



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Diseño de una planta de reformado de glicerina para la obtención
de hidrógeno apto para su uso en pilas de combustible*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Pedro Dodero Vázquez

DIRECTORES: Víctor Alfonsín Pérez

Rocío Maceiras Castro

CURSO ACADÉMICO: 2016-2017

Universida_{de}Vigo



**Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar**

TRABAJO FIN DE GRADO

*Diseño de una planta de reformado de glicerina para la obtención
de hidrógeno apto para su uso en pilas de combustible*

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval

Cuerpo General

Universid_{de}Vigo

RESUMEN

Las energías renovables se presentan como una alternativa a los combustibles de origen fósil. Sin embargo, existen ciertas limitaciones en cuanto a su uso y almacenamiento. El hidrógeno se presenta como una opción para el almacenamiento de este tipo de energía. En el ámbito del transporte, el hidrógeno está siendo objeto de estudio para su utilización y aprovechamiento en pilas de combustible para la producción de energía eléctrica. Entre las técnicas actuales de producción de hidrógeno, destaca la de reformado. Mediante esta técnica es posible la producción de hidrógeno a partir de recursos renovables. En este Trabajo Fin de Grado se ha realizado el diseño de una planta de reformado catalítico para la obtención de hidrógeno a partir de la glicerina, obtenida como subproducto en la producción de biodiésel. Para ello, ha sido necesario realizar un estudio sobre los equipos necesarios para el diseño de la planta de reformado. Además, se ha realizado un estudio económico de la planta piloto. Finalmente, se han analizado las condiciones de operación de dicha planta mediante su simulación utilizando un Software específico.

PALABRAS CLAVE

Reformado de vapor, hidrógeno, glicerina, pila de combustible, planta piloto, simulación.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a mis tutores Rocío Maceiras y Víctor Alfonsín por su paciencia y constante dedicación durante estos meses de continuo trabajo.

Por otro lado, agradecer a mi familia el apoyo continuo, y en especial a mi abuelo Abelardo Vázquez Carrillo por sus ánimos y dedicación durante mi periodo de formación en la Escuela Naval Militar.

Para finalizar, a mi novia, Loreto Bausá, por su ayuda y apoyo continuo, haciéndome sacar lo mejor de mi mismo.

CONTENIDO

Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Panorama energético actual	7
1.2 Tipos de energías renovables	10
1.2.1 Energía hidráulica:.....	11
1.2.2 Energía solar	11
1.2.3 Energía eólica:	11
1.2.4 Energía geotérmica:	12
1.2.5 Energía mareomotriz:	12
1.2.6 Biomasa:	13
1.3 Almacenamiento de energía eléctrica	13
1.4 Hidrógeno y pilas de combustible.....	14
1.4.1 Usos y aplicaciones del hidrógeno	15
1.4.2 Pilas de combustible	16
1.4.3 Almacenamiento del hidrógeno	18
1.4.4 Aplicaciones en el ámbito militar	19
1.5 Métodos obtención hidrógeno.....	20
1.5.1 Biológico.....	20
1.5.2 Electroquímico.....	21
1.5.1 Reformado	21
1.6 Tipos de reformado	22
1.6.1 Reformado autotérmico (ATR):	22
1.6.2 Oxidación parcial o Gasificación (PO):.....	22
1.6.3 Reformado en fase acuosa (APR):.....	23
1.6.4 Reformado en agua supercrítica (SCW):.....	23
1.6.5 Reformado con vapor de agua (SR):	23
1.6.6 Materias primas	24
1.6.7 Catalizadores.....	25

1.7 Planteamiento del problema y objetivos	25
2 Estado del arte	27
2.1 Reformado de glicerina	27
3 Diseño de la Planta	31
3.1 Descripción de equipos necesarios	31
3.1.1 Pretratamiento	31
3.1.2 Reformado	33
3.1.3 Purificación de hidrógeno	34
3.1.4 Equipos auxiliares	35
3.2 Presupuesto económico	39
4 Simulación	41
4.1 Planta en HYSYS	41
4.1.1 Introducción de parámetros:	42
4.1.2 Elementos de la simulación	43
4.1.2.1 Pretratamiento:	43
4.1.2.2 Reformado:	44
4.1.2.3 Purificación:	46
4.1.2.4 Vista general	48
4.1.3 Análisis de los resultados	50
5 Conclusiones y líneas futuras	53
5.1 Conclusiones	53
5.2 Líneas futuras	53
6 Bibliografía	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Crecimiento del consumo energético en los últimos 15 años [3]	8
Figura 1-2 Evolución de la producción eléctrica bruta según fuentes energéticas [7].....	9
Figura 1-3 Principales fuentes de energía renovable.....	10
Figura 1-4 Gráfica de producción y aprovechamiento del hidrógeno.....	15
Figura 1-5 Esquema de funcionamiento de una pila de combustible [21]	16
Figura 1-6 Eficiencia de Pila de combustible y de motor de combustión [21]	17
Figura 1-7 Esquema de funcionamiento de un electrolizador PEM.....	21
Figura 1-8 Esquema de una planta de gasificación de la biomasa	23
Figura 1-9 Esquema proceso reformado con vapor de agua de la glicerina.....	24
Figura 3-1 Depósito secado de glicerina	32
Figura 3-2 Depósito de mezcla con agitador vertical.....	32
Figura 3-3 Esquema reactor tubular	33
Figura 3-4 Esquema funcionamiento columna de absorción	35
Figura 3-5 Agitador vertical	36
Figura 3-6 Bomba peristáltica	36
Figura 3-7 Intercambiador de calor	37
Figura 3-8 Termopar	38
Figura 3-9 Controlador de presión	38
Figura 3-10 Controlador de caudal.....	39
Figura 4-1 Esquema planta de reformado de glicerina.....	42
Figura 4-2 Mezclador glicerina y agua en Hysys.....	44
Figura 4-3 Intercambiador de calor previo al reactor.....	44
Figura 4-4 Reacción de reformado de vapor de la glicerina	45
Figura 4-5 Enfriador de la mezcla para purificación.....	46
Figura 4-6 Reacción de Conversión del CO.....	47
Figura 4-7 Enfriador de la mezcla para columna de absorción.....	47
Figura 4-8 Columna de absorción para purificación de hidrógeno	48
Figura 4-9 Planta de reformado de glicerina completa	49
Figura 4-10 Relación kg glicerina introducida y H ₂ producido	50

Figura 4-11 Rendimientos de H₂ a diferentes S/C50

Figura 4-12 Rendimientos de H₂ a diferentes S/C51

Figura 4-13 Comparación de rendimientos para S/C=9.....51

Figura 4-14 Comparación de kg de H₂ obtenido para S/C=9.....52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Diferentes tipos de tecnologías para el almacenamiento de energía [14]	14
Tabla 1-2 Clasificación de las Pilas de Combustible	17
Tabla 2-1 Procesos Reformado de vapor	29
Tabla 3-1 Presupuesto económico de la planta de reformado de glicerina	39
Tabla 4-1 Composición corriente entrada en función relación S/C	43
Tabla 4-2 Condiciones entrada y salida reactor	45

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Panorama energético actual

El petróleo, carbón y gas natural son las principales fuentes de energía utilizadas para satisfacer la demanda energética en el mundo. El uso de estos combustibles es imprescindible debido al gran aumento de la demanda energética actual, ya sea para el calentamiento de los hogares, para la producción de electricidad o para suministrar el combustible necesario para los medios de transporte que se utilizan a diario.

Sin embargo, estos productos tienen serios inconvenientes para el medio ambiente, ya que, durante su combustión, expulsan a la atmósfera partículas de dióxido de carbono. Este es el principal agente causante del calentamiento global, y por lo tanto responsable del efecto invernadero, de la contaminación atmosférica en las ciudades y de los efectos nocivos para la salud del ser humano [1, 2].

Basándonos en estudios de la Agencia Internacional de Energía (AIE), la temperatura del planeta se ha incrementado en 0,6 °C durante el siglo XX. Esto es debido al desarrollo industrial y el uso continuo de estos combustibles fósiles [3].

Como resultado de las grandes transformaciones energéticas globales que tendrán lugar en las próximas décadas, la demanda de energía en el mundo se incrementará en un 1,1% de forma anual hasta 2040, hasta un total que podría ir del 18% hasta 24% [4]. Este incremento en la demanda se debe principalmente a países emergentes y en continuo desarrollo tales como China, India, Sudeste asiático u Oriente Medio. Manteniendo como principal fuente de energía los combustibles fósiles como el petróleo, carbón o gas natural, y satisfaciendo el 80% de la demanda energética mundial [5].

Los combustibles fósiles se obtienen mediante complejos procesos biogeoquímicos naturales bajo unas condiciones particulares y durante períodos de tiempo muy grandes. Se obtienen a partir de restos de plantas y animales que vivieron hace millones de años en nuestro planeta. Su descubrimiento y utilización fue un gran avance en el mundo de la energía, pero cabe destacar que son recursos naturales limitados. Por este motivo, llegará un momento en el que estos recursos se agoten, y sean necesarias nuevas fuentes de energía para suplir a estas, y así proveer al mundo de la energía necesaria. Por todo ello es de vital importancia el estudio y la investigación de nuevas fuentes de energía [6].

En la conferencia europea de Berlín del 2004, se firmó un acuerdo denominado como protocolo de Kyoto, donde 29 países y la UE se comprometieron a que el uso de las energías renovables debería cubrir un 20% de la demanda energética total en el año 2020. Este acuerdo se realizó con el fin de fomentar el

uso de energías renovables estableciendo un valor que casi duplicaba el objetivo establecido en el anterior acuerdo (12,5%) para el 2010.

Más adelante, en la XXI Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático celebrada en París en 2007, el Consejo Europeo firmó un nuevo plan energético donde además se deberían reducir los gases de efecto invernadero en un 20% [7]. Un análisis detallado de lo pactado en el Acuerdo de París, desvela que los combustibles fósiles están lejos de desaparecer, pero actualmente se sigue trabajando para conseguir unos objetivos climáticos más ambiciosos [7].

Como solución a toda esta problemática y con el objetivo de cumplir estos acuerdos, surge como alternativa la generación energética mediante recursos renovables. Las energías renovables se generan a partir de recursos naturales, como por ejemplo a partir del sol o del viento. Además, y en comparación con los combustibles fósiles, son fuentes inagotables de energía, no producen dióxido de carbono ni gases de efecto invernadero, causantes del calentamiento global.

Esta nueva forma de energía está en continuo crecimiento, tal y como muestran datos de la Agencia Internacional de Energía (AIE) [3]. En ellos se aprecia el crecimiento de las energías renovables en los últimos quince años, colocándose en segundo lugar en la generación de energía eléctrica, solo superado por el carbón, tal y como se puede observar en la Figura 1-1 [3]. Su desarrollo está enfocado con el fin de suplir a las energías fósiles actuales, ya que estas juegan un papel importante en la obtención de la energía utilizada en las industrias, transportes o electricidad, reduciendo a su vez los altos niveles de contaminación que se producen.

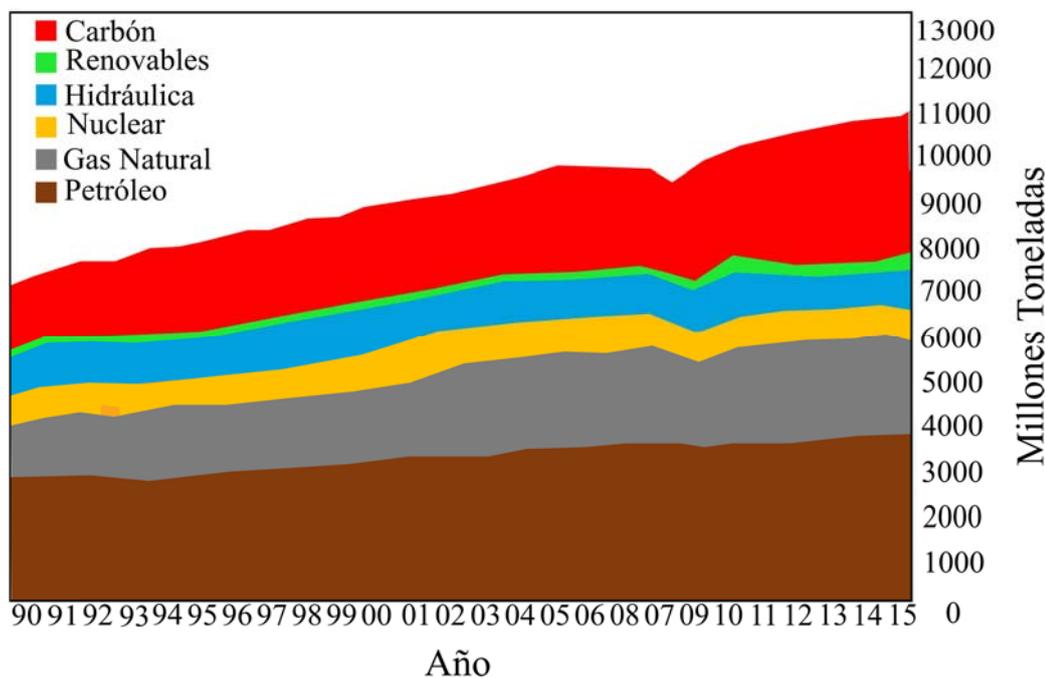


Figura 1-1 Crecimiento del consumo energético en los últimos 15 años [3]

Cabe destacar que tanto las energías renovables como el gas natural serán los grandes vencedores en el desarrollo y crecimiento energético en las futuras décadas hasta 2040, tal como se muestra en la Figura 1-2. En particular se espera un destacado incremento de la energía eólica y solar en los próximos 25 años que irán sustituyendo al carbón como afirmó el Dr. Fatih Birol, director ejecutivo de la Agencia Internacional de Energía (AIE) en el 2016 [4].

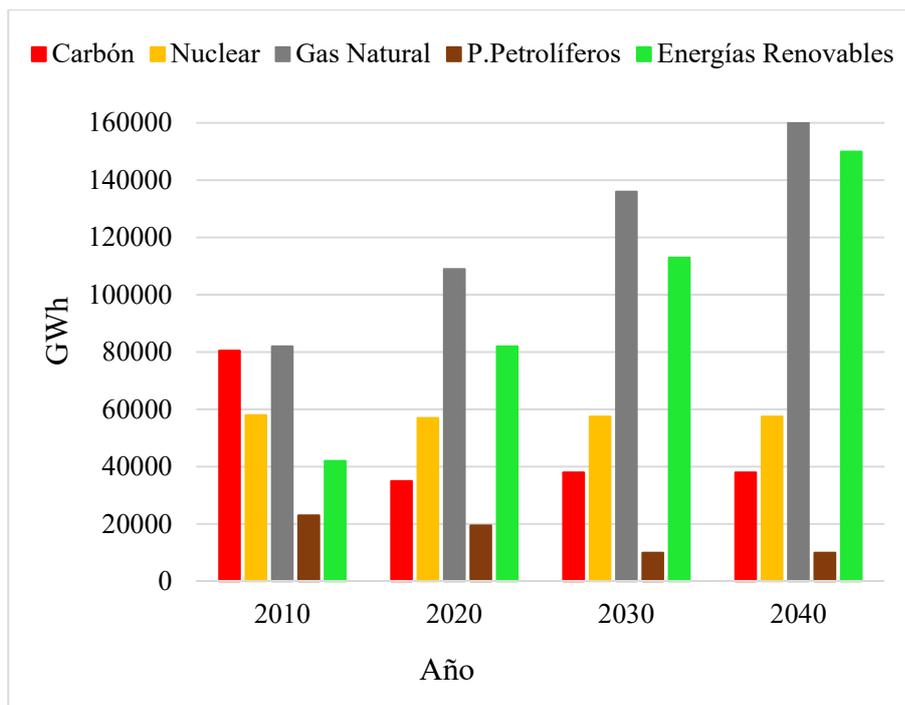


Figura 1-2 Evolución de la producción eléctrica bruta según fuentes energéticas [7]

Teniendo en cuenta que tanto el petróleo como el gas natural son los combustibles más utilizados para satisfacer la demanda energética actual, su precio está experimentando un continuo aumento. El crecimiento de las energías renovables y la mejora en la eficiencia energética están consiguiendo cierta importancia en este ámbito [4].

Otro aspecto a tener en cuenta es el uso mundial de petróleo para el transporte. Según estudios basados en los datos de la Agencia Internacional de Energía (AIE), el uso del petróleo continuará hasta 2040 como consecuencia de la falta de alternativas para el transporte de mercancías, carretera o incluso aviación, esperándose que aumente anualmente 14 millones de barriles/día (mb/d), llegando a 104 mb/d en 2040 [3].

Sin embargo, el uso del petróleo para vehículos particulares y convencionales se verá reducido, a pesar de que se prevé que se duplique el número de vehículos en los próximos 25 años. Todo esto será debido en gran parte a la mejora de la eficiencia, así como, el desarrollo de nuevos biocombustibles o bien en el ámbito de vehículos eléctricos [4].

En la XXI Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, celebrada en diciembre de 2015 en París, las energías de tipo renovable recibieron un importante apoyo con el denominado como “Acuerdo de París”. En este nuevo acuerdo se obtuvo un objetivo a nivel global de gran importancia, mediante el cual los 195 países firmantes se comprometieron a reducir sus emisiones de carbono en casi un 80 % (de 650 Tn a 150 Tn). Todo ello con el objetivo de disminuir en mayor medida el calentamiento global, intentando reducir la temperatura media en más de 2 °C, límite en el que el cambio climático tendría efectos irreparables y de gran trascendencia. Este pacto entrará en vigor en 2020.

Por otra parte, para que las energías renovables se rentabilicen durante los próximos años, es necesaria su aplicación también en el ámbito de la industria, construcción y transporte, ámbitos en los que en la actualidad hay una enorme posibilidad de desarrollo [7].

1.2 Tipos de energías renovables

Para que el desarrollo de las energías renovables sea de gran importancia en los próximos años, es necesario considerar la existencia de nuevas fuentes de energía en la actualidad, a la espera de ser explotadas en su profundidad. Para abordar en profundidad la temática de las energías renovables va a ser necesario clasificarlas en energías contaminantes y no contaminantes:

Las **energías contaminantes** son las que se obtienen a partir de restos orgánicos o también llamados biomasa, y que se pueden utilizar directamente como combustible. Éstas emiten dióxido de carbono y contaminación en forma de hollines u otras partículas sólidas a la atmósfera, al igual que los combustibles fósiles. A pesar de ello, se denominan renovables debido a la materia de la que se obtienen, de fuentes naturales, tales como la vegetación o materia orgánica, y por lo que se pueden considerar inagotables. Además, aunque produzcan dióxido de carbono son significativamente menos contaminantes que los combustibles fósiles. Esto es debido a que, teóricamente, el combustible que absorben para realizar la fotosíntesis se nivela con el generado. Realmente, esto no es completamente correcto ya que durante el proceso de fertilización de la tierra, plantación y siembra, así como la logística del combustible necesaria se utiliza maquinaria que consume energía, produciendo emisiones a la atmósfera [8].

Estas energías “contaminantes” pueden ser muy útiles para la producción de energía eléctrica siempre y cuando se consiga aumentar la eficiencia, obteniéndose más energía eléctrica y menos dióxido de carbono. También es posible la reutilización del dióxido de carbono.

Se entienden como energías renovables **no contaminantes**, las derivadas de la naturaleza como pueden ser la energía hidráulica, solar, eólica, geotérmica o mareomotriz (Figura 1-3).

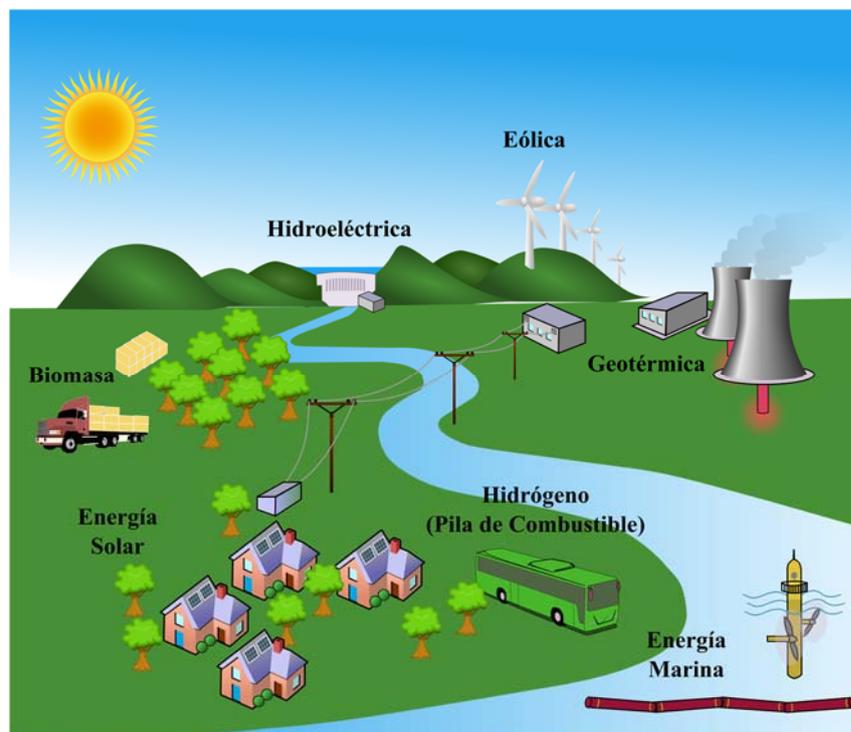


Figura 1-3 Principales fuentes de energía renovable

1.2.1 Energía hidráulica:

Se trata del aprovechamiento de la energía cinética y potencial de una masa de agua para producir energía eléctrica. Se trata de una fuente limpia y muy rentable ya que no tiene consumo de combustible ni consume el agua que utiliza.

Esta fuente de energía tiene dos formas de aprovechamiento en función de donde se instale la central. Una de ellas consiste en construir una pequeña presa para desviar parcialmente el cauce de los ríos, creando una diferencia de nivel utilizándola para obtener la energía cinética y potencial de la caída de dicho caudal, llamadas centrales de agua fluyente [9]. La otra forma es la más utilizada en la actualidad, es la central hidroeléctrica. Estas instalaciones se localizan en zonas donde las condiciones de lluvia son adecuadas para que sea rentable la construcción, ya que tiene un alto coste de edificación.

Los embalses se construyen para la acumulación de agua, que será utilizada para diferentes fines como recreativos o de consumo de la población. Sin embargo, se encuentran desaprobados en la sociedad. Esto es debido a la necesidad de la construcción de las presas, ya que se produce una destrucción de la naturaleza. Durante todo el siglo XX y parte del XXI se está llevando a cabo un proceso de concienciación de la sociedad sobre los beneficios de este proceso [9].

1.2.2 Energía solar

Es la producida por la luz (energía fotovoltaica) o por el calor (energía térmica) para la generación de electricidad o producción de calor. Se trata de una fuente inagotable, no contaminante y que es posible su utilización en todo el planeta. Se trata de una tecnología muy rentable teniendo en cuenta la escasa inversión económica inicial en función de los beneficios. Además contribuye al desarrollo sostenible [10].

Para su utilización existen dos formas de aprovechamiento, una de ellas es la utilización de células solares, en las que se produce una pequeña diferencia de potencial al excitarse los electrones debido a la radiación solar, produciendo así corriente eléctrica. La otra se trata de la obtención de energía térmica a partir de captadores solares. Estos captadores solares se basan en el uso de espejos para evaporar el agua, y que mueven una turbina produciendo así energía eléctrica. Pueden ser de uso industrial o doméstico.

España ha desarrollado una industria fotovoltaica que se encuentra en las primeras posiciones de países a nivel mundial con mayor potencia instalada [8]. Con el desarrollo de la energía térmica se podría reducir el consumo de combustibles fósiles y energía eléctrica a una cuarta parte, así como la demanda de agua caliente en un 18% adaptando edificios o viviendas unifamiliares, industrias y fomentando la implementación en edificios de nueva construcción [3, 8].

1.2.3 Energía eólica:

La energía eólica es la energía obtenida mediante el aprovechamiento de la energía cinética que contienen las masas de aire. Éstas producen el movimiento de las aspas o hélices de los molinos haciendo girar un eje central para producir el movimiento de los engranajes de un generador eléctrico, transformando de esta manera la energía precedente del aire. Se trata de una energía limpia y barata de producir, lo que la coloca en la más extendida de las fuentes de energía renovables [3].

A pesar de su gran eficacia y bajo coste, existen ciertos inconvenientes al respecto. Entre otras, la erosión de la calidad del paisaje, el ruido o efectos sobre la fauna autóctona.

Otro inconveniente es la dependencia de la meteorología y el viento predominante en la zona, convirtiéndola en una fuente de energía intermitente. A raíz de esto, se han realizado estudios de la fauna

y la calidad del paisaje y los resultados muestran que son poco dañinos en comparación con el beneficio tanto económico como social de dicha fuente de energía.

Actualmente, se estima en 806 GW/h la demanda eléctrica diaria, siendo el 36 % obtenida mediante energías renovables [11]. Este sistema de obtención de energía eléctrica podría reducir en gran medida las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, viéndose mejorada la estabilidad climática del planeta.

1.2.4 Energía geotérmica:

Se trata del aprovechamiento del calor interno de la Tierra. Bajo la superficie de la Tierra se encuentra una gran cantidad de energía acumulada en forma de calor. Las capas más profundas se encuentran a temperaturas muy elevadas [7]. Esta utilización del calor interno de la Tierra para producir energía es una fuente limpia, prácticamente inagotable a escala humana y de gran valor económico ya que el coste de mantenimiento o combustible es mínimo, aunque habría que realizar una inversión inicial para la construcción de dichos yacimientos.

Se trata de un sistema con el que se disminuye la dependencia de combustibles fósiles y energía eléctrica, silenciosa y muy económica. Además, su explotación debido al método tan característico, no requiere tanto impacto ambiental como pueden requerir el petróleo o el carbón.

Una de las mayores desventajas y problemas de este sistema es la dificultad de transporte de esta energía y la particularidad del terreno donde se construya, aunque este último tiene solución con el uso de bombas geotérmicas [11]. Este sistema se encuentra en proceso de optimización ya que se busca mayor eficiencia térmica y eléctrica reduciendo aún más el coste.

1.2.5 Energía mareomotriz:

Esta nueva fuente de energía se basa en el aprovechamiento energético de las mareas. Se basa en aprovechar el ascenso y descenso del agua del mar producido por la acción gravitatoria del Sol y la Luna, aunque sólo en aquellos puntos de la costa en los que la marea alta y la baja difieran más de cinco metros de altura es rentable instalar una central mareomotriz. Una central mareomotriz se basa en el almacenamiento de agua en un embalse que se forma al construir un dique con unas compuertas que permiten la entrada de agua o caudal a turbinar, en una bahía, cala, río o estuario para la generación eléctrica [12].

El problema de este sistema es la gran inversión de infraestructura civil que requiere, así como el impacto ambiental. Además, al ser un sistema tan característico, las posibles ubicaciones rentables son muy limitadas. Otras fuentes de energía con el uso de mar son el uso de generadores de corriente, que hacen uso de la energía cinética de las corrientes marinas, de forma similar que los aerogeneradores eólicos, para mover la turbina y generar energía eléctrica [11, 12].

Otra variedad de este tipo de energía es la energía undimotriz. Se trata del aprovechamiento del movimiento de las olas del mar y de los océanos para producir electricidad mediante la energía mecánica. Esta fuente de energía es de las más rentables actualmente debido a su bajo coste y facilidad de previsión de los movimientos en las diferentes zonas a estudiar, llegando con facilidad a predecir las zonas con condiciones óptimas de oleaje, así como las condiciones geológicas [2, 12]. Actualmente, se ha implementado en muchos países desarrollados, obteniéndose grandes beneficios y rentabilidades.

Otras formas de energía que no nombraremos en el presente proyecto derivadas del mar pueden ser la diferencia de temperaturas entre la superficie y aguas profundas del océano, de la salinidad o el gradiente térmico oceánico entre otros.

1.2.6 Biomasa:

Se trata del aprovechamiento de material orgánico originado mediante un proceso biológico, espontáneo o provocado, como fuente de energía. Las plantas utilizan la energía solar para producir energía química mediante un proceso biológico llamado fotosíntesis, y parte de esta energía química es almacenada en forma de materia orgánica, que es lo que se utiliza para obtener combustible, como biodiésel, o quemándola para producir calor [13].

La biomasa es una fuente de energía muy cuestionada en la actualidad, debido a que no se considera posible la regeneración forestal si se populariza este método. También es cierto que se utiliza para sustituir a los combustibles fósiles, con la ayuda de agrocombustibles líquidos como puede ser el bioetanol, gaseosos como el metano o sólidos como la leña.

El problema de la utilización de la biomasa para la creación de biocombustibles es el uso de vegetales comestibles como puede ser el cereal, ya que se ve afectado por un drástico encarecimiento en los países más pobres, produciendo más hambre en el mundo. Debido a ello, se han buscado alternativas de producción de biocombustible como son las algas o el aprovechamiento de los residuos.

En la actualidad hay numerosos procesos para aprovechar la biomasa mediante reacciones exotérmicas como pueden ser la pirólisis, que obtiene energía térmica apropiada para su aprovechamiento como calefacción o procesos de reformado.

Los avances tecnológicos al respecto van enfocados en la mejora de los sistemas de manipulación y alimentación de la biomasa en planta. A corto plazo el mayor desarrollo es el uso de biomasa como co-combustión de biomasa y carbón [4, 12].

1.3 Almacenamiento de energía eléctrica

Las energías anteriormente mencionadas requieren de la existencia de un medio de utilización. Las opciones existentes para estos tipos de energías son, o la utilización *in situ* o el almacenamiento.

Algunas de las alternativas más utilizadas en la actualidad son la incorporación de esta energía obtenida en la red de suministro, o en aplicaciones autónomas (“off-the-grid”). Las aplicaciones autónomas, no son más una agrupación localizada de fuentes de energía que funcionan independiente de la red de suministro. En la mayoría de los casos son utilizadas debido a la lejanía de infraestructuras de transmisión o distribución.

Esta alternativa de almacenamiento dispone de diversos ámbitos de aplicación como automoción, transporte aéreo y propulsión de barcos o submarinos. Para seleccionar el método más práctico de almacenamiento de energía, deben estudiarse las opciones existentes, sus ventajas y desventajas.

Las opciones de almacenamiento energético disponibles y más populares incluyen baterías, condensadores, aire a presión, centrales hidroeléctricas de bombeo, volantes de inercia e hidrógeno [14, 15].

La Tabla 1-1 muestra una comparación general de las diferentes tecnologías más comunes para el almacenamiento energético. En ella se comparan características como la durabilidad o eficiencia, que son de importancia al escoger el tipo de almacenamiento.

Tecnología Almacenamiento	Coste (€/kWh)	Durabilidad (Años)	Densidad de Potencia (W/kg)	Densidad Energía (Wh/kg)	Eficiencia
Batería Li-Ión	540-2250	5-20	100-5000	75-250	85-30
Supercapacitador	270-1800	+20	500-5000	0,05-30	97
Central de Bombeo	4-90	40-100	-	0,5-1,5	70-87
Hidrógeno	2-18	30	-	400-1000	-
Volante de Inercia	900-4500	15-20	400-1600	5-130	70-99
Aire Presurizado	2-45	20-100	-	30-60	40-80

Tabla 1-1 Diferentes tipos de tecnologías para el almacenamiento de energía [14]

De todos estos sistemas reflejados en la tabla anterior, los más empleados son las baterías, pero tienen el inconveniente de la autodescarga ya que permiten un almacenamiento a corto plazo. Una de las opciones para subsanar este problema, sería el almacenamiento energético en forma de hidrógeno, es decir su uso como vector energético, debido a su larga vida útil y su elevada densidad energética [16, 17].

1.4 Hidrógeno y pilas de combustible

El hidrógeno es un elemento químico representado con el símbolo H, tiene un número atómico igual a 1 y una masa atómica de 1,00794 UMAS. Se trata del elemento químico más ligero de la tabla periódica. En condiciones normales de presión y temperatura, se trata de un gas incoloro, insípido, no metálico, diatómico (H_2) y muy volátil e insoluble en agua [18].

Se trata a su vez de la sustancia química más abundante en la naturaleza, ocupando casi el 75% de la materia en la naturaleza. Al formar compuestos covalentes con la mayoría de elementos no metálicos, la mayor parte de hidrógeno que existe es en forma de agua o compuestos orgánicos. Esto dificulta su utilización y obtención, por lo que es necesario obtenerlo de forma industrial [19].

El hidrógeno desempeña un papel particularmente importante en las reacciones ácido-base porque la mayoría de las estas reacciones implican el intercambio de protones entre moléculas solubles. En compuestos iónicos, el hidrógeno puede tomar la forma de una carga negativa (es decir, anión) cuando se conoce como hidruro, o como una especie cargada positivamente (es decir, catiónica) indicada por el símbolo H^+ [18].

La mayor parte del hidrógeno que se produce, se realiza cerca de la zona en la que va a ser requerido debido a las características específicas de transporte que requiere.

Este compuesto es muy utilizado como combustible ya que tiene una liberación de energía mayor que cualquier otro combustible. Es altamente inflamable y cuando se mezcla con el oxígeno se produce una explosión por ignición.

1.4.1 Usos y aplicaciones del hidrógeno

El hidrógeno que se produce, tiene numerosas aplicaciones en la actualidad como pueden ser la obtención de productos, el transporte o en la industria y edificación (Figura 1-4).

Gran parte del H₂ obtenido va destinado a la obtención de otros productos tales como:

- Amoníaco.
- Síntesis de Metanol.
- Proceso de hidroformilación de olefinas.
- La hidrogenación catalítica de aceites vegetales insaturados para producir grasas sólidas comestibles.
- El hidrógeno se utiliza también para transformar diferentes óxidos metálicos en metales (como los de plata, cobre, plomo, bismuto, mercurio, molibdeno y wolframio).

Otras de las aplicaciones en las que se utiliza este compuesto es en el transporte. En la actualidad, se está estudiando el desarrollo de los vehículos eléctricos para reducir el uso de combustibles fósiles, siempre y cuando se produzca la electricidad a partir de medios limpios. Para ello, es necesario un abaratamiento y mejora de la eficiencia de dichos vehículos. Existen varias alternativas para enfocar los estudios del desarrollo de estos vehículos, utilizando gas, energía solar o hidrógeno, ya que las demás posibilidades producen emisiones contaminantes a la atmósfera.

Los coches propulsados con hidrógeno, junto a los de biodiésel, son uno de los caminos hacia los que se está desarrollando una fuerte investigación. La utilización del hidrógeno como combustible puede realizarse con motores de combustión interna que utilicen el hidrógeno como combustible o mediante generación eléctrica con pilas de combustible. Para su implantación es necesario almacenarlo, para lo cual existen diversas alternativas mencionadas con anterioridad.

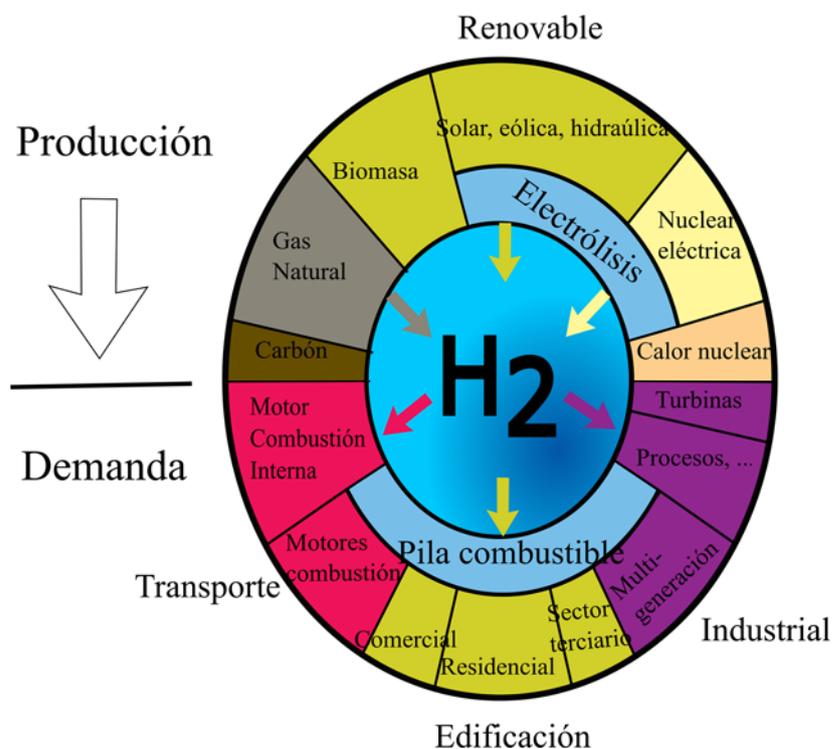


Figura 1-4 Gráfica de producción y aprovechamiento del hidrógeno

Hace años que se han comenzado a estudiar y crear pilas de combustible, sin embargo todavía existen múltiples dificultades para su desarrollo y expansión debido a barreras tecnológicas y el alto coste de producción [20]. Otro de los problemas principales es el almacenaje del combustible, que es difícil y peligroso. Además, el aprovechamiento del H_2 obtenido de diversas formas, es utilizado también en la industria para diversos procesos como para el funcionamiento de las turbinas.

1.4.2 Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos en los que reacciona un combustible para producir electricidad, calor y agua. Una pila de combustible se basa en la transformación de energía química de un combustible en energía eléctrica mediante un proceso electroquímico sin necesidad de turbo máquinas, motores o reactores nucleares.

Las pilas de combustible están formadas por un ánodo, al cual se le suministra el combustible (H), y un cátodo, al cual se le suministra un oxidante. Se produce una reacción electroquímica de la cual se obtiene energía eléctrica. Esta reacción se divide en dos semirreacciones, una reacción de oxidación, la cual tiene lugar en el ánodo, y una reacción de reducción, que tiene lugar en el cátodo. Ambos electrodos se encuentran separados por una membrana de electrolito evitando que combustible y comburente entren en contacto como se puede observar en la Figura 1-5 [21].

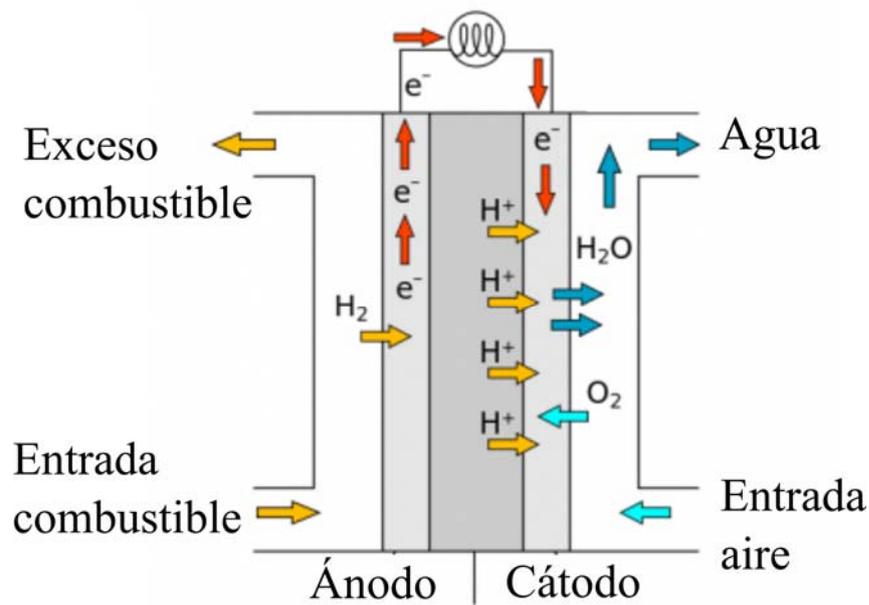


Figura 1-5 Esquema de funcionamiento de una pila de combustible [21]

En la reacción de oxidación, el hidrógeno produce iones hidrógeno de carga positiva (cationes) al liberar electrones. Estos iones viajan a través de la membrana al cátodo, los electrones también viajan al cátodo pero por un circuito externo el cual dispone de una carga eléctrica que consume la potencia generada por la celda. Para llevar a cabo esta reacción se utilizan catalizadores que son sustancias que favorecen la reacción pero no llegan a consumirse. Estos disocian la molécula de hidrógeno en dos átomos del mismo, los cuales se adhieren a dos átomos del catalizador y posteriormente se produce la liberación de un electrón de cada uno de los átomos para producir el ion hidrógeno. Por otro lado, la reacción de reducción tiene por objeto transformar el proceso en agua y calor combinándose con los iones de hidrógeno producidos en la reacción de oxidación.

Las principales ventajas de este proceso son su baja temperatura de operación (en torno a 80 °C) y la poca pérdida relativa de calor que conlleva este diseño. Este tipo de conversión consigue una mayor eficiencia que los motores de combustión habituales como se puede apreciar en la Figura 1-6. Esto se debe a que no se producen irreversibilidades relacionadas con el proceso de combustión.

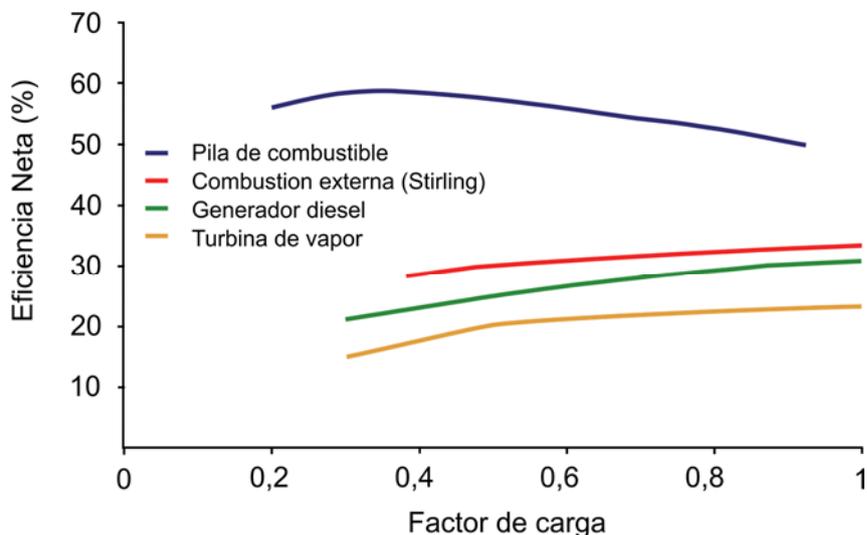


Figura 1-6 Eficiencia de Pila de combustible y de motor de combustión [21]

Existen varias configuraciones de pilas de combustible, con una estructura similar, según la temperatura de operación o el tipo de electrolito utilizado (Tabla 1-2). Las pilas alcalinas, que utilizan una solución acuosa de (KOH), operan en un rango de temperaturas de 100-245 °C, haciéndolas muy utilizadas en la actualidad, con una amplia variedad de aplicaciones. También se encuentran en rangos similares las pilas de metanol directo o de ácido fosfórico. Sin embargo, otras pilas requieren unas elevadas temperaturas, como son las de carbonato fundido, operando a 650 °C, o las de óxido sólido rondando los 1000 °C. Debido a ello, su utilización se encuentra más restringida en cuanto a emplazamientos que puedan obtener dichas temperaturas.

Tipo	Electrolito	Ion transporte	Temperatura operación (°C)
Alcalina (AFC)	Solución acuosa de (KOH)	OH ⁻	105-245
Membrana Intercambio Protones (PEM)	Polímero sólido	H ⁺	80-95
Metanol directo (DMFC)	Polímero sólido	H ⁺	50-120
Carbonato fundido (MFCF)	LiKCO ₃ sobre matriz cerámica	CO ₃ ²⁻	650
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ líquido	H ⁺	180-205
Óxido sólido (SOFC)	Y-ZrO ₂	O ²⁻	800-1000

Tabla 1-2 Clasificación de las Pilas de Combustible

En la actualidad, las pilas más utilizadas son las pilas de membrana de intercambio de protones (PEM), con un amplio abanico de posibilidades en cuanto a su aplicación se refiere. Es necesario resaltar la necesidad de pureza que necesitan estas pilas, llegando hasta el 99,9999% de pureza del H₂ para su correcto funcionamiento.

1.4.3 Almacenamiento del hidrógeno

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los mayores problemas de estas pilas de hidrógeno es el almacenamiento de dicho combustible. Existen numerosas formas de almacenaje: en forma de gas comprimido, hidrógeno líquido y como gas disuelto en hidruros metálicos.

La manera más eficiente y segura de almacenar el hidrógeno es ligarlo físicamente en un hidruro metálico sólido, aunque sea el que presente menor masa y menor densidad de energía volumétrica [22].

El almacenaje en forma de gas es el más difundido, ya que se dispone de una mayor experiencia en su uso. Permite utilizar los depósitos ya sea estacionario o en plataformas móviles como pueden ser el ámbito naval o incluso los submarinos.

En la actualidad existen depósitos de material compuestos que almacenan el gas a 350 bar (1 atmósfera de presión) y son utilizados en numerosos vehículos de prueba. Se están realizando estudios para utilizar diferentes materiales menos pesados y caros que el acero. Es necesario tener en cuenta el coste de compresión del gas para su posterior descompresión al ser utilizado, y actualmente es un proceso costoso, así como el peligro que conlleva conservarlo en una plataforma móvil a tan alta presión, especialmente en submarinos.

En cuanto a su almacenaje en estado líquido, se está estudiando principalmente para el campo del transporte aeroespacial. Debido a que a presión atmosférica tiene una temperatura de ebullición muy baja (20,38 K/ -252 °C) y su aporte energético es muy alto, su conservación debería mantenerse a unas temperaturas criogénicas muy bajas, entre 14 y 20 K, lo cual es un inconveniente de gran importancia por la dificultad que esto conlleva [23, 24].

Por último, el almacenaje como gas disuelto en hidruros metálicos se comprobó a finales de los años 60 que permitían combinarse con hidrógeno de forma más o menos reversible. Tras este descubrimiento, se investigó y se llegó a la demostración de que con ciertos hidruros metálicos la reacción tenía una gran rapidez, por lo que sería adecuado como método de almacenaje de hidrógeno. Además, las presiones y temperaturas requeridas son adecuadas con los límites de seguridad en unidades móviles y en especial submarinos [25].

Otro factor importante a tener en cuenta con la investigación y desarrollo de las pilas de hidrógeno son sus diversas aplicaciones en el momento y en el futuro para que sea rentable su estudio y desarrollo. Para 2020, la Oficina de Tecnologías de Células de Combustible de EEUU tiene como objetivo desarrollar y verificar sistemas de almacenamiento de hidrógeno para automóviles que logren objetivos que permitan a las plataformas de vehículos con hidrógeno satisfacer las expectativas de rendimiento del cliente para el espacio de distribución, pasajeros y carga [26].

Existe una gran cantidad de hidruros comerciales, con ciclos de carga/descarga a diferentes presiones y temperaturas. El campo de aplicación de los hidruros metálicos no se centra únicamente en el almacenamiento de hidrógeno, sino que puede ampliarse a nuevos desarrollos en bombas de calor, compresores de hidrógeno y equipos de purificación.

1.4.4 Aplicaciones en el ámbito militar

En la actualidad, a pesar de los excelentes beneficios y ahorros tanto económicos como energéticos que este nuevo sistema ofrece, el desarrollo se está centrando en vehículos terrestres y electricidad.

Sin embargo, este sistema de pilas de hidrógeno ofrece múltiples posibilidades para buques cuya función requiera de escasos ruidos como pueden ser los buques sísmicos, buques de investigación que el desarrollo de sus misiones se realice en zonas sensibles medioambientalmente para así reducir su huella.

También es de aplicación en el ámbito militar, aplicándose en buques que lleven a cabo la guerra antisubmarina o inclusive en los submarinos, siendo uno de las aplicaciones que más desarrollo está sufriendo en la actualidad. Este método de propulsión comenzó durante la Segunda Guerra Mundial con países como Alemania y Suiza. Desde entonces, este tipo de propulsión ha ido evolucionando surgiendo nuevas formas de obtención de energía.

Surge así el sistema AIP, sistema de propulsión independiente del aire, que utiliza las pilas de hidrógeno, cuyo principal objetivo es el de aumentar la autonomía operando sumergido, mientras se conservan la discreción y la operatividad a nivel de los mejores submarinos convencionales. Estos sistemas se emplean cuando se requiere una reducida demanda energética, es decir, bajas velocidades durante largos periodos de tiempo.

Los sistemas AIP, se están desarrollando para reemplazar el sistema de propulsión diésel-eléctrica de naves no nucleares. Pero el problema principal del uso de las pilas de combustible como medio de propulsión, es su limitación en la generación de potencia, no siendo suficiente para ser el sistema de propulsión principal de un submarino. Debido a ello, las plantas propulsoras de los submarinos AIP existentes deberían calificarse como híbridas, combinando su utilización y aprovechamiento con los generadores diésel, baterías o sistemas anaeróbicos.

La aplicación de estos sistemas y del hidrógeno como combustible en el ámbito militar, está siendo desarrollada en la actualidad. General Motors, la Oficina de Investigación Naval y el Laboratorio de Investigación Naval de EE.UU. están cooperando para incorporar sistemas de pilas de combustible para automóviles en la próxima generación de drones submarinos de la Marina de los EEUU [27].

El sistema de pilas de combustible, con su alto rendimiento, es el sistema AIP más avanzado teniendo en cuenta la necesidad de mantener un comportamiento sigiloso y furtivo, este sistema caracterizado por su tamaño pequeño, poco ruidoso, ausencia total de gases de escape y baja señal infrarroja tiene muchas ventajas.

La ventaja del alto rendimiento de la pila conlleva los beneficios adicionales de un bajo consumo específico de oxígeno, que a su vez influye directamente el tamaño total del sistema. Por ello, el relativamente bajo consumo de oxígeno de las pilas de combustible, hace que necesite un depósito menor de oxígeno líquido, lo que conlleva a un sistema más compacto que los demás [25].

Navantia está desarrollando el proyecto cuatro de submarinos de la clase S-80 para la Armada Española, centrándose en la generación de energía eléctrica a partir de una pila de combustible [28].

En el diseño de la PIA (Propulsión Independiente de Aire) que fue desarrollado por la empresa estadounidense Hynergreen Technologies S.A., la pila se alimenta de hidrógeno, obtenido desde bio-etanol por un proceso de reformado. Esta pila también requiere del uso de oxígeno, en mucha menor cantidad como se ha mencionado anteriormente.

Debido al uso del hidrógeno, obtenido a partir del bio-etanol, en este proyecto se va a realizar un estudio de una planta de reformado de glicerina para obtener hidrógeno para este mismo uso [28].

1.5 Métodos obtención hidrógeno

Como se ha mencionado anteriormente, el hidrógeno se encuentra en infinidad de elementos en la naturaleza, pero el inconveniente es que siempre se encuentra asociado o formando parte de su composición.

La necesidad de obtención de hidrógeno cada vez más puro para su utilización en pilas de combustible, está dando lugar a numerosas opciones para su obtención, ya que en función del proceso seguido se obtiene una determinada pureza de hidrógeno en el gas de síntesis.

En la actualidad, la producción de hidrógeno se está centrando en la explotación de hidrocarburos obtenidos de los combustibles fósiles, obteniéndose hasta el 90% del hidrógeno demandado, lo que aumenta las emisiones de CO₂ contaminantes y el también mencionado anteriormente agotamiento de recursos fósiles.

Existen dos métodos principales de obtención de hidrógeno: reformado o electrólisis. También existen otros métodos como son: procesos biológicos, los cuales son una buena alternativa ya que suponen menos gasto de energía y se producen a presión y temperatura ambiente [29, 30], descomposición termoquímica del agua o la utilización de la biomasa (biocombustible). Aunque algunos de estos métodos puedan ser un gran camino para basar el estudio, en la actualidad se encuentran en investigación y desarrollo ya que solo son capaces de producir pequeñas cantidades de hidrógeno [31].

Con la mayoría de estos métodos se puede producir el hidrógeno a gran escala o a pequeña escala. En la producción de hidrógeno a gran escala presenta problemas de transporte, así como logísticos en su almacenaje, dando lugar a la necesidad de camiones-cisterna presurizados, o tanques de gran tamaño. Sin embargo, con la producción a pequeña escala se evitan los problemas del transporte del hidrógeno, y se mejora en la producción de hidrogeno cerca o en la zona en la que va a ser utilizada [31]. A continuación, se explican las diferentes opciones de obtención de hidrógeno.

1.5.1 Biológico

Las bacterias y las algas pueden producir hidrógeno, de manera natural, utilizando únicamente luz solar, agua e hidrogenasa, que actúa como enzima [31]. Se han identificado más de 400 variedades de plantas primitivas candidatas para producir hidrógeno. Pero hay que destacar que se trata de un proceso lento de obtención de hidrógeno, y se necesitan grandes superficies. Actualmente, esta tecnología está en periodo de investigación y desarrollo con eficiencias de conversión muy bajas y costes muy elevados. Uno de los últimos descubrimientos es el uso de los sobrantes vegetales que quedan en las cosechas de maíz, desarrollado por el equipo de Percival Zhang, del Instituto Politécnico de Virginia (Virginia Tech) en Blacksburg, Estados Unidos [32].

Continuando con este método, existe un proceso denominado digestión anaeróbica, se trata de un proceso múltiple donde los residuos de unos organismos son utilizados por otros para su alimentación. Tiene lugar en ambientes anaeróbicos, sin oxígeno, donde predominan las poblaciones de bacterias. Tras una serie de procesos se obtiene el gas resultante que tiene una concentración de CH₄ similar a la de CO₂. Como resultado, este proceso consume mayor cantidad de energía que la que producen. Por lo que no es rentable en la actualidad [26].

1.5.2 Electroquímico

La electrólisis es el proceso en el cual se hace pasar una corriente eléctrica a través del agua para producir la disociación de las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno, debido a que la reacción de descomposición del agua no es espontánea. Esta reacción tiene lugar en una unidad denominada electrolizador. Está compuesto por una serie de células, cada una con un electrodo positivo (ánodo) y negativo (cátodo) [33].

El ánodo normalmente está fabricado de níquel y cobre, mientras que el cátodo suele estar hecho de níquel, cubierto con pequeñas cantidades de platino como catalizador. Este catalizador permite el apareamiento rápido de hidrógeno atómico en pares, sobre la superficie del electrodo, permitiendo el aumento de la de producción de hidrógeno [31]. El hidrógeno se recoge en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. Los electrolizadores pueden variar en tamaño, desde pequeños equipos adecuados para la producción de hidrógeno distribuido a pequeña escala, a instalaciones de producción a gran escala [26]. También existen diferentes tipos de electrolizadores en función del material y reacción que producen como pueden ser electrolizadores alcalinos, los de membrana de electrolito polimérico (Figura 1-7) o electrolizadores de óxido sólido. Mediante este proceso se obtiene hidrógeno de gran pureza, pero requiere una gran cantidad de energía, lo cual incrementa su coste de producción.

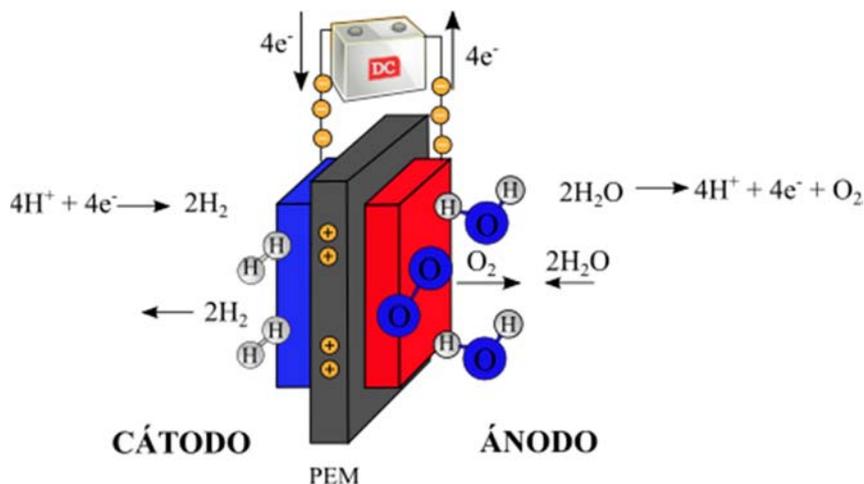


Figura 1-7 Esquema de funcionamiento de un electrolizador PEM

Otros procesos de obtención de hidrógeno son la combinación del anterior con sistemas fotovoltaicos, llamado fotoconversión, con el uso de energía solar, y además, existe un derivado de la electrólisis, la descomposición termoquímica del agua, que utiliza energía en forma de calor para descomponer el agua. Este proceso es similar a la electrólisis, con la diferencia que toda la energía es agregada como calor y no como electricidad [23, 31].

1.5.1 Reformado

El reformado es un proceso utilizado desde sus inicios en el refinado de petróleo. Se utiliza a altas temperaturas y presiones medias, utilizando catalizadores sólidos de platino y otros metales nobles [23, 31]. Los reformadores de vapor son actualmente la técnica más eficiente, económica y extensamente empleada en la producción de hidrógeno [33, 34].

Se trata de un proceso termoquímico, en el cual se separa el carbono del hidrógeno con vapor de agua y mediante diferentes tipos catalizadores. Se obtiene un gas que se hace reaccionar con un combustible, denominado gas de síntesis, rico en hidrógeno. Este gas está compuesto por H_2 y CO [31].

Debido a que la reacción es una reacción endotérmica, necesita un aporte energético externo para que esta tenga lugar. El calor necesario puede obtenerse mediante la combustión de una fracción del combustible suministrado. Además, el empleo de vapor de agua es fundamental en la reacción de conversión a hidrógeno, ya que la eficiencia del proceso depende de la relación vapor-combustible [31, 33]. Cuando este proceso utiliza combustible sólido se denomina gasificación.

1.6 Tipos de reformado

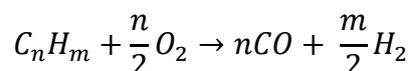
Como se ha mencionado anteriormente, el método más utilizado actualmente es el reformado, siendo también el más eficiente [35]. Además, no sólo se pueden utilizar fuentes renovables en la electrólisis o los procesos biológicos como ya se ha mencionado, sino que también existe una amplia variedad de reformados en función del reactivo a utilizar, o la naturaleza de éste, que puede ser a partir de combustibles fósiles o a partir de fuentes renovables. Es necesario añadir que se realizan diferentes reacciones químicas para la obtención de hidrógeno, con unas temperaturas y presiones determinadas. Los procesos más utilizados de reformado que suelen utilizar combustibles fósiles, son explicados a continuación.

1.6.1 Reformado autotérmico (ATR):

Se trata de una combinación de reformado por vapor de agua y la oxidación parcial. Obtiene ventajas de ambos procesos, al tratarse de un proceso endotérmico el calor desprendido de la oxidación parcial es suficiente para que se produzca el reformado por vapor, por lo que no necesita una fuente externa [33, 36]. A pesar de que, en teoría, mejora el contenido de hidrógeno en el gas de síntesis con respecto a la oxidación parcial, todavía se obtiene menos hidrógeno por unidad de carbono que los reformadores de vapor. Este tipo de reformadores usan comúnmente catalizadores basados en metales nobles operando con temperaturas entre 800 y 1300 °C [36], obteniéndose azufre menos venenoso para los catalizadores. El problema de este reformado es que requiere un equilibrio de la temperatura y calor en ambos procesos.

1.6.2 Oxidación parcial o Gasificación (PO):

Se trata de un proceso donde se produce la combustión incompleta de hidrocarburos pesados, en las cuales el agente oxidante puede ser el aire, donde habría que realizar una separación previa del nitrógeno, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro, siempre en ausencia de vapor [37]. Se produce la reacción del agente oxidante con el combustible para producir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno.



A diferencia del reformado con vapor de agua, se trata de una reacción exotérmica por lo que se producen altas temperaturas durante el proceso, reduciendo la eficiencia de conversión del hidrógeno. Por ello, en este tipo de operaciones es frecuente no utilizar catalizador debido a las altas temperaturas (1150-1315 °C) y presión en torno a los 60 bar [31]. Sin embargo, cuando se opera con hidrocarburos ligeros como el metano, la temperatura es menor y se suele usar un catalizador compuesto por metales nobles sobre un lecho cerámico para evitar que la oxidación se tenga que realizar a temperaturas elevadas. Estos catalizadores tienen un problema, ya que es frecuente la generación de puntos calientes, también llamados “hot spot” pudiéndose provocar la desactivación de estos [36].

También es posible obtener hidrógeno de fuentes renovables como la electrólisis, mencionada anteriormente, o la biomasa como se observa en la Figura 1-8, con la cual se obtienen numerosos beneficios como la disminución de emisiones de CO₂, la no dependencia de combustibles fósiles y la posibilidad de reutilizar la biomasa de otros procesos anteriores o aplicaciones [38].

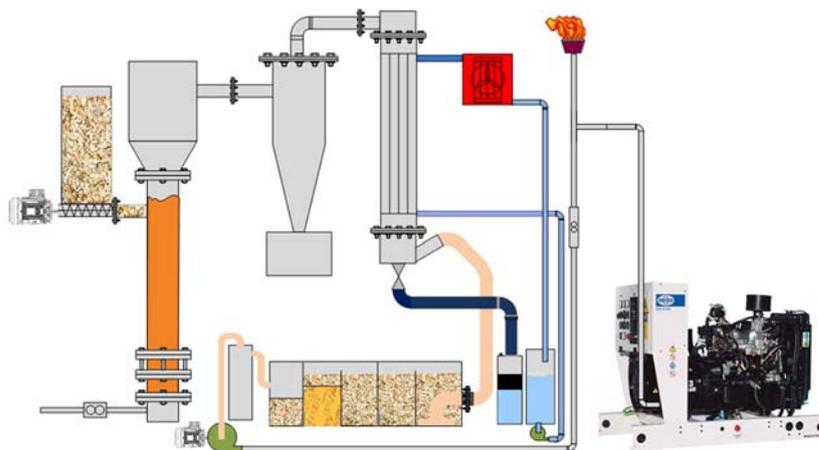


Figura 1-8 Esquema de una planta de gasificación de la biomasa

La obtención de hidrógeno a partir de biomasa se puede realizar con varios procesos tanto termoquímicos, como biológicos. Dentro de los procesos termoquímicos cabe destacar:

1.6.3 Reformado en fase acuosa (APR):

Se trata de un proceso relativamente reciente en el que se usan presiones próximas a los 30 bar y temperaturas de 200 °C. Debido a estas condiciones, el combustible se encuentra en estado líquido obteniéndose un gas de síntesis con bajo contenido en CO. Sin embargo, la correcta selección del catalizador es de gran importancia en este proceso para la mejor optimización de hidrógeno [39].

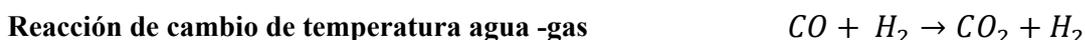
1.6.4 Reformado en agua supercrítica (SCW):

Consiste en mezclar biomasa con agua a baja temperatura con condiciones supercríticas de presión (221 bar) y temperatura (374 °C). Con este proceso se obtienen concentraciones de 18% en peso sin producir residuos sólidos. Este proceso se puede llevar a cabo sin catalizador si la mezcla está muy diluida [35].

Existen otros procesos para la obtención de hidrógeno como son la gasificación o el reformado con plasma pero requieren elevadas temperaturas, y más enfocadas a uso industrial. También existe otro proceso de reformado, siendo el más utilizado debido a sus óptimos rendimientos, en el cual nos vamos a centrar en este proyecto.

1.6.5 Reformado con vapor de agua (SR):

Se trata de uno de los procesos más importantes y utilizados para la producción de hidrógeno a nivel industrial, obteniéndose un rendimiento de hasta el 90% [38]. Los reactivos pueden ser diversos, como son propano y butano, metano o gas natural, que es el más utilizado en la actualidad. Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son las siguientes:



Tras la reacción que se produce entre el reactivo y el vapor de agua, se obtiene una mezcla de H₂ y de CO. Este último compuesto es necesario eliminarlo por lo que reaccionará junto con el hidrógeno para convertirlo en CO₂ y H₂ mediante la reacción expresada anteriormente.

Dicha mezcla (H_2 y CO), se realiza a altas temperaturas ($600-900\text{ }^\circ\text{C}$) ya que se trata de una reacción endotérmica [31, 36]. Debido a esto, la mayor parte de la energía de calor se puede suministrar a partir de otros procesos implicados en la producción de hidrógeno, aumentando así la eficiencia térmica del reformado que puede alcanzar el 90% [31]. Tras esto, la segunda reacción, denominada WGS en inglés, se realiza a temperatura más baja. Se utiliza un catalizador en ambas reacciones, por el que se hace pasar la mezcla. Son reacciones que se realizan a presión de 1 a 3 bar cuando nos referimos a uso doméstico, no industrial. Una gran ventaja del reformado con vapor es que el hidrógeno que forma parte del agua es liberado durante la reacción, contribuyendo a la producción total de hidrógeno.

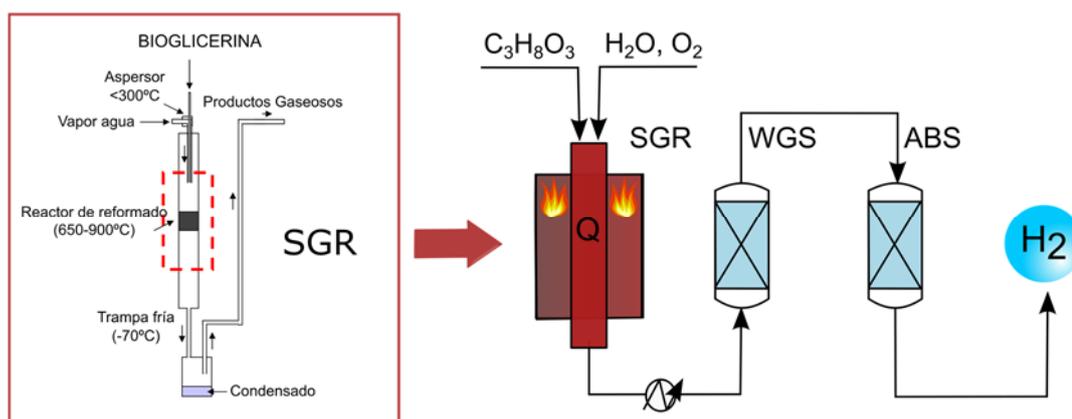


Figura 1-9 Esquema proceso reformado con vapor de agua de la glicerina

1.6.6 Materias primas

El hidrógeno no es una fuente de energía, y es denominado como vector energético, ya que se utiliza para almacenar energía. Este elemento es muy abundante en la naturaleza, pero no se encuentra de forma libre en ella, y es necesario producirlo a partir de materias primas.

Aproximadamente el 90% del hidrógeno se obtiene de los combustibles fósiles, como son el carbón, gas natural, petróleo y sus derivados, así como de alcoholes como etanol y metanol, o a partir de la electrólisis del agua. Todos estos combustibles, a excepción del agua, generan grandes emisiones de CO_2 , además de ser un recurso limitado en nuestro planeta.

El gas natural es la principal materia prima para la obtención de hidrógeno, debido a su bajo coste, y viabilidad para su producción a gran escala. El problema es la generación de gases de efecto invernadero. Por ello, la producción de hidrógeno a partir de energías renovables, como es el caso de la biomasa, está sufriendo un importante desarrollo, con objeto de obtener una producción de energía mucho más respetuosa con el medio ambiente debido a su carácter renovable [35, 40].

La biomasa es la materia orgánica de origen tanto vegetal como animal que ha sido generada por un proceso biológico y espontáneo como se menciona con anterioridad. El aprovechamiento está aumentando considerablemente ya que ofrece, como se ha mencionado con anterioridad,

Dentro de las materias primas disponibles provenientes de biomasa, la glicerina es una alternativa de gran índole debido a su alto contenido en hidrógeno, no es tóxica, ni irritante, biodegradable y reciclable. La glicerina se obtiene como subproducto del proceso de obtención de biocombustibles, en particular del biodiésel, mediante un proceso de transesterificación de aceites vegetales, que consiste en la combinación de aceite, normalmente vegetal aunque existe una amplia variedad, con un alcohol ligero como es el metanol, que es el más frecuente, y en presencia de un catalizador [40].

En la actualidad la producción de biodiésel se ha incrementado de forma considerable debido a su interés como combustible. Por ello, es necesario encontrar formas de aprovechamiento de la glicerina generada en el proceso. Debido a la escasa demanda de dicho producto en las aplicaciones actuales, se están incrementando las cantidades de glicerina excedente, lo que está produciendo un abaratamiento del precio de este producto, y en consecuencia, un encarecimiento en la producción de biodiésel [4, 38].

Debido a todo esto, muchos investigadores han estudiado la posibilidad del aprovechamiento de la glicerina para la obtención de hidrógeno mediante numerosos procesos que ya se han mencionado. Por tanto, este proyecto se va a centrar en este campo de la investigación, realizando el aprovechamiento de la glicerina en el ámbito doméstico para la obtención de hidrógeno puro.

1.6.7 Catalizadores

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de obtención de glicerina a partir de biodiésel requiere del uso de catalizadores. Del mismo modo, el reformado de glicerina para la obtención de hidrógeno requiere también la utilización de catalizadores, por lo tanto se hace necesario definir que es un catalizador y estudiar qué tipos de catalizadores son los más empleados para estos tipos de procesos.

Un catalizador no es más que una sustancia química, y puede ser simple o compuesta, siendo más frecuente la última. Esta sustancia aumenta o disminuye la velocidad de una reacción, pero sin llegar a formar parte del producto resultante. Se pueden clasificar en función de la fase activa o selectividad. Ambas características, así como el tiempo de vida de éste depende de la fase activa utilizada. Pueden ser catalizadores cuyos compuestos sean conductores de electrones o los aislantes, también llamados dieléctricos [41].

Existe una gran variedad de elementos que combinándolos entre sí permiten su utilización como catalizador en este proceso, pero los más frecuentes son los construidos con metales de transición como fase activa, usando como soporte óxidos metálicos para aportarles suficiente resistencia tanto mecánica como térmica.

Diversos autores [40, 42] han realizado experimentos con diferentes catalizadores metálicos como pueden ser Ni, Co, Ir, de los que se han obtenido resultados satisfactorios llegando a la conclusión de que el Ni, soportado por alúmina con diferentes promotores como pueden ser Mg, Ce, La o Zr, se trata de la opción más efectiva logrando la conversión de la glicerina a 600 °C, aumentando la selectividad del proceso en condiciones de presión ambiente. Sin embargo, no siempre el Ni es el más activo pero dado los óptimos resultados y el bajo coste que tiene, se concluye que son los más comercializados para el proceso deseado.

Además, según estudios y experimentos realizados por investigadores del Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos (UNED-CSIC) [41], el rutenio (Ru) aplicado sobre distintos soportes de carbón, incorporándole una membrana de paladio (Pd) que, al ser permeable al hidrógeno permite separar el hidrógeno del CO₂ que se obtiene del proceso, ofreciendo la posibilidad de obtener más hidrógeno puro así como almacenar el CO₂ para posteriores usos.

1.7 Planteamiento del problema y objetivos

En la actualidad el uso de combustibles fósiles para la producción de energía está muy extendido a pesar de la intensa búsqueda y estudio que se está realizando con la intención de sustituir este tipo de combustible por el uso de energías renovables como son la eólica, solar o la biomasa. Los beneficios de las energías renovables son numerosos como se ha explicado en la introducción, pero su incorporación

en el ámbito de la obtención de energía está siendo lenta y difícil debido al desconocimiento y al desarrollo que están sufriendo en la actualidad.

La biomasa es un combustible que ofrece muchas posibilidades, como la obtención de glicerina como subproducto. Se están realizando numerosos estudios para el aprovechamiento de dicho subproducto para la obtención de hidrógeno, lo que conseguiría la reducción del coste que supone la producción de biodiésel, como consecuencia del escaso aprovechamiento de la glicerina como se ha mencionado con anterioridad.

El uso de hidrógeno como combustible para transporte, y en particular para el medio marítimo es una de las principales opciones a estudio en la actualidad, ya que con ello se evitaría la dependencia de combustibles fósiles, tan contaminantes y limitados siendo sustituido por una energía renovable, inagotable y limpia para el medio ambiente. El uso de pilas de combustible para el transporte lleva años en desarrollo ya que se trata de una forma de energía limpia y más económica que los combustibles fósiles.

En este Trabajo Fin de Grado se va a realizar el estudio y diseño de una planta de reformado catalítico para la obtención de hidrógeno a partir del aprovechamiento de la glicerina obtenida como subproducto en la obtención de la biomasa. También se va a realizar un estudio del aprovechamiento del hidrógeno obtenido como combustible para su uso en pilas de combustible, en particular las PEM. Esto podría conllevar a una posible aplicación de pilas de combustible (PEM) para el ámbito militar, en particular en los futuros submarinos de la Armada Española S-80 ofreciendo numerosas ventajas. Para ello, es necesario el estudio de la eficiencia del proceso de obtención de hidrógeno para conseguir la pureza necesaria y óptima para un correcto funcionamiento en las pilas de combustible en submarinos.

El objetivo principal de este trabajo es el diseño de una planta de reformado para la obtención de hidrógeno a partir de glicerina. El hidrógeno obtenido debe cumplir los requisitos de pureza para poder ser utilizado en pilas de combustible. Para la obtención de dicho objetivo es necesario llevar a cabo las siguientes tareas:

- Definir los elementos necesarios para el diseño de la planta de reformado.
- Realizar un estudio económico de una posible planta piloto.
- Simulación de la planta analizando la influencia de los siguientes parámetros:
 - Relación S/C de la corriente de alimentación
 - Influencia de la temperatura de la reacción de reformado

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Reformado de glicerina

El proceso más eficiente y productivo para la obtención de hidrógeno es el proceso de reformado con vapor de agua como se ha mencionado en la introducción. El uso de combustibles fósiles está muy extendido en este proceso. Sin embargo, se están realizando diversos estudios e investigaciones enfocadas en el reformado de vapor de agua a partir de recursos renovables. Uno de ellos podría ser el aprovechamiento de la glicerina excedente del proceso de obtención de biodiésel. La glicerina sería un recurso renovable y actualmente desaprovechado energéticamente, y su aprovechamiento puede tener gran importancia.

Son numerosos los estudios que se están realizando por parte de las Universidades o Centros de Investigación, en cuanto al diseño de plantas de reformado de glicerina para la obtención de hidrógeno y su posible aplicación en el futuro.

Desde varios años atrás, diversos investigadores han realizado experimentos con la finalidad de obtener hidrógeno a partir de glicerina mediante el proceso de reformado de vapor. En 2011, los investigadores G. Yang, H. Yu y cols. [43], realizando numerosos experimentos, concluyendo que el aumento de S/C (relación molar de vapor de agua/carbono) mejoraba la reacción, obteniendo una producción óptima del 80% de hidrógeno con una conversión del 100% de glicerina, con una temperatura entre 600 y 700 °C.

Posteriormente, J. Cambraa, M. Güemeza y cols. [40] obtuvieron una producción del 70% de hidrógeno al conseguir convertir un 80% de glicerina, realizando los experimentos en las condiciones de temperaturas entre 500 y 600 °C y una presión de 4 bar. Estos mismos autores, comprobaron que aumentando la S/C, se obtenía una mejor reacción aumentando tanto la producción de hidrógeno como la conversión, alcanzando valores de 80 y 100% respectivamente.

Un año más tarde, en 2013, los investigadores H. Chen, T. Zhang y cols. [44], llevaron a cabo experimentos obteniendo evidencias en las que se demostraba que el uso de catalizadores a temperaturas inferiores a 500 °C, no eran beneficiosos para el proceso. Finalmente, obtuvieron una producción de hidrógeno entre el 60 y 80%, con aprovechamiento de la glicerina del 50-70%, en condiciones de presión atmosférica y temperaturas entre 500 y 600 °C.

Tras estos autores, el investigador Y. Lin [45] llevó a cabo su propio experimento. Con una S/C de 6, condiciones de presión atmosférica y temperatura en el mismo rango que los anteriores, 450-650° C,

obtuvo una mayor conversión de glicerina alcanzando el 95%, aunque con una producción de hidrógeno algo menor, quedándose en un 70%.

Ese mismo año, los autores C. Wang, B. Dou y cols. [46], realizaron numerosos experimentos en un margen de temperaturas de 450-650° C. Incluyeron en los experimentos catalizadores compuestos por Ni-Mg-Al. Comprobaron que el aumento de la temperatura del proceso hasta los 650° C, iba acompañado del aumento de conversión de glicerina así como de la producción de hidrógeno, obteniendo valores de 88% y 78.5% respectivamente.

De nuevo, los mismos autores [47], utilizaron catalizadores compuestos por Ni-Cu-Al, Ni-Cu-Mg y Ni-Mg. Tras numerosos experimentos, obtuvieron los mejores resultados, superando los obtenidos anteriormente con el catalizador arriba mencionado. Llegaron a obtener una conversión de glicerina del 90.9% y una producción de hidrógeno de 92,9% con una temperatura del proceso de 650° C, y bajo presión atmosférica. En este caso, también fue cambiada la relación S/C aumentando a 9.

A principios del año siguiente, 2014, los investigadores N. Hajjaji, A. Chahbani y cols. [48] llevaron a cabo un experimento basándose en los resultados obtenidos de la investigación energética y exergética del proceso de reformado de glicerina, con los que obtenían la temperatura de 800° C y una S/C=6. Tras realizar el proceso con estos datos, obtuvieron una producción de 78,1% consiguiendo la conversión completa de la glicerina.

Un mes más tarde, Song, Y., Xu Y., y cols. [49], utilizaron catalizadores de Ni-Cu-Al con los que se obtuvieron peores resultados en cuanto a producción de hidrógeno, 54.3-70.4%, pero mejores en cuanto a conversión de la glicerina, llegando al 100%. Para ello usaron las temperaturas de 300, 400 y 700° C, y una S/C=9.

Tras varios meses, en mayo de 2014, E. Sanchez y R. A. Comelli [50] realizaron sus investigaciones basadas en el uso de catalizadores de Co-Ni-Alumina en diferentes cantidades, así como la variación de temperaturas entre 300 y 700° C. Finalmente dieron con las cantidades que lograban producir un 75,5% de hidrógeno con una conversión de glicerina del 86%.

En el último cuatrimestre del año, en Septiembre, S. Shao, A. W. Shi y cols. [51] usaron para el proceso de reformado de glicerina catalizadores de Ni/CeZrO. Tras numerosos experimentos, consiguieron producir hidrógeno con 77.8% de selectividad transformando casi al completo, 93.8% la glicerina. Para ello usaron una S/C=6 con una temperatura de 500° C y presión atmosférica.

Por último, en 2016, los investigadores F. Ming, X. Qingly y cols. [42] llevaron a cabo estudios para la obtención de hidrógeno, sobre catalizadores de Co / La / Ni-Al₂O₃. El estudio se realizó en un reactor tubular de lecho fijo, examinando las posibles variaciones en parámetros de funcionamiento tales como la temperatura, la relación vapor / carbono (S/C) o la presión sobre el rendimiento en hidrógeno y la conversión de la glicerina a presión atmosférica. Se pudo demostrar que la conversión aumentaba cuando aumentaba la temperatura y la S/C. Tras estas variaciones, realizando el proceso a 700° C, con una S/C=3, se llegó a una selectividad de hidrógeno variando entre 77-89%. Mientras que la conversión de glicerina alcanzó el 96,36%.

Como se puede observar en la Tabla 2-1, son muchos los estudios que se están realizando sobre el reformado de glicerina para la obtención de hidrógeno. Así como muchas las opciones y variables que influyen en la eficiencia de dicho proceso.

Temperatura (°C)	S/C	Presión (atm)	Selectividad H ₂ (%)	Conversión glicerina (%)	Año	Referencia
600-700	1:8	1	80	100	2011	[43]
500-600	1:3	4	70	80	2012	[40]
500-600	1:9	4	90	100	2012	[40]
500-600	1:8	1	61-78	50-70	2013	[44]
650	1:6	1	70	95	2013	[45]
450-650	1:6	1	78,5	88	2013	[46]
650	1:9	1	92,9	90,9	2013	[47]
800	1:6	1	78.1	100	2014	[48]
300,400,700	1:9	1	54,3-70,4	100	2014	[49]
300,500,700	1:6	1	75,5	86	2014	[50]
500	1:6	1	77,8	93,8	2014	[51]
700	1:3	1	77-89	96,36	2016	[42]

Tabla 2-1 Procesos Reformado de vapor

3 DISEÑO DE LA PLANTA

En esta sección se realizará el estudio y diseño de una planta de reformado de glicerina para la obtención de hidrógeno, apto para su uso con pilas de combustible. Para ello se realizará en primer lugar una descripción de los equipos necesarios para la planta. En segundo lugar, se realizará una valoración económica de estos, y finalmente, con el fin de optimizar el proceso, se realizará una simulación de dicha planta mediante un software específico.

3.1 Descripción de equipos necesarios

La producción de hidrógeno mediante el proceso de reformado y con una pureza suficiente para su uso en una pila de combustible, consta de dos partes principales, una es el proceso de reformado, donde la glicerina es transformada en hidrógeno y la otra consistente en la purificación del hidrógeno hasta las condiciones necesarias para el correcto funcionamiento de la pila.

3.1.1 Pretratamiento

Debido a la propiedad higroscópica de la glicerina de absorber agua del ambiente, y debido a la cantidad de impurezas que contiene, es necesario someterla a un proceso de secado y filtrado previo al reformado. Para ello en una primera etapa, sería necesario utilizar un depósito de secado de la glicerina, para posteriormente mezclarla con agua para diluirla. Tras su pretratamiento, se enviaría a un reactor de reformado donde tendría lugar el proceso. Por otra parte, en la fase de pretratamiento, serán necesarios equipos auxiliares tales como un agitador vertical, bombas peristálticas e intercambiadores de calor, y equipos de control de temperatura, como termopares, de presión y de flujo másico.

- Depósito de secado de glicerina:

Se trataría de un depósito fabricado en acero inoxidable, que trabajaría a presión atmosférica y temperatura ambiente. Consta de una tapadera en la parte superior provista de dos asas, a ambos lados, para facilitar su apertura para ser llenado.

En la tapadera dispone de dos orificios de diferentes diámetros, uno pequeño para liberar el vapor de agua que se genera con el calentamiento de la materia prima, y otro de mayor tamaño para introducir el termopar, y que es necesario para conocer la temperatura de la glicerina del interior del depósito.

Dentro del depósito se encuentra instalado un filtro de doble capa donde se depositarán las sales que contiene la glicerina. En la parte inferior, el depósito se encuentra provisto de una llave de paso

manual, por la que se llevará a cabo el vaciado de las sales obtenidas tras la deshidratación de la glicerina. El depósito se encuentra conectado por la parte inferior, con una tubería flexible al depósito de almacenamiento, al que se traspasará la glicerina sin impurezas por la acción de la gravedad como se puede observar en el esquema de la Figura 3-1

Figura 3-1 Depósito secado de glicerina

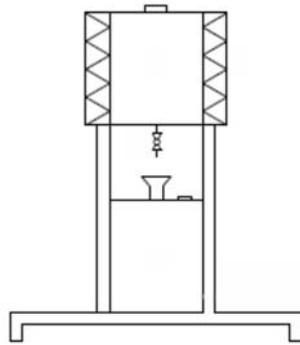


Figura 3-1 Depósito secado de glicerina

-Depósito de mezcla glicerina-agua:

Se trata de un depósito de aluminio/acero inoxidable donde se introduce por efecto de la gravedad la glicerina, para después diluirla en agua. El depósito contiene dos orificio en la parte superior, por el primero de ellos se introduce la glicerina procedente del depósito de secado de glicerina por efecto de la gravedad, y por el segundo se introduce la varilla del agitador, para diluir la glicerina con agua como se aprecia en el esquema de la Figura 3-2. Dispone también de un orificio en el lateral, con una válvula antirretorno que permite únicamente la entrada de agua necesaria para la disolución en el depósito. Este depósito es el inicio de la planta de reformado, donde se va a realizar la mezcla de agua y glicerina para después, mediante una bomba peristáltica, incorporarla al circuito a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C.

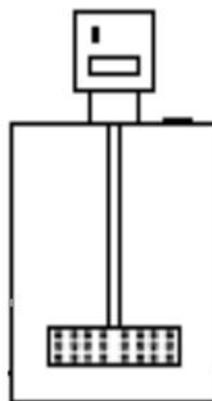


Figura 3-2 Depósito de mezcla con agitador vertical

3.1.2 Reformado

Para el proceso de reformado de la glicerina, donde se va a realizar la reacción de reformado de vapor, solo se requiere la utilización de un reactor tubular de lecho fijo.

-Reactor tubular de lecho fijo:

Se trata de un equipo que trabaja de forma continua en el cual se realiza una transformación en los componentes debido la reacción química que se produce en su interior. Están diseñados para maximizar la conversión y la selectividad de la reacción con rapidez, bajo coste y alta eficiencia.

Los reactores tubulares operan de forma continua y se denominan de esta manera debido en parte a la forma que tienen como se aprecia en la Figura 3-3, pero realmente se debe a que son reactores en los que existe un movimiento estacionario de los reactivos en una dirección espacial elegida, entrando por un extremo y saliendo por el otro.

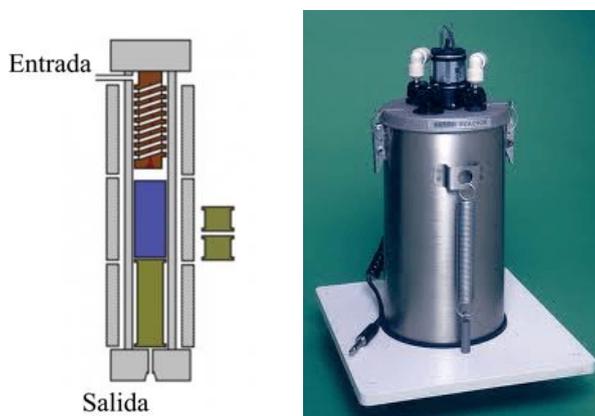


Figura 3-3 Esquema reactor tubular

Además, en este tipo de reactores no se induce la mezcla de los elementos a lo largo del recorrido. Estos reactores son utilizados para reacciones gaseosas y en determinadas reacciones líquidas. En las operaciones que se requiere la utilización de un catalizador, como en este caso, son también de frecuente uso. Cuando el catalizador está compuesto por partículas (esferas o cilindros) en las que las dimensiones pueden variar entre 0,1 y 1 cm, y se encuentran fijas en el reactor, se denomina reactor catalítico de lecho fijo.

Por todo esto, en el presente trabajo se va a utilizar un reactor de este tipo. El material seleccionado para el catalizador es el níquel(Ni), debido al bajo coste con respecto a otros materiales, si bien podrían ser empleados otros materiales como son el aluminio (Al), magnesio (Mg) o cobre (Cu).

Se introducirá la mezcla de glicerina y agua a una temperatura de 400° C, para facilitar las reacciones que debe ocurrir en su interior. Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso, de manera simultánea son:



El rango de temperaturas en las que va a trabajar el reactor es de 400 a 900 °C. El reactor cuenta con un orificio de entrada y dos de salida por los que se expulsa el hidrógeno con el resto de compuestos, para su posterior purificación, y un segundo orificio para la expulsión del vapor de agua. Es necesario una fuente de alimentación para que se produzca la reacción.

3.1.3 Purificación de hidrógeno

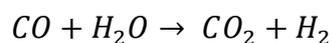
Tras el paso de la glicerina por el reactor y tras generarse el gas que contiene hidrógeno (H_2) junto con otros compuestos como CO , CO_2 y H_2O , se procederá al enfriamiento de este hasta los $250\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada esta temperatura, se realizará su posterior purificación. Para ello se utilizará un reactor de conversión, en donde se eliminará el monóxido de carbono (CO) formado durante el proceso. Finalmente se separan el resto de los compuestos para la obtención del hidrógeno puro. A continuación, se describen los elementos principales utilizados para el proceso de purificación:

-Reactor de conversión:

Se trata de un reactor en el que tiene lugar una reacción química donde el CO que contamina la mezcla, se transforma en CO_2 y H_2 según la reacción 3, expuesta posteriormente. El gas obtenido en el primer reactor, que sale a elevada temperatura, requiere ser enfriado hasta los $250\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que basándonos en la bibliografía de otros autores [36], optimiza el funcionamiento de este reactor.

La reacción que se produce en el reactor es la siguiente:

Reacción 3



-Columna de absorción:

El proceso de purificación del hidrógeno se realiza mediante una columna o torre de absorción. En el interior de la columna se encuentran instalados una serie de platos, en los que se realiza el intercambio gas-líquido como se observa en la Figura 3-4. En estos se procederá a la separación de los diferentes compuestos (CO_2 y H_2O) con el fin de obtener el hidrógeno puro.

En este trabajo, se ha decidido la utilización como líquido absorbente de una disolución acuosa de alcanolaminas, ya que este compuesto absorbe el dióxido de carbono (CO_2) que contiene el gas resultante del reactor de conversión. Se trata de un proceso comúnmente utilizado en refinerías de petróleo o gas natural, entre otros usos. Esta corriente introducida es necesario enfriarla mediante un intercambiador de calor hasta los $25\text{ }^\circ\text{C}$, ya que la columna opera a bajas temperaturas.

Existen numerosos tipos de amina en función del objetivo, en este caso se ha seleccionado la monoetanolamina (MEA) debido a que es la más utilizada en procesos de características similares debido a la alta eficacia con absorción de gases que presenta. Este compuesto se disuelve en agua con concentraciones bajas de éste, rondando el 10-15% [52]. En la columna de absorción, se introduce el gas ácido (con CO_2) por la parte inferior y la disolución de amina-agua, denominada amina pobre debido a su bajo contenido de CO_2 , por la parte superior.

En el interior de la columna se realiza la reacción de equilibrio entre ambos compuestos en cada plato, de tal forma que el gas sale por la parte superior con bajo nivel de CO_2 , y la denominada amina rica debido a su incremento en componente ácido carbónico por la parte inferior como se puede observar en la Figura 3-4. El número de platos dependerá de las necesidades requeridas en el proceso. La columna trabaja a presión y temperatura ambiente. Tras este proceso la amina se destila y se trata para su posterior recirculación, reduciendo así el gasto de este producto, de un elevado coste.

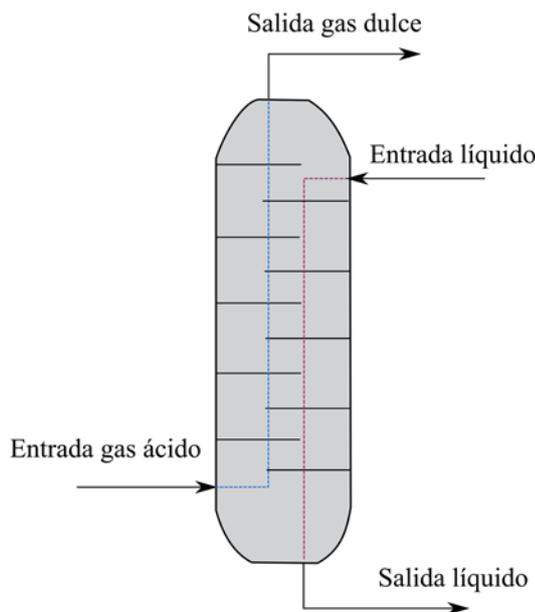


Figura 3-4 Esquema funcionamiento columna de absorción

-Depósito amina y agua:

Para el almacenamiento de la amina va a ser necesario un depósito de acero inoxidable, donde se almacena la amina pobre diluida en agua para proveer la columna de absorción. Dicho depósito almacena esta mezcla de amina y agua a presión atmosférica y temperatura ambiente.

La concentración requerida para el proceso, basándonos en la bibliografía, es 90% de moles de agua por cada 10% de moles [52, 53] de amina introducida, siendo necesario mantenerla constante ya que cambios en ella podría provocar el mal funcionamiento de la columna de absorción.

Se debe evitar que la amina en el tanque entre en contacto con el aire ya que reaccionará perdiendo su propiedad de absorción. Para prevenir esta situación se coloca un colchón de gas inerte en el tanque.

El depósito tendrá un orificio de entrada por donde se introducirá la amina ya mezclada con el agua necesaria, y un orificio de salida conectado a una bomba peristáltica para llevar la disolución hasta la columna de absorción.

3.1.4 Equipos auxiliares

Como se ha mencionado anteriormente, para el correcto funcionamiento de la planta de reformado, se requiere la utilización de diversos elementos auxiliares: dispositivos de mezcla, bombas peristálticas para facilitar el flujo de fluidos e intercambiadores de calor para que las corrientes se encuentren a la temperatura de trabajo. También se requiere el uso de controladores de temperatura y presión así como de flujo, como se explica a continuación. Los citados equipos se explican a continuación:

-Agitador vertical:

Se trata de un instrumento de laboratorio dispuesto de una varilla, de acero inoxidable, movida por el motor del que dispone el agitador. Dicha varilla, que se introduce en el depósito de mezclado, puede ser de diferentes longitudes y materiales. En el extremo que se introduce en la mezcla dispone de una paleta, normalmente de acero inoxidable para mantener la mezcla lo más homogénea posible.

Estas paletas pueden ser de diferentes materiales y dimensiones en función del fluido a tratar. Normalmente cuenta con una pantalla LED para la visualización del régimen de funcionamiento utilizado. Este agitador, (Figura 3-5) en este proyecto tiene que tener la potencia necesaria para diluir la glicerina en agua, ya que es un material viscoso y es imprescindible su correcta disolución. En este proyecto, el agitador se instalará sobre el depósito de mezcla introduciendo la tanto la varilla con la paleta en el interior. La velocidad de rotación de la paleta se irá ajustando hasta conseguir la disolución deseada.



Figura 3-5 Agitador vertical

-Bomba peristáltica:

Se trata de una bomba de desplazamiento positivo conectada mediante una tubería flexible al depósito de mezcla glicerina-agua. Necesitan una fuente de alimentación que suministre 230 V. Trabaja a presión atmosférica. Disponen de un cabezal con una serie de rodillos de acero inoxidable, que giran produciendo el desplazamiento del fluido de la tubería. El giro de los rodillos es producido por el motor de la bomba, que ofrece un amplio margen de flujos en función de la velocidad de giro del motor y el diámetro de la tubería (Figura 3-6). Se requiere el uso de dos bombas para dicha planta de reformado. La primera se utilizará para introducir la mezcla diluida de glicerina y agua en el circuito llevándola al primer intercambiador de calor donde aumentará su temperatura previa entrada en el reformador. La segunda bomba se situará tras el depósito de amina y agua para hacer circular dicha disolución hasta la columna de absorción.



Figura 3-6 Bomba peristáltica

-Intercambiador de calor:

Es un dispositivo diseñado para transferir calor entre dos fluidos. Pueden utilizarse para calentar o enfriar un fluido. Existen diversos tipos de intercambiadores de calor, pero el más utilizado es el intercambiador indirecto de tubos como se observa en la Figura 3-7, a través de cuyas paredes se produce la transferencia de calor, evitando así el contacto físico entre los fluidos. Pueden utilizarse numerosos fluidos para el intercambio de calor pero el más utilizado es el agua, el cual se utilizará en esta planta, debido a su reducido coste. En este proyecto se requiere el uso de tres intercambiadores de calor indirectos de tubos.

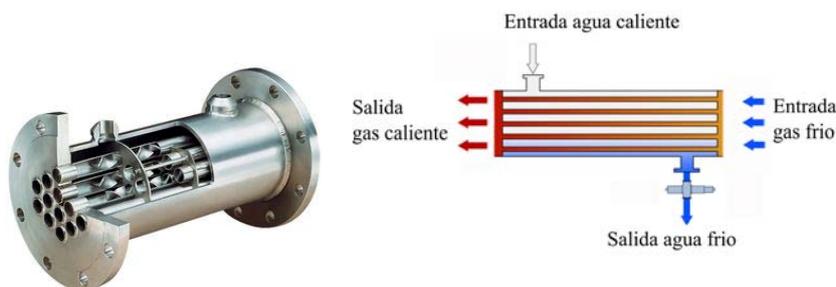


Figura 3-7 Intercambiador de calor

El primero de ellos, se utilizará para aumentar la temperatura de la glicerina diluida proveniente del depósito de mezcla que se encuentra a 25 °C, ya que es necesario calentarla hasta los 400 °C (+375 °C) antes de introducirla en el reactor, para mejorar su rendimiento y aligerar el proceso.

Los otros dos intercambiadores de calor, se utilizarán para enfriar. Uno de ellos, como se ha mencionado anteriormente, tendrá la función de enfriar el gas obtenido del primer reactor, ya que se encuentra a una elevada temperatura. Requiere ser enfriado hasta los 250 °C, temperatura óptima de funcionamiento del reactor de conversión en el que se introduce tras este intercambiador, con objeto de eliminar el CO obtenido.

El último, se situará tras el proceso de conversión del segundo reactor. Realizará un enfriamiento desde los 250 °C a los que sale el gas del reactor, hasta los 25 °C para introducirlo en la columna de absorción. El proceso de enfriamiento es necesario ya que la columna de absorción trabaja a temperatura ambiente.

-Termopar:

Se trata de un transductor formado por la unión de dos metales diferentes que producen una pequeña diferencia de potencial (Figura 3-8), debido a las diferencias de temperaturas entre un extremo y otro. Son usados normalmente como termómetros, debido a su reducido coste y a sus conexiones estándar que permiten su uso en diferentes dispositivos. El usado en este diseño es un termopar tipo K industrial de acero inoxidable, en cuyo extremo se encuentra la unión y en el otro los terminales eléctricos de los cables protegidos por una caja redonda de aluminio denominada cabezal. Los termopares tipo K son de cromel, aleación de Ni-Cu, y de alumel, aleación de Ni-Al. Tienen un margen de temperaturas de -200 °C hasta 1371 °C, con una sensibilidad de 41 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

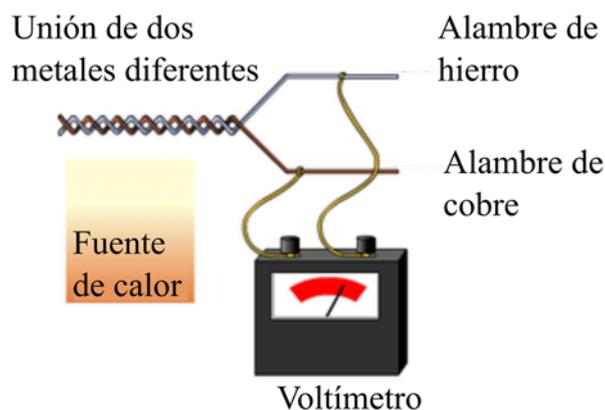


Figura 3-8 Termopar

Estos elementos de control se disponen en los depósitos tanto de glicerina, diluida o no, como de amina, para asegurar que se encuentran en las condiciones necesarias para el proceso.

-Controladores de presión:

Se dispondrá de sensores (Figura 3-9) que trabajan a presión atmosférica por seguridad, para asegurar que en ningún punto de la planta de reformado existe una sobrepresión. El funcionamiento es sencillo, al incrementarse la presión en 0,5 bar la presión establecida se activará una alarma acústica para advertir de la variación en dicho equipo.



Figura 3-9 Controlador de presión

-Controladores de flujo:

Se implementan varios controladores de flujo, para asegurar que los flujos son correctos en elementos como el depósito inicial para controlar la cantidad de glicerina que se introduce, y en el depósito de amina, ya que es necesario mantener la concentración constante para el correcto funcionamiento de la columna de absorción como se observa en la Figura 3-10.



Figura 3-10 Controlador de caudal

Debido a la necesidad de conectar los diferentes equipos entre sí, se dispone de tuberías de diferentes materiales (silicona, PVC, etc.), longitudes y diámetros que permitan la circulación de los distintos compuestos a lo largo de la planta de reformado.

3.2 Presupuesto económico

Tras la realización del diseño de la planta experimental de reformado de glicerina para la obtención de H₂ apto para uso en pilas de combustible, es necesario un breve presupuesto económico para determinar la viabilidad de dicha planta. A continuación se presenta un breve resumen con los elementos principales de los que está compuesto dicha instalación (Tabla 3-1).

Equipo	Coste Unitario (€)
Depósito secado glicerina	400
Depósito de mezcla	250
Reactor tubular	3500
Reactor de conversión	3500
Columna de absorción	1500
Depósito de amina	250
Agitador vertical	900
Bomba peristáltica	600
Intercambiador de calor	300
Termopar	10
Controlador de presión	120
Controlador de flujo/caudal	50-150
Total	11.430 €

Tabla 3-1 Presupuesto económico de la planta de reformado de glicerina

Tras la realización del estudio económico, se obtiene un precio final próximo a los 11.430 €, a lo que hay que añadir costes de reactivos como es la amina con un precio aproximado de 2,3 €/kg.

Los precios han sido obtenidos de diferentes distribuidores nacionales e internacionales.

4 SIMULACIÓN

Tras la descripción de los equipos necesarios para realizar el reformado de la glicerina con el fin de obtener hidrógeno en condiciones de uso de una pila de combustible (99,9999% de pureza para una pila PEM), se realiza una simulación de la planta mediante el uso del Software Aspen Hysys, con objeto de optimizar el proceso en la planta de reformado, así como la comprobación y verificación de los flujos utilizados. Dicha simulación ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Vigo.

4.1 Planta en HYSYS

Las posibilidades que ofrece este software son de gran interés en el estudio de este tipo de diseño, ya que permite la posibilidad de realizar una simulación en estado estacionario de una planta, y en este caso de una planta de reformado de glicerina.

Hysys es una herramienta muy útil y versátil en cuanto al diseño y confección de plantas complejas. Permite obtener la información del proceso así como de las condiciones de operación derivadas de este. Además, también dispone de una herramienta de simulación dinámica con la que se simula el comportamiento de la planta objeto de estudio.

Ofrece además numerosas herramientas que permiten estimar las propiedades físicas, balances de materia y energía, equilibrios líquido-vapor y la simulación de múltiples equipos de Ingeniería Química, permitiendo así realizar un estudio de la influencia de diferentes parámetros como son la temperatura, la relación molar vapor de agua/carbono o los flujos máxicos en el rendimiento de obtención de hidrógeno [54].

Para el diseño de la planta en cuestión, basándose en estudios realizados previamente así como en bibliografía de diversos autores [36, 55] se requiere el uso de dos reactores y una columna de absorción como se puede observar en el esquema de la Figura 4-1. También se requiere el uso de elementos auxiliares (bombas peristálticas, mezcladores, intercambiadores de calor y elementos de control de presión y temperatura).

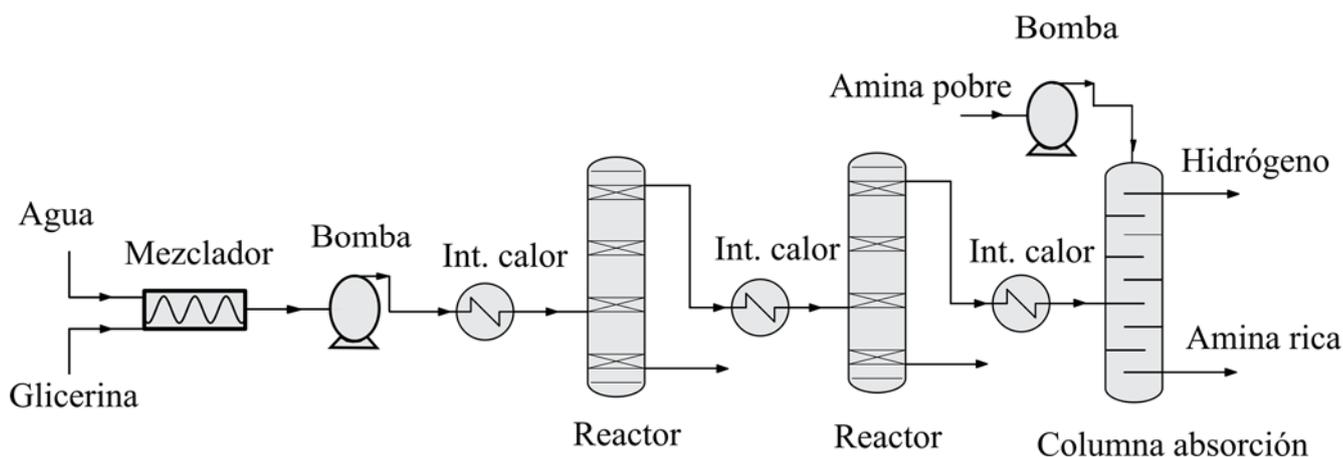


Figura 4-1 Esquema planta de reformado de glicerina

La función del primer reactor, es producir la reacción de reformado de vapor en la que reacciona la glicerina con agua para producir H_2 y CO_2 . Las reacciones del proceso que tiene lugar en el reactor son las siguientes:



El segundo reactor, se trata de un reactor de conversión de monóxido de carbono/ CO . En este proceso se realiza una conversión ideal del 100% del CO producido en la etapa anterior, transformándolo en H_2 y CO_2 mediante la siguiente reacción:



Tras esto, y como parte del proceso de purificación, se utilizará una columna de absorción, con la que se conseguirá separar el hidrógeno puro del resto de componentes que le acompañan, todo ello mediante el uso de una disolución de monoetanolamina y agua.

Después, es necesario definir los elementos auxiliares como son las bombas peristálticas cuya función será bombear los fluidos de unos elementos a otros, serán necesarias varias bombas peristálticas. Los intercambiadores de calor tendrán tanto la función de calentar como de enfriar la mezcla antes de introducirla en el equipo necesario para adecuarla a las condiciones de operación. El uso del mezclador es de gran importancia ya que será necesario diluir la glicerina en agua y homogeneizar la disolución antes de introducirla en la planta de reformado debido a su viscosidad.

4.1.1 Introducción de parámetros:

Previamente al diseño de la planta en Hysys es necesario configurar el programa con una serie de parámetros que aseguren el correcto funcionamiento de las simulaciones para el caso aquí presentado. El primer paso es la configuración del tipo de unidades que se van a usar durante la simulación. Para este caso, el sistema usado es el sistema métrico internacional (SI).

El siguiente paso es definir una lista de componentes (“Component List”) en la que se introducirán todos los componentes necesarios para la simulación. Por tanto, se han introducido las materias primas (glicerina y agua) y los posibles productos (H_2 , CO_2 y CO).

Tras este paso, es necesario establecer las propiedades del paquete de fluidos (“Fluid Package”). Se ha seleccionado el “PRSV” (Peng-Robinson Equation) al que denominará automáticamente “Basis-1”.

Este paquete de fluidos es una modificación sobre el paquete “Peng-Robinson (PR)” utilizado para cálculos de densidades de líquidos en hidrocarburos. Proporciona una alta precisión próxima al punto crítico. El paquete PRSV que se ha escogido, realiza una doble modificación a la ecuación de Peng-Robinson, que nos permite el estudio de sistemas no ideales, con un amplio margen de aplicación de presión y temperaturas [54]. Debido a la necesidad del uso de aminas como nuevo compuesto, es necesario definir una nueva lista de componentes. Esta lista de componentes está compuesta por “Meamine”, H₂O, H₂ y CO₂. Tras ello, es necesario seleccionar un nuevo paquete de fluidos, siendo en este caso el denominado “MEAmine pkg” que será denominado “Basis-2”. Este paquete es aplicable en las simulaciones en las que se requiera el uso de aminas.

Una vez definida la lista de componentes y el paquete de fluidos, es necesario definir las reacciones que van a tener lugar en los reactores. Dentro del menú “Parámetros” se definen en primer lugar las reacciones necesarias para el proceso del primer reactor.

Las reacciones empleadas son la Reacción 1 y 2, correspondientes a la reacción de reformado de vapor que será utilizada en el primer reactor. A continuación, se procede a definir la reacción de conversión, Reacción 3, que se usará para el segundo reactor, “Reactor de Conversión”. Por último, se debe definir la reacción que tendrá lugar en la columna de absorción. Tras ello, se procede a la selección de los diferentes equipos de la planta de reformado en el entorno de simulación de Hysys (“Simulation Environment”).

4.1.2 Elementos de la simulación

Una vez realizada la introducción de los parámetros en Hysys, se procede a definir los diferentes elementos empleados en la planta de reformado. En el menú de especificaciones de flujos (“Flowsheet”) se seleccionarán los elementos necesarios para el diseño de la planta. Para este caso, tal y como se ha definido anteriormente, existen tres procesos para llevar a cabo mediante la simulación: pretratamiento, reformado y purificación.

4.1.2.1 Pretratamiento:

Una vez definidos los compuestos (reactivos y los posibles productos), se hace necesario definir los elementos requeridos en esta etapa y las corrientes de entrada. Además, es necesario fijar otros parámetros como pueden ser el flujo másico, temperatura o presión. El resto de parámetros como peso másico, densidades, etc., necesarios para la simulación son calculados por el software a partir de las condiciones ya fijadas.

Mezclador:

En este elemento se produce la entrada de las corrientes de glicerina y agua, introduciéndose un flujo total de 10 kg/h, a presión y temperatura ambiente (101,3 kPa y 25 °C respectivamente) para llevar a cabo su mezclado y obtener la disolución deseada. Las cantidades a introducir de cada compuesto dependerán de la ratio S/C seleccionada. Estas serán variadas con el fin de optimizar el proceso. Las condiciones de cada una de las corrientes se muestran en la Tabla 4-1.

S/C	1	3	6	9
kg Glicerina	2,5	1	0,50	0,36
kg H₂O	7,5	9	9,47	9,64

Tabla 4-1 Composición corriente entrada en función relación S/C

A la salida de este elemento obtenemos la corriente denominada “Salida mezclador” como se puede observar en la Figura 4-2 con un ligero incremento de temperatura hasta los 31 °C. Tras ello, se introduce en una bomba peristáltica para llevarlo al intercambiador de calor.

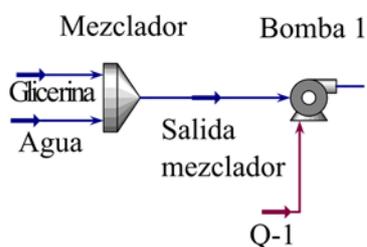


Figura 4-2 Mezclador glicerina y agua en Hysys

Intercambiador de calor:

Una vez realizada la disolución de la glicerina en agua que se encuentra a presión atmosférica y una temperatura de 31 °C, es necesario incrementar la temperatura de la mezcla previamente a su introducción en el reactor como se observa en la Figura 4-3. Se realiza un incremento de temperatura hasta los 400 °C. Para ello se requiere un flujo de energía al que se denominará “Q-2” de un valor de 714.490 kJ/h.

La corriente de salida obtenida mantiene las mismas propiedades y composición que a la entrada exceptuando el incremento de temperatura realizado, y un ligero incremento de presión debido al proceso realizado (101,4 kPa).



Figura 4-3 Intercambiador de calor previo al reactor

4.1.2.2 Reformado:

Reactor de reformado:

La glicerina obtenida en la fase de pretratamiento es introducida en este reactor para obtener como productos una corriente gaseosa denominada “Salida reactor”, como se puede observar en la Figura 4-4. Esta corriente, que mantiene una presión atmosférica constante, tiene una temperatura y composición variable en función de las condiciones seleccionadas en la simulación, como se observa en la Tabla 4-2 a continuación expuesta. También se obtiene un flujo de salida líquido, denominado “Residuos”. Aunque los productos obtenidos se encuentran en fase gaseosa, es necesario crear dicha corriente para que el software Hysys funcione aunque según las condiciones establecidas en este caso no salga nada de líquido.

Para la simulación del reformador de la planta, se selecciona un reactor de Gibbs. Este tipo de reactor permite calcular la composición de equilibrio de la corriente de salida, minimizando la energía libre de Gibbs. Al minimizar la energía libre de Gibbs, se producirá la reacción más probable en la corriente de entrada.

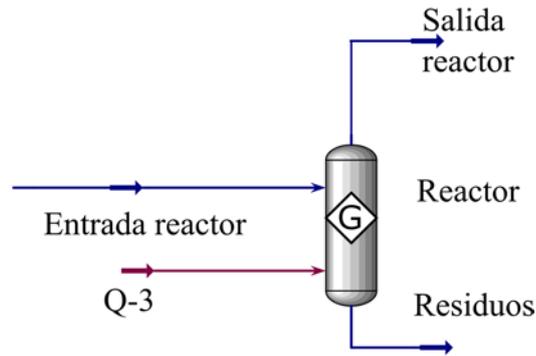


Figura 4-4 Reacción de reformado de vapor de la glicerina

Para definir la reacción que tiene lugar en este reactor es necesario realizar la selección de las Reacciones 1 y 2 definidas anteriormente. También será necesario definir las temperaturas de operación del reactor (400-900 °C) mediante un flujo de energía para que el proceso de reformado tenga lugar. Este flujo varía en función de la temperatura de operación elegida en el reactor entre 164.400-510.600 kJ/h. Será denominado como “Q-3”.

S/C	Entrada reactor (kg)			Salida reactor (kg)				
	T (°C)	Glicerina	Agua	T (°C)	H ₂	CO	Agua	CO ₂
1	400	2,500	7,500	400	15,071	2,428	2,428	5,072
				500	14,175	3,325	3,325	4,175
				600	13,414	4,085	4,085	3,415
				700	12,808	4,692	4,692	2,808
				800	12,338	5,162	5,162	2,338
				900	11,979	5,521	5,521	1,979
3	400	1,000	9,000	400	6,768	0,232	6,232	2,768
				500	6,525	0,475	6,475	2,525
				600	6,244	0,756	6,756	2,244
				700	5,973	1,027	7,027	1,973
				800	5,735	1,265	7,265	1,735
				900	5,536	1,464	7,464	1,536
6	400	0,526	9,474	400	3,630	0,054	7,950	1,520
				500	3,563	0,121	8,017	1,457
				600	3,471	0,213	8,109	1,365
				700	3,368	0,317	8,213	1,262
				800	3,264	0,419	8,316	1,158
				900	3,410	0,515	8,411	1,063
9	400	0,357	9,643	400	2,477	0,023	8,596	1,048
				500	2,447	0,054	8,626	1,017
				600	2,402	0,098	8,670	0,973
				700	2,349	0,152	8,724	0,920
				800	2,292	0,208	8,780	0,863
				900	2,237	0,263	8,835	0,808

Tabla 4-2 Condiciones entrada y salida reactor

4.1.2.3 Purificación:

El gas que sale del reactor de reformado contiene el hidrógeno obtenido en el proceso, así como otros compuestos generados en la reacción.

Con el fin de obtener el hidrógeno puro apto para su uso en pilas de combustible, se requiere un proceso de purificación, ya que el gas de salida contiene CO que contamina la mezcla por lo que es necesaria la utilización de un reactor de conversión para eliminar dicho compuesto.

Intercambiador de calor:

La corriente de salida del reactor, mantiene la presión constante y sale a elevada temperatura, variable entre los 400 y 900 °C, por lo que se introduce este gas en un intercambiador de calor para enfriarla como se observa en la Figura 4-5. Como corriente de salida se obtiene la misma composición que en la entrada, con las mismas propiedades pero con una temperatura de 250 °C, temperatura adecuada para llevar a cabo la reacción 3 en el reactor de conversión. Se requiere definir un flujo de energía para el funcionamiento del intercambiador al que se denominará “Q-4”.

Los valores se encontrarán en un rango entre 84.150-381.100 kJ/h en función de la temperatura del reactor. La energía necesaria para este proceso es calculada por el Software.

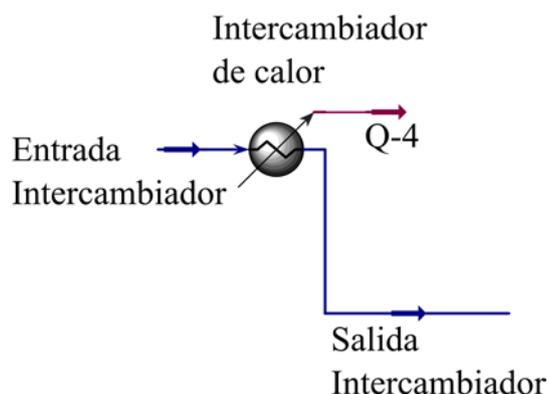


Figura 4-5 Enfriador de la mezcla para purificación

Reactor de conversión:

Tras el enfriamiento, la corriente resultante se introduce en el reactor de conversión (Figura 4-6) con el objetivo de eliminar el CO existente, transformándolo el monóxido de carbono en dióxido de carbono. Este tipo de reactores requiere que se defina la reacción estequiométrica que se debe producir en su interior, y a partir de ella calcula la composición de salida del gas. Para ello, se selecciona la Reacción 3 definida anteriormente. Al tratarse de una planta simulada la conversión se presupone ideal, obteniéndose un rendimiento del 100%.

A la salida del reactor se obtiene una corriente gaseosa compuesta por H₂, CO₂ y H₂O a la misma temperatura de entrada, y presión constante en todo el proceso, que será la que utilizaremos para continuar el proceso. También se obtiene una corriente líquida denominada Residuos pero mostrando un caudal cero como anteriormente en el otro reactor.

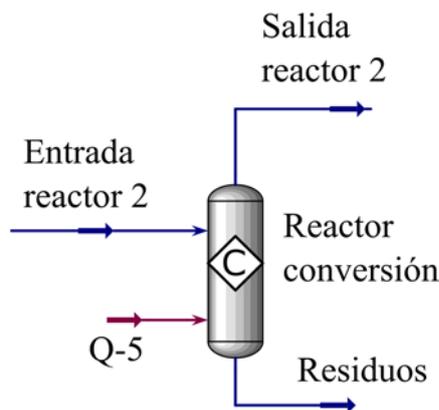


Figura 4-6 Reacción de Conversión del CO

Para el correcto funcionamiento del reactor, se requiere un flujo de energía con un valor de -9.258 kJ/h al que se denomina “Q-5”.

Intercambiador de calor:

Tras la reacción de conversión, se va a proceder a separar el hidrógeno obtenido del resto de los compuestos. Por tanto, se introduce este gas en un intercambiador de calor para su enfriamiento como se observa en la Figura 4-7, para introducirlo posteriormente en la columna de absorción. La corriente de salida se mantiene constante con una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura requerida para el correcto funcionamiento de la columna de absorción.

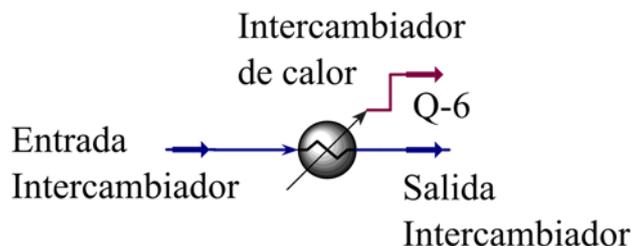


Figura 4-7 Enfriador de la mezcla para columna de absorción

Se requiere además, definir un nuevo flujo de energía denominado “Q-6” con un valor de 367900 kJ/h para llevar a cabo el proceso. La energía necesaria para este proceso es calculada por el Software.

Columna de absorción:

Debido a la composición de esta corriente, se requiere el uso de una columna de absorción para separar el hidrógeno puro del resto de elementos utilizándose amina, compuesto que absorberá el CO_2 contenido en la corriente gaseosa. Debido a la necesidad del uso de aminas como nuevo compuesto, es necesario cambiar la base (“Basis-2”) usada por la columna de absorción.

Se introducirá en la columna de absorción la corriente procedente del intercambiador de calor a la temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es necesario definir una nueva corriente de entrada, denominada “Amina diluida” compuesta por amina y agua. Basándose en la bibliografía [53], la concentración requerida en esta disolución, que debe ser constante durante todo el proceso, es un 10% de amina mientras que el agua ocupa el 90% restante. La función de esta nueva corriente es la absorción del CO_2 contenido en el gas.

Tras el proceso de absorción se obtienen dos nuevas corrientes de salida como se puede observar en la Figura 4-8. Una que contiene todo el hidrógeno y una segunda donde se obtiene la amina rica. La corriente de hidrógeno se obtiene de alta pureza, obteniéndose valores de hasta 99,7%.

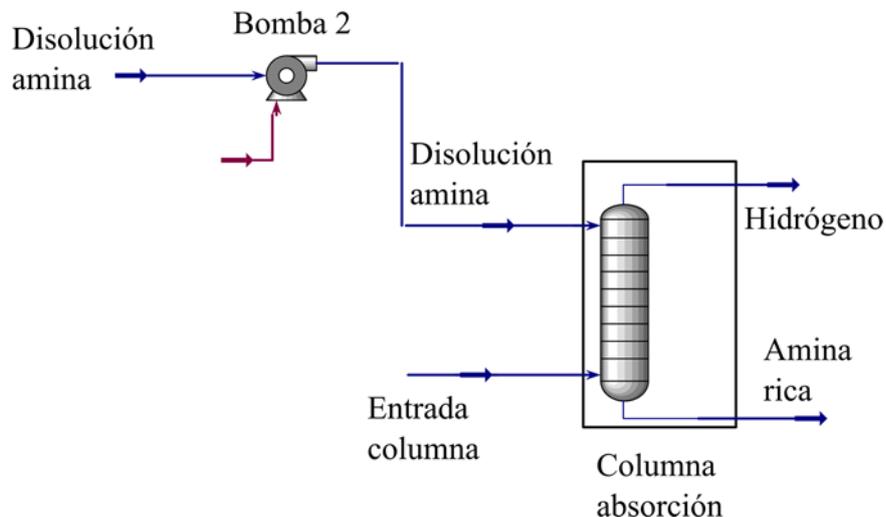


Figura 4-8 Columna de absorción para purificación de hidrógeno

Tras ello, se definen el número de platos necesarios en función de la cantidad de CO_2 que tengamos. En esta simulación se han fijado 32 platos para todas las relaciones S/C. Para finalizar, se definen parámetros de presión y temperatura en el proceso, siendo presión constante y temperatura ambiente durante todo el proceso.

El flujo másico utilizado en esta disolución varía en función de la relación S/C utilizada en el inicio.

4.1.2.4 Vista general

Tras la definición de todos los elementos necesarios en la planta, se puede observar en la Figura 4-9 expuesta a continuación la vista general de la planta con las tres partes bien diferenciadas.

Para comenzar, se realiza un proceso de pretratamiento de la glicerina obtenida con la utilización de un mezclador para diluir la glicerina con agua. Se introduce en la planta mediante una bomba peristáltica, llevándola a un intercambiador de calor donde se incrementa su temperatura antes de introducirla en la siguiente etapa.

En esta etapa se realiza el proceso de reformado de glicerina para obtener hidrógeno mediante el reactor que se puede observar en el esquema.

Tras este proceso, el hidrógeno requiere ser tratado mediante una serie de elementos que se observan en la etapa de purificación. En esta etapa se dispone de un reactor de conversión, donde se elimina el CO obtenido de la reacción química para posteriormente enfriar el gas resultante para su introducción en la columna de absorción, donde junto mediante la amina se extrae el resto de compuestos para obtener hidrógeno puro en el proceso.

Sección Pretratamiento

Sección Reformado

Sección Purificación del hidrógeno

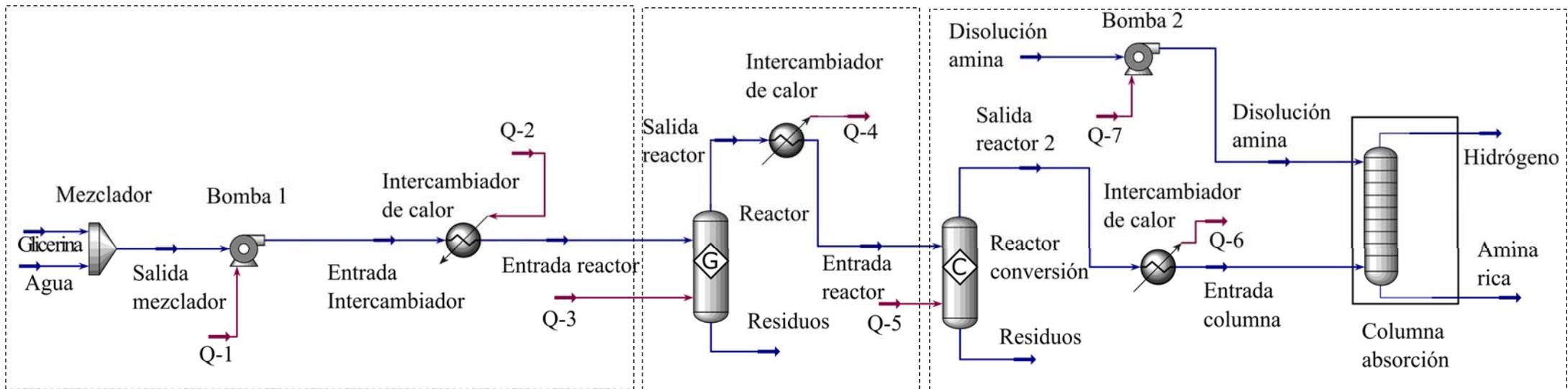


Figura 4-9 Planta de reformado de glicerina completa

4.1.3 Análisis de los resultados

Con el fin de establecer las condiciones de alimentación más adecuadas en base al rendimiento obtenido, se analizó la influencia de la S/C en el reactor de reformado y de la temperatura de operación.

Debido a las diferentes ratio S/C utilizadas en la simulación, se observa tras los resultados obtenidos a la salida del primer reactor, que con el aumento de kg de glicerina que se introduce en la planta, aumenta la producción de H₂ de la misma manera, como se puede observar en la Figura 4-10. Se han realizado simulaciones con una ratio S/C=1, pero los resultados son muy inferiores a los obtenidos con las demás ratios por lo que se considera despreciable.

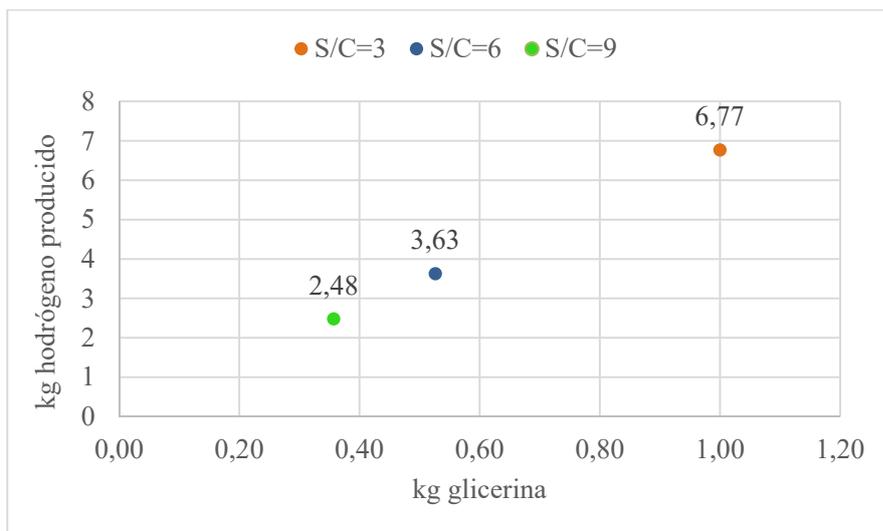


Figura 4-10 Relación kg glicerina introducida y H₂ producido

En la Figura 4-11, se observa que para valores S/C bajos el rendimiento disminuye considerablemente al aumentar la temperatura. También se puede decir que para una ratio S/C=6 el rendimiento disminuye con la temperatura hasta los 800 °C, para luego experimentar un ligero incremento al alcanzar los 900 °C. En cambio, para una ratio de S/C=9 se observa una ligera disminución del rendimiento con el incremento de temperatura.

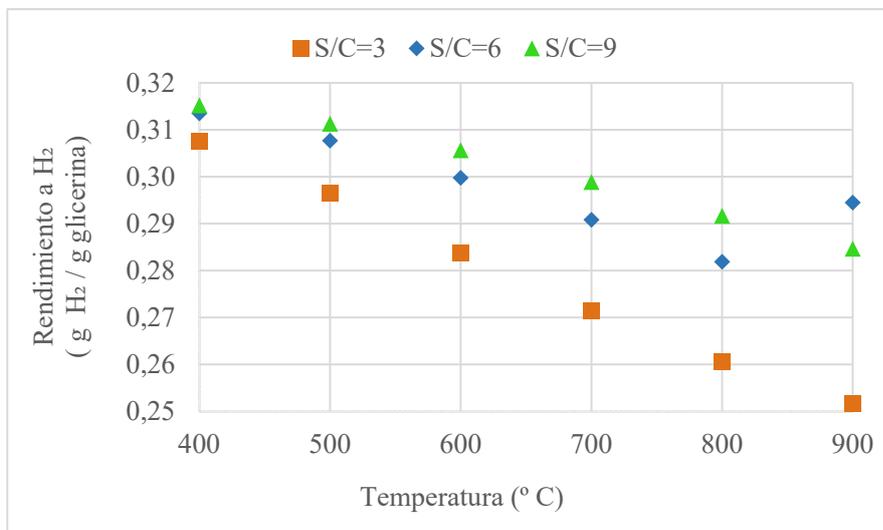


Figura 4-11 Rendimientos de H₂ a diferentes S/C

Como se puede observar en la Figura 4-12 el mejor rendimiento se obtiene con el ratio S/C=9, y en particular en temperaturas próximas a los 400 °C. Además, se observa que el rendimiento del proceso cambia con la temperatura para el mismo valor de S/C.

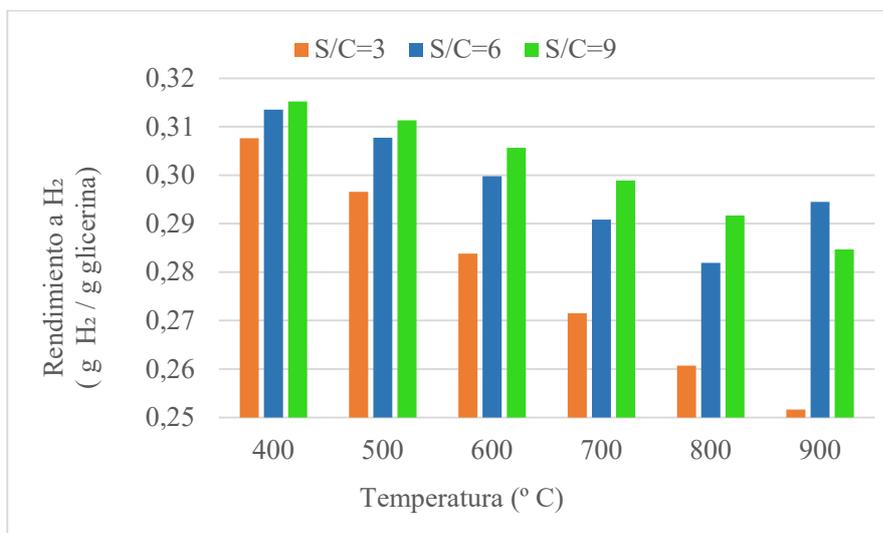


Figura 4-12 Rendimientos de H₂ a diferentes S/C

A partir de las simulaciones realizadas se ha seleccionado una ratio S/C=9 y temperatura de 400 °C como mejores opciones para el proceso estudiado. Tras los resultados obtenidos, se van a analizar los rendimientos totales únicamente para esta simulación. Como se observa en la Figura 4-13, una mejora en el rendimiento del proceso tras el proceso de purificación en el reactor de conversión y la columna de absorción para la ratio S/C=9.

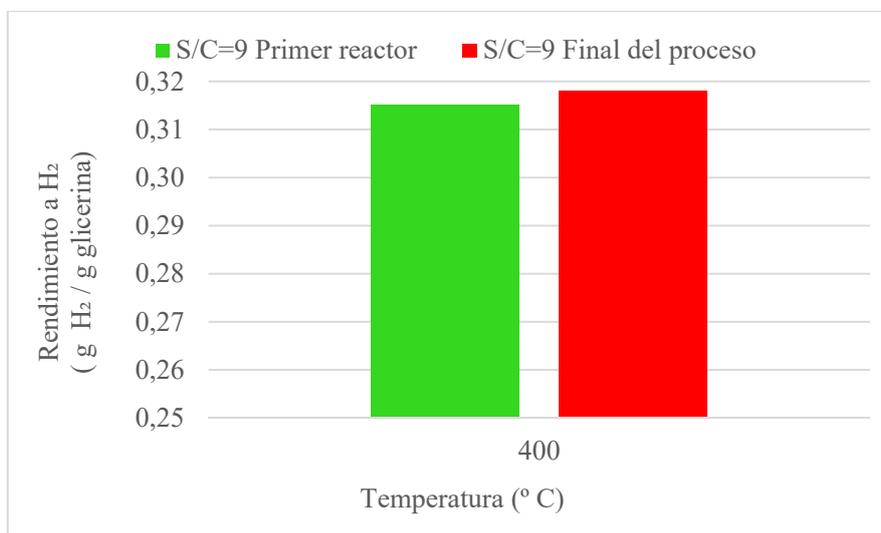


Figura 4-13 Comparación de rendimientos para S/C=9

Para finalizar, se puede observar en la Figura 4-14 el ligero incremento de la cantidad de H₂ obtenido tras el proceso de purificación, obteniéndose un hidrógeno con un 99,7% de pureza. Dicha pureza no es suficiente para su uso en pilas de combustible por lo que sería necesario otro proceso de purificación para eliminar el agua obtenida como producto excedente en la corriente de hidrógeno puro.

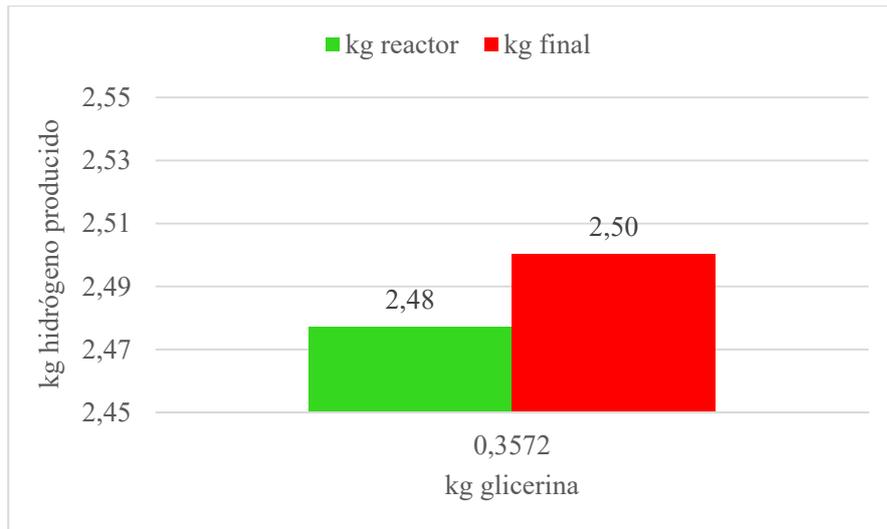


Figura 4-14 Comparación de kg de H₂ obtenido para S/C=9

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

En este trabajo se ha realizado el estudio y diseño de una planta de reformado de glicerina para la obtención de hidrógeno para su uso en pilas de combustible. Tras los estudios tanto de diseño como económicos realizados, se concluye que es viable la realización de una planta piloto de reformado catalítico.

Como proceso de optimización y tras el diseño de la planta se realizan simulaciones mediante el software Hysys, en las que se estudia la influencia de la temperatura y de las ratios S/C en el proceso. Tras dicha simulación, se llega a la conclusión de que las condiciones más óptimas en el proceso, y con la que se obtiene un mayor rendimiento es con la ratio S/C=9 y a unas temperaturas próximas a los 400 °C.

Tras los resultados obtenidos, se demuestra que es posible la obtención de hidrógeno a partir de glicerina mediante su procesado en la planta de reformado catalítico. Respecto a su utilización en pilas de combustible (PEM), se obtienen resultados muy satisfactorios. Se obtiene, tras la simulación realizada, una pureza del hidrógeno que alcanza hasta el 99,7%, no siendo suficiente para su posterior utilización en dichas pilas. Sería necesario la realización de la planta experimental para obtener valores reales respecto a la pureza obtenida.

5.2 Líneas futuras

Como líneas futuras al presente proyecto, se propone la realización de un estudio de aprovechamiento energético en el diseño de la planta simulada en el software Hysys para la reducción de los costes tanto energéticos como de materia prima requerida.

También sería objeto de futuros estudios el tratamiento de la amina utilizada en la columna de absorción con objeto de su posterior recuperación y reutilización, ya que se trata de un compuesto con un elevado coste y se obtendría un importante ahorro económico para la planta de reformado.

Tras este estudio, sería de gran interés la realización de la planta experimental para obtener resultados reales en el proceso, y así verificar la pureza del hidrógeno obtenido, ya que sufrirán variaciones, más o menos significativas con los resultados obtenidos tras la simulación.

Para finalizar, debido al destino del hidrógeno obtenido, sería necesario realizar el estudio y la experimentación de purificación de éste para lograr unas características suficientemente óptimas para su

aprovechamiento en pilas de combustible y posteriormente, su posible implementación en submarinos de la Armada Española.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] «Combustibles fósiles vs energías renovables» [En línea]. Available: <http://www.energiasrenovablesinfo.com/general/combustibles-fosiles-vs-energias-renovables/>. [Último acceso: 24 Enero 2017].
- [2] «Acciona» [En línea]. Available: <http://www.acciona.com/es/energias-renovables/>. [Último acceso: 13 Enero 2017].
- [3] «International Energy Agency» [En línea]. Available: www.iea.org. [Último acceso: 21 Enero 2017].
- [4] World Energy Outlook, «World Energy Outlook 2016 sees broad transformations in the global energy landscape» 2016. [En línea]. Available: <http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/world-energy-outlook-2016.html>. [Último acceso: 24 Marzo 2017].
- [5] International Energy Agency, «Would energy outlook 2014 factsheet how will global energy markets evolve to 2040?» 2014. [En línea]. Available: <http://www.worldenergyoutlook.org>. [Último acceso: 1 Febrero 2017].
- [6] BioEnciclopedia, «BioEnciclopedia» [En línea]. Available: www.bioenciclopedia.com. [Último acceso: 10 Enero 2017].
- [7] Comisión Europea, «XXI Conferencia Marco Naciones Unidas sobre Cambio Climático» París, 2016.
- [8] Asociación de Empresas de Energía Renovables, «Asociacion de Empresas de Energias Renovables» 2009. [En línea]. Available: www.appa.es. [Último acceso: 3 Febrero 2017].
- [9] Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, «Energía hidráulica» 2016. [En línea]. Available: www.mecd.gob.es. [Último acceso: 16 Marzo 2016].
- [10] International Energy Agency, «Next Generation Wind and Solar Power - From Cost to Value - Full Report» IEA publications, 2016.

- [11] «Red Electrica de España» [En línea]. Available: www.ree.es. [Último acceso: 17 Enero 2016].
- [12] Instituto para la diversificación y el Ahorro de la Energía. Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital, «Instituto para la diversificación y el Ahorro de la Energía» [En línea]. Available: www.minetad.gob.es. [Último acceso: 15 Enero 2017].
- [13] Real Academia Española, «Real Academia Española» [En línea]. Available: www.rae.es. [Último acceso: 18 Enero 2017].
- [14] H. Ferreira, R. Garde y cols., «Characterisation of electrical energy storage technologies» *Energy*, vol. 53, pp. 288-298, 2013.
- [15] P. Hall y E. Bain, «Energy-storage technologies and electricity generation» *Energy Policy*, nº 36, pp. 4352-4355, 2008.
- [16] R. Dufo-López, J. Lujano-Rojas y cols., «Comparison of different lead–acid battery lifetime prediction models for use in simulation of stand-alone photovoltaic systems» *Applied Energy*, vol. 115, pp. 242-253, 2014.
- [17] J. Lujano-Rojas, C. Monteiro y cols., «Optimum load management strategy for wind/diesel/battery hybrid power systems» *Renewable Energy*, vol. 44, pp. 288-295, 2012.
- [18] Simpson Weiner, J.A., Oxford English Dictionary. 7 (2nd ed.), Clarendon Press, 1989.
- [19] S. Penner, «Steps towards the hydrogen economy» *Energy*, vol. 31, nº 1, pp. 33-43, 2006.
- [20] Asociación Española de Pilas de Combustible, «Asociación Española de Pilas de Combustible» [En línea]. Available: www.appice.es. [Último acceso: 23 Enero 2017].
- [21] A. Grande Ruiz, Análisis experimental del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo en diferentes condiciones operativas., Sevilla, 2014.
- [22] European Commission, Hydrogen Energy and Fuel Cells. A vision of our future, Luxemburgo: Official Publications of the European Communities, 2003.
- [23] J. Llorca Puyol, El Hidrogeno y nuestro futuro energético, EDICIONES UPC, 2010.
- [24] P. A. Burillo y A. Sedo, Diseño y cálculo de instalaciones de gas, PRENTICE-HALL, 2007.
- [25] F. Alvarez Laita y M. Medina Arnáiz, «InfoDefensa» 9 Diciembre 2009. [En línea]. Available: <http://www.infodefensa.com/es/2009/12/09/opinion-propulsion-anaerobia-en-submarinos-estado-de-la-cuestion.php>. [Último acceso: 4 Febrero 2017].
- [26] «Office of Energy Efficiency and Renewable Energy» [En línea]. Available: www.energy.gov. [Último acceso: 19 Enero 2017].
- [27] «Office of Technology Assesment» [En línea]. Available: www.ota.org. [Último acceso: 14 Enero 2017].

- [28] Navantia, «Navantia» Navantia, [En línea]. Available: www.navantia.es. [Último acceso: 4 Febrero 2017].
- [29] S. Gomes, L. T. Fuess y cols., «Hydrogen production survey in continuous bioreactor multiple tube» *Energy*, vol. 4, pp. 344-367, 2014.
- [30] V. Carminato y M. Zaiat, «Production on hydrogen and methane in anaerobic bed ordered from cheese whey» *Scielo Brasil*, vol. 32, nº 2, 2014.
- [31] M. Estévez Malvar, V. Alfonsín Pérez y cols., «Simulación de un reformador de gas natural para suministrar hidrógeno a un sistema de pilas de combustible destinado a uso doméstico», Vigo: Meubook, S.L., 2012.
- [32] Noticias de la Ciencia y Tecnología, «Obtención rápida y barata de hidrógeno mediante un proceso biológico,» *Noticias de la Ciencia y Tecnología*, 15 Abril 2015.
- [33] J. Holladay, J. Hu y cols., «An overview of hydrogen production technologies» *Catalysis Today*, vol. 139, nº 4, pp. 244-260, 2009.
- [34] V. Alfonsín Pérez, Modelización de sistemas energéticos híbridos con hidrógeno como vector energético, Vigo, 2015.
- [35] BTG Biomass Technology Group (NL);University of Twente (NL), «Biomass and waste conversion in supercritical water for the production of renewable hydrogen» *Energy, Environment and Sustainable Development*, vol. 34, pp. 1342-1354 , 2003.
- [36] L. Soto Perrela, Reformado de glicerina con vapor de agua: simulación y estudio experimental., Zaragoza, 2010.
- [37] S. Kumar y J. Prajapati, «Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and simulation» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 34, pp. 6655-6668, 2009.
- [38] B. Dou, Y. Song y cols., «Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges, Renewable and Sustainable Energy» *Energy*.
- [39] R. Cortright, R. Davda y J. Dumesic, «Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water» *Nature*, nº 418, pp. 964-967, 2002.
- [40] J. Cambraa, M. Güemeza y cols., «Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, nº 8, p. 7084–7093, 2012.
- [41] Grupo de diseño molecular de catalizadores heterogéneos, «Grupo de diseño molecular de catalizadores heterogéneos,» Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, [En línea]. Available: <http://www.icp.csic.es/>. [Último acceso: 1 Febrero 2017].
- [42] F. Ming, X. Qingly y cols., «Hydrogen production from glycerol steam reforming over Ni/La/Co/Al₂O₃ catalyst» *Energy Sources*, vol. 38, nº 14, pp. 2128-2134, 2016.

- [43] Y. Guangxing, Y. Hao y cols., «Thermodynamic analysis of hydrogen generation via oxidative steam reforming of glycerol» *Renewable Energy*, vol. 36, nº 8, p. 2120–2127, 2011.
- [44] H. Chen, T. Zhang y cols., «Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 7208-7222, 2013.
- [45] Y. Lin, «Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, nº 6, p. 2678–2700, 2013.
- [46] C. Wang, B. Dou y cols., «Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Mg–Al based catalysts in a fixed-bed reactor» *Chemical Engineering Journal*, vol. 220, p. 133–142, 2013.
- [47] C. Wang, B. Dou y cols., «Renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Cu–Al, Ni–Cu–Mg, Ni–Mg catalysts» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, nº 9, p. 3562–3571, 2013.
- [48] N. Hajjaji, A. Chahbani y cols., «A comprehensive energy–exergy-based assessment and parametric study of a hydrogen production process using steam glycerol reforming» *Energy*, vol. 64, p. 473–483, 2014.
- [49] Y. Song, Y. Xu y cols., «Activity of Ni–Cu–Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol» *Energy Conversion and Management*, vol. 78, p. 253–259, 2014.
- [50] E. Sanchez y R. A. Comelli, «Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, nº 16, p. 8650–8655, 2014.
- [51] S. Shao, A. W. Shi y cols., «Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts» *Fuel Processing Technology*, vol. 125, pp. 1-7, 2014.
- [52] N. Sánchez Sánchez, Obtención de biodiésel mediante transesterificación de aceite de ricino y grasas animales. Aprovechamiento energético de la glicerina como subproducto del proceso, Extremadura, 2015.
- [53] G. Marroig Martínez, Unidad de separación de gases ácidos de la planta Gorgon Lng en Barrow Island (Australia)., Madrid: Universidad Politécnica Madrid, 2015.
- [54] Universidad Central de Ecuador, «Simulación de Procesos» Universidad Central del Ecuador, [En línea]. Available: <https://simulacionprocesos.com>. [Último acceso: 20 Febrero 2017].
- [55] M. Fernández Ramos, Desarrollo de mejoras en planta piloto de reformado de glicerina, Badajoz: universidad de Extremadura, 2016.