



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Purificación de hidrógeno durante la fase de producción por
reformado de glicerina*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Alejandro de la Fuente Molpeceres

DIRECTORES: Jorge Feijoo Conde

CURSO ACADÉMICO: 2024-2025

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Purificación de hidrógeno durante la fase de producción por
reformado de glicerina*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

La creciente demanda energética mundial ha posicionado a los combustibles fósiles como la principal fuente de energía, tanto para la generación eléctrica como para la propulsión de vehículos de combustión. Si bien estas fuentes energéticas han demostrado ser altamente eficientes y confiables, su explotación intensiva ha generado una creciente preocupación por los impactos ambientales asociados, como el cambio climático y la contaminación atmosférica.

En este contexto, la investigación en nuevas tecnologías energéticas se ha intensificado, buscando alternativas más limpias y sostenibles. El hidrógeno, por sus propiedades energéticas y su potencial para generar electricidad sin emisiones directas de gases de efecto invernadero, se ha convertido en uno de los vectores energéticos más prometedores.

Este trabajo se centra en evaluar la capacidad de purificación de dos catalizadores (ferroceno y níquel) en la producción de hidrógeno mediante el reformado de glicerina, utilizando para ello un reactor tubular de lecho fijo. A través de una serie de ensayos experimentales, donde se prueban tres tipos de soportes (alúmina, zeolita y dolomía), se evaluó la capacidad del sistema para eliminar los gases que impurifican el proceso. Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que el uso del Ni como catalizador sobre un soporte de dolomía permite alcanzar porcentajes de purificación superiores al 90%.

PALABRAS CLAVE

Hidrogeno, Ferroceno, Reformado de glicerina, Purificación y Níquel

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi profundo agradecimiento al profesorado por el valioso apoyo brindado durante la realización de este Trabajo Fin de Grado. En particular, quiero reconocer la guía y las enseñanzas de Jorge Feijoo Conde, mi tutor, por las horas empleadas, el conocimiento de Excel y la caracterización de materiales catalíticos. Ha sido fundamentales para el desarrollo de esta investigación. Asimismo, agradezco sinceramente a la Sra. Maceiras su indispensable asistencia en el manejo del reactor de H_2 , cuya colaboración ha sido crucial para la exitosa consecución de los objetivos planteados.

Extiendo también mi gratitud a mi familia por su constante aliento. A mis abuelos, por su continuo interés y seguimiento de mi trabajo, y especialmente a mis padres, cuyo apoyo incondicional y motivación han sido un pilar fundamental a lo largo de este proceso.

Finalmente, pero no por ello menos importante, deseo reconocer la grata compañía y el tiempo compartido con mis compañeros durante la elaboración de este trabajo. Su compañía ha hecho este periodo mucho más ameno.

A todos ellos, mis más sincero agradecimiento por su inestimable contribución a la culminación de este TFG.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	6
1.1 Introducción y motivación	6
1.2 Objetivos	6
1.3 Estructura del trabajo	7
2 Estado del arte	8
2.1 Situación energética actual.....	8
2.1.1 Crisis de los combustibles fósiles e impacto ambiental.....	8
2.2 Vectores energéticos verdes.....	10
2.2.1 Biocombustibles	10
2.2.2 Combustibles sintéticos	10
2.2.3 Gas natural	11
2.2.4 Baterías	11
2.2.5 Hidrogeno verde y pilas de combustible	12
2.3 Métodos de producción de hidrógeno	13
2.3.1 Métodos de reformado de hidrocarburos	15
2.3.1.1 Reformado al vapor (SR).....	15
2.3.1.2 Reformado de oxidación parcial (POX)	15
2.3.1.3 Reformado autotérmico (ATR).....	16
2.3.2 Reformado de glicerina.....	16
2.3.3 Pirolisis de hidrocarburos	17
2.3.4 Pirolisis de la biomasa	17
2.3.5 Gasificación del carbón	18
2.3.6 Gasificación la biomasa	18
2.3.7 Electrólisis	18
2.3.7.1 Electrolisis alcalina	19
2.3.7.2 Electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM).....	20
2.3.7.3 Electrolizadores de óxido sólido (SOEC).....	21
2.3.8 Fotoelectrólisis.....	21
2.3.9 Termólisis	22
2.4 Métodos de purificación de hidrogeno.....	22
2.4.1 Destilación criogénica	23

2.4.2 Separación con membranas	23
2.4.3 Procesos de adsorción por oscilación de presión (PSA).....	24
2.5 Nuevos métodos de purificación durante el proceso de reformado	26
2.5.1 Purificación mediante la adsorción de carbono para la síntesis de CNTs	26
2.5.2 Purificación mediante el uso de Ni como catalizador.....	27
3 Desarrollo del TFG.....	28
3.1 Materiales empleados.....	28
3.1.1 Glicerina	28
3.1.2 Soportes porosos para los catalizadores	28
3.1.2.1 Alúmina (Al_2O_3)	29
3.1.2.2 Mineral de dolomía.....	29
3.1.2.3 Zeolita natural	30
3.1.3 Compuestos empleados durante la producción de H_2	31
3.1.3.1 Ferroceno	31
3.1.3.2 Tetraetilo ortosilicato (TEOS)	32
3.1.3.3 Nitrato de níquel	33
3.2 Caracterización de materiales	36
3.2.1 Análisis BET y porosidad	36
3.2.2 Difracción rayos X (DRX).....	37
3.3 Montaje inicial y parámetros operacionales.....	38
3.4 Cálculo del porcentaje de purificación.....	45
4 Resultados y Discusión	46
4.1 Caracterización de los materiales.....	46
4.1.1 Análisis BET y porosidad	46
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	48
4.2 Curvas de rotura	49
4.3 Porcentaje de purificación de H_2 obtenido.....	60
5 Conclusiones y líneas futuras	61
5.1 Conclusiones	61
5.2 Líneas futuras	62
6 Bibliografía.....	63
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	67
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	68
Anexo III: Valoración Económica del Proceso de Purificación.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Contribución de distintas fuentes a la producción eléctrica mundial 2023 [2].....	8
Figura 2-2 Evolución de la producción de electricidad por procedencia (1985-2023) [2]	9
Figura 2-3 Proceso de creación de combustibles sintéticos [7].....	11
Figura 2-4 Funcionamiento de una batería [13]	12
Figura 2-5 Pila de combustible de hidrogeno [16]	13
Figura 2-6 Clasificación del mercado de hidrogeno mundial a partir del método de producción [18]	14
Figura 2-7 Esquema de los procesos de producción de hidrogeno [19].....	14
Figura 2-8 Proceso de reformado al vapor [21].....	15
Figura 2-9 Proceso de reformado de oxidación parcial [20]	16
Figura 2-10 Proceso de pirolisis de la biomasa [21]	17
Figura 2-11 Proceso de gasificación de la biomasa [21].....	18
Figura 2-12 Proceso de electrolisis del agua [21]	19
Figura 2-13 Electrolizador alcalino [3]	20
Figura 2-14 Electrolizador de membrana de intercambio de protones [3].....	20
Figura 2-15 Electrolizador de oxido solido [3]	21
Figura 2-16 Proceso de fotoelectrolisis [21]	21
Figura 2-17 Proceso de termólisis [21]	22
Figura 2-18 Funcionamiento de una membrana [29]	24
Figura 2-19 Proceso de adsorción cíclico con absorbedores [30]	25
Figura 2-20 Reactor de hidrogeno del CUD	26
Figura 3-1 Soporte 1: Alúmina proporcionada por XIETA	29
Figura 3-2 Soporte 2: Dolomía (Dolo Natur).....	30
Figura 3-3 Soporte 3: Zeolita natural proporcionada por Zeopol	30
Figura 3-4 Ferroceno en polvo en placa Petri para proceso de pesado (derecha) y proceso de mezclado de la disolución mediante agitación mecánica en placa magnética (izquierda)	31
Figura 3-5 Disolución de tolueno+ferroceno (derecha) y disolución de glicerina+ferroceno (izquierda).....	32
Figura 3-6 Botella de tetraetilo ortosilicato (derecha) y alúmina en agitador orbital para proceso de impregnación (izquierda)	32
Figura 3-7 Nitrato de níquel en su embalse (derecha) y nitrato de níquel tras pesado (izquierda) ..	33
Figura 3-8 Soporte de alúmina impregnado con níquel	34
Figura 3-9 Disolución de Ni al 11,76%.....	34
Figura 3-10 Dolomía en inmersión	35
Figura 3-11 Muestras de dolomía tras dos impregnaciones	35

Figura 3-12 ASAP 2020 de la empresa Micromeritics	37
Figura 3-13 X Philips XPERT-PRO, XCelerator	37
Figura 3-14 Reactor tubular de lecho fijo empleado para los ensayos experimentales [23]	38
Figura 3-15 Bomba de jeringa con jeringa de 60 ml (derecha) y bomba peristáltica (izquierda)	38
Figura 3-16 Tubo de metal interior (derecha) e interior de horno tubular (izquierda)	39
Figura 3-17 Cestilla en la que se introducen los soportes catalíticos	39
Figura 3-18 Sistema de condensación	40
Figura 3-19 Analizador de gases	40
Figura 3-20 Zona de impulsión de la bomba peristáltica atascada	43
Figura 3-21 Jeringa de impulsión atascada por ferroceno precipitado	44
Figura 3-22 Llave en Y para introducir los dos caudales simultáneos	44
Figura 4-1 a) Isoterma de adsorción/ desorción de N ₂ de la dolomía y zeolita a 77K y b) Distribución del tamaño de poros de ambos soportes obtenido de la rama de desorción mediante el modelo BJH ...	46
Figura 4-2 Difractograma de los soportes naturales empleados a) Dolomía y b) Zeolita. Se muestra en rojo la Zeolita calcinada a 800°C	48
Figura 4-3 Resultados de ensayos base sin impregnación de catalizadores: alúmina (a), dolomía (b) y zeolita (c)	49
Figura 4-4 Comparativa de producción de H ₂ entre los 3 ensayos base sin impregnación catalizadores	50
Figura 4-5 Impregnaciones con SiO ₂ (x2), alumina(a) y dolomía(b)	50
Figura 4-6 Resultados a) Alúmina (x3 SiO ₂) + ferroceno (5%) y b) Dolomía (x3 SiO ₂) + ferroceno (10%)	51
Figura 4-7 Comparativa entre ensayos base sin catalizador y con el uso de ferroceno en disolución de glicerina	51
Figura 4-8 Ensayos alúmina (x1 SiO ₂) +disolución ferroceno (10%) con bomba peristaltica(a) bomba jeringa(b)	52
Figura 4-9 Disolución 50% glicerina y 50% tolueno + ferroceno, alúmina(a) y dolomía (b)	52
Figura 4-10 Disolución 80% glicerina y 20% tolueno + ferroceno, alúmina(a) y dolomía (b)	53
Figura 4-11 Comparativa entre ensayos base sin catalizador, con ferroceno en disolución y con ferroceno en disolución en tolueno, alúmina (a) y dolomía (b)	54
Figura 4-12 Ensayos con alúmina al 9,5 % sin activar (a), al 9,78% activado (b) y al 11,76% activado (c)	55
Figura 4-13 Comparativa entre los ensayos con Ni impregnado y ensayo base	56
Figura 4-14 Dolomía con Ni al 30,8% (a) y con Ni al 36,6% (b)	57
Figura 4-15 Comparativa entre los ensayos con Ni impregnado y ensayo base	58
Figura 4-16 Comparativa entre ensayos base sin catalizador, con ferroceno en disolución, con ferroceno en disolución en tolueno y con Ni, alúmina (a) y dolomía (b)	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Métodos de purificación del hidrogeno [26].....	25
Tabla 3-1 Ensayos realizados con sus características propias.....	42
Tabla 4-1 Superficie especifica y volumen de poro de zeolita y dolomía.....	47
Tabla 4-2 Valores máximos y medios de los ensayos característicos	60
Tabla 4-3 Eficiencia obtenida para cada ensayo con respecto al ensayo sin catalizador	60

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción y motivación

La COP26 en Glasgow marcó un hito en el compromiso global con la descarbonización, buscando limitar el calentamiento global. Las centrales térmicas, históricamente dominantes en la producción de energía, generan una significativa contaminación: emisiones de óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, gases de efecto invernadero y partículas. Estos contaminantes contribuyen al cambio climático, la acidificación de los océanos y la degradación de la calidad del aire, con graves consecuencias económicas y ambientales.

En este contexto, las energías renovables como hidroeléctrica, eólica o solar se presentan como alternativas cruciales para un futuro energético sostenible. Su carácter inagotable y la ausencia de emisiones contaminantes las convierten en elementos clave de la transición energética. Sin embargo, la variabilidad en su producción requiere la coexistencia con fuentes de energía convencionales para garantizar el suministro.

El H_2 emerge como un vector energético con gran potencial para contribuir a la reducción de la huella de carbono. Su versatilidad permite su uso tanto en motores de combustión interna como en pilas de combustible, generando únicamente vapor de agua. A pesar de las prometedoras perspectivas, la implementación a gran escala del H_2 enfrenta desafíos como los elevados costos de producción, la necesidad de infraestructuras específicas y la exigencia de alta pureza.

A pesar de estos obstáculos, el H_2 se vislumbra como una tecnología con un futuro prometedor. Su capacidad para ofrecer una autonomía comparable a los combustibles fósiles, junto con sus bajas emisiones, lo convierten en una opción atractiva como fuente limpia de energía. Su adopción generalizada dependerá de avances tecnológicos, inversiones y políticas públicas que impulsen su desarrollo y uso.

En conclusión, el hidrógeno se posiciona como un vector energético fundamental en la transición hacia la descarbonización. Si bien existen retos que superar, su potencial para reducir la dependencia de los combustibles fósiles y mitigar el cambio climático es innegable.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este TFG consiste en el incremento de la pureza en los procesos de obtención de H_2 por reformado de glicerina mediante el uso de diferentes soportes y catalizadores.

Como objetivos secundarios del trabajo, podemos destacar:

- Evaluación de tres soportes distintos, uno metálico y dos naturales.
- Evaluación del uso de ferroceno para la purificación de corrientes de gas con altos contenidos de carbono.
- Evaluación del níquel como catalizador impregnado en los soportes.
- Comparativa final de resultados teniendo en cuenta la cantidad de H_2 producido y el coste asociado a su proceso productivo.

1.3 Estructura del trabajo

Este trabajo de investigación constará de varias fases en la que se irán desarrollando los ensayos y mostrando los resultados obtenidos, las distintas fases que podemos destacar son las siguientes:

- Introducción y objetivos: En esta sección se presentará el contexto y la motivación del trabajo, detallando el problema que se aborda y su relevancia en el ámbito científico e industrial. Se expondrán los objetivos principales del estudio científico a realizar, así como la justificación de la elección del tema elegido y la metodología utilizada.
- Estado del arte: En este apartado realizaremos una contextualización global del tema que vamos a tratar, explicando la problemática actual concerniente a la utilización de combustibles fósiles y sus problemas derivados. Tras esto, introduciremos el H_2 como vector energético verde, se analizarán y describirán las formas más características de producción y purificación y por último se desarrollarán y explicarán las dos nuevas metodologías para la purificación de H_2 durante la fase de producción.
- Desarrollo experimental: Esta tercera parte del trabajo detalla el procedimiento experimental que se llevó a cabo en el reactor de hidrogeno. Se explicarán los distintos materiales empleados, desde los catalizadores hasta las disoluciones introducidas, tras ello se hará una revisión exhaustiva de cada uno de los ensayos abordados y por último se describirán los métodos de caracterización de los materiales utilizados.
- Resultados obtenidos: en este apartado, se explicarán los resultados de las caracterizaciones de materiales realizadas en el apartado anterior. Tras esto, se hará un estudio gráfico de cada uno de los ensayos realizados, explicando brevemente como transcurrió y cuáles fueron sus resultados de generación de H_2 . Por último, se realizó una comparativa de eficiencia del proceso entre con los mejores ensayos.
- Conclusiones y líneas futuras: finalmente, se hizo una revisión y congregación de todos los resultados obtenidos anteriormente. Se analizó la eficacia de los ensayos realizados y se determinaron cuales habían dado los mejores resultados de purificación de H_2 . También se detallaron futuras líneas de investigación relacionadas para poder continuar con desarrollo de mejores resultados y nuevos métodos.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Situación energética actual

2.1.1 Crisis de los combustibles fósiles e impacto ambiental

Históricamente, los combustibles fósiles han dominado la matriz energética mundial. Si bien se han producido avances significativos en el desarrollo de energías renovables, los hidrocarburos continúan siendo la principal fuente de energía primaria. En la actualidad, más del 60% de la electricidad a nivel global se genera a partir de combustibles fósiles, siendo el carbón el principal contribuyente, con una participación del 35%. A pesar de esto, en los últimos años la transición energética ha sufrido un gran avance debido principalmente a dos factores: la seguridad energética y económica y el cambio climático. Actualmente, las energías renovables, aunque aún en menor medida que los combustibles fósiles, generan en torno al 40% de la energía eléctrica total, repartándose de forma aproximada estas en un 15% la hidráulica, un 9% la nuclear, un 7,6% la eólica y un 4,5% la solar [1].

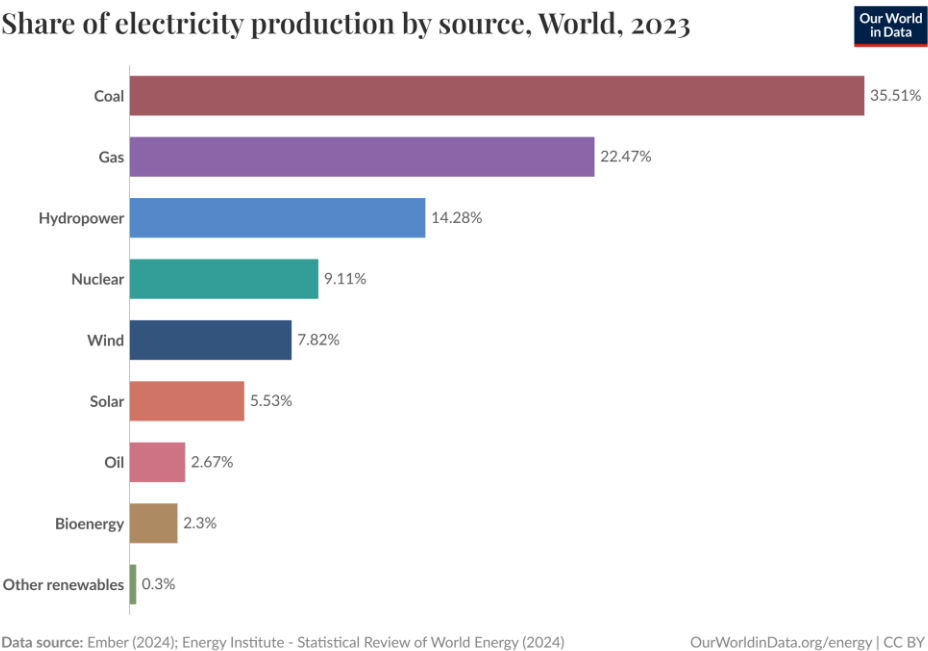


Figura 2-1 Contribución de distintas fuentes a la producción eléctrica mundial 2023 [2]

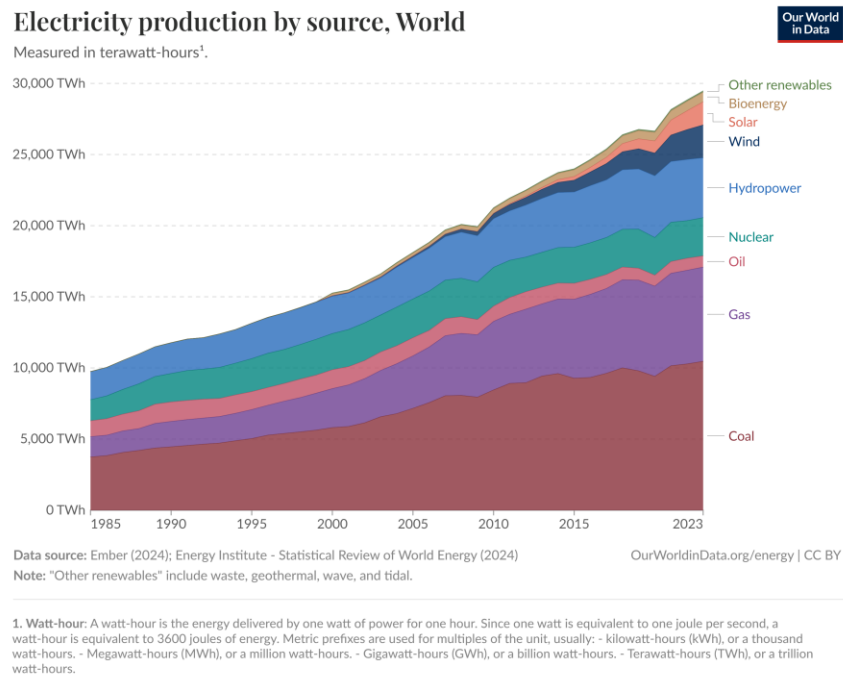


Figura 2-2 Evolución de la producción de electricidad por procedencia (1985-2023) [2]

Un factor primordial que ha impulsado el desarrollo de las energías renovables es la necesidad de reducir la dependencia energética global. Actualmente, la producción de energía se concentra en un reducido número de países productores de combustibles fósiles, lo que limita el desarrollo de los países consumidores y los vuelve vulnerables a las fluctuaciones del mercado energético. El gran desarrollo de las tecnologías renovables ha dado una gran competitividad frente a los combustibles fósiles y ha asegurado la dependencia energética de los países consumidores. La energía eólica y solar ya generan más del 12% de la electricidad mundial y en 2022 fueron responsables de aproximadamente el 80% del crecimiento de la demanda energética. Si nos centramos en la Unión Europea, la energía eólica y la solar superaron el 22% de la energía utilizada, que superó el 20% del gas natural y el 16% del carbón [1].

Por otro lado, en el ámbito energético, el cambio climático representa un desafío que afecta a prácticamente todo el mundo. Sin embargo, con el avance de las nuevas tecnologías renovables, es posible reducir su impacto. Es imperativo, a nivel global, eliminar las fuentes de carbono y mitigar así los efectos del cambio climático.

Dentro de las medidas de mitigación del cambio climático y reducción mundial del CO₂, el hidrógeno está emergiendo como una solución clave. Entre los factores que facilitan su despliegue exitoso se encuentran la disponibilidad de una red de gas que simplifica su transporte y la interconexión entre las redes de gas y electricidad. Este contexto ha permitido que el hidrógeno con bajas emisiones de CO₂ se incluya en diversos planes nacionales y en el Pacto Verde Europeo[3].

Aunque los avances tecnológicos han reducido los costes de producción y utilización del hidrógeno, se prevén mejoras futuras. Es crucial escalar las tecnologías para su comercialización eficaz y definir una hoja de ruta que optimice las inversiones necesarias para su implementación. El hidrógeno tiene características que lo convierten en un elemento renovable capaz de proporcionar energía segura, competitiva y libre de emisiones de CO₂[3].

A pesar de sus beneficios, la introducción del hidrógeno en el panorama energético global es aún incipiente. Por ello, hay que analizar las razones detrás de esta baja penetración y las tendencias actuales, así desarrollar una la ruta tecnológica que permitirá su consolidación como un vector energético viable en los próximos años[3].

2.2 Vectores energéticos verdes

Un vector energético es un medio para almacenar y transportar energía, permitiendo que sea utilizada cuando y donde se necesite. Por ello, cuando se habla de vectores energéticos verdes, nos referimos a aquellos tipos de energía que provienen de fuentes renovables y sostenibles, como la solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica o biomasa. Estos vectores tienen un bajo impacto ambiental y contribuyen a la reducción de los gases de efecto invernadero y a mitigar el cambio climático.

Entre los vectores energéticos verdes, también encontramos nuevos tipos de combustibles y formas de generar energía eléctrica de forma limpia, eliminando la mayoría de los gases contaminantes.

2.2.1 Biocombustibles

Los biocombustibles son una alternativa para la utilización de combustibles fósiles, estos se obtienen a partir de la biomasa, es decir, de materia orgánica en descomposición procedente de plantas, animales o distintos residuos.

Entre los distintos biocombustibles, destacan los siguientes:

- **Bioetanol:** es un alcohol producido mediante la fermentación de azúcares presentes en plantas como la caña de azúcar, el maíz o la remolacha. El bioetanol se mezcla con la gasolina para mejorar su octanaje y reducir las emisiones. Sin embargo, su producción a gran escala puede competir con la producción de alimentos, generando controversia[4].
- **Biodiesel:** se obtiene a partir de aceites vegetales (soja, colza, girasol) o grasas animales mediante un proceso de transesterificación. El biodiesel puede utilizarse solo o mezclado con diésel, su combinación al igual que el bioetanol mejora sus propiedades y reduce las emisiones de partículas[4].
- **Biogás purificado o biometano:** es un gas que se produce a partir de la fermentación de materia orgánica en un tratamiento en ausencia de oxígeno y con la acción de distintos tipos de bacterias (digestión anaeróbica). El biogás es similar al gas natural fósil, lo que facilita su transporte y uso directo por la red actual sin necesidad de adaptar la red de gas existente[5].

2.2.2 Combustibles sintéticos

Los combustibles sintéticos son los creados a partir de hidrogeno renovable y CO₂. La producción de combustibles sintéticos comienza con la electrólisis del agua utilizando electricidad proveniente de fuentes renovables como puede ser la energía eólica. Este proceso separa el agua en sus componentes básicos: hidrógeno y oxígeno. Simultáneamente, se captura dióxido de carbono (CO₂) de la atmósfera o de procesos industriales.

En una planta especializada, el hidrógeno y el CO₂ reaccionan en condiciones controladas para sintetizar combustibles líquidos o gaseosos, como puede ser el metano. Esto significa que la huella de carbono de la producción de estos combustibles es prácticamente nula[6,7].

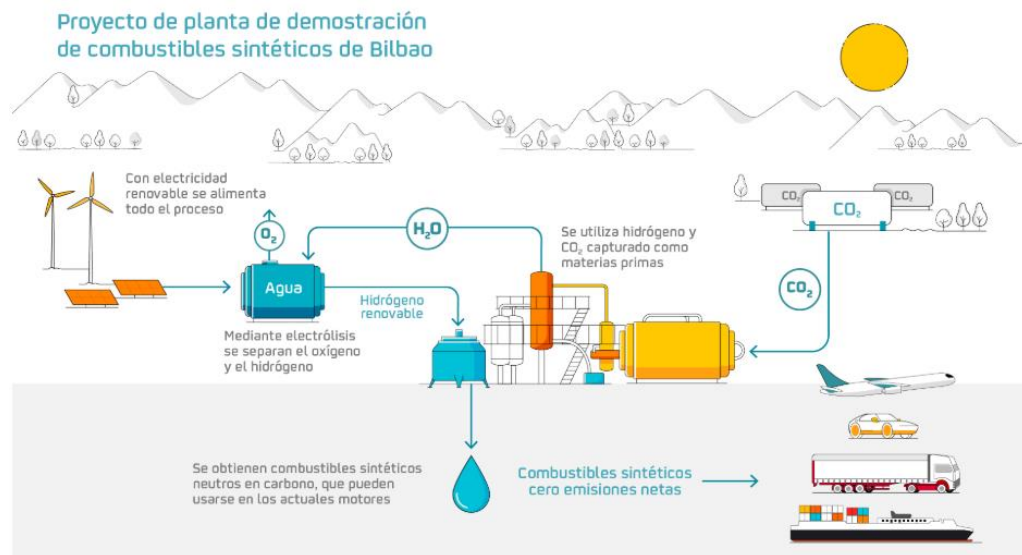


Figura 2-3 Proceso de creación de combustibles sintéticos [7]

2.2.3 Gas natural

El gas natural es un elemento muy abundante en la corteza terrestre, posiblemente el hidrocarburo más abundante. Se trata de un hidrocarburo esencialmente formado a partir de metano (CH_4), con una pequeña proporción de otros hidrocarburos saturados como el etano (C_2H_6), el propano (C_3H_8) y el butano (C_4H_{10})[8,9].

El gas natural se considera una energía más limpia en comparación con otros recursos fósiles como el carbón y el petróleo, ya que, al realizarse la reacción de combustión, produce aproximadamente un 50% menos de CO_2 que el carbón y un 30% menos que el petróleo para la misma cantidad de energía producida, lo que lo convierte en una alternativa más respetuosa con el medio ambiente. A pesar de esto, la extracción y transporte pueden causar derrames y fugas de metano, un potente gas de efecto invernadero[10].

Dos características importantes del gas natural que suponen un importante motivo para su utilización como vector energético es su elevada eficiencia energética y su reducido costo. La combustión del gas natural es más eficiente que la de otros combustibles fósiles, lo que significa que se obtiene más energía por unidad de gas a un coste más reducido. Además, el gas natural también se caracteriza por su versatilidad ya que puede ser empleado para la generación de electricidad, calefacción de edificios e incluso alimentación de medios de transporte en vehículos de gas natural comprimido (GNC) y gas natural licuado (GNL)[11].

El futuro del gas natural es incierto, algunas personas lo ven como un vector energético verde, otras como una transición hacia fuentes de energía más limpias y otros argumentan que la inversión en energías renovables debería ser la prioridad.

2.2.4 Baterías

Existen numerosas situaciones en las que se requiere disponer de esta energía sin acceso a dicha red. Una de las principales limitaciones de la energía eléctrica es la dificultad que presenta su almacenamiento. Las baterías son una de las pocas formas fiables de almacenamiento, permitiendo disponer de energía eléctrica a demanda sin depender de la red.

Las baterías pueden ser consideradas vectores energéticos verdes, especialmente cuando se utilizan en combinación con energías renovables. Su capacidad para almacenar la energía generada por fuentes renovables como la solar y la eólica durante los períodos de sobreproducción y liberarla cuando la

demanda es mayor, contribuye a compensar la intermitencia de estas fuentes y a mantener un suministro de energía constante[12].

Entre las ventajas de las baterías, destacan su alta eficiencia energética, especialmente las de iones de litio, que minimizan las pérdidas durante el almacenamiento y la liberación de energía. Estas son las más extendidas en el mercado automovilístico. Su compatibilidad con energías renovables permite gestionar el exceso de energía generada por estas fuentes, equilibrando la oferta y la demanda. Entre las ventajas del uso de baterías, su uso contribuye a la reducción de emisiones al disminuir la dependencia de combustibles fósiles, siempre que la fuente de la energía eléctrica provenga de fuentes renovables. Además, la versatilidad de las baterías permite su aplicación en diversos ámbitos, desde vehículos eléctricos hasta sistemas de almacenamiento de energía para hogares y empresas[12,13].

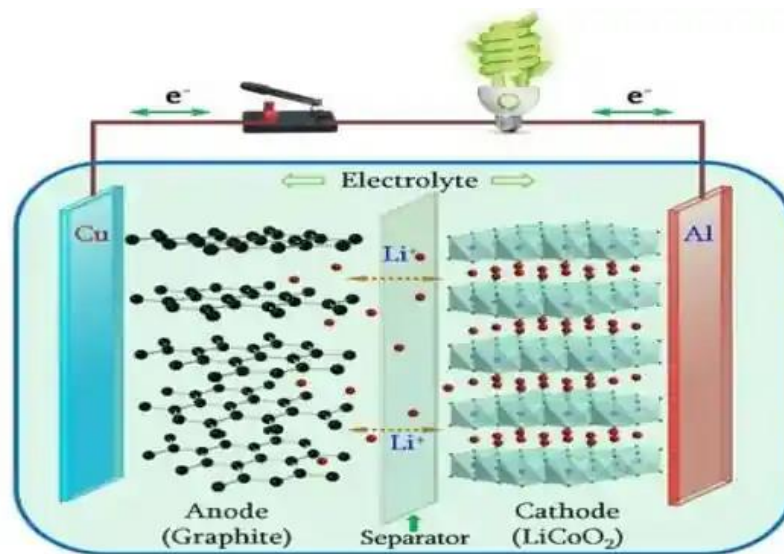


Figura 2-4 Funcionamiento de una batería [13]

No obstante, las baterías también presentan desventajas. La extracción de materiales como el litio y el cobalto, necesarios para su fabricación, puede generar un impacto ambiental significativo, incluyendo la destrucción de hábitats y la contaminación del agua. Los costos iniciales de las baterías pueden ser elevados, lo que puede limitar su adopción masiva. El reciclaje de las baterías, si bien es posible, puede ser complejo y costoso, y no todos los materiales pueden ser recuperados eficientemente. Asimismo, las baterías pueden auto descargarse y degradarse con el tiempo, lo que reduce su capacidad y eficiencia[14].

2.2.5 Hidrogeno verde y pilas de combustible

El hidrógeno verde es aquel producido de manera sostenible mediante energías renovables, sin generar emisiones contaminantes. Aunque ha sido objeto de investigación por más de cinco décadas, en los últimos años ha ganado relevancia debido a su potencial para la descarbonización y el desarrollo tecnológico, además de la disminución de los costos de infraestructura.

Este tipo de hidrógeno tiene un gran valor en la mitigación del cambio climático, ya que puede reemplazar a los combustibles fósiles en sectores difíciles de descarbonizar y sirve como sistema de almacenamiento de energía. La manera más extendida de producir hidrogeno verde es mediante la electrólisis del agua, que utiliza electricidad de fuentes renovables para separar el hidrógeno y el oxígeno del agua, es el método de producción más adecuado y el más apoyado por las industrias y gobiernos, especialmente con la creciente implantación de plantas de energía renovable a nivel mundial [15].

Aparte de la electrólisis, que tiene la ventaja de ser completamente libre de emisiones si la fuente de electricidad procede de recursos renovables, tenemos otros métodos de producción de hidrógeno, como pueden ser la gasificación de biomasa o el reformado de hidrocarburos con captura de carbono.

Otra forma de aprovechamiento del hidrogeno verde como vector energético, es la utilización de pilas de hidrogeno, las pilas de combustible son dispositivos basados en celdas electroquímicas que transforman directamente los combustibles en energía eléctrica a través de una reacción de oxidación-reducción, sin la necesidad de una combustión y así eliminan las perdidas termodinámicas asociadas a las combustiones de recursos fósiles, es decir , su eficiencia no está limitada por el Teorema de Carnot [6].

El proceso de funcionamiento de una pila de combustible es el siguiente, tenemos dos partes diferenciadas, el ánodo y el cátodo, separados por un electrolito. En el ánodo, donde se suministra el combustible, hidrógeno, ocurre la reacción de oxidación, liberándose electrones al circuito externo. Simultáneamente, en el cátodo, donde se introduce el oxidante, normalmente oxígeno, los electrones provenientes del ánodo son recibidos, teniendo lugar la reducción. El flujo de electrones generado desde el ánodo hacia el cátodo genera la corriente eléctrica. El electrolito, además de separar físicamente los electrodos, facilita el transporte de protones, iones óxido u otras especies iónicas entre ellos, siendo a su vez aislante electrónico[16].

El hidrógeno, gracias a su alta reactividad electroquímica y su relativa facilidad de obtención a partir de diversas fuentes, se erige como el combustible predilecto en las pilas de combustible. Estas pilas destacan por su alta eficiencia, su compatibilidad medioambiental, su modularidad y su versatilidad en cuanto a combustibles, pudiendo utilizar cualquier compuesto susceptible de oxidación [17].

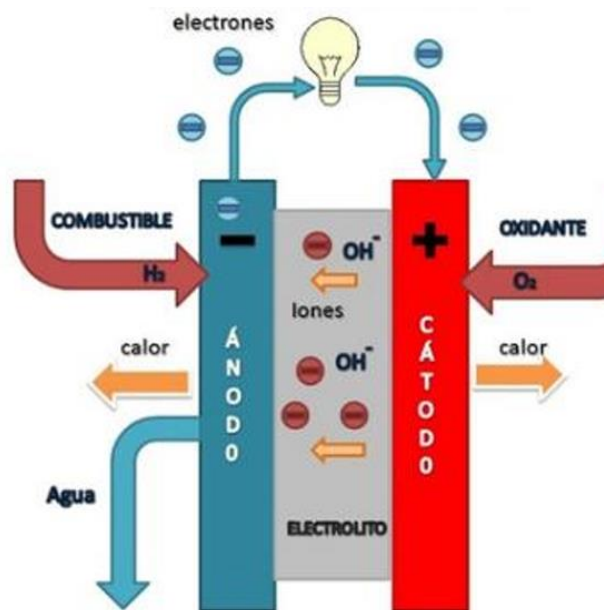


Figura 2-5 Pila de combustible de hidrogeno [16]

2.3 Métodos de producción de hidrógeno

En la actualidad existen muchos métodos de producción de H_2 , pero no todos tienen la misma relevancia e impacto en la producción global de H_2 . Actualmente la mayoría de métodos de producción de H_2 aún utilizan recursos fósiles, en concreto, el 48% es producido a través de gas natural (240 mil millones de metros cúbicos/año), 30% a partir de petróleo (150 mil millones de metros cúbicos/año), 18% a partir del carbón (90 mil millones de metros cúbicos/año), mientras que la electrólisis solamente se produce un 4% (20 mil millones de metros cúbicos/año)[6].

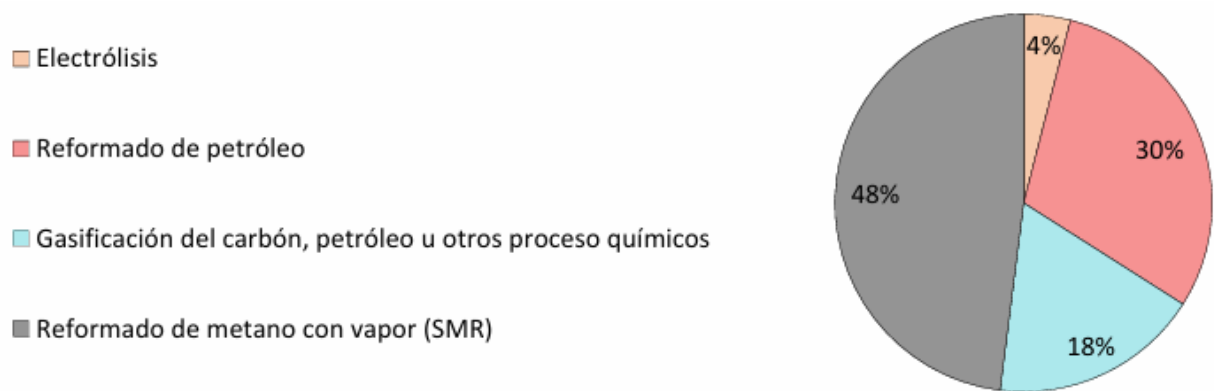


Figura 2-6 Clasificación del mercado de hidrogeno mundial a partir del método de producción [18]

Actualmente, se estima que la producción mundial de hidrógeno ronda los 60//70 millones de toneladas anuales. Sin embargo, apenas una pequeña fracción se destina a la generación de energía, en su mayoría se utiliza en aplicaciones espaciales.

Aproximadamente la mitad de la producción mundial se utiliza para la fabricación de fertilizantes a base de amoníaco. Además, el hidrógeno se emplea en la producción de metanol y peróxido de hidrógeno. También se utiliza para hidrogenar aceites orgánicos comestibles derivados de vegetales como soja, cacahuets, cereales y pescado, así como para la refrigeración de motores y generadores. No obstante, el mayor impacto del hidrógeno se observa en la industria petroquímica, donde se emplea desde hace tiempo como materia prima en una amplia gama de productos derivados del petróleo. Su uso permite reducir la cantidad de partículas, compuestos aromáticos y, sobre todo, azufres presentes en la gasolina y el gasóleo[19].

Dentro de los métodos de producción de H_2 , existen diversos métodos en función de la técnica que se utilice y el recurso primario del que partamos, entre estos métodos, podemos destacar los siguientes.

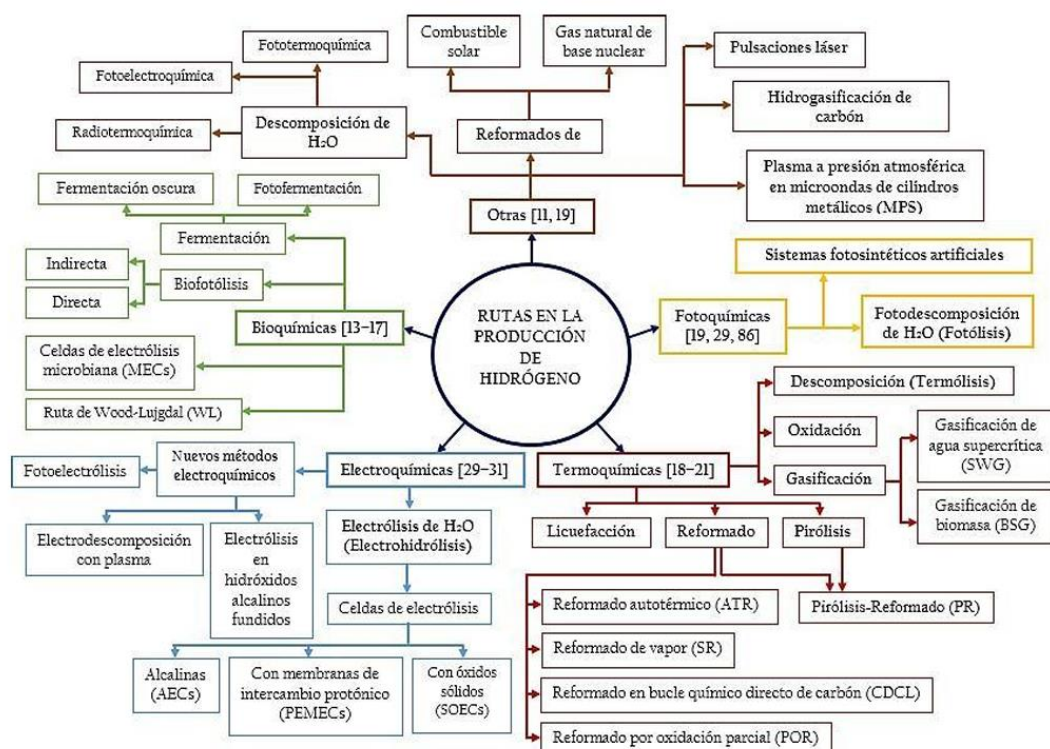


Figura 2-7 Esquema de los procesos de producción de hidrogeno [19]

2.3.1 Métodos de reformado de hidrocarburos

El reformado de hidrocarburos es un proceso en el que se convierte combustibles de hidrocarburos en H_2 . Para lograrlo, se utilizan las técnicas de reformado, que generalmente involucran vapor en una reacción endotérmica u oxidación parcial en una reacción exotérmica. Estas dos técnicas se conocen como reformado al vapor o reformado de oxidación parcial respectivamente. La combinación de estas dos reacciones da lugar al reformado autotérmico[20,21].

2.3.1.1 Reformado al vapor (SR)

El método de reformado con vapor (SR) es un proceso catalítico que convierte hidrocarburos, principalmente gas natural y vapor de agua en hidrógeno y óxidos de carbono. Este proceso típicamente ocurre a temperaturas entre 700-850 °C y presiones entre 3 y 25 bar. Es el método actual más utilizado para la producción de hidrógeno a nivel industrial con una eficiencia entre el 74% y el 85%. Este proceso incluye tres pasos principales:

- Reformado o generación de gas de síntesis: Se genera una mezcla de hidrógeno y óxidos de carbono (syngas) a partir del gas metano (CH_4) y el vapor de agua.
- Cambio de agua-gas (WGS): El monóxido de carbono (CO) reacciona con vapor para producir hidrógeno adicional y dióxido de carbono (CO_2).
- Metanización o purificación de gases: Se eliminan los óxidos de carbono no deseados, como el CO, para obtener hidrógeno puro.

Las emisiones pueden reducirse considerablemente mediante la captura y el almacenamiento de CO_2 (CCS), donde el CO_2 se captura e inyecta en depósitos geológicos o en el océano[20,21].

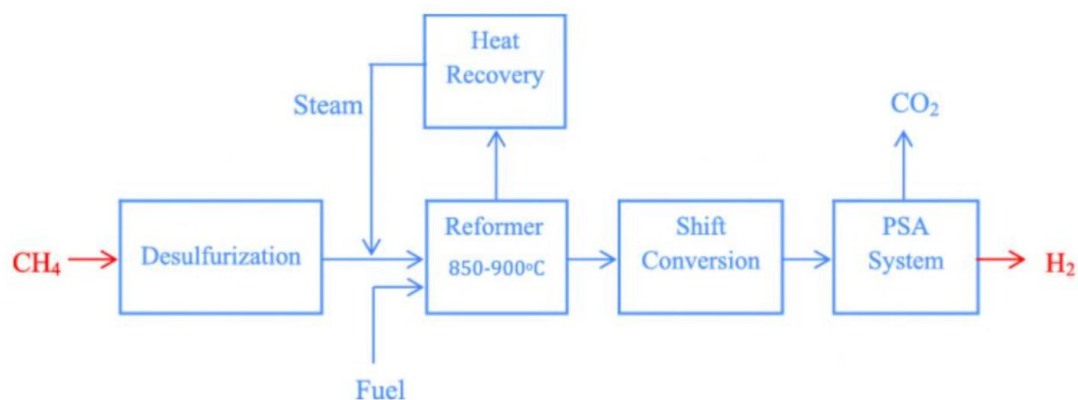


Figura 2-8 Proceso de reformado al vapor [21]

2.3.1.2 Reformado de oxidación parcial (POX)

El método de oxidación parcial (POX) es un proceso que convierte vapor, oxígeno e hidrocarburos en hidrógeno y óxidos de carbono. Este proceso puede ser catalítico o no catalítico y sus rendimientos están entre el 60% y el 75%.

- Proceso catalítico: Ocurre a aproximadamente 950°C y utiliza materias primas que van desde metano hasta nafta.
- Proceso no catalítico: Ocurre a 1150-1315°C y puede utilizar hidrocarburos, incluyendo metano, petróleo pesado y carbón.

En ambos procesos, después de eliminar el azufre, se utiliza oxígeno puro para oxidar parcialmente la materia prima de hidrocarburo, lo que eleva los costes de planta de producción. El gas de síntesis (H_2

+ CO) resultante se trata de la misma manera que el gas producido por el proceso de reformado con vapor (SR) , pasándose por el reactor WGS y luego por el proceso de metanización[20,21].

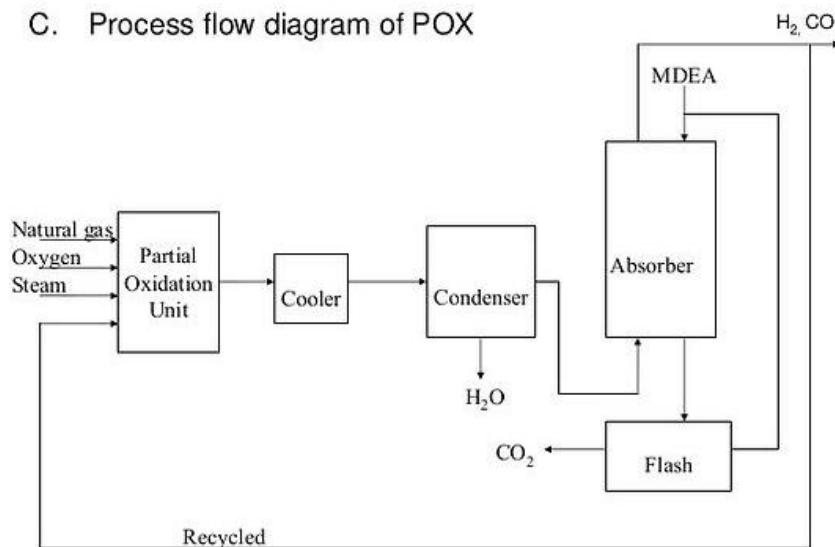


Figura 2-9 Proceso de reformado de oxidación parcial [20]

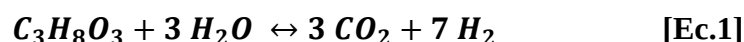
2.3.1.3 Reformado autotérmico (ATR)

El método de reformado autotérmico (ATR) es un proceso que combina la oxidación parcial exotérmica (POX) que genera el calor de la reacción, con el reformado endotérmico con vapor (SR) para aumentar la producción de hidrógeno. La reacción total es exotérmica, lo que significa que se desprende calor durante el proceso, siendo la temperatura del reactor entre 950-1100 °C y la presión de operación superior a los 100 bares. En este proceso, se inyectan vapor y oxígeno/aire en el reformador, lo que provoca que las reacciones de reformación y oxidación se produzcan simultáneamente[21].

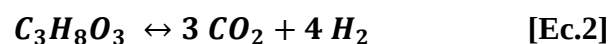
2.3.2 Reformado de glicerina

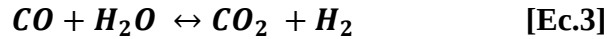
Aparte del reformado de hidrocarburos, actualmente está teniendo un gran auge el desarrollo del proceso de reformado de la glicerina en el que, en presencia de un oxidante, se rompen los enlaces y se genera hidrógeno.

El reformado de glicerina tiene distintas ventajas, en primer lugar, temperaturas más bajas que las utilizadas en los procesos de reformado de hidrocarburos (700–900 °C). Además, a través de la reacción global de reformado con vapor, utilizando el agua como agente oxidante, es posible producir 7 moles de hidrógeno por cada mol de glicerina[22]:



Esta reacción tiene lugar debido a la combinación de la reacción de descomposición de la glicerina y tres veces la reacción de intercambio gas-vapor de agua y normalmente no excede de una pureza del 70%.



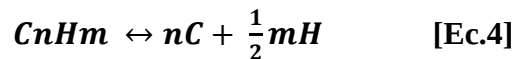


Además de las reacciones principales, se generan subproductos a partir de reacciones secundarias. El conjunto de gases resultante, denominado gas de síntesis está compuesto por hidrógeno, metano, dióxido y monóxido de carbono. Este gas puede aprovecharse para generar calor y electricidad, producir hidrógeno, o sintetizar combustibles líquidos como amoníaco y metanol.

El reformado del glicerol para obtener hidrógeno requiere mejoras, ya que la formación de metano y coque reduce la tasa y pureza del hidrógeno. No obstante, una alta temperatura, baja presión y una alta relación molar agua/glicerol favorecen la producción de hidrógeno en concentraciones rentables[23].

2.3.3 Pirolisis de hidrocarburos

La pirólisis de hidrocarburos (CHs) es un proceso en el que el hidrocarburo sirve como única fuente de hidrógeno. Este proceso implica la descomposición térmica del hidrocarburo en ausencia de oxígeno. La descomposición termo-catalítica de hidrocarburos líquidos ligeros (punto de ebullición entre 50-200°C) produce carbono elemental e hidrógeno[21].



Mientras que las fracciones residuales pesadas (punto de ebullición superior a 350°C) tenemos dos pasos para la producción de hidrógeno, la hidrogasificación y el craqueo de metano. El proceso de pirólisis tiene una gran eficiencia pudiendo convertir una alta proporción de la materia prima en productos valiosos, pero tiene las desventajas de requerir un alto consumo de energía debido a las altas temperaturas de trabajo y la emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes[21].

2.3.4 Pirolisis de la biomasa

La pirólisis de la biomasa es un proceso termoquímico que consiste en calentar biomasa a una temperatura de entre 377-527 °C y a una presión de 0.1-0.5 MPa en ausencia de oxígeno. Este proceso genera aceites líquidos (bio-oil), carbón sólido (biochar) y compuestos gaseosos, entre los que se incluye el H₂. La pirólisis de biomasa se lleva a cabo en ausencia total de oxígeno, excepto en los casos en que se permite la combustión parcial para proporcionar la energía térmica necesaria para el proceso. El metano y otros gases de hidrocarburos producidos pueden reformarse con vapor para generar más hidrógeno. Luego, se aplica la reacción WGS para convertir el CO₂ con vapor de agua en CO₂ e hidrógeno[21].

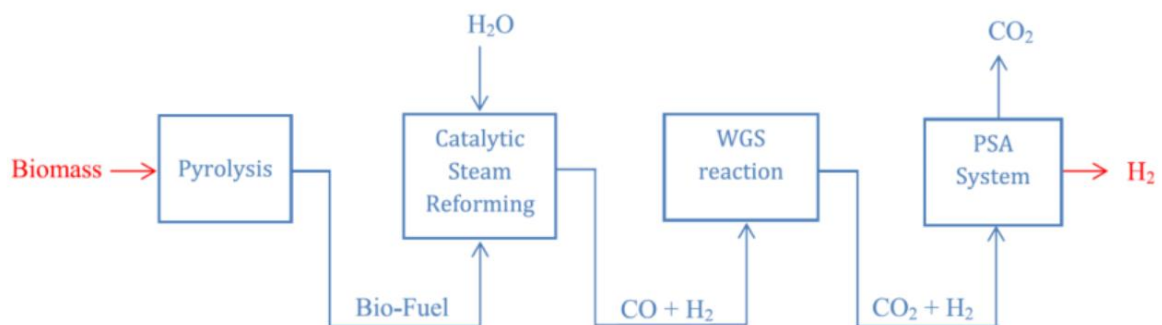
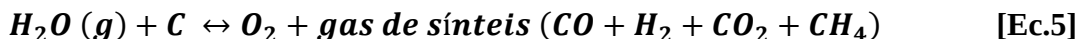


Figura 2-10 Proceso de pirólisis de la biomasa [21]

2.3.5 Gasificación del carbón

El proceso de gasificación se lleva a cabo en un reactor llamado gasificador, donde el carbón se somete a altas temperaturas (generalmente superiores a 700°C) y a una atmósfera controlada, con cantidades limitadas de oxígeno y/o vapor de agua. El proceso tiene varias etapas, en la primera etapa el carbón se descompone formando un gas compuesto por H_2 , CO e impurezas (CO_2 y CH_4). Tras esto, el CO de la etapa anterior se transforma en CO_2 al reaccionar con agua, obteniéndose también H_2 [20,21].



2.3.6 Gasificación la biomasa

La gasificación de biomasa es un proceso termoquímico que convierte biomasa en un combustible gaseoso, conocido como gas de síntesis. El proceso se lleva a cabo utilizando un agente de gasificación, como aire, oxígeno y/o vapor, a temperaturas que oscilan entre 500 y 1400 °C. La presión puede variar desde la atmosférica hasta 30 bar, dependiendo de la escala de la planta y la aplicación final del gas de síntesis. El tipo de reactor utilizado también varía según el flujo y la velocidad del agente gasificante.

Durante la gasificación, ocurren una serie de reacciones químicas, en primer lugar, tiene lugar la pirolisis de la biomasa, donde esta se descompone en combustos volátiles y carbón debido a las altas temperaturas. Tras esto, tiene lugar la gasificación, cuando los productos resultantes de la pirolisis actúan con el compuesto gasificante (aire, oxígeno o vapor) produciendo gas de síntesis. El gas de síntesis reacciona con el agua produciendo H_2 y CO_2 [20,21].

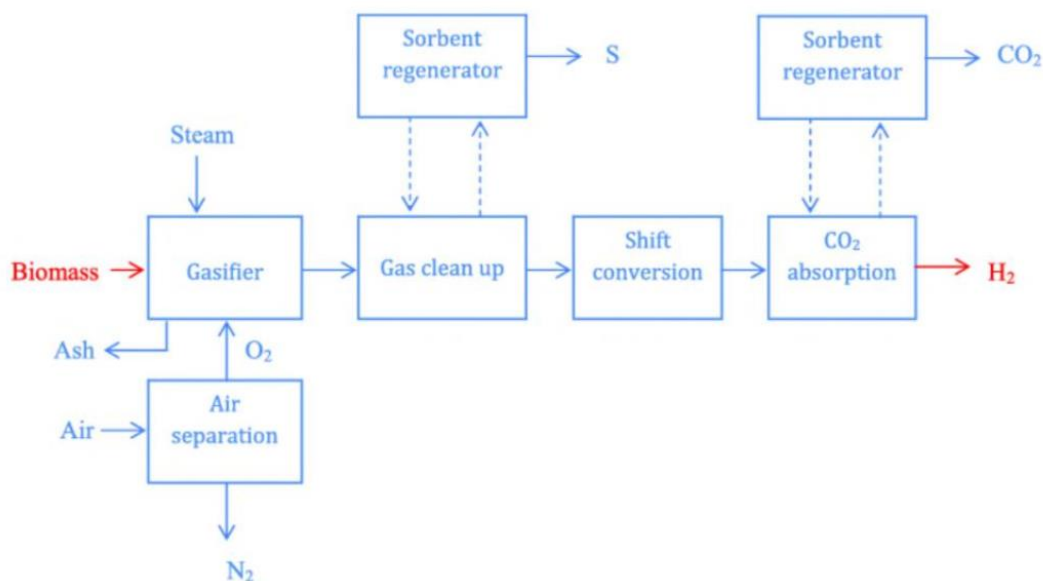
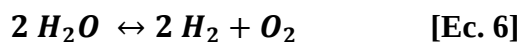


Figura 2-11 Proceso de gasificación de la biomasa [21]

El agua es el bien más abundante del planeta, y se puede utilizar para obtener H_2 . Los procesos de **hidrólisis** o “división de agua” son los siguientes:

2.3.7 Electrólisis

La electrólisis del agua es un proceso electroquímico que se basa en la división de las moléculas de agua en sus componentes elementales, hidrógeno y oxígeno, ha demostrado ser una técnica eficiente y confiable para la generación de hidrógeno de alta pureza.



La electrólisis del agua se basa en la aplicación de una corriente eléctrica a través de un electrolito acuoso, en el que se encuentran sumergidos dos electrodos, el ánodo y el cátodo. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, se desencadenan una serie de reacciones químicas que resultan en la división de las moléculas de agua[21].

En el cátodo, donde se produce la reducción, los iones de hidrógeno (H^+) presentes en el electrolito capturan electrones y se combinan para formar hidrógeno gaseoso (H_2). Por el contrario, en el ánodo, donde se produce la oxidación, las moléculas de agua liberan electrones y se descomponen para formar oxígeno gaseoso (O_2) y protones (H^+), que migran hacia el cátodo para continuar el ciclo[21,24]

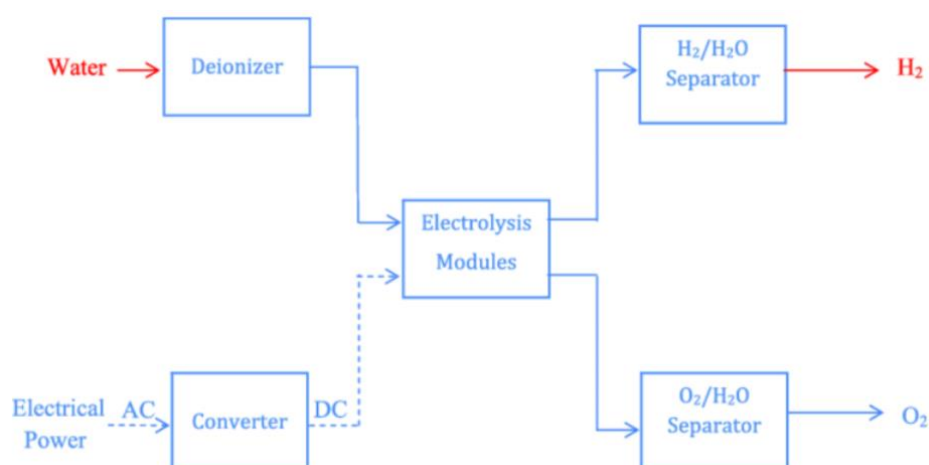


Figura 2-12 Proceso de electrólisis del agua [21]

Existen diferentes tipos de electrolizadores que se utilizan comúnmente en la industria, cada uno con sus propias características y ventajas.

Teniendo en cuenta estos tipos, los tres tipos principales de electrólisis son:

2.3.7.1 Electrólisis alcalina

La electrólisis alcalina utiliza un líquido alcalino como electrolito para guiar la corriente eléctrica. El hidróxido de potasio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH), con una concentración del 20 al 30%, son los dos principales. Se utilizan electrodos que son buenos conductores y resistentes a los agentes corrosivos, ya que el electrolito alcalino puede dañarlos. En el proceso de generación de hidrógeno, el Níquel, Cobalto o Hierro se utilizan como ánodo y el Níquel con Platino promovido con carbón activo como cátodo[3,25].

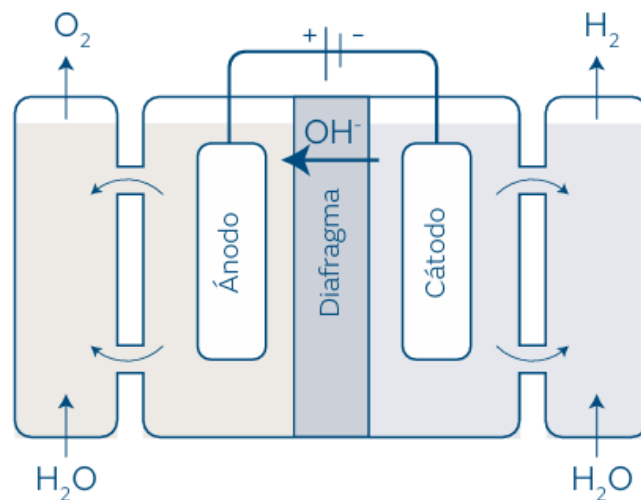


Figura 2-13 Electrolizador alcalino [3]

2.3.7.2 Electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM)

La electrólisis de membrana aniónica es un tipo de electrólisis que utiliza una membrana aniónica para separar el ánodo y el cátodo, que suelen ser de metales nobles como el platino o el iridio. La membrana permite el paso de aniones y restringe el de cationes. En este proceso, el agua se introduce en el ánodo, donde se descompone en oxígeno y protones (H^+) mediante la aplicación de corriente eléctrica. Los protones se desplazan a través de la membrana hacia el cátodo, donde se combinan con electrones para formar hidrógeno.

Este tipo de electrolizadores presentan ventajas significativas como la producción de hidrógeno de alta pureza, menor consumo energético, seguridad, facilidad de mantenimiento y su carácter de energía verde por su eficiencia y baja contaminación. No obstante, existen desventajas importantes como el elevado costo de los electrodos, fabricados con metales nobles, y la sensibilidad de la membrana utilizada [3,25].

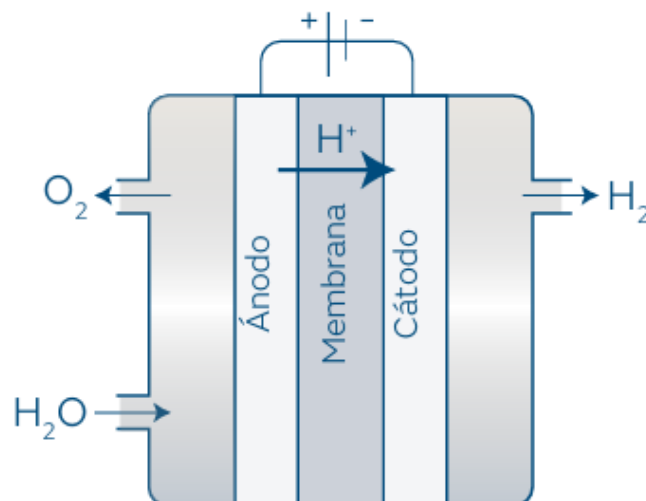


Figura 2-14 Electrolizador de membrana de intercambio de protones [3]

2.3.7.3 Electrolizadores de óxido sólido (SOEC)

Los electrolizadores de óxido sólido (SOEC) son una tecnología prometedora para la producción eficiente de hidrógeno a partir de vapor de agua. Utilizan un electrolito cerámico sólido que conduce iones de óxido a altas temperaturas (700-1000°C), lo que les permite alcanzar una mayor eficiencia en comparación con otros tipos de electrolizadores. Aunque requieren altas temperaturas de operación, lo que puede generar desafíos de durabilidad y costo, los SOEC ofrecen la ventaja de poder utilizar otros combustibles además del agua, como el carbono o biomasa, para reducir los costes [3,25]

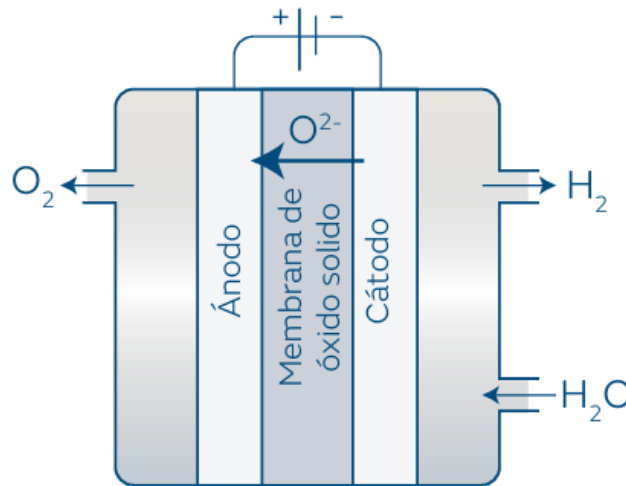


Figura 2-15 Electrolizador de oxido solido [3]

2.3.8 Fotoelectrólisis

La fotólisis es un proceso donde la energía de la luz visible, con ayuda de fotocatalizadores, se utiliza para descomponer el agua en hidrógeno (H) y oxígeno (O). La fotoelectrólisis es similar a la electrólisis, pero utiliza materiales semiconductores para absorber la luz solar y dividir el agua. Cuando un fotón con suficiente energía golpea el ánodo semiconductor, se generan pares de electrones y huecos. Los huecos oxidan el agua para producir oxígeno y protones (H⁺), mientras que los electrones fluyen al cátodo para formar hidrógeno[21].

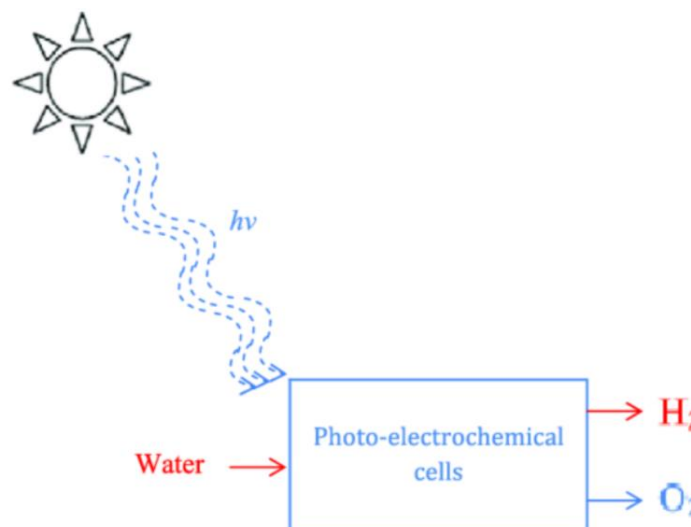


Figura 2-16 Proceso de fotoelectrólisis [21]

2.3.9 Termólisis

La termólisis es un proceso que descompone el agua en hidrógeno y oxígeno utilizando altas temperaturas (generalmente más de 2500 °C). Sin embargo, alcanzar estas temperaturas de manera sostenible es un desafío. Para reducir la temperatura requerida, se han desarrollado ciclos termoquímicos. Estos ciclos utilizan una serie de reacciones químicas a diferentes temperaturas para convertir el calor en energía química en forma de hidrógeno. La energía para la termólisis puede provenir de fuentes solares o nucleares. La energía solar concentrada a gran escala, obtenida mediante tecnologías termosolares es de especial interés [21].

En la actualidad, los ciclos termoquímicos de baja temperatura más prometedores son los de Cu-Cl y Mg-Cl. Estos ciclos no liberan gases de efecto invernadero y requieren menos calor en torno a 550 °C.

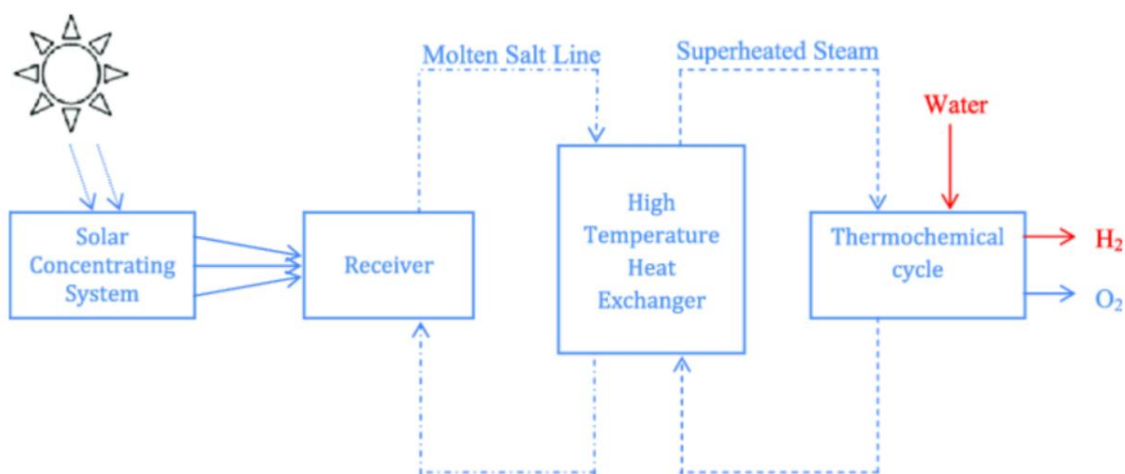


Figura 2-17 Proceso de termólisis [21]

2.4 Métodos de purificación de hidrogeno

Los procesos de producción de H₂ nos dan la respuesta a la producción de este elemento, sin embargo, en la mayoría de los casos, la pureza de los gases producto de estos procesos es inadecuada para su posterior utilización ya que el porcentaje de H₂ es insuficiente. Por este motivo, se han desarrollado diversos métodos que permiten aumentar la pureza de los gases de los procesos de producción, adaptando su composición según la posterior utilización.

Dependiendo de la aplicación para la que se utilice el hidrogeno, se necesitaran unos niveles de H₂ determinados. En el caso del enfriamiento de rotores, se exige una pureza mínima del 90%, pero esta pureza es insuficiente para otras aplicaciones, en la hidrodesulfuración o la formación de metanol o amoníaco, se necesita de una pureza muy alta de H₂ debido a que la presencia de impurezas puede dañar y envenenar los catalizadores empleados en los reactores de estos procesos[26].

Para el uso del hidrógeno como combustible, también se requiere una pureza muy elevada ya que las impurezas disminuyen su poder calorífico. En celdas electroquímicas (pilas de combustible), la potencia ofrecida es menor para un mismo voltaje debido a la menor densidad de corriente causada por los contaminantes. En ambos casos, la presencia de impurezas resulta en una disminución del rendimiento del proceso, lo que se traduce en un mayor consumo de producto para obtener el mismo resultado y, por ende, un mayor costo[26].

Entre los métodos de purificación de hidrogeno más extendidos, podemos destacar los siguientes:

2.4.1 Destilación criogénica

Esta tecnología emplea la destilación de una combinación de gases a temperaturas extremadamente bajas, entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Su objetivo es separar los compuestos según sus diferentes puntos de ebullición, por lo que las condiciones operativas variarán según la mezcla a separar. El hidrógeno, debido a su punto de ebullición notablemente más bajo que el de los otros componentes, permanecerá en estado gaseoso, mientras que los otros condensarán. De este modo, es posible alcanzar una alta pureza del hidrógeno[26,27].

Este sistema no está ampliamente implementado en la industria debido a los consumos energéticos elevados derivados de las temperaturas extremadamente bajas de operación. El proceso presenta una alta recuperación del hidrógeno en comparación con la corriente de entrada del equipo, aunque existen otros métodos que consiguen una pureza superior. Por esta razón, no es comúnmente empleado para la separación de hidrógeno, aunque la tecnología sigue vigente. Se utiliza para separar otros componentes en mezclas gaseosas, como por ejemplo el CO_2 , como paso previo en plantas de purificación de hidrógeno antes de que la corriente ingrese al sistema PSA[26,28].

2.4.2 Separación con membranas

Se puede separar el hidrógeno gaseoso de una corriente utilizando una membrana, esta permite el paso o no de ciertas moléculas, basándose en el tamaño o en la afinidad química entre el material del que está compuesto la membrana y el compuesto que intenta atravesarla. Este proceso ahorra en costes económicos, ya que no requiere tanta energía como la destilación criogénica debido a que las condiciones de presión y temperatura son más moderadas[29].

Para separar el hidrógeno de los demás componentes, solo se necesita una fuerza impulsora que favorezca la difusión a través de la membrana. Esta fuerza impulsora es un gradiente de presión entre el lado de la alimentación y el lado del permeado; cuanto mayor sea esta diferencia de presiones, mayor será la separación y mejor el rendimiento de la operación[29].

La elección del material de la membrana es crucial, ya que determina una parte importante tanto del coste económico en su proceso de fabricación como del coste de operación en el proceso de purificación

Los dos tipos de membranas más utilizadas son:

- **Membranas de paladio:** Son de la mejor calidad, ya que presentan una permeabilidad del hidrógeno mucho más alta que la de otros componentes gaseosos. Están formadas por una aleación de paladio, generalmente con una composición de alrededor del 90%, y otro elemento metálico como plata o cobre. Logran purezas y recuperaciones muy altas, superiores al 99,999% y 99%, respectivamente[29].
- **Membranas poliméricas:** Suelen estar compuestas por varias capas, son más resistentes a la humedad y además son más económicas[29].

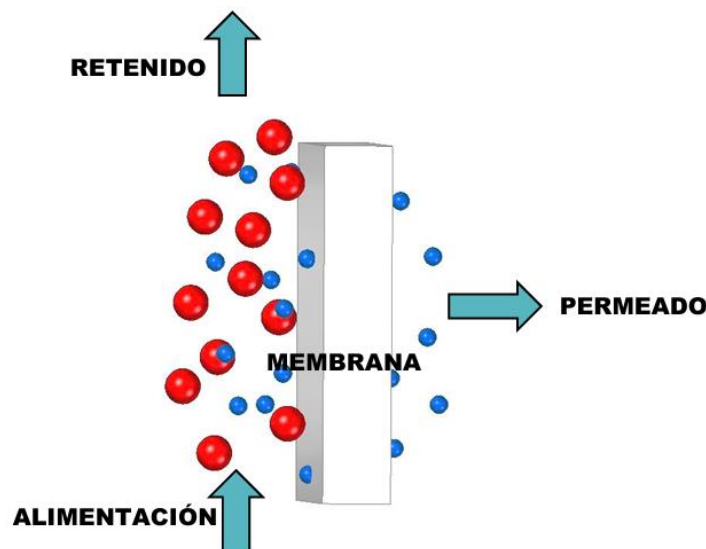


Figura 2-18 Funcionamiento de una membrana [29]

2.4.3 Procesos de adsorción por oscilación de presión (PSA)

Actualmente, la técnica de adsorción es la más adecuada para tratar la mezcla gaseosa proveniente del proceso de reformado con vapor (SMR) y es el proceso más extendido en la industria para la purificación de hidrógeno. Este proceso permite obtener hidrógeno de muy elevada pureza (99.999%), aunque la recuperación no es muy elevada.

En un sistema donde coexisten un sólido y un fluido (gas o líquido), el contacto entre la superficie del sólido y las moléculas del fluido genera interacciones que estabilizan energéticamente a las moléculas del fluido, permitiendo su adhesión a la superficie del sólido. Este fenómeno se denomina adsorción, y la molécula retenida se llama adsorbato, mientras que el sólido se conoce como adsorbente. La adsorción es un fenómeno de superficie, y los adsorbentes son sólidos con elevada porosidad, lo que incrementa la superficie disponible para el adsorbato.

Existen dos tipos de adsorción según la energía involucrada: la adsorción física y la adsorción química. En la química, hay intercambio de electrones y formación de enlaces atómicos, mientras que, en la física, no se altera la configuración electrónica del sistema. La adsorción física es más adecuada para la purificación de H_2 , puesto que en este proceso se puede recuperar el adsorbato y utilizarlo en procesos posteriores interviniendo en este proceso las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas[26,27].

En la industria, se utiliza en proceso de adsorción de manera cíclica y continua con una serie de recipientes conectados llamados absorbedores. Mientras uno realiza una fase, el otro realiza la fase contraria, maximizando la producción.



Figura 2-19 Proceso de adsorción cíclico con absorbedores [30]

En la Tabla 2-1, podemos ver los 3 tipos principales de purificación del hidrogeno y la comparativa en diferentes parámetros de cada uno de ellos.

Parámetro	Separación por membranas	Proceso de adsorción (PSA)	Destilación criogénica
Pureza del H₂ (%)	90-98	>99,99	95-99
Recuperación del H₂ (%)	85-95	75-92	90-98
Contenido de H₂ en la alimentación (%)	>25-50	>40	>10
Presión de la alimentación (bar)	20-160	10-40	5-75
Presión del producto con respecto a la de alimentación	Menor	Igual	Igual o menor
Capacidad (Nm³ /h)	1000-50000	1000-200000	10000-75000
Coste	Bajo	Medio	Alto
Tiempo de arranque	Minutos	Minutos	Horas
Principio físico	Difusión	Adsorción	Condensación

Tabla 2-1 Métodos de purificación del hidrogeno [26]

2.5 Nuevos métodos de purificación durante el proceso de reformado

Aparte de los diversos procesos de purificación mencionados, en los cuales se purifica el H_2 procedente de cualquiera de los métodos de producción, existe la posibilidad de aumentar la pureza de H_2 durante el proceso productivo, lo cual beneficiaría a los procesos posteriores de purificación y en algunos casos sería suficiente como para su uso comercial.

Para la purificación durante la producción nos basaremos en los siguientes dos métodos y utilizaremos el reactor de hidrogeno del Centro Universitario de la Defensa (Ver figura 2-20)



Figura 2-20 Reactor de hidrogeno del CUD

2.5.1 Purificación mediante la adsorción de carbono para la síntesis de CNTs

Los CNTs (nanotubos de carbono) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante o el grafito y debido a sus propiedades físicas, mecánicas y eléctricas suscitan un gran interés en el campo de la investigación para su aplicación en diversos ámbitos[31]. A pesar de que han sido ampliamente estudiados y producidos, la industria sigue buscando una ruta viable para su producción, puesto que la mayoría de métodos requieren de altas temperaturas y costosos precursores[32].

Este método de purificación del hidrogeno forma parte del proceso de reformado de glicerina y en contraposición a los métodos anteriores, se purifica el hidrogeno en el propio proceso de producción. El proceso de reformado de la glicerina consta de la producción de H_2 a través de la reacción de descomposición de la glicerina en un reactor. En este proceso, se generan otros gases como el CO, el CO_2 o el CH_4 , que no interesan en el proceso productivo.

El proceso de purificación se basa en la introducción de ferroceno y de glicerina para que, en las condiciones de temperatura adecuadas, el ferroceno reaccione con los gases ricos en C y genere nanotubos sobre los diversos soportes de prueba, eliminando estos gases de la salida del reactor y purificando el H_2 .

El ferroceno ($Fe(C_5H_5)_2$) es un compuesto organometálico formado por dos anillos de ciclopentadienilo enlazados a un átomo de hierro. Esta estructura, conocida como compuesto sándwich, se utiliza como una alternativa para la producción de CNTs debido a su capacidad para actuar tanto como precursor como catalizador en la síntesis. El ferroceno además tiene la ventaja de que no requiere precursores costosos ni peligrosos para la producción de CNTs y al tener un punto de fusión de $173^\circ C$ y una temperatura de ebullición de $249^\circ C$, nos sirve para introducir en el proceso de purificación[32].

Por todo esto, este proceso de serviría tanto como proceso de purificación de hidrogeno, como proceso de creación de nanotubos.

2.5.2 Purificación mediante el uso de Ni como catalizador

El otro método utilizado como proceso de purificación de H_2 , es el uso del Ni como catalizador de la reacción. Al igual que en el proceso de reformado de glicerina usando el ferroceno como elemento catalítico. Este proceso también se basa en la purificación del H_2 durante la etapa de producción.

En este proceso se parte de la disolución de glicerina (20%) y se realiza el proceso de reformado tras la impregnación de varios soportes. En este método los distintos soportes contienen distintos porcentajes de níquel, pero no se varía la disolución de entrada.

El uso del níquel se debe a que diversos estudios afirman que es un catalizador eficaz [33] para producir hidrógeno gaseoso a partir de glicerina. Esto se debe a su alta actividad catalítica, su capacidad para romper enlaces químicos y su bajo coste. Sin embargo, presenta desafíos como la formación de coque y la sinterización, que pueden reducir la producción de hidrógeno a largo plazo[34].

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Materiales empleados

3.1.1 Glicerina

La glicerina es un polialcohol con tres átomos de carbono y tres grupos hidroxilos ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$), lo que le permite participar en diversas reacciones químicas, formando derivados como ésteres, aminas y aldehídos. Es estable en condiciones normales, pero se oxida a CO_2 y agua en presencia de oxidantes fuertes. Puede generar hasta once productos oxidados y actúa como agente reductor en hidrogenaciones. Es un líquido incoloro, inodoro, de baja toxicidad, soluble en agua y disolventes polares, pero insoluble en hidrocarburos. Es higroscópica, con pH neutro y en casi todos los casos, químicamente estable. Como característica principal, destaca su elevada viscosidad [35].

En este trabajo se empleó glicerina al 20% en peso como compuesto base utilizado para la producción de H_2 en el proceso de reformado. La glicerina utilizada fue proporcionada por los laboratorios labkem, tiene una densidad relativa de $1,249 \text{ g/cm}^3$ y una masa molar de $92,09 \text{ g/mol}$.

La glicerina se elige para los procesos de reformado debido a su alta eficiencia en la producción de hidrógeno. Estequiométricamente, tal como se observa en la Ec.1, cada mol de glicerina produce 7 moles de H_2 , lo que la hace ideal para la producción de hidrógeno. Además, la glicerina es un subproducto abundante de la producción de biodiésel, con más de 2 millones de toneladas generadas anualmente[35], lo que la hace una alternativa atractiva para su uso en la producción de H_2 .

3.1.2 Soportes porosos para los catalizadores

Los soportes son el medio para fijar los agentes catalíticos utilizados en el proceso. Generalmente, se emplean diversos tipos de óxidos metálicos, ya que presentan moderada o elevada área superficial. También se utilizan carbones activos, catalizadores mixtos y zeolitas de diferentes tamaños [34]. Entre los soportes más utilizados se encuentran, Al_2O_3 (alúmina), MgO , SiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , MnO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnO_2 , Fe_2O_3 , Y_2O_3 , óxidos mixtos, óxidos espinela, óxidos con estructura fluorita y perovskitas.

En el presente estudio, utilizaremos tres soportes catalíticos distintos, con los que realizaremos los diferentes ensayos aplicando sobre ellos los catalizadores. Los tres soportes empleados son la alúmina (Al_2O_3), la dolomía y la zeolita. El primero de ellos es un compuesto metálico, el segundo es un adsorbente químico y el último es un adsorbente físico.

A continuación, se explicarán las causas que llevaron a la elección de estos 3 soportes como la base para la experimentación y su proceso de implementación en el reformado.

3.1.2.1 Alúmina (Al_2O_3)

La alúmina es considerada como el soporte por excelencia en los métodos de producción de hidrógeno debido a su elevada estabilidad térmica y a su amplia área superficial, que facilita una adecuada dispersión metálica, manteniendo su estructura con una excelente resistencia química y mecánica. No obstante, su principal desventaja radica en su tendencia a promover la formación de coque. Además, se ha comprobado que la incorporación de alúmina en la gasificación incrementa ligeramente la concentración de hidrógeno, al tiempo que reduce el contenido de alquitranes [34,36].

La alúmina utilizada es una alúmina XIETA-99, adecuada para aplicaciones a altas temperaturas. Cuenta con un diámetro de aproximadamente 0,5 cm (ver figura 3-1), una porosidad aparente, suministrada por el fabricante, inferior al 7% y con una capacidad de absorción de agua en torno al 3%.

Durante todos los ensayos con alúmina, se parte de la utilización de 43 g de material.

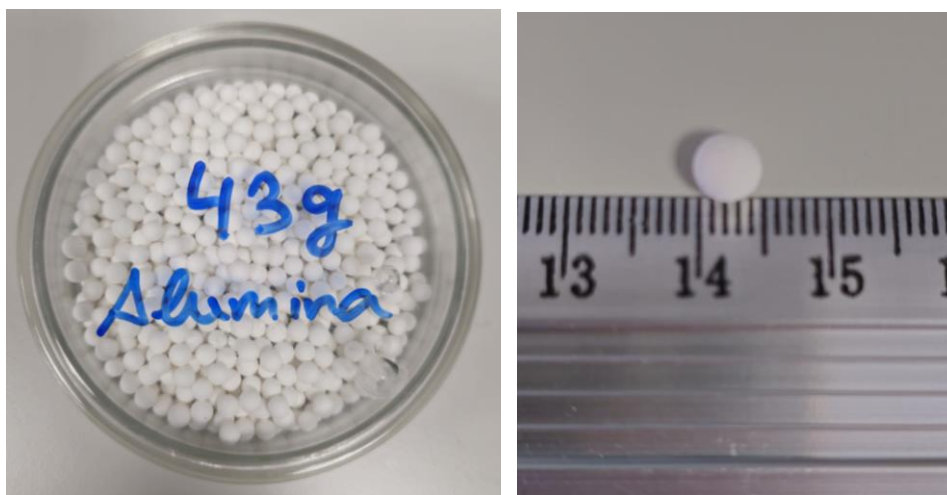


Figura 3-1 Soporte 1: Alúmina proporcionada por XIETA

3.1.2.2 Mineral de dolomía

La dolomía es un material compuesto principalmente por óxidos de calcio y magnesio, cuya fórmula química general es $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Su composición típica incluye un 30% de óxido de calcio, un 20% de óxido de magnesio y un 45% de CO_2 en peso, con pequeñas cantidades de impurezas minerales.

Su elección como soporte se basa en que su estructura interna posee una red de poros que la hace adecuada como soporte catalítico, ya que permite la dispersión de metales en su superficie. Esta característica, junto con su bajo costo y disponibilidad, la convierte en un material muy útil en procesos como la gasificación y el reformado. La dolomía destaca por su capacidad para reducir la formación de alquitranes, además de su contribución para disminuir la formación de subproductos no deseados y aumentar la selectividad hacia hidrógeno[36].

La dolomía por encima de 600°C forma óxidos de calcio y magnesio, debido a la presencia de CO_2 en la reacción de la glicerina, estos óxidos carbonatan formando carbonato de calcio y de magnesio, lo que facilita la captura de CO_2 .



Por otro lado, la incorporación de dolomía en un reactor de gasificación de lecho fluidizado, en combinación con un catalizador comercial de níquel en un reactor secundario de lecho fijo, permite aumentar las concentraciones de H_2 y CO_2 en la corriente final de gases. A pesar de las significativas ventajas como catalizador, la dolomía presenta el inconveniente de su baja resistencia mecánica, lo que favorece su erosión.

La dolomía utilizada es Dolo Natur y su tamaño de grano medio es de 0,8 cm (ver figura 3-2), su composición exacta es de un 31% de Cao, un 21% de MgO y su pH < 6.

Durante todos los ensayos con dolomía, se parte de la utilización de 42 g de material.

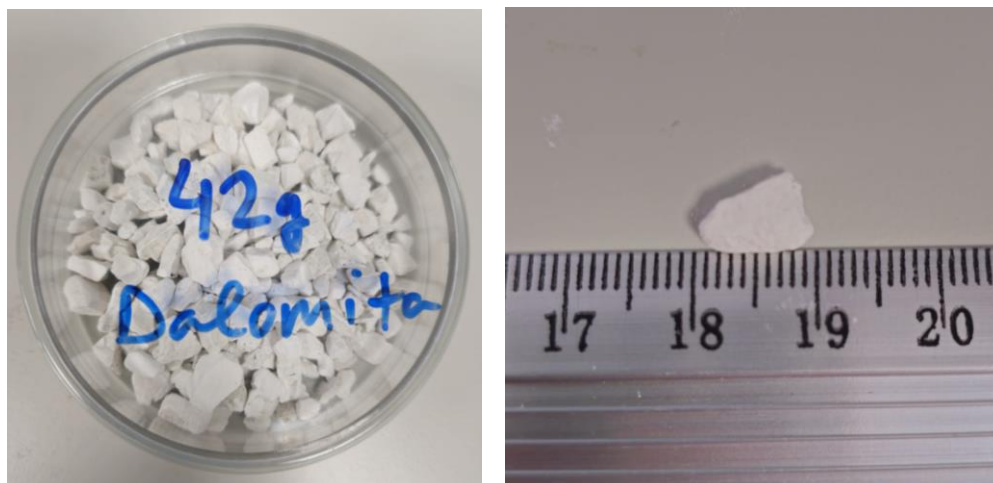


Figura 3-2 Soporte 2: Dolomía (Dolo Natur)

3.1.2.3 Zeolita natural

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- . Poseen cavidades y canales uniformes que alojan cationes y moléculas de agua, otorgándoles propiedades únicas. Estas características incluyen una elevada área superficial que mejora la dispersión de los catalizadores (como Ni y Co); estabilidad estructural que reduce la sinterización; aunque a elevadas temperaturas tienden a presentar elevada desactivación o colapso estructural [34]; selectividad de forma que permite reaccionar solo a moléculas compatibles con su estructura y flexibilidad química gracias a la relación Si/Al y a los cationes presentes. Por estas razones, las zeolitas son soportes catalíticos ideales para incrementar la actividad y estabilidad en procesos como el reformado catalítico de glicerina[37].

La zeolita utilizada es de la empresa Zeopol y su tamaño medio de grano es 0,6 cm (ver figura 3-3)

Durante todos los ensayos con zeolita, se partió de 47 g de material.



Figura 3-3 Soporte 3: Zeolita natural proporcionada por Zeopol

3.1.3 Compuestos empleados durante la producción de H_2

En este apartado explicaremos el proceso de creación de las disoluciones utilizadas en los ensayos, teniendo en cuenta que la disolución de glicerina es la base del proceso de reformado. Además, explicaremos el proceso de impregnación de los soportes con los distintos catalizadores y cuáles son los motivos para la elección de esos catalizadores.

3.1.3.1 Ferroceno

El ferroceno es un compuesto organometálico formado por dos anillos de ciclopentadienilo enlazados a un átomo de hierro, este compuesto es la base del proceso de purificación de hidrogeno mediante la adsorción de H_2 para la síntesis de CNTs. Este producto lo proveyó la empresa TCI EUROPE

En este trabajo se evaluaron dos disoluciones de ferroceno, con distinto disolvente (glicerina y tolueno) a diferentes concentraciones en peso (5% y 10%).



Figura 3-4 Ferroceno en polvo en placa Petri para proceso de pesado (derecha) y proceso de mezclado de la disolución mediante agitación mecánica en placa magnética (izquierda)

La disolución ferroceno-glicerina se realizó mediante agitación mecánica con placa magnética y ultrasonidos durante 24 horas. Sin embargo, transcurrido este tiempo se observó que ambas fases permanecían inmiscibles debido a la diferente polaridad de ambos compuestos que impide su mezcla homogénea. Esto ocasionó cambios en las condiciones de inyección de la mezcla al reactor.

Para los siguientes ensayos, se optó por introducir el ferroceno disuelto en otro componente apolar. Se preparó una disolución de ferroceno al 10% en peso en tolueno. Esta disolución se formó sin necesidad de métodos de mezclado, ya que el ferroceno se disolvió instantáneamente al introducirlo en el disolvente.

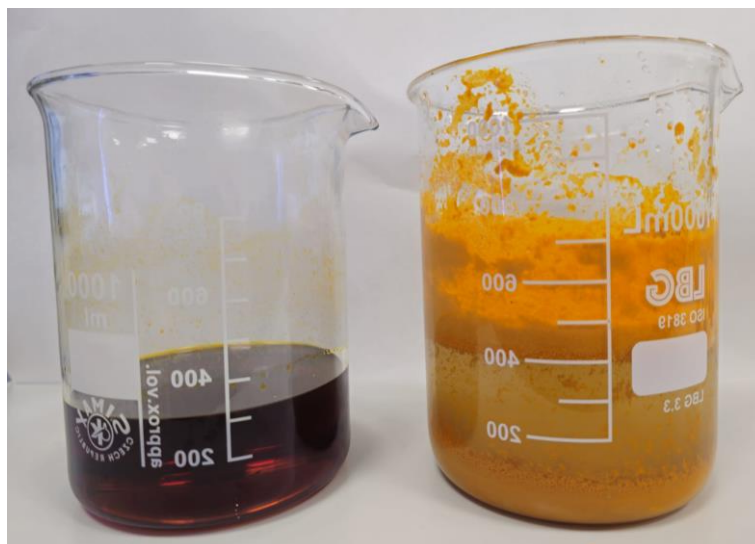


Figura 3-5 Disolución de tolueno+ferroceno (derecha) y disolución de glicerina+ferroceno (izquierda)

3.1.3.2 Tetraetilo ortosilicato (TEOS)

Las referencias bibliográficas consultadas [31] indican que la formación de nanotubos requiere la presencia de una capa de SiO_2 sobre el sustrato de soporte. Con este fin, se empleó una disolución de tetraetilo ortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), suministrada por VWR Chemicals, para la creación de dicha capa, utilizando el método de impregnación que se describirá a continuación. La capa de SiO_2 facilitará la adhesión del catalizador, en este caso el Fe proveniente del ferroceno, al sustrato, permitiendo así la formación de nanotubos de carbono. El compuesto no se diluyó en agua ya que consideramos que añadiéndolo con una pureza del 100% conseguiríamos mejores resultados en el proceso.

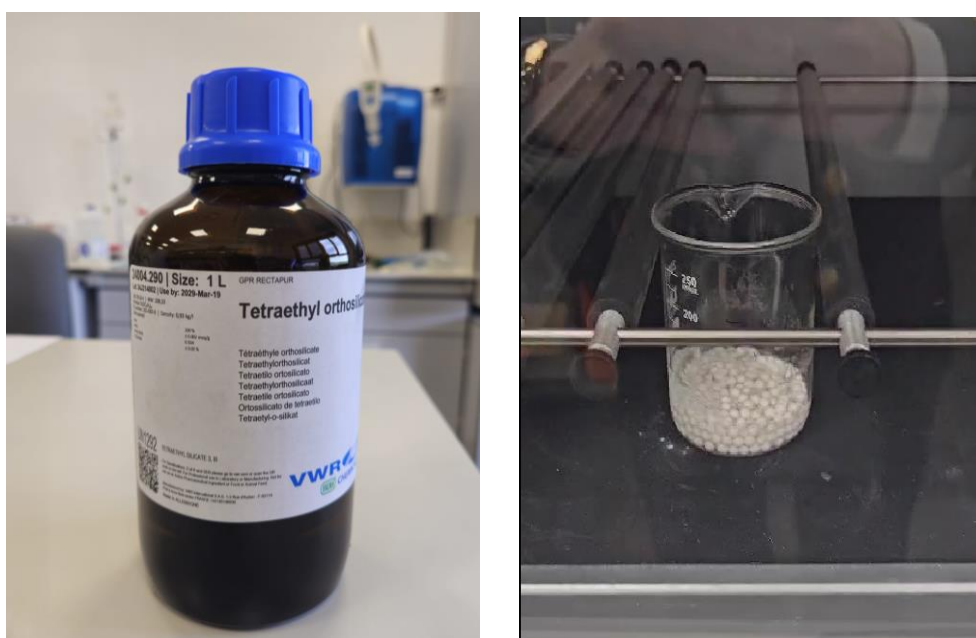


Figura 3-6 Botella de tetraetilo ortosilicato (derecha) y alúmina en agitador orbital para proceso de impregnación (izquierda)

Se utilizó el método de impregnación húmeda para los soportes (alúmina y dolomía) y se realizó de manera genérica como se indica a continuación.

- **Método de impregnación húmeda de soportes con solución de Tetraetilo ortosilicato**

1. Preparar soportes en sus cantidades adecuadas
2. Introducir el soporte en un vaso de vidrio y sumergir completamente con la disolución de tetraetilo ortosilicato
3. Introducir el vaso de vidrio con el soporte en el agitador orbital durante 20 min
4. Filtrar el soporte y eliminar la disolución restante del vaso de vidrio
5. Dejar secar el soporte a T^a ambiente durante 24 h
6. Repetir el proceso las veces estimadas en función del ensayo.

Una incineración posterior a la impregnación puede favorecer la creación de una capa de SiO₂ más densa y a la vez mejorar la adhesión del sílice al soporte. Sin embargo, debido al proceso posterior de calentamiento de los soportes en el interior del horno de reformado, se hace innecesario este proceso, puesto que se hará paralelamente al calentamiento del horno y evitará que el sílice se evapore en el proceso de calcinación.

3.1.3.3 Nitrato de níquel

Este compuesto, suministrado por la empresa Carlo Erba, se utilizará como catalizador para impregnar los soportes en la segunda fase experimental, con el objetivo de optimizar el rendimiento del proceso de purificación.

El níquel se destaca como un catalizador eficaz en el reformado de glicerina debido a su notable capacidad para facilitar la producción de hidrógeno en fase gaseosa. Sus propiedades clave incluyen una alta actividad catalítica, demostrando eficacia en la ruptura de enlaces químicos cruciales (C-C, C-H y O-H), y promoviendo la formación de H₂ molecular. Además, su disponibilidad y bajo coste lo convierten en una opción atractiva para aplicaciones industriales. Sin embargo, el uso del níquel presenta desafíos como la formación de depósitos de carbono (coque) y la sinterización, que pueden reducir la producción de H₂ durante procesos prolongados. A pesar de estas limitaciones, el níquel sigue siendo un catalizador valioso, y la investigación se centra en desarrollar estrategias para mitigar sus desventajas y mejorar su rendimiento[34].



Figura 3-7 Nitrato de níquel en su embalse (derecha) y nitrato de níquel tras pesado (izquierda)

En este proceso de impregnación, se volvió a aplicar el método de impregnación húmeda, preparando un total de cuatro muestras: dos con soporte de alúmina y dos con soporte de dolomía.

La alúmina impregnada, proveniente de un estudio previo del Centro Universitario de la Defensa, consistía en muestras con diferentes porcentajes de níquel. Para obtener dos soportes de 43 g cada uno,

se mezclaron muestras de diferentes porcentajes, resultando en dos muestras finales con concentraciones de níquel del 9,78% y el 11,76%.

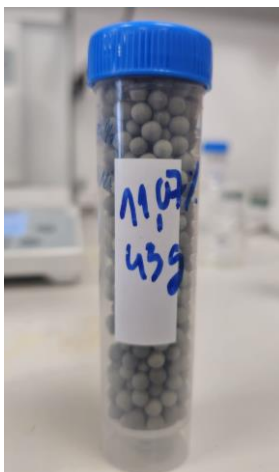


Figura 3-8 Soporte de alúmina impregnado con níquel

Por otra parte, el proceso de impregnación de las dos muestras de dolomía se llevó a cabo de la siguiente manera, teniendo en cuenta que queríamos obtener dos muestras que contuvieran el mismo porcentaje de níquel que las de alúmina.

- **Método de impregnación húmeda de soportes con disolución de níquel**

1. Calcular la cantidad de Nitrato de níquel necesaria para cada disolución.
Fórmula utilizada para calcular cantidad de níquel en función del porcentaje de carga metálica que queremos que tenga el soporte.

$$C=L/V= x/100/0,0005 \text{ g/L (x es el porcentaje de Ni objetivo)}$$

- Para la disolución del 9,78%, se necesitaron 48,9 g para 250 ml de agua destilada
- Para la disolución de 11,76 %, se necesitaron 58,86 g para 250 ml de agua destilada

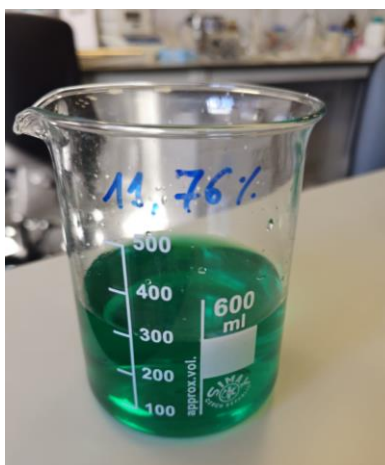


Figura 3-9 Disolución de Ni al 11,76%

2. Calcinamos las muestras de 42 g de dolomía durante 3 horas a 650 °C
3. Dejamos enfriar ambas muestras en el desecador hasta llegar a Tª ambiente

- Tras el calcinado, las muestras tienen un peso 38,8 g (con esta muestra, utilizaremos la disolución de 11,76%) y 38,6 g (que utilizaremos para la disolución del 9,78%).
 - Vemos una pérdida de 3,2 g en una muestra y 3,4 g en la otra.
4. Introducimos en inmersión las dos muestras en la disolución correspondiente durante 20 min

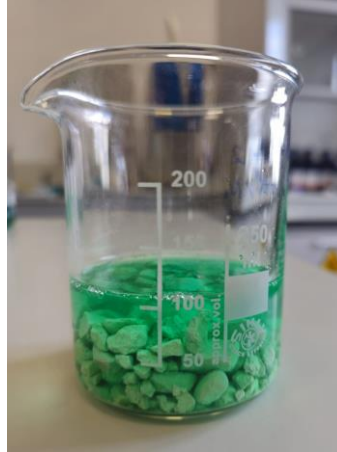


Figura 3-10 Dolomía en inmersión

5. Secamos las muestras en la estufa por 2 horas a 110 °C y dejamos enfriar en el desecador
6. Volvemos a impregnar y repetir el proceso una segunda vez



Figura 3-11 Muestras de dolomía tras dos impregnaciones

7. Calcinamos la dolomía impregnada a 650 °C durante 3 horas y volvemos a pesar las dos muestras impregnadas
- Tras el segundo calcinado las muestras tienen un peso de 53,003 g (la que se inmersión en la disolución de 11,76%) y de 50,49 g (la que se inmersión en la disolución de 9,78%)
8. Calculamos la cantidad de níquel real que se ha depositado en el soporte por el método gravimétrico

$$\%Ni = 100 * [(P2 - P1) / P1]$$

- P1 – peso tras la primera calcinación
- P2 – peso tras el proceso de impregnación

9. El porcentaje de Ni alcanzado en cada uno de los casos es de:

- 36,6 % de Ni la muestra que impregnamos con una disolución de 11,76 %
- 30,8 % de Ni la muestra que impregnamos con una disolución de 9,78 %

Como podemos observar, a pesar de que se ha realizado el mismo proceso de impregnación, la dolomía es un material mucho más poroso, lo que desemboca en unos porcentajes mayores de impregnación.

3.2 Caracterización de materiales

Los soportes naturales (zeolita y dolomía) empleados en este TFG fueron previamente caracterizados. Las técnicas que utilizamos fueron la difracción de rayos X (DRX), el análisis BET, en el que observamos el área superficial, la superficie específica y el análisis de la porosidad. Todas estas pruebas fueron elegidas en función de los parámetros que considerábamos imprescindibles para mostrar las características básicas para la elección de estos soportes.

3.2.1 Análisis BET y porosidad

El análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller) es una técnica ampliamente utilizada para determinar el área superficial específica de materiales sólidos mediante la adsorción física de moléculas de gas en la superficie del material. Desarrollada por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller, la teoría BET explica la adsorción multicapa de moléculas de gas en una superficie sólida. Generalmente, este análisis se realiza utilizando nitrógeno como gas adsorbente a temperaturas criogénicas[38].

La técnica implica medir la cantidad de gas adsorbido a diferentes presiones y usar estos datos para calcular el área superficial específica del material. A medida que aumenta la presión, se adsorben más moléculas de gas sobre la superficie del sólido hasta que toda la superficie está cubierta por el gas. El análisis de los datos obtenidos permite determinar la cantidad de gas adsorbido y, con ello, la superficie específica del sólido analizado[38].

El análisis BET es esencial para caracterizar materiales porosos y determinar su área superficial, lo cual es crucial en aplicaciones como catalizadores, adsorbentes y materiales de almacenamiento de energía. Esta técnica proporciona información detallada sobre la estructura y propiedades de los materiales, lo que es fundamental para optimizar su rendimiento en diversas aplicaciones industriales y científicas[38].

Esta técnica de análisis fue realizada por el Centro de Apoyo Científico-Tecnológico de Ourense perteneciente a la Universidad de Vigo, al que enviamos las muestras de soportes. El equipo utilizado fue el modelo ASAP 2020 de Micromeritics (Figura 3-12) y el proceso de realización de los ensayos se detalla a continuación.

La superficie específica fue calculada siguiendo el método BET, en las regiones de presión consistentes con el criterio de Rouquerol para materiales microporosos [39]. Empleando el método de Langmuir, la superficie específica se calcula ajustando a una recta con un buen coeficiente de correlación. El volumen total de poros fue calculado a $P/P_0 = 0.99$. La distribución del tamaño de poros fue estimada utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para la curva de adsorción (para un modelo de N₂ con geometría slit) y la distribución del volumen de poro en función del tamaño de poro fue estimada empleando la curva de desorción y el método BJH con la corrección Faas. El volumen de microporos se calculó mediante el método t-plot.



Figura 3-12 ASAP 2020 de la empresa Micromeritics[40]

3.2.2 Difracción rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica fundamental en el análisis de materiales sólidos y en la ciencia de materiales, incluyendo aquellos a escala nanométrica. Es ampliamente utilizado para estudiar la estructura cristalina de minerales, aleaciones, metales y otros compuestos. Además, en el campo de la nanociencia, la DRX ha revelado nuevos fenómenos y propiedades en materiales de dimensiones nanométricas.

Los resultados del análisis por difracción de rayos X se presentan en gráficos llamados difractogramas, los difractogramas están compuestos por reflexiones (picos) que corresponden a la distancia entre familias de planos de átomos. La información que se puede obtener a partir del análisis de los difractogramas es la siguiente. A partir de la posición de las reflexiones de los rayos incidentes en las muestras, se puede determinar la geometría de las celdas y sus dimensiones. Si se analiza la intensidad de las reflexiones o picos en las gráficas, es posible conocer la distribución de los átomos dentro de cada celda unitaria y las proporciones de los compuestos presentes. Por último, es posible determinar el tamaño de los cristales examinando la geometría de las reflexiones[41].

El equipo utilizado para la identificación de fases minerales mediante difracción de rayos X es el modelo X Philips XPERT-PRO, XCelerator con detector RTMS, (ver Figura 3-13) operando en modo continuo, en un rango de 2θ de 4° a 80° . con un tamaño de paso de $0,0334^\circ$ y un tiempo de recuento de 50,165 s por paso, y radiación alfa Cu-K.



Figura 3-13 X Philips XPERT-PRO, XCelerator [42]

3.3 Montaje inicial y parámetros operacionales

Todos los ensayos se han realizado dentro de las instalaciones de los laboratorios del Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar, y han tenido una duración estimada de 3 h, computando el tiempo de calentamiento del horno y el tiempo del propio ensayo.

El sistema utilizado para llevar a cabo los ensayos es un reactor tubular de lecho fijo. Este sistema consta de distintos elementos representados en la siguiente figura.

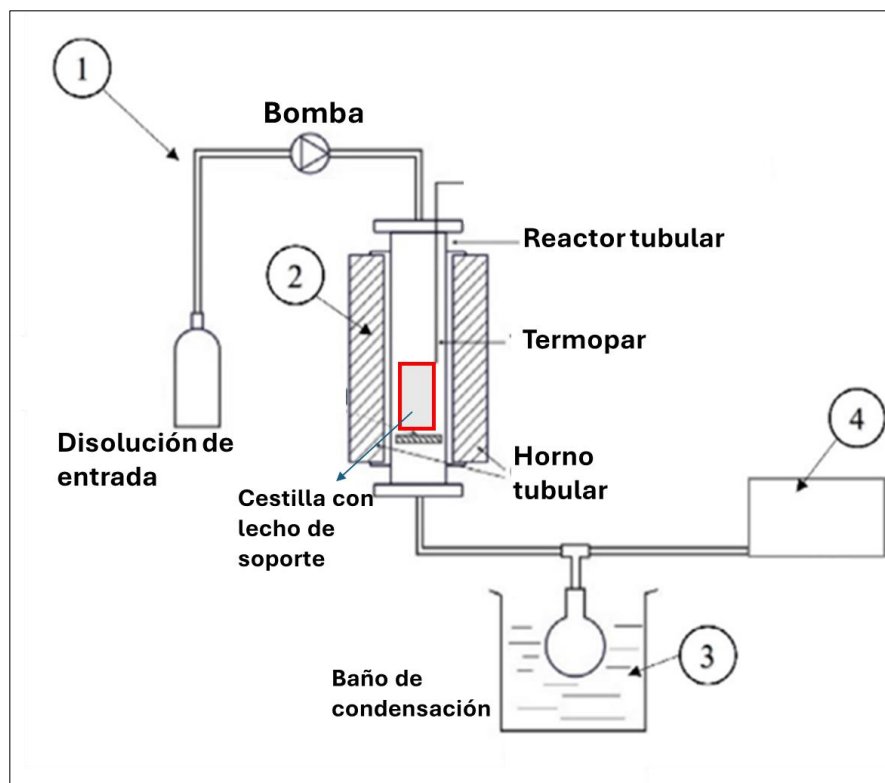


Figura 3-14 Reactor tubular de lecho fijo empleado para los ensayos experimentales [23]

El funcionamiento general del reactor tubular consta de la introducción de las disoluciones por la parte superior del reactor. Para ello, se utilizan dos tipos de bombas. La primera es una bomba peristáltica, capaz de ajustar el caudal medio de glicerina que se introduce a través de pulsos. Para otros ensayos, se emplea una bomba de jeringa que puede suministrar hasta 60 ml de forma continua. Ambas bombas fueron clave para la introducción de las diversas disoluciones en los diferentes ensayos (ver Figura 3-14, número 1 y Figura 3-15).

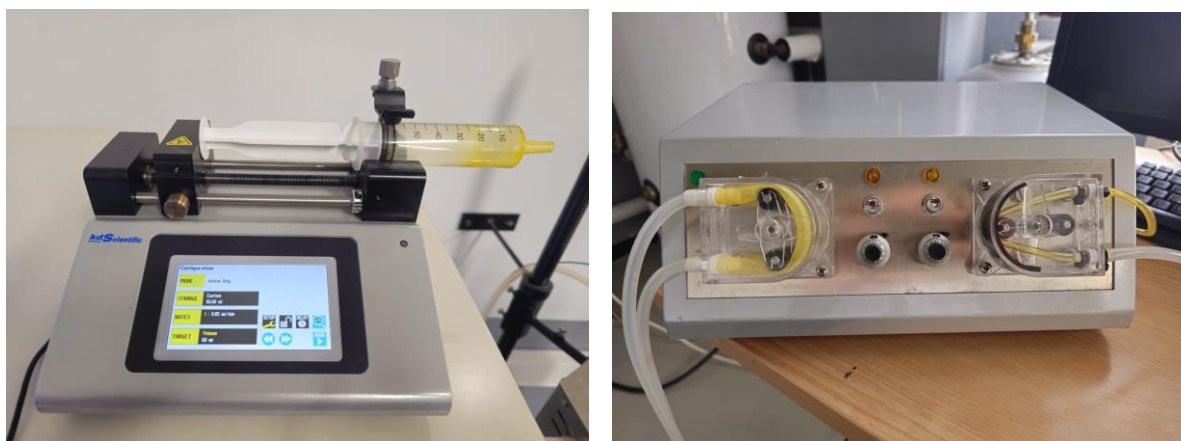


Figura 3-15 Bomba de jeringa con jeringa de 60 ml (derecha) y bomba peristáltica (izquierda)

El siguiente elemento es el horno tubular, que se utiliza para calentar la disolución que entra. El horno aloja en su interior un tubo de metal donde se realiza la conversión de la glicerina a los gases resultantes. Dentro del tubo de metal se encuentra el soporte catalítico introducido en una cestilla que lo mantiene en su posición durante todo el proceso (ver Figura 3-14, número 2 y Figuras 3-16 y 3-17).

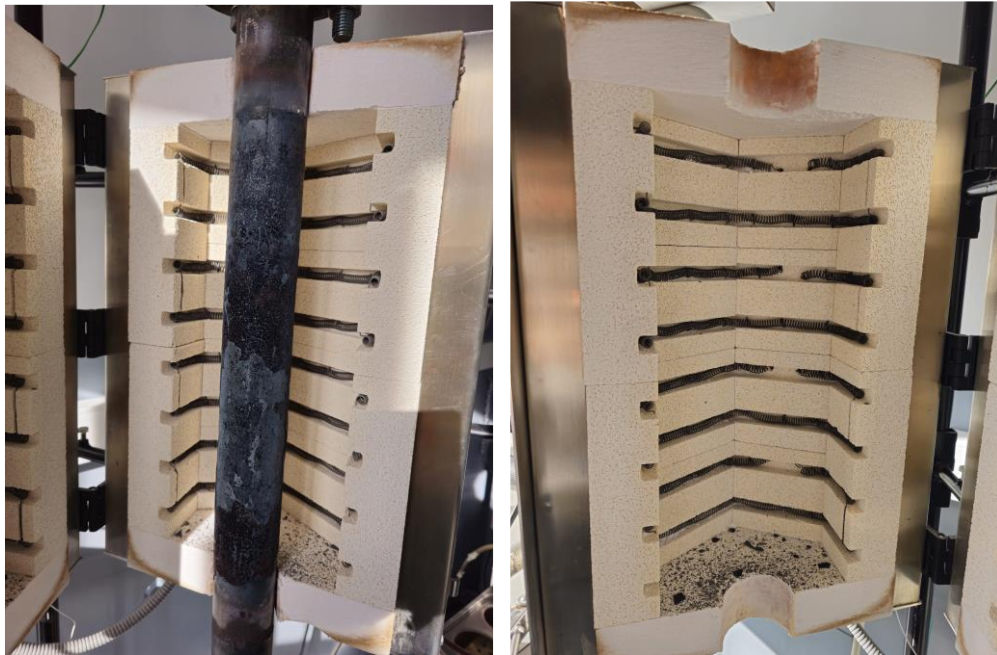


Figura 3-16 Tubo de metal interior (derecha) e interior de horno tubular (izquierda)



Figura 3-17 Cestilla en la que se introducen los soportes catalíticos

Tras la conversión de las disoluciones que entran en el reactor, los gases resultantes llegan a un baño de condensación, en el cual el agua presente en la disolución se condensa, dejando solo los gases necesarios para el estudio (ver Figura 3-14, número 3 y Figura 3-18).



Figura 3-18 Sistema de condensación

Finalmente, los gases llegan al analizador de gases (ver Figura 3-14, numero 4 y Figura 3-19), encargado de analizar su composición. Este analizador proporciona la composición de los siguientes gases, H_2 , CO_2 , CO y CH_4 . El monitoreo constante de estos gases permitirá confeccionar las curvas de ruptura correspondientes, empleadas para analizar la eficacia del proceso.



Figura 3-19 Analizador de gases

Con el objetivo de eliminar variables de estudio en el sistema, las condiciones de temperatura, presión y caudal se mantuvieron constantes, de manera que las únicas variables fueron los soportes catalíticos y sus diferentes catalizadores empleados.

Para la ejecución de los ensayos experimentales, se requirió la definición precisa de varios parámetros operacionales, fundamentados tanto en la literatura científica existente como en la experiencia previa con el sistema de reactor empleado.

En primer lugar, la temperatura de reacción se estableció en $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, una decisión que ponderó la T^a óptima para el reformado de glicerol, 900°C , según fuentes bibliográficas [23] con la necesidad de estar en el rango entre $750\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la correcta activación del compuesto de ferroceno, crucial para la formación de nanotubos[31].

El caudal de alimentación de glicerol se fijó en $0,855\text{ ml/min}$, un valor determinado a partir de estudios previos del CUD [23] que demostraron que este caudal es el óptimo para maximizar la

producción y la pureza del hidrógeno generado, evitando el incorrecto funcionamiento del sistema de condensación del reactor.

En cuanto a la cantidad de soporte catalítico, se optó por definir una altura de lecho constante de 4 cm dentro de la cestilla donde se situaba el soporte impregnado, asegurando que los gases atravesaran completamente el soporte durante los ensayos. A pesar de que, a mayor altura de lecho, está demostrado que aumentan los niveles de producción de H_2 , para comparar entre diversos procesos, no es necesario llenar la cestilla completamente. Esta altura de lecho se tradujo en cantidades específicas de cada material de soporte. Se utilizaron 43 g de alúmina, 42 g de dolomía y 47 g de zeolita, cantidades que sirvieron como base para la totalidad de los ensayos experimentales.

Finalmente, con el objetivo de crear una atmósfera inerte dentro del reactor y evitar la interferencia de gases procedentes de otros ensayos en las mediciones, se utilizó un gas de arrastre, como N_2 o Ar. Este gas se introducía durante aproximadamente 20 minutos antes de iniciar el ensayo y se comprobaba, mediante el uso de un analizador de gases, que todos los restos de gases habían sido efectivamente eliminados.

Para los ensayos realizados con soportes impregnados de Ni, se lleva a cabo un proceso adicional de activación del Ni impregnado. En este proceso, el reactor se calienta con una rampa de $10^{\circ}C/min$ hasta alcanzar los $700^{\circ}C$ y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Durante este tiempo, se inyecta una corriente de gas compuesta por un 50% de H_2 y un 50% de N_2 . Después de esos 30 minutos, se corta el flujo de H_2 y, mediante una corriente de N_2 , se eliminan los restos de gases y se calienta el reactor hasta alcanzar los $850^{\circ}C$.

Se realizaron diferentes ensayos en los que se variaron los soportes y las impregnaciones. A pesar de que el funcionamiento del reactor es prácticamente el mismo, cada ensayo tiene sus características identificativas reflejadas en la Tabla 3-1.

Ensayos	Disolución empleada	Impregnación utilizada	Soporte utilizado	Bomba utilizada
Ensayo 1	Glicerina (20%)	-	Alúmina	Peristáltica
Ensayo 2	Glicerina (20%)	-	Dolomía	Peristáltica
Ensayo 3	Glicerina (20%)	-	Zeolita	Peristáltica
Ensayo 4	Glicerina (20%)	SiO ₂ (x2)	Alúmina	Jeringa
Ensayo 5	Glicerina (20%)	SiO ₂ (x2)	Dolomía	Jeringa
Ensayo 6	Glicerina (20%) + ferroceno (5%)	SiO ₂ (x 3)	Alúmina	Peristáltica
Ensayo 7	Glicerina (20%) + ferroceno (10%)	SiO ₂ (x3)	Dolomía	Peristáltica
Ensayo 8	Glicerina (20%) + ferroceno (10%)	SiO ₂ (x1)	Alúmina	Peristáltica
Ensayo 9	Glicerina (20%) + ferroceno (10%)	SiO ₂ (x1)	Alúmina	Jeringa
Ensayo 10	Glicerina (20%) + Tolueno + ferroceno (10%)	SiO ₂ (x1)	Dolomía	Peristáltica y jeringa
Ensayo 11	Glicerina (20%) + Tolueno + ferroceno (10%)	SiO ₂ (x1)	Alúmina	Jeringa
Ensayo 12	Glicerina (20%) + Tolueno + ferroceno (10%)	SiO ₂ (x2)	Dolomía	Jeringa
Ensayo 13	Glicerina (20%) + Tolueno + ferroceno (10%)	SiO ₂ (x2)	Alúmina	Jeringa
Ensayo 14	Glicerina (20%)	Ni (9,5%)	Alúmina	Jeringa
Ensayo 15	Glicerina (20%)	Ni (9,78%)	Alúmina	Jeringa
Ensayo 16	Glicerina (20%)	Ni (11,76%)	Alúmina	Jeringa
Ensayo 17	Glicerina (20%)	Ni (36,6%)	Dolomía	Jeringa
Ensayo 18	Glicerina (20%)	Ni (30,8%)	Dolomía	Jeringa

Tabla 3-1 Ensayos realizados con sus características propias

Los tres primeros ensayos establecieron la base comparativa para el estudio. En ellos, se realizó el reformado utilizando exclusivamente una disolución de glicerina al 20%, variando el soporte catalítico en cada uno: alúmina, dolomía y zeolita, respectivamente. Los resultados de estos ensayos iniciales revelaron la inviabilidad de la zeolita como soporte, debido a su colapso térmico y la consecuente baja producción de H_2 .

Los siguientes dos ensayos marcaron el inicio de la fase de impregnación, empleando dos impregnaciones de TEOS. El objetivo era evaluar el efecto de la sílice como catalizador antes de introducir el ferroceno como variable.

Los ensayos 6 al 13 se centraron en el estudio del ferroceno como elemento catalítico, utilizando el primer método de reformado durante el proceso de producción. Este método buscaba la adsorción de carbono mediante la formación de nanotubos de carbono.

En los ensayos 6 al 8, se intentó introducir el ferroceno mediante una bomba peristáltica, disuelto en glicerina. Sin embargo, la dificultad para mezclar estos compuestos llevó a la adopción de una suspensión, utilizando un agitador magnético para asegurar una mezcla homogénea durante la introducción en el reactor. A pesar de esto, en los ensayos 6 y 7, parte del ferroceno precipitó y se impregnó en las paredes de los tubos.

El ensayo 8 se vio interrumpido por un atasco total de la bomba peristáltica. La precipitación del ferroceno en los enganches de la bomba y la manguera (ver figura 3-20) formó una masa que obstruyó el paso, impidiendo la correcta ejecución del experimento.

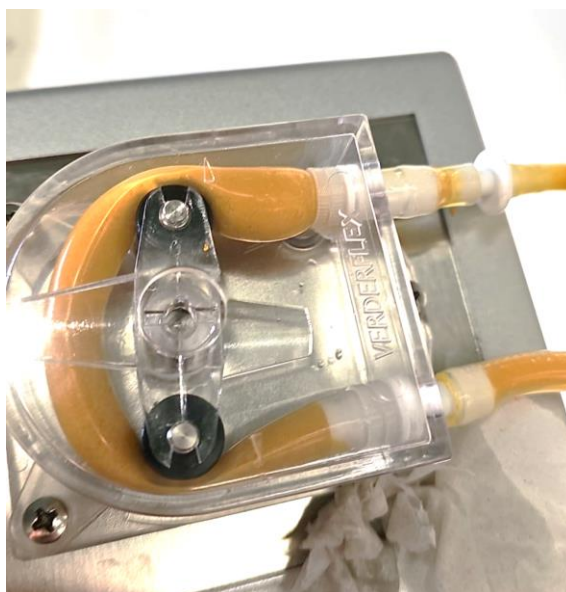


Figura 3-20 Zona de impulsión de la bomba peristáltica atascada

Ante la imposibilidad de introducir la disolución con la bomba peristáltica, se optó por una bomba de jeringa para los ensayos subsiguientes. En el ensayo 9, se replicó el ensayo 8 con los mismos parámetros, sustituyendo únicamente la bomba. Sin embargo, se observó que el ferroceno continuaba precipitando en la abertura de la jeringa (ver figura 3-21), lo que nuevamente obstruyó el suministro de disolución al reactor.



Figura 3-21 Jeringa de impulsión atascada por ferroceno precipitado

Ante la inviabilidad de introducir el ferroceno en disolución mediante bombas, se exploró un método alternativo para los siguientes ensayos. Se optó por utilizar tolueno como disolvente del ferroceno, obteniendo una disolución completamente líquida de tolueno + ferroceno al 10%. Esta nueva formulación se empleó en los ensayos 10, 11, 12 y 13.

En el ensayo 10, se utilizó una llave en Y (ver Figura 3-22) para introducir simultáneamente la disolución de tolueno + ferroceno y la glicerina por dos conductos paralelos. Sin embargo, la introducción de dos caudales simultáneos resultó en un exceso de caudal de reformado, saturando el sistema de condensado y provocando el fallo del experimento.

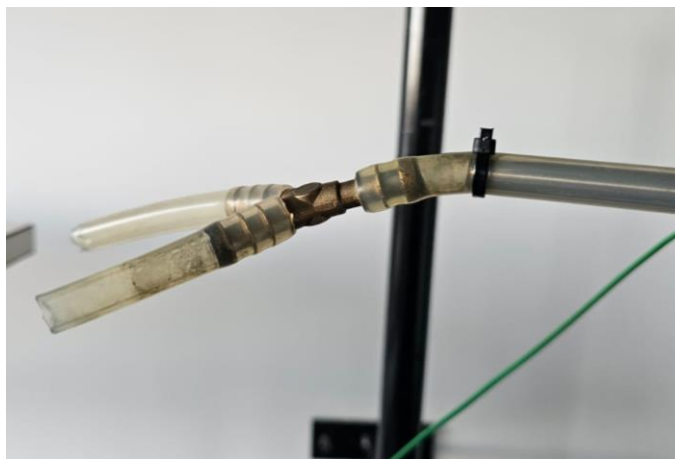


Figura 3-22 Llave en Y para introducir los dos caudales simultáneos

Para los ensayos 11, 12 y 13, se corrigió este problema introduciendo ambas disoluciones líquidas dentro de la misma jeringa, lo que permitió un control más preciso del caudal. El ensayo 11 se realizó con una mezcla de 50% de glicerina y 50% de tolueno + ferroceno dentro de la jeringa.

Finalmente, en los ensayos 12 y 13, se ajustó la proporción de las disoluciones. Se redujo el porcentaje de tolueno + ferroceno al 20% y se aumentó el de glicerina al 80%, manteniendo la introducción conjunta dentro de la jeringa.

Los ensayos 14 al 18 se dedicaron al estudio del Ni impregnado en diversos soportes como elemento catalítico. En esta fase, se varió el porcentaje de níquel en los soportes, manteniendo la glicerina como única disolución de entrada.

Los ensayos 14, 15 y 16 utilizaron alúmina como soporte, mientras que los ensayos 17 y 18 emplearon dolomía. Los métodos de impregnación utilizados en estos ensayos han sido detallados previamente.

3.4 Cálculo del porcentaje de purificación

Los resultados de los ensayos experimentales se plasmaron en unas gráficas comparativas (curvas de rotura) que muestran las diferencias de estos. Para mostrar de forma cuantitativa cual es el porcentaje de purificación de los ensayos más representativos (ver Figura 4-16), se utilizó la siguiente formula.

$$\eta_{Purificación} = \frac{V_f - V_o}{V_o}$$

- V_f = media de los valores de H_2 con los distintos catalizadores
- V_o = media de los valores de H_2 del ensayo sin catalizador

Las medidas utilizadas para calcular la eficiencia utilizaron los valores desde el punto de concentración más alto hasta el final del ensayo, es decir, cuando los valores se mantuvieron estables.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los materiales

4.1.1 Análisis BET y porosidad

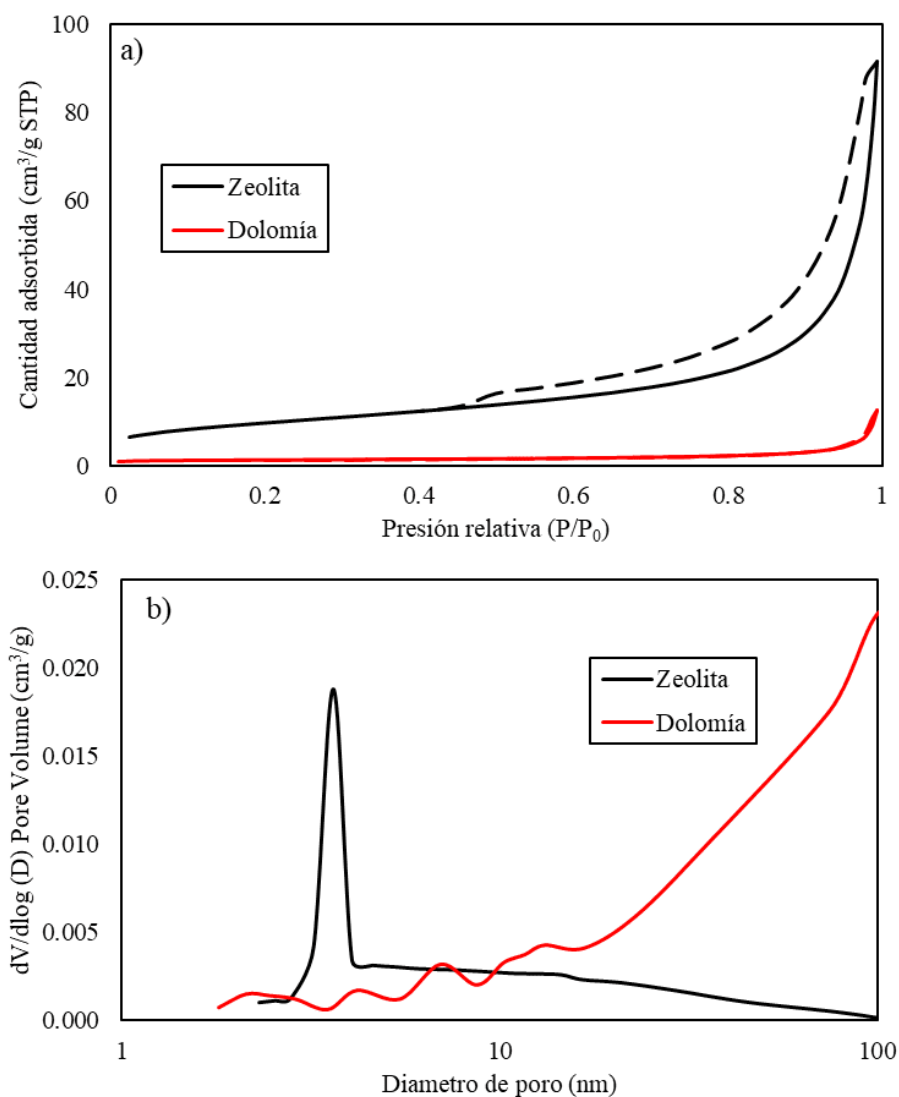


Figura 4-1 a) Isotherma de adsorción/ desorción de N_2 de la dolomía y zeolita a 77K y b) Distribución del tamaño de poros de ambos soportes obtenido de la rama de desorción mediante el modelo BJH

Propiedades	Zeolita	Dolomía
Superficie BET (m ² /g)	35,15	4,28
Volumen total de poros (cm ³ /g)	0,142	0,019
Diámetro medio de poros (nm)	16,13	27,16

Tabla 4-1 Superficie específica y volumen de poro de zeolita y dolomía

La zeolita presenta una isoterma de tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Figura 4-1a), caracterizada por una adsorción inicial moderada a bajas presiones relativas, asociada a la presencia de microporos, y un incremento pronunciado en altas presiones, asociado a la presencia de mesoporos, la cual queda patente al formarse un de un bucle de histéresis entre ambas ramas.

La dolomía, en cambio, presenta una isoterma de tipo III con una adsorción significativamente menor en todo el rango de presión relativa. El comportamiento de este material sugiere una menor porosidad y capacidad de adsorción caracterizada por interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

La mayor cantidad de adsorción detectada por parte de la zeolita se debe a una mayor superficie específica de este compuesto (Tabla 4-1). La dolomía apenas presenta poros en el rango de medida del equipo, correspondiente a los micro y mesoporos. Al tratarse de una roca ornamental su porosimetría se encuentra en un rango mayor, generalmente por encima de las 0.1 μm . Esto queda demostrado al analizar el rango de poros de este material donde se aprecia como la importancia de los poros cobra una mayor relevancia a medida que el diámetro aumenta (Figura 4-1b)

En cuanto a la porosidad total, aunque parezca que la zeolita es más porosa que la dolomía, hay que indicar nuevamente que la mayor porosidad de estas rocas se encuentra en un rango de poros superior al de medida del equipo. Siendo un valor de porosidad típico de las dolomías, porosidades en torno al 20% [43].

Con respecto al otro soporte utilizado (alúmina) la porosidad aparente es inferior al 7% y la capacidad de absorción de agua es inferior al 3%. Valores más bajos de lo que se espera de una dolomía.

4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

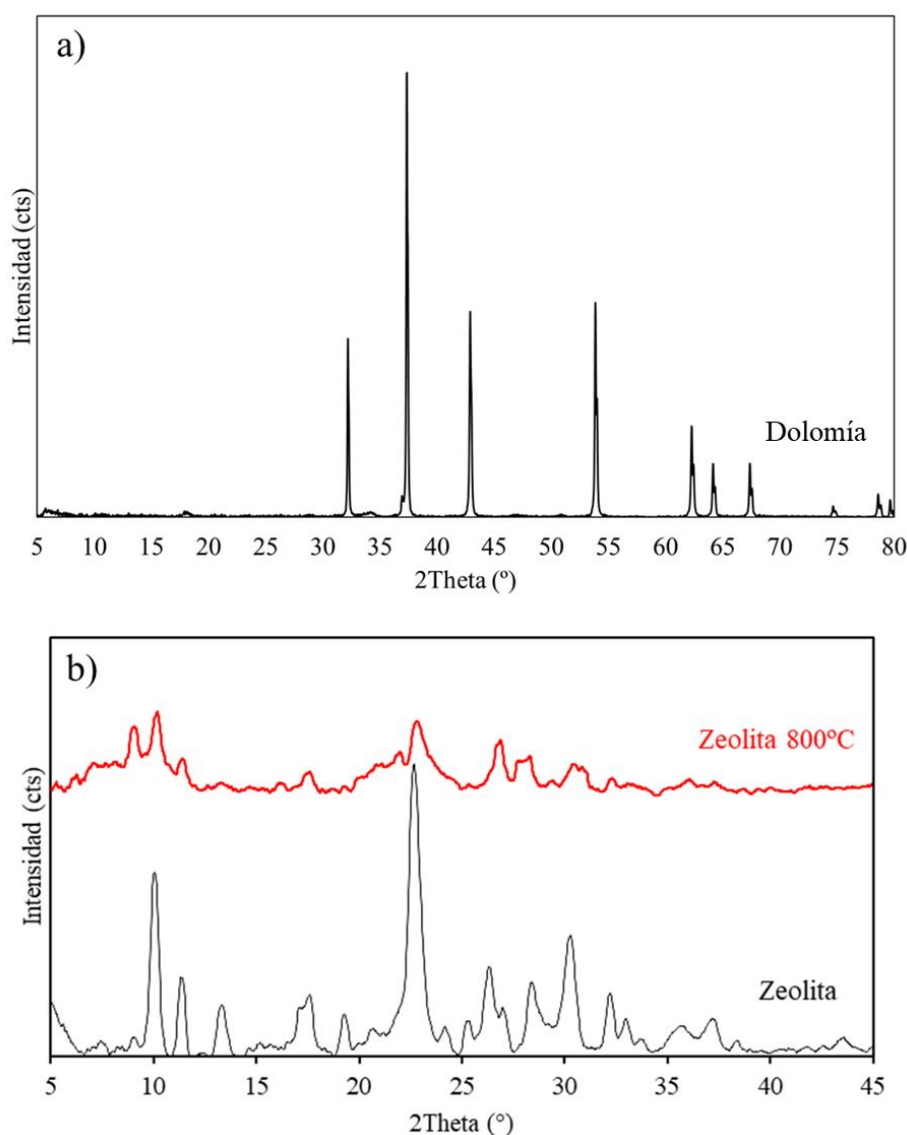


Figura 4-2 Difractograma de los soportes naturales empleados a) Dolomía y b) Zeolita. Se muestra en rojo la Zeolita calcinada a 800°C

El patrón de difracción de la dolomía (Figura 4-2a) muestra picos bien definidos y de alta intensidad, indicando una estructura cristalina altamente ordenada. Los picos más intensos se encuentran en valores de 2θ cercanos. Se trata de una dolomía calcinada, por lo que los picos se corresponden a las fases oxidadas del CaO, cuyos picos característicos son $32,2^\circ$, $37,4^\circ$, $53,5^\circ$ y $64,1^\circ$ y del MgO cuyos picos se encuentran en las posiciones $42,9^\circ$, $62,5^\circ$ y $74,5^\circ$.

Con respecto a la zeolita (Figura 4-2b) se aprecia que la zeolita sin tratar presenta un patrón de difracción con múltiples picos bien definidos, indicando una fase cristalina estable. Las posiciones de los picos indican que esta zeolita está compuesta al 90% por clinoptilote y en un 5% por illita.

Tras el tratamiento térmico a 800°C (línea roja), se observa una disminución drástica de la intensidad de los picos y la aparición de un fondo más amorfo. Esto sugiere que la zeolita ha perdido su orden estructural debido a la descomposición o colapso de su red cristalina, posiblemente debido a la deshidratación y destrucción de la estructura microporosa a elevadas temperaturas. Este hecho ya se aprecia en otros estudios tales como [44,45].

4.2 Curvas de rotura

En primer lugar, veremos la diferencia entre los 3 ensayos iniciales, valorando cuales son los catalizadores que mejores resultados dan en cada uno de los diferentes ensayos.

A continuación, se muestran las gráficas de los ensayos 1 (Figura 4-3 a), 2 (Figura 4-3b) y 3 (Figura 4-3c).

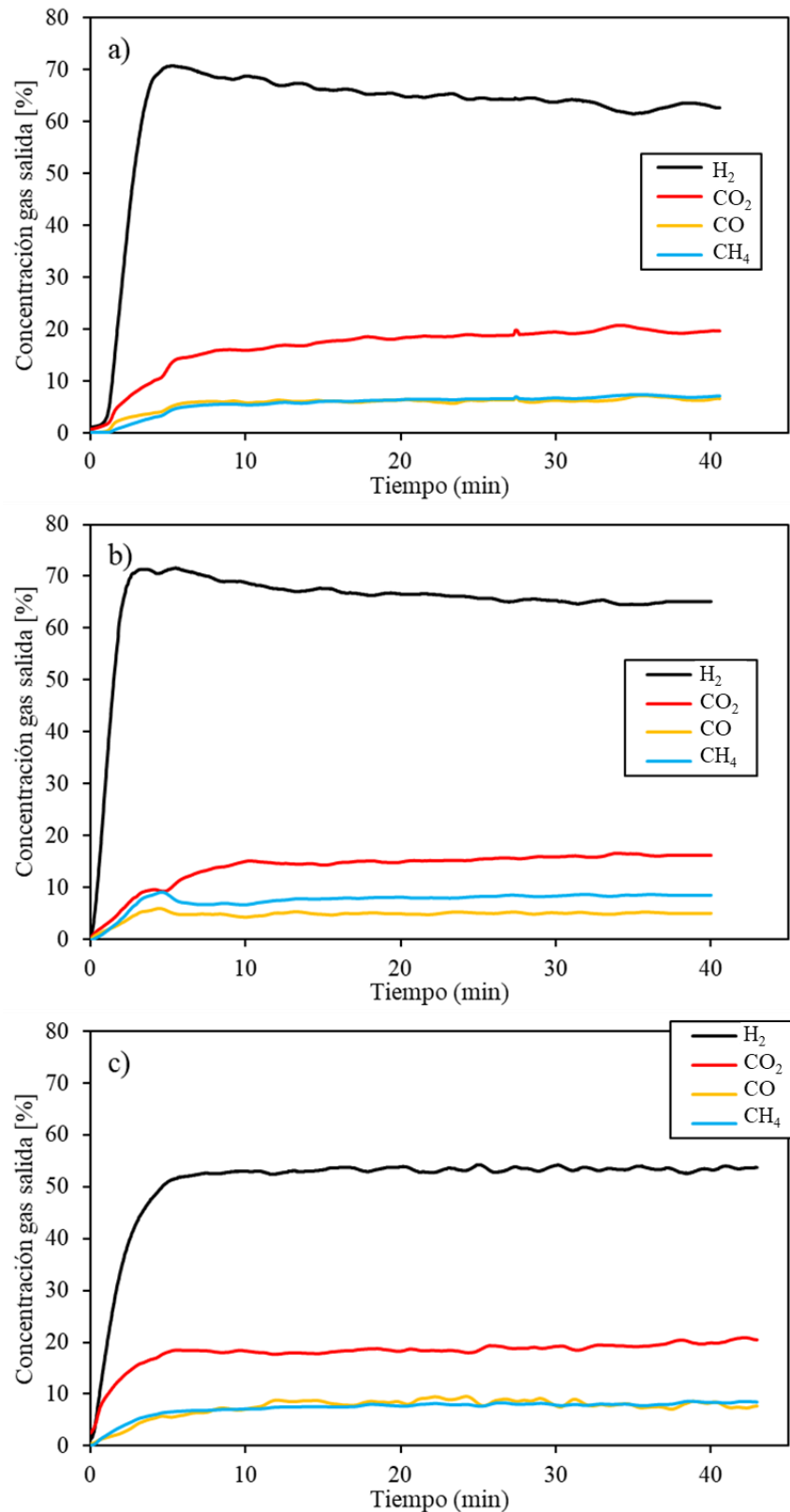


Figura 4-3 Resultados de ensayos base sin impregnación de catalizadores: alúmina (a), dolomía (b) y zeolita (c)

En la siguiente gráfica, podemos observar los porcentajes conjuntos de producción de H_2 para los 3 ensayos iniciales.

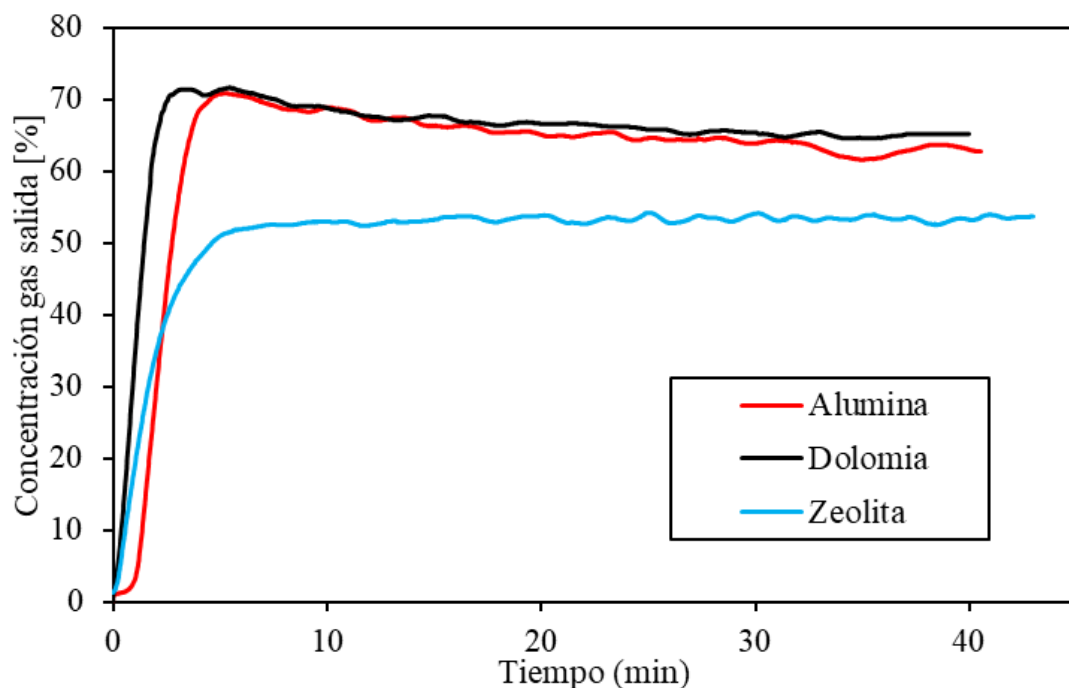


Figura 4-4 Comparativa de producción de H_2 entre los 3 ensayos base sin impregnación catalizadores

Como se puede observar, el porcentaje de producción de hidrogeno utilizando alúmina y dolomía es prácticamente el mismo y está en torno al 70% en ambos casos. En contraposición, la zeolita registra unos valores de conversión en torno al 50%. Esto se debe principalmente al colapso estructural a la T^a de realización del reformado (ver Figura 4-2, zeolita calcinada). Por ello, la zeolita se decidió eliminar como soporte en los siguientes ensayos.

El porcentaje máximo de producción de la alúmina es del 70,8 %, mientras que el de la dolomía es ligeramente mayor, llegando al 71,6%.

Con respecto al contenido del CO_2 (principal gas que contamina el gas de salida), vemos que la dolomía es el soporte que presenta un mejor rendimiento. Esto se debe seguramente a que es capaz de adsorber químicamente parte de este gas durante el proceso. El soporte que peor se comporta es la zeolita seguramente debido a los cambios estructurales que se ocasionan cuando éstas son sometidas a alta temperatura.

Las siguientes gráficas pertenecen a los ensayos 4 (ver Figura 4-5a) y 5 (ver Figura 4-5b), que corresponden al estudio del impacto del SiO_2 en los soportes de alúmina y dolomía.

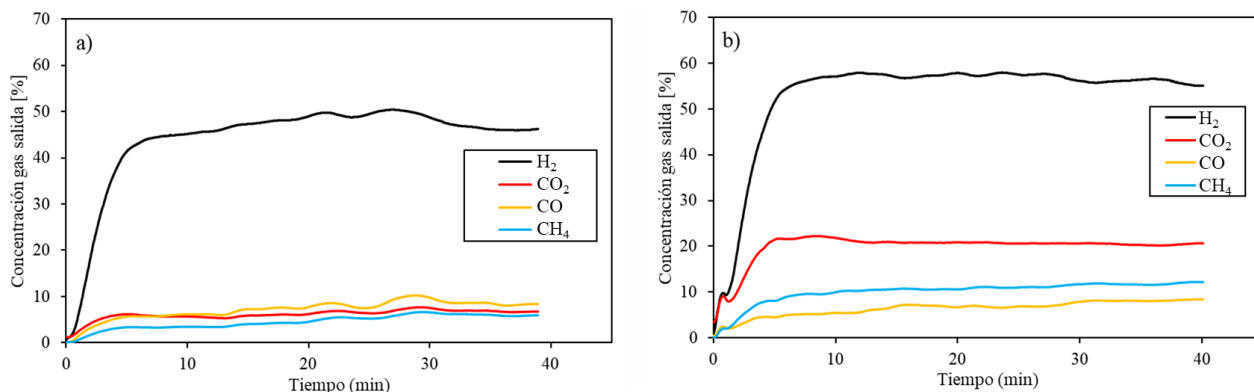


Figura 4-5 Impregnaciones con SiO_2 (x2), alúmina(a) y dolomía(b)

Los resultados muestran una disminución en la producción de H_2 en ambas prueba, pasando en la alúmina del 70,8% a un valor medio entorno al 45% y en la dolomía del 71,6% a aproximadamente 55%.

La introducción de TEOS impregnado en los soportes de alúmina y dolomía genera una capa de SiO_2 que reduce la eficiencia del reformado de glicerina debido al taponamiento de los poros superficiales. Estos dos ensayos preliminares sirven como base para evaluar si el uso de ferroceno como catalizador puede mejorar la producción de H_2 en los siguientes ensayos y cerciorarnos de que el método de impregnación ha sido eficaz.

A continuación, se muestran todos los ensayos realizados con ferroceno en disolución de glicerina que son del 6 al 9.

Los dos primeros gráficos corresponden a los ensayos 6 (ver Figura 4-6a) y 7 (ver Figura 4-6b).

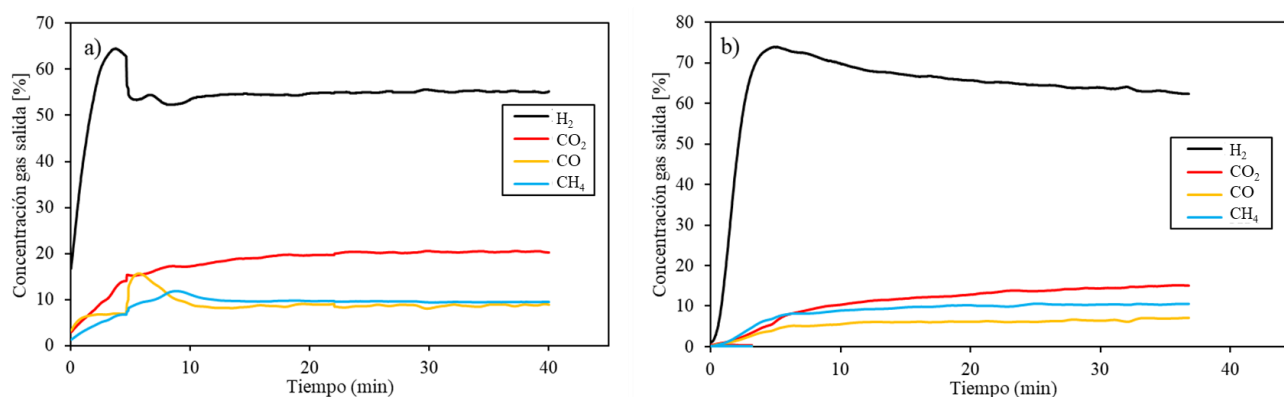


Figura 4-6 Resultados a) Alúmina (x3 SiO₂) + ferroceno (5%) y b) Dolomía (x3 SiO₂) + ferroceno (10%)

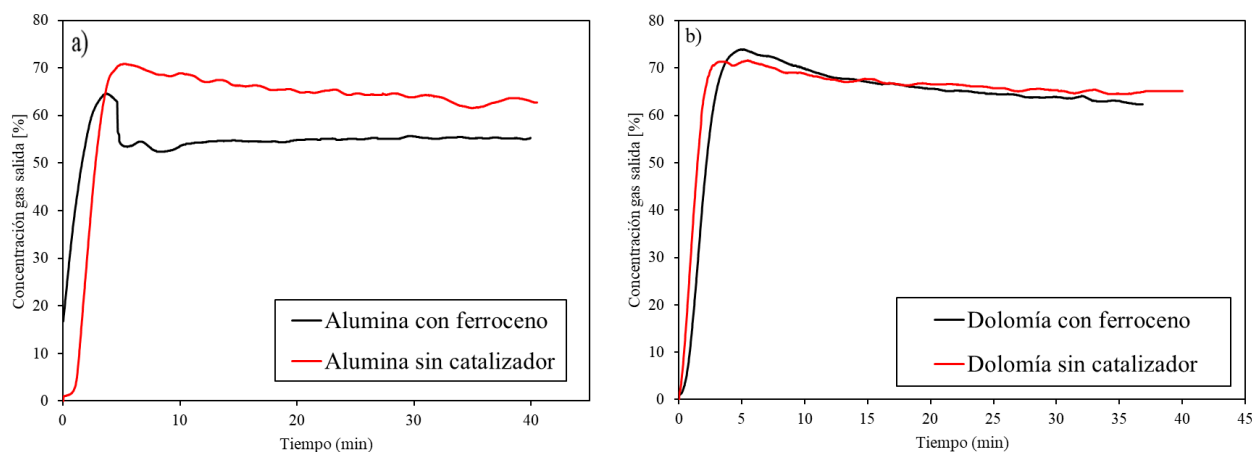


Figura 4-7 Comparativa entre ensayos base sin catalizador y con el uso de ferroceno en disolución de glicerina

Se puede ver una clara diferencia entre el uso de alúmina y dolomía como soporte. Mientras que la dolomía ha mejorado levemente sus valores de conversión de H_2 frente a los ensayos base sin catalizador, la alúmina ha dado peores resultados que los inicialmente observados.

Además, se puede ver claramente que el ensayo con dolomía (ver Figura 4-6b) genera unos niveles de CO_2 , CO y CH_4 menores durante todo el ensayo, fruto de la adsorción de estos compuestos por la dolomía, que no tiene sus poros taponados por la capa de SiO_2 como ocurre en el caso de la alúmina.

Los siguientes gráficos corresponden a los ensayos 8 (ver Figura 4-8a) y 9 (ver Figura 4-8b).

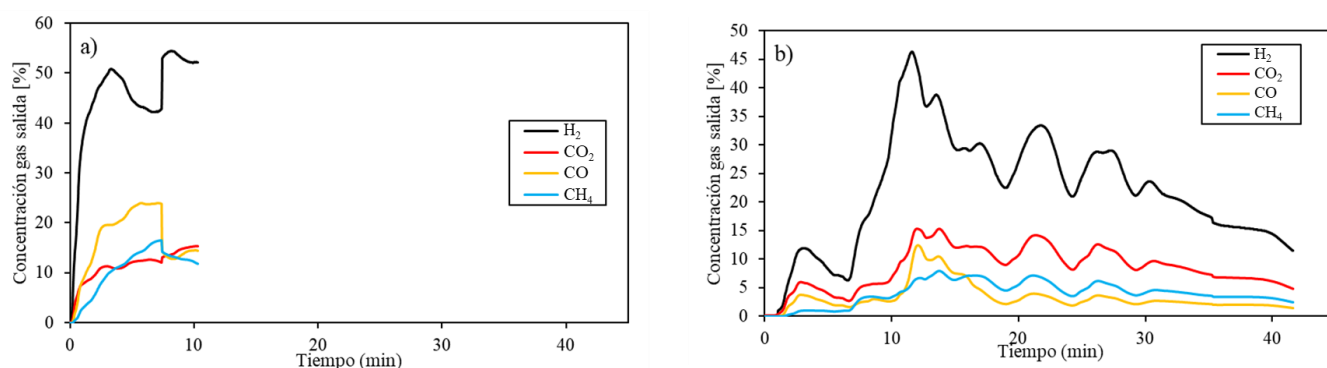


Figura 4-8 Ensayos alúmina (x1 SiO₂) +disolución ferroceno (10%) con bomba peristáltica(a) bomba jeringa(b)

Ambos experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones iniciales, utilizando alúmina con una sola impregnación de SiO₂ y una solución de ferroceno al 10% en glicerina. En el experimento 8, se utilizó una bomba peristáltica, pero se atascó después de 10 minutos (ver Figura 3-20), interrumpiendo la prueba. En el ensayo 9, se usó una bomba de jeringa, que también se atascó (ver Figura 3-21).

En ambos casos, la producción de H₂ fue baja, alcanzando un máximo del 54.4% en el ensayo 8 y del 46.2% en el ensayo 9. Estos resultados se consideran fallidos. Sin embargo, confirman la hipótesis de que una menor impregnación de sílice en el soporte de alúmina resulta en una menor producción de H₂.

Los resultados de los siguientes ensayos forman parte de la introducción del tolueno en el proceso productivo tras la imposibilidad de introducir el ferroceno en disolución al ser estos compuestos inmiscibles. Estos ensayos fueron del 10 al 13 y en ellos se utilizó una disolución de tolueno + ferroceno (10%).

Las siguientes gráficas pertenecen a los ensayos 10 (ver Figura 4-9b) y 11(ver Figura 4-9a), en estos ensayos, los soportes tienen una sola impregnación de SiO₂.

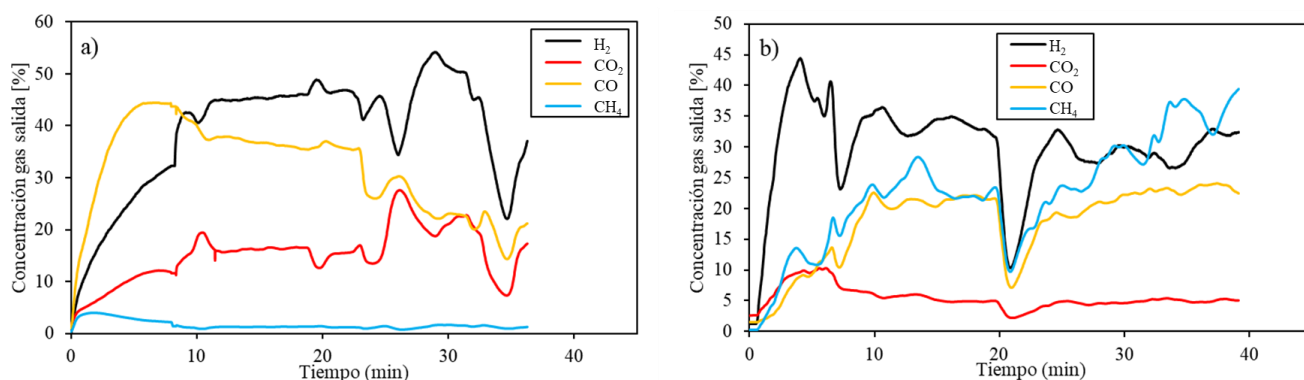


Figura 4-9 Disolución 50% glicerina y 50% tolueno + ferroceno, alúmina(a) y dolomía (b)

Ambos ensayos resultaron fallidos. El ensayo 10, con dolomía como soporte, experimentó un suministro excesivo de caudal a través de una configuración en Y con dos conductos paralelos (glicerina al 20% por uno y tolueno + ferroceno al 10% por otro). Esto resultó en una producción de H₂ inferior al 45%, invalidando los resultados. Podemos ver unos bajos niveles de CO₂, ya que este es adsorbido por la dolomía en proceso de carbonatación. Por otra parte, los altos niveles de CH₄ en el ensayo son debido a reacciones secundarias del CO y CO₂ con H₂ generando este gas[46].

En el ensayo 11, con alúmina como soporte y una bomba de jeringa, se obtuvo una producción de H₂ cercana al 50%. Sin embargo, los niveles de CO y CO₂ fueron excesivamente altos, como se evidencia en la gráfica, lo que lo descarta como un sistema de producción viable debido a las reacciones

secundarias indeseadas. Si bien el tolueno facilita la introducción líquida del ferroceno en el reactor, es el responsable de los elevados niveles de CO, CO₂ y CH₄. Por lo tanto, en los ensayos siguientes, se reducirán las proporciones de tolueno + ferroceno y se aumentará la de glicerina[47].

Las siguientes gráficas pertenecen a los ensayos 12 (Figura 4-10b) y 13 (Figura 4-10a), en los cuales, los soportes tienen dos impregnaciones de SiO₂.

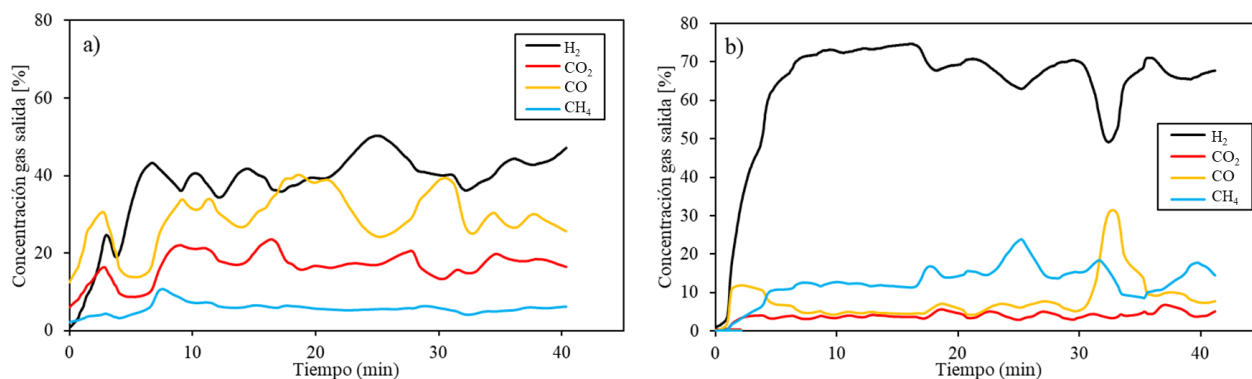


Figura 4-10 Disolución 80% glicerina y 20% tolueno + ferroceno, alúmina(a) y dolomía (b)

Los ensayos han demostrado una mejora significativa en la producción de hidrógeno al reducir el porcentaje de tolueno al 20% y aumentar las impregnaciones de sílice a dos. Específicamente, la dolomita impregnada experimentó un incremento notable en la producción de hidrógeno. Este resultado sugiere que la combinación de dos impregnaciones de sílice, la reducción de tolueno al 20 % y la dolomita como soporte facilita la eliminación de subproductos gaseosos no deseados.

La dolomita reduce los niveles de CO₂ por el proceso de carbonatación del CaO y el MgO y mediante la impregnación de SiO₂ y el ferroceno, se cataliza la formación de nanotubos que eliminan selectivamente el CO y en menor medida el CH₄. Esta hipótesis se ve reforzada al comparar los resultados con ensayos 4 y 5 (ver Figura 4-5) donde no se utiliza ferroceno ni tolueno. Sin embargo, el ensayo con alúmina nos deja ver que no se llegan a obtener resultados favorables de producción de hidrogeno.

El pico de aumento de CO y disminución de H₂ la Figura 4-10 b es otro indicativo claro de la que el tolueno tiende a la creación de CO si no se introduce en la proporción adecuada, ya que este pico se formó en un momento del ensayo en el que la disolución de tolueno + ferroceno entro en mayor cantidad que la de glicerina.

Como conclusión a los resultados del proceso de purificación por adsorción de carbono mediante la síntesis de CNTs, tenemos las siguientes gráficas. En ellas se muestra la comparativa de los mejores ensayos con alúmina y dolomita, comparando los ensayos base sin impregnaciones en los soportes, los ensayos con ferroceno en disolución en la glicerina y los ensayos con el uso de tolueno + ferroceno disuelto.

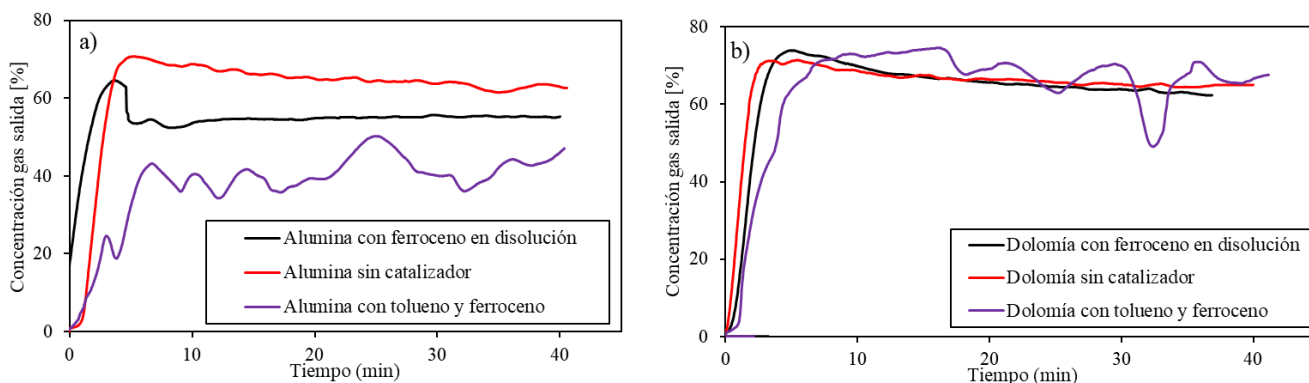


Figura 4-11 Comparativa entre ensayos base sin catalizador, con ferroceno en disolución y con ferroceno en disolución en tolueno, alúmina (a) y dolomía (b)

Podemos ver que los resultados de la alúmina no son favorables, puesto que no se ha conseguido aumentar el rendimiento en la producción de hidrogeno respecto al ejemplo base para ninguno de los ensayos. Mientras tanto, la dolomita si ha conseguido mejorar los resultados base sin ningún catalizador.

En ambos casos de estudio con la dolomía, se alcanzaron valores máximos mayores que el ensayo base, y el ensayo en el que se introdujo el ferroceno disuelto en tolueno, se ha mantenido estable en valores más altos durante todo el proceso. Esto nos confirma que el ferroceno ha sintetizado nanotubos que han eliminado parte de los gases no deseados en el interior del reactor.

A continuación, vamos a comparar los ensayos del segundo proceso, que estudia el uso de Ni como catalizador de la reacción de reformado de glicerina mediante la impregnación de este sobre los soportes.

Las siguientes graficas corresponden a la alúmina como soporte, con distintos porcentajes de Ni impregnado. Se corresponden con los ensayos 14 (ver Figura 4-12a), 15 (ver Figura 4-12b) y 16 (ver Figura 4-12c).

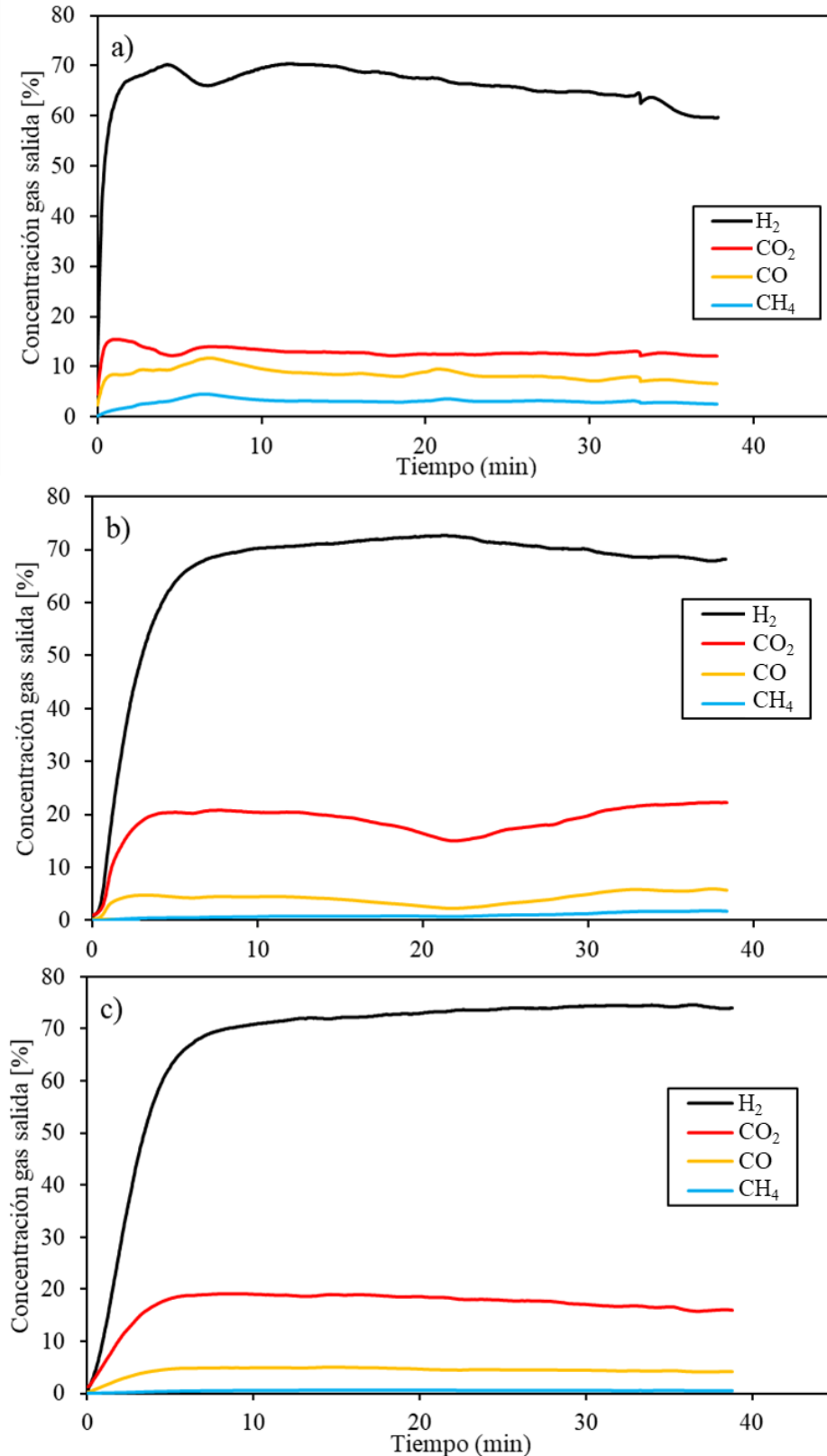


Figura 4-12 Ensayos con alúmina al 9,5 % sin activar (a), al 9,78% activado (b) y al 11,76% activado (c)

Los 3 ensayos alcanzan los niveles de H_2 bastante similares, todos por encima del 70% en su máximo. Mientras que el primer ensayo sin activar nos da valor prácticamente idénticos al ensayo base, se puede ver que, si activamos el compuesto de Ni, los resultados mejoran para un porcentaje de Ni prácticamente idéntico. Aunque también es visible que, en el ensayo sin activar el Ni, los niveles de CO_2 son menores que en los otros dos.

Se puede observar claramente que el nivel de Ni afecta al rendimiento de la reacción, puesto que el ensayo 16 (ver Figura 4-13 línea roja), con un porcentaje de Ni mayor, da mejor resultados que los anteriores, llegando a unos niveles estables en torno al 75%.

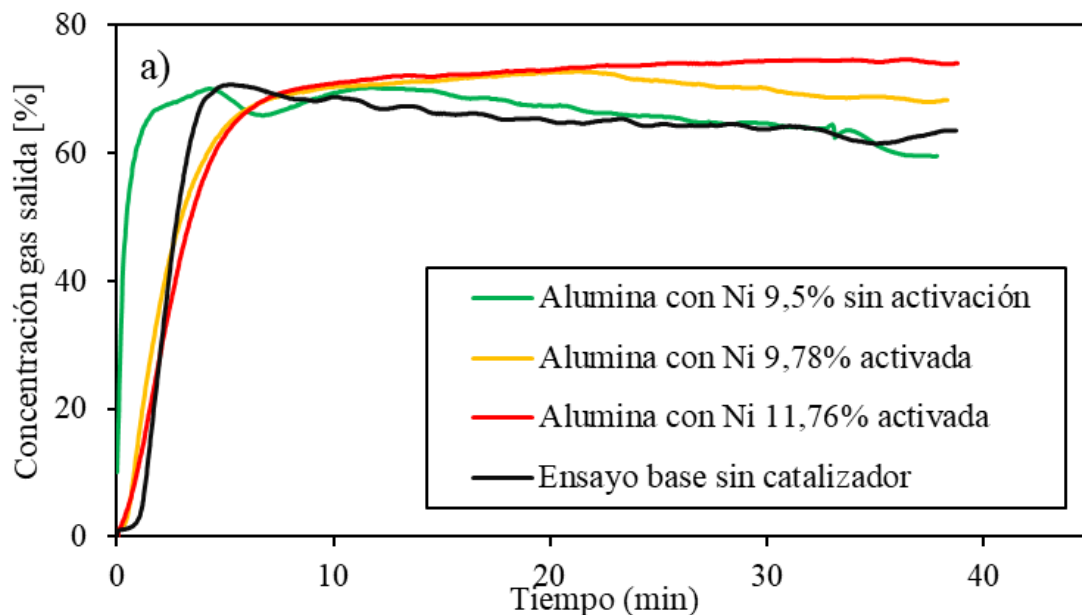


Figura 4-13 Comparativa entre los ensayos con Ni impregnado y ensayo base

A continuación, podemos ver los gráficos de la dolomía como soporte del Ni, que corresponden a los dos últimos ensayos, el 17 (ver Figura 4-14a) y 18 (ver Figura 4-14b).

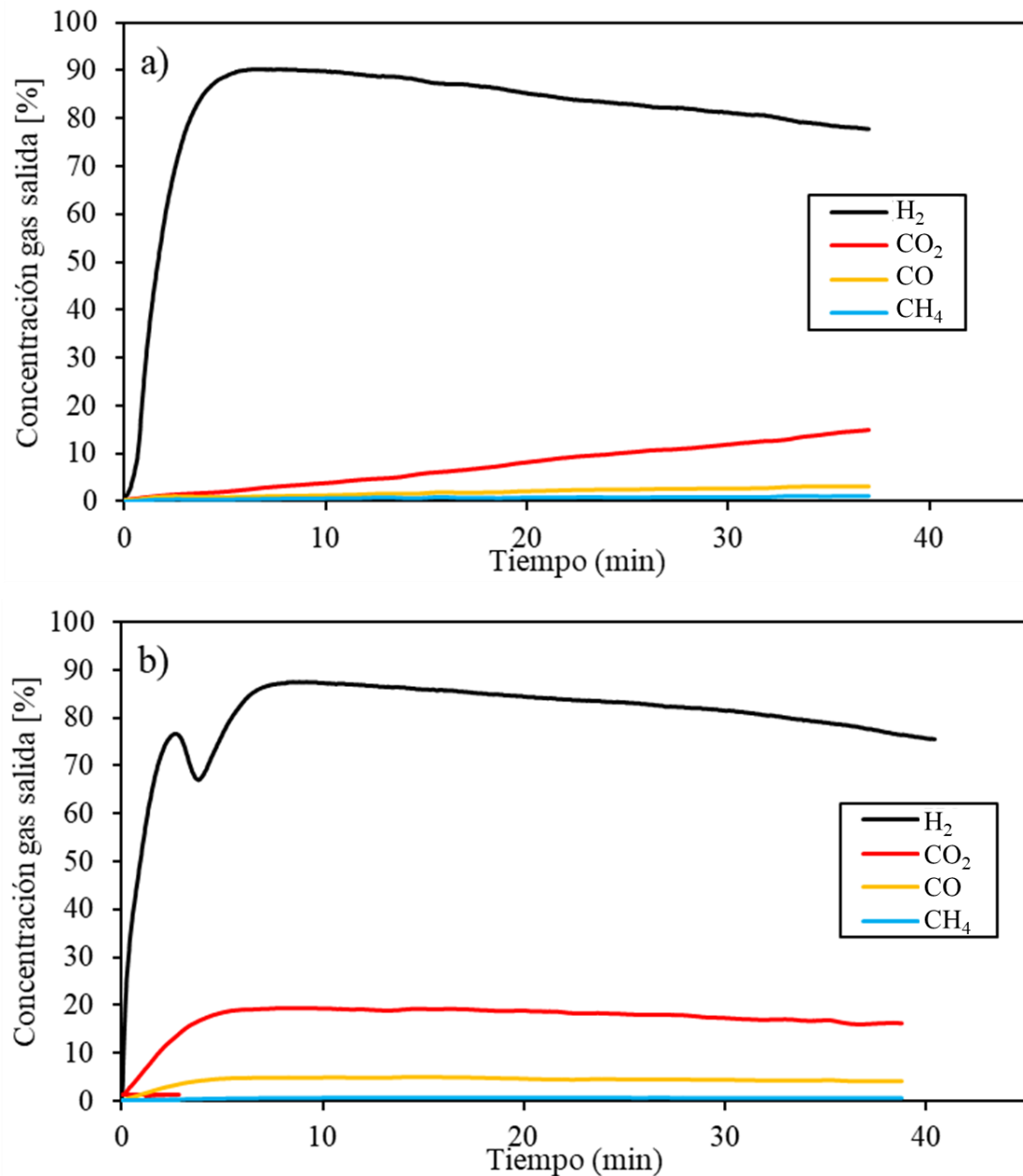


Figura 4-14 Dolomía con Ni al 30,8% (a) y con Ni al 36,6% (b)

Mientras que el ensayo de Ni al 30,8 % llegó a valores mayores, superando el 90%, el ensayo de 36,6 % de Ni solo llegó al 85%. Esto puede ser debido a que un exceso de Ni tenga efectos negativos en el proceso de catalización y se haya sobrepasado el porcentaje idóneo de impregnación del soporte con Ni[33].

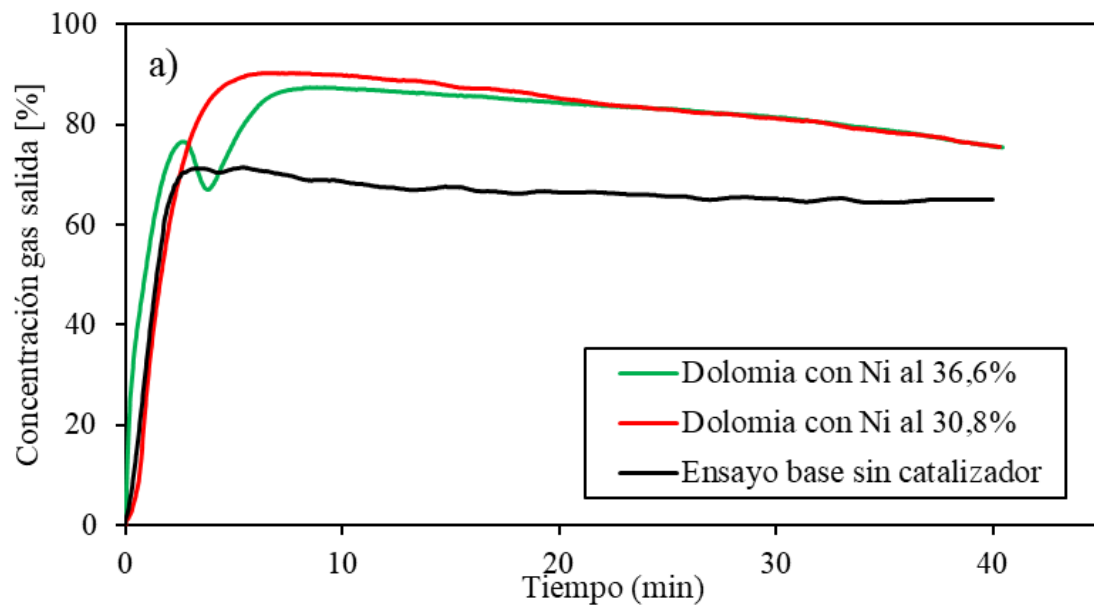


Figura 4-15 Comparativa entre los ensayos con Ni impregnado y ensayo base

Sin embargo, se puede ver que, a partir de los 20 min, la producción de ambos se iguala, lo que indica que a mayor porcentaje de Ni, la reacción producirá H_2 de forma estable durante más tiempo, puesto que, aunque el máximo sea mayor en la impregnación de menor porcentaje de Ni, el descenso de la producción es más acelerado.

Como comparativa final, los gráficos mostrados a continuación muestran los ensayos más relevantes tanto para la alúmina (Figura 4-16 a) como para la dolomía (Figura 4-16b).

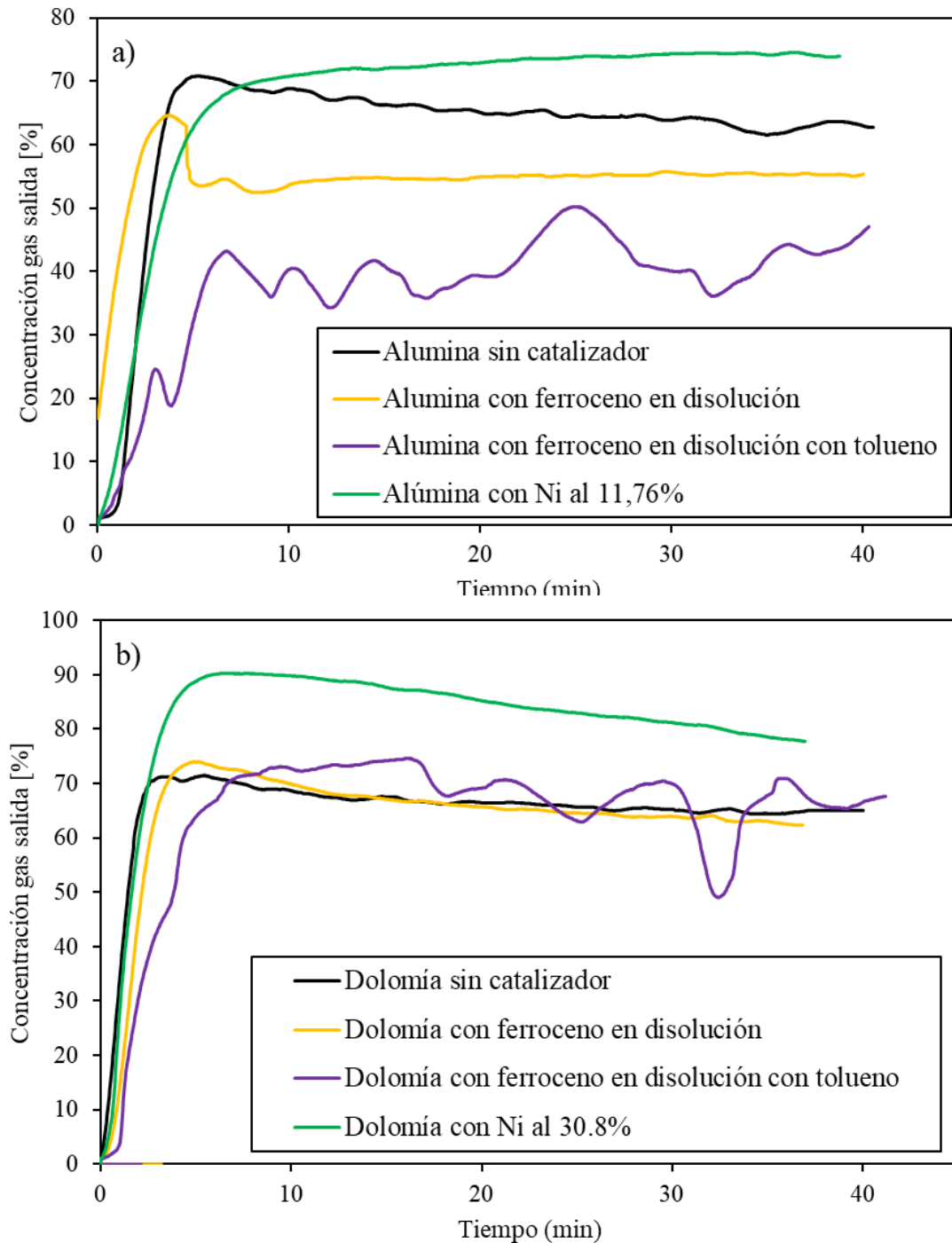


Figura 4-16 Comparativa entre ensayos base sin catalizador, con ferroceno en disolución, con ferroceno en disolución en tolueno y con Ni, alúmina (a) y dolomía (b)

En el caso de la alúmina, solo es relevante el uso de Ni como catalizador para aumentar el rendimiento del reformado, puesto que todos los ensayos con ferroceno resultan con porcentaje menor de H_2 producido.

Por otro lado, la dolomita si genera valores superiores de H_2 utilizando el ferroceno como catalizador, aunque en ambos casos, el rendimiento incrementado es pequeño (Tabla 4-2). El estudio con Ni si muestra unos resultados mucho más significativos, mejorando en gran medida los resultados base.

4.3 Porcentaje de purificación de H₂ obtenido

En este apartado se mostrarán los resultados cuantitativos de los porcentajes de pureza alcanzados, para ellos utilizaremos la siguiente tabla en la que se mostrara el valor máximo y medio de los principales ensayos mostrados en la Figura 4-16.

Ensayo	Alúmina (max/med)	Dolomía (max/med)
Sin catalizador (%)	70,8 / 65,3	71,6 / 66,6
Ferroceno en disolución de glicerina (%)	64,6 / 55,0	74,0 / 65,4
Ferroceno en disolución de tolueno (%)	54,0 / 43,5	74,7 / 68,6
Ni impregnado (%)	76,0 / 72,8	90,3 / 82,7

Tabla 4-2 Valores máximos y medios de los ensayos característicos

En la siguiente tabla se muestra la eficiencia del proceso de los ensayos mencionados anteriormente con respecto al ensayo de soporte base sin catalizador. Se puede observar que la eficiencia de la dolomía fue mejor en el ensayo con Ni (30,8%), esto confirma los resultados de otros autores [48] en el que se demuestra que el Ni es una buen catalizador de las reacciones de reformado de glicerina. Sin embargo, podemos ver que la dolomía es un mejor soporte, ya que los niveles producidos superan los de los otros estudios [49][50].

Ensayo	Alúmina	Dolomía
Ferroceno en disolución de glicerina (%)	- 15,7	-1,7
Ferroceno en disolución de tolueno (%)	- 33,0	3,0
Ni impregnado (%)	11,5	24,1

Tabla 4-3 Eficiencia obtenida para cada ensayo con respecto al ensayo sin catalizador

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Tras la realización de los diversos ensayos y la obtención de sus correspondientes resultados, se puede destacar las siguientes conclusiones en relación con el proceso de purificación de hidrogeno durante el proceso de reformado de glicerina.

- **Eficacia de los soportes catalíticos**

- 1) La dolomía emerge como un soporte catalítico más eficaz que la alúmina, ya que en los ensayos base sin catalizadores, la dolomía alcanza niveles de producción de H_2 ligeramente superiores.
- 2) La zeolita muestra un rendimiento inferior en comparación con la alúmina y la dolomía, lo que sugiere que no es un soporte adecuado para este proceso, posiblemente debido a su colapso estructural a la temperatura de reacción.

- **Impacto de la impregnación con SiO_2**

- 3) La impregnación de los soportes con SiO_2 conduce a una disminución en la producción de H_2 , tanto en alúmina como en dolomía. Esto sugiere que la presencia de una capa de SiO_2 en las condiciones experimentales no favorece la reacción de reformado de glicerina. Pero el estudio de esta capa de SiO_2 es clave para ver la influencia del ferroceno en los ensayos posteriores.

- **Influencia del ferroceno como catalizador**

- 4) El efecto del ferroceno como catalizador varía según el soporte. En dolomía, se observa una ligera mejora en la producción de H_2 con la adición de ferroceno, especialmente cuando se utiliza disuelto en tolueno. Sin embargo, en alúmina, el ferroceno no mejora los resultados e incluso los disminuye en comparación con los ensayos base.
- 5) A pesar de que el ferroceno disuelto en tolueno sea una alternativa viable, se observa que este compuesto crea gases que pueden repercutir en el proceso de reformado, como el CO o el CO_2 .

- **Rendimiento del Ni como catalizador**

- 6) El Ni se muestra como un catalizador eficaz para aumentar el rendimiento del reformado de glicerina, tanto en alúmina como en dolomía. En alúmina, se observa una mejora en la producción de H_2 cuanto mayor es el porcentaje de Ni impregnado. Mientras que, con la dolomía,

a pesar de que se alcanzan mayores niveles de producción de H_2 que con la alúmina, un exceso de Ni puede disminuir ligeramente el rendimiento al saturar el soporte.

- 7) Se ha demostrado que el proceso de activación del Ni mejora los resultados en comparación con el Ni sin activar.

Como conclusión general de este trabajo, se puede asegurar que es posible incrementar el grado de pureza del hidrogeno durante el proceso de producción especialmente mediante el uso de la dolomía impregnada con la correcta proporción de níquel.

5.2 Líneas futuras

Durante desarrollo de este TFG, hemos ido descubriendo diferentes maneras de perfeccionar el sistema empleado. No obstante, diferentes ideas no han podido ser abordadas en este trabajo por razones diversas y se exponen en las siguientes líneas a modo de propuestas para el desarrollo de futuros proyectos.

- En primer lugar, atendiendo a los problemas de disolución del ferroceno, se podría buscar un disolvente alternativo al tolueno que permita la disolución del ferroceno y evite los problemas de precipitación, obstrucción y generación de gases como el CO, CO_2 y CH_4 observados en estos ensayos.
- Atendiendo al propio uso de la disolución de tolueno + ferroceno, se puede emplear distintas proporciones de esta disolución en conjunto con la disolución de glicerina, intentando optimizar las proporciones perfectas de estas dos disoluciones para mejorar notablemente los niveles de H_2 sin aumentar los niveles de otros gases no deseados.
- En la línea de los compuestos utilizados, sería de utilidad estudiar el uso de otros catalizadores y soportes, que puedan mejorar la selectividad y la actividad del proceso de reformado de glicerina.
- Se podría evaluar la estabilidad y durabilidad de los catalizadores a largo plazo y su resistencia a la desactivación por coque o sinterización.
- Estudio de la cantidad de Ni adecuada en los soportes empleados, teniendo en cuenta las disoluciones a emplear y las impregnaciones necesarias para perfeccionar el proceso de reformado mediante el uso de Ni, evitando la sobresaturación de los soportes.
- Estudio del catalizador de Niqueloceno, compuesto similar al ferroceno, pero con molécula de Ni.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gonzalo Escribano Frances, "Geoestrategías de la transición energética: Vectores, actores e implicaciones", UNED (2022) 12–16.
- [2] Hannah Ritchie, Pablo Rosado, Mezcla de electricidad, OurWorldinData.Org. (2024). Disponible en: <https://ourworldindata.org/electricity-mix> [Último acceso: Febrero 2025].
- [3] J.R. Morante, J. Guilera, T. Andreu, A. Tarancón, Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada, Fundación Naturgy, 2020. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/355477614> [Último acceso: Febrero 2025].
- [4] A.E. Montero, J.F. Conde, J.P. Vallejo, "Síntesis de adsorbentes para la eliminación de CO₂ y CH₄", Universidad de Vigo (Centro Universitario de la Defensa), 2023.
- [5] TECPA, "Vector energético: qué es y ejemplos", (2023) Disponible en: www.tecpa.es [Último acceso: Febrero 2025]
- [6] V.Á.A. Pérez, J.L.M. Tabarés, Á.S. Bermúdez, "Modelización de Sistemas Energéticos Híbridos con Hidrógeno como Vector Energético", Universidad de Vigo 2015.
- [7] Repsol, "Combustibles sintéticos: qué son y cómo se producen", (n.d.). Disponible en : www.repsol.com [Último acceso: Febrero 2025].
- [8] A. Amell-Arrieta, J. Agudelo-Santamaría, F.J. Cadavid, "El gas natural: ¿nuevo vector energético?", Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia (2002) 36–48. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.326341>.
- [9] Juan Serrano, Yamid Carranza, "Análisis Teórico De La Combustión En Quemadores De Gas Natural", Sci. Tech. 11 (2005) 139–143.
- [10] J. Lopez, "El gas natural: Un puente hacia la energía limpia", INSPENET (2025). Disponible en : inspenet.com [Último acceso: Marzo 2025].
- [11] R.O. Lujan Ruiz, "El futuro del gas natural al 2030 como fuente energética para el desarrollo sostenible de Lima Metropolitana", Ind. Data 20 (2017) 107. <https://doi.org/10.15381/idata.v20i2.13958>.
- [12] C.P. Ordóñez, J.P. Guerra, "Estudio de baterías para vehículos eléctricos", Universidad Carlos III, 2011.
- [13] Víctor Baeschlin, "Baterías de almacenamiento energético, TRÁNSICION ENERGÉTICA (n.d.). Disponibl en: <https://www.transicionenergetica.es/> [Último acceso: Marzo 2025].
- [14] El reciclaje de las baterías en España, Sostenibilidad-Sernauto (n.d.). Disponible en:

www.sernauto.es [Último acceso: Marzo 2025].

- [15] D.F. Martínez Quiñonez, "Perspectivas Del Hidrógeno Verde Como Un Vector Energético De Futuro", *Rev. Bases La Cienc.* 8 (2023) 31–48. <https://doi.org/10.33936/revbasdelaciencia.v8i2.5906>.
- [16] E. Calleja Ramos, Á.C. López, S.L. Yagüe, "Diseño de una pila de hidrógeno para su aplicación en automoción", *Escuela de ingenierías industriales (Universidad de Valladolid)*, 2018.
- [17] J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz Morales, D. Marrero-López, P. Núñez Coello, "Pilas de combustible", *Real Soc. Española Química* 102 (2006) 22–30.
- [18] D.Á. Caravantes Samamé, J.D. Carbajal Mauricio, "Potencial de producción de H₂ verde a partir de la electrolisis del agua en la región Piura", *Universidad de Piura*, n.d.
- [19] M. Brijaldo, C. Catillo, G. Pérez, "Principales Rutas en la Producción de Hidrógeno", *Ing. y Compet.* 23 (2021) 41. <https://doi.org/10.25100/iy.23i2.11155>.
- [20] P.A. Chero, "El hidrógeno verde...la clave para un futuro energético limpio", (n.d.). Disponible en: hidrogeno18.wixsite.com [Último acceso: Marzo 2025].
- [21] A.R. Bachiller, "UD1. Producción de hidrogeno y tecnologías industriales, in: *Tecnología Del Hidrógeno y Pilas Combustible*", EDITORIAL ELEARING S.L, n.d.: pp. 5–18.
- [22] M. Laura Barbelli, I.N. Buffoni, F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio, "Hidrógeno a partir del reformado de glicerina", *Universidad Nacional de La Plata*.
- [23] R. Maceiras, J. Feijoo, V. Alfonsín, L. Pérez, M.A. Álvarez-Feijoo, P. Falcón, J.P. Vallejo, "Influence of alumina fixed-bed in steam reforming of glycerol for hydrogen production", *Energy Reports* 9 (2023) 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.08.092>.
- [24] F.S.E. Center, *Electrolysis of Water*, U.S Dep. ENERGY (n.d.) 5–8.
- [25] Daniel Alejandro Pineda Erice, "Evaluación técnico económica de una planta de producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua utilizando energía eléctrica producida con celdas fotovoltaicas de alta eficiencia", *Universidad de Chile*, 2009.
- [26] R.R.C. Zamora, Javier Francisco, G. Ortiz, "Purificación de hidrógeno mediante un sistema PSA", *Universidad de Sevilla*, 2020.
- [27] P. Brea Prieto, J.A. Delgado Dobladez, Vicente Ismael Águeda Maté, "Recuperación de hidrógeno de mezclas gaseosas mediante un proceso PSA", *Universidad Complutense de Madrid*, 2018.
- [28] R.T. Sánchez, "Estudio cinético de la adsorción de CH₄ y CO₂ en hidrotalcitas de diferente composición para su posible aplicación en la separación de Mezclas CO₂-CH₄", 2014.
- [29] Ana Martínez Díaz, "Estudio de la separación de hidrógeno por membranas metálicas densas de paladio", *Universidad Politécnica de Madrid*, 2018.
- [30] A.L.E. and Construction, "Air Liquide Engineering & Construction will supply hydrogen purification technology for world-scale methanol production complex in the US", (2017). Disponible en: engineering.airliquide.com [Último acceso: Marzo 2025].
- [31] M.G. Ruiz, M.E. Rabanal, "Crecimiento de nanotubos de carbono sobre materiales de uso convencional en ingeniería", *Universidad Carlos III de Madrid*, 2012.
- [32] A.G. Osorio, C.P. Bergmann, "Effect of surface area of substrates aiming the optimization of carbon nanotube production from ferrocene", *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 794–800. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.134>.
- [33] M. Menor Valls, "Producción sostenible de gas de síntesis a partir de glicerina utilizando

- catalizadores basados en níquel soportado sobre sepiolita", Universitat Politècnica de València, 2015.
- [34] Esteban Andrés Sanchez, Raul A.Comelli, "Producción de Hidrógeno a partir de glicerol : desarrollo de catalizadores inorgánicos y de sistemas biológicos", Universidad Nacional del Litoral, 2015.
- [35] C.B. Aguilar, R.D.M. Prado, L. Castellanos Gonzalez, C.N. Silva Campos, "Características de la glicerina generada en la producción de biodiesel, aplicaciones generales y su uso en el suelo", *Inst. Nac. Para Las Ciencias Agric.* 37 (2016) 7–14. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4329.2403>.
- [36] M.C.H. Soto, A.C. Lara, "Gasificación catalítica de biomasa para la producción sostenible de hidrógeno", Universitat Politècnica de València, 2019.
- [37] S.S. Valero, Antonio Chica Lara, "Desarrollo de catalizadores hetererogénos para la producción sostenible de hidrógeno a partir del reformado de subproductos y residuos derivados de la biomasa", Universitat Politècnica de València, 2018.
- [38] P.M. V. Raja, A.R. Barron, "Análisis de Área de Superficie BET de Nanopartículas", LibreTexts 2 (n.d.) 1–6. Disponible en: <https://espanol.libretexts.org/Quimica/> [Último acceso: Marzo 2025].
- [39] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, "Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160 (2007) 49–56. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80008-5).
- [40] Micromeritics a Malvern Panalytical Company, (n.d.). <https://micromeritics.com/>.
- [41] M.E. Aparicio Ceja, G.G. Carvajal Arizaga, "Utilidad de la difraccion de los rayos X en las nanociencia", *Mundo Nano Volumen 3* (2010) 62–72.
- [42] Microtrac Particle Characterization, (n.d.). <https://www.microtrac.com/products/particle-size-shape-analysis/>.
- [43] J. Feijoo, L.S. Gomez-Villalba, A. de los Ríos, R. Fort, "Electroprecipitation of inorganic borates, with different solubility, within monumental stones to avoid fungal colonization", *Constr. Build. Mater.* 368 (2023) 130435. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130435>.
- [44] G.E. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan, L. Akhalbedashvili, N. Kekelidze, R. Gevorkyan, H. Yeritsyan, H. Sargsyan, "Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece", *Appl. Clay Sci.* 24 (2003) 79–91. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9).
- [45] M.Ç. Karakaya, N. Karakaya, F. Yavuz, "Mineralogical and physico-chemical properties of Heu-type zeolitic rocks SE of Ankara, central Turkey", *Clay Miner.* 52 (2017) 191–202. <https://doi.org/10.1180/claymin.2017.052.2.02>.
- [46] A. Fasolini, D. Cespi, T. Tabanelli, R. Cucciniello, F. Cavani, "Hydrogen from renewables: A case study of glycerol reforming", *ResearchGate* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9090722>.
- [47] H.L. Zhu, L. Pastor-Pérez, M. Millan, "Catalytic steam reforming of toluene: Understanding the influence of the main reaction parameters over a reference catalyst", *Energies* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13040813>.
- [48] N.R. Ravuru, S. Patel, Parin Shah, "Sustainable hydrogen production via glycerol steam reforming using Ni/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", *Mater. Today Proc.* 305 (2004) 972–974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.
- [49] O. Parlar Karakoc, M.E. Kibar, A.N. Akin, M. Yildiz, "Nickel-based catalysts for hydrogen production by steam reforming of glycerol", *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 5117–5124. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1875-8>.

- [50] N. Chakinala, A.G. Chakinala, "Catalytic hydrothermal reforming of glycerol for hydrogen production with nickel catalysts", *Mater. Today Proc.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.527>.

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

Implicaciones Sociales

El desarrollo de tecnologías para la producción de hidrógeno a partir de la glicerina tiene un impacto social significativo. La transición hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles puede mejorar la calidad del aire y reducir la incidencia de enfermedades respiratorias, especialmente en áreas urbanas densamente pobladas. Además, la creación de nuevas industrias y empleos en el sector de las energías renovables puede contribuir al desarrollo económico y social de las comunidades.

La producción de hidrógeno a partir de glicerina también puede tener un impacto en la seguridad energética, al reducir la dependencia de los combustibles fósiles importados. Esto puede aumentar la estabilidad económica y reducir la vulnerabilidad a las fluctuaciones en los precios de los combustibles fósiles.

Implicaciones Económicas

Desde el punto de vista económico, la producción de hidrógeno a partir de glicerina puede ser una alternativa rentable a largo plazo, especialmente si se tienen en cuenta los costos ambientales y sociales de los combustibles fósiles. A medida que la tecnología madura y se implementa a mayor escala, se espera que los costos de producción disminuyan, lo que hará que el hidrógeno renovable sea aún más competitivo en el mercado energético.

Además, la producción de hidrógeno a partir de glicerina puede generar nuevas oportunidades de negocio en la industria química y de materiales, especialmente en la producción de nanotubos de carbono y otros productos de valor añadido.

Implicaciones Ambientales

El principal impulsor de la investigación en tecnologías de hidrógeno renovable es la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mitigar el cambio climático. La producción de hidrógeno a partir de glicerina, un subproducto de la producción de biodiésel puede contribuir a la economía circular y reducir la dependencia de los combustibles fósiles.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la producción de hidrógeno también puede tener impactos ambientales negativos si no se gestiona adecuadamente. Por ejemplo, la producción de glicerina a partir de cultivos energéticos puede competir con la producción de alimentos y tener impactos en la biodiversidad y el uso del suelo.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

El presente Trabajo Fin de Grado aborda la purificación de hidrógeno producido mediante el reformado de glicerina, un subproducto de la industria del biodiesel. Esta investigación se enmarca en un contexto global de creciente preocupación por la sostenibilidad energética y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Por lo tanto, la relevancia ética y social de este trabajo radica en su potencial contribución al desarrollo de tecnologías más limpias y sostenibles para la producción de energía.

Consideraciones Éticas:

- **Impacto Ambiental:** La investigación busca optimizar la producción de hidrógeno a partir de un residuo renovable como la glicerina, lo que podría disminuir la dependencia de combustibles fósiles y mitigar los impactos ambientales asociados a su uso, como el cambio climático y la contaminación atmosférica.
- **Uso Responsable de Recursos:** El aprovechamiento de la glicerina, un subproducto que a menudo se considera un residuo, promueve una economía circular y un uso más eficiente de los recursos.
- **Seguridad en la Investigación:** Los experimentos llevados a cabo en esta investigación se han realizado siguiendo los protocolos de seguridad establecidos en el laboratorio del Centro Universitario de la Defensa, minimizando los riesgos para los investigadores y el medio ambiente.
- **Transparencia y Divulgación:** Los resultados de esta investigación se presentan de manera transparente y se pondrán a disposición de la comunidad científica y la sociedad en general, contribuyendo al avance del conocimiento en el campo de la energía sostenible.

Consideraciones Sociales:

- **Beneficios para la Sociedad:** El desarrollo de tecnologías eficientes para la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables podría tener amplios beneficios sociales, incluyendo la creación de empleo en nuevos sectores económicos, la mejora de la calidad del aire en entornos urbanos y la contribución a la seguridad energética.
- **Acceso a Energía Limpia:** La investigación en energías renovables como el hidrógeno busca facilitar el acceso a fuentes de energía más limpias y asequibles para un mayor número de personas, contribuyendo a la equidad social y al desarrollo sostenible.
- **Concienciación y Educación:** La realización de este tipo de trabajos de investigación contribuye a la formación de profesionales con conciencia ambiental y social, capaces de impulsar la transición hacia un modelo energético más sostenible.
- **Potencial para la Industria Local:** El desarrollo de tecnologías de reformado de glicerina podría generar oportunidades para la creación de pequeñas y medianas empresas en el sector de la bioenergía, impulsando el desarrollo económico local.

En conclusión, este Trabajo Fin de Grado se alinea con principios éticos de responsabilidad ambiental y busca generar beneficios sociales a través de la investigación en una fuente de energía renovable y limpia como el hidrógeno. Se espera que los resultados obtenidos contribuyan al avance hacia un futuro energético más sostenible y equitativo.

ANEXO III: VALORACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN

En este anexo se valorará la viabilidad económica de los procesos realizados. Para ello, hemos elegido los dos ensayos más fructíferos (los realizados con Ni) tanto con alúmina como con dolomía.

- Precio alúmina: **98,58 €/kg**
- Alúmina usada proceso (43 g) - 0,098 €

- Precio dolomía: **0,15 €/kg**
- Dolomía usada proceso (42 g) – 0,00015 €

- Precio níquel (II) nitrato hexahidrato: **348,46 €/kg**
- Níquel usado para disolución de dolomía (48,9 g/250 ml de disolución) = 17,03 €
- Níquel usado para disolución de alúmina (150 g/250 ml de disolución) = 52,27 €

- Coste de la glicerina: **14,01 €/l**
- 40 ml de disolución de glicerina por ensayo – 10 ml glicerina * 14,01 €/l = 0,14 €
-
- Costes energéticos
- Potencia mufla – 2,6 kW
- Potencia estufa secadora – 0,4 kW
- Potencia del horno utilizado para los ensayos – 3,4 kW
- Precio electricidad – **0,154 €/kWh**

Coste energético del horno para cada ensayo (3h) = 3 h * 3,4 kW * 0,154 €/kW = **1,57 €**

➤ Ensayo 16 (alúmina con Ni al 11,76%)

Los cálculos se hacen teniendo en cuenta que se realizan dos inmersiones de la alúmina en la disolución y se utilizan los 250 ml de disolución en el proceso

Coste glicerina = **0,14 €**

Coste soporte = **0,098 €**

Coste de la disolución empleada (250 ml) = **52,27 €**

Costes energéticos (7 h de mufla + 14 h de estufa) =

= [(7 h * 2,6 kW) + (14 h * 0,4 kW)] * 0,154 €/kWh = **3,66 €**

COSTES TOTALES DE LA IMPREGNACIÓN = 56,168 €

➤ Ensayo 18 (dolomía con Ni al 30,8%)

Al igual que en proceso de impregnación anterior, se tienen en cuenta que en las dos impregnaciones de la dolomía se utilizan los 250 ml de disolución.

Coste glicerina = **0,14 €**

Coste soporte = **0,00015 €**

Coste de la disolución empleada = **17,03 €**

Costes energéticos (10 h de mufla + 4 h de estufa) =

= [(10h * 2,6 kW) + (4h * 0,4 kW)] * 0,154 €/kWh = **4,25 €**

COSTES TOTALES DE LA IMPREGNACIÓN = 21,42 €

Como se puede ver, el uso de la dolomita es el método más barato. Además, esto es favorable puesto que este método es el que mejores resultados ha dado y supone una vía viable de producción de H_2 de forma económica.