

Trabajo Fin de Grado

Valorización energética de la glicerina como
subproducto del biodiésel.

Autor

Elena Pastor Calleja

Director

Lucía García Nieto

Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza
2014

Resumen

El crecimiento del consumo de energía en la sociedad actual lleva consigo un aumento en el consumo de combustibles fósiles empleados en la obtención de dicha energía. Sin embargo, en la actualidad se está produciendo una concienciación y preocupación sobre el medio ambiente que lleva a la búsqueda de combustibles que no impliquen un incremento neto en las emisiones de CO₂ a la atmósfera y que sean de carácter renovable. En este contexto se produce el aumento en la obtención de biocombustibles, combustibles obtenidos a partir de fuentes renovables como la biomasa.

Uno de los biocombustibles más importante es el biodiésel y, debido al crecimiento en su producción, se ha visto también un crecimiento en la producción de la glicerina obtenida como subproducto del biodiésel. Para lograr la viabilidad económica del proceso de obtención de biodiésel resulta necesario el desarrollo de procesos que permitan valorizar la glicerina en productos valiosos. De estos procesos son importantes aquellos que transforman la glicerina en hidrógeno, que permite obtener energía y productos químicos. Dos de los procesos de obtención de hidrógeno a partir de la glicerina son el reformado catalítico con vapor de agua (SR) y el reformado catalítico en fase acuosa (APR).

El objetivo del Trabajo de Fin de Grado consiste en el estudio de la obtención de hidrógeno a partir de glicerina mediante los dos procesos de reformado nombrados. Se realiza un estudio de la influencia de la concentración de la disolución de glicerina en la alimentación sobre el rendimiento a gas de síntesis obtenido y sobre la eficiencia energética del mismo. También se realiza un estudio comparativo entre los dos procesos sobre los rendimientos a productos obtenidos y las eficiencias energéticas obtenidas para cada uno de los procesos.

Los resultados presentados en el trabajo sobre la influencia de la concentración de la disolución de glicerina muestran que, para el reformado con vapor de agua, mayores concentraciones de glicerina implican mayores rendimientos a gases, con un gas de síntesis rico en hidrógeno, y mayor eficiencia energética obtenida. Por contra, para el caso de reformado en fase acuosa, mayores concentraciones resultan en menores rendimientos a gases y menor eficiencia energética, obteniendo un aumento en el rendimiento a líquidos, con una corriente líquida rica en etanol y 1,2-propanodiol. Además, los rendimientos a gas y las eficiencias energéticas obtenidas en el reformado en fase acuosa son muy inferiores a los obtenidos para el reformado con vapor de agua. Sin embargo, el calor aportado en el APR también es mucho menor.

INDICE

MEMORIA

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	2
1.1	INTRODUCCIÓN.....	2
1.2	OBJETIVOS.....	4
2.	ANTECEDENTES.....	6
2.1	INTRODUCCIÓN.....	6
2.2	GLICERINA.....	8
2.2.1	Obtención.....	8
2.2.2	Aplicaciones.....	10
2.3	HIDRÓGENO.....	12
2.3.1	Obtención.....	12
2.3.2	Aplicaciones.....	16
2.4	MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO A PARTIR DE LA GLICERINA.....	20
2.4.1	Reformado con vapor de agua.....	21
2.4.2	Reformado en fase acuosa.....	22
3.	INSTALACIONES EXPERIMENTALES.....	24
3.1	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL DEL REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE AGUA (SR).....	24
3.2	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL DEL REFORMADO CATALÍTICO EN FASE ACUOSA (APR).....	25
4.	CÁLCULOS ENERGÉTICOS.....	28
4.1	REFORMADO CATALÍTICO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA.....	28
4.2	REFORMADO CATALÍTICO DE GLICERINA EN FASE ACUOSA.....	40
4.3	COMPARACIÓN DE PROCESOS.....	47
5.	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	52
5.1	CONCLUSIONES.....	52
5.2	TRABAJOS FUTUROS.....	54
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	56

Memoria

Capítulo 1

Introducción y Objetivos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El presente Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. El trabajo se centra en el estudio de diversos procesos de valorización de glicerina obteniendo productos químicos valiosos, para reducir la glicerina residual obtenida en la producción del biodiésel.

La preocupación social por el medio ambiente debido al aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO₂ y al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles ha llevado al desarrollo y utilización de biocombustibles como fuente de energía alternativa. Los biocombustibles son una fuente de energía renovable que además no presenta un incremento neto en la emisión de CO₂ a la atmósfera, al emitir en su combustión el mismo CO₂ que absorbió en su crecimiento la planta empleada como materia prima en la obtención del biocombustible.

Para fomentar el uso de fuentes de energía renovables se han llevado a cabo políticas que financian económicamente el desarrollo de biocombustibles obtenidos a partir de biomasa como materia prima. Los biocombustibles más importantes en la actualidad son el bioetanol y el biodiésel. Uno de los principales problemas en la producción del biodiésel se debe al coste que supone su producción a causa del precio de las materias primas. Esto lleva a una búsqueda del aprovechamiento de la glicerina como principal subproducto del proceso. La biorrefinería consiste en dicho aprovechamiento para conseguir que la producción de biodiésel sea competitiva y viable económicamente.

En la obtención del biodiésel por medio de la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales se obtiene como subproducto la glicerina. La glicerina es un producto químico con numerosas aplicaciones en la industria. Debido al incremento en la producción de biodiésel la producción de glicerina también ha aumentado considerablemente. Es por ello que hay que buscar nuevas rutas que den salida a la glicerina para minimizar la cantidad de la misma desechada como residuo. En la actualidad, se dirigen los estudios a la valorización de la glicerina para la obtención de hidrógeno, gas de síntesis rico en hidrógeno y diversos productos químicos.

El reformado de la glicerina como subproducto del biodiésel (bio-glicerina) para la obtención de hidrógeno está cobrando mayor importancia en la actualidad debido al gran número de aplicaciones del hidrógeno en la industria química y para la generación de energía como gas de síntesis (mezcla de gases de monóxido de carbono e hidrógeno). Además está en auge el estudio de las pilas de combustible, que emplean hidrógeno como fuente de energía para la obtención de energía eléctrica.

El estudio presentado en este Trabajo Fin de Grado se centra en la valorización energética de la bio-glicerina para la obtención de gas de síntesis mediante el reformado con vapor de agua (SR) y el reformado en fase acuosa (APR). El proceso de reformado con vapor de agua se realiza a presión atmosférica y a una temperatura de 650 °C, mientras que el reformado en fase acuosa se realiza a una presión de 33 bar y una temperatura de 227 °C. En el caso del APR la reacción transcurre en fase líquida, lo que implica un menor aporte energético al no tener que llevarla a la vaporización como ocurre en el caso del reformado con vapor. Los reformados se realizan en instalaciones a pequeña escala de laboratorio con equipos suministrados por la empresa PID (“Process Integral Development Eng&Tech S.L.”), que operan a presión y en continuo.

Este trabajo está enmarcado dentro del proyecto: “Reformado en fase acuosa de corrientes residuales de varios procesos industriales” (ENE2010-18985) que se está desarrollando en el Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Concretamente el trabajo llevado a cabo en este TFG analiza los procesos desde un punto de vista energético. Para ello se utilizan resultados experimentales previamente obtenidos en el laboratorio [1,2].

1.2 Objetivos

El principal objetivo en este Trabajo Fin de Grado es el estudio energético de la valorización de la glicerina mediante el reformado con vapor de agua (SR) y mediante el reformado en fase acuosa (APR), y la comparación de ambos procesos.

Para alcanzar dicho objetivo se han establecido los objetivos parciales planteados a continuación:

- Estudio del proceso químico que tiene lugar en los reformados de la glicerina con vapor de agua (SR) y en fase acuosa (APR).
- Estudio de la influencia de la concentración de glicerina en el caudal de alimentación sobre el rendimiento a hidrógeno para el reformado con vapor de agua.
- Estudio de la influencia de la concentración de glicerina en el caudal de alimentación sobre el rendimiento a hidrógeno para el reformado en fase acuosa.
- Comparación de los dos procesos de valorización de la glicerina, reformado con vapor de agua y reformado en fase acuosa.

Los capítulos que estructuran el presente trabajo muestran el desarrollo de los anteriores objetivos parciales para alcanzar el objetivo principal. En el capítulo 2 se recoge un estudio de la actualidad energética, con una revisión de las técnicas empleadas para el aprovechamiento energético de la glicerina en su conversión a hidrógeno, así como el aprovechamiento del mismo hidrógeno. En el capítulo 3 se presenta una descripción de los sistemas experimentales empleados para obtener los datos. Los cálculos y los resultados obtenidos en el estudio energético del reformado catalítico con vapor de agua y en el reformado catalítico en fase acuosa se encuentran en el capítulo 4, así como el análisis de la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación y una comparación de ambos procesos atendiendo a los resultados obtenidos. Por último, en el capítulo 5 se recogen las principales conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

Antecedentes

2. ANTECEDENTES

2.1 Introducción

A consecuencia de las revoluciones industriales de los siglos XVIII y XIX se produjo un incremento muy importante en el consumo de energía. Además la demanda de energía continúa aumentando para mantener el nivel de crecimiento económico y social de la sociedad actual. Los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) representan la principal fuente de energía empleada en la actualidad.

El aumento de la preocupación social por el medio ambiente lleva consigo la búsqueda del desarrollo sostenible. Esto se debe a que los combustibles fósiles no representan una fuente de energía sostenible al no ser fuentes renovables. Son recursos limitados cuyas reservas disminuyen en gran medida conforme aumenta la demanda energética a nivel mundial. Además, su uso continuo representa un peligro para el medio ambiente al producir un incremento en las emisiones de CO₂ a la atmósfera, siendo el CO₂ el principal gas causante del efecto invernadero [3].

Para resolver estos problemas, en la actualidad se está investigando en nuevas alternativas para los combustibles fósiles, como son los biocombustibles o productos químicos basados en fuentes renovables de energía. Estos biocombustibles son los obtenidos a partir de la biomasa y, al contrario que los combustibles fósiles, no implican un incremento neto en las emisiones de CO₂. De usarse los combustibles de origen vegetal en su estado 100% puro sería inocuo para el medio ambiente ya que el CO₂ emitido a la atmósfera durante la combustión del biocombustible es neutro al ser el mismo que las plantas empleadas para su obtención absorbieron para su crecimiento en el proceso de fotosíntesis. Es lo que se denomina un ciclo cerrado de CO₂. La biomasa es la principal alternativa considerada para obtener energía a partir de una fuente renovable [4]. Esta solución permite reducir la dependencia de los combustibles fósiles y conservar el medio ambiente a la vez que favorece el desarrollo socioeconómico del medio rural (al favorecer la producción de cultivos destinados a biomasa).

Debido a la gran variedad de transformaciones que permiten convertir la biomasa en energía, cada vez son más los procesos destinados a la obtención de energía que hacen uso de la biomasa. Algunos de estos procesos consisten en la obtención de carbón vegetal

y gas de síntesis mediante pirólisis de la biomasa y en la oxidación de hidrocarburos para obtener dióxido de carbono, vapor de agua y energía térmica [5].

La biorrefinería trata de valorizar los subproductos obtenidos de las transformaciones de la biomasa para rentabilizar al máximo el empleo de la misma. A nivel industrial, los principales productos obtenidos de las transformaciones de la biomasa son biocombustibles, como el biodiésel y el bioetanol, y productos químicos. Para que estos procesos de obtención de biocombustibles resulten económicamente viables se debe otorgar importancia al papel de la biorrefinería.

El biodiésel es un biocombustible líquido producido a partir de un aceite vegetal o grasa animal, con una calidad similar al gasóleo obtenido del petróleo, para su uso como biocarburante. Se obtiene por la transesterificación de triglicéridos (molécula con grupos éster). El biodiésel son ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) cuyas propiedades define la norma EN 14214.

La transesterificación consiste en combinar el triglicérido (aceite, generalmente empleado de origen vegetal aunque también puede emplearse de origen animal) con un alcohol ligero, normalmente metanol, a menudo en presencia de un catalizador, obteniendo como producto el éster metílico. Como principal subproducto del proceso se obtiene la glicerina.

La glicerina subproducto se obtiene en grandes cantidades y con un precio de venta bajo. Es de apariencia oscura y viscosa, y se caracteriza por no ser de alta pureza. Se puede aumentar la pureza de la glicerina pero es un proceso caro, esto conlleva a que gran parte de la glicerina sea considerada como residuo. Parte de la glicerina es quemada para obtener energía, pero es de bajo poder calorífico, entre 2.800 y 3.500 kcal/kg. Esto hace que sea incapaz de mantener la llama en un quemador convencional, situación que empeora con la presencia de agua en la mezcla. La combustión de glicerina se hace difícil sin un combustible adicional [6]. Por ello la biorrefinería adquiere un papel importante en la producción del biodiésel, para valorizar la glicerina logrando rentabilizar económicamente el caro proceso de obtención de biodiésel.

2.2 Glicerina

2.2.1 Obtención

El 1,2,3-propanotriol, también conocido como glicerina o glicerol, es un alcohol con tres grupos hidróxilos (-OH) y de fórmula química $C_3H_8O_3$.

La glicerina aparece en forma líquida a la temperatura ambiental de 25 °C y se caracteriza por tener un alto punto de ebullición (290 °C), escasa presión de vapor y alta viscosidad. Se trata de un líquido higroscópico, inodoro e incoloro y no es tóxico ni irritante. Es un compuesto biodegradable y reciclable y presenta una elevada capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos, lo que convierte a la glicerina en un disolvente alternativo a los disolventes orgánicos comunes.

La glicerina puede obtenerse a partir de aceites vegetales o grasas animales por medio de distintas reacciones. Estas reacciones son la saponificación (*Figura 2.1*), que consiste en la hidrólisis básica de un triglicérido para generar alcohol (glicerina) y jabones (los ácidos resultantes de la hidrólisis reaccionan a la vez con la base de la disolución obteniendo sales orgánicas, jabones), y la transesterificación de triglicéridos para producir biodiésel [7].

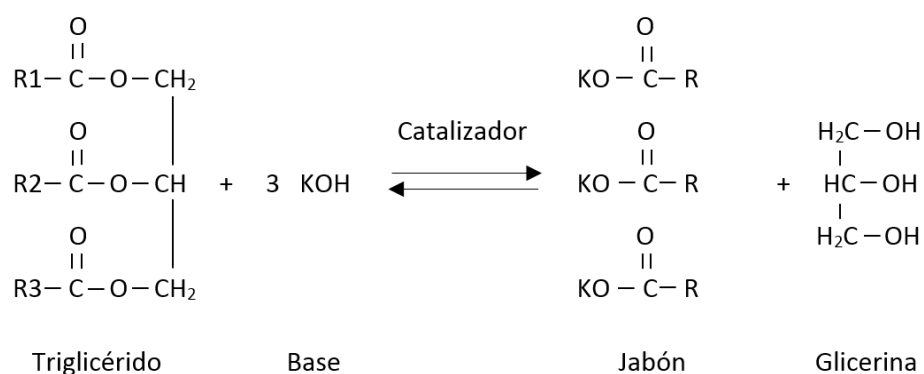


Figura 2.1 Saponificación de triglicéridos.

La transesterificación, como se representa en la *Figura 2.2* consiste en la reacción de una molécula de triglicérido (aceite vegetal o grasa animal) con tres moléculas de alcohol (etanol o metanol, siendo este último el más común) produciendo tres moléculas de éster (biodiésel producto) y una molécula de glicerina. Este proceso se realiza a menudo en presencia de un catalizador, pudiendo ser tanto ácido como básico, para mejorar la velocidad y rendimiento de la reacción. Este catalizador es comúnmente básico para dar ésteres etílicos o metílicos de ácidos grasos y la glicerina subproducto.

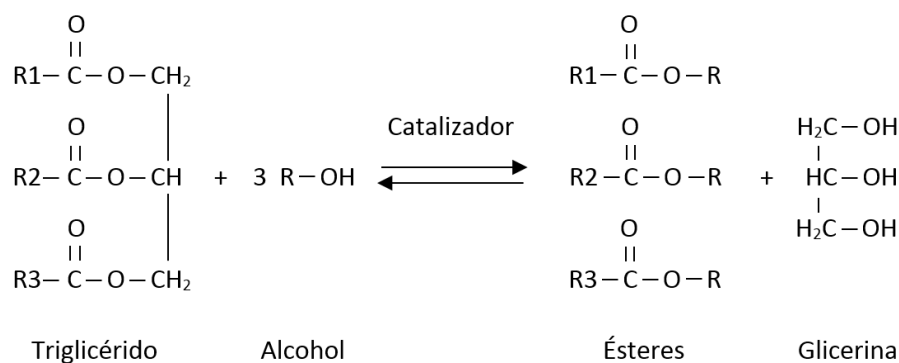


Figura 2.2 Transesterificación de triglicéridos.

El proceso de transesterificación consiste en tres reacciones consecutivas donde el triglicérido pasa a convertirse en diglicérido, de diglicérido pasa a monoglicérido y, finalmente, a glicerina. Estas reacciones son reversibles y en todas ellas se consume un mol de alcohol para producir un mol de éster. La serie de reacciones puede observarse en la *Figura 2.3*.

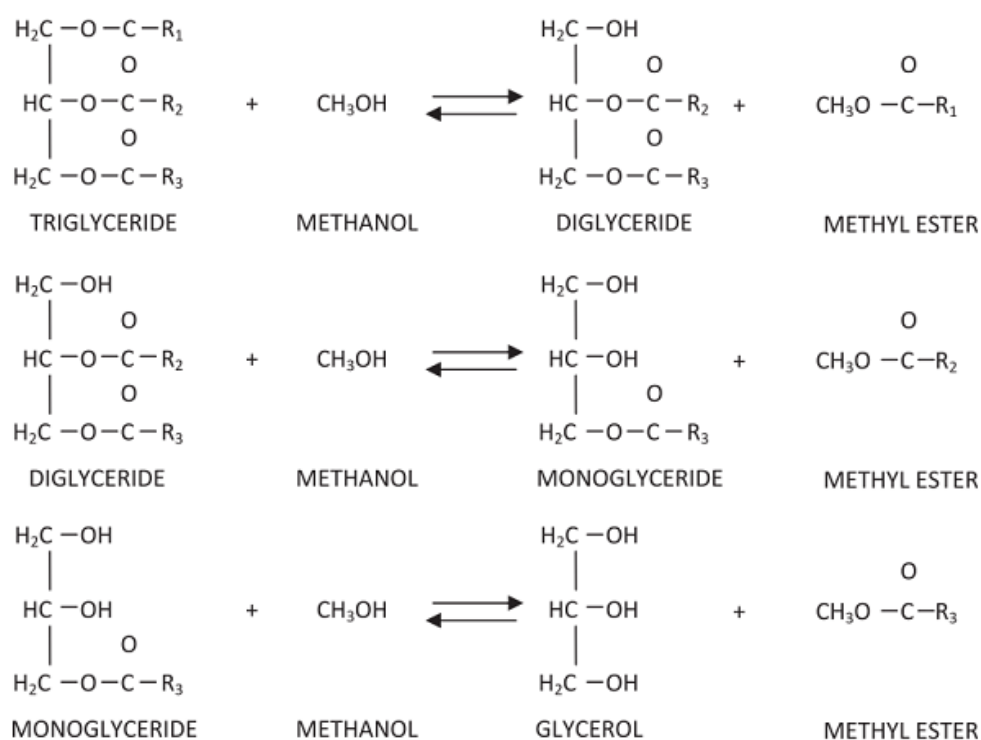


Figura 2.3 Transesterificación de triglicéridos por etapas [7].

Aunque también puede emplearse grasa animal, la principal fuente de aceite para la obtención del biodiésel es el aceite vegetal, tanto virgen como reciclado. El aceite vegetal virgen se extrae de la semilla cultivada siendo refinado antes de emplearlo en el proceso de producción del biodiésel. Los aceites más utilizados son la colza, la soja, el girasol y la palma; siendo la colza el más común al ser la planta oleaginosa con mayor rendimiento a aceite.

También se puede emplear el aceite reciclado procedente de la recogida en sectores como hostelería y alimentarios, cocinas domésticas, etc. De esta manera se protege el medio ambiente al evitar el vertido de aceites previniendo la contaminación tanto de las aguas superficiales como de las subterráneas.

2.2.2 Aplicaciones

Debido al bajo precio de la glicerina y a sus propiedades físicas y químicas, la glicerina es empleada para diversos usos en distintos sectores. La glicerina abarca sectores como el correspondiente a la alimentación (23% de la glicerina se destina a este sector), al cuidado personal y bucal (13% y 20% respectivamente), industria tabaquera (12%), etc., [8]. A continuación se detallan diversas aplicaciones de la glicerina.

Uno de los sectores en los que más salida ha tenido la glicerina es en el área de la medicina, farmacia y en cosméticos. Las aplicaciones en este sector son:

- Elaboración de cosméticos como jabones y productos para el cuidado del pelo y de la piel. La glicerina da suavidad y blancura a la piel y es humectante.
- Elaboración de medicamentos para alergias, jarabes, pasta de dientes y enjuagues bucales.
- Supositorios de glicerina usados como laxante.
- Empleada en lubricantes y humectantes oftalmológicos.
- Para fabricar lacas de uñas y pinturas, la glicerina se emplea en los barnices que se utilizan como acabados.

Otro de los sectores en los que se emplea la glicerina es la industria alimentaria. Se usa tanto en comestibles como en bebidas debido a las propiedades de la glicerina de humectante y disolvente, así como edulcorante y conservante:

- Edulcorante, al ser tan dulce como el propio azúcar común, siendo la glicerina más calórica pero con la ventaja de que no produce caries.

- Empleada en la comida preparada baja en calorías como espesante, edulcorante y conservante.
- Agente espesante en los licores.
- Empleada como disolvente para preparar extractos de té, café y otros extractos de hierbas al ser un disolvente sin alcohol.
- Disoluciones de glicerina empleadas en la agricultura para el tratamiento de la semilla de cereales para favorecer la germinación.

Por último, el resto de aplicaciones de la glicerina están relacionadas con la industria, en especial con la industria química.

- Empleado como anticongelante al bajar el punto de fusión del agua por el descenso crioscópico.
- Elaboración de resinas alquídicas, empleadas como aislantes.
- Fluido separador en tubos capilares de instrumentos.
- Baño calefactor para temperaturas superiores a los 250 °C.
- Lubricación de máquinas específicas al no ser tóxica (máquinas empleadas en la industria alimentaria).
- Producción de materiales plásticos como materiales transparentes de embalaje.
- Componente de la disolución empleada en los cigarrillos electrónicos. Y En la industria tabacalera, empleada por su capacidad higroscópica regulando la humedad para eliminar el sabor desagradable e irritante del humo del tabaco.
- En la industria textil. Al proporcionar elasticidad y suavidad a las telas.
- En la industria del cuero. Para las disoluciones empleadas para preservar las pieles y curtirlas.
- Fabricación de explosivos, como la nitroglicerina. También en otras aplicaciones militares como enfriar los cañones de las armas de fuego.

Debido al reciente aumento en la producción de biodiésel como consecuencia del auge en el uso de biocombustibles, se genera una gran cantidad de glicerina subproducto. Estas grandes cantidades suponen un exceso de glicerina respecto a las demandas del mercado. Para algunos de los usos de la glicerina se requiere que ésta sea de alta pureza. La glicerina subproducto de la obtención de biodiésel es glicerina de baja pureza que hay que valorizar.

La glicerina presenta un abanico de posibilidades en la industria química ya que puede producir distintos productos químicos mediante reacciones de esterificación, oxidación y deshidratación, siendo los más estudiados los procesos mediante los cuales produce gas de síntesis con alto contenido en hidrógeno.

2.3 Hidrógeno

2.3.1 Obtención

El gas hidrógeno (H_2) está compuesto por moléculas diatómicas de H elemental, siendo un gas incoloro, inodoro e insípido en condiciones normales. Empleado como combustible genera más energía por peso que el resto de combustibles empleados en la actualidad ya que su contenido energético es de 120 kJ/g, cantidad bastante mayor que para el caso de la gasolina o del gas natural, cuyos contenidos energéticos son de 45,26 kJ/g y 50,19 kJ/g respectivamente. Además presenta la ventaja de no producir emisiones tóxicas en su combustión como el CO, CO_2 , SO_2 , ni emisiones de partículas.

A pesar de que el hidrógeno monoatómico es el elemento más abundante del universo el hidrógeno diatómico no se encuentra fácilmente en la naturaleza al estar normalmente combinado formando compuestos químicos. Esto hace necesario la producción de gas hidrógeno a nivel industrial. El hidrógeno es empleado mayoritariamente en refinerías de petróleo y en la industria química. Dependiendo del método aplicado para la producción de gas hidrógeno se obtendrá distinta pureza en el gas de síntesis obtenido (contenido en hidrógeno en la mezcla de gas).

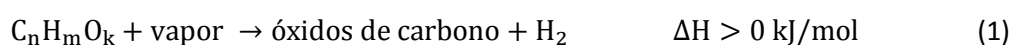
La producción de hidrógeno en la actualidad se basa mayormente en hidrocarburos obtenidos de combustibles fósiles, llegándose a producir más del 90% del hidrógeno por medio de estos combustibles, lo que implica un aumento de las emisiones de CO_2 a la atmósfera así como el consiguiente agotamiento de las reservas de dichos combustibles. Para disminuir la

repercusión negativa de los combustibles fósiles sobre el medio ambiente, se buscan nuevos métodos de obtención de hidrógeno a partir de fuentes renovables. De esta forma se trata también de evitar la dependencia de la energía de los combustibles fósiles.

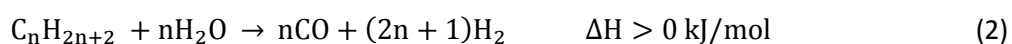
Los métodos de producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles comentados a continuación obtienen un gas de síntesis formado mayoritariamente por CO y H₂, con el inconveniente de que suponen un aumento en las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

- **Reformado catalítico con vapor de agua (Steam Reforming, SR)**

Es el método más empleado para la obtención de hidrógeno en la actualidad, llegando a producir hasta el 50% del hidrógeno obtenido por medio de hidrocarburos [9]. La alimentación de hidrocarburos reacciona con vapor de agua en presencia de un catalizador generando un gas de síntesis formado mayoritariamente por hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Es uno de los métodos más empleados ya que alcanza altos rendimientos a hidrógeno, dependiendo del catalizador empleado en el proceso puede llegar a rendimientos entre el 70% y el 90% [9]. Es un proceso endotérmico que opera a altas temperaturas y bajas presiones. La reacción global del proceso es la siguiente:



Las dos etapas en las que se divide el reformado con vapor de agua son la descomposición del hidrocarburo alimentado en fase gaseosa (Ec.2) y la reacción de intercambio “water-gas shift” (WGS) representada en la (Ec.3):



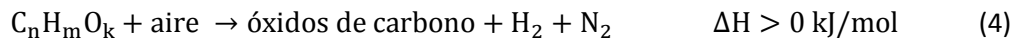
La reacción global es endotérmica por lo que el proceso se realiza a altas temperaturas (700 °C), sin embargo esto provoca que el equilibrio de la reacción de intercambio (WGS) se desplace de manera que la producción de hidrógeno se vea desfavorecida.

El reformado con vapor de agua presenta la ventaja de que, a pesar de que sea necesario operar a altas temperaturas, presenta un alto rendimiento a hidrógeno y alta conversión del hidrocarburo alimentado.

- **Oxidación parcial (Gasificación, PO)**

La oxidación parcial consiste en la combustión incompleta de la alimentación con oxígeno. El oxígeno, que puede ser alimentado como oxígeno puro o aire, se encuentra en una proporción menor a la estequiométrica. Esto se debe a que en caso de añadirse un exceso de aire, la alimentación se oxida completamente produciendo mayoritariamente dióxido de carbono y agua.

El proceso, que puede realizarse con o sin catalizador, se representa con la (Ec.4):

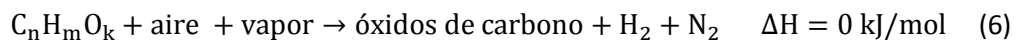


Para el proceso de oxidación parcial en el cual la materia prima empleada sean hidrocarburos, la reacción de oxidación queda de la forma (Ec.5):



- **Reformado autotérmico (Autothermal Reforming, ATR)**

En el proceso del reformado autotérmico se combinan los efectos del reformado con vapor de agua y de la oxidación parcial ya que la alimentación de hidrocarburos se hace reaccionar con vapor de agua y O_2 o aire. Las reacciones se realizan en presencia de un catalizador y se desarrollan de manera conjunta obteniendo un gas de salida rico en hidrógeno maximizando su producción, lo que le otorga mayor atractivo que los otros dos métodos [10]. La (Ec.6) representa la reacción global del reformado autotérmico.



No resulta necesario en este método un aporte externo de calor, ya que el calor generado por la reacción de oxidación es absorbido por el reformado con vapor de agua para llevar a cabo la reacción. Esto representa una ventaja frente al reformado con vapor de agua al evitar el aporte externo de calor, sin embargo el rendimiento a hidrógeno de este proceso es menor que en el caso del reformado con vapor de agua.

El hidrógeno puede obtenerse a partir de fuentes renovables mediante un gran número de procesos disponibles, con la ventaja de no producir emisiones contaminantes a la atmósfera y no producir un incremento neto en las emisiones de CO_2 al producirse un ciclo completo de CO_2 en el caso de la biomasa.

- **Electrólisis del agua**

La electrólisis del agua es uno de los procesos de producción de hidrógeno más desarrollado. A pesar de ser más caro y requerir mayor energía que otras posibilidades de reformado, ofrece la ventaja de producir hidrógeno de alta pureza, requisito necesario en las pilas de combustible. Además supone la obtención de hidrógeno sin emisiones contaminantes a la atmósfera.

El sistema está formado por varias celdas electrolíticas. Cada celda consiste en dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito. El principio de la electrólisis se basa en la aplicación de una corriente continua sobre agua para provocar la descomposición de ésta en hidrógeno y oxígeno (Ec.7) [11].



La tecnología electrolítica más común es la alcalina. A pesar del alto coste y de una menor eficiencia, es el sistema de electrólisis más desarrollado. Un electrolito es una disolución acuosa. Una membrana situada entre los dos electrodos separa el hidrógeno generado en el cátodo del oxígeno generado en el ánodo. El electrolito circula por el sistema manteniendo la concentración de iones y refrigerando el sistema.

El agua se descompone en el cátodo en H_2 y en ión hidróxilo (OH^-). El ión hidróxilo pasa por la membrana y el electrolito al ánodo, donde se forma el O_2 .

Para que se trate de un hidrógeno obtenido de fuentes renovables, la electricidad necesaria debe tener este origen, por tanto se acoplará la electrólisis con la producción de electricidad mediante energía eólica o energía solar, entre otras.

- **Biomasa**

La biomasa es la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, de origen vegetal o animal, incluyendo la materia orgánica de las aguas residuales y los lodos de depuradora, así como la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, y otros residuos derivados de las industrias. Se trata de una fuente de energía renovable, ya que al tratarse de un circuito cerrado de materias primas es inagotable siempre que se gestione sosteniblemente. El carácter de renovable también se debe a su papel en el tratamiento de residuos y en el aprovechamiento de terrenos y usos.

Se considera como una fuente alternativa de energía limpia, con las ventajas de ser renovable, emitir bajos niveles de CO₂ y tener bajo contenido en sulfuros. Entre las distintas fuentes renovables, la biomasa tiene la gran ventaja de ofrecer una relativamente alta cantidad de energía y una producción continua de hidrógeno debido a la posibilidad de almacenamiento de la materia prima, siendo ésta además abundante.

La biomasa puede ser transformada en hidrógeno y en gas de síntesis rico en hidrógeno por medio de procesos termoquímicos y biológicos [12]. Los métodos de conversión más importantes debido a sus altas eficiencias y productividades son los procesos termoquímicos. Éstos incluyen principalmente la pirólisis, la gasificación y gasificación en condiciones supercríticas y el reformado con vapor de agua.

En especial, el proceso termoquímico más prometedor para producir hidrógeno a partir de biomasa es la gasificación, en la cual la biomasa se descompone térmicamente en presencia de un agente gasificante para generar gas de síntesis. Debido al coste energético de secar la biomasa en disolución, la gasificación solo es energéticamente sostenible si el contenido en humedad de la biomasa es lo suficientemente bajo.

Para biomasa con alto contenido en humedad, la gasificación en condiciones supercríticas representa una alternativa energéticamente más sostenible que la gasificación clásica al no requerir un secado previo de la biomasa. Sin embargo, las complejidades técnicas relacionadas con el estado supercrítico (para el agua, temperaturas superiores a 374 °C y presiones superiores a 221 bar) han dificultado el desarrollo de dicho proceso y la valorización de la biomasa en disolución [13].

Una alternativa a la gasificación supercrítica para biomasa en disolución es el reformado en fase acuosa. Se trata de un proceso relativamente reciente [14] que emplea presiones alrededor de 40 bar y temperaturas en torno a 225 °C.

2.3.2 Aplicaciones

El interés por el uso del hidrógeno está creciendo en la industria. Esto se debe principalmente a que el hidrógeno tiene un amplio uso en la industria química como materia prima. La principal aplicación del hidrógeno como combustible en la actualidad corresponde a la industria espacial. Esto se debe a que el hidrógeno es el único combustible que puede ser usado en dicho sector. Sin embargo, se espera que el hidrógeno vaya cobrando mayor

importancia en el sector energético, llegando a convertirse en la principal fuente de energía renovable y vector energético.

Las aplicaciones más importantes en las que se emplea actualmente el hidrógeno están relacionadas con la industria química y la industria petroquímica. El consumo de dichas industrias en la producción de amoníaco y en el refinado del petróleo corresponde a más del 95% del hidrógeno disponible en el mundo [11].

El resto del hidrógeno disponible es usado en diversas aplicaciones industriales como la industria vítrea, la elaboración de semiconductores, en el soldeo y en la industria alimentaria.

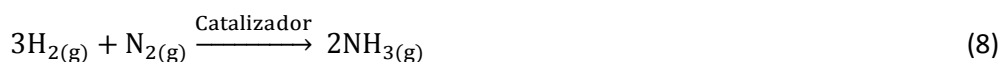
En el campo de la energía se pueden encontrar otros usos para el hidrógeno, como en los sectores industriales y de transporte. También están creciendo las experimentaciones con hidrógeno en el sector de los móviles y ordenadores. Uno de los campos en los que más se están desarrollando estudios sobre el hidrógeno es en su aplicación en las pilas de combustible.

A continuación, se explican en detalle las diversas aplicaciones del hidrógeno en los distintos sectores nombrados.

En la industria química la aplicación más importante del hidrógeno, como ya se ha indicado, es el proceso de obtención de amoníaco. Además del amoníaco, también es de importancia la obtención de metanol partiendo del hidrógeno como reactivo.

- Proceso de síntesis del amoníaco.

En la actualidad, el método más empleado para la obtención de amoníaco es el proceso de Haber-Bosch. El método implica la reacción de hidrógeno y nitrógeno en fase gas para la obtención de amoníaco en presencia de un catalizador para mejorar la cinética de la reacción (Ec.8). El método de síntesis del amoníaco es ampliamente utilizado debido a las numerosas aplicaciones en las que se emplea el amoníaco, de ahí que gran parte del hidrógeno disponible se dedique a la obtención de este producto.



- Proceso de síntesis del metanol.

A partir de la década de 1920 se han desarrollado y mejorado las técnicas para la obtención del metanol. En 1923 los químicos Mittasch y Mathias desarrollaron un método para convertir un gas de síntesis, mezcla de hidrógeno con óxidos de

carbono, en metanol. La síntesis del metanol consiste en la reacción catalítica de monóxido de carbono con hidrógeno para la obtención de metanol (Ec.9).



Otra de las aplicaciones ya nombradas es el papel de hidrógeno en la industria vítrea y en la industria metalúrgica.

- Industria vítrea.

La importancia del hidrógeno reside en el método de elaboración del vidrio flotado siendo el método más empleado en la actualidad en la construcción. El vidrio flotado consiste en una plancha de vidrio fabricada haciendo flotar el vidrio fundido sobre una capa de estaño fundido, proporcionándole al vidrio un grosor uniforme y una superficie plana. La cámara en la que se forma el vidrio flotado contiene una atmósfera protectora para evitar la oxidación del estaño compuesta por nitrógeno e hidrógeno, lo que implica un papel importante del hidrógeno en la elaboración de dicho vidrio.

- Industria metalúrgica.

La mayor aplicación del hidrógeno dentro de la industria metalúrgica corresponde al soldeo. El hidrógeno se emplea en las mezclas de las distintas corrientes gaseosas empleadas en los procesos de corte y soldadura de metales, y además se utiliza para tratamientos superficiales y tratamientos de metales en atmósferas especiales, como se ha indicado también para la industria vítrea.

En la industria alimentaria el hidrógeno se emplea para mejorar las propiedades de los alimentos, como disminuir el olor y color de los mismos, a la vez que actúa como conservante para los alimentos envasados al evitar el crecimiento de microorganismos.

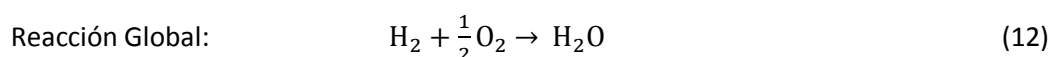
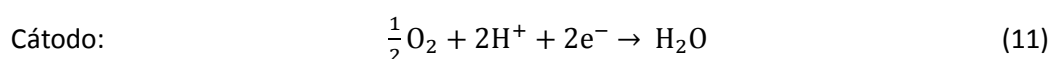
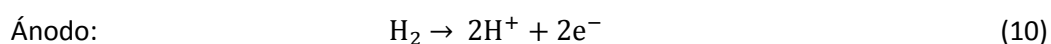
Una de las aplicaciones del hidrógeno que está cobrando más protagonismo en la actualidad corresponde a las pilas de combustible.

La pila de combustible, también llamada célula o celda de combustible, es un dispositivo electroquímico en el cual un combustible y un oxidante, suministrados como un flujo continuo desde el exterior, sufren una reacción química controlada que suministra directamente energía eléctrica a un circuito exterior.

La pila de combustible se caracteriza por tener una alta eficiencia y un mínimo impacto ambiental. La eficiencia en la obtención de energía en la pila de combustible, al estar ésta exenta de procesos térmicos o mecánicos intermedios, no se ve limitada por la eficiencia del Ciclo de Carnot, lo que permite obtener unas eficiencias del 40-60%, pudiendo llegar a un 85% en cogeneración si se captura el calor residual para su uso. Además, al no implicar el proceso la combustión de los reactivos se minimizan las emisiones contaminantes a la atmósfera.

El hidrógeno se puede emplear en las pilas de combustible como combustible de la reacción electroquímica. Al combinarse en el proceso Redox con el oxígeno se obtiene la corriente eléctrica y, como subproducto del proceso, corriente de agua, vapor o líquida.

Las reacciones Redox dadas en los electrodos de las pilas de combustible son las reacciones de oxidación del ánodo (Ec.10) y la reacción de reducción del cátodo (Ec.11):



La pila de combustible se compone de tres partes:

- Electrolito: Es a la vez conductor iónico (en el caso de las pilas de hidrógeno permite el paso de iones H^+ al cátodo y separa los electrones e^-), aislante eléctrico y separador del cátodo y el ánodo. Puede ser líquido o sólido.
- Electrodos: En su superficie tienen lugar las reacciones electroquímicas. En el ánodo se oxida el combustible y en el cátodo se reduce el agente oxidante. En las pilas de hidrógeno el combustible es el propio hidrógeno, y la reacción producida en el cátodo corresponde al O_2 con H^+ .
- Placas o platos bipolares: Elementos colocados en los apilamientos de celdas unitarias de combustible. Sirven para separar las celdas distribuyendo uniformemente el flujo de gas sobre la misma, y para evacuar el H_2O producto en las pilas de hidrógeno.

Debido a que el oxígeno empleado como oxidante para las pilas de combustible se obtiene típicamente del aire ambiental, su uso en ambientes sin aire como en el caso del espacio exterior o debajo del agua lleva a la necesidad de la adición de un tanque de oxígeno a la mezcla.

Esto implica una notable disminución del rendimiento energético del sistema de la pila de combustible. En el estudio de alternativas al oxígeno como oxidante, se realizan en la actualidad numerosas investigaciones sobre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) [15]. En estas pilas de combustibles la disolución electrolítica consistiría en una mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico.

Las aplicaciones en las que se emplean las pilas de combustible son las siguientes:

- Lugares remotos al ser un sistema compacto, ligero y no tener piezas móviles importantes, como naves espaciales, estaciones meteorológicas alejadas, parques grandes, localizaciones rurales, y en ciertos usos militares.
- Aplicaciones de cogeneración para viviendas, edificios de oficinas y fábricas. Este tipo de sistema genera energía eléctrica de manera constante y al mismo tiempo produce aire y agua caliente gracias al calor que desprende. Esta cualidad hace de la pila de combustible un sistema óptimo para hospitales y centros cuyo consumo de energía y calor es continuo.
- Fuentes de energía de pequeños dispositivos portátiles como móviles y ordenadores y de vehículos de cualquier tipo (desde coches hasta barcos).

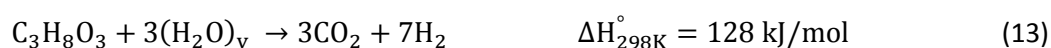
2.4 Métodos de obtención del hidrógeno a partir de la glicerina

La glicerina es una materia prima alternativa a los combustibles fósiles en la obtención del hidrógeno. En la actualidad se han desarrollado diversos métodos de producción de gas de síntesis rico en hidrógeno a partir de la glicerina [3]. Los distintos métodos son: reformado con vapor de agua, oxidación parcial o gasificación, reformado autotérmico, reformado en fase acuosa y reformado en agua supercrítica. Estas técnicas han sido explicadas con anterioridad.

Dado que este Trabajo de Fin de Grado se centra en el estudio de las técnicas de reformado de la glicerina con vapor de agua y en fase acuosa, a continuación se detallan los procesos de reformado catalítico de glicerina con vapor de agua y de reformado catalítico de glicerina en fase acuosa.

2.4.1 Reformado con vapor de agua

El reformado catalítico de glicerina con vapor de agua (SR) es uno de los métodos más importantes en la obtención de hidrógeno a partir de esta materia prima [9]. Se trata de la obtención de un gas rico en hidrógeno a partir de una disolución de glicerina en presencia de un catalizador. El gas de síntesis obtenido está compuesto mayoritariamente por hidrógeno y óxidos de carbono (CO y CO₂). Es un proceso altamente endotérmico realizado en fase vapor. La reacción global del proceso de reformado en vapor de agua se representa en la (Ec.13).



El proceso de reformado global corresponde a la suma de sus dos etapas principales, siendo la primera la descomposición de la glicerina, también llamada craqueo, por la que se obtiene CO y H₂, como se observa en la (Ec.14), y la segunda etapa, la (Ec.15) correspondiente a la reacción de intercambio water-gas shift (WGS), reacción reversible por la que se obtiene CO₂ y H₂. En la reacción global se observa como en el reformado por estequiometria se obtienen 7 moles de H₂ por cada mol de glicerina de alimentación.



El proceso, que tiene lugar en fase vapor, se realiza a altas temperaturas (750 °C) y bajas presiones (presión atmosférica). Aunque el proceso global es endotérmico, ya que el craqueo absorbe más calor del que desprende la reacción water-gas shift al ser una reacción altamente endotérmica, la reacción de intercambio (WGS), al ser un proceso reversible y exotérmico, se ve desfavorecida a altas temperaturas, lo que conlleva una mayor formación de CO.

La mezcla de gases obtenida como producto en el reformado catalítico de la glicerina con vapor de agua está constituida principalmente por H₂, CO y CO₂, pudiendo aparecer otros subproductos gaseosos en menores cantidades como el metano.

Una de las desventajas que presenta el reformado en fase vapor es el hecho de que a las altas temperaturas de operación los compuestos oxigenados dan lugar a reacciones secundarias de descomposición indeseadas que pueden favorecer la aparición de depósitos de carbono o coque sobre el catalizador. Esto además puede suponer una disminución del rendimiento a hidrógeno del proceso así como una rápida desactivación del catalizador.

2.4.2 Reformado en fase acuosa

El reformado catalítico en fase acuosa (APR) permite obtener un gas de síntesis con alto contenido en hidrógeno. El proceso se realiza con la alimentación en fase líquida, en condiciones de bajas temperaturas (225 °C) y a presiones moderadas (30 MPa). Esto se debe a que la alimentación se debe mantener en estado líquido, lo que implica un menor consumo de energía al no tener que llevar la corriente de agua a vapor.

Las bajas temperaturas favorecen la reacción de intercambio (WGS), obteniendo monóxido de carbono en menores cantidades que en el caso de reformado con vapor de agua, de manera que se obtiene hidrógeno y dióxido de carbono en un solo paso.

Estas bajas temperaturas también implican la ventaja frente al reformado con vapor de agua de minimizar las descomposiciones a altas temperaturas de los compuestos oxigenados y la deposición de carbono en el catalizador.

El proceso del reformado en fase líquida consiste en la descomposición de la glicerina en productos gaseosos y líquidos. Se producen gases como hidrógeno y monóxido de carbono (Ec.14) y mediante la reacción de intercambio “water-gas shift” (WGS) (Ec.15) el equilibrio se ve favorecido para la conversión de CO en H₂ y CO₂ debido a las bajas temperaturas del proceso. En la fase líquida ocurren reacciones de deshidratación, hidrogenación, deshidrogenación, entre otras, que generan productos líquidos como 1,2 propanodiol, acetol, etanol y etilenglicol [2].

En el caso del reformado en fase acuosa, al producirse a baja temperatura ocurren también reacciones secundarias de metanación favorecidas a bajas temperaturas y altas presiones, el hidrógeno reacciona con el monóxido de carbono (Ec.16) o con el dióxido de carbono (Ec.17) para formar metano.



Sin embargo, cabe destacar el hecho de que el proceso de reformado con vapor de agua obtiene un rendimiento a hidrógeno mayor que el obtenido en el caso del reformado en fase acuosa.

Capítulo 3

Instalaciones experimentales

3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

Para el Trabajo de Fin de Grado se han empleado los datos obtenidos en dos instalaciones experimentales distintas: una instalación preparada para el estudio del reformado catalítico de glicerina con vapor de agua y otra instalación para el reformado catalítico de glicerina en fase acuosa.

A continuación se muestra una descripción general de ambas instalaciones. Una descripción más detallada puede encontrarse en el Trabajo Fin de Máster de Sara Eito López [1].

3.1 Instalación experimental del reformado catalítico con vapor de agua (SR)

El trabajo experimental del reformado catalítico de glicerina con vapor de agua se ha llevado a cabo en una instalación a pequeña escala de laboratorio que trabaja a presión atmosférica y en continuo. En la *Figura 3.1* se presenta un esquema de la instalación utilizada para el reformado con vapor de agua.

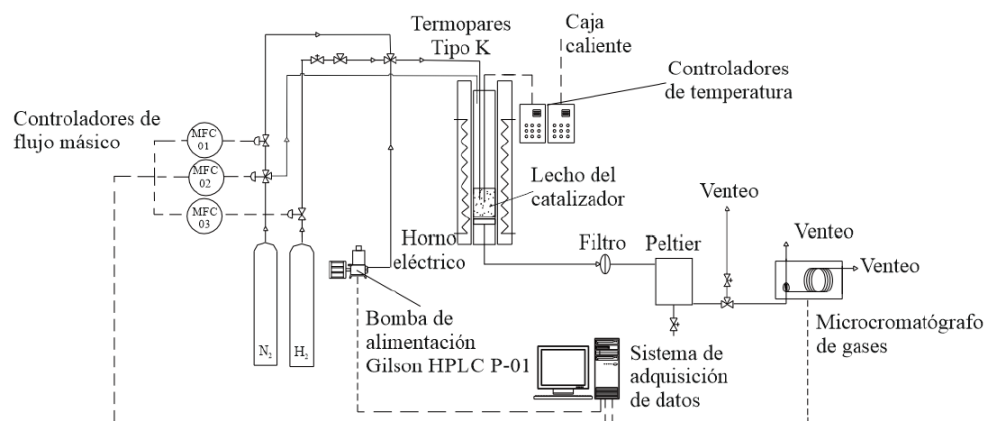


Figura 3.1 Esquema de la instalación experimental de reformado catalítico con vapor [9].

El equipo empleado en la instalación fue “Microactivity Reference v3.0”, diseñado y fabricado por la empresa “Process Integral Development Eng&Tech S.L.” (PID). La instalación se compone de los siguientes equipos:

- Reactor tubular de cuarzo que opera en lecho fijo.
- Caja caliente (Hot Box).
- Horno de calentamiento (horno eléctrico situado en el interior de la caja caliente).

- Controladores digitales de temperatura suministrados por TOHO, modelo TTM-005.
- Tres controladores de flujo másico para los gases HI-TECH Bronkhorst, modelo EL-FLOW.
- Bomba dosificadora de la disolución acuosa de los compuestos a reformar (HPLC) Gilson 307.
- Sistema de separación líquido-gas basado en el efecto termoeléctrico de Peltier.
- Cromatógrafo de gases (Micro GC) Agilent M3000 series G2801A.
- Software para el control de la instalación, registro de las variables de operación y la adquisición de datos.

Los líquidos de la reacción se recogieron y analizaron mediante un analizador de carbono orgánico total (COT) y por cromatografía de gases (GC) utilizando un detector de ionización de llama (FID) para poder cuantificar los diferentes productos químicos.

3.2 Instalación experimental del reformado catalítico en fase acuosa (APR)

En el caso del estudio del reformado catalítico de glicerina en fase acuosa la instalación en la que se ha llevado a cabo trabaja a presiones moderadas y en continuo. La instalación empleada para el reformado en fase acuosa se representa en el esquema de la *Figura 3.2*.

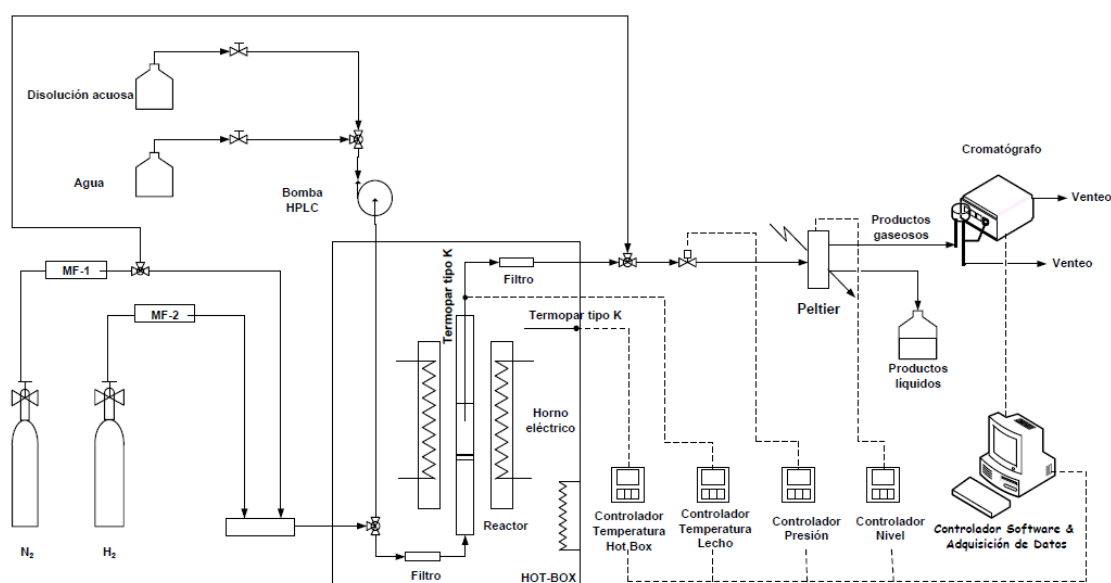


Figura 3.2 Esquema de la instalación experimental de reformado catalítico en fase acuosa [9].

Para esta instalación se empleó el equipo “Microactivity Reference v6.0”, diseñado y fabricado también por la empresa PID. La instalación se compone a su vez de los siguientes equipos:

- Reactor tubular de *acero inoxidable* que opera en lecho fijo.
- Caja caliente (Hot Box).
- Horno de calentamiento (horno eléctrico situado en el interior de la caja caliente).
- Controladores digitales de presión y temperatura suministrados por TOHO, modelo TTM-005.
- Tres controladores de flujo másico para los gases HI-TECH Bronkhorst, modelo EL-FLOW.
- Bomba dosificadora de la disolución acuosa de los compuestos a reformar (HPLC) Gilson 307.
- Sistema de separación líquido-gas basado en el efecto termoeléctrico de Peltier.
- Cromatógrafo de gases (Micro GC) Agilent M3000 series G2801A.
- Software para el control de la instalación, registro de las variables de operación y la adquisición de datos.

Tras la reacción catalítica los líquidos obtenidos fueron recogidos y analizados mediante un analizador de carbono orgánico total y por cromatografía de gases (GC) con un detector FID.

Capítulo 4

Cálculos energéticos

4. CÁLCULOS ENERGÉTICOS

4.1 Reformado catalítico de glicerina con vapor de agua

El estudio del reformado catalítico de la glicerina con vapor de agua se ha desarrollado para datos experimentales y de equilibrio.

Los estudios realizados en base a datos de equilibrio consideran una alimentación de glicerina en disolución acuosa con concentración en peso de glicerina del 5%, 8,49%, 17,17%, 39,17% y 55,93%.

Para una alimentación al 5% de glicerina en peso los resultados se han obtenido mediante el programa computacional Aspen Hysys, utilizando un módulo de reactor de Gibbs, según las propiedades seleccionadas por el paquete de propiedades PRSV. El software HYSYS permite desarrollar el proceso químico del reformado catalítico de glicerina con vapor de agua, simulando las condiciones de entorno en las que se desarrolla el proceso, para obtener los resultados de equilibrio buscados. De esta manera se obtienen los datos de rendimientos globales referidos a la alimentación al 5%, los cuales se reflejan en la Tabla 4.1.

El resto de resultados de los equilibrios con las distintas concentraciones en peso de glicerina de 8,49%, 17,17%, 39,17% y 55,93%, se obtienen del Trabajo de Fin de Máster de Sara Eito López [1], también realizados mediante el software Hysys, con la misma configuración y propiedades. Los resultados obtenidos en el TFM se reflejan en la Tabla 4.1.

Las especificaciones del proceso de reformado empleadas en el programa HYSYS del presente trabajo han sido definidas de manera que coinciden con las condiciones experimentales. El caudal de N_2 se emplea en el reformado como gas portador y como gas de arrastre para facilitar el flujo de la alimentación hacia el reactor y el flujo de los productos formados en la reacción. El nitrógeno también permite cuantificar los gases formados a partir de los análisis de cromatografía.

Las condiciones de temperatura y presión a la entrada del proceso son de 25 °C y 1 atm. Los productos obtenidos en la reacción, a una temperatura de 650 °C son H_2 , CO, CO_2 , agua sin reaccionar y trazas de CH_4 . También se encuentra N_2 en el gas de salida al ser un gas inerte que no reacciona en el proceso. Se consigue en el proceso una conversión de glicerina del 100%.

Los rendimientos globales para la concentración de glicerina de 5% en la alimentación han sido obtenidos en moles de gas por mol de glicerina alimentada y representados en la Tabla

4.1. Sin embargo, los rendimientos obtenidos en el TFM han sido proporcionados en gramos de gas por gramo de glicerina alimentada. Partiendo de los datos de los rendimientos en masa, se obtienen los rendimientos globales de los gases en moles según la (Ec.16):

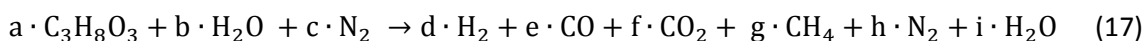
$$R_{to\ gas_i} \left(\frac{mol_{gas}}{mol_{glicerina}} \right) = R_{to\ gas_i} \left(\frac{g_{gas}}{g_{glicerina}} \right) \times \frac{Masa\ molar_{glicerina}}{Masa\ molar_{gas\ i}} \quad (16)$$

Los rendimientos de equilibrio para el reformado con vapor de agua aparecen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Rendimientos de equilibrio para reformado con vapor de agua.

Concentración de glicerina (% en peso)	5%	8,49%	17,17%	39,17%	55,93%
S/C (mol/mol)	32,37	18,12	8,22	2,66	1,34
Rendimiento en el equilibrio (mol/mol glicerina)					
H ₂	6,887	6,808	6,670	5,888	4,646
CO	0,102	0,177	0,378	0,940	1,837
CO ₂	2,893	2,821	2,618	2,005	1,418
CH ₄	0	0	0	0	0

A partir de los datos obtenidos con el programa Hysys se ha procedido a realizar un balance de materia a las especies atómicas (C, H y O). No resulta necesario añadir un balance de materia para el nitrógeno dado que el N₂ es un gas inerte que no participa en las reacciones que se llevan a cabo en el reformado, tan sólo actúa como gas de arrastre. El balance de materia se aplica según la reacción global del proceso (Ec.17) para una base de t=1min.



Siendo a, b y c los moles de glicerina, agua y nitrógeno alimentados respectivamente, y d, e, f, g, h e i los moles de los respectivos productos obtenidos.

En la Tabla 4.2 se presentan los moles de glicerina alimentada así como los moles de los compuestos obtenidos considerando un caudal de alimentación de 2 g/min, para una base de 1 minuto, según las distintas concentraciones de glicerina a la entrada. También se muestran en la tabla las entalpías de combustión de los compuestos. Estas entalpías de combustión corresponden a 25 °C y agua en fase vapor y se obtienen mediante la base de datos NIST (National Institute of Standards and Technology).

Tabla 4.2 Moles obtenidos en el reformado con vapor de agua y entalpías de combustión.

Concentración de glicerina (% en peso)	5%	8,49%	17,17%	39,17%	55,93%	$\Delta H_{c,i}$
S/C (mol/mol)	32,37	18,12	8,22	2,66	1,34	
	(mol)					(kJ/mol)
Glicerina alimentada	1,087E-3	1,846E-3	3,733E-3	8,515E-3	1,216E-2	-1.485,74
H ₂	7,486E-3	1,257E-2	2,490E-2	5,014E-2	5,649E-2	-241,83
CO	1,109E-4	3,275E-4	1,410E-3	8,002E-3	2,233E-2	-283,24
CO ₂	3,145E-3	5,206E-3	9,771E-3	1,707E-2	1,724E-2	-
CH ₄	0	0	0	0	0	-802,43

En la Tabla 4.2 se puede observar la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación sobre la cantidad y proporción de gases obtenidos. Las *Figuras 4.1 (a-c)* muestran la representación de los resultados indicados en la Tabla 4.2. En la *Figura 4.1 (a)* se presentan los moles de hidrógeno obtenidos para las distintas concentraciones de glicerina. Se observa cómo entre las concentraciones del 5% y del 39,17% el rendimiento a hidrógeno va aumentando considerablemente, mientras que a partir de concentraciones de glicerina superiores al 39,17% el crecimiento de la producción de hidrógeno es mucho menos pronunciado. Esto lleva a la conclusión de que concentraciones mayores del 40% de glicerina alimentada implican una notable disminución en el rendimiento a hidrógeno (Tabla 4.1). La *Figura 4.1 (b)* muestra los moles obtenidos en este caso de monóxido de carbono. Se puede apreciar como para concentraciones menores al 20% de glicerina en la alimentación, la obtención de monóxido de carbono es muy próxima a cero para después crecer pronunciadamente para concentraciones mayores. Se puede deducir que para concentraciones altas de glicerina alimentada se obtendrá un alto rendimiento a monóxido de carbono, aun siendo ésta en todo momento mucho menor que la obtenida de hidrógeno (Tabla 4.1). En la *Figura 4.1 (c)* se representan los moles obtenidos de dióxido de carbono. Se aprecia en la gráfica que la cantidad obtenida de dióxido de carbono para concentraciones de glicerina alimentada menores al 50% es mayor que la obtenida de monóxido de carbono, mientras que para concentraciones mayores la cantidad de CO es mayor que la de CO₂. Esto se debe a que para el dióxido de carbono la influencia de la concentración de glicerina en el proceso es la opuesta a la del monóxido. Los moles de dióxido de carbono van aumentando conforme aumenta la concentración de glicerina pero, a partir del 39,17% de

concentración de glicerina, la cantidad de dióxido de carbono obtenida se mantiene prácticamente constante.

La evolución de los rendimientos de los gases se debe al equilibrio de la reacción de water-gas shift (Ec.15). Conforme aumenta la concentración de glicerina en la alimentación la cantidad de agua disminuye y por tanto la relación S/C, por lo que el equilibrio WGS se desplaza hacia la obtención de monóxido de carbono de acuerdo al principio de Le Chatelier. La relación H_2/CO varía desde 67,5 para S/C de 32,37 hasta 2,5 para S/C de 1,34. De esta manera, al aumentar la concentración de glicerina el rendimiento a monóxido de carbono aumenta mientras disminuyen los rendimientos a hidrógeno y dióxido de carbono.

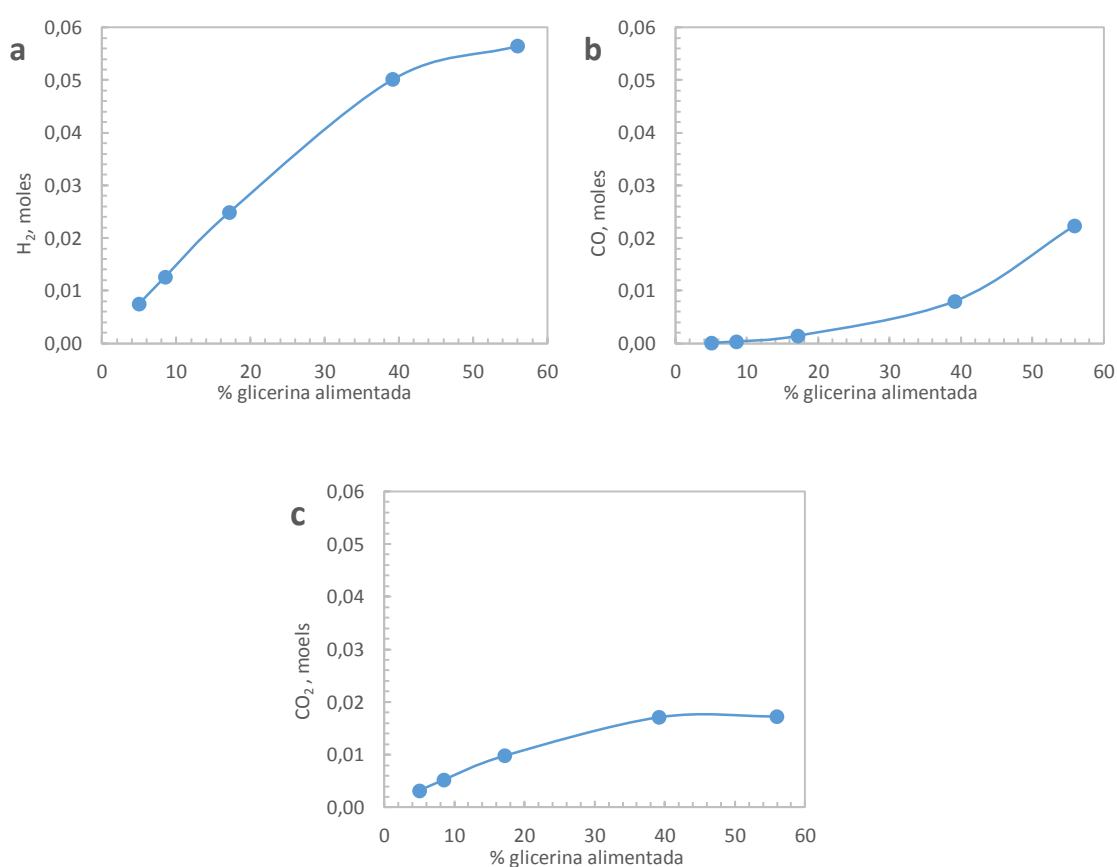


Figura 4.1 (a-c) Moles de (a) hidrógeno, (b) monóxido de carbono y (c) dióxido de carbono obtenidos en los equilibrios de reformado de glicerina con vapor de agua.

Una vez obtenidos los moles de los distintos productos y reactivos se realiza el balance de energía (Ec.18) de los compuestos para obtener el aporte de calor necesario para llevar a cabo el reformado con vapor de agua.

$$H_{\text{entrada}} + Q_{\text{aportado}} = H_{\text{salida}} \quad (18)$$

La (Ec. 18) no considera la existencia de pérdidas de calor con el entorno.

La entalpía a la entrada se calcula según las condiciones de la alimentación de presión atmosférica (1 atm) y temperatura de 25 °C, atendiendo a las entalpías de los reactivos (glicerina y agua) así como del nitrógeno de gas de arrastre, según la (Ec.19). Debido a las condiciones de presión y temperatura de la alimentación, las entalpías a la entrada coinciden con las entalpías de formación de los compuestos.

$$H_{\text{entrada}} = a \cdot H^{\circ}_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} + b \cdot H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_{(l)e}} + c \cdot H^{\circ}_{\text{N}_2} \quad (19)$$

Para calcular la entalpía a la salida se calculan las entalpías de los productos obtenidos y del gas nitrógeno para la presión y temperatura de salida. La presión se mantiene constante en el reformado a 1 atm, mientras que la temperatura de reacción es de 650 °C. La entalpía de salida se calcula según la (Ec.20).

$$H_{\text{salida}} = d \cdot H_{\text{H}_2} + e \cdot H_{\text{CO}} + f \cdot H_{\text{CO}_2} + g \cdot H_{\text{CH}_4} + h \cdot H_{\text{N}_2} + i \cdot H_{\text{H}_2\text{O}_{(v)s}} \quad (20)$$

Aplicando las entalpías obtenidas en la (Ec.18) se obtiene el calor que se debe aportar para llevar a cabo la reacción de reformado catalítico con vapor de agua. Dichos resultados aparecen en la Tabla 4.3 para cada una de las distintas concentraciones de glicerina de alimentación evaluadas.

Los cálculos del balance de energía se han realizado con el programa EES (Engineering Equation Solver), empleando las entalpías facilitadas en la librería de funciones de dicho programa.

Se han definido los siguientes rendimientos para poder caracterizar las eficiencias energéticas de los equilibrios estudiados para las distintas concentraciones de glicerina en el reformado con vapor de agua:

$$\eta_{\text{H}_2, \text{Gli}} = \frac{\text{PCI}_{\text{H}_2 \text{ producto}}}{\text{PCI}_{\text{glicerina alimentada}}} \quad (21)$$

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{\text{PCI}_{\text{H}_2 \text{ producto}}}{\text{PCI}_{\text{glicerina alimentada}} + Q_{\text{aportado}}} \quad (22)$$

Se añade la (Ec.23) para poder obtener una explicación a las eficiencias energéticas de hidrógeno obtenidas. La eficiencia energética obtenida mediante la (Ec.21) da como resultado la energía que se puede obtener del hidrógeno producido con respecto a la energía de la

glicerina alimentada al proceso. Al no tener en cuenta la energía que se debe aportar al proceso para llevar a cabo la reacción, la eficiencia energética en este caso puede llegar a ser mayor que la unidad. Es por ello que se define la eficiencia energética de la (Ec.22), para obtener el rendimiento energético de hidrógeno en relación a la energía total del proceso. De esta manera se observa que, aunque la eficiencia energética $\eta_{H_2, Gli}$ va disminuyendo conforme aumenta la concentración de glicerina a la entrada, debido al rendimiento molar a hidrógeno, el rendimiento η_{H_2} va aumentando ya que, a pesar de ir disminuyendo la producción de hidrógeno e ir aumentado el calor a aportar, el calor aportado por mol de glicerina a la concentración disminuye en gran medida debido a que hay que calentar menor caudal de agua en la alimentación.

$$Q_{\text{glicerina}} = \frac{Q_{\text{aportado}}}{\text{mol}_{\text{glicerina alimentación}}} \quad (23)$$

Por último, se añade la siguiente eficiencia para obtener un rendimiento energético del gas de síntesis producto.

$$\eta = \frac{PCI_{\text{gas producto}}}{PCI_{\text{glicerina alimentada}} + Q_{\text{aportado}}} \quad (24)$$

Los PCIs empleados para la obtención de los rendimientos se calculan con los calores de combustión de los compuestos tal y como se indica en la (Ec.25), siendo n_i los moles del compuesto i .

$$PCI_i = -\sum_i n_i \cdot \Delta H_{c,i}^\circ \quad (25)$$

Donde el calor de combustión corresponde a la combustión a 25 °C para formar agua en fase vapor.

De esta manera, el PCI de los gases producto en el reformado con vapor de agua será el sumatorio (Ec.26):

$$PCI_{\text{gas producto}} = -\left[d \cdot \Delta H_{c,H_2}^\circ + e \cdot \Delta H_{c,CO}^\circ + g \cdot \Delta H_{c,CH_4}^\circ\right] \quad (26)$$

En la Tabla 4.3 se representan los PCIs obtenidos según las ecuaciones (Ec.25) y (Ec.26) y a partir de los resultados obtenidos en la Tabla 4.2. También se representan el calor aportado obtenido mediante los cálculos de equilibrio según (Ec.18) y los rendimientos obtenidos a partir de los datos anteriores mediante las ecuaciones (Ec.21), (Ec.22) y (Ec.24).

Tabla 4.3 PCIs y rendimientos de los equilibrios del reformado con vapor de agua.

Concentración de glicerina (% en peso)	5%	8,49%	17,17%	39,17%	55,93%
S/C (mol/mol)	32,37	18,12	8,22	2,66	1,34
PCIs (kJ)					
Glicerina alimentada	1,615	2,743	5,546	12,650	18,070
H ₂	1,810	3,040	6,022	12,130	13,660
Gas producto	1,842	3,133	6,421	14,390	19,990
Q_{aportado} (kJ)	7,483	7,500	7,623	7,712	5,940
$\eta_{H_2, Gli}$	1,121	1,108	1,086	0,958	0,756
η_{H_2}	0,199	0,297	0,457	0,596	0,569
Q _{glicerina}	6,88E+03	4,06E+03	2,04E+03	9,06E+02	4,88E+02
η	0,2024	0,3058	0,4876	0,7068	0,8325

Las eficiencias energéticas a hidrógeno y a gases producto se representan en las *Figuras 4.2 (a-c)*. En la *Figura 4.2 (a)* se representa la eficiencia energética del hidrógeno para las distintas concentraciones. Se puede apreciar que su evolución decreciente se debe a la disminución en el rendimiento a hidrógeno. Para bajas concentraciones de glicerina el rendimiento a hidrógeno y la eficiencia energética del hidrógeno son altas, mientras que para concentraciones mayores del 39,17% el rendimiento disminuye en gran medida y por tanto, así lo hace también la eficiencia energética. Se muestra en la *Figura 4.2 (b)* la eficiencia energética del hidrógeno con respecto a la glicerina alimentada y al calor aportado. Al contrario que en la eficiencia energética anterior también del hidrógeno, en este caso la eficiencia aumenta conforme aumenta la concentración de glicerina en la alimentación. Esto se debe a que la cantidad de calor a aportar por mol de glicerina alimentada va disminuyendo al aumentar la concentración de glicerina debido a la menor cantidad de agua a calentar para llevar a cabo la reacción, como se ha explicado anteriormente. En la *Figura 4.2 (c)* se muestra la eficiencia energética de los gases producto obtenidos en el reformado de glicerina con vapor de agua en relación al poder calorífico de la glicerina alimentada y del calor aportado al proceso. Se puede observar que la eficiencia va aumentando conforme aumenta la concentración de glicerina debido al mayor poder calorífico de los gases de salida al aumentar el rendimiento a monóxido de carbono y debido también al menor calor aportado por mol de glicerina.

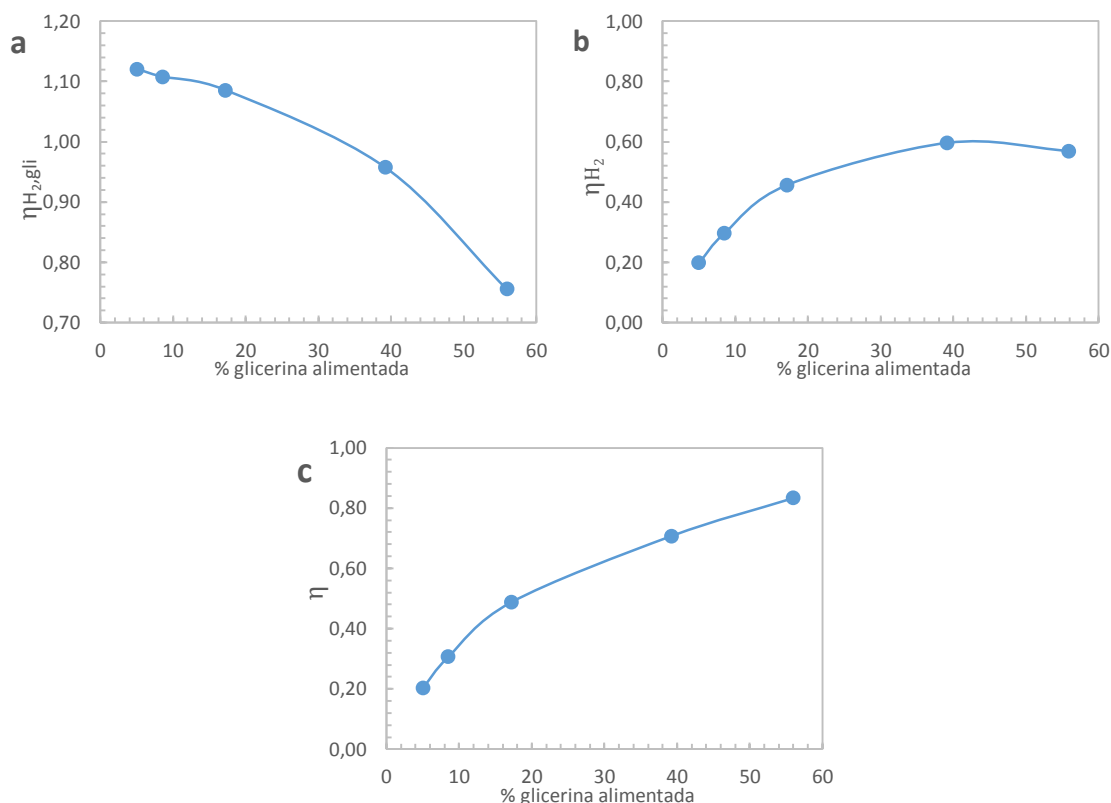


Figura 4.2 (a-c) Eficiencias energéticas del equilibrio del reformado con vapor de agua.

Para obtener los resultados experimentales del reformado catalítico de glicerina con vapor de agua se realizan los experimentos en la instalación experimental indicada en el capítulo 3 del presente trabajo. Las condiciones de temperatura y presión coinciden con las indicadas en el equilibrio (temperatura de 25 °C a la alimentación y presión de 1 atm; y los productos se obtienen a una temperatura de 650 °C). Se realizan los experimentos para las mismas concentraciones de glicerina que en el caso del equilibrio (5%, 17,17%, 39,17% y 55,93%). La mayoría de los resultados de los experimentos se recogen del Trabajo de Fin de Máster de Sara Eito López [1]. En este caso no se estudia el reformado para una concentración de glicerina del 8,49% ya que los resultados obtenidos en dicho experimento no resultaron coherentes.

Se obtiene como producto un gas de síntesis compuesto por hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y el nitrógeno empleado de gas de arrastre. También se obtienen en este caso trazas de metano. Los rendimientos en mol experimentales de dichos gases se obtienen de igual manera que en el caso del equilibrio, mediante la (Ec.16). Dichos rendimientos se muestran en la Tabla 4.4. Estos rendimientos son resultados globales, ya que el catalizador puede variar su actividad con el tiempo de experimento.

El catalizador utilizado en la mayoría de los experimentos fue Ni/CeO₂, dentro de los catalizadores estudiados en el TFM de Sara Eito [Ref] es el que presentó los mejores resultados.

Tabla 4.4 Rendimientos globales de experimento para reformado con vapor de agua.

Concentración de glicerina (% en peso)	5%	17,17%	39,17%	55,93%
S/C (mol/mol)	32,37	8,22	2,66	1,34
Rendimiento en el equilibrio (mol/mol glicerina)				
H ₂	6,196	6,072	5,106	4,416
CO	0,299	0,562	0,772	1,163
CO ₂	2,541	2,346	1,878	1,365
CH ₄	0	0,081	0,052	0,184

Los moles de gas obtenidos experimentalmente considerando un caudal de 2 g/min de alimentación se hallan igualmente mediante el balance de materia indicado en la (Ec.17). Estos resultados se representan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Moles obtenidos en el reformado con vapor de agua experimentales.

Concentración de glicerina (% en peso)	5%	17,17%	39,17%	55,93%
S/C (mol/mol)	32,37	8,22	2,66	1,34
(mol)				
Glicerina alimentada	1,087E-3	3,733E-3	8,515E-3	1,216E-2
H ₂	6,735E-3	2,266E-2	4,348E-2	5,369E-2
CO	3,250E-4	2,297E-3	6,575E-3	1,414E-2
CO ₂	2,762E-3	8,757E-3	1,599E-2	1,660E-2
CH ₄	0	3,005E-5	4,407E-4	2,237E-3

En las Figuras 4.3 (a-d) se muestran los moles obtenidos en los experimentos de reformado con vapor de agua en relación a la concentración de glicerina a la alimentación. El comportamiento observado en la producción de hidrógeno (Figura 4.3 (a)) y en la producción de dióxido de carbono (Figura 4.3 (c)) se aproxima al comportamiento observado en el caso del equilibrio, pero obteniendo unos rendimientos ligeramente inferiores en este caso. En la Figura 4.3 (b) se representan los moles de monóxido de carbono obtenidos. Se observa que el

monóxido de carbono obtenido en este caso es menor que el obtenido en el equilibrio. Aunque en el equilibrio se ha obtenido una cantidad de metano próxima a cero, en el caso del experimento se puede apreciar un ligero aumento en la obtención de metano conforme aumenta la concentración de glicerina en la alimentación (*Figura 4.3 (d)*).

Este último resultado es debido a que el aumento de la concentración de glicerina en la alimentación, conlleva la disminución del contenido de agua y por tanto de la relación S/C. Al considerar las reacciones de reformado de CH₄:



Según el principio de Le Chatelier estas reacciones no están favorecidas hacia la formación de CO e H₂ al disminuir la relación S/C, y por tanto, aumenta el CH₄ generado.

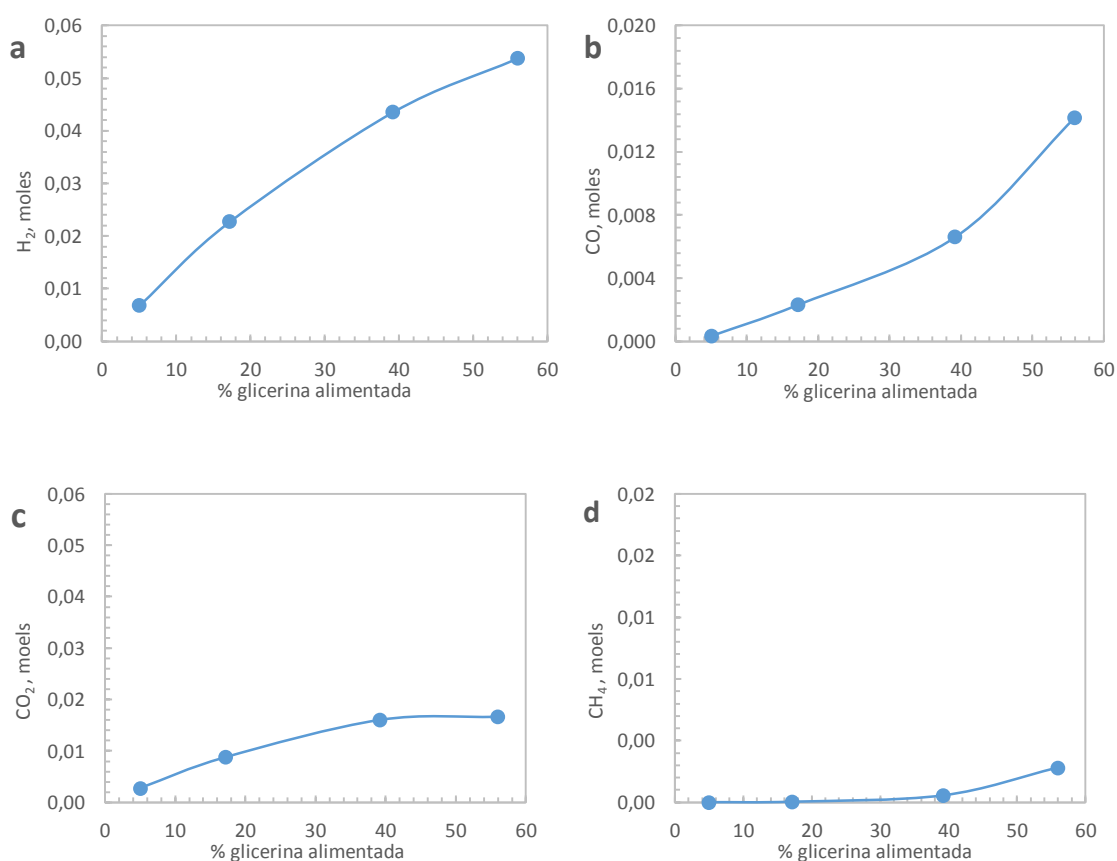


Figura 4.3 (a-d) Moles de (a) hidrógeno, (b) monóxido de carbono, (c) dióxido de carbono y (d) metano obtenidos en los experimentos de reformado de glicerina con vapor de agua.

Aplicando el balance de energía (Ec.18) con la entalpía de entrada, obtenida mediante la (Ec.19), y la entalpía de salida, mediante la (Ec.20), se puede obtener el calor que es necesario aplicar al proceso. El calor a aportar según los datos experimentales se muestra en la Tabla 4.6.

Las eficiencias energéticas se han obtenido en el caso del experimento de reformado con vapor de agua, de igual forma que en el caso de los equilibrios (Ec.21, Ec.22 y Ec.24). Se han calculado a partir de los calores inferiores obtenidos tal y como se muestra en las (Ec.25 y Ec.26). Los calores de combustión empleados aparecen en la Tabla 4.2, mientras que los resultados de las eficiencias energéticas se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 PCIs y rendimientos del experimento del reformado con vapor de agua.

Concentración de glicerina (% en peso)	5%	17,17%	39,17%	55,93%
S/C (mol/mol)	32,37	8,22	2,66	1,34
PCIs (kJ)				
Glicerina alimentada	1,615	5,546	12,650	18,070
H ₂	1,629	5,480	10,515	12,984
Gas producto	1,721	6,155	12,731	18,784
Q_{aportado} (kJ)	7,469	7,536	7,425	7,336
$\eta_{H_2/Gli}$	1,008	0,988	0,831	0,719
η_{H_2}	0,179	0,419	0,524	0,511
Q_{glicerina}	6,87E+03	2,02E+03	8,72E+02	6,06E+02
η	0,189	0,470	0,634	0,739

En las Figuras 4.4 (a-c) se muestran las eficiencias energéticas experimentales a hidrógeno y a gases. En la Figura 4.4 (a) se observa el crecimiento de la eficiencia energética del hidrógeno en relación al poder calorífico de la glicerina alimentada. Por ello su evolución es igual que la evolución que presenta el rendimiento a hidrógeno, decreciente. En la Figura 4.4 (b) se representa la eficiencia del hidrógeno con respecto a la glicerina alimentada y al calor aportado para la reacción. Al añadir el calor aportado la eficiencia aumenta conforme aumenta la concentración de glicerina en la alimentación debido a la disminución de la relación de calor aportado por mol de glicerina alimentado ya que al aumentar la concentración de glicerina disminuye el agua en la alimentación que es necesario calentar. Por último, en la Figura 4.4 (c) se muestra la eficiencia energética de los gases productos con respecto al poder calorífico de la

glicerina alimentada y del calor aportado. Al aumentar el rendimiento a monóxido de carbono y metano conforme aumenta la concentración de glicerina, la eficiencia energética aumenta. Este aumento de la eficiencia también se debe al menor calor que hay que aportar por mol de glicerina.

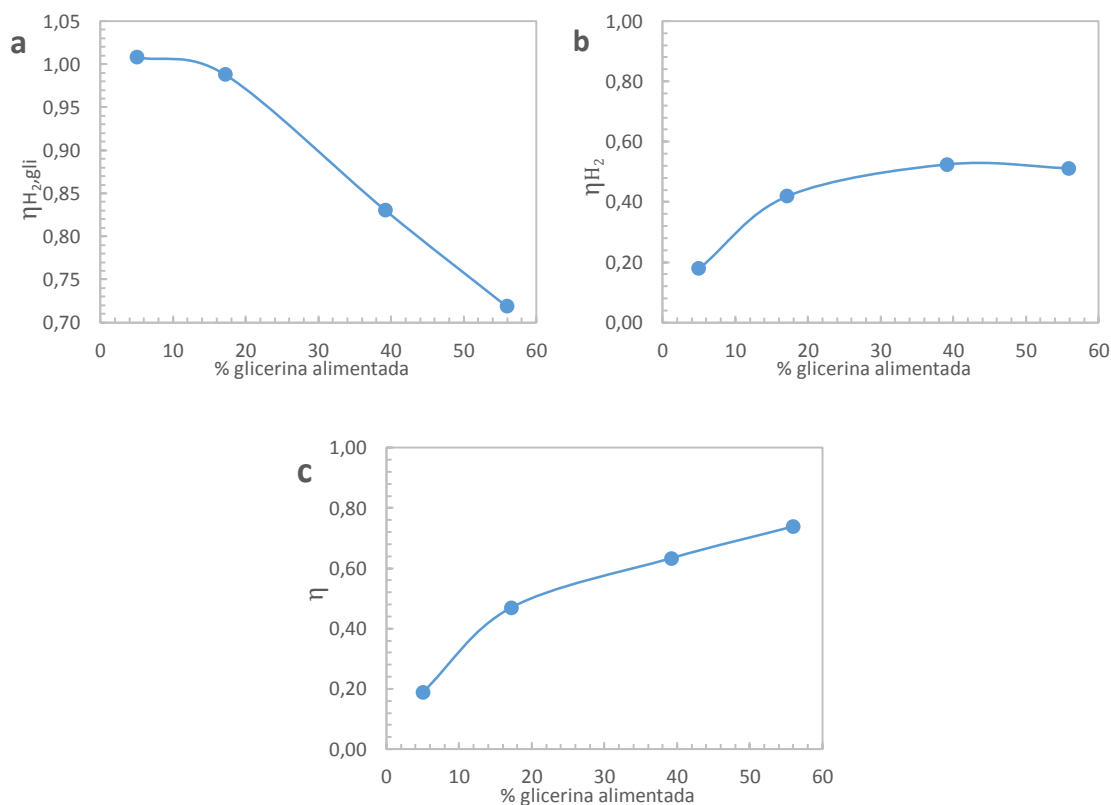


Figura 4.4 (a-c) Eficiencias energéticas del experimento del reformado con vapor de agua.

Se pueden comparar las eficiencias térmicas obtenidas en los experimentos en la Tabla 4.6 con las obtenidas en los equilibrios (Tabla 4.3), comprobando que experimentalmente el rendimiento obtenido es menor que en el caso del equilibrio. Esta comparación se representa en las Figuras 4.5 (a-c) en las que se comparan las distintas eficiencias entre el equilibrio y el experimento. En la Figura 4.5 (a), en la que se representa el poder calorífico del hidrógeno obtenido en relación al poder calorífico de la glicerina alimentada, se observa que las dos gráficas tienen un comportamiento decreciente igual pero, en el caso del equilibrio, la eficiencia térmica obtenida es mayor que en el caso del experimento. Esto se debe a que los rendimientos a hidrógeno obtenidos en el equilibrio son mayores que lo que en la realidad se obtiene experimentalmente. La Figura 4.5 (b) muestra las eficiencias energéticas del hidrógeno con respecto al poder calorífico de la glicerina alimentada y el calor aportado al proceso. Las eficiencias obtenidas para el equilibrio y para el experimento tienen el mismo comportamiento y con resultados similares, si bien la eficiencia en el equilibrio también se mantiene mayor que

en el experimento en este caso. Se puede apreciar en la comparación de las eficiencias energéticas del gas producto mostrada en la *Figura 4.5 (c)* como las eficiencias son también muy similares. Sin embargo, para altas concentraciones de glicerina la eficiencia en el equilibrio es superior a la del experimento. Esto es debido a que, aunque experimentalmente los moles de monóxido de carbono y metano aumentan para altas concentraciones, en el caso del equilibrio la cantidad de hidrógeno y monóxido de carbono producido es superior.

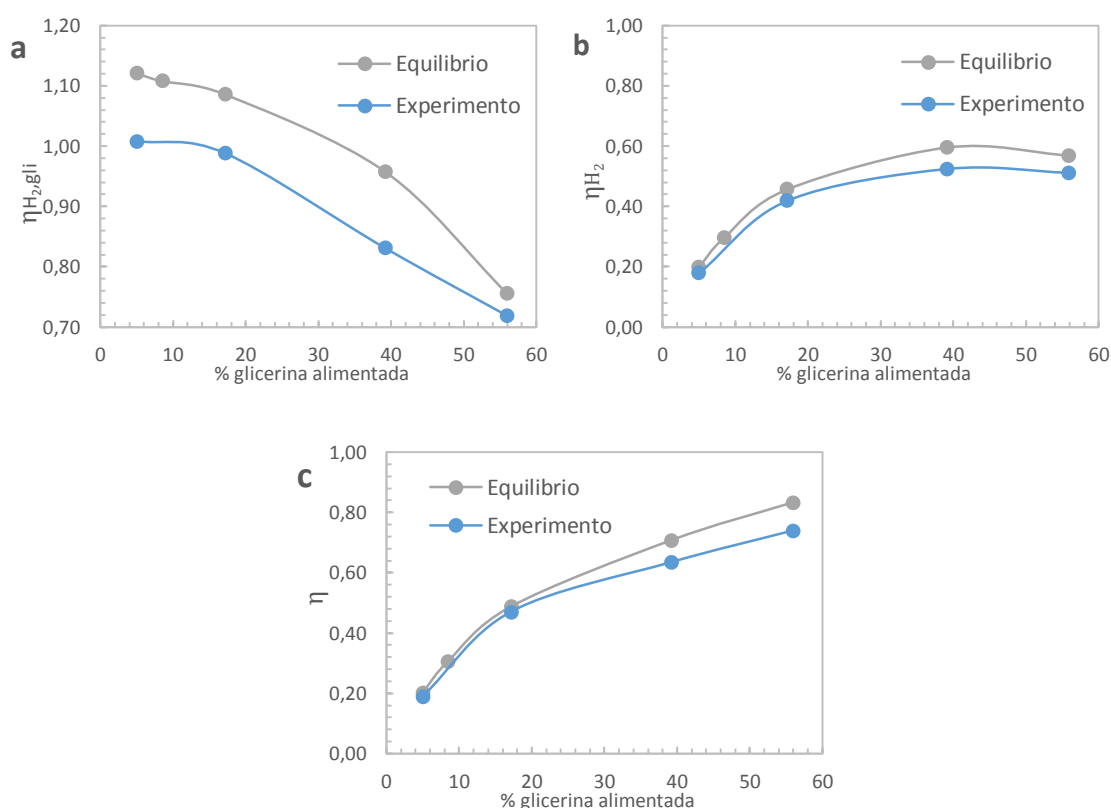


Figura 4.5 (a-c) Comparación de las eficiencias energéticas del equilibrio y del experimento del reformado con vapor de agua.

4.2 Reformado catalítico de glicerina en fase acuosa

En el caso del reformado catalítico de glicerina en fase acuosa se realizan los estudios a partir de los experimentos realizados en la instalación de reformado en fase acuosa indicada en el Capítulo 3 del Trabajo de Fin de Grado.

Para los estudios en fase acuosa se emplean las distintas concentraciones en peso de glicerina de 2%, 5%, 10% y 15%. Se obtienen las composiciones tanto de los productos gaseosos

como de los productos líquidos en moles de producto por moles gaseosos y en moles de producto por moles líquidos respectivamente.

Los resultados de los experimentos para las distintas concentraciones en peso de glicerina de 2%, 5%, 10% y 15%, se obtienen de la Tesis Doctoral de Ana Valiente Torres [2]. El catalizador utilizado en estos experimentos fue un catalizador Ni/Al coprecipitado con un contenido de Ni del 28% Ni/(Ni+Al).

Las especificaciones de reformado en fase acuosa empleadas son de un caudal de glicerina a la entrada de 2 g/min, con un caudal de nitrógeno de 35 cm³N/min. Esta corriente de nitrógeno se empleó como gas portador, gas de arrastre y gas presurizador, para conseguir que el sistema adquiriera la presión necesaria para llevar a cabo la reacción de reformado. También se emplea el nitrógeno para cuantificar los productos gaseosos utilizando la cromatografía de gases.

El proceso se realiza a bajas temperaturas y presiones moderadas. En el experimento, las condiciones de temperatura y presión a la entrada son de 25 °C y 1 atm. El proceso se realiza a una temperatura de 227 °C y 33 bar. Los productos gaseosos obtenidos en la reacción son H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈, y de productos líquidos se obtienen mayoritariamente etanol, acetol, etilenglicol y 1,2-propanodiol. También se encuentra N₂ en el gas de salida al ser un gas inerte en el proceso y agua de la alimentación que queda sin reaccionar. En el caso de reformado en fase acuosa la glicerina de la alimentación no reacciona al 100%, por lo que en los líquidos obtenidos a la salida del proceso también aparece glicerina.

En la Tabla 4.7 se muestran las composiciones de los gases y líquidos a la salida del proceso de reformado catalítico en fase acuosa.

Tabla 4.7 Composiciones de productos de experimento para reformado fase acuosa.

Concentración de glicerina (% en peso)	2%	5%	10%	15%
Conversión global de glicerina (%)	43,44	55,57	65,23	68,16
Conversión de C a gas (%)	15,44	16,88	15,05	8,14
H ₂	44,7	38,5	35,2	37,8
CO	0,7	1,0	1,1	1,9
CO ₂	40,2	43,8	44,8	31,8
CH ₄	13,7	15,6	17,4	26,0
C ₂ H ₆	0,7	0,9	1,1	1,7
C ₃ H ₈	0	0,2	0,4	0,8
Conversión de C a líquidos (%)	28,00	38,69	50,18	60,02
Selectividad de C a productos líquidos (%)				
Etanol	20	19	15	14
Acetol	15	14	16	16
Etilenglicol	12	15	24	40
1,2-propanodiol	53	52	45	30

La conversión de carbono a gas indica el porcentaje de moles de átomos de carbono de la alimentación que se convierte a gas (CO₂ y CO, CH₄, C₂H₆ Y C₃H₈). Se calcula como los moles totales de átomos de carbono en los productos gaseosos en relación a los moles de átomos de carbono en la alimentación, como aparece en la (Ec.27).

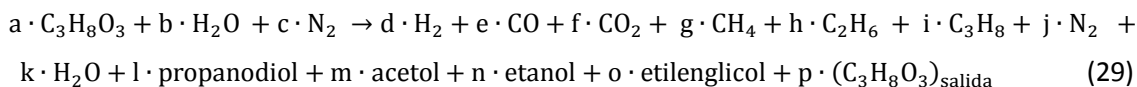
$$\text{Conversión C a gas(\%)} = \frac{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + 2 \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3 \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{n_{\text{C glicerina}} \cdot n_{\text{glicerina}}} \cdot 100 \quad (27)$$

La selectividad a los líquidos producidos en la reacción indica el porcentaje de moles de átomos de carbono de cada compuesto líquido obtenido en relación a los moles totales de átomos de carbono de la fase líquida. La selectividad se calcula mediante la (Ec.28).

$$\text{Selectividad a líquido}_i(\%) = \frac{n_{\text{C}} \cdot n_i}{2 \cdot n_{\text{etanol}} + 3 \cdot n_{\text{acetol}} + 3 \cdot n_{\text{etilenglicol}} + 2 \cdot n_{\text{propanodiol}}} \cdot 100 \quad (28)$$

Para la obtención de los moles de los productos líquidos y gaseosos se realiza un balance de materia a las especies atómicas (C, H y O), sin ser necesario el balance de materia para el

nitrógeno. El balance de materia se aplica según la reacción en fase acuosa del proceso (Ec.29) para una base de $t=1\text{min}$.



Siendo a , b y c los moles de glicerina, agua y nitrógeno alimentados respectivamente; d , e , f , g , h , i y j los moles de los gases obtenidos y k , l , m , n , o y p los moles de los productos líquidos obtenidos.

Para la obtención de los moles se emplean tanto los balances de materia como la conversión del carbono a gases y la selectividad a líquidos ya explicados en las ecuaciones (Ec.27) y (Ec.28). Los moles obtenidos se muestran en la Tabla 4.8 junto con los calores de combustión obtenidos mediante la base de datos de NIST y la tabla facilitada en el libro de Himmelblau [16].

Tabla 4.8 Moles obtenidos en el reformado en fase acuosa y entalpías de combustión.

Concentración de glicerina (% en peso)	2%	5%	10%	15%	$\Delta H_{c,i}$
	(mol)				(kJ/mol)
Glicerina alimentada	1,087E-3	1,846E-3	3,733E-3	8,515E-3	-1.485,74
H₂	1,608E-4	3,374E-4	5,180E-4	4,595E-4	-241,83
CO	2,517E-6	8,765E-6	1,619E-5	2,310E-5	-283,24
CO₂	1,446E-4	3,839E-4	6,593E-4	3,866E-4	-
CH₄	4,927E-5	1,367E-4	2,560E-4	3,161E-4	-802,43
C₂H₆	2,517E-6	7,888E-6	1,619E-5	2,067E-5	-1.426,45
C₃H₈	0	1,753E-6	5,886E-6	9,726E-6	-2.041,92
Glicerina salida	2,459E-4	4,829E-4	7,559E-4	1,038E-3	-1.485,74
Etanol	2,557E-5	9,462E-5	3,109E-4	5,872E-4	-1.233,63
Acetol	1,948E-5	6,729E-5	1,527E-4	2,936E-4	-1.490,00
Etilenglicol	7,304E-5	1,514E-4	2,454E-4	3,523E-4	-1.059,11
1,2-propanodiol	3,652E-5	1,892E-4	5,673E-4	1,037E-3	-1.645,78

En la Tabla 4.8 se puede apreciar la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación sobre proporción a la salida de los gases obtenidos y de los líquidos. Las *Figuras*

4.6 (a-b) representan la composición del gas obtenido y de la corriente líquida obtenida respectivamente. En la *Figura 4.6 (a)* se muestra la evolución de los moles de los productos gaseosos en relación a la concentración de glicerina. Se puede observar como las cantidades de C_2H_6 y C_3H_8 son muy pequeñas en proporción al resto de productos gaseosos. Lo mismo ocurre con el monóxido de carbono ya que a las bajas temperaturas a las que se da el proceso la reacción de water-gas shift (Ec.15) se ve muy favorecida, lo que provoca el aumento en la producción de hidrógeno y dióxido de carbono, como se observa en la *Figura 4.6 (a)*. Las reacciones secundarias de metanación que se producen en el proceso también se ven favorecidas a las bajas temperaturas y altas presiones del proceso (Ec.16 y Ec.17). Para las altas concentraciones de glicerina, al aumentar la cantidad de hidrógeno y dióxido de carbono producido el equilibrio de las reacciones de metanación se ve favorecido hacia la producción de metano. Es por ello que la producción de metano aumenta para las altas concentraciones mientras que la de hidrógeno y dióxido de carbono disminuye. En la *Figura 4.6 (b)* se puede apreciar como la cantidad de productos líquidos aumentan conforme aumenta la concentración de glicerina de manera proporcional. El producto líquido que mayor rendimiento tiene es el 1,2-propanodiol, como se puede observar en la *Figura 4.6 (b)*.

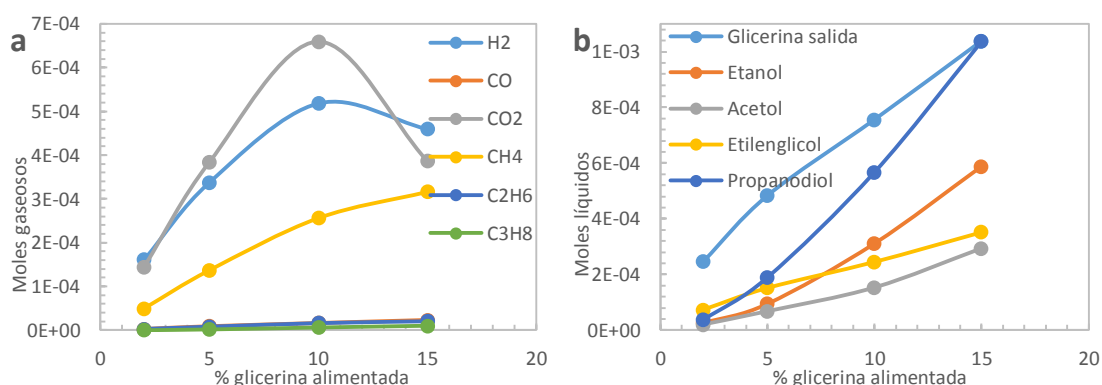


Figura 4.6 (a-b) Moles de producto gaseoso (a) y de producto líquido (b) obtenidos en los experimentos de reformado de glicerina en fase acuosa.

Para obtener el calor a aportar se emplea el programa EES teniendo en cuenta las condiciones de operación del proceso. La alimentación se encuentra a una temperatura de 25 °C y una presión de 1 atm, mientras que la salida de la reacción se da a 227 °C y 33 bar. Se tiene en cuenta la diferencia de presiones a aplicar en el proceso mediante la adición en el balance de energía del trabajo realizado por una bomba para cubrir la diferencia de presiones a la entrada del proceso. Dicho trabajo se obtiene mediante el principio de Bernoulli para la energía (Ec.31). De esta manera el balance de energía queda de la forma:

$$H_{\text{entrada}} + Q_{\text{aportado}} + W_{\text{bomba}} = H_{\text{salida}} \quad (30)$$

La entalpía a la entrada se calcula de igual forma que en caso del reformado con vapor de agua (Ec.19) dado que se trata de los mismos productos en la alimentación y a las mismas condiciones de presión y temperatura (1 atm y 25 °C).

La entalpía a la salida se calcula mediante la ecuación empleada en el reformado con vapor de agua (Ec.20) añadiendo las entalpías correspondientes al etano y propano y a los productos líquidos, así como la de la glicerina sin reaccionar que se obtiene a la salida de la reacción.

Las entalpías empleadas se obtienen de la librería de funciones del EES. Las entalpías a la salida se calculan para una temperatura de 227 °C y una presión de 1 atm, empleando las entalpías en estado líquido para el caso de los productos líquidos. Esta simplificación implica errores al no tener en cuenta el efecto de la presión en la salida. Se ha realizado esta simplificación debido a la dificultad de realizar los cálculos empleando la presión a la salida de 33 bar.

Para hallar el trabajo realizado por la bomba se emplea el principio de Bernoulli presentado en la (Ec.31).

$$W_{\text{Bomba}}(m) = \frac{\Delta P}{\gamma} \quad (31)$$

Donde ΔP corresponde a la diferencia de presión de 33 bar, y γ se calcula como el producto de la gravedad por la densidad de la disolución de agua y glicerina de la alimentación. Para emplear el trabajo obtenido en el balance de materia de la (Ec.30) se pasa a las unidades empleadas en el balance (kJ). En la Tabla 4.9 en la que se muestran los trabajos obtenidos, tanto el calor a aportar como el trabajo se indican en unidades de Julio debido a los valores pequeños obtenidos.

En la Tabla 4.9, donde se muestran los resultados del trabajo y el calor obtenidos, se observa una ligera disminución del trabajo aportado con el aumento de la concentración de glicerina. Esta pequeña disminución se debe al denominador de la (Ec.31), ya que conforme aumenta la concentración de glicerina también aumenta la densidad de la disolución y, por tanto, el denominador.

Con respecto al calor aportado, según el balance de energía indicado en la (Ec.30), al disminuir el trabajo aportado y aumentar la entalpía de salida por la mayor formación de gases

y líquidos a 227 °C, el calor aportado va aumentando con el aumento de la concentración de glicerina.

Se definen para el reformado en fase acuosa las mismas eficiencias empleadas en el caso de reformado con vapor de agua pero dado que el calor que hay que aportar en la reacción es muy bajo al no tener que llevar a la evaporación el agua de la alimentación, no se tiene en cuenta a la hora de estimar la eficiencia energética del proceso. Por tanto las ecuaciones a emplear son las ecuaciones (Ec.21 y Ec.24). En el denominador de la (Ec.24) no se tiene en cuenta el calor a aportar como se ha indicado.

Los PCIs empleados se han obtenido de igual manera que en el reformado catalítico con vapor de agua, atendiendo a la (Ec.25). Para la obtención del PCI de los productos gaseosos del reformado en fase acuosa se ha empleado la siguiente ecuación.

$$PCI_{gas} = - \left[d \cdot \Delta H^{\circ}_{c,H_2} + e \cdot \Delta H^{\circ}_{c,CO} + g \cdot \Delta H^{\circ}_{c,CH_4} + h \cdot \Delta H^{\circ}_{c,C_2H_6} + j \cdot \Delta H^{\circ}_{c,C_3H_8} \right] \quad (32)$$

Se representan en la Tabla 4.9 los PCIs obtenidos necesarios para el cálculo de los rendimientos, el calor a aportar y el trabajo de la bomba obtenidos mediante los balances de energía, así como los rendimientos hallados mediante las ecuaciones (Ec.21) y (Ec.24) para las distintas concentraciones de glicerina en la alimentación.

Tabla 4.9 PCIs y rendimientos del experimento del reformado con vapor de agua.

Concentración de glicerina (% en peso)	2%	5%	10%	15%
PCIs (kJ)				
Glicerina alimentada	1,615	2,743	5,546	12,651
H₂	0,039	0,082	0,125	0,111
Gas producto	0,083	0,209	0,370	0,421
Q_{aportado} (J)	6,428	7,620	79,500	387,400
W_{bomba} (J)	6,367	6,318	6,238	6,160
η_{H₂,Gli}	0,0241	0,0297	0,0226	0,0088
η	0,0512	0,0761	0,0668	0,0333

Se puede apreciar en la tabla anterior en la eficiencia del hidrógeno como ésta aumenta al principio para luego disminuir en gran medida. Esto se debe a que el rendimiento del hidrógeno, como ya se ha indicado anteriormente, disminuye para las mayores concentraciones

de glicerina en la alimentación. Este decrecimiento se puede observar en la *Figura 4.7 (a)*, que representa la eficiencia del hidrógeno con respecto a la concentración de glicerina.

En el caso de la eficiencia energética de los gases producto se observa el mismo comportamiento, inicialmente crece para luego disminuir. Sin embargo, en este caso el descenso no es tan pronunciado como en el caso del hidrógeno. Esto se debe a que, como ya se ha explicado, para concentraciones mayores, aunque el rendimiento a hidrógeno disminuye, la cantidad de metano obtenida crece, aumentando el PCI de los productos gaseosos. Este comportamiento se aprecia en la *Figura 4.7 (b)* que muestra la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación en la eficiencia energética de los gases producto.

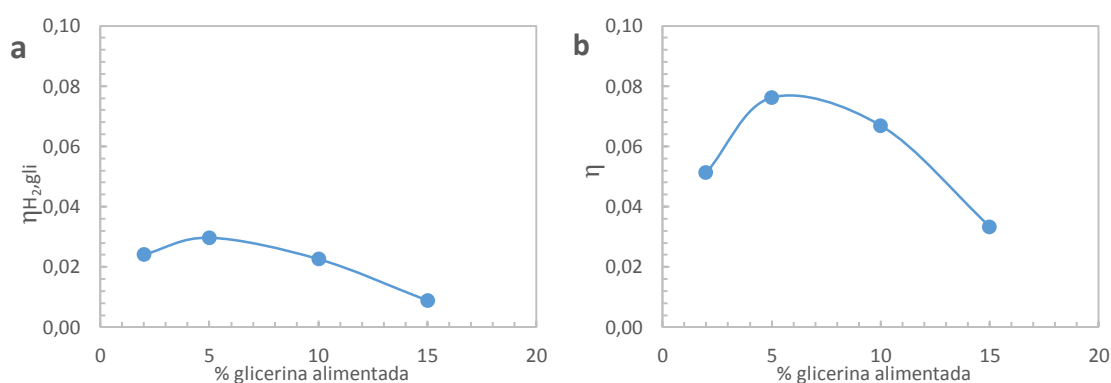


Figura 4.7 (a-b) Eficiencias energéticas del experimento del reformado en fase acuosa.

4.3 Comparación de procesos

Las condiciones de temperatura y presión a las que se realizan los procesos varían de un proceso a otro. En el reformado con vapor de agua se emplean temperaturas de 650 °C y presiones atmosféricas de 1 atm, mientras que en el reformado en fase acuosa se opera a bajas temperaturas de 227 °C y altas presiones de 33-40 bar (en los experimentos realizados en el presente trabajo se toman presiones de 33 bar). Esto influye principalmente en las reacciones que se llevan a cabo en el proceso y en el calor a aportar al mismo.

Una de las etapas del proceso es la reacción de water-gas shift (Ec.15), equilibrio que se ve favorecido a bajas temperaturas, ya que se trata de una reacción exotérmica. Por ello, en el reformado catalítico con vapor de agua el monóxido de carbono es obtenido en mayor proporción en relación al hidrógeno y al dióxido de carbono obtenidos que en el reformado

catalítico en fase acuosa. De esta misma forma, en el reformado en fase acuosa la reacción WGS se ve más favorecida que en el otro proceso.

Sin embargo, como se puede apreciar en las *Figuras 4.8 (a-d)* el rendimiento a los distintos gases obtenidos en el caso del reformado en fase acuosa es mucho menor que en el reformado con vapor de agua. Las bajas temperaturas del proceso APR favorecen reacciones de metanación, produciendo metano en el gas de salida, mientras que en el reformado con vapor de agua el metano obtenido es prácticamente nulo. Además, en el reformado en fase acuosa también se producen otros gases como el etano y el propano. También se debe a que en el APR se producen reacciones de deshidratación, hidrogenación, etc., que generan una corriente de productos líquidos (en este Trabajo de Fin de Grado se consideran etanol, acetol, etilenglicol y 1,2-propanodiol por ser los mayoritarios), siendo mayor el carbono de la alimentación convertido a líquidos que el convertido a gases. Además, cabe destacar el hecho de que la glicerina tiene una alta conversión en el reformado con vapor de agua (en este trabajo se considera una conversión del 100%), mientras que la conversión de la glicerina en el caso del reformado en fase acuosa es notablemente menor (menor del 70% en los casos evaluados).

En las *Figuras 4.8 (a-d)* se representan las comparaciones de los rendimientos a gases entre el reformado con vapor de agua (equilibrio y experimento) y el reformado en fase acuosa (experimento). Se muestran los moles obtenidos de hidrógeno en la *Figura 4.8 (a)*, los moles de monóxido y de dióxido de carbono (*Figuras 4.8 (b) y (c)* respectivamente). También se representan los moles obtenidos de metano (*Figura 4.8 (d)*), pero en este caso sólo se muestran obtenidos experimentalmente tanto en el reformado con vapor de agua como en el de fase acuosa ya que en el equilibrio del reformado con vapor de agua el metano obtenido es nulo.

Para el caso del hidrógeno obtenido (*Figura 4.8 (a)*), el rendimiento del reformado en fase acuosa es 10 veces menor que el del reformado con vapor de agua. También es el caso del dióxido de carbono observado en la *Figura 4.8(c)*. Esto se debe, como ya se ha explicado anteriormente, a la baja conversión a gases de la glicerina alimentada en el caso del APR. Se puede apreciar también un menor rendimiento al monóxido de carbono obtenido en el reformado en fase acuosa. Sin embargo, la *Figura 4.8 (b)* muestra que el monóxido de carbono obtenido para concentraciones bajas de glicerina es igualmente bajo en ambos procesos, si bien se observa un crecimiento notable del rendimiento a monóxido de carbono en los casos de reformado con vapor de agua para concentraciones mayores al 10%. En la *Figura 4.8 (d)* se puede apreciar que el rendimiento a metano es mayor en el reformado en fase acuosa que en reformado con vapor de agua. Esto se debe a, como ya se ha explicado, las reacciones de

metanación (exotérmicas) que se ven favorecidas por las bajas temperaturas en las que opera el reformado en fase acuosa.

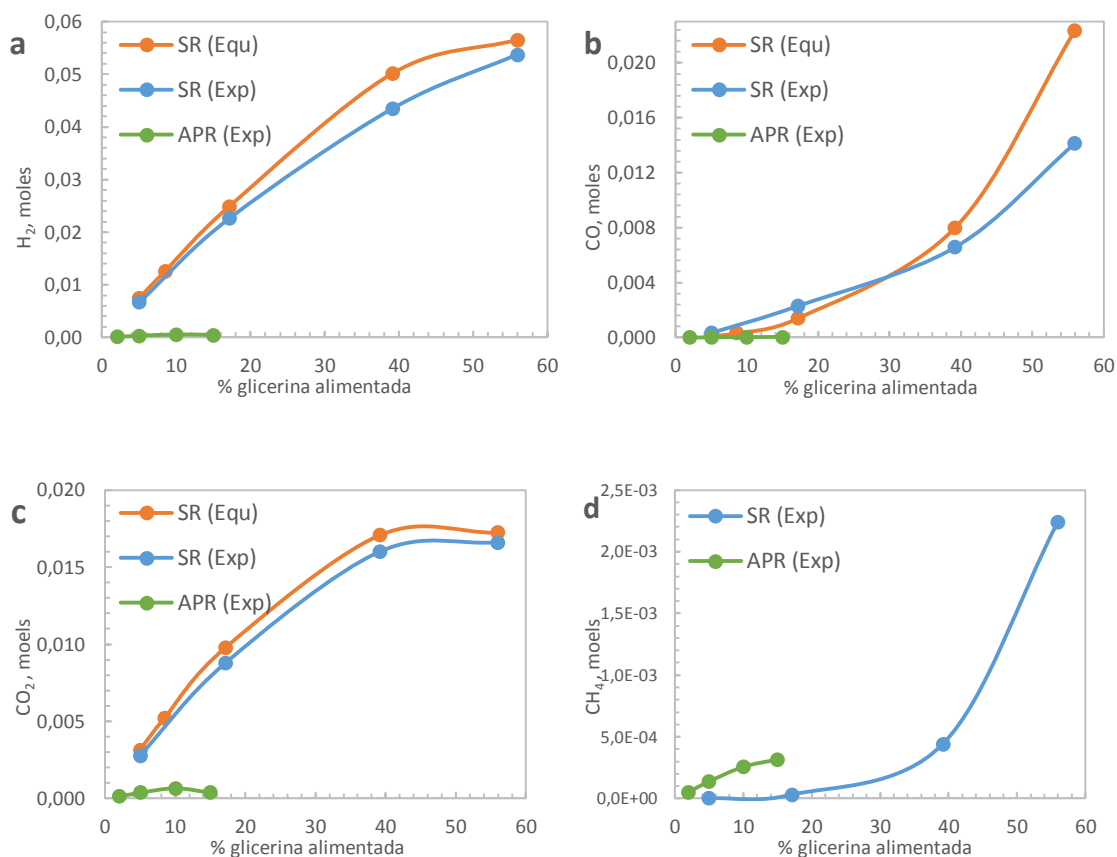


Figura 4.8 (a-d) Comparativa de los moles de (a) hidrógeno, (b) monóxido de carbono, (c) dióxido de carbono y (d) metano obtenidos en los reformados de glicerina con vapor de agua y en fase acuosa.

En las *Figuras 4.9 (a-b)* se representan las comparaciones de las eficiencias energéticas. La eficiencia energética del hidrógeno se muestra en la *Figura 4.9 (a)*. A pesar de que la eficiencia del hidrógeno calculada para el APR no tiene en cuenta el calor aportado debido a que son valores muy pequeños en relación al PCI de la glicerina alimentada, la eficiencia del hidrógeno del reformado con vapor de agua empleada en la comparativa se toma la eficiencia definida en la (Ec.22) en la que sí se emplea el calor aportado al proceso. Esto se debe porque los calores aportados en dicho proceso son de un valor significado y no se pueden despreciar por lo tanto. La *Figura 4.9 (b)* representa la comparación de las eficiencias energéticas del gas producto.

Se observa en los gráficos que las eficiencias en el APR son menores que las obtenidas en los casos del reformado con vapor de agua. Esta diferencia de eficiencia de entre 20% y 35% para bajas concentraciones de glicerina (concentraciones empleadas para el reformado en fase acuosa) se debe a que, si bien en el reformado en fase acuosa el calor aportado es prácticamente

despreciable, la cantidad de producto gaseoso generado en el proceso es muy inferior a la generada en el reformado con vapor de agua, como se puede apreciar en las *Figuras 4.8*.

El hecho de que el rendimiento a gases en el reformado en fase acuosa sea mucho menor que en el reformado con vapor de agua se debe no sólo a la baja conversión de la glicerina en este proceso sino también a la alta conversión de glicerina a líquidos. A pesar de que esta conversión a líquidos produce una menor eficiencia energética a gases en el proceso, la corriente líquida obtenida es de interés. Se obtienen en gran medida productos como el etanol, 1,2-propanodiol y etilenglicol. De la forma en que se obtienen dichos productos podría usarse la corriente líquida como anticongelante. Otra forma de aprovechamiento consistiría en separar la corriente en los distintos productos líquidos para obtener los distintos líquidos para su aprovechamiento individual.

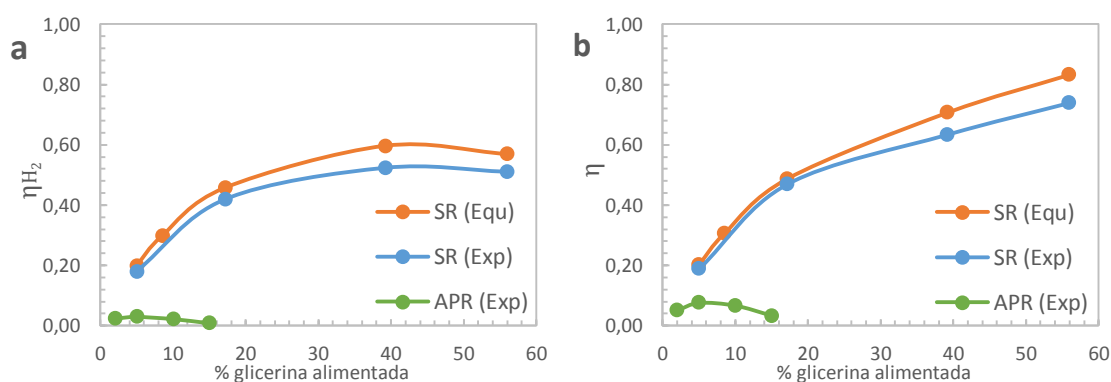


Figura 4.9 (a-b) Comparación de las eficiencias energéticas de los reformados de glicerina con vapor de agua y en fase acuosa.

Capítulo 5

Conclusiones y Trabajos futuros

5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

5.1 Conclusiones

El presente Trabajo de Fin de Grado se ha realizado estudiando el reformado catalítico de glicerina con vapor de agua y el reformado catalítico de glicerina en fase acuosa. Se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación sobre el rendimiento a productos de los procesos así como las eficiencias energéticas obtenidas en ambos.

En el estudio del reformado con vapor de agua se realizó el proceso a una temperatura de 650 °C y una presión de 1 atm, realizándose para datos de equilibrio y experimental. Se estudió la influencia de la concentración de glicerina en los rendimientos a gases obtenidos así como en el calor aportado para llevar a cabo la reacción. También se evaluaron la eficiencia energética del gas de síntesis obtenido y la eficiencia energética del hidrógeno producto.

El estudio del reformado en fase acuosa se realizó experimentalmente a una temperatura de 227 °C y 33 bar de presión. Se estudió en este caso también la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación en los rendimientos tanto a productos gaseosos como a productos líquidos. Además se estudió el calor aportado al proceso y el trabajo necesario para obtener la presión de 33 bar requerida en el proceso. Al igual que en el reformado con vapor de agua se evaluaron las eficiencias energéticas del gas producto y del hidrógeno en concreto.

A partir de estos estudios realizados para ambos reformados pueden obtenerse las siguientes conclusiones como resultado de este trabajo:

- En el proceso de reformado con vapor de agua un aumento de la concentración de la disolución de glicerina en la alimentación produce un descenso del rendimiento a hidrógeno y a dióxido de carbono y un aumento del rendimiento a monóxido de carbono. Esto es debido a que la reacción de water-gas shift se ve favorecida hacia la generación de CO. Por lo tanto, aumentar la concentración de glicerina más del 55,93% aumentará la cantidad de hidrógeno obtenido en el gas producto, pero el rendimiento irá disminuyendo.
- El calor aportado en el reformado con vapor de agua aumenta conforme aumenta la concentración de la disolución de glicerina pero el calor aportado

por mol de glicerina alimentada disminuye. Esto se debe a que la reacción es endotérmica y por ello aumenta el calor, pero debido a que un aumento en la concentración de glicerina implica una disminución en el agua alimentada, la cantidad de agua que hay que calentar hasta la temperatura del proceso es menor.

- En el reformado con vapor de agua la eficiencia energética de los gases y de hidrógeno aumenta para altas concentraciones de glicerina. Sin embargo, para concentraciones superiores al 55,93% de glicerina el crecimiento del rendimiento disminuye notablemente, lo que resulta en que aumentar la concentración en la disolución por encima del 55,93% podría no ser aconsejable.
- Para las condiciones de temperatura y presión empleadas en el reformado en fase acuosa (227 °C y 33 bar) la mayor conversión global del carbono alimentado obtenida es del 68,16% para una concentración de glicerina a la entrada del 15%. La conversión global del carbono aumenta conforme aumenta la concentración de a disolución de glicerina, sin embargo el crecimiento va disminuyendo, por lo que aumentar la concentración de glicerina mucho más del 15% es previsible que no conseguirá conversiones mayores del carbono en el reformado en fase acuosa, de acuerdo a los datos experimentales obtenidos.
- En el reformado en fase acuosa los principales productos líquidos obtenidos son etanol y 1,2-propanodiol, mientras que los principales productos gaseosos son hidrógeno y dióxido de carbono. Para altas concentraciones de glicerina se hacen también significativas las cantidades de etilenglicol en los productos líquidos y de metano en los gaseosos.
- Para mayores concentraciones en la disolución de glicerina en el reformado de la glicerina en fase acuosa la conversión del carbono alimentado a líquidos aumenta mientras que la de gases disminuye. Esto hace que la eficiencia energética del gas producto y del hidrógeno disminuya. Por lo tanto, aumentar la concentración de glicerina sólo hará disminuir la eficiencia energética del proceso al disminuir la conversión de carbono a gases.

5.2 Trabajos futuros

Los estudios que se han llevado a cabo en el presente trabajo se centran en observar la influencia de la concentración de la disolución de glicerina en la alimentación para los dos procesos de reformado catalítico de la glicerina.

Las condiciones de temperatura y presión seleccionadas para cada uno de los reformados catalíticos estudiados se encuentran dentro del rango óptimo de temperatura y presión de los procesos. Estudios futuros podrían dirigirse hacia el estudio de las condiciones de presión y temperatura en los reformados, observando la influencia de la temperatura y la influencia de la presión en los rendimientos a gases y en las eficiencias energéticas obtenidas. De esta manera se podrían obtener las condiciones de presión y temperatura óptimas para la obtención de una mayor eficiencia energética.

Trabajos futuros podrían centrarse en el estudio de los distintos procesos a escala industrial, ya que los análisis realizados en el este Trabajo de Fin de Grado se basan en estudios realizados en laboratorio de pequeña escala. Así se podría obtener la eficiencia energética que se podría conseguir a escala industrial según los distintos parámetros evaluados. En vistas al estudio a escala industrial de los procesos también podría estudiarse la viabilidad económica de dichos procesos en función del coste de las materias primas y de la energía a aportar para llevar a cabo los procesos, y del coste obtenido en función de la eficiencia energética de los gases producto.

Capítulo 6

Bibliografía

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Eito Lopez, Trabajo Fin de Máster: Producción de hidrógeno mediante reformado catalítico de glicerina con vapor de agua utilizando catalizadores Ni-Ce (2013)
- [2] A. Valiente Torres, Tesis Doctoral: Valorización de glicerina mediante reformado en fase acuosa con catalizadores basados en níquel (2013)
- [3] Shuai Shao, Ai-Wu Shi, Chun-Ling Liu, Rong-Zhen Yang, Wen-Sheng Dong, Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts, *Fuel Processing Technology* 125 (2014) 1-7
- [4] Melike E. Bildirici, Economic growth and biomass energy, *Biomass and bioenergy* 50 (2013) 19-24
- [5] Reza Alipour Moghadam, Suzana Yusup, Wan Azlina, Shahab Nehzati, Ahmad Tavasoli, Investigation on syngas production via biomass conversion through the integration of pyrolysis and air–steam gasification processes, *Energy Conversion and Management* 87 (2014) 670–675
- [6] Amin Talebian-Kiakalaieh, Nor Aishah Saidina Amin, Hadi Hezaveh, Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 (2014) 28–59
- [7] Titipong Issariyakul, Ajay K. Dalai, Biodiesel from vegetable oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 446-471
- [8] Kartik S Avasthi, Ravaru Narasimha Reddy, Sanjay Patel, Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process, *Procedia Engineering* 51 (2013) 423-429
- [9] Binlin Dou, Yongchen Song, Chao Wang, Haisheng Chen, Yujie Xu, Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 950-960
- [10] Shaohui Sun, Wei Yan, Peiqin Sun, Junwu Chen, Thermodynamic analysis of etanol reforming for hydrogen production, *Energy* 44 (2012) 911-924.
- [11] R. Boudries, A. Khellaf, A. Aliane, L. Ihaddaden, F. Khida, PV system design for powering an industrial unit for hydrogen production, *International journal of hydrogen energy* 39 (2014) 15188-15195
- [12] Shaomin Liu, Jinglin Zhu, Mingqiang Chen, Wenping Xin, Zhonglian Yang, Lihong Kong, Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system, *International journal of hydrogen energy* 39 (2014) 13128-13135
- [13] Lucia Salemmme, Marino Simeone, Riccardo Chirone, Piero Salatino, Analysis of the energy efficiency of solar aided biomass gasification for pure hydrogen production, *International journal of hydrogen energy* 39 (2014) 14622-14632

- [14] Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature* 418 (2002) 964-967
- [15] L. An, T.S. Zhao, Z.H. Chai, L. Zeng, P. Tan, Modeling of the mixed potential in hydrogen peroxide-based fuel cells, *International journal of hydrogen energy* 39 (2014) 7407-7416
- [16] Himmelblau, D.M, Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química, 6ª Ed. Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., México, 1997