se consigue hidrógeno de alta pureza cuya principal aplicación son las pilas de combustible. El siguiente paso sería estudiar el proceso alimentando un *bio-oil* real en vez de sus diferentes fracciones para comprobar el comportamiento y la producción de hidrógeno mediante el SIP, así como su estudio económico a escala industrial con el fin de analizar la rentabilidad de éste.

8. Bibliografía

- Acomb, J., Wu, C., & Williams, P. (2014). Control of steam input to the pyrolysis-gasification of waste plastics for improved production of hydrogen or carbon nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 571-584.
- Aspo: Association for study the study of peak of oil (<http://www.peakoil.net>).
- Adánez, J., Abad, A., García-Labiano, F., Gayán, P., & de Diego, L. (2012). Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 215-282.
- Al-ubaid, A., & Wolf, E. (1988). Steam reforming of Methane on Reduced Non-Stoichiometric Nickel Aluminate Catalysts. *Applied Catalysts*, 40, 73-85.
- Ball, M., & Wietschel, M. (2009). The future of hydrogen-opportunities and challenges. *International Journey of Hydrogen Energy*, 34.
- Baur, E., & Glaessner, A. (1903). Equilibria of Iron Oxide with Carbon Monoxide and Carbon Dioxide. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 43, 354-368.
- Bertero, M., de la Puente, G., & Sedran, U. (2012). Fuels from different bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel*, 95, 263-271.
- 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 Analytical Applied Pyrolysis*, 204-209.
- Bleeker, M., Sander, G., Kersten, S., van der Ham, L., van der Berg, H., & Veringa, H. (2010). Hydrogen production from pyrolysis oil using steam-iron process: a process design study. *Clean Techn Environ Policy*, 125-135.
- Bleeker, M., Kersten, S., & Veringa, H. (2007). Pure hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process. *Catalysis today*, 127, 278-290.
- Bleeker, M., Veringa, H., & Kersten, S. (2009). Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen. *Applied Catalysis*, 357, 5-17.
- Campo, R., Durán, P., Plou, J., Herguido, J., & Peña, J. (2013). Combined production and purification of hydrogen from methanol using steam iron process in fixed bed reactor. *Journal of Power Sources*, 242, 520-526.
- Chattanathan, S. A., Adhikari, S., & Abdoulmoumine, N. (2012). A review on current estatus of hydrogen production of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2366-2372.

- Cipriani, F., Di Dio, V., Genduso, F., La Cascia, D., Liga, R., & Galluzzo, G. (2014). Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 8482-8494.
- Damyanova, S., Pawelec, B., Arishtirova, K., Martinez Huerta, M., & Fierro, J. (2008). Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides. *Applied Catalysis*, 337, 86-96.
- Dutta, S. (2014). A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of industrial an Enginerring Chemistry*, 20, 1148-1156.
- Escuer Amador, M. (2008). *Proceso "steam-iron". Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas*. Escuela de ingeniería y arquitectura, Universidad de Zaragoza.: Proyecto fin de carrera.
- Fassinou, W., Sako, A., Fofana, A., Koua, K. B., & Toure, S. (2010). Fatty acids composition as a means to estimate the high heating value (HHV)of vegetables oils and biodiesel fuels. *Energy*, 4949-4954.
- Hormilleja, E., Durán, P., Plou, J., Herguido, J., & Peña, J. (2014). Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 5267-5273.
- Lachén, J., Plou, J., Durán, P., Herguido, J., & Peña, J. (12-14 de Marzo de 2014). High-purity hydrogen from acidic fractions of bio-oil by "steam-iron". Sevilla.
- Li, Y., Li, D., & Wang, G. (2011). Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base methal catalysts: A review. *Catalyst today*, 1-48.
- Lopes, F., Grande, C., & Rodrigues, A. (2011). Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance. *Chemical Engineering Science*, 66, 303-317.
- Lorente, E. (Marzo de 2008). *Estudio de sólidos con propiedades redox en aplicaciones de aprovechamiento de hidrógeno*. Universidad de Zaragoza: Tesis Doctoral.
- Nigham, P., & Singh, A. (2011). Production of liquids biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 52-68.
- Oasmaa, A., & Meier, D. (2005). Norms and standards for fast pyrolysis liquids. 1.Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73, 323-334.
- Otsuka, K., Yamada, C., Kaburagi, T., & Takenaka S. (2003). Hydrogen storage and production by redox iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen*, 28, 335-342.
- Parthasarathy, P., & Narayanan, K. S. (2014). Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. *Renewable Energy*, 66, 570-579.

- Peña, J. Á. (1994). Relaciones Actividad-Contenido en Coque-tiempo en catalizadores sólidos: efecto del envejecimiento del catalizador. Universidad de Zaragoza: Tesis Doctoral.
- Plou, J., Durán, P., Herguido, J., & Peña, J. (2014). Purified hydrogen from synthetic biogas by joint methane dry reforming and steam-iron process: Behaviour of metallic oxides and coke formation. *Fuel*, 100-106.
- Plou, J., Durán, P., Peña, J. Á., & Herguido, J. (2012). Steam-iron process kinetic model using integral data regression. *International Journal of Hydrogen Energy*, 6995-7004.
- Ramos, M., Navascués, A., García, L., & Bilbao, R. (2007). Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil. *Industrial Engineering Chemical*, 2399-2406.
- Remiro, A., Valle, B., Oar-Arteta, L., Aguayo, A. T., Bilbao, J., & Gayubo, A. (2014). Hydrogen production by steam reforming of bio-oil/bio-ethanol mixtures in a continuous thermal-catalytic process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 6889-6898.
- Remón, J., Broust, F., Valette, J., Chhiti, Y., Alava, I., Fernandez-Akarregi, A., y otros. (2014). Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 171-182.
- Rydén, M., & Arjmand, M. (2012). Continuous hydrogen production via the steam- iron reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4843-4854.
- Sanz Pinilla, C. (2012). *Selección y estudio del comportamiento de sólidos para producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco y "steam-iron"*. Escuela de ingeniería y arquitectura, Universidad de Zaragoza.
- Singh, A., Al-Raqom, F., Klausner, J., & Petrasch, J. (2012). Production of hydrogen via an Iron/Iron oxide looping cycle: Thermodynamic modeling and experimental validation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 7442-7450.
- Vispute, T., & Huber, G. (2009). Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. *Green Chemical*, 1433-1445.