



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Estudio de impregnación de catalizadores para la producción de
hidrógeno por reformado de glicerina*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Francisco Domínguez Fernández-Núñez

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro
Miguel Ángel Álvarez Feijoo

CURSO ACADÉMICO: 2022-2023

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Estudio de impregnación de catalizadores para la producción de
hidrógeno por reformado de glicerina*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

La preocupación por alcanzar una economía sostenible, basada en fuentes de energía distintas que no sean nocivas en el medioambiente, lleva a plantearse el uso del hidrógeno. El hidrógeno es un vector energético infinito cuya consumición emite principalmente agua, además de poder generarse sin necesidad de recursos naturales.

De entre los métodos existentes para producir hidrógeno, en este estudio se trabaja con el reformado de glicerina. El reformado consiste en someter a elevadas temperaturas una mezcla de glicerina con agua liberándose hidrógeno. El empleo de un catalizador eleva el rendimiento del proceso.

En este trabajo se utiliza alúmina impregnada con níquel como catalizador, y se realiza un estudio de distintos métodos de impregnación (incipiente y húmeda). Además, se analiza la influencia de ciertos parámetros, como la concentración de la disolución o el tiempo de impregnación, en el resultado final (% de Ni impregnado). Los mejores resultados se obtuvieron con impregnación húmeda asistida por ultrasonidos. Finalmente, se evalúa la influencia del catalizador Ni-alúmina en el proceso de reformado de glicerina, permitiendo concluir que la presencia de este catalizador aumenta en un 15% la pureza de H_2 .

PALABRAS CLAVE

Hidrógeno, reformado, glicerina, catalizador, impregnación.

AGRADECIMIENTOS

A mis compañeros de laboratorio, los Alféreces de Fragata Espinosa Espada, Martínez Malagón, Montero Fernández, Navarro Basto y Sanz López, y a los Alféreces Alumnos Garau Rabadán, Serrano Curt y de Jesús Díaz por amenizarme las horas de trabajo y espera en los laboratorios de Química y de Mecánica y Energía.

A mis compañeros de camareta, los Alféreces de Fragata Álvarez San Martín, González Escámez y Navarro Basto, por compartir sus consejos y hacerme más liviano el desarrollo de este trabajo.

A mi hermano el Alférez de Navío Jerónimo Domínguez Fernández-Núñez por aconsejarme a lo largo de mi paso por la Escuela Naval Militar en todo lo concerniente al Centro Universitario de la Defensa y por su contribución a mi formación moral, siendo mi ejemplo a seguir.

CONTENIDO

Contenido	6
Índice de Figuras	9
Índice de Tablas.....	11
1 Introducción y objetivos.....	12
1.1 Objetivos	12
1.1.1 Objetivo general	12
1.1.2 Objetivos particulares.....	12
2 Estado del arte	13
2.1 El hidrógeno	14
2.1.1 Principales clases de hidrógeno según el proceso de producción	15
2.1.1.1 El hidrógeno gris.....	15
2.1.1.2 El hidrógeno azul	15
2.1.1.3 El hidrógeno verde.....	16
2.1.2 Usos del hidrógeno en la actualidad.....	17
2.1.2.1 Industria química	17
2.1.2.1.1 Refinerías	18
2.1.2.1.2 Fertilizantes.....	18
2.1.2.1.3 Metanol	19
2.1.2.1.4 Polímeros	19
2.1.2.2 Metalurgia (Siderurgia)	19
2.1.2.3 Transporte y movilidad.....	20
2.1.2.3.1 Transporte terrestre	21
2.1.2.3.2 Transporte marítimo y fluvial.....	22
2.1.2.4 Generación de calor	22
2.1.2.5 Otras aplicaciones	23
2.1.2.6 Conclusiones acerca de las aplicaciones del hidrógeno.....	23
2.1.3 Métodos de producción de hidrógeno	24
2.1.3.1 Obtenidos del gas natural.....	24
2.1.3.1.1 Reformado de metano	24
2.1.3.1.2 Pirólisis	25
2.1.3.2 Obtenidos del petróleo	26
2.1.3.3 Obtenidos del carbón	26
2.1.3.4 Obtenidos del agua	26
2.1.3.4.1 Electrólisis	27
2.1.3.4.2 Fotoelectrólisis.....	28

2.1.3.5	Obtenidos de la biomasa	28
2.1.3.5.1	Gasificación	28
2.1.3.5.2	Biodiésel y glicerina	29
2.1.3.6	Reformado de glicerina.....	29
2.1.3.6.1	Principales reacciones.....	29
2.1.3.6.2	Catalizadores.....	30
2.1.3.6.3	Promotores	31
2.1.3.6.4	Soportes	31
2.1.3.6.5	Métodos de impregnación.....	31
2.1.3.6.6	Otras consideraciones	32
3	Desarrollo del TFG	34
3.1	Metodología	34
3.1.1	Obtención del catalizador	34
3.1.1.1	Preparación de la disolución de Ni	35
3.1.1.2	Preparación de la alúmina porosa	35
3.1.1.3	Impregnación	36
3.1.1.3.1	Impregnación incipiente	36
3.1.1.3.2	Impregnación húmeda	37
3.1.1.4	Secado en estufa	40
3.1.1.5	Ciclo final en mufla	41
3.1.2	Reformado de glicerina	42
3.1.2.1	Reformado de glicerina sin catalizador	42
3.1.2.2	Reformado de glicerina con catalizador	43
3.1.3	Análisis termogravimétrico	45
4	Resultados y discusión	47
4.1	Resultados de los métodos de impregnación	47
4.1.1	Impregnación incipiente	48
4.1.2	Impregnación húmeda mediante agitador orbital	49
4.1.3	Impregnación húmeda mediante baño de ultrasonido	49
4.2	Resultados del reformado de glicerina.....	52
4.2.1	Reformado de glicerina sin catalizador	52
4.2.2	Reformado de glicerina con catalizador	52
4.3	Resultados de los análisis en el TG-DSC.....	54
4.3.1	Rampa de calentamiento inicial	54
4.3.2	Rampa de calcinado final	55
4.3.3	Ciclo de calentamiento con una muestra de alúmina usada	56

5	Conclusiones y líneas futuras.....	58
5.1	Conclusiones	58
5.1.1	Métodos de impregnación	58
5.2	Líneas futuras	59
6	Bibliografía	60
	Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	63
	Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	64
	Anexo III: Propiedades de la alúmina	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. En esta gráfica se representa como los precios del Operador del Mercado Ibérico de Energía se dispararon al comenzar la guerra (22 de febrero) y, pese a estabilizarse con el tiempo (16 de marzo), permanecieron más elevados que anteriormente. [2]	13
Figura 2-2. Gráfico representando las fuentes usadas para producir hidrógeno a nivel mundial: fundamentalmente combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón). [1].....	15
Figura 2-3. Gráfico representando la previsión de producción de hidrógeno verde y azul hasta 2050. [12]	16
Figura 2-4. Planta de hidrógeno en la Nueva Refinería Talara (Perú), donde se obtiene el hidrógeno necesario para sus procesos de refinado. [15]	18
Figura 2-5. Esquema de la cadena de suministro y funcionamiento de un vehículo de hidrógeno. [17]	20
Figura 2-6. Principio funcional de una pila de hidrógeno. [19]	21
Figura 2-7. ECAs en vigor y planteadas. [20]	22
Figura 2-8. Esquema del funcionamiento de una planta de reformado autotérmico (ATR). [25] ...	25
Figura 2-9. Representación gráfica de la electrólisis: disociación de moléculas de agua al pasar una corriente por la solución de electrolito para obtener hidrógeno y oxígeno [27]	27
Figura 3-1. Imagen de la alúmina que se usa para el estudio.	34
Figura 3-2. Imagen de las disoluciones 400 (izquierda) y 600 (derecha) empleadas.....	35
Figura 3-3. Imagen de la mufla usada junto a un desecador con alúmina calcinada en su interior.	36
Figura 3-4. Imagen de alúmina impregnada con disolución de Ni.....	37
Figura 3-5. Imagen de alúmina impregnada por el método húmedo.....	37
Figura 3-6. (izquierda) Imagen del agitador orbital con una muestra de alúmina impregnándose en su interior. (derecha) Imagen de dos muestras de alúmina siendo impregnadas en el agitador orbital, el taponamiento de las muestras es especialmente importante en este equipo.	38
Figura 3-7. (izquierda) Imagen del baño de ultrasonidos sin estar en funcionamiento y con dos muestras de alúmina en su interior impregnándose. (derecha) Imagen del baño ultrasonidos (en funcionamiento) en la que se aprecia el efecto de los ultrasonidos sobre el agua.	39
Figura 3-8. Imagen de una muestra de alúmina siendo colada para separar la alúmina de la disolución restante.	39
Figura 3-9. (izquierda) Imagen de un cilindro graduado conteniendo la disolución restante de una muestra de impregnación. (derecha) Imagen de disolución 600 sobrante de varias muestras en la que se aprecia cómo la disolución contiene un sedimento grisáceo.	40
Figura 3-10. Imagen de dos muestras de alúmina, recién impregnadas con disolución 400 (izquierda) y 600 (derecha), en el desecador.	40
Figura 3-11. Imagen de tres muestras de alúmina impregnada, tras secarse 12 horas a 110 °C.	41
Figura 3-12. Imagen de dos muestras de alúmina impregnadas, previamente a ser calcinadas en la mufla.	41

Figura 3-13. (izquierda) Imagen de una muestra de alúmina impregnada con disolución 600 una vez finalizado todo el proceso. (derecha) Imagen de una muestra de alúmina impregnada con disolución 400 una vez finalizado todo el proceso.	42
Figura 3-14. (izquierda) Imagen del interior del horno refractario que envuelve el cilindro en cuyo interior se encuentran la alúmina y se reforma la mezcla de glicerina. (derecha) Imagen del equipo completo del reformado: mezcla de glicerina bombeada por bomba peristáltica (esquina inferior izquierda), reformador (centro), baño termostático y salida del gas (esquina inferior derecha).	43
Figura 3-15. Esquema de funcionamiento del reformador. [33]	44
Figura 3-16. Imagen del cestillo lleno de alúmina impregnada.	44
Figura 3-17. Imagen del cestillo con alúmina una vez acabado el reformado, donde se aprecia su color negro debido al coque formado.	45
Figura 3-18. (izquierda) Imagen del analizador de temperatura, usado para el análisis termogravimétrico, en funcionamiento. (derecha) Imagen del pocillo con una esfera de alúmina previamente a realizarse un análisis termogravimétrico.	46
Figura 4-1. Porcentaje en peso de níquel de cada muestra.	48
Figura 4-2. Porcentajes en peso de Ni obtenidos por método de impregnación húmeda con baño de ultrasonidos.	50
Figura 4-3. Porcentajes en peso de Ni obtenidos en función del tiempo de impregnación en baño de ultrasonidos con disolución 600.....	51
Figura 4-4. (izquierda) Resultados del gas obtenido en el reformado de glicerina con alúmina impregnada. (derecha) Resultados del gas obtenido en el reformado de glicerina sin catalizador.....	52
Figura 4-5. Comparación el reformado con vapor de glicerina sin catalizador y con catalizador. ...	53
Figura 4-6. Evolución del flujo de calor de la muestra (azul), la temperatura del equipo (naranja), la temperatura de la muestra (rojo) y el peso de la muestra (verde) en el primer ciclo de calentamiento de la alúmina en su procedimiento de impregnación.....	54
Figura 4-7. Pérdida de masa de la alúmina inicial.....	55
Figura 4-8. Gráfica representando la evolución del flujo de calor de la muestra (azul), la temperatura del equipo (naranja), la temperatura de la muestra (rojo) y el peso de la muestra (verde) en el ciclo final de la alúmina en su procedimiento de impregnación.	55
Figura 4-9. Pérdida de la masa de la alúmina impregnada.	56
Figura 4-10. Evolución del flujo de calor de la muestra (azul), la temperatura del equipo (naranja), la temperatura de la muestra (rojo) y el peso de la muestra (verde) en el ciclo de calentamiento hasta los 750 °C con una esfera de alúmina usada en el reformado con vapor de glicerina.....	57
Figura 4-11. Pérdida de masa de la alúmina después del proceso de reformado.	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Propiedades físicas del hidrógeno y del gas natural. [4].....	14
Tabla 2-2. Resumen de condiciones de procesos de reformado con vapor de glicerina con catalizadores de Ni. [32]	32
Tabla 4-1. Resumen de procedimientos y resultados obtenidos en la impregnación de muestras...	48

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El calentamiento global, el agotamiento de los combustibles fósiles o el deseo de cierta independencia energética alientan la búsqueda de nuevas fuentes de energía por todo el mundo. En Europa en particular, no se dispone de tantos recursos naturales como en otras latitudes y, sin embargo, se tiene uno de los mayores consumos energéticos. Por ello, la Unión Europea busca diversificar sus fuentes de energía y reducir drásticamente su dependencia de combustibles fósiles extranjeros a través de proyectos como REPowerEU.

El hidrógeno es una de las principales bazas ya que su probada eficiencia da indicios de una posible industria futura sostenible. El desarrollo de este vector energético permitiría a la UE aumentar su independencia energética a la par que contribuir al cuidado del medioambiente reduciendo notablemente sus emisiones.

De entre los métodos existentes para producir hidrógeno, el reformado de glicerina constituye un proceso muy conveniente. Aprovecha el exceso de un subproducto económicamente viable, como la glicerina, obteniendo grandes cantidades de hidrógeno en comparación a sus emisiones de CO₂. Como tantos otros, el reformado de glicerina es un método cuyo rendimiento puede elevarse mediante el empleo de un catalizador. Dada la naturaleza del reformado con vapor de glicerina, el catalizador consiste de un soporte impregnado con un elemento metálico.

Este trabajo se realiza con el fin de estudiar la influencia que distintos métodos de impregnación tienen sobre las propiedades de un catalizador. Para ello, en primer lugar, se han realizado varias muestras de alúmina porosa impregnadas por distintos métodos, con diferentes disoluciones y con distintas secuencias. Se trabaja con un elemento metálico como catalizador: el níquel. Finalmente, se realiza el proceso de reformado de glicerina con y sin catalizador para comparar dicho aumento del rendimiento.

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo general*

Investigar métodos de impregnación de alúmina en búsqueda del que proporcione los mejores resultados.

1.1.2 *Objetivos particulares*

Analizar la influencia de ciertos parámetros en los métodos de impregnación para obtener catalizadores.

Mostrar indicios de la mejora en el rendimiento del reformado con vapor de glicerina mediante el uso de catalizadores obtenidos en este estudio.

2 ESTADO DEL ARTE

El elevado ritmo de crecimiento económico y el desarrollo tecnológico de las últimas décadas han provocado una importante demanda energética mundial. Los combustibles fósiles, tales como el petróleo, el gas natural o el carbón dominan el panorama energético contribuyendo considerablemente al aumento de emisiones de gases de efecto invernadero y, por tanto, al cambio climático. Además, la demanda energética no ha crecido al mismo ritmo que la población, sino que a un ritmo desproporcionadamente superior [1]. Por lo tanto, la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles y el desarrollo de un sistema para un uso más eficiente de la energía, como son las pilas de combustible, son necesarias para un desarrollo sostenible.

Además, tras los acontecimientos bélicos sucedidos este último año en Ucrania, las vías de abastecimiento energético usadas en Europa se han visto menguadas. Esto ha llevado a que se dispare el precio de la energía, como se puede ver en la gráfica a continuación, y ha puesto en peligro la continuidad de nuestro desarrollo energético [2]. Estas razones han llevado a Europa a buscar nuevas fuentes de energía que permitan un desarrollo sostenible y garanticen una mayor independencia energética en el futuro.

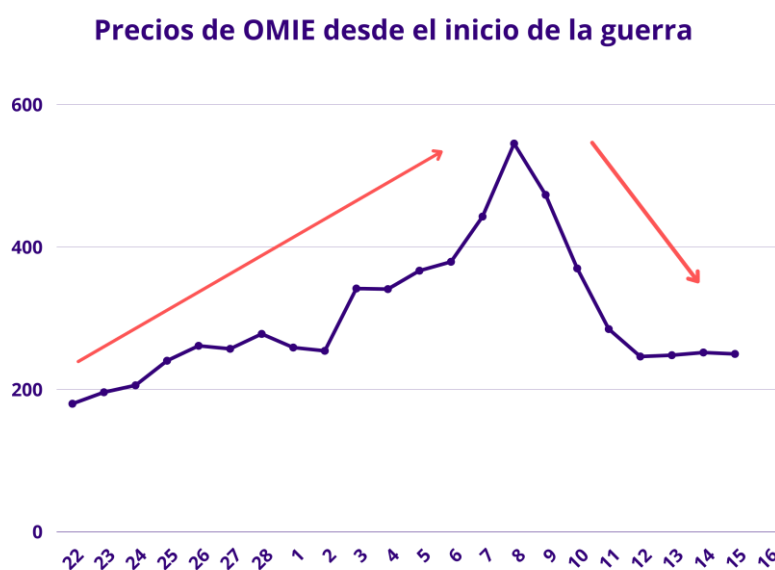


Figura 2-1. En esta gráfica se representa como los precios del Operador del Mercado Ibérico de Energía se dispararon al comenzar la guerra (22 de febrero) y, pese a estabilizarse con el tiempo (16 de marzo), permanecieron más elevados que anteriormente. [2]

En este sentido, el hidrógeno se presenta como el vector energético del futuro, dado que presenta numerosas ventajas respecto de otros recursos energéticos. Además, debido a sus propiedades, tiene prometedoras aplicaciones en el transporte y en la generación de energía eléctrica, por tener el mayor contenido energético por unidad de masa de todos los combustibles. Tal es su relevancia, que el aumento de importación y producción de hidrógeno es una de las principales bazas de la Unión Europea en la consecución de su “verdadera independencia”, en palabras de Ursula von der Leyen [3].

2.1 El hidrógeno

El hidrógeno (H_2) fue identificado como un combustible limpio y viable para el futuro hace varias décadas [4]. Como se comentó anteriormente, el hidrógeno cuenta con una serie de ventajas generales que lo hacen llamativo. Estas son que su uso no genera gases de efecto invernadero sino sólo vapor de agua, abunda en el universo pese a no encontrarse en su forma libre, es almacenable y transportable y las eficiencias de uso asociadas al hidrógeno son mucho mayores a las de la combustión [4]. Cabe destacar que no existe un único tipo de hidrógeno, sino que se suele distinguir entre hidrógeno “gris”, “azul” o “verde” en función de su obtención.

El hidrógeno (H_2) es el elemento químico más simple existente, compuesto por un protón y un electrón. Debido a su sencillez, es el elemento más abundante en el universo, constituyendo más del 75 % de la materia visible [1]. No obstante, su extremada facilidad para combinarse con otros elementos químicos hace imposible encontrarlo en su forma pura. La mayor parte se encuentra en hidrocarburos, agua, alcoholes y biomasa natural. Por esta razón, el hidrógeno no se considera como una fuente de energía sino como un vector energético [1], un medio para almacenar y transportar energía.

Para discernir con mayor facilidad las ventajas y desventajas que tiene el hidrógeno como combustible, se comparará con el gas natural (tabla 2-1), que compone el 19,9 % del consumo energético español [5]. El hidrógeno tiene una mayor densidad energética en masa que el gas natural, pero una menor densidad energética en volumen [4]. Esto quiere decir que en dos depósitos con el mismo volumen y con la única diferencia de que uno contiene hidrógeno y el otro, gas natural, el depósito de gas natural contiene más “energía”. Es más, se necesita tres veces la misma cantidad de volumen de hidrógeno para generar la misma energía que con gas natural [4]. Ambos combustibles son almacenables de forma relativamente sencilla y, de querer licuarse para su almacenamiento o transporte, el hidrógeno tiene una temperatura de ebullición 90 °C por debajo de la del gas natural [4].

Propiedad	Hidrógeno	Respecto al gas natural
<i>Densidad (gas) [kg/m³]</i>	0,089 (0 °C, 1bar)	1/10
<i>Densidad (líquido) [kg/m³]</i>	70,79 (-253 °C, 1bar)	1/6
<i>Punto de ebullición</i>	-253 °C (1bar)	-90 °C
<i>Densidad energética (masa)</i>	120 MJ/kg	x 2
<i>Densidad energética (volumen)</i>	10,8 MJ/kg	1/3

Tabla 2-1. Propiedades físicas del hidrógeno y del gas natural. [4]

Pese a que el gas natural muestre estas ventajas frente al hidrógeno, no se debe olvidar los siguientes tres puntos clave: el hidrógeno es el único combustible cuya utilización no genera dióxido de carbono, casi todo el gas natural que se consume en España proviene del exterior [6] (y se está buscando una mayor independencia energética) y las reservas de hidrógeno, al ser renovable, son inagotables.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que el hidrógeno no es un recurso natural, por tanto, hay que producirlo a partir de otras materias primas como los hidrocarburos, consumiendo energía de fuentes

primarias. Preferentemente, se utilizan fuentes de energía no renovables tales como el petróleo, carbón o uranio para generar hidrógeno [1], estos son los hidrógenos “gris” y “azul” y componen cerca del 95 % del hidrógeno generado a día de hoy [7], como se puede observar en la Figura 2-2. La principal diferencia entre ambos hidrógenos son sus emisiones, mientras el hidrógeno gris está asociado a emisiones de dióxido de carbono, el hidrógeno azul es neutro.

Por otro lado, tenemos el hidrógeno “verde”, que proviene de fuentes renovables y, por lo tanto, inagotables. Además, tiene un impacto ambiental muy inferior al hidrógeno gris o nulo. Por tanto, la única diferencia entre el hidrógeno verde y el azul es que el primero se obtiene de fuentes renovables mientras que el segundo, de fuentes no renovables.

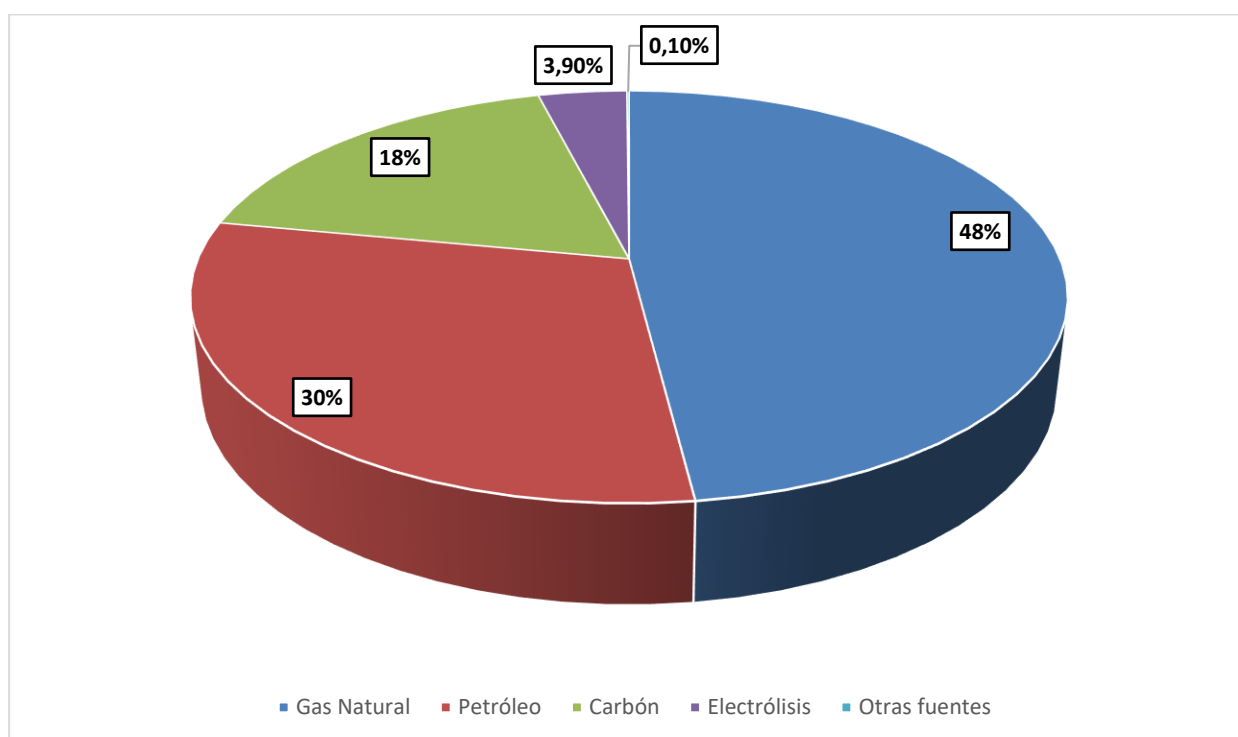


Figura 2-2. Gráfico representando las fuentes usadas para producir hidrógeno a nivel mundial: fundamentalmente combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón). [1]

2.1.1 Principales clases de hidrógeno según el proceso de producción

2.1.1.1 El hidrógeno gris

Como se ha dicho antes, el término hidrógeno gris se usa para referirse al hidrógeno obtenido de combustibles fósiles, que no son renovables y emiten carbono a la atmósfera. Existen otros términos más específicos tales como el “hidrógeno negro”, referido al obtenido a partir de carbón, o el “hidrógeno marrón”, obtenido de lignito (un tipo de carbón mineral) [4]. En el presente trabajo, todas estas clases de hidrógenos obtenidos de fuentes no renovables y asociados a la emisión de dióxido de carbono serán referidos como hidrógeno gris. Actualmente, el hidrógeno gris domina la producción dados sus menores costes de producción [8], aunque se espera que los otros hidrógenos, más amigables con el medioambiente, sean incentivados en el futuro.

2.1.1.2 El hidrógeno azul

El hidrógeno azul es aquel producido a partir de combustibles fósiles, como el hidrógeno gris, pero que no emite dióxido de carbono o, en su defecto, emite muy poco. Según CertifHy [9], una plataforma de empresas que proponen un Certificado de Origen para el hidrógeno en la Unión Europea, el hidrógeno

azul es aquel cuya producción emite menos de 4,37 kg de CO₂ por cada kg de H₂ producido [4]. En comparación, la producción de hidrógeno gris genera entre 10 y 11 kg de CO₂ por cada kilogramo de hidrógeno.

En la producción de hidrógeno azul se gestionan las emisiones de CO₂ mediante el uso de tecnologías de captura/secuestro (SCC) u otras formas de compensación [4]. Por normativa, el carbono emitido al generar hidrógeno azul debe almacenarse o fijarse durante un tiempo igual o superior a 100 años [4].

El proceso dominante para la producción de hidrógeno azul es el reformado de gas natural con captura de dióxido de carbono [4]. Este proceso consiste en la transformación de hidrocarburos mediante la aplicación de altas temperaturas en la presencia de un agente oxidante [10]. Este agente oxidante generalmente es agua, por ello se habla tanto del “reformado con vapor de agua”. Como productos de este reformado se obtienen hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono [8]. Solo el “secuestro” de este carbono conseguiría una reducción del 60 % de las emisiones obteniendo este hidrógeno [4].

2.1.1.3 El hidrógeno verde

El hidrógeno verde se define como aquel bajo en emisiones obtenido a partir de fuentes renovables. Evidentemente, el objetivo es que este tipo de hidrógeno sea el más usado según pase el tiempo y alcance un precio más comercial [8]. Actualmente, cada kilogramo de hidrógeno obtenido de fuentes no renovables tiene un coste de producción de 1,5€, mientras el hidrógeno verde oscila entre los 6 y 8 euros por cada kilogramo [11]. Esto explica que la casi totalidad del hidrógeno producido ahora mismo sea de combustibles fósiles (Figura 2-2). Por ello, la Unión Europea entre otros, ha presentado una serie de iniciativas para hacer de la industria del hidrógeno renovable más competitiva y poder dar vía al desarrollo de esta tecnología [11], para dar lugar al crecimiento del uso de estos procesos que refleja la Figura 2-3.

El hidrógeno verde, a diferencia de cómo puede pensar el ciudadano medio, también incurre en la emisión de CO₂. El hidrógeno renovable tan solo cumple la misma definición que el azul: su producción emite menos de 4,37 kg de CO₂ por cada kg de H₂ producido. La única diferencia entre ambos es el origen del hidrógeno: el azul no es renovable mientras que el verde se obtiene de fuentes renovables y, por lo tanto, potencialmente infinitas. Precisamente lo que se necesita para un desarrollo sostenible sin dependencia del exterior.

Global production of hydrogen and its derivatives for energy purposes by production route

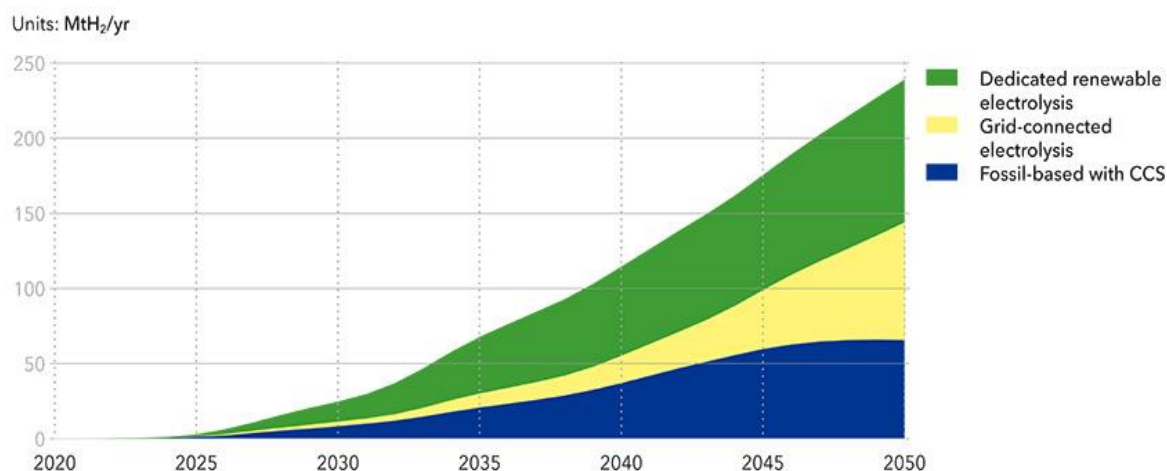


Figura 2-3. Gráfico representando la previsión de producción de hidrógeno verde y azul hasta 2050. [12]

Entre las fuentes renovables de las que se obtiene el hidrógeno verde se encuentran la geotérmica, hidroeléctrica, eólica, solar y la biomasa. La energía geotérmica se utiliza para producir hidrógeno

mediante el reformado de metano (se calienta metano a altas temperaturas produciendo hidrógeno y dióxido de carbono). La energía hidroeléctrica se convierte en energía eléctrica que se utiliza para separar los iones hidrógeno y oxígeno en el agua. La energía eólica produce hidrógeno mediante electrólisis, siguiendo el mismo procedimiento que la energía hidroeléctrica, o mediante reformado de metano de la misma forma que con energía geotérmica. La energía de la luz solar también se usa para separar los iones hidrógeno y oxígeno a través de electrólisis del agua. Estos procesos de producción de hidrógeno serán explicados con mayor detenimiento en apartados posteriores.

Los productos derivados de las biorrefinerías (bioglicerina) son una alternativa para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor o la fermentación. El reformado con vapor sigue las mismas directrices explicadas anteriormente, se calienta a altas temperaturas con vapor produciendo hidrógeno y dióxido de carbono, y la fermentación consiste en descomponer la biomasa en ausencia de oxígeno [13]. La producción de biocombustibles, entre cuyos subproductos se encuentra el glicerol, se incrementó notablemente los últimos años debido a numerosas políticas y control de precios favoreciendo los biocombustibles frente a los combustibles fósiles [1]. Estas políticas buscan, como se ha explicado, el desarrollo de la tecnología en busca de un futuro sostenible e independiente.

2.1.2 Usos del hidrógeno en la actualidad

El interés que despierta el hidrógeno se centra principalmente en dos áreas del sector energético: la movilidad y el almacenamiento químico de energía eléctrica renovable. Esto implica el sector residencial, el logístico, el industrial, el energético y el del transporte [4]. Además de la movilidad y el almacenamiento químico, se usa en numerosos y variados campos tales como la fabricación de productos químicos (síntesis de amoníaco y metanol, refinería de petróleo para desulfuración y reformado) [4] o siderurgia (reducción del mineral hierro empleando coque o un gas que contenga hidrógeno) [1].

Según datos del 2013, la inmensa mayoría de la demanda de hidrógeno se concentró en las regiones del Lejano Oriente y Pacífico (33 %, principalmente China), América del Norte (30 %) y en Europa (20 %) [10]. El 17 % de la demanda de hidrógeno restante corresponde a Sudamérica, África y el resto de Asia.

El uso de hidrógeno como energía ha estado en aumento los últimos años y se espera que siga creciendo en el futuro. En el año 2019, la demanda de hidrógeno llegó hasta entre 100 y 120 Mt (millones de toneladas métricas) [4], creciendo a un ritmo anual de 3,5 %. Para 2030, se plantea que el hidrógeno verde alcance entre el 8 % y el 24 % de todo el consumo primario de energía [14], siendo actualmente del 2 %.

En la actualidad, aproximadamente el 44 % del hidrógeno se utiliza en refinerías de petróleo, el 37 % en generar amoníaco para fertilizantes y un 12 % en la producción de metanol, así como en metalurgia, para reducir óxido de hierro [14]. Para el futuro, como es de esperar, se prevé que disminuyan los dos campos de mayor uso del hidrógeno (refinado de petróleo y fertilizantes) si se quiere alcanzar la “neutralidad climática” de este vector de energía. En lugar de fines que contribuyan a emisiones descontroladas de CO₂, se quiere potenciar sectores realmente sostenibles. A continuación, se detallará todos los campos en los que se emplea hoy en día el hidrógeno:

2.1.2.1 Industria química

El hidrógeno se utiliza ampliamente en la industria química tanto de reactivo como de fuente de energía. Los dos principales productos químicos que se obtienen son el amoníaco (utilizado posteriormente en fertilizantes y otros productos químicos) y el metanol (utilizado como materia prima en la fabricación de productos químicos y combustible). Aparte del amoníaco y el metanol, el hidrógeno se usa como materia prima para productos químicos básicos como alcoholes, compuestos saturados derivados de alcanos, cicloalcanos o aminas [4].

2.1.2.1.1 Refinerías

El crudo del petróleo contiene impurezas como azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados. El refino permite obtener distintos productos como gas natural licuado, diésel o ceras [4]. El hidrógeno se utiliza en varios de estos procesos de refinado para mejorar la calidad del producto final y para paliar o eliminar las impurezas que son nocivas para el medioambiente (azufre o nitrógeno).

En las últimas décadas, el uso de hidrógeno para refinerías, como la que se ve en la Figura 2-4, ha ido en aumento proporcionalmente al aumento del uso de productos refinados. La previsión es que, este uso del hidrógeno, vaya en aumento según se eleven las exigencias de disminuir emisiones de azufre en el transporte, aumentando un 7 % en 2030 [4], para posteriormente disminuir gracias al mayor rendimiento de los motores. Actualmente, es el campo con mayor uso de hidrógeno que existe.

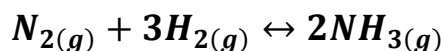
El hidrógeno actúa como materia prima en la hidrodesulfuración, donde reduce la cantidad de azufre en productos como el diésel o el gasóleo, para una mayor eficiencia y menores emisiones, obteniendo sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico. El proceso de hidrodesnitrógenación es similar, se reduce el nitrógeno de los productos para prevenir emisiones. También se usa para blanquear aceites (elimina impurezas y mejora la calidad de aceites), hidroisomerización (mejora las propiedades de los productos como gasolina de alta octanaje) o desaromatización (elimina compuestos aromáticos considerados contaminantes cuando se quema el producto refinado) [4].



Figura 2-4. Planta de hidrógeno en la Nueva Refinería Talara (Perú), donde se obtiene el hidrógeno necesario para sus procesos de refinado. [15]

2.1.2.1.2 Fertilizantes

La síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno se demostró por primera vez en 1909 [4]. Este amoníaco se neutraliza con ácido nítrico produciendo nitrato amónico, fuente de nitrógeno en fertilizantes. Desde entonces, se incrementó la productividad de los campos permitiendo abastecer a la creciente población mundial. Tal es así, que el sistema actual alimentario se sustenta en el uso de estos fertilizantes nitrogenados, el cual ha aumentado en un 800 % las últimas décadas [4].



Ecuación 2-1

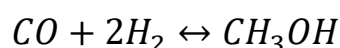
La producción de amoníaco tiene lugar a elevadas temperaturas y a presiones distintas, pudiendo verse potenciada en la presencia de un catalizador de hierro. El conjunto de estos requerimientos

energéticos (elevada temperatura y presión) sumado a la necesidad de hidrógeno (en caso de ser hidrógeno gris) hace que este proceso emita una cantidad significativa de gases de efecto invernadero. Es por ello que ya existen varias iniciativas para desarrollar procesos más suaves y eficientes energéticamente.

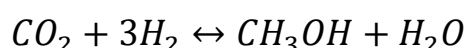
2.1.2.1.3 *Metanol*

El metanol es un líquido incoloro, volátil y tóxico. Es uno de los productos químicos más básicos y supone el tercer campo de mayor uso del hidrógeno. Se utiliza para una variedad de fines comerciales e industriales como disolvente, anticongelante, precursor de otras sustancias de interés industrial o como combustible (calefacción, celdas de combustible, etc.) [4]. Además, se están proponiendo nuevos usos para este compuesto y esta puede ser la entrada del hidrógeno en la generación de una amplia gama de compuestos.

La síntesis del metanol se consigue gracias a la reacción de gas de síntesis, donde por cada mol de monóxido de carbono se necesitan dos moles de hidrógeno. El hidrógeno también reacciona con el CO₂ presente produciendo más metanol y agua. Este proceso requiere altas presiones (hasta 100 atm) y una temperatura media de 250 °C [4].



Ecuación 2-2



Ecuación 2-3

La segunda reacción que se ve también explica la obtención del llamado “metanol sintético”, que se obtiene de combinar directamente una fuente de dióxido de carbono con otra de hidrógeno.

2.1.2.1.4 *Polímeros*

Compuestos como el etileno, propileno, etc. (olefinas) son utilizados ampliamente en la industria química para producir plásticos, hasta ahora obtenidos del petróleo refinado. No obstante, el craqueo de hidrocarburos no podrá cubrir la elevada demanda mundial en el futuro y una parte tendrá que obtenerse de bioplásticos, como la celulosa [4].

Existen otros procesos alternativos en los que se usa el hidrógeno. Consiste en combinar monóxido de carbono con hidrógeno resultando en moléculas más complejas, como las olefinas. Para producir estas olefinas es necesario que la reacción se dé por encima de los 300 °C y catalizadores de hierro [4]. En el caso contrario, como se ha visto en el apartado anterior, se obtendría metanol y agua, aunque también se puede obtener olefinas con el metanol como paso intermedio.

2.1.2.2 *Metalurgia (Siderurgia)*

El procesamiento de metales con hidrógeno es la cuarta fuente de demanda de hidrógeno. Pese a que también se tratan metales no férricos, el principal uso del hidrógeno es el campo de la siderurgia. Se obtiene acero mediante la reducción directa (DRI) de la mena de hierro (óxidos de hierro) con un agente reductor, como puede ser el carbón, el gas de síntesis o el hidrógeno [4].

Cabe destacar que el sector de la siderurgia es uno de los principales emisores de gases de efecto invernadero, por lo que la sustitución del carbón por hidrógeno como agente reductor tendría un enorme efecto reduciendo las emisiones de CO₂. Se estima que para producir 1 tonelada de acero son necesarios 100 kg de hidrógeno, que sustituirían 500 kg de carbón, de ahí el impacto que tendría. Ya existe en Hamburgo una planta de producción industrial alimentada íntegramente por hidrógeno verde proveniente de un parque eólico [4].

2.1.2.3 Transporte y movilidad

Un cuarto de todas las emisiones de gases de efecto invernadero en España se originan en el transporte y la movilidad [16]. Se estima que más de medio millón de muertes prematuras en Europa están relacionadas con la emisión de partículas y NO_x [4]. El hidrógeno es una de las principales alternativas bajas en emisiones en el sector del transporte con vistas a un desarrollo sostenible. Si bien es cierto, como se ha explicado anteriormente (en el apartado 2.1), que el hidrógeno presenta una menor densidad energética en volumen que otros combustibles como el gas natural, lo que permitiría almacenar menos energía en un mismo depósito, el hidrógeno presenta otras muchas ventajas.

En comparación a los vehículos eléctricos, el hidrógeno tiene más autonomía y unos tiempos de carga inferiores al de los vehículos con batería, como se puede ver en la Figura 2-5. En comparación con los biocombustibles, el hidrógeno no necesita la misma cantidad de terreno para producirse ni perjudica la calidad del aire de la misma manera [4]. En comparación con las fuentes fósiles tradicionales, el hidrógeno simplemente es un combustible infinito. El hidrógeno puede ser la fuente de energía que alimente el transporte del futuro con agua como su principal emisión en el uso.

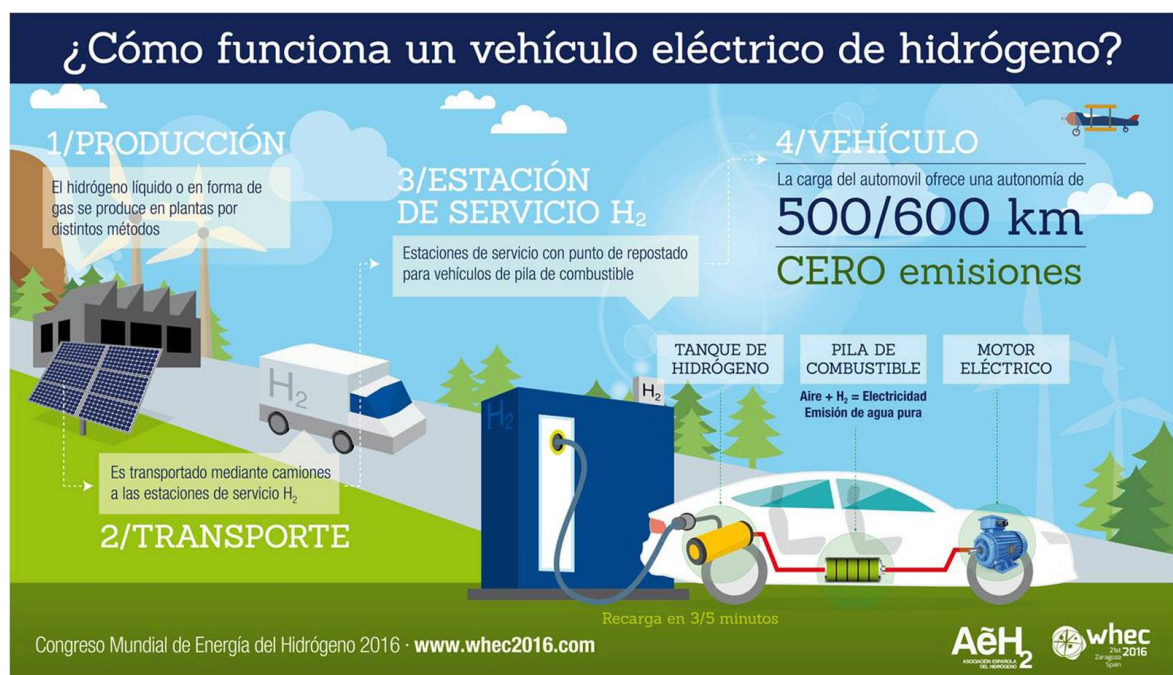


Figura 2-5. Esquema de la cadena de suministro y funcionamiento de un vehículo de hidrógeno. [17]

La forma de emplear el hidrógeno como fuente de energía en vehículos es a través de pilas de combustible. Las pilas de combustible son dispositivos que mezclan hidrógeno y oxígeno en un proceso electroquímico obteniendo electricidad y vapor de agua [18]. El uso de pilas de hidrógeno frente a motores de combustión interna presenta una serie de ventajas que las hacen muy interesantes: tienen una eficiencia del 60 % (el doble que un motor de combustión interna), no tienen componentes móviles que generen zonas con esfuerzos y futuras averías (también hace que sean más silenciosos), la electricidad producida alimenta la propia pila o las emisiones que, teniendo en cuenta los distintos métodos de obtención del hidrógeno posibles, son mucho menos nocivas.

Evidentemente, existe una serie de razones por las que el uso de hidrógeno en vehículos no se ha extendido masivamente. También explican que el transporte y movilidad sea un uso simbólico del hidrógeno hasta ahora, empleado mayoritariamente en la industria química. Estas razones incluyen el elevado precio de obtención de hidrógeno frente al de los combustibles fósiles o la ausencia de una infraestructura que pueda proveer este vector energético [4], influyendo directamente en los costos disparados de los vehículos de hidrógeno. A medida que la tecnología se desarrolla, aparecen nuevas

formas de producción y abastecimiento gracias a las cuáles se podría ver un mayor uso de esta tecnología en el futuro.

2.1.2.3.1 Transporte terrestre

2.1.2.3.1.1 Transporte terrestre ligero

El sector que más emisiones produce entre los vehículos terrestres, alrededor de la mitad, son los vehículos privados [4], de ahí la importancia de su transición. A día de hoy, el mercado de las pilas de hidrógeno en vehículos superó los 1,1GW, la mayoría de esta energía perteneciente a Toyota e Hyundai [4].

Como ya se ha dicho, la propulsión de estos vehículos está basada en la pila de hidrógeno, representada en la Figura 2-6 más adelante: la pila se compone de placas, en el medio de la pila se encuentra una membrana de polímero con un catalizador basado en platino. Entre las placas hay un ánodo y un cátodo [18], el hidrógeno llega al ánodo, se divide en protones y electrones, los protones atraviesan la membrana catalítica y llegan al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno del aire formando agua. Por su parte, los electrones del hidrógeno generan una corriente continua, dan la potencia que necesita el motor eléctrico y alimentan la pila [18]. La pila puede incluir un turbocompresor que devuelva al ánodo el hidrógeno que no se haya dissociado. Los diseños suelen incluir una batería que almacene la energía generada en fases de desaceleración y los depósitos almacenan cerca de 5 kg de hidrógeno, aportando una autonomía aproximada de 500 kilómetros [4].

2.1.2.3.1.2 Transporte terrestre pesado

El transporte pesado, como autobuses o camiones de carga, cuenta con más facilidades a la hora de implantar el hidrógeno. Esto se debe a que el transporte pesado suele consistir de una cantidad concreta de vehículos, como podrían ser los autobuses públicos o la flota de camiones de recogida de residuos de un municipio, por lo que garantizan un consumo asegurado del combustible y minimizan los puntos de suministro por sus recorridos cíclicos [4]. Esta clase de seguridades pueden envalentonar al inversor en apostar por esta tecnología. En la actualidad existe en Europa el proyecto JIVE [4]. Este proyecto pretende impulsar el uso del hidrógeno fletando autobuses que usen pila de combustible en países como Alemania (51), Italia (12) o Lituania (10). Ha alcanzado casi 300 autobuses, financiando la Unión Europea la diferencia de coste entre autobuses estándar y de hidrógeno. Se espera que el precio del autobús de hidrógeno vaya disminuyendo según aumenta el volumen de su producción y, eventualmente, se equipare al precio de un autobús estándar. En Asia, China cuenta con el mayor número de autobuses de hidrógeno, aunque tanto Japón como Corea del Sur planean alcanzar los 1000 vehículos a corto plazo [4].

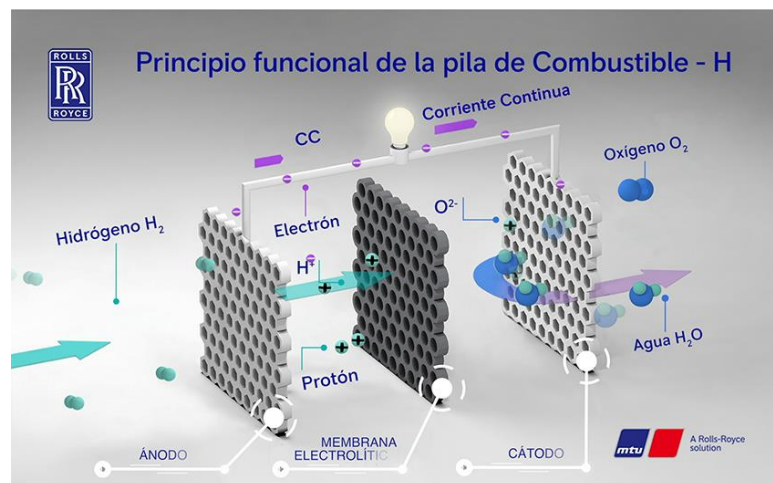


Figura 2-6. Principio funcional de una pila de hidrógeno. [19]

Cabe destacar que, pese a que el método de funcionamiento en vehículos pesados es el mismo que en ligeros, el transporte pesado contempla un consumo hasta 15 veces mayor, por lo que se utilizarían depósitos de hasta 50 kg presurizados a 350 bar [4].

2.1.2.3.1.3 *Transporte ferroviario*

El transporte ferroviario ya cuenta con miles de kilómetros electrificados que difícilmente serán sustituidos por una nueva tecnología. El único espacio posible de aplicación es la creación de nuevas rutas todavía no desarrolladas, a precios más económicos que si fueran electrificadas.

Un ejemplo de tal cosa es la ruta que une Cuxhaven, Bremerhaven, Bremervörde y Buxtehude en Alemania, creada en 2018 [4]. También se han desplegado trenes de hidrógeno en el Reino Unido y, fuera de Europa, en China.

2.1.2.3.2 *Transporte marítimo y fluvial*

El uso de esta tecnología a nivel comercial en grandes buques, tales como cargueros, se encuentra todavía en fase muy inicial. Si que se ha aplicado en embarcaciones de menor porte (mediano y pequeño) como ferris [4]. El problema del despliegue del hidrógeno en barcos mayores se encuentra en que tienen una vida útil muy extensa y tiempos de producción largos, lo que ralentiza la introducción de nuevas unidades. Además, el elevado consumo de estas embarcaciones exigiría almacenar el hidrógeno en su forma líquida, lo que requiere más energía (Tabla 2-1).

Pese a esto, en ciertas Áreas de Control de Emisiones (ECA por sus siglas en inglés) que aparecen marcadas en la Figura 2-7 a continuación, como el Mar del Norte o la zona del Báltico, existen modelos de ferris propulsados por pilas de combustible para cumplir con las regulaciones de la zona [4]. También existen ejemplos de transporte fluvial como en el río Ródano (Francia) [4], donde han probado una embarcación de remolque de mercancía impulsada por hidrógeno.

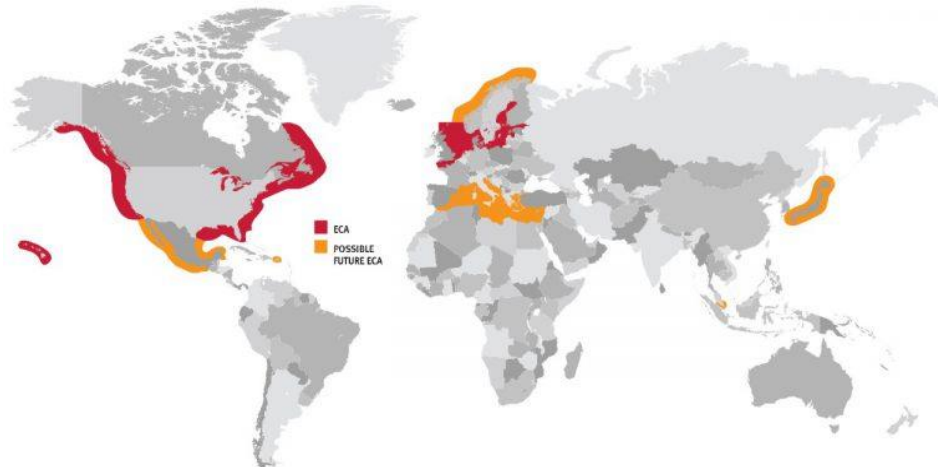


Figura 2-7. ECAs en vigor y planteadas. [20]

Los puertos y aeropuertos tienen la misma ventaja que algunos modelos de transporte terrestre pesado, son puntos centralizados de abastecimiento de energía que garantizan una demanda continua de combustible. Esto facilitaría la transición al hidrógeno en un futuro donde su aplicación en buques de alto tonelaje sea más viable.

2.1.2.4 *Generación de calor*

El hidrógeno es una de las posibilidades ante la descarbonización de la generación de calor, tanto para fines industriales como para su uso residencial. Existen otras opciones neutras en carbono, como bombas de calor o resistencias eléctricas, que pueden ser hasta 6 veces más eficientes que el hidrógeno en el caso de la climatización de un edificio [21]. No obstante, no existen tantas opciones que proporcionen altas temperaturas superiores a los 400 °C, como sí puede hacer el hidrógeno, cuya combustión alcanza

una temperatura de llama de 2100 °C (y de hasta 2800 °C con oxígeno puro [4]). Esto, unido a la dificultad de electrificar ciertos procesos industriales como reformadores u hornos de cemento, hace del hidrógeno una opción atractiva.

En cualquier caso, deben ajustarse los parámetros de su reacción de combustión. Los sistemas de combustión de hidrógeno requieren quemadores especiales y materiales que eviten la corrosión. Toyota desarrolló en 2018 un quemador específico para hidrógeno con el que pueden sustituir hasta 1000 quemadores de sus plantas en Japón [4] evitando completamente las emisiones de NO_x consecuentes de una alta temperatura de llama con gas natural. La verdad es que actualmente hay pocas aplicaciones que usen hidrógeno para la generación de calor industrial.

En cuanto a su uso residencial, existe un sistema de cogeneración de electricidad y calor llamado sistema CHP (*Combined Heat and Power*) [4] o micro-CHP, en el caso de los sistemas que aporten por debajo de 20 kW. Este sistema reduce los costes económicos y las emisiones frente a los sistemas de generación de calor y energía independientes y tiene una eficiencia energética de hasta el 90 % (frente al 50 % de las calderas de gas natural) [22]. El despliegue masivo de estos sistemas se ha dado principalmente en Japón, donde se han instalado 300.000 unidades de micro-CHP, y Europa, donde se han instalado otras decenas de miles de micro-CHP [4].

Actualmente, estos sistemas se nutren principalmente de gas natural reformado y tienen un precio demasiado alto para ser asequible. Sin embargo, se calcula que para 2025 su coste será competitivo y, gracias a la flexibilidad de combustible que tiene el CHP, podría alimentarse de hidrógeno cuando su suministro sea más fácil y asequible [4].

2.1.2.5 Otras aplicaciones

Existen muchos otros usos a parte de las principales aplicaciones explicadas. Estos son, por ejemplo, procesamiento del vidrio (tratamientos superficiales para templado, sinterización y fusión), la producción de semiconductores, tratamiento de aguas o hidrógeno líquido como refrigerante [1]. Anteriormente se comentó que más del 75 % del hidrógeno usado a día de hoy se emplea en la industria química. Es decir, el restante hidrógeno, inferior al 25 %, se aplica en todos los demás sectores explicados. La presencia de estas últimas técnicas, como la producción de semiconductores, es puramente testimonial.

2.1.2.6 Conclusiones acerca de las aplicaciones del hidrógeno

El hidrógeno tiene utilidad en un amplio espectro de sectores: se usa como materia prima para producir metanol o amoníaco, permite obtener productos del petróleo de mayor calidad o reducir las emisiones nocivas para la atmósfera, se puede usar como combustible para el transporte del futuro y para proporcionar el calor que necesiten la industria o los hogares. Teniendo en cuenta que esta fuente de energía es renovable y que se puede producir sin necesidad de grandes recursos naturales, el hidrógeno es evidentemente atractivo para Europa: es infinito, nos permitiría tener una economía neutra en carbono y se obtendría la “verdadera independencia” que menciona Ursula von der Leyen [3] o, al menos, acercarnos a ella.

En contraposición, existen unas barreras por las que el hidrógeno no se ha implantado súbitamente en nuestras vidas: el hidrógeno es, de momento, caro comparado a las fuentes fósiles no renovables, su almacenamiento y transporte es complicado, los métodos de producción renovables son intermitentes (eólica, solar, etc.) y deben alimentar una industria y demanda pública incesantes, falta de infraestructura para su distribución a consumidores, etc. La vista está puesta en el futuro. Se prevé que sigan desarrollándose nuevos procedimientos y técnicas que hagan madurar más esta tecnología para alcanzar mejores rendimientos y que sea rentable.

2.1.3 Métodos de producción de hidrógeno

El hidrógeno, pese a abundar en el universo, no se encuentra en su estado puro, sino que hace falta obtenerlo de agua, alcoholes, hidrocarburos o biomasa natural. Inicialmente, la obtención de hidrógeno se planteó a través de la electrólisis del agua, desarrollada a principios del siglo XX [1]. Actualmente existen otros métodos como el reformado de gas natural, el procesado de materias renovables o la descomposición de agua en procesos fotolíticos [10]. De todos ellos, el reformado con vapor de agua de gas natural, compuesto principalmente por metanol, es el procedimiento dominante y el combustible más usado, el gas natural [4]. A continuación, se detallarán los distintos métodos de producción de hidrógeno en función de la fuente de energía (Figura 2-2).

2.1.3.1 Obtenidos del gas natural

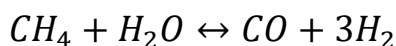
El gas natural es una mezcla de gases compuesta fundamentalmente de metano (90,5 %) además de etano (5,4 %), dióxido de carbono (2,4 %) y otros componentes como propano, butano o nitrógeno [23]. En España, su composición viene establecida en la Resolución de 22 de septiembre de 2011 de Dirección General de Política Energética y Minas [24]. Esta es la fuente mayoritariamente usada por tres razones fundamentalmente: todavía existen reservas abundantes, un relativo bajo precio y su composición química (25 % del metano es hidrógeno) hace que sea más interesante que otros compuestos como las naftas, de los que se obtiene menos hidrógeno [4]. Para producir hidrógeno, en Occidente se usa mayoritariamente gas natural (95 % del hidrógeno generado) [4]. En el caso de España, de la totalidad de gas natural del que dispone, el 6 % se emplea en la producción de H_2 y el restante, en generación de calor o electricidad. No se da el mismo caso en China, donde la fuente más usada es el carbón.

A partir del gas natural se puede obtener hidrógeno mediante dos distintos procesos, el reformado o la pirólisis, ambos asociados a emisiones de CO_2 (produciendo hidrógeno gris).

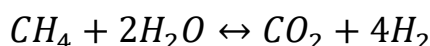
2.1.3.1.1 Reformado de metano

En el reformado se descompone la molécula de metano obteniendo hidrógeno y óxidos de carbono generando unas 11 toneladas de CO_2 por cada tonelada de H_2 [4], lo que constituye una pega evidentemente. Para que se produzca este proceso es necesario una alta temperatura (700-1100 °C), un agente oxidante y un catalizador (níquel). En función del agente oxidante usado se habla de reformado con vapor (agua), oxidación parcial (oxígeno o aire) o reformado autotérmico (combinación de los dos anteriores).

El agente oxidante más común es el agua y el reformado con vapor, el proceso más utilizado. El reformado con vapor (SMR por sus siglas en inglés) es el proceso más común industrialmente ya que es la tecnología más rentable, eficiente y disponible si se aplica a gran escala [10]. En el reformado con vapor de gas natural deben darse dos reacciones. En primer lugar, se descompone el metano y agua en una reacción endotérmica que requiere altas temperaturas, resultando en monóxido de carbono (o dióxido de carbono) e hidrógeno [4]:

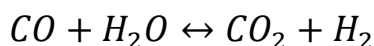


Ecuación 2-4



Ecuación 2-5

La segunda reacción consiste en recircular el monóxido de carbono para que, en una reacción exotérmica, se combine con el agua y genere más hidrógeno y dióxido de carbono:



Ecuación 2-6

En el caso de la oxidación parcial (POX), se usa aire como agente oxidante y se utiliza fundamentalmente para producir gas de síntesis a partir de carbón o biomasa. El POX se caracteriza por generar una gran cantidad de calor pudiendo alcanzar los 1000 °C en el reformado [10]. La principal ventaja del reformado autotérmico (ATR), gráficamente representado en la Figura 2-8 a continuación, que usa oxígeno y agua como agentes oxidantes, es que consume menos combustible externo ya que una parte del calor necesario proviene de la oxidación del oxígeno [4] aunque hace falta inyectar este aire de forma controlada.

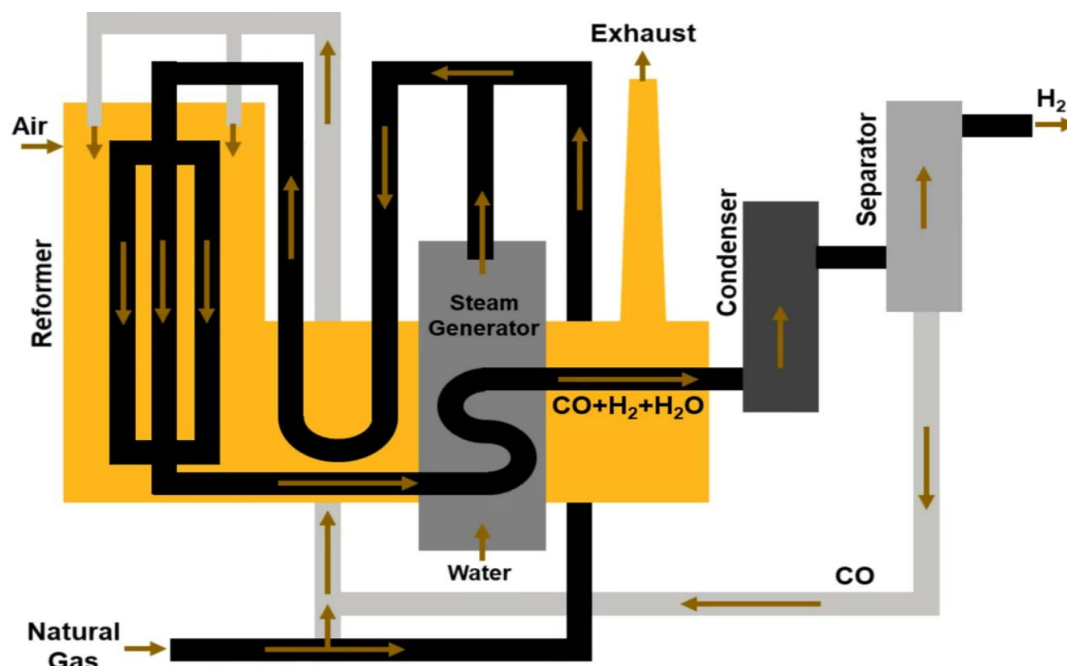


Figura 2-8. Esquema del funcionamiento de una planta de reformado autotérmico (ATR). [25]

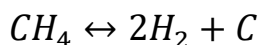
El reformado, sea cual sea el agente oxidante, solo es una de las cuatro etapas de la producción de hidrógeno. Estas etapas son desulfuración del gas, reformado, desplazamiento de gas y purificación del hidrógeno [4]. En la desulfuración se elimina cerca del 99 % del azufre que contiene el gas en dos etapas: primero se pasa el gas por una unidad donde se reduce el azufre mediante hidrogenación en presencia de un catalizador de cobalto y molibdeno y, a continuación, la segunda unidad elimina el azufre con un catalizador de óxido de zinc [4]. Después, el gas llega a la unidad donde se produce su reforma y el desplazamiento de gas consiste en la conversión del CO obtenido en CO₂ para obtener más H₂ que se comentó anteriormente. Para terminar, la corriente obtenida se purifica para separar el hidrógeno de los demás productos (CO, CO₂ y CH₄) mediante una unidad de adsorción con un material sólido o eliminando el dióxido de carbono una solución de aminas.

Como se señaló al principio, este proceso emite hasta 11 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de hidrógeno generada. El reformado con gas natural es una forma de producir hidrógeno gris y solo se considera hidrógeno azul si se secuestra el CO₂ emitido mediante, por ejemplo, absorción con la solución de aminas (la tecnología más utilizada) [4]. Con estos procesos de captura del dióxido de carbono se consigue una reducción de gases de efecto invernadero en torno al 60-75 %.

2.1.3.1.2 Pirólisis

La pirólisis, también conocida como craqueo térmico, es un proceso en el que se descompone el metano a unas temperaturas de entre 800 y 1200 °C [4]. A diferencia del reformado, la pirólisis no

necesita ningún agente oxidante, simplemente es un proceso endotérmico en el que se obtiene hidrógeno y carbón como productos:



Ecuación 2-7

La obtención de este carbón constituye una pega ya que puede bloquear los poros del catalizador o la hidrodinámica del reactor. De hecho, este es un importante reto que debe superar para que el proceso sea viable.

2.1.3.2 Obtenidos del petróleo

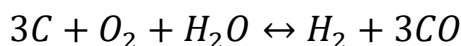
El petróleo es la segunda fuente de hidrógeno en la actualidad y conforma un método no renovable asociado a emisiones nocivas para el medioambiente, de la misma forma que el gas natural. A partir del petróleo se puede obtener H_2 mediante los mismos procesos explicados anteriormente de reformado y pirólisis. Sin embargo, este combustible es menos eficiente que el gas natural al no estar compuesto de tanto hidrógeno.

Además del reformado y la pirólisis, también hay un proceso explicado anteriormente para obtener hidrógeno del petróleo. Estos procesos son el tratamiento de productos del petróleo en las refinerías con hidrógeno para obtener productos de mayor calidad (ver apartado 2.1.2.1.1). En la mayoría de estos procesos se obtienen subproductos formados por hidrógeno y el elemento que se ha querido retirar del producto refinado. Mediante la recuperación de estos subproductos, se producen hasta 18 millones de toneladas de hidrógeno al año [4]. No obstante, dado que las refinerías requieren más H_2 del que generan, se las considera como consumidoras más que productoras.

2.1.3.3 Obtenidos del carbón

El método de obtención de hidrógeno a partir de carbón se denomina gasificación [4]. Este proceso consiste en poner en contacto el carbón con oxígeno o agua a altas temperaturas (1200-1400 °C), algo fácil de alcanzar dado que es una reacción exotérmica. Se puede realizar a presión atmosférica, aunque su rendimiento aumenta proporcionalmente a la presión. Actualmente, existen hasta 130 plantas de gasificación de carbón en el mundo, la inmensa mayoría de ellas en China (80 %), aunque también utilizan esta gasificación del carbón en Estados Unidos. Cabe destacar que la gasificación también es posible con otros combustibles tales como el petróleo o la biomasa [10].

La estequiometría de la gasificación es complicada ya que depende de la composición del carbón usado. Sin embargo, se podía simplificar de la siguiente manera [4]:



Ecuación 2-8

Esta gasificación se puede dar en los propios yacimientos de carbón al inyectar oxígeno. Cuanto más puro el oxígeno, mayor pureza tendrá el hidrógeno obtenido. La gasificación del carbón es un proceso esperanzador ya que permitiría obtener hidrógeno de forma segura (sin emisiones desastrosas de CO_2) de un 85 % de los depósitos en el mundo, no accesibles a su explotación por medios tradicionales [26].

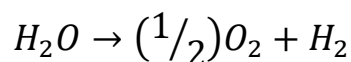
2.1.3.4 Obtenidos del agua

Evidentemente, estos procesos constituyen parte del futuro. Frente a las emisiones nocivas o los depósitos finitos de los combustibles fósiles del petróleo o el gas natural, el agua es una fuente renovable. No obstante, como se ha visto anteriormente, el agua solo representa un 3,9 %, fundamentalmente

electrólisis, de la producción de hidrógeno a día de hoy (Figura 2-2). A continuación, se detallarán dos distintos métodos, la electrólisis y la fotoelectrólisis.

2.1.3.4.1 Electrólisis

Este proceso, representado esquemáticamente en la Figura 2-9 consiste en el paso de una corriente a través de dos electrodos sumergidos en agua (solución de un electrolito), donde se produce la disociación de moléculas de agua (H_2O) en O_2 y H_2 , liberados en estado gaseoso [1]. Es decir, convierte energía eléctrica en química:



Ecuación 2-9

La electrólisis representa tan solo el 3,9 % de la producción de hidrógeno mundial [1]. Esto se debe a que esta tecnología requiere mucha más energía que otros métodos debido a su escasa eficiencia comparativa (50 %-70 %). A pesar de esto, si la corriente eléctrica de la electrólisis es proporcionada por una fuente renovable como la eólica o la solar, entonces este método no lleva asociada ninguna emisión de CO_2 y produce un hidrógeno totalmente verde. Esto quiere decir que, de haber un excedente de energía renovable (como suele ocurrir con estas fuentes intermitentes), se podría almacenar en forma de hidrógeno y usarse cuando estas mismas fuentes escaseen.

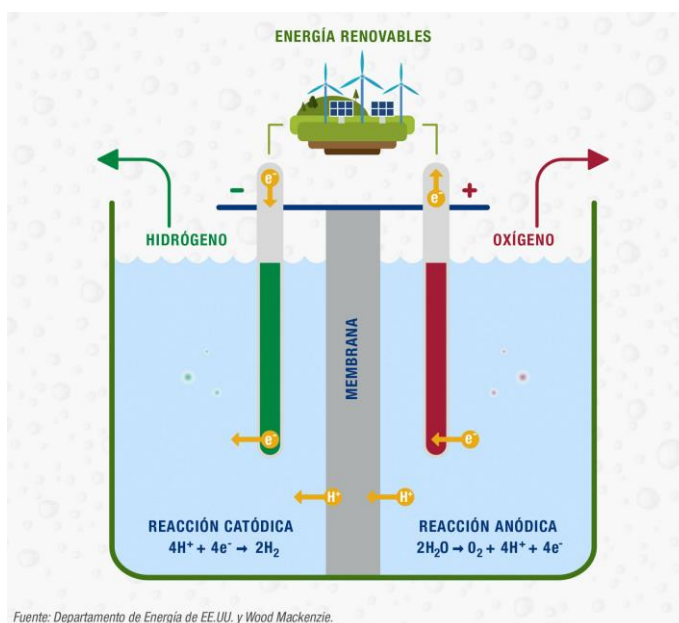


Figura 2-9. Representación gráfica de la electrólisis: disociación de moléculas de agua al pasar una corriente por la solución de electrolito para obtener hidrógeno y oxígeno [27]

En esta última década, la electrólisis ha alcanzado su mayor desarrollo comercial. Se han desarrollado tres clases de electrolizadores que difieren en el material usado como electrolito [4]: electrolizadores alcalinos (AEC), de membrana de intercambio de protones (PEM) y de estado sólido/alta temperatura (SOEC).

Los electrolizadores alcalinos son los más avanzados y de menor coste de inversión [4]. Consisten en dos electrodos sumergidos en una solución de hidróxido de potasio (KOH), debido a su mayor conductividad, con un separador de diafragma microscópico. La pega de estos electrolizadores es que tienen bajas producciones comparados a otras tecnologías. Los electrolizadores PEM son los segundos más desarrollados, aportan mayores densidades de corriente y pueden proporcionar hidrógeno comprimido pero sus costes de inversión son mayores [4]. En último lugar, los electrolizadores SOEC

se caracterizan por usar un electrolito de material cerámico en forma sólida. Los SOEC son los electrolizadores con mayores eficiencias, pero los menos maduros existentes [4].

2.1.3.4.2 Fotoelectrólisis

La fotoelectrólisis se basa en la presencia de un fotoelectrodo, un dispositivo semiconductor que al absorber energía solar produce la corriente que provoca la descomposición química de las moléculas de agua [1]. El fotoelectrodo está compuesto de capas catalíticas, fotovoltáicas y protectivas: las capas catalíticas afectan al rendimiento de la electrólisis en la disociación del agua, las capas fotovoltáicas fijan la absorción de luz y las capas protectivas evitan la corrosión de las capas fotovoltáicas en presencia del electrolito acuoso [1].

Este proceso todavía se encuentra en desarrollo. La principal dificultad de la fotoelectrólisis es la alta probabilidad con la que se combinan los productos entre ellos, resultando en una menor eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica [4]. Además, en comparación con los electrolizadores que pueden trabajar siempre que haya una corriente eléctrica, la tecnología de fotoelectrólisis solo produce energía en las horas de luz solar.

2.1.3.5 Obtenidos de la biomasa

La biomasa es una fuente de energía alternativa que engloba numerosos compuestos orgánicos naturales, residuales o cultivos energéticos [1]. La biomasa natural es la que se produce sin intervención humana (como ramas o árboles caídos), la biomasa residual es todo aquello residual de las actividades agrícolas, ganaderas o madereras (como excrementos o rastrojos) y los cultivos energéticos se refiere a aquellos destinados a generar biocombustibles mediante, por ejemplo, cultivos de vegetales no alimenticios debido a su alto contenido energético (pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido). La biomasa se utiliza en la actualidad para obtener energía eléctrica y térmica o para obtener calor directamente. Además, gracias a la biomasa, se pueden obtener bioproductos de alto valor energético (biodiésel).

Tal es así, que la demanda de biomasa creció a un promedio anual de 1,4 % entre 2002 y 2009 hasta representar, junto con las demás fuentes renovables, el 16,7 % del consumo energético mundial en 2010 [1]. En los últimos años, las mejoras logísticas en transporte y almacenamiento de biomasa, la obtención de productos de alto valor energético y la ausencia de restricciones referidas al tamaño de las “biorrefinerías” han permitido mejorar su rentabilidad y competitividad ante los combustibles fósiles, precisamente lo que se busca en fuentes renovables.

Las biorrefinerías comentadas anteriormente son las instalaciones capaces de convertir la biomasa en biocombustibles. En una biorrefinería se pueden obtener tres clases de productos: biocombustibles (biodiésel), bioenergía (calor y electricidad) y bioproductos derivados [1].

A su vez, se pueden obtener cuatro clases de biocombustibles en función de la materia prima y la tecnología utilizadas: biocombustibles de primera generación son aquellos obtenidos de cultivos agrícolas aprovechando su contenido de almidón, azúcar y aceites para obtener bioetanol o biodiésel, los biocombustibles de segunda generación se producen a partir de residuos agrícolas en procesos más complejos pudiendo obtener metanol, etanol o biodiésel entre otros, los biocombustibles de tercera generación son obtenidos de los cultivos energéticos (pastos perennes, algas, etc.), aunque se encuentran en desarrollo, y los biocombustibles de cuarta generación engloban todos los obtenidos mediante bacterias que emplean CO₂ [1].

2.1.3.5.1 Gasificación

De la misma forma que el carbón o el petróleo, la biomasa puede emplearse para producir hidrógeno mediante la gasificación [4]. Este proceso consistía en la inyección de oxígeno puro poniéndolo en contacto con el combustible (biomasa en este caso) a altas temperaturas. Teniendo en cuenta que la biomasa vegetal captura CO₂ durante su vida, este proceso es especialmente interesante si se capturan

las emisiones de dióxido de carbono. No obstante, es importante evitar que el uso de esta biomasa reduzca la calidad o cantidad de masa forestal total.

En realidad, a pesar de que sea una tecnología madura, el uso de biomasa en la gasificación es irrelevante a escala global. Cabe destacar que también se puede utilizar otras clases de biomasa como residuos agrícolas, forestales y municipales o excrementos de animales.

2.1.3.5.2 Biodiésel y glicerina

El biodiésel se produce a partir de aceites vegetales mediante un proceso de transesterificación con alcoholes (metanol, etanol u otros) [28]. Las principales fuentes de estos aceites vegetales son los cultivos de soja, colza, palma aceitera o ricino, entre otras.

En las últimas décadas, varias organizaciones internacionales (como la Unión Europea) y estados (como Canadá, China o Colombia) han ido incrementando el porcentaje de biodiésel que debía estar presente en sus mezclas de diésel comercial con el fin de promocionar la producción de este combustible renovable [1]. Sin embargo, en el proceso de obtención de biodiésel también se obtiene otro subproducto que representa el 10 % del producto obtenido, la glicerina (o glicerol). El incremento de la producción de biodiésel a nivel mundial (28 % de 2005 a 2015) [28] resulta, evidentemente, en un incremento de la producción de glicerina.

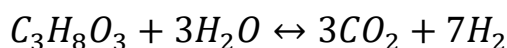
La glicerina tiene más de mil aplicaciones industriales (farmacéutica, productos de cuidado personal, papel y telas, etc.) [1] y su producción masiva ha provocado una importante bajada del precio en el mercado global hasta ser completamente competitiva con otras materias primas [10]. Otra alternativa muy atractiva para el uso de la glicerina es su reformado en estado gaseoso o líquido obteniendo hidrógeno [29], en el cual se va a profundizar.

2.1.3.6 Reformado de glicerina

Como se comentó anteriormente, debido al notable crecimiento de la industria de la producción de biodiésel, la conversión de glicerina a H_2 ha tomado un gran impulso mediante el proceso de reformado de vapor. En el reformado de glicerina, esta es sometida a elevadas temperaturas (hasta 1000 °C) en presencia de un agente oxidante con el fin de romper los enlaces del glicerol y obtener el hidrógeno que contiene. El reformado de glicerina, de la misma forma que el reformado genérico explicado anteriormente (Reformado de metano), puede llevarse a cabo con distintos agentes oxidantes (agua, aire o una combinación de ambos).

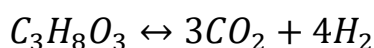
2.1.3.6.1 Principales reacciones

El reformado con vapor de agua de glicerina se caracteriza por usar agua como agente oxidante y es un proceso altamente endotérmico. Además, es la tecnología más comúnmente utilizada para la producción de hidrógeno por ser la más rentable y eficiente [10]:

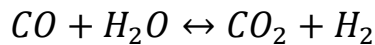


Ecuación 2-10

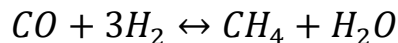
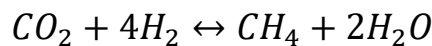
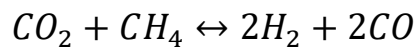
En la reacción del reformado con vapor de glicerina no se suele exceder una pureza del hidrógeno del 70 %. Esta reacción surge de la combinación de la reacción de descomposición de glicerina (Ecuación 2-11) y tres veces la reacción de intercambio de gas-vapor de agua (Ecuación 2-12) [1]:



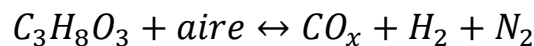
Ecuación 2-11

**Ecuación 2-12**

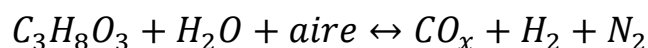
Además de las principales reacciones mencionadas, en el reformado con vapor de glicerol se dan otras reacciones menores. Estas reacciones provocarían la generación de otros subproductos además de la acumulación de depósitos carbonosos en el catalizador causando su desactivación y bajo rendimiento en procesos alargados, asunto analizado más adelante. Otras reacciones dadas en el reformado serían las siguientes [1]:

**Ecuación 2-13****Ecuación 2-14****Ecuación 2-15**

Usando glicerina como combustible, existen también la oxidación parcial (POX), que usa el aire como agente oxidante. En esta reacción se llega a un equilibrio entre la energía requerida en el proceso y la que se logra generar en forma de calor. De la misma forma que el reformado con vapor, este proceso se puede llevar a cabo con o sin catalizador [10]:

**Ecuación 2-16**

En el caso de la oxidación parcial, esta reacción es exotérmica alcanzando hasta los 1000 °C. Esta característica se aprovecha en el reformado autotérmico (ATR), que combina agua y aire como agentes oxidantes. Este hecho provoca que el reformado autotérmico sea ligeramente exotérmico, equilibrando el flujo de calor entre las reacciones de oxidación (exotérmicas) y las de reformado con vapor de agua (endotérmicas), de ahí su nombre “autotérmico”. El proceso de reformado autotérmico puede representarse por la siguiente ecuación [10]:

**Ecuación 2-17**

También existen diferencias entre el reformado de glicerina en estado gaseoso o líquido. El reformado de glicerina líquida requiere presiones y temperaturas moderadas, de 50 bar e inferiores a los 300 °C respectivamente, mientras el reformado gaseoso necesitan de altas temperaturas (hasta 1000 °C) y presiones inferiores a la atmosférica [28].

2.1.3.6.2 Catalizadores

En el proceso de reformado, tiene un papel vital la elección de un catalizador que reduzca la energía de activación y fomente el proceso químico. Así un catalizador debe ser eficiente, activo en un amplio rango de temperatura, con alta selectividad hacia el hidrógeno, baja selectividad a productos secundarios de la reacción de reformado y resistente a la formación de coque. El catalizador puede ser un conductor metálico, aislante o semiconductores [30]. Si bien pueden usarse diferentes metales como (Ir, Cu, Cr,

Au, Sn u otros), los más activos son los elementos pertenecientes al grupo VIII B de la tabla periódica (Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Ru, Rh) [1]. Los catalizadores más efectivos son los metales nobles como el rodio o platino, soportados normalmente por un material poroso (como la alúmina). Evidentemente, los catalizadores de metales nobles tienen limitaciones como su coste o su disponibilidad, por lo que se opta por metales de transición como el níquel, el cual se emplea en el presente estudio, por su alta actividad en la ruptura de enlaces de carbono [28].

Las condiciones de operación a las que se somete un catalizador en el proceso de reformado son muy extremas (temperaturas de hasta 750 °C, elevada presión parcial de vapor de agua). Por ello es tan importante la selección de un metal que presente una elevada actividad y resistencia mecánica [1]. En este estudio, como catalizador se usa níquel (Ni). La selección del Ni como elemento se basa en que los catalizadores que lo emplean muestran una buena actividad en la rotura de los enlaces C-C, C-H y O-H y, además, promueve la formación de moléculas de H₂ a partir de los átomos simples de H. Por otra parte, el Ni tiene la desventaja de ser propenso a formar depósitos carbonosos, por lo que disminuiría la eficiencia del catalizador en procesos prolongados.

2.1.3.6.3 *Promotores*

Para esta clase de desventajas mencionadas, se logra una mejora significativa con la adición de un segundo elemento metálico al catalizador llamado promotor [30]. El interés por este segundo elemento metálico reside en adquirir una mayor resistencia a la sinterización y deposición de coque y en mejorar sus propiedades conductivas para contribuir a la reacción. Existen trabajos en los que la adición de metales secundarios alcalinos (Na, K), alcalinos-térreos (Ca, Mg), tierras raras (La, Ce) o metales de transición (V, Cr, Mn, Pt u Au) afecta positivamente la actividad y estabilidad del Ni, disminuyendo el sinterizado de metal, la deposición de coque y mejorando la distribución del metal sobre el soporte [10]. No obstante, no se prevé el uso de ninguno de estos agregados en el estudio que se va a realizar.

2.1.3.6.4 *Soportes*

Como se ha mencionado anteriormente, es necesario un soporte que cumpla la función de vehículo del metal o de los metales que actúen de agentes catalíticos. Normalmente, se usan diversos tipos de óxidos metálicos como soportes, aunque también se emplean carbones activos, soportes comerciales, catalizadores mixtos y zeolitas de diversos tamaños [1]. Sin embargo, estas últimas suelen presentar una fuerte desactivación o colapso estructural al someterse a elevadas temperaturas. En cambio, los principales soportes utilizados corresponden a los óxidos de metales como Al₂O₃ (alúmina), MgO, SiO₂, La₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃, MnO₂, SiO₂, SnO₂, ZnO, ZnO₂, Fe₂O₃, Y₂O₃, óxidos mixtos, óxidos espinela, óxidos con estructura fluorita y perovskitas [1].

En este estudio se va a utilizar uno de estos óxidos metálicos, denominado alúmina. La alúmina es extensamente empleada como soporte debido a su gran área superficial que permite una adecuada dispersión del metal [1], una alta consistencia, su no ablandamientos ni expansión al absorber líquidos o su no craqueo [30]. Sin embargo, también presenta desventajas como tendencia a la formación de coque. Existen varios tipos de alúmina debido al amplio uso que se le da en distintos campos (desfluoración, craqueo, adsorbente de contaminantes, etc.) [30].

2.1.3.6.5 *Métodos de impregnación*

El método mediante el cual un “vehículo”, como la alúmina, pasa a soportar el metal que actúa de catalizador se denomina impregnación. La impregnación es un proceso extenso en el que es necesario someter a muy elevadas temperaturas (entre 500 y 750 °C) la muestra objeto de la impregnación. El método de impregnación se divide en tres pasos principales: contacto entre el soporte y la solución, secado del soporte y activación del catalizador mediante calcinación u otro tratamiento [30]. En cuanto al paso de puesta en contacto del soporte con la solución, existen dos distintos métodos de impregnación, los cuales se prueban en este estudio: impregnación incipiente e impregnación húmeda.

La impregnación incipiente consiste en impregnar una muestra de alúmina de forma controlada con la disolución metálica (dividido en otras dos subfases). La desventaja de la impregnación incipiente es que se obtiene una distribución más pobre del catalizador sobre el soporte. La impregnación húmeda consiste en sumergir la alúmina en exceso de la disolución metálica durante un periodo de tiempo concreto, seguido de un colado para separar la alúmina impregnada de la disolución restante no absorbida.

Además, en la impregnación es necesario agitar la alúmina con el fin de que la disolución sea absorbida con la mayor uniformidad posible. El baño de ultrasonidos, en particular, resulta tener un potencial significativo debido a que el ultrasonido ayuda a fragmentar la partícula [30], resultando en un menor tamaño de la partícula metálica y, por lo tanto, una mayor dispersión del agente activo metálico sobre su soporte. La razón por la que el ultrasonido ayuda a fragmentar las partículas en menor tamaño reside en la formación de burbujas de cavitación que conducen a la rotura de las partículas debido a las ondas de choque y microjets [30].

2.1.3.6.6 Otras consideraciones

Más allá del método de impregnación seguido o del equipo usado, existen otras variables con las que se trabaja en este estudio. Tales variables son la concentración de níquel de la disolución empleada, la relación masa de alúmina a volumen de disolución o el tiempo de impregnación por el método de impregnación húmeda.

La principal desventaja mencionada de catalizadores de níquel es su propensión a formar coque, que afecta directamente a la desactivación del catalizador y el empeoramiento del rendimiento. Por ello, varios investigadores han tratado de desarrollar catalizadores con mejores prestaciones [32]. En tales investigaciones, se realiza el proceso de reformado con alúmina como soporte sin ningún promotor, alcanzando un producto de hidrógeno del 39 %. Demostrando la eficiencia de catalizador, al añadir níquel a la alúmina esta cifra alcanzaba el 47,7 % y de hasta 77,7 % si el catalizador consiste de alúmina impregnada con níquel sumado a lantano como promotor. La siguiente tabla muestra las condiciones y resultados de procesos de reformado con vapor de glicerina:

<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (bar)	Relación molar H ₂ O/C ₃ H ₈ O ₃	Soporte	Promotores	%Ni del catalizador	Porcentaje de conversión de glicerina
500, 650	1	3,7	La ₂ O ₃ -ZrO ₂	-	15,0	99,9
400~800	-	3,0	CaO-ATP	-	10,0	93,7
650	1	3,7	CeO ₂ -ZrO ₂	La	12,0	99,9
550~650	-	9,0	Grafeno	-	13,0~14,7	95,1
600	1	12,0	Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₄	-	15,0	99,0
450~550	1	8,0~14,0	Ceniza	-	2,5, 5,0, 7,5, 10	96,0
400~750	1	2,6	Al ₂ O ₃ , La ₂ O ₃	-	8,0	70~92,0
500~650	1	3,7	TiO ₂	La	15,0	99,7
650	-	3,0	ZrO ₂	Pr, Ce, La, Pb	20,0	90,0
650	1	6,0~15,0	CeO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	-	15,0	92,0
650	-	12,0	SiO ₂	Mg	10,0	91,0~97,0
700	1	5,0	Zeolita Y/ CeO ₂	Cs o Na	13,0	99,0
400~700	-	9,0	ZrO ₂	-	5,0	98,0
630	1	9,0	NiAl ₂ O ₄	-	-	88,2
500	-	4,0	Al ₂ O ₃ , AlCeO ₃	CaO	20,0	95,0

Tabla 2-2. Resumen de condiciones de procesos de reformado con vapor de glicerina con catalizadores de Ni. [32]

En esta tabla destaca la variedad de soportes existentes, el lantano como promotor más frecuente y que la conversión de glicerina se produce, en la mayoría de los casos, casi en su totalidad.

En definitiva, en el presente trabajo se van a preparar catalizadores de Ni, sin promotor, soportados sobre alúmina porosa mediante distintos modos de impregnación, para ver su influencia en el catalizador obtenido. Este catalizador se usará posteriormente para mejorar el comportamiento en el proceso de reformado con vapor de glicerina en comparación al mismo proceso realizado sin catalizador.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Metodología

Como se ha explicado anteriormente, el objetivo de este trabajo es estudiar la influencia que pueden tener distintos métodos de impregnación en las prestaciones de un catalizador. Para ello, en primer lugar, es necesario obtener los catalizadores que se desean estudiar. Una vez se tengan los catalizadores en cuestión, se realiza el proceso de reformado y se comparan los resultados entre el proceso de reformado con y sin catalizador.

3.1.1 Obtención del catalizador

El catalizador que se usa en el proceso de reformado consiste de un soporte impregnado de un elemento metálico. En este caso, el soporte es alúmina KA404 y el elemento metálico, níquel (Ni). Descrita físicamente, como se puede observar en la Figura 3-1, la alúmina consiste de unas diminutas esferas blancas de un volumen superior al de un grano de arroz. Se usa la alúmina que actúa como “portadora de catalizadores” (KA404), presenta una porosidad de 0,5 ml/g y una mayor capacidad de absorción que los restantes tipos. La ficha técnica de la alúmina utilizada se encuentra en el Anexo III. Las razones por las que se han elegido estos materiales (mayor disponibilidad, actividad óptima, alta consistencia, etc.) se detallaron en el apartado anterior. En la obtención del catalizador, el objetivo inicial es conseguir una muestra de alúmina con un 10 % de peso de níquel. A continuación, se detallan todos los pasos seguidos para obtener alúmina impregnada con níquel.



Figura 3-1. Imagen de la alúmina que se usa para el estudio.

3.1.1.1 Preparación de la disolución de Ni

Para que la impregnación se pueda dar, es necesario obtener una disolución del metal que se usa. En el caso de este estudio, se busca obtener alúmina con un 10 % de peso de Ni. Para ello, se hacen hasta cuatro disoluciones con distintas concentraciones: 200, 300, 400 y 600 gramos de nitrato de níquel por litro de agua. De ahora en adelante, se hará referencia a cada disolución por su concentración (Ej.: la “disolución 200” es la disolución con una concentración de 200 gramos de Ni por litro de agua). Las disoluciones con mayor concentración (Figura 3-2) son de un color ligeramente más oscuro. La razón por la que se emplean hasta cuatro disoluciones diferentes es el estudio continuo buscando el porcentaje en peso de níquel mencionado: si una disolución da un resultado bajo, se prueba una disolución con más concentración.

La totalidad de las muestras de alúmina se impregnan con un volumen de 20 ml de disolución. Esto quiere decir que cada muestra de disolución 200, 300, 400 y 600 contiene 4, 6, 8 y 12 gramos de níquel respectivamente. Esto no quiere decir que las disoluciones sean preparadas por muestras de 20 mililitros, se preparan en mayores cantidades y se dosifican para cada muestra de alúmina.

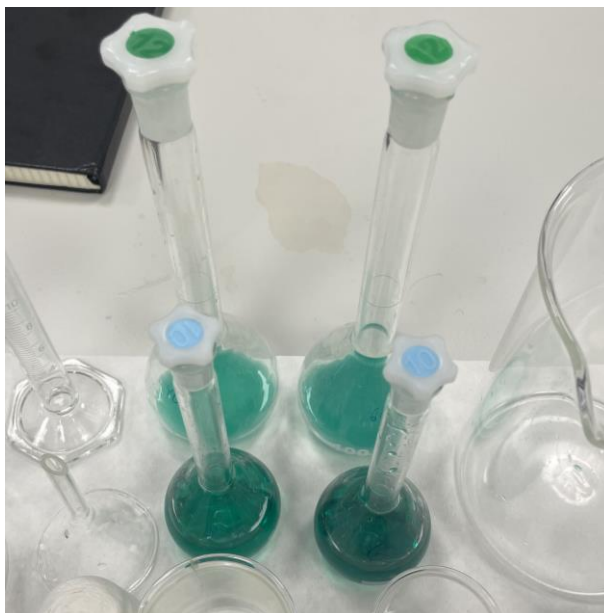


Figura 3-2. Imagen de las disoluciones 400 (izquierda) y 600 (derecha) empleadas.

3.1.1.2 Preparación de la alúmina porosa

En ningún caso difiere el primer paso. Inicialmente, todas las muestras de alúmina se pesan, obteniendo lo que se llamará P_0 . A continuación, la muestra de alúmina en cuestión se mete en una mufla como la reflejada en la Figura 3-3, donde se somete a una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar los 750 °C, temperatura que mantendrá durante tres horas.

Siendo la temperatura inicial de la mufla de 20 °C, la mufla tarda dos horas y 26 minutos en llegar a los 750 °C. Sumado a las tres horas de temperatura estable, hace que esta primera fase requiera cerca de seis horas para poder llevarse a cabo (teniendo en cuenta un tiempo de enfriamiento de la alúmina dentro de la mufla). Tras acabarse el primer calentamiento, la muestra de alúmina debe dejarse enfriando en el interior de un desecador. Un desecador es un recipiente que contiene un desecante con propiedades higroscópicas que permite la conservación en seco de muestras [31].

El uso del desecador pone en relevancia la importancia de mantener la alúmina lo menos posible en contacto con la humedad. Esto se debe a que, tras el primer calentamiento, la muestra de alúmina debe pesarse de nuevo, obteniendo lo que se denominará P_1 (el peso real de la alúmina, suponiendo todas sus humedades evaporadas en el primer ciclo de mufla). Como es de esperar, todas las muestras de alúmina

pesan más antes de pasar por primera vez por la mufla. Esto quiere decir que siempre se cumple $P_0 > P_1$, y se debe a que P_0 incluye el peso de toda la humedad que la alúmina absorbe por defecto mientras que P_1 es el valor más aproximado que se puede tener del peso puro de cada muestra de alúmina.

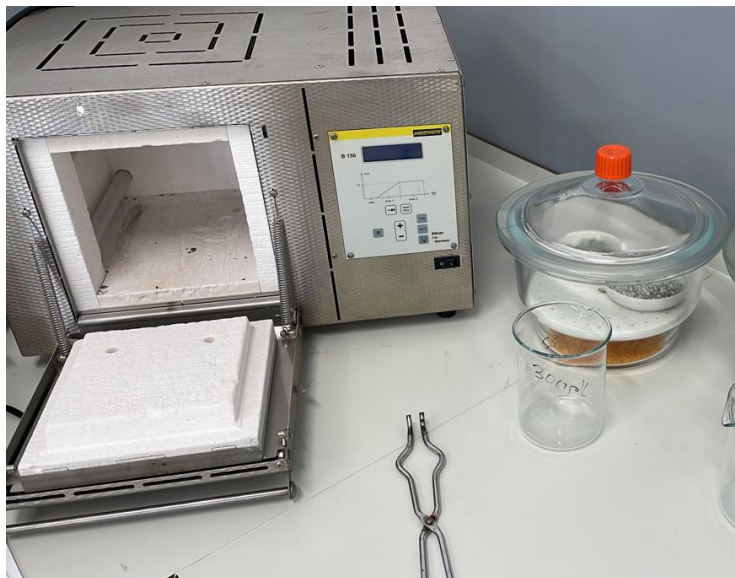


Figura 3-3. Imagen de la mufla usada junto a un desecador con alúmina calcinada en su interior.

Además, P_1 es de vital importancia ya que se usará como referencia inicial para calcular el porcentaje en peso de Ni que tienen los catalizadores obtenidos siguiendo la siguiente ecuación (en la que P_2 representa el peso final de cada catalizador):

$$\%Ni = \frac{P_2 - P_1}{P_1}$$

Ecuación 3-1

Una vez superado el primer ciclo de mufla y pesada la muestra, la alúmina está lista para ser impregnada.

3.1.1.3 Impregnación

La impregnación consiste, esencialmente, en poner en contacto la alúmina porosa con la disolución de níquel con el fin de que la alúmina absorba este metal convirtiéndose en su soporte. En este estudio se siguen dos métodos distintos de impregnación: impregnación incipiente e impregnación húmeda.

3.1.1.3.1 Impregnación incipiente

Este método se emplea primero, en un total de tres muestras. Consiste en impregnar de forma controlada, con la ayuda de una micropipeta, gota a gota la alúmina hasta que haya absorbido toda la disolución. Se realiza en dos etapas, separadas por un tiempo de secado de dos horas en estufa a 110 °C, en las que se impregna con la mitad de la disolución. Es decir, una muestra que vaya a ser impregnada con 10 ml de disolución es impregnada con 5 mL, seguidamente se seca en la estufa a 110 °C durante dos horas y, finalmente, se impregna de nuevo con los 5 mL restantes de disolución. El resultado final es la alúmina tintada de azul turquesa por la disolución de Ni, como se ve en la Figura 3-4.

Cabe destacar que la muestra debe ser constantemente agitada para que todas las esferas de alúmina se encuentren, en algún momento, en la parte superior y sean impregnadas por una gota. En este proceso tan detallista, se busca impregnar con cada gota la esfera de alúmina que aparentemente haya absorbido menos disolución.



Figura 3-4. Imagen de alúmina impregnada con disolución de Ni.

3.1.1.3.2 Impregnación húmeda

La impregnación húmeda se emplea en las once restantes. Consiste en mantener sumergida la muestra de alúmina en la disolución empleada durante el tiempo que se quiera (una variable que no existe en la impregnación incipiente). A diferencia de la impregnación incipiente, en este método se vierte toda la disolución de la muestra sobre la alúmina. Es decir, si se desea impregnar la alúmina con 20 mL de disolución, se añadirán todos los 20 mL de disolución directamente a la alúmina.



Figura 3-5. Imagen de alúmina impregnada por el método húmedo.

En comparación a la impregnación incipiente, verter toda la disolución de níquel sobre la alúmina permite apreciar cómo, durante la impregnación, se emite un gas empañándose el recipiente (Figura 3-5). No obstante, una similitud de este método de impregnación con el previo es la necesidad de agitar la muestra con el fin de que todas las esferas de alúmina absorban la misma cantidad de níquel en la medida de lo posible. Por esta razón se emplean dos equipos distintos para la impregnación húmeda: el agitador

orbital con incubación y el baño de ultrasonidos, buscando aquel que diera mejores resultados o tuviera una mayor disponibilidad para este estudio. Para evitar la evaporación o pérdida de muestra, cada muestra debe taponarse antes de introducirse en el agitador orbital o baño de ultrasonidos.

3.1.1.3.2.1 *Impregnación húmeda en agitador orbital con incubación*

El agitador orbital es el primer medio usado para la impregnación húmeda por ser el más evidente al alcance. Consiste de un equipo que simplemente agita en un movimiento circular bidimensional (similar al de la órbita de un planeta) a unas revoluciones seleccionables (Figura 3-6). Además, cuenta con la función de incubación por si fuera necesario mantener una temperatura distinta a la ambiente, el cual no es el caso en este estudio.

La principal desventaja de este equipo es la larga duración de la impregnación. A pesar de tratarse de un proceso continuo sin fases de secado, el agitador orbital debe estar tres horas agitando la muestra de alúmina mientras se impregna.

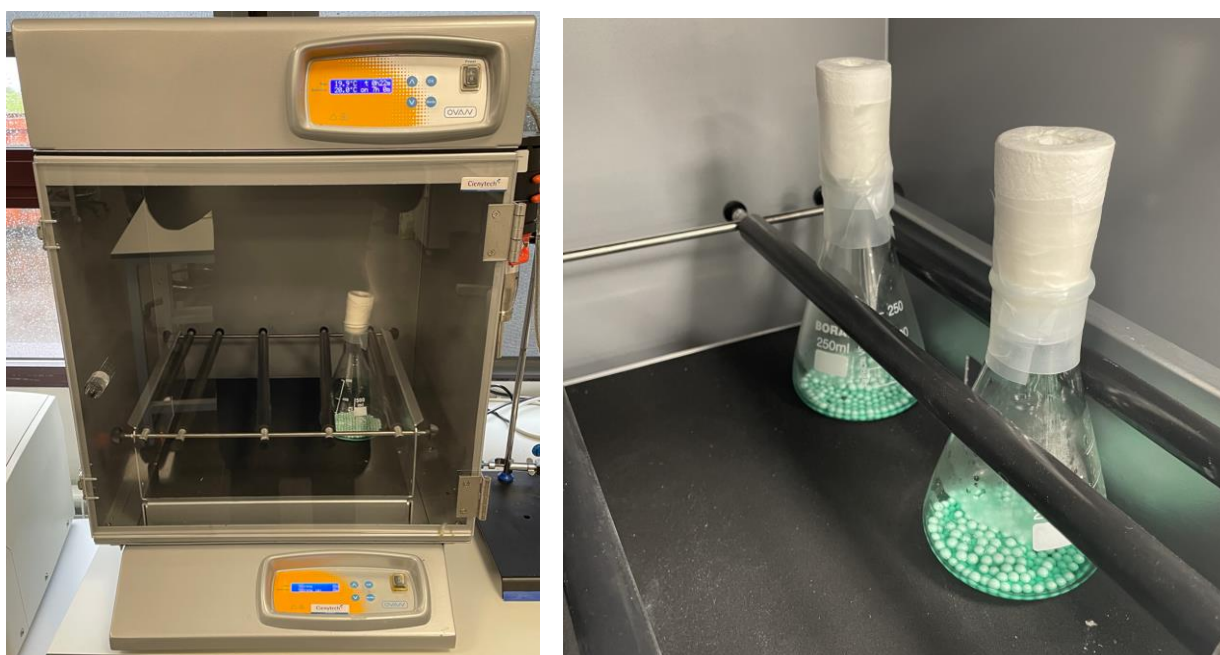


Figura 3-6. (izquierda) Imagen del agitador orbital con una muestra de alúmina impregnándose en su interior. (derecha) Imagen de dos muestras de alúmina siendo impregnadas en el agitador orbital, el taponamiento de las muestras es especialmente importante en este equipo.

3.1.1.3.2.2 *Impregnación húmeda en baño de ultrasonidos*

El baño de ultrasonidos consiste en una bañera repleta de agua que tiene la capacidad de emitir ultrasonidos. De esta forma, cualquier recipiente que sea sumergido en la bañera estará sometido a las ondas de choque y microjets que produce este equipo (Reformado de glicerina), visibles a simple vista en el agua del baño con se puede constatar en la Figura 3-7. Los recipientes con alúmina que se introduzcan en el baño de ultrasonidos no deben ser completamente sumergidos, tan solo se sumerge lo que se considere suficiente para que la muestra se agite. En el caso de este estudio, se sumergen los recipientes a la mitad aproximadamente y, por ello, las muestras son suspendidas tratando de no tocar los bordes de la bañera.



Figura 3-7. (izquierda) Imagen del baño de ultrasonidos sin estar en funcionamiento y con dos muestras de alúmina en su interior impregnándose. (derecha) Imagen del baño ultrasonidos (en funcionamiento) en la que se aprecia el efecto de los ultrasonidos sobre el agua.

Un requerimiento para el uso del baño de ultrasonidos es desgasificar el agua durante un periodo de tiempo no superior a los 30 minutos, previamente a introducir las muestras de alúmina. Además, a parte de la agitación del propio equipo sobre los recipientes, todas las muestras se han agitado manualmente cada 10 minutos buscando una impregnación lo más uniforme posible. En este estudio, se realizan muestras impregnadas en el baño de ultrasonidos durante 10, 20 y 30 minutos.

3.1.1.3.2.3 Consideraciones finales de la impregnación húmeda

En este estudio se busca obtener el valor final de porcentaje en peso de níquel que tenga la alúmina. Para ello es necesario disponer de la alúmina separada de cualquier otro compuesto. En el caso de la impregnación húmeda, una vez acabado el tiempo de impregnación, evidentemente es necesario separar la alúmina de la disolución de níquel restante no absorbida. Para obtener la alúmina separada, independientemente del equipo usado para la impregnación húmeda, se realiza un colado de la muestra usando los medios de la Figura 3-8.



Figura 3-8. Imagen de una muestra de alúmina siendo colada para separar la alúmina de la disolución restante.

El montaje mantiene la alúmina impregnada en el embudo Büchner (colador) mientras la disolución restante atraviesa un filtro y se recoge en un matraz kitasato, succionada por el vacío creado gracias al efecto Venturi que se produce en el grifo. A mayor caudal del grifo, más disolución recogida en el matraz kitasato. Una vez que el colador ha dejado de gotear disolución, se retira el embudo Büchner del matraz y se recoge la alúmina en un vaso de precipitados para la siguiente etapa. Por otra parte, la disolución

recogida se vierte en un cilindro graduado para medir el volumen que no ha sido absorbido. El volumen de disolución restante varía entre las muestras, aunque siempre oscila entre los 10 y los 15 mililitros (Figura 3-9), lo que quiere decir que la alúmina absorbe entre 5 y 10 mL de los 20 añadidos. No se mezclan todas las disoluciones sobrantes en un mismo matraz aforado, sino que se usa uno distinto para cada concentración de disolución. Además, la disolución restante era significativamente más turbia y oscura que la disolución inicial, como se observa en la Figura 3-9:

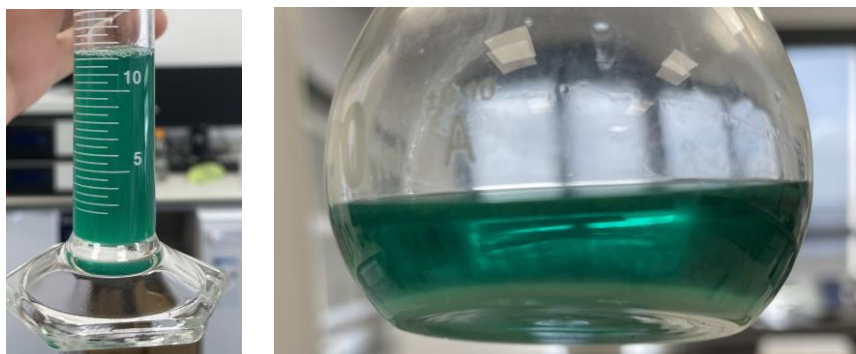


Figura 3-9. (izquierda) Imagen de un cilindro graduado conteniendo la disolución restante de una muestra de impregnación. (derecha) Imagen de disolución 600 sobrante de varias muestras en la que se aprecia cómo la disolución contiene un sedimento grisáceo.

La turbidez de la disolución restante desaparece si se deja reposar (Figura 3-9 derecha), dividiéndose la disolución en una parte traslúcida y de menor consistencia, similar a la disolución original, y en un sedimento grisáceo y denso. Lógicamente, si el matraz aforado conteniendo los restos de disolución se agita, la mezcla se vuelve turbia.

Una vez recogida la disolución sobrante, tan sólo hace falta recoger las esferas de alúmina que se quedan en el embudo Büchner. Se recogen en un vaso de precipitado y se introduce la muestra en el desecador (Figura 3-10), donde permanece secándose durante cuatro horas.



Figura 3-10. Imagen de dos muestras de alúmina, recién impregnadas con disolución 400 (izquierda) y 600 (derecha), en el desecador.

3.1.1.4 Secado en estufa

Independientemente del método de impregnación seguido (incipiente o húmeda), una vez se finaliza la impregnación y la muestra ha reposado durante cuatro horas en el desecador para retirar todo el exceso

de humedad, la muestra de alúmina debe secarse durante 12 horas en la estufa a 110 °C. Esta es la misma estufa, y la misma temperatura, en la que se dejan las muestras de alúmina impregnadas por impregnación incipiente entre las dos etapas de impregnación.

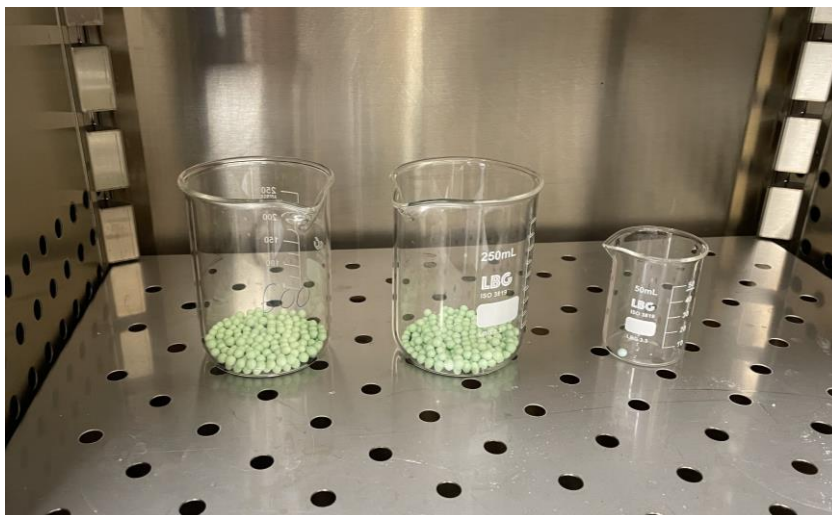


Figura 3-11. Imagen de tres muestras de alúmina impregnada, tras secarse 12 horas a 110 °C.

Secada la alúmina en la estufa (Figura 3-11), las muestras deben introducirse de nuevo en el desecador para evitar la absorción de humedades del aire en la medida de lo posible. La siguiente etapa consiste en el ciclo definitivo de mufla (Figura 3-12) que calcinará la alúmina para obtener el catalizador definitivo.



Figura 3-12. Imagen de dos muestras de alúmina impregnadas, previamente a ser calcinadas en la mufla.

3.1.1.5 Ciclo final en mufla

El segundo y último ciclo al que se someten las muestras de alúmina en la mufla es distinto del primero. En el ciclo inicial se calentaba la alúmina hasta los 750 °C con una rampa de 5 °C/min y se mantenía esa temperatura durante tres horas. En este ciclo, la alúmina se calcina con la misma rampa de calentamiento hasta alcanzar los 500 °C, temperatura que mantiene durante cuatro horas.

Acabado el ciclo final, la alúmina se deja enfriar en el interior del equipo hasta alcanzar una temperatura menos elevada, momento en el que se introduce de nuevo en el desecador para enfriarse hasta temperatura ambiente. En el caso de insertar las muestras de alúmina demasiado pronto dentro del desecador, la alta temperatura de la alúmina eleva la presión del recipiente hasta el punto de abrirse por sí solo para liberar esta presión. En este momento de enfriado, es de vital importancia no pesar la alúmina antes de haberse estabilizado a temperatura ambiente. Esto se debe a que la alúmina pesa menos en caliente que al estar a temperatura ambiente y en este estudio se quiere evaluar, con toda la precisión posible, cómo afectan los distintos métodos de impregnación al porcentaje de peso final de níquel. En este momento, tras calcinarse la alúmina a 500 °C, se puede dar por hecho que el resultado es la misma alúmina que pesaba P_1 (Preparación de la alúmina porosa) sumada al níquel depositado en sus poros. Es decir, si se pesa la muestra de alúmina se obtiene el valor de P_2 .

En cuanto a los cambios físicos, al salir de la mufla todas las muestras de alúmina tienen un color grisáceo, que es el níquel depositado en sus poros. A mayor concentración de disolución de Ni empleada, más oscura se obtiene la alúmina impregnada. Ocurre de la misma manera a lo largo de todo el proceso, a mayor concentración usada, más oscura es la tonalidad de la alúmina. Esto se puede distinguir en la Figura 3-12 entre las muestras de disolución 600 (izquierda) y la de disolución 400 (derecha). No obstante, la diferencia se distingue más fácilmente una vez calcinada la alúmina (Figura 3-13)

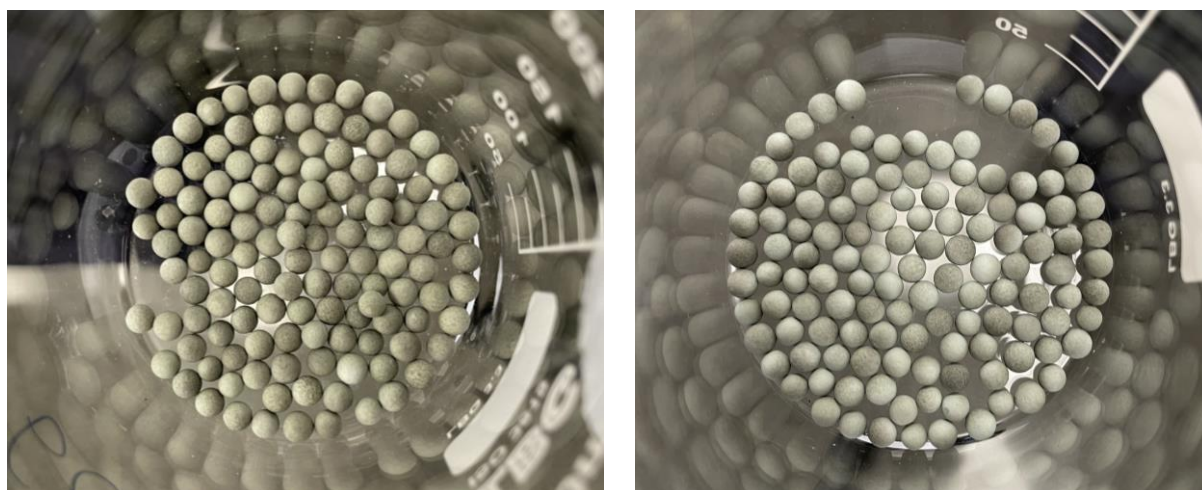


Figura 3-13. (izquierda) Imagen de una muestra de alúmina impregnada con disolución 600 una vez finalizado todo el proceso. (derecha) Imagen de una muestra de alúmina impregnada con disolución 400 una vez finalizado todo el proceso.

Una vez que la muestra de alúmina alcance la temperatura ambiente, se pesa y se obtiene el valor de P_2 que, como se ha comentado anteriormente (Preparación de la alúmina porosa), es el valor final de referencia empleado para obtener el porcentaje en peso final de Ni que haya alcanzado la muestra en cuestión. Para ello se emplea la siguiente ecuación:

$$\%Ni = \frac{P_2 - P_1}{P_1}$$

Ecuación 3-2

3.1.2 Reformado de glicerina

3.1.2.1 Reformado de glicerina sin catalizador

Pese a no ser uno de los objetivos de este estudio, también se quiere llevar a cabo un proceso de reformado sin catalizador con el fin de comparar sus resultados con el reformado con catalizador.

Anteriormente (Catalizadores), se comentó que el papel de un catalizador en el reformado es vital dado que fomenta el proceso químico. En este estudio se va a comprobar.

El reformado sin catalizador se realiza en las mismas condiciones que el explicado posteriormente. La mezcla de glicerina y agua contiene un 20 % de glicerina, el reformado se hace a los 800 °C y, previamente a comenzar el reformado, se pasa una corriente de nitrógeno para expulsar los remanentes que pudieran encontrarse dentro del circuito. Por ello, una vez comenzado el reformado, se espera media hora antes de tomar una muestra de gases producto que no estén lo suficientemente homogeneizados.

3.1.2.2 Reformado de glicerina con catalizador

Una vez se tienen las muestras de catalizador, se puede realizar el reformado de glicerina con el catalizador. De esta forma, se verá la influencia que tiene la alúmina impregnada de níquel en el proceso comparado al reformado sin catalizador. Este proceso se hace en un reformador con horno refractario que trabaja a 800 °C (Figura 3-14). Este horno envuelve un cilindro donde se introducirá la solución de glicerina. Además, para llevar a cabo el reformado, en primer lugar, es necesario llenar una “cestilla” (Figura 3-16), de 5 centímetros de altura por 4,5 de diámetro, con la alúmina. Esta cestilla debe introducirse en el mismo cilindro que envuelve el horno antes de iniciar el proceso.

El funcionamiento general del reformador es el siguiente: una bomba peristáltica bombea la disolución de glicerina a la parte superior del reformador, donde se evapora debido a su alta temperatura (alrededor de 800 °C). A continuación, los gases descienden por el cilindro, donde entran en contacto con la alúmina impregnada, saliendo por la parte inferior. Se dirigen los gases a un baño termostático, donde se condensa el vapor de agua, separándolos del gas de síntesis. Cabe destacar que el reformador debe estar a 800 °C antes de que la glicerina entre por la parte superior del cilindro. Para poder calibrar la temperatura, este reformador cuenta con un sensor. Además, previamente al reformado, se pasa una corriente de caudal 0,1 L por minuto con hidrógeno y nitrógeno al 50 % para activar el catalizador, seguido de una corriente, con el mismo caudal, de nitrógeno al 100 % para expulsar todo el hidrógeno remanente.



Figura 3-14. (izquierda) Imagen del interior del horno refractario que envuelve el cilindro en cuyo interior se encuentran la alúmina y se reforma la mezcla de glicerina. (derecha) Imagen del equipo completo del reformado: mezcla de glicerina bombeada por bomba peristáltica (esquina inferior izquierda), reformador (centro), baño termostático y salida del gas (esquina inferior derecha).

En cuanto a la glicerina, se realiza una disolución acuosa de glicerina al 20 % (Figura 3-14). Por su parte, del total de 14 muestras de alúmina impregnada que se realizan, se suman 48 gramos provenientes de las muestras 9, 10 y 12, con un porcentaje en peso de níquel medio de 9,23 %, para llevar a cabo el reformado de glicerina con catalizador. Esta es la alúmina que hay en el cestillo (Figura 3-16).

A continuación, se muestra el funcionamiento del reformador esquematizado (Figura 3-15). El punto uno señala el bombeo de la mezcla de agua y glicerina hasta el horno refractario. El siguiente punto señala el reformado en sí, la mezcla de agua y glicerina se somete a 800 °C, temperatura que se controla mediante el sensor de temperatura, y se evapora. En tercer lugar, la mezcla de gases atraviesa el baño termostático, en donde el vapor de agua se condensa separándose del resto de gases producto. Finalmente, estos gases son recogidos en un analizador de gas. En el caso de este estudio, se recoge una muestra de estos gases y se analiza mediante cromatografía.

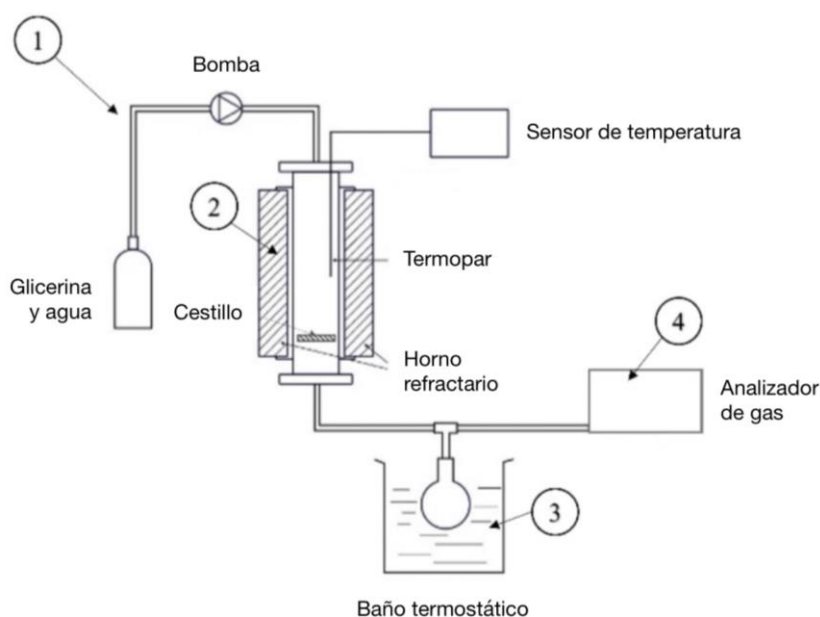


Figura 3-15. Esquema de funcionamiento del reformador. [33]

Como se ha comentado anteriormente, es necesario pasar una corriente de hidrógeno y nitrógeno al 50 % por el cilindro para activar el catalizador, seguido por una corriente de nitrógeno puro. Por ello, una vez comienza a salir gas del baño termostático, se espera media hora antes de tomar muestra del producto. Esto se hace para recoger una mezcla de gases lo más homogénea posible en la muestra a analizar.



Figura 3-16. Imagen del cestillo lleno de alúmina impregnada.

Pasada dicha media hora, se recoge una muestra del gas producto para analizarla mediante una cromatografía de gases. Dos horas más tarde, el cilindro envuelto por el horno refractario se encuentra a una temperatura suficientemente baja como para abrirlo de nuevo y extraer la alúmina usada. Esta alúmina se encuentra completamente negra (Figura 3-17) debido al coque depositado, una desventaja ya mencionada (Reformado de glicerina).



Figura 3-17. Imagen del cestillo con alúmina una vez acabado el reformado, donde se aprecia su color negro debido al coque formado.

Para finalizar, se realiza un análisis termogravimétrico con una esfera de alúmina usada con el fin de analizar la deposición de coque.

En resumen, el reformado sin catalizador tan solo se diferencia del anterior en no llevar el cestillo con alúmina impregnada en el interior del tubo envuelto por el horno refractario. Esto quiere decir que tampoco se introduce ninguna corriente de hidrógeno más nitrógeno buscando la activación de este catalizador.

3.1.3 Análisis termogravimétrico

Con el fin de analizar con mayor detalle la variación de los parámetros termodinámicos ocurientes en cada muestra de alúmina, se realiza un análisis termogravimétrico con una sola esfera de alúmina. Esta esfera de alúmina se ha obtenido por el método de impregnación húmeda. Este análisis se realiza con un equipo que recoge la variación de masa en el ciclo y, además, hace un análisis diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Analysis) (Figura 3-18).

Este equipo hace uso de unos recipientes o “pocillos” (Figura 3-18) que cumplen con la función de soporte del material que es objeto del análisis termogravimétrico. Teniendo en cuenta que la presencia de este pocillo pudiera alterar los resultados del análisis, el equipo permite reproducir el ciclo “en blanco”. Es decir, permite realizar el ciclo con el pocillo y sin el material objeto del análisis para, una vez realizado el ciclo con la alúmina, restarle al diagrama final el efecto de la presencia del pocillo y obtener el diagrama de la alúmina por sí sola. Si en el presente estudio son necesarios dos ciclos de calentamiento de la alúmina para impregnarla, esto quiere decir que se tiene que hacer hasta cuatro ensayos con el analizador de temperaturas: el ciclo de tres horas a 750 °C, con alúmina y en blanco, y el ciclo de cuatro horas a 500 °C, con alúmina y en blanco.

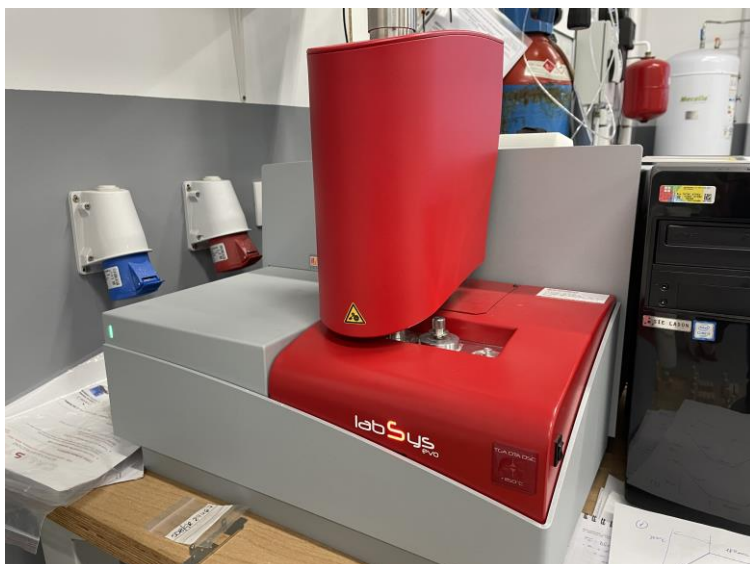


Figura 3-18. (izquierda) Imagen del analizador de temperatura, usado para el análisis termogravimétrico, en funcionamiento. (derecha) Imagen del pocillo con una esfera de alúmina previamente a realizarse un análisis termogravimétrico.

Se reproduce el método completo con una esfera de alúmina (Figura 3-18). Para su impregnación se emplea disolución de 600 gramos de Ni por litro de agua y se impregna en el baño de ultrasonidos durante 20 minutos. La esfera de alúmina que se calcina en el analizador de temperaturas no termina siendo como las muestras que se calcinan en la mufla. Su aspecto sigue siendo verduzco una vez terminado el último calentamiento de 500 °C, a diferencia de todas las demás muestra que son, en mayor o menor medida, grisáceas.

Una vez realizado el reformado con catalizador, se extrae una esfera de alúmina usada (Figura 3-17) para realizar otro análisis termogravimétrico. En este caso, se aplica a la nueva esfera de alúmina el primer ciclo mencionado. Este ciclo consiste de una rampa de calentamiento de 5 °C por minuto hasta los 750 °C, temperatura que mantiene durante tres horas. Finalmente, se produce una rampa de enfriamiento de 10 °C por minuto. Este análisis termogravimétrico sirve para evaluar la diferencia entre la alúmina normal y la alúmina que tiene productos carbonosos depositados en sus poros.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de los métodos de impregnación

De los métodos explicados en el apartado de desarrollo (Impregnación), se realizan en total catorce muestras de alúmina impregnada: tres por el método de impregnación incipiente, tres por el método de impregnación húmeda con agitador orbital y ocho por el método de impregnación húmeda con baño de ultrasonidos. La razón por la que se han realizado estas muestras evolucionando en el procedimiento seguido es el deseo de obtener un catalizador con un 10 % de peso en níquel. A continuación, se muestra la tabla resumen de todos los resultados obtenidos:

Muestra	Método impregnación	Disolución	Vol. (mL)	Relación Vol. a masa alúmina (mL/g)	Tiempo impregnación (min)	P ₀ (g)	P ₁ (g)	P ₂ (g)	%Ni
1	Humedad Incipiente	200	25+20	0,5	-	-	75,288	77,9155	3,49
2	Humedad Incipiente	300	25+22	0,5	-	-	82,1796	85,9762	4,62
3	Impregnación húmeda (agitador orbital)	200	20	1	180	20,0008	18,037	18,6656	3,48
4	Humedad Incipiente	200	5+5	0,5	-	20,3241	18,536	19,0729	2,89
5	Impregnación húmeda (agitador orbital)	400	20	1	180	20,0088	17,4191	18,4732	6,05
6	Impregnación húmeda (agitador orbital)	600	20	1	180	20,0673	17,571	18,9541	7,82
7	Impregnación húmeda (ultrasonidos)	400	20	1	20	19,9963	17,4751	18,6634	6,8
8	Impregnación húmeda (ultrasonidos)	600	20	1	20	20,0154	17,4872	19,2468	10,06
9	Impregnación húmeda (ultrasonidos)	600	20	1	20	20,0477	17,5812	19,1525	8,93

10	Impregnación húmeda (ultrasonidos)	600	20	1	30	20,0179	17,5745	19,243	9,5
11	Impregnación húmeda (ultrasonidos)	400	20	2	20	9,995	8,7083	9,2836	6,6
12	Impregnación húmeda (ultrasonidos)	600	20	2	20	10,0116	8,7986	9,6192	9,32
13	Impregnación húmeda (ultrasonidos)	400	20	1	10	20,0536	16,9355	17,6	4
14	Impregnación húmeda (ultrasonidos)	600	20	1	10	20,038	16,8433	17,9934	6,82
Muestra	Método impregnación	Disolución	Vol. (mL)	Relación Vol. a masa alúmina (mL/g)	Tiempo impregnación (min)	P ₀ (g)	P ₁ (g)	P ₂ (g)	%Ni

Tabla 4-1. Resumen de procedimientos y resultados obtenidos en la impregnación de muestras.

4.1.1 Impregnación incipiente

Se realizaron 3 ensayos por el método de impregnación incipiente con diferentes disoluciones de nitrato de níquel para analizar su influencia. Se observó que el porcentaje de Ni impregnado no era suficiente y que la distribución no era homogénea.

Se realizan dos muestras iniciales, con masas de alúmina distintas, en las que se emplean dos disoluciones con distinta concentración: disolución 200 para la muestra 1 y disolución 300 para la muestra 2. Inicialmente, se observa que el método de impregnación incipiente obtiene unos resultados muy pobres, por debajo del porcentaje de peso en níquel que se aspira a obtener ya que estas dos muestras obtienen porcentajes en peso de Ni por debajo del 5 % (Tabla 4-1).

Pese a no alcanzar el resultado deseado, en las muestras de impregnación incipiente ya se distingue cómo las muestras impregnadas con una mayor concentración de níquel adquieren un mayor porcentaje en peso del elemento metálico. La diferencia de porcentaje en peso de níquel entre la muestra 1 (3,49 %) y la muestra 2 (4,62 %) lo demuestra. Este hecho que, aunque pudiera parecer evidente todavía no se había visto en el estudio, se aplica en las demás muestras de este estudio. A continuación, se muestran un gráfico con los resultados de todas las muestras donde se aprecia dicha diferencia entre las muestras 3 y 4:

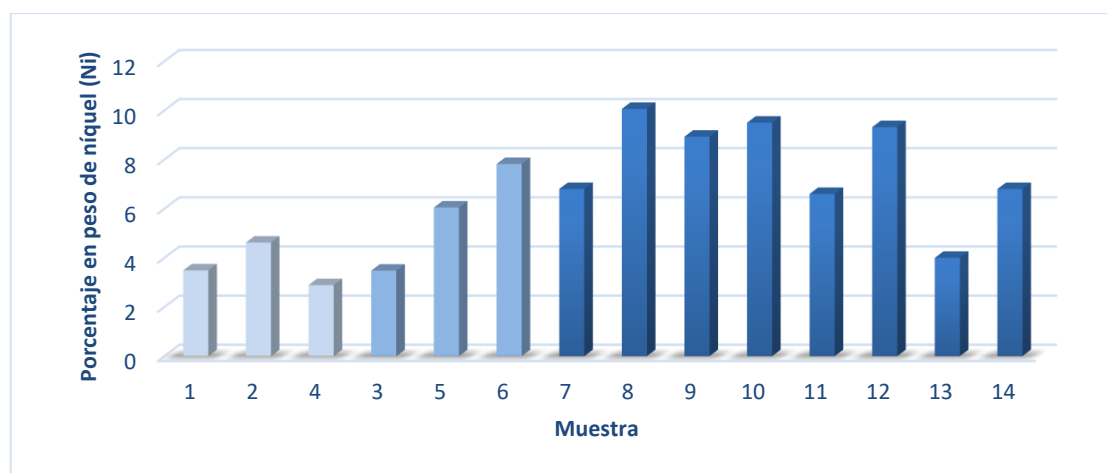


Figura 4-1. Porcentaje en peso de níquel de cada muestra.

La tercera y última muestra de alúmina por impregnación incipiente es la muestra 4. Esta se realiza junto con la muestra 3 para comparar qué método resulta en un mayor porcentaje en peso de Ni. Siguiendo sus respectivos procesos, se emplea disolución 200 en ambas muestras y se obtiene que el método de impregnación húmeda da mejores resultados (Tabla 4-1) ya que obtiene un 0,5 % de peso en níquel más.

4.1.2 Impregnación húmeda mediante agitador orbital

Con el fin de intentar conseguir una impregnación más homogénea, se realizaron ensayos de impregnación húmeda. Además, se ensayaron nuevas concentraciones de disolución de nitrato de níquel, para determinar la disolución adecuada.

La primera muestra por impregnación húmeda (muestra 3), mencionada anteriormente, se realiza con el objetivo de discernir qué método obtiene mejores resultados. Además de ver qué método interesa más, en las muestras de impregnación incipiente se destaca la relevancia de la concentración de la disolución usada en la alúmina resultante. Por ello, de ahora en adelante se sigue investigando con mayores concentraciones hasta alcanzar el 10 % de peso en Ni buscado.

Se realizan dos nuevas muestras (muestra 5 y muestra 6) que son impregnadas por impregnación húmeda mediante agitador orbital. La muestra 5 se impregna con disolución 400 mientras la muestra 6, con disolución 600. Se emplean estas dos nuevas concentraciones debido a la lejanía que existe entre los resultados de las disoluciones 200 y 300 del 10 % que se pretende alcanzar. En términos absolutos, la muestra 5 obtiene un 6,05 % de Ni y la muestra 6, un 7,82 %. Gracias a estas dos muestras se aprecia de nuevo la importancia de la concentración de disolución usada ya que la muestra 6 tiene casi un 2 % más en peso de Ni que la muestra 5. Visto de otra manera, la muestra 6 tiene cerca de un 33 % más porcentaje en peso de níquel que la muestra 5 (Tabla 4-1).

A pesar de acercarse al 10 % en peso de Ni, todavía no se alcanza ese valor. Evidentemente, una posible solución es aumentar la concentración de la disolución de impregnación. No obstante, en este estudio también se quiere investigar la influencia que el ultrasonido, un medio no convencional, tiene en la impregnación húmeda. Esta es la razón por la que el resto de muestras se impregnan mediante ultrasonido en vez de aumentar la concentración de la disolución, que se mantiene durante el estudio restante.

4.1.3 Impregnación húmeda mediante baño de ultrasonido

Para las muestras 7 y 8 se aplican las mismas condiciones que las dos muestras anteriores. Es decir, una de las muestras se impregna con disolución 400 y la otra, con disolución 600. Esto se hace para ver la diferencia de resultados entre las dos metodologías ya que anteriormente se subrayó los potenciales efectos positivos del ultrasonido (2.1.3.6.5). Se obtienen unos porcentajes en peso de Ni de 6,8 % para la muestra 7, impregnada con disolución 400 y de 10,06 % para la muestra 8, impregnada con disolución 600.

Ambos resultados son mejores que los de las muestras impregnadas en el agitador orbital (6,05 % y 7,82 % respectivamente). Por lo que se muestra que la impregnación no convencional por ultrasonido es más eficiente que por métodos convencionales. Esto se debe a que la cavitación producida en el baño de ultrasonidos resulta en ondas de choque que parten las partículas metálicas en menores porciones y contribuye a su esparcimiento por el soporte. Además, se alcanza por primera vez el 10 % en peso de Ni deseado. De ahora en adelante se continúa investigando en los factores que influyen en la impregnación del catalizador.

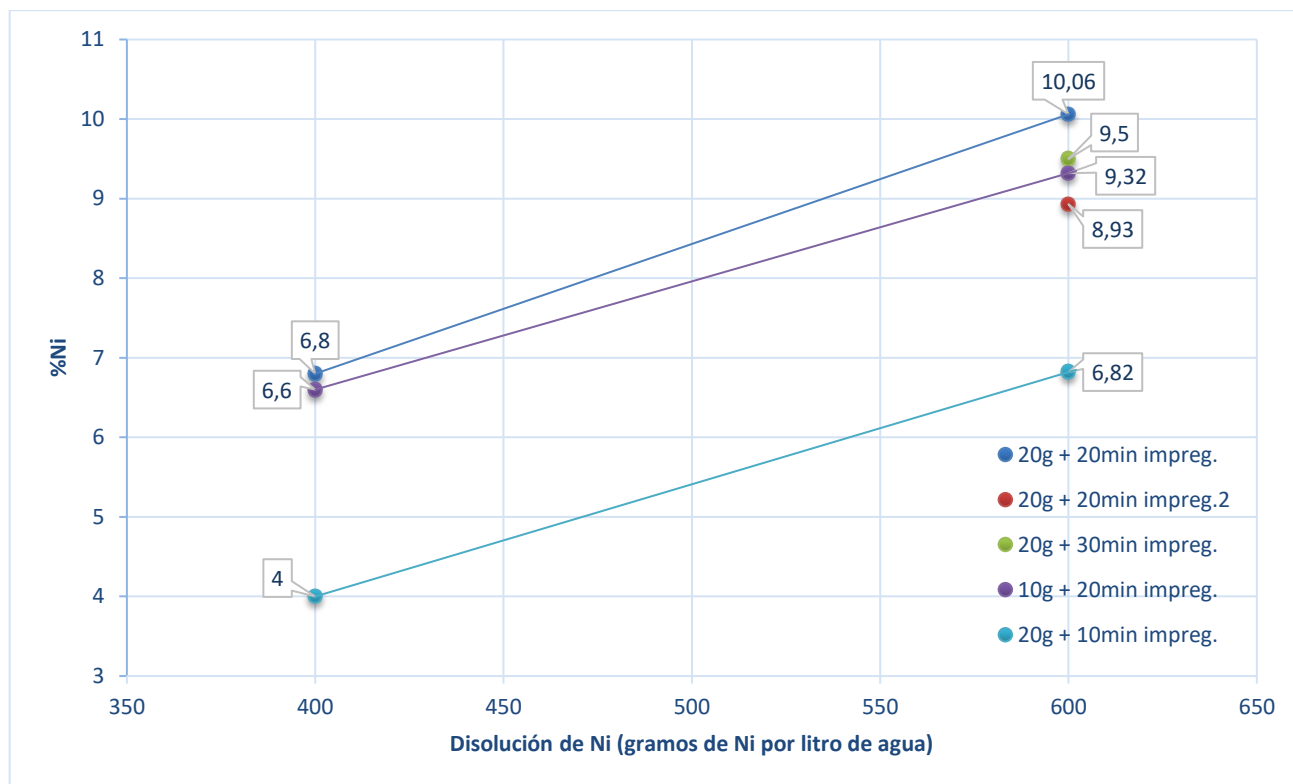


Figura 4-2. Porcentajes en peso de Ni obtenidos por método de impregnación húmeda con baño de ultrasonidos.

Cabe destacar que en el método de impregnación húmeda hay un nuevo parámetro no existente en la impregnación incipiente: a la concentración de la disolución empleada se le suma la variable del tiempo de impregnación. Es decir, el tiempo que permanece la muestra en el interior del baño de ultrasonidos. Este es el parámetro que se quiere evaluar en las dos siguientes muestras (muestra 9 y muestra 10).

Ambas se impregnan con disolución 600 pero la muestra 9 se impregna durante 20 minutos, de la misma forma que las dos muestras anteriores, y la muestra 10, durante 30 minutos. Se espera que la muestra 9 alcance aproximadamente un 10 % en peso de níquel, ya que sigue exactamente el mismo proceso exitoso, y que la muestra 10 tenga un porcentaje aún mayor. Sin embargo, una vez acabado el proceso, se obtiene que la muestra 10, impregnada durante diez minutos más que la muestra 9, tiene un porcentaje en peso de níquel del 9,5 % frente a un 8,93 % de la muestra 9 (Tabla 4-1).

A partir de estas dos nuevas muestras, queda claro que un mismo proceso no resulta siempre en el mismo producto ya que las muestras 8 y 9 siguen exactamente el mismo procedimiento, pero se obtienen porcentajes distintos. Además, se deduce que, a mayor tiempo de impregnación, mayor esparcimiento de las partículas metálicas y mayor porcentaje en peso de Ni, como demuestran la diferencia entre los resultados de las muestras 9 y 10.

A continuación, en la realización de las muestras 11 y 12, se desea estudiar si la relación de masa de alúmina a volumen de disolución empleado influye en el resultado. Para ello, usándose 20 mL de disolución 400 y 600, se preparan dos muestras de alúmina con un peso inicial de 10 gramos. Las dos muestras se impregnan durante 20 minutos por lo que el resultado es fácilmente comparable con el de las muestras 7 y 8. El único parámetro diferente es precisamente la relación de masa de alúmina a volumen de disolución, lo que se desea investigar.

Pese a que, intuitivamente, estas dos nuevas muestras deberían presentar mayores porcentajes de níquel, se obtienen valores prácticamente iguales. La muestra 11, impregnada con disolución 400, alcanza un 6,6 % de Ni (la muestra 7 obtuvo 6,8 %) y la muestra 12, impregnada con disolución 600, obtiene un 9,32 % de Ni (frente a un 10,06 % de la muestra 8 o el 8,93 % de la muestra 9) (Tabla 4-1).

Dada la disparidad del resultado que se puede obtener demostrada con las muestras 8 y 9, se considera que el efecto de una mayor cantidad de disolución de níquel es despreciable. Es decir, que una muestra de alúmina no va a obtener porcentajes en peso de níquel mayores por impregnarse en exceso de disolución.

Finalmente, con las muestras 13 y 14, se pretende ahondar en el parámetro del tiempo de impregnación. Estas dos muestras son impregnadas con disolución 400 y 600 respectivamente, pero tan solo permanecen en el baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Debido a que su única diferencia es el tiempo de impregnación, estas muestras se comparan con las muestras 7 y 8 para evaluar la influencia de su tiempo de permanencia bajo el ultrasonido.

Comparando los resultados de las muestras 9 y 10 se ve que, previsiblemente, las dos nuevas muestras obtengan porcentajes de peso inferiores. Resulta que, efectivamente, las muestras 13 y 14 alcanzan porcentajes inferiores, pero sorprende lo bajos que son sus resultados. La muestra 13, que se impregnó con disolución 400, tan solo adquiere un 4 % en peso de níquel al impregnarse durante 10 minutos. Por su parte, la muestra 14, impregnada con disolución 600, obtiene un 6,82 % en peso de Ni. Unos resultados muy bajos en comparación a las muestras 7 y 8, 6,8 % y 10,06 % de Ni respectivamente. La muestra 7 alcanza, impregnándose el doble de tiempo, casi un 75 % más de níquel que la muestra 13. En cuanto a la muestra 14, de haberse impregnado durante 10 minutos, podría aumentar su porcentaje en peso de níquel hasta cerca de un 50 %

Con las muestras 9 y 10 se podía prever el efecto del tiempo de impregnación en los resultados de cada muestra de alúmina impregnada. No obstante, esa diferencia podía ser debida a la disparidad de resultados observada entre las muestras 8 y 9. Ahora que se ha visto el resultado de disminuir el tiempo de impregnación, se puede afirmar que, a mayor tiempo de impregnación, mayor porcentaje del elemento metálico distribuido en el soporte. Con los resultados obtenidos, se puede representar el efecto del tiempo en el porcentaje final. En esta representación (Figura 4-3), se observa que la diferencia entre los 10 y los 20 minutos es mucho más significativa que la diferencia entre los 20 y los 30 minutos, por lo que el tiempo deja de ser un parámetro tan influyente pasado un minuto concreto entre los 10 y los 20 minutos.

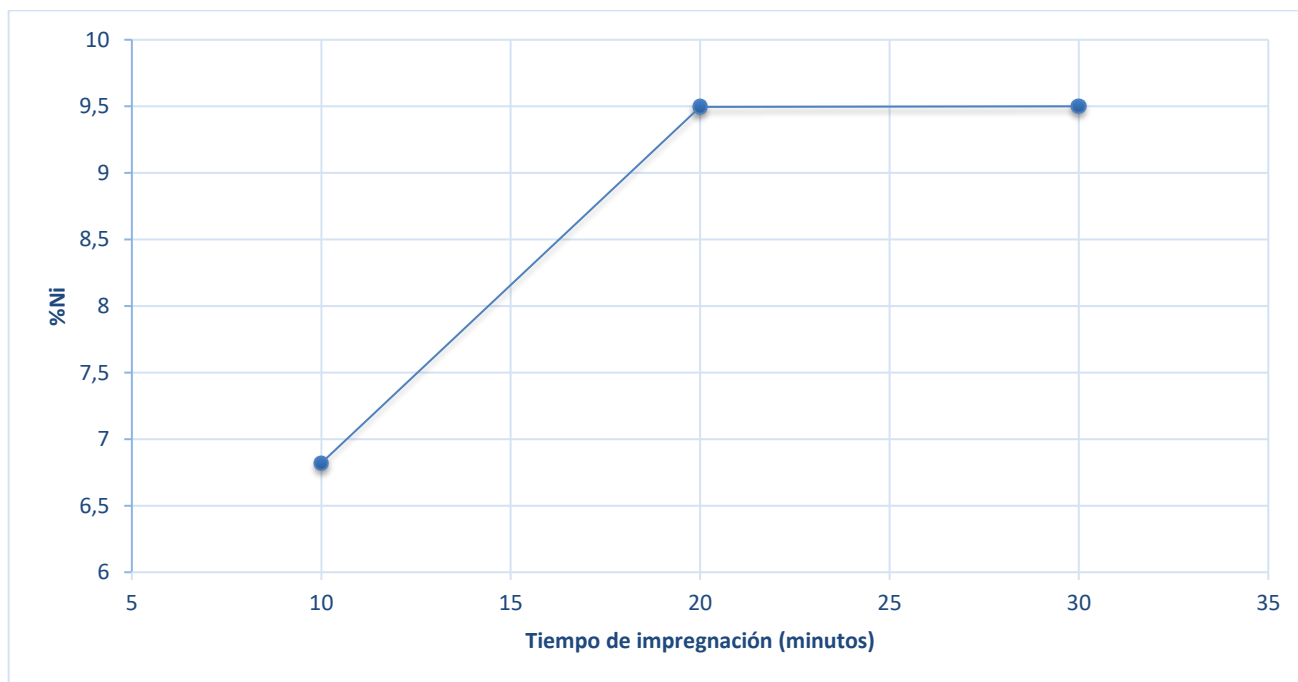


Figura 4-3. Porcentajes en peso de Ni obtenidos en función del tiempo de impregnación en baño de ultrasonidos con disolución 600.

En la gráfica superior aparecen representados los resultados obtenidos con las muestras de disolución 600 impregnadas en el baño de ultrasonidos. Estas muestras siguieron el mismo procedimiento difiriendo únicamente en el tiempo de impregnación. Es decir, cuentan con la misma relación de masa de alúmina a volumen de disolución empleado, además de emplear la misma disolución. Para el valor del porcentaje a los 20 minutos se ha hecho la media de las dos muestras existentes (muestras 8 y 9), siendo su valor de 9,45 %. Los valores graficados de las muestras impregnadas durante 10 y 30 minutos corresponden a los valores de la muestra 14, 6,82 %, y de la muestra 10, 9,5 %, respectivamente.

4.2 Resultados del reformado de glicerina

Una vez realizado el estudio de los métodos de impregnación, en este trabajo se van a comprobar los efectos que la presencia de un catalizador tiene sobre el reformado de glicerina. Para ello, en primer lugar, se realiza un reformado de glicerina sin catalizador (Reformado de glicerina sin catalizador). A continuación, se realiza el mismo proceso de reformado, pero con una muestra de la alúmina impregnada en este estudio.

Para estudiar la diferencia entre los dos procesos, se toman muestras de los dos gases productos y se analizan mediante cromatografía.

4.2.1 Reformado de glicerina sin catalizador

Para poder contrastar correctamente la influencia del catalizador en el proceso de reformado con vapor de glicerina, se prepara una mezcla de agua con 20 % de glicerina, es necesario abrir el horno refractario e introducir en el interior del tubo central el cestillo sin la alúmina, se expulsa el gas que pudiera haber en su interior, se calienta el reformador hasta los 800°C y se produce el reformado. Finalmente se recoge una muestra de gas de síntesis y se analiza mediante cromatografía.

El proceso seguido para el reformado sin catalizador es el mismo descrito posteriormente con la salvedad de que, evidentemente, se introduce el cestillo sin alúmina impregnada en el interior del horno refractario. Se recoge una muestra del gas obtenido y se analiza mediante cromatografía. Los resultados de este proceso se pueden ver en la Figura 4-4, se obtiene un 75 % de hidrógeno, 8,18 % de metano, 5,35 % de dióxido de carbono, 4,56 % de monóxido de carbono, 0,64 % de etano y 5,73 % de otros gases en menores proporciones.

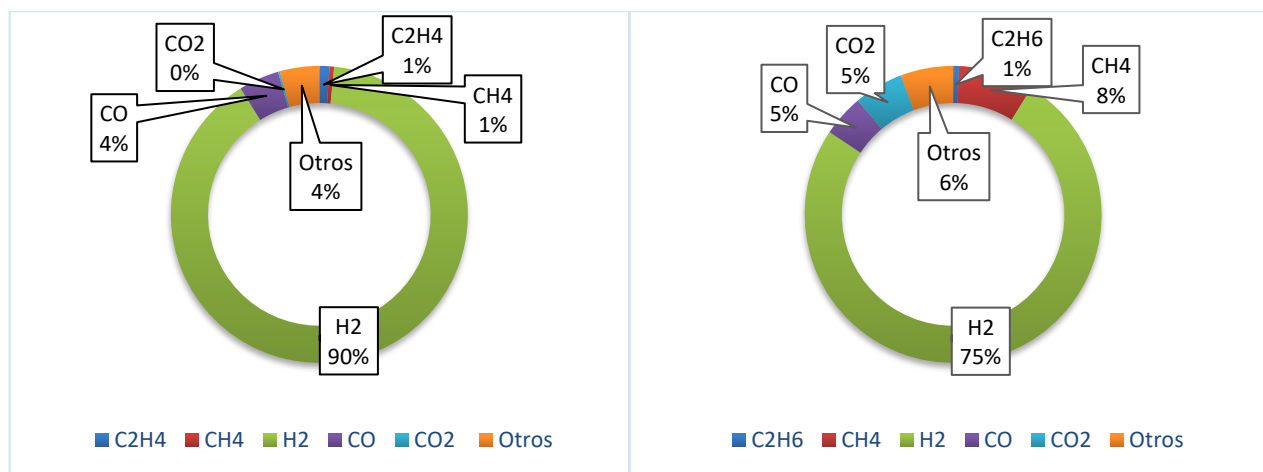


Figura 4-4. (izquierda) Resultados del gas obtenido en el reformado de glicerina con alúmina impregnada. (derecha) Resultados del gas obtenido en el reformado de glicerina sin catalizador.

4.2.2 Reformado de glicerina con catalizador

Para el reformado de glicerina con catalizador se siguen los mismos pasos que en el reformado sin catalizador, pero se introduce el cestillo con alúmina en el interior del tubo central, se activa el

catalizador, se expulsa el gas de activación, se calienta el reformador hasta los 800°C y se produce el reformado. Finalmente se recoge una muestra de gas producto y se analiza mediante cromatografía.

Los resultados son los representados en la Figura 4-4. Del gas producto obtenido, se obtiene casi el 90 % de hidrógeno y el restante 10 % consiste en una mezcla de monóxido de carbono (4,4 %), etileno (1,1 %), metano (0,5 %), dióxido de carbono (0,2 %) y otros gases menores (4,3 %).

Comparados estos resultados a los expuestos en la página 32, donde se explica que en cierto de reformado con vapor de glicerina con catalizador se alcanzó un 77 % de hidrógeno en la mezcla obtenido, el reformado de glicerina con catalizador de este estudio es muy exitoso. Además, ese 77 % de H_2 se obtuvo usando un lantano como promotor, que cumpliría la función de aumentar el rendimiento del catalizador. Este resultado curioso ya que en el reformado de este estudio se ha obtenido una mayor fracción molar de hidrógeno sin ningún promotor.

Anteriormente, se ha comparado el resultado del reformado de este estudio con otros reformados de investigaciones ajenas (Tabla 2-2). Por ello, cobra todavía más importancia realizar de nuevo el proceso de reformado con vapor de glicerina sin catalizador en este mismo estudio para, cumpliéndose exactamente las mismas condiciones, contrastar los resultados con datos más fiables.

Con estos resultados obtenidos en las mismas condiciones que las del reformado sin catalizador de este estudio, se comprueba fielmente que, efectivamente, el proceso de reformado con vapor de glicerina aumenta su rendimiento si se emplean un catalizador con una elevada actividad para romper los enlaces de las moléculas que contienen hidrógeno y, de esa forma, obtener una mayor cantidad de hidrógeno en el proceso.

En el reformado sin catalizadores, la presencia de una menor cantidad de moléculas de hidrógeno coincide con una mayor presencia de subproductos tales como el metano o el etano, compuestos que contienen hidrógeno. Esto se debe probablemente a la ausencia de un catalizador capacitado para romper esos enlaces como se explica en el apartado 2.1.3.6, dando lugar a las reacciones menores que figuran en el mismo apartado.

Cabe destacar la ausencia de vapor de agua en ambas muestras de gas. Esto no quiere decir que no exista ninguna muestra de vapor de agua, ya que el poco H_2O que con casi toda seguridad se haya producido se encontrará en los porcentajes denominados como “otros” en la Figura 4-4. La presencia de tan poco vapor de agua se debe al baño termostático empleado a la salida del reformador. El baño termostático (Figura 3-15) cumplía precisamente con ese fin, condensar el agua que se diese a la salida del reformador para que la muestra del gas obtenido fuera producto de la glicerina reformada en mayor parte.

A continuación, en la Figura 4-5, se muestra una comparación de los resultados de ambas muestras donde se aprecia a simple vista los datos anteriormente expuestos. Estos son que el reformado de glicerina con catalizador resulta en una mayor conversión en hidrógeno y menor porcentaje de gases subproductos.

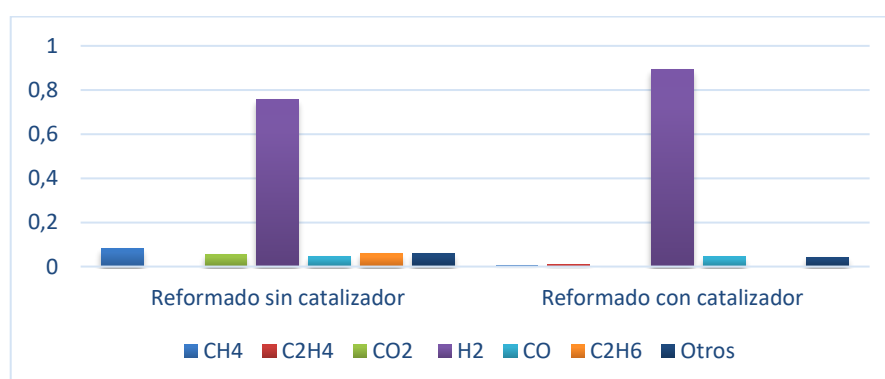


Figura 4-5. Comparación el reformado con vapor de glicerina sin catalizador y con catalizador.

4.3 Resultados de los análisis en el TG-DSC

En este estudio se llevó a cabo la impregnación de una esfera de alúmina mediante el analizador de temperaturas para estudiar detalladamente los cambios termodinámicos que ocurren en cada esfera de alúmina a la hora de impregnarse. Esta esfera de alúmina sigue el mismo procedimiento que todas las muestras: en primer lugar, se da una rampa de calentamiento hasta los 750 °C, temperatura que mantiene durante tres horas; tras ser impregnada, la alúmina se calcina hasta los 500 °C durante cuatro horas.

4.3.1 Rampa de calentamiento inicial

En la Figura 4-6 se representa la evolución de la temperatura del TG-DSC y de la muestra, así como el peso de la muestra y el flujo de calor del equipo durante la rampa de calentamiento hasta los 750 °C. Cabe destacar que este gráfico ya tiene en cuenta la presencia del pocillo en el interior del analizador de temperaturas, por lo que los datos representados se atribuyen exclusivamente a la alúmina.

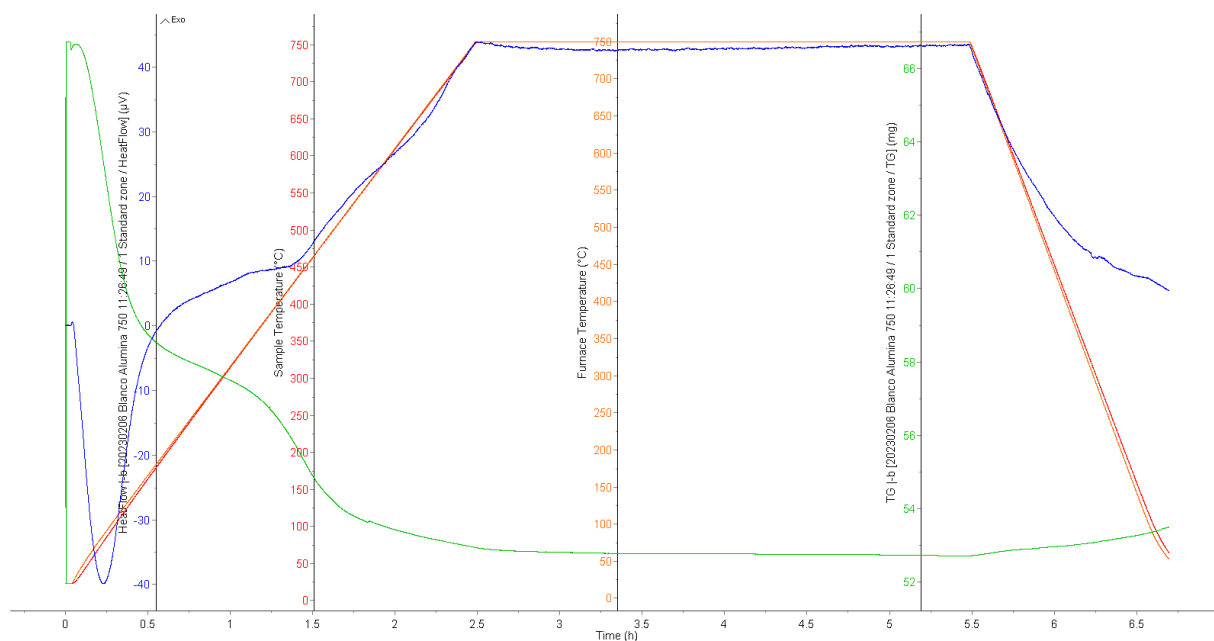


Figura 4-6. Evolución del flujo de calor de la muestra (azul), la temperatura del equipo (naranja), la temperatura de la muestra (rojo) y el peso de la muestra (verde) en el primer ciclo de calentamiento de la alúmina en su procedimiento de impregnación.

En primer lugar, se identifica a simple la variación de los parámetros de la temperatura del analizador de temperaturas, así como de la muestra. Comienza por una rampa de calentamiento de 5 °C por minuto hasta los 750 °C durante poco menos de dos horas y media, a continuación, mantiene esta temperatura durante tres horas y, finalmente, desciende hasta temperatura ambiente a razón de 10 grados cada minuto.

En esta figura, además, se intuye el hecho que explica que las muestras de alúmina pesen más inicialmente (P_0) que tras pasar por la mufla por primera vez (P_1): según avanza el tiempo (eje de abscisas) y aumenta la temperatura del analizador de temperaturas, la masa de la alúmina (en verde) disminuye al evaporarse la humedad que hubiera absorbido por defecto. De hecho, la masa de la muestra se relaciona directamente con el flujo de calor durante el calentamiento (en azul): cuanto más exotérmico es el proceso, más disminuye la masa de la muestra.

En la Figura 4-7, se muestra la variación del porcentaje de peso en función de la temperatura. La mayor pérdida de peso (12,5 %) se da entre los 0 y los 200 °C debido a la desorción del agua, la humedad del aire absorbida por la alúmina por defecto. El segundo descenso de peso (7 %) entre los 300 y los 600 °C guarda relación con descomposición de las impurezas presentes en la alúmina (óxidos de hierro, etc.) [35].

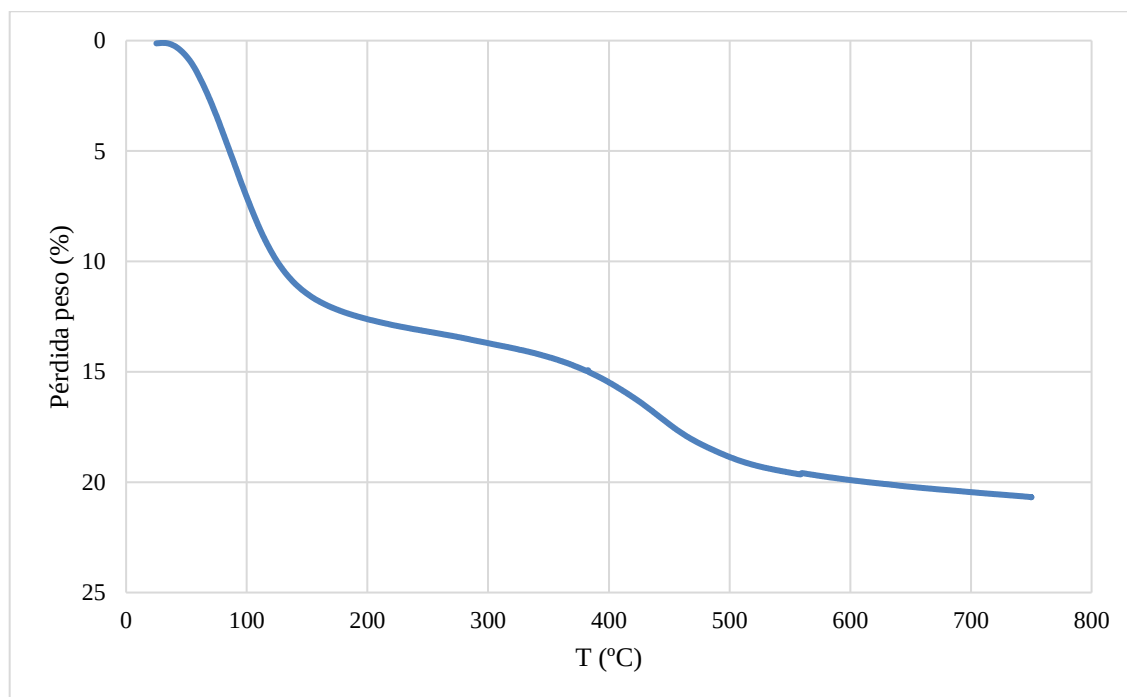


Figura 4-7. Pérdida de masa de la alúmina inicial.

4.3.2 Rampa de calcinado final

Una vez impregnada la esfera de alúmina, siguiendo el mismo proceso que todas las muestras, esta debe ser calcinada hasta los 500 grados durante cuatro horas. En este caso, la Figura 4-8 representa la variación de la temperatura del analizador de temperaturas y de la muestra, así como el peso de la muestra y el flujo de calor del equipo durante este ciclo.

De nuevo se ven los parámetros de la temperatura del analizador de temperaturas (naranja) y de la alúmina (rojo) con las mismas rampas, la de calentamiento de 5 grados por minutos y la de enfriamiento a 10 grados por minuto. Pero esta vez, como se explica en el desarrollo (Ciclo final en mufla), el ciclo mantiene la temperatura pico durante cuatro horas.

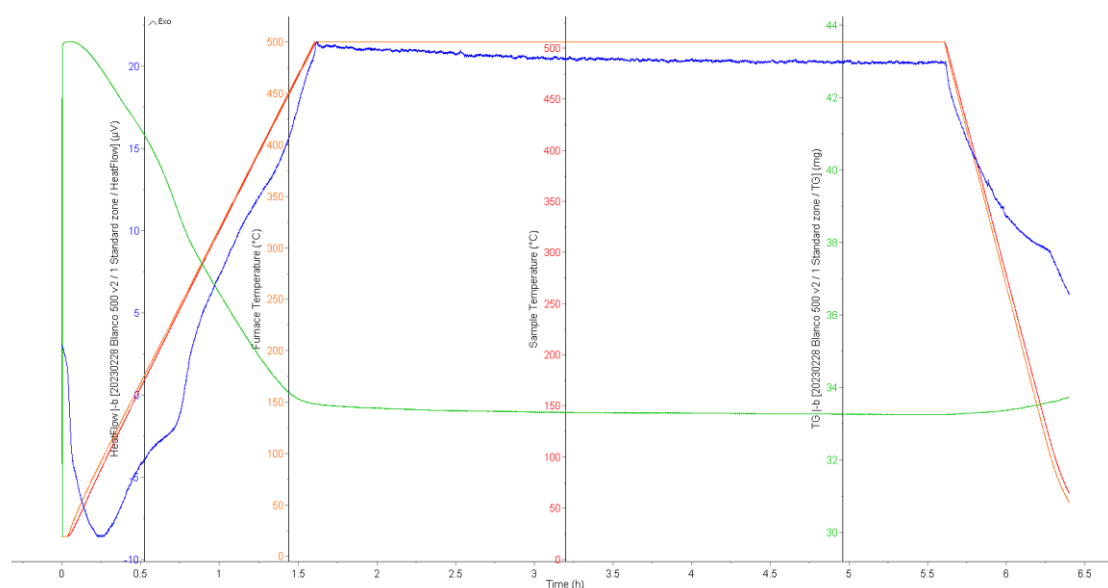


Figura 4-8. Gráfica representando la evolución del flujo de calor de la muestra (azul), la temperatura del equipo (naranja), la temperatura de la muestra (rojo) y el peso de la muestra (verde) en el ciclo final de la alúmina en su procedimiento de impregnación.

En la Figura 4-8 se aprecia la evaporación de toda la humedad sobrante de la alúmina recientemente impregnada. Esta esfera de alúmina fue impregnada por impregnación húmeda mediante baño de ultrasonidos y, tras el secado de doce horas en la estufa, todavía quedan restos de agua en sus poros microscópicos. Esta agua acaba por evaporarse a 500 °C, quedando únicamente níquel en los poros de la alúmina. De ahí el descenso en peso de la alúmina en el ciclo, de la misma forma que explicado en el ciclo inicial de la impregnación.

En esta figura, de la misma forma que en la Figura 4-6, se representa un ligero aumento de masa de las muestras una vez dejan de ser calcinadas. Este punto también se apreció en todas las muestras de alúmina realizadas en este estudio: una vez calcinadas, era necesario dejarlas enfriarse a temperatura ambiente hasta estabilizar su temperatura ya que, según se enfriaban, aumentaba su peso (P_2). Esto se debe a que la alúmina absorbe humedad del aire de nuevo.

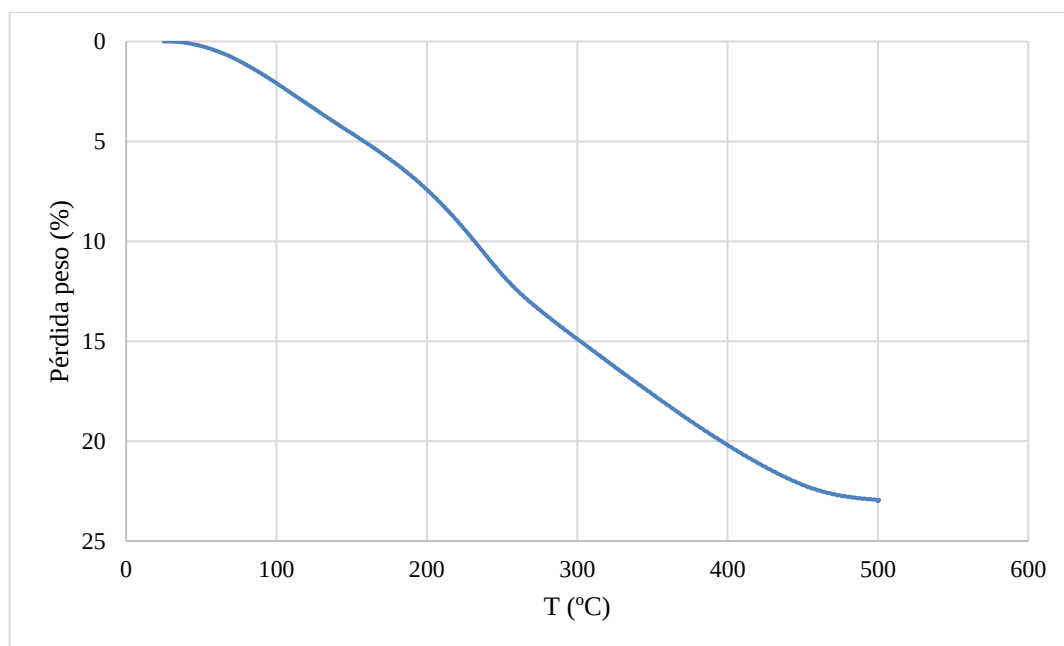


Figura 4-9. Pérdida de la masa de la alúmina impregnada.

En la Figura 4-9 se representa la pérdida de peso de la alúmina impregnada con respecto a la temperatura. En este caso, se produce una pérdida continua de peso (23 %) hasta los 500 °C, debido en parte a la desorción del agua que contiene la alúmina, y por otro lado, a la formación de los óxidos de níquel.

4.3.3 Ciclo de calentamiento con una muestra de alúmina usada

Con el fin de analizar los cambios producidos en la alúmina una vez se ha usado para reformar glicerina, se realiza un análisis sobre una esfera de alúmina usada (Figura 3-17). Se le aplica a esta esfera el mismo ciclo que el inicial del proceso de impregnación (Rampa de calentamiento inicial). De esta forma, se obtienen las diferencias entre la alúmina normal y la alúmina con níquel y coque depositado en sus poros. En la Figura 4-10 aparecen graficados los parámetros habituales de temperatura del analizador de temperaturas y de la muestra, el peso de la muestra y el flujo de calor del equipo durante el ciclo.

En primer lugar, a diferencia de la Figura 4-6, en este ciclo se da una variación de la masa de la muestra mucho menor. Esto probablemente se deba a que, al encontrarse los poros de la alúmina repletos del coque formado, poca humedad del aire puede absorber ya la muestra. No obstante, se da un descenso en el peso de la alúmina. Teniendo en cuenta que, finalizado este ciclo, la esfera de alúmina era de color azulado y no presentaba ninguna mancha negra (coque), lo más probable es que este coque hubiera

combustionado durante el ciclo. Por lo que la disminución de la masa de la muestra se debería a la pérdida del peso del coque sumado a la evaporación de la poca humedad que haya podido absorber.

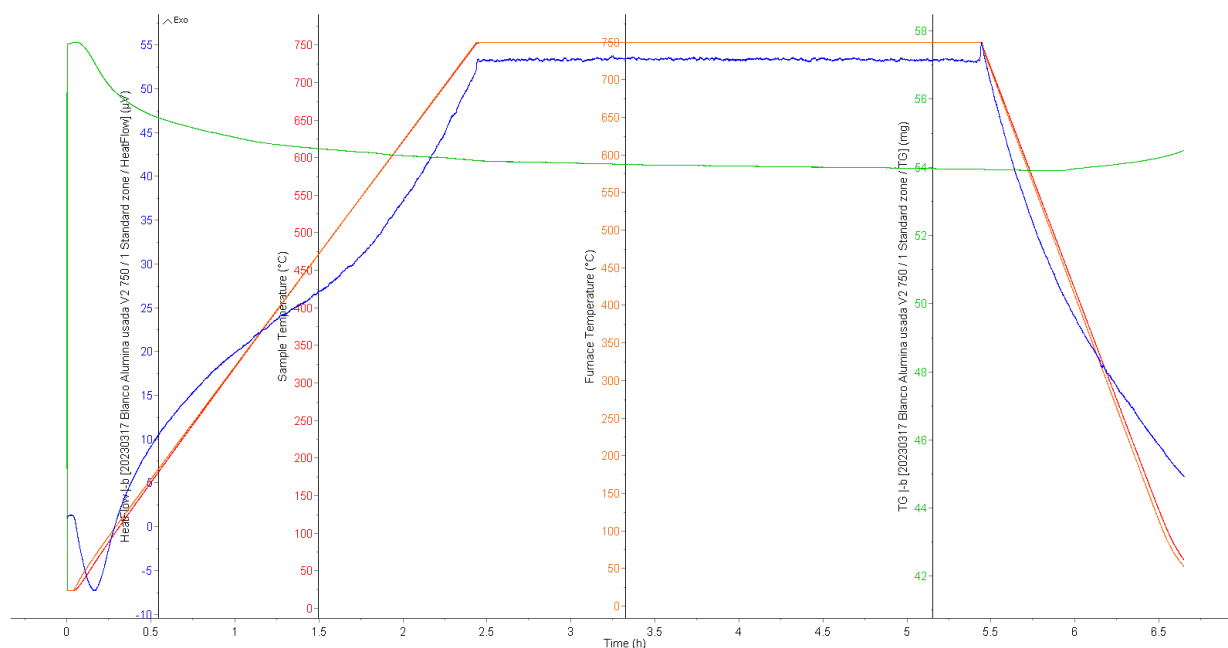


Figura 4-10. Evolución del flujo de calor de la muestra (azul), la temperatura del equipo (naranja), la temperatura de la muestra (rojo) y el peso de la muestra (verde) en el ciclo de calentamiento hasta los 750 °C con una esfera de alúmina usada en el reformado con vapor de glicerina.

La variación del parámetro del flujo de calor se explica de la misma manera. De los ciclos vistos en las tres figuras de análisis termogravimétricos, el representado en la Figura 4-10 es el más exotérmico de los tres. Esto se debe fundamentalmente a la combustión del coque en la alúmina usada.

Como se puede en la Figura 4-11, se produce una pérdida del 3 % hasta 100 °C debido a la humedad no ligada a las muestras. La oxidación de los depósitos carbonosos se lleva a cabo entre 200 y 600 °C. En el caso de la alúmina después del proceso del reformado se observa una pequeña pérdida del 2 % que se debe a la pérdida de coque y residuos orgánicos depositados en la superficie del catalizador durante la reacción [35].

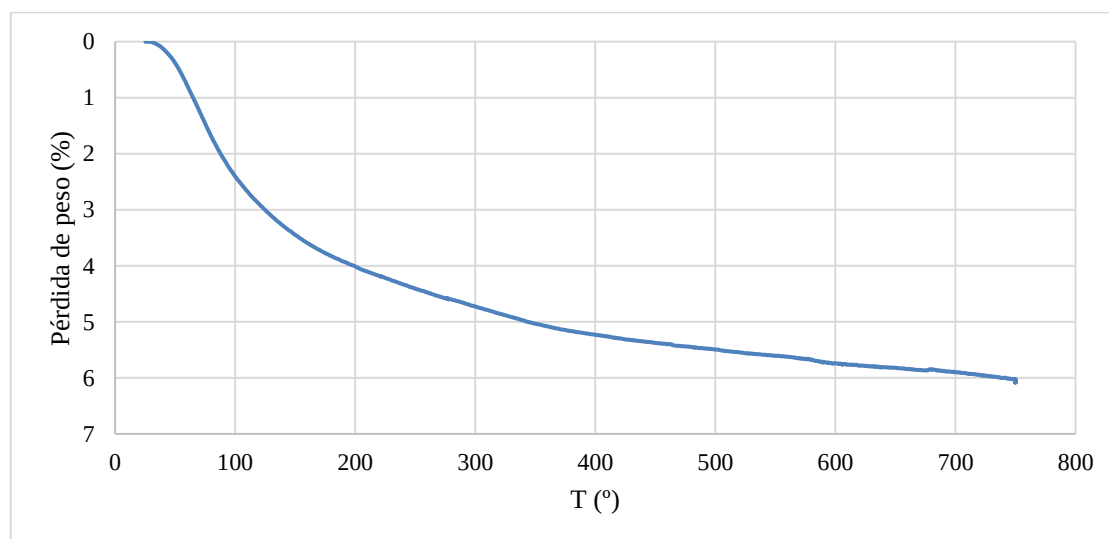


Figura 4-11. Pérdida de masa de la alúmina después del proceso de reformado.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

5.1.1 Métodos de impregnación

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los resultados, se pueden obtener las siguientes conclusiones en relación a los métodos de impregnación:

- Tras los resultados obtenidos sobre los métodos de impregnación se puede afirmar que la impregnación húmeda es más eficiente que la incipiente. Además, dentro de la impregnación húmeda, es cierto que el uso de un medio no convencional como el ultrasonido propicia la impregnación de la alúmina con un elemento metálico como el níquel.
- La eficiencia del ultrasonido en la impregnación se debe a la cavitación producida en el agua, que deriva en ondas de choque y microjets favoreciendo la partición de las partículas metálicas en menores porciones del elemento metálico. Que las partículas adquieran un menor tamaño facilita su deposición en los poros de la alúmina.
- Dentro de la conveniencia del ultrasonido para la impregnación húmeda, en este estudio se ha investigado sobre algunos parámetros que afectan a la eficiencia del proceso. Estos parámetros son la concentración de la disolución empleada, la relación de volumen de disolución a masa de alúmina de la muestra y el tiempo de impregnación.
 - En cuanto a la concentración de la disolución empleada, independientemente del método de impregnación, a mayor concentración de la disolución, mayor porcentaje en peso de Ni.
 - La relación de volumen de disolución empleada a masa de alúmina resulta un parámetro no determinante dentro de los ensayos de este estudio. Es decir, impregnar una muestra de alúmina en exceso de disolución de níquel no aumenta su porcentaje en peso de Ni final.
 - El tiempo de impregnación afecta positivamente a la impregnación de la alúmina: a mayor tiempo de impregnación, mayor porcentaje en peso de níquel final. Además, se alcanza el límite de este efecto positivo, ya que las muestras presentan una escasa diferencia entre la impregnación durante 20 o 30 minutos.
- El efecto positivo del tiempo de impregnación corrobora la eficacia del ultrasonido. A mayor tiempo esté una muestra de alúmina sometida a ondas de choque, de menor tamaño serán las partículas metálicas de la disolución y más níquel se depositará en la alúmina.

Respecto al proceso de reformado se analizó la influencia del catalizador Ni-alúmina.

- El uso del catalizador aumenta la cantidad de H_2 presente en el gas producto. En el reformado con catalizador se obtiene un 15 % más de H_2 que en el reformado sin catalizador. Como

consecuencia, la producción de gases subproductos como el monóxido de carbono o el dióxido de carbono, nocivos para el medioambiente, es menor en el reformado de glicerina en presencia de un catalizador.

5.2 Líneas futuras

En cuanto a la impregnación en general, cabría investigar el máximo de concentración de la disolución a partir del cual el porcentaje en peso de níquel no varía. Es decir, visto que a mayor concentración de disolución empleada se dan mayores porcentajes de Ni, hallar la concentración de disolución con la que se saturaría la alúmina.

Siguiendo el estudio del ultrasonido, sería interesante profundizar en el tiempo de impregnación exacto a partir de cual no varía sustancialmente el resultado final de una muestra en cuanto a su porcentaje en peso de níquel. Además, habría que investigar si este método sigue siendo eficiente con mayores cantidades de alúmina ya que el objetivo final de estas investigaciones es hallar métodos de producción de hidrógeno rentables a nivel industrial.

Finalmente, dado que sin añadir ningún promotor al catalizador ya se ha obtenido un porcentaje de hidrógeno muy elevado en el reformado de este estudio, estudiaría la influencia de la adición de algún promotor, como el lantano (La), a las muestras de alúmina para ver cómo cambiaría el resultado del reformado y si añadir un promotor es rentable o no.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. A. Sanchez, *Producción de hidrógeno a partir de glicerol: desarrollo de catalizadores inorgánicos y de sistemas biológicos*, Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, 2015.
- [2] Plena energía, «Impacto de la guerra de Ucrania en los precios de la energía: Perspectiva de futuro y soluciones,» 2 Septiembre 2022. [En línea]. Available: <https://www.plena-energia.com/post/impacto-guerra-en-ucrania-energia#:~:text=Las%20consecuencias%20de%20la%20guerra,MWh%2C%20registros%20nunca%20antes%20vistos..> [Último acceso: Enero 2023].
- [3] Comisión Europea, «REPowerEU: acción europea conjunta por una energía más asequible, segura y sostenible,» 8 marzo 2022. [En línea]. Available: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/ip_22_1511. [Último acceso: enero 2023].
- [4] Fundación Naturgy, Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada, Madrid: Fundación Naturgy, 2020.
- [5] Ministerio para la transición energética y el reto demográfico, «El Gas Natural,» [En línea]. Available: <https://energia.gob.es/Gas/Paginas/Index.aspx>. [Último acceso: enero 2023].
- [6] RINCÓNEDUCATIVO, «Las reservas de gas natural en el mundo,» [En línea]. Available: <https://rinconeducativo.org/es/recursos-educativos/las-reservas-de-gas-natural-en-el-mundo/>. [Último acceso: enero 2023].
- [7] Revista Nuve, «Diferencias entre hidrógeno gris, verde y azul,» 23 octubre 2022. [En línea]. Available: <https://revistanuve.com/diferencias-entre-hidrogeno-gris-verde-y-azul/>. [Último acceso: enero 2023].
- [8] D. Fernández Tuñón, «El hidrógeno como combustible del futuro,» Madrid, 2022.
- [9] CertifHy, [En línea]. Available: <https://www.certifyhy.eu/project-description/stakeholder-platform.html>. [Último acceso: febrero 2023].
- [10] N. Sánchez Sánchez, «Obtención de biodiésel mediante transesterificación de aceite de ricino y grasas animales. Aprovechamiento energético e la glicerina como subproducto del proceso,» 2015.
- [11] F. Belichón, «La Unión Europea hará rentable la producción de hidrógeno verde mediante subvenciones,» *CincoDías*, 2023.
- [12] E. d. Aragón, «Hidrógeno VERDE,» 14 Junio 2022. [En línea]. Available: <https://hidrogeno-verde.es/hydrogen-forecast-to-2050-de-dnv/>. [Último acceso: Febrero 2023].
- [13] Doménech Martínez, «Tecnologías de producción de hidrógeno basadas en métodos biológicos,» Informes Técnicos Ciemat, 2020.
- [14] M. Rupérez, «El Mercado de Hidrógeno está en explosión con tasas de crecimiento de dos dígitos anuales,» OBS, 4 Octubre 2022. [En línea]. Available: <https://www.obsbusiness.school/actualidad/informes-de-investigacion/informe-obs->

- mercado-del-hidrogeno-2022#:~:text=El%20consumo%20mundial%20de%20hidr%C3%B3geno,reactores%20nucleares%20funcionando%2024%2F7.. [Último acceso: Febrero 2023].
- [15] andina, «Planta de hidrógeno de la Nueva Refinería Talara está lista para su funcionamiento,» 26 abril 2022. [En línea]. Available: <https://andina.pe/agencia/noticia-planta-hidrogeno-de-nueva-refineria-talara-esta-lista-para-su-funcionamiento-890548.aspx>. [Último acceso: febrero 2023].
- [16] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Mitigación: políticas y medidas,» [En línea]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/mitigacion-politicas-y-medidas/transporte.aspx>. [Último acceso: febrero 2023].
- [17] El Mundo Ecológico, «Los vehículos de hidrógeno se benefician del distintivo “cero emisiones”,» 29 marzo 2017. [En línea]. Available: <https://www.elmundoecologico.es/noticias-movilidad-sostenible/vehiculos-hidrogenos-dgt-cero-emisiones-pila-de-combustible/>. [Último acceso: febrero 2023].
- [18] L. Reyes, «La pila de combustible de hidrógeno está de moda pero, ¿sabes cómo funciona?,» autonoción, 19 noviembre 2014. [En línea]. Available: <https://www.autonocion.com/la-pila-de-combustible-de-hidrogeno-esta-de-moda-pero-sabes-como-funciona/>. [Último acceso: febrero 2023].
- [19] E. d. Aragón, «Pilas de combustible mtu de Rolls Royce Power Systems para descarbonizar potencia, propulsión y generación de energía,» 17 noviembre 2021. [En línea]. Available: <https://hidrogeno-verde.es/celulas-de-combustible-mtu-rolls-royce/>. [Último acceso: febrero 2023].
- [20] R. García Soutullo, «Normativa, Tecnologías y Modificaciones para Reducir las Emisiones de SOx y NOx a la Atmósfera,» Ingeniero marino, [En línea]. Available: <https://ingenieromarinero.com/normativa-tecnologias-y-modificaciones-para-reducir-las-emisiones-de-sox-y-nox-a-la-atmosfera/>. [Último acceso: febrero 2023].
- [21] C. Noya, «El absoluto sinsentido de los autobuses a hidrógeno. Hasta cuatro veces más caros por kilómetro que los eléctricos,» Forococheeléctricos, 24 junio 2022. [En línea]. Available: <https://forococheelectricos.com/2022/06/absoluto-sinsentido-autobuses-hidrogeno.html>. [Último acceso: febrero 2023].
- [22] Caterpillar, «COGENERACIÓN/GENERACIÓN COMBINADA DE CALOR Y ENERGÍA (CHP),» [En línea]. Available: https://www.cat.com/es_ES/by-industry/electric-power/industries-applications/cogen-chp.html. [Último acceso: febrero 2023].
- [23] Gasnor.com, «¿Cómo se compone el Gas Natural?,» Gasnor, [En línea]. Available: <https://www.gasnor.com/pagina/18/gas-natural>. [Último acceso: febrero 2023].
- [24] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Sitio web del Gas Natural,» Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, [En línea]. Available: <https://energia.gob.es/Gas/Paginas/Index.aspx>. [Último acceso: febrero 2023].
- [25] ESSS, «¿Por qué es el momento adecuado para el hidrógeno?,» 26 septiembre 2022. [En línea]. Available: <https://www.esss.co/es/blog/mejor-momento-para-combustible-hidrogeno/>. [Último acceso: febrero 2023].

- [26] R. Anderson, «Gasificación del carbón: ¿la energía limpia del futuro?,» BBC News, 15 abril 2014. [En línea]. Available: https://www.bbc.com/mundo/noticias/2014/04/140415_economia_carbon_energia_limpia_aa. [Último acceso: febrero 2023].
- [27] D. Villareal, «Qué es la electrólisis y por qué es clave en la transición verde,» DIARIOMOTOR, [En línea]. Available: <https://www.diariomotor.com/que-es/electrolisis/>. [Último acceso: febrero 2023].
- [28] J. Udaeta Gordón, «Producción de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerol con catalizadores de níquel,» Universidad del País Vasco, Leioa, 2018.
- [29] C. K. Cheng, «Synthesis gas production from glycerol steam reforming over alumina supported bimetallic Co-Ni catalyst,» School of Chemical Engineering University of New South Wales, Sydney, 2011.
- [30] P. M. Penagos Vega y A. M. Barrera Castro, «Evaluación de borra de café como soporte en un catalizador de hierro para la remonición de fucsina básica mediante un proceso de oxidación catalítica por fase húmeda,» Bogotá, 2019.
- [31] Mendata, «Technical Specification for Activated Alumina Ball,» Heras, Cantabria.
- [32] N. Ghaffari Saeidabad, Y. Su Noh, A. Alizadeh Eslami, H. Tae Song, H. Dong Kim, A. Fazeli y D. Ju Moon, «A Review on Catalysts Development for Steam Reforming of Biodiesel Derived Glycerol; Promoters and Supports,» catalysts, 2020.
- [33] Materiales de Laboratorio, «Desecador,» [En línea]. Available: <https://materialeslaboratorio.com/desecador/>. [Último acceso: marzo 2023].
- [34] R. Maceiras, J. Feijoo, V. Alfonsín, L. Pérez, M. A. Álvarez-Feijoo, P. Falcón y J. P. Vallejo, «Influence of alumina fixed-bed in steam reforming of glycerol for hydrogen production,» ELSEVIER, París, 2022.
- [35] B. E. B. A. Y. H. P. A. W. M. J. B. J. L. M. R. E. S. R. H. H. I. W. Chiang, «Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTS) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco Process),» Journal of Physical Chemistry B 105, 2001.
- [36] R. Shien Tan, T. Amran Tuan Abdullah, A. Abdul Jalil y K. Md Isa, «Optimization of hydrogen production from steam reforming of biomass tar over Ni/dolomite/La₂O₃ catalysts,» ELSEVIER.

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

El estudio de métodos de impregnación de catalizador para el reformado de glicerina con el objetivo de obtener hidrógeno es un tema interesante desde una perspectiva social, económica y ambiental.

En cuanto a la dimensión social, el uso del hidrógeno como fuente de energía renovable puede tener un impacto positivo en la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles y, por lo tanto, contribuir a la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero y la mejora de la calidad del aire. Además, la producción de hidrógeno a partir de glicerina, un subproducto de la producción de biodiesel, puede contribuir a la generación de empleo y la creación de nuevas oportunidades de negocio en la industria de biocombustibles.

Desde la perspectiva económica, el uso del hidrógeno como combustible puede tener un impacto significativo en la reducción de los costos de energía y el aumento de la eficiencia energética, lo que a su vez puede tener un impacto positivo en la economía y el bienestar de la sociedad en general.

En cuanto a la dimensión ambiental, la producción de hidrógeno a partir de glicerina puede tener un impacto positivo en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y la mejora de la calidad del aire. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la producción de hidrógeno también puede tener un impacto ambiental negativo si no se lleva a cabo de manera responsable y sostenible. Por lo tanto, es importante garantizar que los métodos de impregnación de catalizador utilizados en el reformado de glicerina sean sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

En resumen, este estudio afecta a temas importantes desde una perspectiva social, económica y ambiental. Es importante garantizar que los métodos utilizados para producir hidrógeno sean sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, y que el uso del hidrógeno como fuente de energía renovable contribuya a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles, la mejora de la eficiencia energética y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

Este estudio de métodos de impregnación de catalizador para obtener hidrógeno mediante el reformado de glicerina tiene implicaciones éticas y sociales importantes que deben ser consideradas cuidadosamente.

Desde una perspectiva ética, es importante tener en cuenta el impacto ambiental de la producción de hidrógeno a partir de glicerina. Si bien el hidrógeno es una fuente de energía limpia y renovable, el proceso de producción de hidrógeno a partir de glicerina puede tener impactos ambientales negativos si no se gestionan adecuadamente los residuos y emisiones. En cuanto a este estudio, no se han producido notables emisiones de gases nocivos para el medio ambiente como el monóxido de carbono o el dióxido de carbono. Tampoco se ha producido ningún residuo sólido ni líquido ya que todos los componentes sobrantes, como muestras de alúmina, disolución de níquel o la mezcla de glicerina y agua, han sido almacenados y se conservan. El uso de recursos, tales como el agua para refrigerar los análisis termogravimétricos o el nitrógeno en los mismos, se ha ajustado estrictamente al necesario generando un consumo responsable.

Por otra parte, este estudio contribuye al conjunto de investigaciones cuyo fin es rentabilizar el proceso de producción de hidrógeno y hacer viable, en el futuro, la sustitución del consumo de combustibles fósiles por este vector energético. De esta forma, se contribuye a la posibilidad de una economía alimentada por una energía limpia, infinita y obtenible con indiferencia de los tradicionales recursos naturales a su disposición.

Desde una perspectiva social, es importante considerar la disponibilidad y accesibilidad de la glicerina como materia prima para la producción de hidrógeno. La glicerina es un subproducto de la producción de biodiesel y puede ser una fuente atractiva de materia prima para la producción de hidrógeno, especialmente en áreas donde la producción de biodiesel es elevada. Sin embargo, también es importante considerar cómo el uso de la glicerina para la producción de hidrógeno puede afectar a la disponibilidad de la misma para otros usos, como la producción de cosméticos, alimentos y productos farmacéuticos.

En conclusión, este estudio de métodos de impregnación de catalizadores para el reformado de glicerina plantea importantes cuestiones éticas y sociales que deben ser consideradas concienzudamente y aporta al acercamiento de la sociedad a un futuro sostenible.

ANEXO III: PROPIEDADES DE LA ALÚMINA

Physical Properties:

		KA401	KA402	KA403	KA404	KA405
Appearance		White, Sphere, No Odor, Insoluble In Water, Innocuous				
Crystal Type		x-p	x-p	y	y	x-p
Chemical Composition	Al ₂ O ₃ %	≥93	≥93	≥93	≥93	≥92
	Na ₂ O %	≤0.3	≤0.3	≤0.5	0.15-0.25	≤0.3
	Fe ₂ O ₃ %	≤0.04	≤0.04	≤0.06	≤0.04	≤0.04
LOI	%	6-8	6-8	≤8	≤5	6-8
Bulk Density	g/ml	0.68-0.72	0.70-0.75	0.65-0.75	0.70-0.80	0.68-0.72
Surface Area	m ² /g	≥325	≥325	370	≥280	≥350
Pore Volume	ml/g	0.40-0.50	0.40-0.50	0.40-0.50	0.50	0.40-0.50
Static Absorption (RH=60%)	%	Water Absorption 17-19	Fluorine Absorption 0.12	Water Absorption 50	Water Absorption 50-70	Water Absorption 17-19
Active	%			56-62		
Attrition Loss	%	≤0.8	≤0.8	≤0.8	≤0.4	≤0.8
Crushing Strength (N/Particle)	Φ 0.4-1.2		≥30			
	Φ 1-2	≥40	≥40			
	Φ 2-3	≥60	≥60			
	Φ 3-5	≥100				
	Φ 4-6	≥120		≥100	≥100	≥100
	Φ 5-7	≥160		≥130	≥120	≥110
	Φ 6-8	≥180				
The specification data of the products can be adjusted according to the customers' requirements.						

KA401: is for as adsorbent.

KA402: is for defluorinating.

KA403: is for absorption in producing hydrogen peroxide (H₂O₂).

KA404: is for catalyst carrier.

KA405: is for dehydrating and drying in air separation etc.