



Universidad de Sevilla
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería

TESIS DOCTORAL

**Estudio de la conversión termoquímica de
glicerina a hidrógeno y electricidad mediante
reformado con agua supercrítica.
Evaluación tecno-económica y análisis de ciclo
de vida**

Autor: Sebastián Martínez Galera

Director: Prof. Fco. Javier Gutiérrez Ortiz

Sevilla, Mayo de 2015

A ti mamá

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director de tesis, Francisco Javier Gutiérrez Ortiz, por su ayuda, su dedicación y el tiempo empleado que han hecho posible la realización de esta tesis.

A Pedro Ollero, por darme la oportunidad de formar parte del grupo bioenergía y desarrollar mi tesis.

Al departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la ETSI por su asistencia y apoyo durante la realización de esta tesis y en mi etapa en la escuela.

A Paloma, mi compañera de tesis, por su ayuda con las pruebas experimentales y su apoyo en la realización de la tesis.

A los maestros de laboratorio Diego, Rafa y en especial a Maite por toda la ayuda prestada, su buena disposición y todo lo aprendido con ellos.

A mis compañeros de la Escuela Superior de Ingenieros Mercedes, Esmeralda, Carmen, Pedro, Susana y Fernando.

A Verónica, Alberto, Regina, Isa, Juanma, Carlos, Ali, Marta, Luis, Helena por ser los amigos que todo el mundo desearía tener. Especialmente a ti, Iván por creer en mí y apoyarme en todo momento.

A mis padres, mis abuelos, mis tíos y mis primos por todo el apoyo, el ánimo recibido y por todo el cariño que me dan cada día aunque estén lejos.

A todas las personas que hayan participado en la realización de esta tesis, gracias.

ÍNDICE

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Introducción	3
1.1.1. Importancia de los biocombustibles	3
1.1.2. Fuentes de producción de glicerina	4
1.1.3. Mercado de glicerol y su problemática sobreoferta	5
1.1.4. Estado actual y estimación futura de la producción de biodiesel y glicerina	7
1.1.5. Producción de biodiesel en España	9
1.1.6. Interés del hidrógeno	10
1.1.7. Reformado de glicerina	13
1.2. Antecedentes y Objetivos de la Tesis	26
1.3. Estructura de la tesis doctoral	28
1.4. Referencias bibliográficas	29
2. MATERIALES Y MÉTODOS	37
2.1. Sistema experimental	39
2.2. Materiales	48
2.3. Métodos analíticos	51
2.3.1. Cromatografía	51
2.3.2. Cromatografía gaseosa y espectrometría de masas	52
2.3.3. Microscopio de barrido electrónico, espectroscopía de energía dispersiva y espectroscopía Raman	52
2.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	53
2.3.5. Difracción de rayos X	54
2.3.6. Fisorción con nitrógeno	54
2.3.7. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción	55
2.3.8. Microscopía de transmisión electrónica	55
2.4. Herramientas informáticas	56
2.4.1. Aspen Plus	56

2.4.2. CAPCOST	58
2.4.3. Sima Pro	59
2.5. Referencias bibliográficas	59
3. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL REFORMADO DE GLICERINA CON AGUA SUPERCRÍTICA	61
3.1. Antecedentes	63
3.2. Diseño de experimentos	66
3.2.1. Pruebas sin catalizador	66
3.2.2. Pruebas con catalizador	67
3.3. Procedimiento experimental	67
3.4. Definiciones y cálculos	68
3.4.1. Ensayos no catalizados	71
3.4.2. Ensayos con catalizador	72
3.5. Resultados y discusión	73
3.5.1. Rutas potenciales de reacción	73
3.5.2. Resultados y discusión de los experimentos sin catalizador	80
3.5.3. Efecto catalítico del material del reformador	83
3.5.4. Resultados y discusión de los experimentos con catalizador	84
3.5.4.1. Efecto de la temperatura de reacción	85
3.5.4.2. Efecto de la velocidad espacial	87
3.5.4.3. Efecto de la concentración de glicerina alimentada	88
3.6. Comparación de resultados del proceso SCWR con y sin catalizador	90
3.7. Comparación de resultados experimentales del proceso SCWR con y sin catalizador con otros estudios experimentales	90
3.7.1. Comparativa del proceso SCWR sin catalizador	91
3.7.2. Comparativa del proceso SCWR con catalizador	92
3.8. Caracterización de las muestras de carbono de las pruebas no catalíticas	92
3.9. Caracterización de las muestras de catalizador y residuo carbonoso en pruebas catalizadas	94
3.10. Conclusiones	98

3.10.1. Ensayos no catalíticos	98
3.10.2. Ensayos con catalizador	99
3.11. Referencias bibliográficas	100
4. ESTUDIO TERMODINÁMICO Y ANÁLISIS ENERGÉTICO Y EXERGÉTICO DEL PROCESO DE REFORMADO DE GLICERINA CON AGUA SUPERCRÍTICA	105
4.1. Estudio termodinámico	107
4.1.1. Estudio termodinámico del reformado de glicerina con agua supercrítica	107
4.1.2. Estudio termodinámico del reformado autotérmico de la glicerina con agua supercrítica	107
4.1.3. Resultados del análisis termodinámico del ASCWR	112
4.2. Estudio energético y exergético de los procesos SCWR y ASCWR	120
4.2.1. Balance de exergía	124
4.2.2. Eficiencias termodinámicas	130
4.2.3. Diseño del proceso SCWR de glicerina y datos de simulación	131
4.2.4. Análisis energético y exergético del proceso de reformado de glicerina con agua supercrítica	138
4.2.5. Análisis energético y exergético del proceso de reformado autotérmico de glicerina con agua supercrítica	147
4.3. Conclusiones	157
4.4. Referencias bibliográficas	159
5. EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA Y AMBIENTAL DEL PROCESO DE REFORMADO DE GLICERINA CON AGUA SUPERCRÍTICA	163
5.1. Modelado del proceso	165
5.2. Evaluación tecno-económica de la producción de hidrógeno y electricidad mediante reformado de glicerina con agua supercrítica.	167
5.2.1. Economía del proceso de reformado con agua supercrítica	167
5.2.2. Balances de materia y energía	171
5.2.3. Análisis económico de los procesos SCWR y ASCWR	173
5.2.4. Análisis de sensibilidad	179

5.2.5. Comparación de resultados con otros procesos	181
5.3. Análisis de ciclo de vida de la producción de hidrógeno y electricidad mediante reformado de glicerina con agua supercrítica	183
5.3.1. Metodología del análisis de ciclo de vida	183
5.3.1.1. Definición de objetivos y alcance del estudio	184
5.3.1.2. Inventario del ciclo de vida (ICV)	186
5.3.1.3. Evaluación del impacto del ciclo de vida (ECV)	187
5.3.2. Resultados y discusión	188
5.3.2.1. Caracterización ambiental del sistema	190
5.3.2.2. Propuesta de mejoras ambientales para el SCWR	196
5.3.2.3. Comparativa del impacto ambiental del SCWR con otros sistemas	197
5.4. Conclusiones	199
5.5. Referencias bibliográficas	200
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	207
6.1. Conclusiones del estudio experimental	210
6.2. Conclusiones del estudio termodinámico y del análisis energético y exergético	211
6.3. Conclusiones del estudio tecno-económico y de la evaluación ambiental	212
6.4. Resumen de las contribuciones	213
6.5. Recomendaciones	213
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	215
ANEXO	231

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

1.1.1. Importancia de los biocombustibles

La conversión de biomasa en calor y electricidad, los biocombustibles y los productos químicos de base biológica están adquiriendo un interés cada vez mayor debido a que, a diferencia de los combustibles fósiles y derivados, disminuyen las emisiones de CO₂ y contribuyen a la seguridad y diversificación del abastecimiento energético, reduciendo la dependencia de los combustibles fósiles usados en automoción, aviación y petroquímica [1].

La principal preocupación ambiental es, principalmente, la generación de CO₂ durante la utilización de combustibles fósiles para producir energía y la síntesis de diversos productos químicos.

Por el contrario, la producción de productos químicos y vectores de energía de origen renovable se considera como productos neutros/bajos en carbono, ya que el CO₂ generado durante su procesamiento puede ser absorbido por las plantas durante su crecimiento. Un ejemplo es la conversión de biomasa en H₂ verde, un excelente vector de energía que se espera que adquiera una gran importancia en un futuro próximo [2].

Una materia prima muy atractiva proveniente de la biomasa es la glicerina, ya que se pueden obtener una gran variedad de productos químicos de base biológica como muestra la Fig. 1.1 [3].

La glicerina es el principal subproducto de la industria del biodiesel y el aumento global de la producción de este biocombustible ha dado lugar a un aumento simultáneo en la cantidad de glicerina cruda, haciendo que los precios caigan.

Por lo tanto, la identificación de productos de alto valor añadido que puedan obtenerse a partir del glicerol crudo, tales como la producción de vectores de energía (H₂ y CH₄) o de otros productos químicos (carbonato de glicerol, poliésteres) o productos intermedios (acroleína, metanol, gas de síntesis), se ha convertido en un tema de

investigación activa y un área de desarrollo para aumentar la economía general del proceso de biodiesel [4].

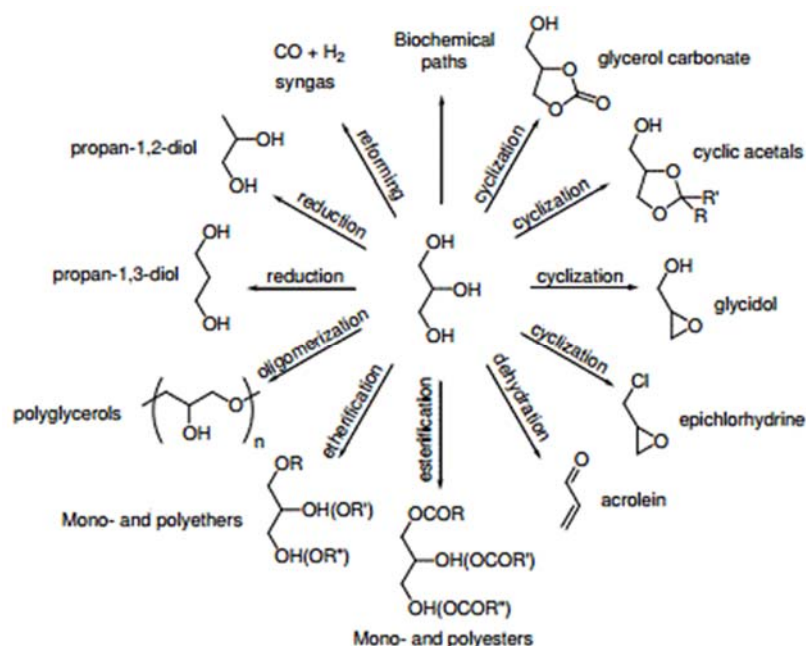


Fig.1.1. Productos de alto valor añadido derivados del glicerol [3].

1.1.2. Fuentes de producción de glicerina

Las principales fuentes de glicerina consumida en el mundo han sufrido grandes cambios en los últimos años. En 1999, los principales suministradores de glicerina eran la industria de los ácidos grasos, jabones y alcoholes grasos. Los porcentajes de producción de estas fuentes eran 47%, 24% y 12%, respectivamente (Fig.1.2).

En 2005, el biodiesel empezó a adquirir importancia como generador de glicerina, pero no fue hasta 2008 cuando se consolidó como principal fuente de glicerina en el mundo [5]. En 2009, la industria del biodiesel pasó a ser una de las mayores productoras de glicerol a nivel mundial pasando del 9% al 64%, mientras que la industria de ácidos grasos se redujo, en consecuencia, del 47% al 21% en el mismo período.

La razón de esta tendencia creciente en la producción de glicerina se debe a un aumento en el consumo y la producción de biodiesel en los últimos años [6].

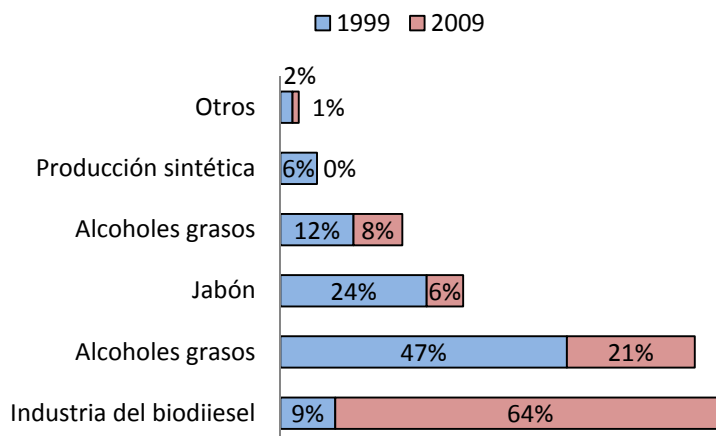


Fig.1.2. Cambio en el suministro de glicerina de 1999 hasta 2009.

Como se observa en la Tabla.1.1, la glicerina proveniente de la industria de los ácidos grasos pasó a un segundo plano con la llegada de la industria del biodiesel [5,7].

Fuentes	de Producción global de glicerina x 10 ³ t/año									
año	1992	1995	1999	2003	2005	2006	2008	2010	2013	
Jabones	208	208	198	188	167	146	125	83	128	
Ácidos grasos	271	292	313	333	396	438	479	521	428	
Biodiesel	0	42	42	167	375	521	1125	1583	1493	
Alcoholes grasos	83	104	125	104	125	167	250	250	199	
Sintético	83	83	63	63	21	0	0	0	0	
Otros	0	0	42	63	42	0	21	21	0	
Producción total	646	729	781	917	1125	1271	2000	2458	2247	

Tabla.1.1. Fuentes de glicerina durante el período 1992-2013 [5,7].

1.1.3. Mercado de glicerol y su problemática sobreoferta

Hasta el año 2003, el suministro de glicerina cruda en el mercado se mantuvo relativamente estable a pesar del aumento de producción de biodiesel en Estados Unidos [8]. A partir de entonces, la oferta de la glicerina casi se duplicó, pero la demanda se mantuvo sin apenas cambios. Por lo tanto, el efecto combinado de un exceso de oferta y la limitada demanda de glicerina cruda ha llevado a una caída progresiva del precio de este valioso subproducto.

Como se observa en la Fig.1.3, desde 2001, el exceso de oferta de glicerina cruda ha obligado a los productores de biodiesel a aceptar precios de venta bajos de hasta 80 US\$/t o incluso inferiores [9].

Aunque la glicerina pura es una materia prima importante en muchos sectores industriales, la glicerina cruda debe ser refinada por los productores de biodiesel a gran escala utilizando procesos de separación para eliminar las impurezas tales como ácidos grasos, alcoholes y trazas de catalizador.

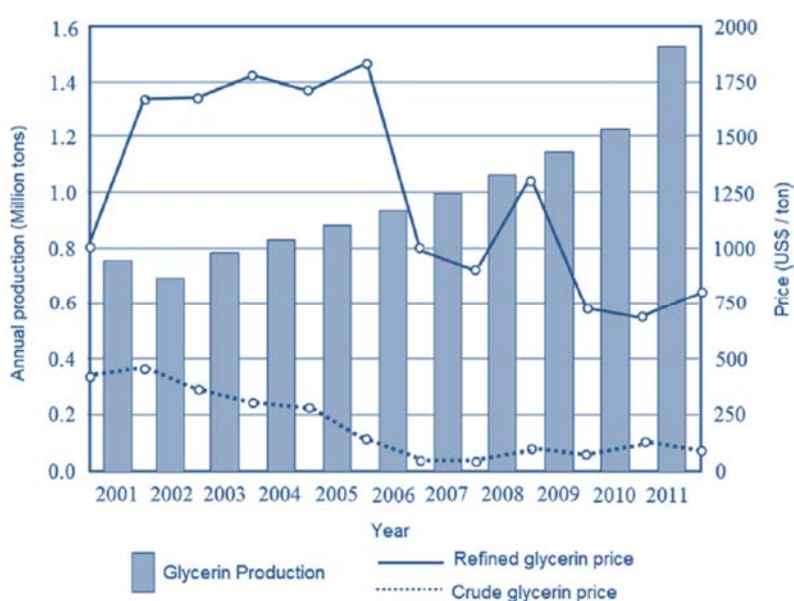


Fig.1.3. Producción de glicerina y precios de glicerina cruda y refinada de 2001 a 2011 [9].

Como muestra la Tabla 1.2, en la actualidad, tanto el precio de la glicerina cruda como el de la glicerina refinada no se han recuperado y siguen siendo bajos debido a su problema de sobreoferta [10].

Precio en US\$/t	dic-14	ene-15	feb-15	mar-15
Glicerina cruda	110-176	132-198	180-200	180-250
Glicerina refinada	838-970	881-923	800-950	800-951

Tabla.1.2. Precios de venta de glicerina cruda y refinada desde diciembre de 2014 hasta marzo de 2015 [10].

Algunos de estos procesos de separación son la filtración, la adición de productos químicos y la destilación fraccionada a vacío. En general, estos procesos son costosos, por lo que son económicamente inviables para plantas de pequeña y mediana escala.

Por lo tanto, la generación de glicerina se ha convertido en un problema grave en la producción de biodiesel, hasta el punto de que el precio de venta podría llegar a caer tanto que la convertiría en un residuo, por lo que los productores de biodiesel deben encontrar usos alternativos de la glicerina.

1.1.4. Estado actual y estimación futura de la producción de biodiesel y glicerina

La producción mundial de biodiesel se ha visto incrementada en los últimos años gracias a los beneficios ambientales que conlleva el uso de biocombustibles a partir de fuentes renovables [11]. Debido a esto, la oferta de glicerina en el mercado ha experimentado un gran aumento. Europa sigue siendo el mayor productor de biodiesel y Brasil tiene el mayor aumento en la tasa de producción en los últimos años en comparación con los Estados Unidos [12]. En la Fig.1.4 se muestra un desglose por países de la producción global de biodiesel en 2013 donde se comprueba que Alemania, Estados Unidos, Argentina y Brasil son los principales productores de biodiesel y glicerina.

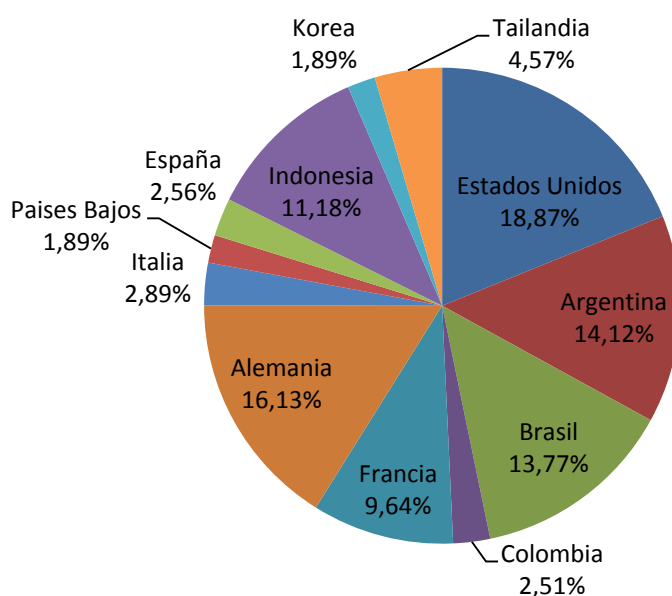


Fig.1.4. Principales países productores de biodiesel en 2013 [12].

Las principales regiones donde la glicerina se produce en grandes cantidades son la Unión Europea, los Estados Unidos y los países del sureste asiático.

En la actualidad, las nuevas políticas de combustibles renovables han sido implementadas en regiones desarrolladas y en vías de desarrollo como la Unión Europea, Estados Unidos, Sureste Asiático, Canadá y Sur América. Estas políticas han asegurado que el mercado de la glicerina crecerá de igual forma [13]. EEUU y la UE dominan el mercado del biodiesel y la glicerina, aunque China y los países del sureste asiático están adquiriendo cada vez más importancia.

La Fig.1.5 muestra una estimación de la producción de glicerina cruda como consecuencia del aumento del biodiesel en diferentes países [14].

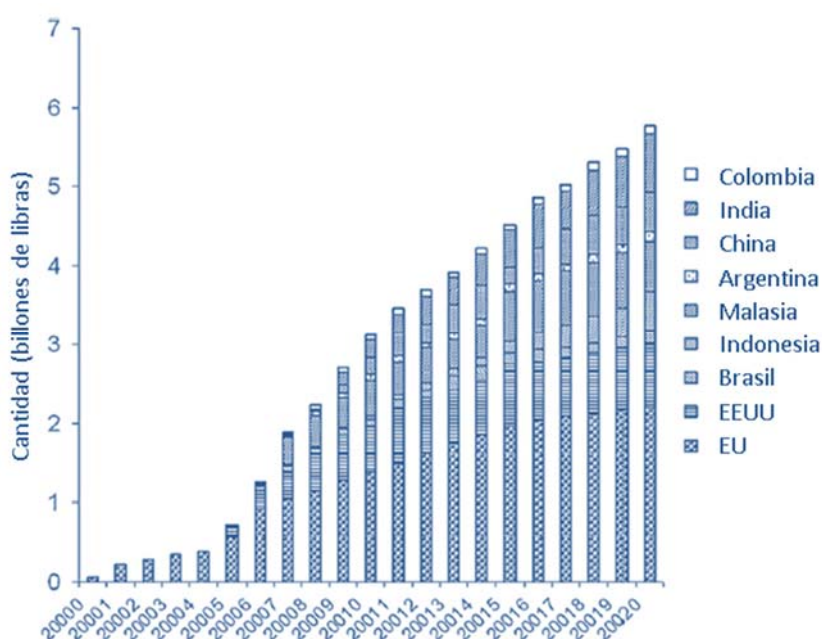


Fig.1.5. Producción de glicerina estimada en diferentes países [14].

Se prevé que en 2020 la producción de glicerina alcanzará 2600 kt debido a una demanda de biodiesel estimada para ese año de 30 millones de m³.

En la Fig.1.5 se observa que, antes de 2006, la producción de glicerina cruda era bastante baja y se producía principalmente en la UE. Después de 2006, la producción de glicerina incrementó gracias a USA, Indonesia, Malasia, China y la India.

Los estudios de mercado realizados [14] concluyen que la producción de glicerina alcance 1800 kt en 2015 y supere el valor de 2700 kt para 2020. UE y USA seguirán siendo los mayores productores seguidos por Malasia, India, China, Brasil y Argentina.

1.1.5. Producción de biodiesel en España

El consumo de biodiesel en España ascendió en 2013, según el informe de supervisión del mercado de biocarburantes de la CNMC [15], a un total de 612.263 t, lo que representó una disminución del 58,5% respecto al año anterior. Este descenso del consumo hizo que las importaciones de biodiesel con dumping provenientes de Argentina e Indonesia también se redujeran en 2013 con respecto al año anterior en un 66% y un 60%, respectivamente. Las importaciones siguieron cubriendo la mayor parte de la demanda nacional de glicerol (70%).

En 2013, la cuota de mercado de las importaciones fue ligeramente menor que las de los dos años anteriores (76% en 2012 y 74% en 2011) sólo gracias al efecto de las sucesivas medidas adoptadas por la UE, que culminaron a finales de ese año con el establecimiento de derechos antidumping definitivos sobre el biodiesel fabricado en Argentina e Indonesia [16].

Según el estudio realizado por la APPA [17], la industria del biodiesel en España sufrió un grave deterioro ya que quince de las cincuenta y tres plantas de producción de biodiesel existentes cerraron definitivamente en 2013, y cerca del 85% de las 38 restantes estuvieron paradas o funcionando al ralentí. Sólo el aumento de las exportaciones de biodiesel, que se duplicaron en 2013 con respecto al año anterior, alcanzando un récord histórico (415.531 t), permitió a las plantas españolas incrementar su producción (+22%), hasta situarla en unas 580.000 t.

Con todo ello, la capacidad instalada (4,4 millones de toneladas) subió ligeramente hasta el 13%, una cifra que, aunque superior a la de 2012 (9,5%), queda por debajo de la de años anteriores (15% en 2011, y 21% en 2010) y resulta, en cualquier caso, incompatible con la sostenibilidad económica del sector.

Mientras tanto, para fomentar el uso de biocombustibles y reducir emisiones contaminantes el Ministerio de Industria, Energía y Turismo (MINETUR) procedió en Enero de 2014 a convocar de nuevo el procedimiento de asignación de cantidades de producción de biodiesel para cada planta.

En definitiva, se puede concluir que la producción de glicerina bruta proveniente del biodiesel está aumentando rápidamente en diferentes regiones del mundo. Por lo tanto, para absorber el problema de exceso de glicerina y para sufragar aún más el costo de la producción de biodiesel, se requiere la búsqueda proactiva de nuevos usos potenciales de glicerina.

1.1.6. Interés del hidrógeno

El hidrógeno como vector energético representa una alternativa muy seria a los combustibles fósiles a medio plazo. Esto se debe a que la energía almacenada en el hidrógeno puede convertirse fácilmente en electricidad con una elevada eficiencia (60-65 %) en las pilas de combustible tipo PEMFC y SOFC [18]. Este proceso tiene, además, la ventaja de emitir menos gases de efecto invernadero a la atmósfera, a diferencia de lo que ocurre en un motor de explosión convencional, con una eficiencia de transformación de energía de apenas el 10% y generando contaminantes peligrosos, además de los GEI [19].

El gran interés en el hidrógeno radica en su elevada densidad energética, siendo el valor teórico de 120 MJ/kg [20], casi el triple del gas natural.

La economía del hidrógeno presenta a largo plazo un escenario de producción de hidrógeno por electrólisis a partir de electricidad de origen renovable y de su utilización para atender a todo tipo de demandas, tanto las convencionales de la industria en las que el hidrógeno juega un papel de reactivo en procesos diversos, como las energéticas en las que jugaría su nuevo papel de portador de energía.

El que se alcance la denominada economía del hidrógeno dependerá en gran parte de la resolución de varios problemas relacionados con su producción, almacenamiento y transporte. Asimismo, será necesario reducir los elevados costes de producción de las actuales pilas de combustibles, mucho más caras que un motor de combustión convencional, y mejorar la densidad energética de las baterías de litio [21].

Como se mencionó anteriormente, la transformación del hidrógeno en electricidad mediante una pila tipo PEM no genera GEI y su verdadero interés se hará más evidente cuando en su producción se minimicen o eliminen la producción de dichos gases. De aquí deriva el empeño actual en desarrollar técnicas de producción de hidrógeno basadas en energías renovables. Así, el proceso completo de producción-consumo de H₂ resultaría nulo o negativo en términos de emisiones.

La producción de hidrógeno se realiza, principalmente, en instalaciones centralizadas porque ofrecen, en general, una eficiencia entre 5 y 10 puntos porcentuales superior a las instalaciones descentralizadas [22], aunque la penetración de las energías renovables en este ámbito va reforzando la producción en instalaciones descentralizadas, las cuales, aunque implican un mayor coste de producción, evitan los costes de transporte y almacenamiento planteados para las instalaciones centralizadas.

Como se muestra en la Fig.1.6, alrededor del 48% de la producción del hidrógeno en la actualidad está basado en el reformado de metano con vapor (SMR), el 30% procede del reformado del petróleo/nafta en refinerías e industrias químicas, un 18% procede de procesos de gasificación de carbón, un 3,9% de la electrólisis del agua y un 0,1% de otras fuentes [23].

Aunque existen otras tecnologías como la oxidación parcial y el reformado autotérmico del metano (y de ciertos biocombustibles), la tecnología más usada es el SMR.

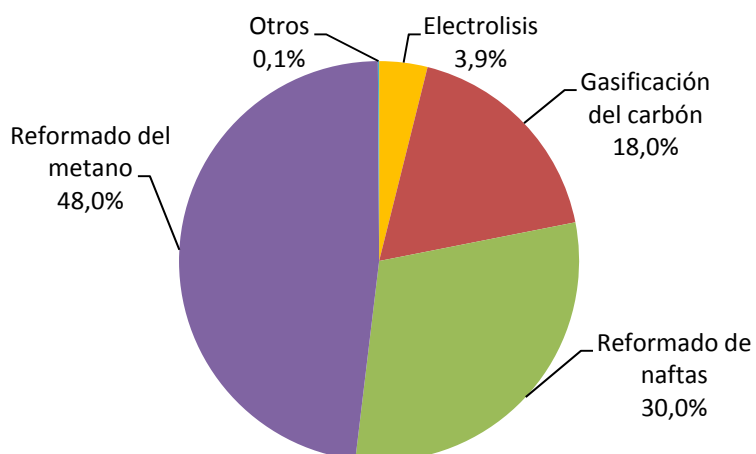
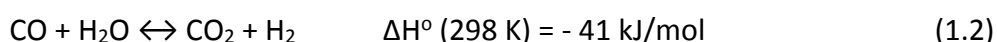
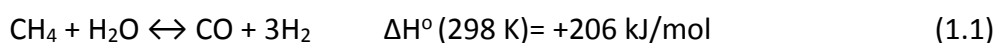


Fig.1.6.Distribución de la producción de hidrógeno.

En el caso del SMR, se tienen las reacciones:



En algunos hornos de reformado, que trabajan a temperaturas de entre 750 y 950 °C (aunque se pueden iniciar a temperaturas de 350 °C), las dos reacciones transcurren de forma simultánea y se pueden utilizar catalizadores en base níquel, óxido de hierro, etc., pudiendo obtenerse un gas con alrededor del 75% de hidrógeno y el resto óxidos de carbono, principalmente.

El hidrógeno puro se obtiene haciendo pasar la mezcla de gases a través de medios físicos de separación, como pueden ser membranas (de paladio, etc.) o lechos absorbentes de tipo PSA (Pressure Swing Adsorption).

1.1.7. Reformado de glicerina

Se han estudiado numerosas alternativas para la producción de hidrógeno verde, como el reformado con vapor [24-33], el reformado autotérmico [34-40] y el reformado

en fase líquida [41-48] entre otras. Muchos de estos estudios son posteriores a las publicaciones en las que se basa esta tesis.

Chirag et al. (2011) [24] estudiaron el reformado de glicerina con vapor para producir hidrógeno con catalizadores de Ni soportado en CeO_2 y $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$. El catalizador con soporte de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ mostró conversiones de glicerina casi completas y mayor rendimiento a H_2 que el obtenido con el catalizador de Ni/CeO_2 . Además de un mayor rendimiento a H_2 y una conversión de glicerina completa, se observó que la selectividad a CH_4 fue mucho menor con el soporte de ZrO_2 , lo que indica ZrO_2 ayuda a suprimir la reacción de metanación y mejora la selectividad a hidrógeno. Los autores llevaron a cabo varios experimentos variando las condiciones de operación y concluyeron que a mayor temperatura, mayor velocidad espacial y menor concentración de la alimentación, el rendimiento a hidrógeno y la conversión de la glicerina aumentan.

Chao et al. (2013) [29], con el fin de comprobar la idoneidad de diferentes catalizadores sintetizados para la producción de hidrógeno a partir de glicerina a bajas temperaturas, estudiaron el reformado con vapor de glicerina en un reactor de lecho fijo sobre un catalizador de Ni-Mg-Al entre 450 y 650 °C a presión atmosférica. El catalizador que contenía 24,1%p de NiO, 26,1%p de MgO y 49,8%p de Al_2O_3 exhibió una selectividad a H_2 del 78,5% y una conversión de glicerol del 88,0% a 650 °C. La concentración de CH_4 en los gases de productos fue insignificante, y la concentración de CO se incrementó con el aumento de temperatura de acuerdo con el aumento de la actividad de la reacción WGS inversa. A 650 °C, las conversiones experimentales y la producción de gases fueron muy próximas al equilibrio termodinámico, mientras que a bajas temperaturas los depósitos de carbono sólido fueron elevados y se observó desactivación del catalizador.

Por su parte, Vivian et al. (2013) [31] concluyeron que la adición de La_2O_3 a un catalizador de Ni soportado sobre SiO_2 favorece la formación de H_2 y CO_2 , y que la formación de carbono durante la reacción de reformado de glicerina con vapor se ve disminuida. Se consiguió la mejor conversión de glicerina y el mejor rendimiento a H_2

con el catalizador Ni₁₀LaSi; sin embargo, este catalizador sufrió la mayor tasa de formación de C. Los autores concluyeron que el catalizador Ni₃₀LaSi es el más prometedor para el reformado con vapor de la glicerina, con una buena conversión de glicerol (79%), un buen rendimiento de H₂ (2,8 mol H₂/mol glicerina) y una formación inferior de C que el catalizador Ni₁₀LaSi.

Binlin et al. (2014) [26] realizaron pruebas de reformado de glicerina con vapor con un catalizador de Ni-Cu-Al para producir H₂ en un reactor de lecho fijo. La conversión de la glicerina y la selectividad a hidrógeno se incrementaron con el aumento de la temperatura (de 500 a 600 °C). La conversión de la glicerina no superó el 75% y, a los 30 minutos de operación, se observó una caída de la conversión debido a la desactivación del catalizador por la formación de carbono.

Kim et al. (2014) [27] experimentaron el reformado de la glicerina con vapor usando catalizadores de Ni soportados sobre Al₂O₃ añadiendo metales alcalinos (K, Ca, Sr) como promotores. Los catalizadores de Ni/Al₂O₃ mostraron una mayor formación de carbono frente a los catalizadores dopados con metales alcalinos. Por otro lado, el catalizador Sr-Ni/Al₂O₃ exhibió la mejor estabilidad a largo plazo (> 100 h) frente a los otros catalizadores en cuanto a la formación de carbono. Por lo tanto, los autores concluyeron que la adición de un metal alcalino tiene una fuerte influencia sobre la estabilidad del catalizador contra la formación de carbono durante el reformado con vapor de la glicerina.

Shuai et al. (2014) [28] ensayaron cuatro catalizadores de Ni/CeZrO con diferentes contenidos de óxido de cerio. Las áreas de superficie BET de los catalizadores aumentaron conforme aumentó el contenido en cerio en los soportes. Los resultados revelaron que tanto la conversión de glicerina como la selectividad a H₂ aumentaron alcanzando su máximo cuando el contenido en cerio fue del 77,3%p.

Entre los catalizadores de Ni/CeZrO probados, el Ni/CeZrO-3 reveló la mejor estabilidad debido a que se promovió la gasificación de carbono en la superficie del catalizador. Para Ni/CeZrO-3, las altas temperaturas favorecieron la conversión de

glicerina; sin embargo, la reacción de WGS inversa hizo que la selectividad a H_2 fuese menor. El aumento de la relación molar de H_2O /glicerina mejoró la conversión de glicerina, y cuanto menor era el tiempo de residencia, la desactivación del catalizador aumentaba debido a una mayor deposición de carbono.

Calles et al. (2014) [32] mejoraron significativamente el rendimiento catalítico y la estabilidad de un catalizador de Ni para el reformado con vapor de glicerina añadiendo Mg o Ca, además del apoyo SBA-15. El efecto de la incorporación de Mg o Ca resultó en la disminución de los cristales de fase Ni y el fortalecimiento de la interacción del Ni con el soporte, siendo más notable en el caso de la adición de Ca. Como consecuencia, se obtuvo una mayor conversión de glicerina y mayor producción de hidrógeno. Además, la resistencia al coque también mejoró como resultado de la formación de depósitos de carbón con estructura defectuosa, más fáciles de ser gasificados en las condiciones de operación del reformado con vapor. El catalizador de Ni/Ca logró la conversión más alta de glicerina (98,4%) y el mayor rendimiento a gas producto (69,9% en peso) con un contenido en hidrógeno del 53% en volumen, así como una deposición de coque más baja.

Zsolt et al. (2014) [33] realizaron un análisis termodinámico y validaron experimentalmente el proceso catalítico de reformado con vapor de glicerina utilizando catalizador de Ni/ Al_2O_3 para la producción de hidrógeno. El estudio termodinámico se realizó mediante el desarrollo de un modelo matemático en CHEMCAD. Todas las reacciones principales y los productos (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C) obtenidos en el reformado con vapor de glicerina fueron consideradas en el análisis termodinámico. Para la validación de los resultados de la simulación, Zsolt et al compararon los resultados con datos experimentales de literatura. Tras el estudio termodinámico, se concluyó que los factores más importantes que influyen en el reformado con vapor de la glicerina eran la relación molar agua/glicerina y la temperatura de operación. Los autores observaron que las concentraciones del producto principal (H_2) son más altas a mayor temperatura. La concentración máxima de H_2 se obtuvo a 650-700 °C, 1 bar y una relación molar de agua/glicerina de 10, y fue del 69,1 %mol en base seca. La concentración de otros gases

(expresado en base seca) cuando se obtuvo la concentración de H₂ máxima fue la siguiente: 0 %mol CH₄, 21,2 %mol de CO, y 9,7 %mol de CO₂.

Sad et al. (2015) [25] investigaron sobre el reformado con vapor de la glicerina demostrando que los catalizadores basados en Pt, aunque contengan baja cantidad de metal noble (0,4-0,5%p), son adecuados para alcanzar el 100% de rendimiento a hidrógeno cuando la alimentación contiene un 10 %p de glicerina a una temperatura de operación de 623 K. Con el fin de maximizar la producción de hidrógeno, estudiaron por separado las dos reacciones involucradas: i) la descomposición de glicerina utilizando Pt soportado sobre SiO₂, MgO, Al₂O₃ y TiO₂, y ii) la reacción WGS con Pt soportado sobre SiO₂, TiO₂, CeO₂ y ZrO₂. El catalizador de Pt/SiO₂ mostró el rendimiento más alto a H₂ (78,8%) en la primera reacción, y el catalizador de Pt/TiO₂ fue el mejor para la reacción de WGS. Usando un sistema de doble lecho catalítico con los catalizadores que mostraron mejores resultados, se obtuvo el máximo rendimiento posible de hidrógeno (100%) sin desactivación durante la operación a 623 K.

Finalmente, Joel et al. (2015) [30] realizaron un análisis termodinámico del reformado con vapor de la glicerina para la producción de hidrógeno en un reactor de membrana con separación mejorada de hidrógeno in situ y eliminación simultánea de dióxido de carbono. A 800 K, con un ratio agua/glicerina de 9,y 1 atm de presión se alcanzó un rendimiento a hidrógeno de 7 mol H₂/mol glicerina. Esto corresponde a un aumento del 21,7%, 47% y 22% en términos de producción de hidrógeno en comparación al método convencional, al reactor de absorción mejorada con la captura de dióxido de carbono y al reactor de membrana con separación de hidrógeno, respectivamente. En términos de coque, éste sólo se observó por debajo de ratios agua/glicerina de 3.

Por otra parte, los procesos autotérmicos combinan el efecto de la oxidación parcial y el reformado con vapor alimentando combustible, aire y agua conjuntamente al reactor, en presencia de catalizador. De esta manera, se logra un proceso mucho más eficiente desde el punto de vista energético.

Wang et al. (2009) [37] llevaron a cabo un análisis termodinámico variando la temperatura de operación entre 700 y 1000 K, el ratio agua/glicerina entre 1 y 12, y el ratio oxígeno/glicerina de 0 a 3. Los resultados mostraron que las altas temperaturas, un alto ratio agua/glicerina y un bajo ratio oxígeno/glicerina son los idóneos para este proceso. Temperaturas de 900 a 1000 K, ratios agua/glicerina de 9 a 12 y ratios oxígeno/glicerina de 0 a 0,4 son los adecuados para la producción de hidrógeno. El máximo número de moles de hidrógeno producido en condiciones autotérmicas fue de 5,62 (900 K y ratio agua/glicerina de 12) y 5,43 (1000 K y ratio agua/glicerina de 12). En estas condiciones óptimas, la formación de carbono y de metano se redujo significativamente.

Por su parte, Giovanilton et al. (2009) [39] centraron su estudio en la optimización de la producción de hidrógeno, mediante reformado autotérmico de glicerina, para aplicaciones de pilas de combustible. Mediante HYSYS 3.1, los autores identificaron el efecto de diversos parámetros de funcionamiento tales como la relación aire/glicerina y la relación agua/glicerina para obtener la proporción óptima que maximizara la producción de hidrógeno y minimizaran el monóxido de carbono. Giovanilton et al determinaron que la relación óptima aire/glicerina y agua/glicerina era de 5,5 y 3,5, respectivamente, para producir un gas producto con un contenido en hidrógeno del 34,7% (v/v), un 60% (v/v) de CO₂ y un 0,02% (v/v) de CO. En estas condiciones óptimas, se logró una conversión de glicerina de 83,6%.

Suthida et al. (2010) [36] realizaron un análisis termodinámico del reformado autotérmico de la glicerina para la producción de hidrógeno y comprobaron los efectos de la temperatura de operación, el ratio agua/glicerina y el ratio oxígeno/glicerina. Los autores concluyeron que un aumento en la temperatura de operación aumenta la producción de hidrógeno y que, cuanto más oxígeno se introduce en la corriente de alimentación, menos hidrógeno se produce. Los resultados también mostraron que la formación de CO, que provoca un problema de envenenamiento en pilas de combustible de baja temperatura, aumenta conforme lo hace la temperatura de reformado, pero disminuye con el aumento del ratio agua/glicerina. Los autores observaron que, en comparación con la glicerina pura, la glicerina bruta da un rendimiento inferior a

hidrógeno. Suthida et al. identificaron que el ratio oxígeno/glicerina adecuado a la proporción de glicerina cruda era de 0,4-0,7 dependiendo de la pureza de la glicerina. La cantidad de oxígeno necesaria para sostener la operación de reformado autotérmico es mayor cuando la glicerina cruda contiene menos metanol.

Yujia et al. (2013) [38] realizaron pruebas experimentales del reformado autotérmico de glicerina a gas de síntesis con un catalizador comercial de Pt tipo monolito de doble capa Rh/Pt. A velocidades espaciales de 104 h^{-1} , el catalizador logró convertir el 100% de la glicerina con concentraciones muy cercanas al equilibrio de H_2 , CO, CO_2 , y CH_4 . Yujia et al. concluyeron que las condiciones óptimas de operación para producir altos rendimientos a H_2 con un mínimo formación de coque son un ratio O_2/C de 0,15, un ratio agua/C de 0,8, y una temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ a presión atmosférica. Los autores compararon los resultados de equilibrio con los datos experimentales y comprobaron que se alcanzaron condiciones cercanas al equilibrio para las condiciones de operación seleccionadas.

Lin et al. (2013) [35] realizaron experimentos del proceso de reformado autotérmico de la glicerina para producir hidrógeno en reactores de membrana de Pd/Ag. El catalizador empleado fue $\text{Ni/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La máxima conversión de glicerina alcanzada por los autores fue de 99,56% a una temperatura de 973 K, una velocidad espacial de 5 h^{-1} , un ratio agua/glicerina de 9 y un ratio oxígeno/glicerina de 0,15. Por otra parte, el mejor rendimiento a hidrógeno fue 85,26% a 773 K, una velocidad espacial de 5 h^{-1} , un ratio agua/glicerina de 9 y un ratio oxígeno/glicerina de 0,15.

Posteriormente, Noureddine et al. (2014) [34] estudiaron el reformado autotérmico de la glicerina, llegando a la conclusión de que las condiciones óptimas para la maximización de la producción de hidrógeno, y minimización en el contenido de metano y monóxido de carbono, sin formación de coque eran un ratio molar agua/glicerina de 9, una temperatura de operación de 900 K y un ratio oxígeno/glicerina de 0,35. Estas condiciones recomendadas son consistentes con la mayoría de los resultados de investigación citados en la literatura. La eficiencia térmica del proceso fue de 66,6%, lo que indica que aproximadamente dos tercios de la energía alimentada al

proceso se recupera en el producto deseado (hidrógeno). La investigación reveló también que la eficiencia exergética del proceso es de 57%.

Finalmente, Liu et al. (2014) [40] demostraron que la glicerina puede transformarse en gas de síntesis usando un catalizador de LaMnO_3 y LaNiO_3 a través de la oxidación parcial autotérmica. Sin embargo, el rendimiento de estos dos catalizadores varió sustancialmente. Una comparación demostró que el LaMnO_3 era más activo que el LaNiO_3 en el reformado autotérmico de la glicerina. El catalizador de LaMnO_3 favoreció la combustión de la glicerina, generando más calor para mantener la reacción de reformado. Sin embargo, el catalizador de LaNiO_3 produjo menos calor y fue incapaz de autosostener la reacción de reformado. No obstante, el catalizador de LaNiO_3 era más activo que el LaMnO_3 en la reacción water-gas shift, lo que condujo a una mayor producción de H_2 . Una prueba de 24 h mostró que el catalizador de LaMnO_3 era más estable que el de LaNiO_3 .

El reformado en fase líquida de la glicerina es una técnica relativamente nueva para la producción de hidrógeno creada por el grupo de investigación de Dumesic. El proceso permite operar a temperaturas bajas, por debajo de $270\text{ }^\circ\text{C}$ con una presión de operación de 60 bar. En esta tecnología, la reacción se produce en fase líquida, lo cual supone un ahorro energético al no tener que evaporar los reactivos y, además, se producen menores cantidades de CO en el gas producto.

Luo et al. (2008) [45] experimentaron con catalizadores de Pt soportados en Al_2O_3 para el reformado de glicerina en fase acuosa en diversas condiciones. Con el catalizador con 0,9 %p de Pt se obtuvo el mejor rendimiento para la generación de hidrógeno. Los autores concluyeron que a mayor temperatura de reacción se consigue un mayor rendimiento a hidrógeno, alcanzando valores del 65% alimentando disoluciones de glicerina al 5%p. Un análisis elemental realizado por los autores mostró la formación de entidades carbonosas sobre los catalizadores, que pueden ser responsables de la desactivación durante el proceso de reformado.

Por otra parte, Wen et al. (2008) [46] realizaron un estudio de las actividades y estabildades de catalizadores de Pt, Ni, Co y Cu para la producción de H₂ mediante el reformado en fase acuosa de la glicerina, utilizando un reactor de lecho fijo. Los autores reportaron que la actividad de los catalizadores de metales aumenta en el orden Co, Ni, Cu y Pt. Además, el catalizador de Pt fue muy estable, mientras que los de Ni y Co mostraron desactivación significativa con el tiempo. Por otra parte, el soporte básico mostró una alta actividad y una mayor concentración molar de hidrógeno, mientras que el uso del soporte ácido aumentó la formación de alcanos. El catalizador de Pt soportado en SiO₂ obtuvo una conversión de glicerina del 11% con una selectividad a hidrógeno del 71,8% a 503 K, con una disolución de glicerina alimentada del 10 %p y una velocidad espacial de 8,4 h⁻¹. Los autores mostraron por difracción de rayos X que la deposición de carbono en los catalizadores de Pt fue mínima.

Menezes et al. (2011) [48] realizaron experimentos del proceso de reformado de glicerina en fase acuosa con catalizadores basados en Pt con diferentes soportes. Entre todos los soportes utilizados, el catalizador Pt/MgO y Pt/ZrO₂ presentó una buena actividad, una alta producción de hidrógeno y una baja concentración de hidrocarburos no deseados. Usando el catalizador de Pt/MgO, los autores consiguieron un gas producto con un 71,9% en hidrógeno y una conversión de glicerina del 20%, a 225 °C y una disolución de glicerina alimentada al proceso del 1 %p. Menezes et al demostraron que la naturaleza del soporte influye en el rendimiento catalítico en el reformado de la glicerina en fase acuosa.

Robinson et al. (2011) [44] sintetizaron catalizadores de níquel soportados sobre cerio por tres métodos diferentes: impregnación, co-precipitación y combustión. Los catalizadores Ni/CeO₂ mostraron un gran potencial para el reformado en fase acuosa de la glicerina, con buena actividad y alta producción de hidrógeno. Los autores utilizaron una disolución con un 1 %p de glicerina y alcanzaron un máximo de conversión del 30% a 543 K, con fracciones molares de H₂ superiores al 70%. Según los autores, el catalizador preparado por combustión presentó una mayor conversión de glicerina a 543 K y una mayor producción de hidrógeno a 523 K. Robinson et al observaron que este catalizador conducía a una baja conversión de glicerina a 523 K debido a la oxidación del Ni y la

deposición de carbono. Además, comprobaron que el aumento de la concentración de glicerina del 1 a 10 %p causó una disminución en la conversión de glicerina y de producción de hidrógeno.

Guo et al. (2012) [47] afirmaron que los catalizadores de Ni amorfo son los mejores para la producción de H₂ mediante el proceso de reformado en fase líquida de la glicerina. En las mismas condiciones de reacción, el catalizador de Ni amorfo fue un 35-50% más activo en términos de producción de H₂ y un 17-31% más selectivo hacia H₂ que el catalizador de Ni Raney (77% frente a un 45%, respectivamente). Guo et al también observaron que a mayor temperatura de operación, se obtenía una mayor conversión de C a gas producto y una mayor producción de hidrógeno, aunque la selectividad era menor. El reformado de una disolución al 5 %p de glicerina a 498 K mostró los valores de selectividad a hidrógeno más altos, del orden del 90%.

Tuza et al. (2013) [43] prepararon y evaluaron catalizadores de Ni y Cu en el reformado en fase acuosa de la glicerina. La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo batch con una solución al 10 %p de glicerina a 250 y 270 °C. El máximo valor de conversión de glicerina obtenido fue del 60% a 270 °C. En la fase gas, la selectividad a H₂ fue siempre superior al 80% y la formación de CO fue muy baja (<3%) a 250 °C. Los autores comprobaron que la adición de Cu disminuyó la formación de metano. Tuza et al identificaron propilenglicol en la fase líquida, además de acetol, ácido láctico y acetaldehído.

Posteriormente, Seretis et al. (2015) [41] realizaron un análisis termodinámico del reformado de glicerina en fase acuosa (APR) siguiendo el método de minimización de la energía libre de Gibbs. Los autores estudiaron el efecto del ratio agua/glicerina, la presión de operación y la temperatura sobre la producción de hidrógeno, metano y la formación de carbono. Los autores reportaron valores de conversión de glicerina del 100%, y la selectividad máxima a H₂ alcanzada fue el valor máximo estequiométrico de 70%. La reacción de metanación fue minimizada a altas temperaturas y bajas presiones, pero no eliminada. Los autores también encontraron que casi el 80% de la glicerina se convierte en carbono y que, para todos los casos estudiados, la óptima relación

agua/glicerina para la producción de H₂ fue 9, en condiciones de equilibrio termodinámico.

Finalmente, Ciftci et al. (2015) [42] investigaron la influencia del Pt y la adición de Re en los catalizadores para la reacción de reformado en fase acuosa (APR) de la glicerina. Los autores estudiaron la reacción water-gas shift y la descomposición del acetaldehído para analizar por separado las etapas de reacción importantes en el mecanismo del APR de la glicerina. Los autores observaron que los catalizadores bimetalicos Pt/Re fueron mucho más activos en la reacción de water-gas shift. Ciftci et al también comprobaron que la presencia de átomos aislados de Pt es más que suficiente para producir el efecto sinérgico entre el Pt y Re.

Sin embargo, el reformado con agua supercrítica [49-58] es una tecnología emergente que presenta, a priori, una ventaja sobre el resto de tecnologías: no necesita catalizador y no se observa formación de carbono.

El agua se encuentra en estado supercrítico cuando la presión y temperatura superan las condiciones del punto crítico del agua ($T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22,1 \text{ MPa}$). En condiciones supercríticas, las características físico-químicas del agua tales como producto iónico, densidad, constante dieléctrica y viscosidad, son muy diferentes a las propiedades del agua en cualquiera de sus otros estados (Fig.1.7) [59].

El enlace de hidrógeno (puente de hidrógeno) es un factor importante para reflejar la diferencia entre las propiedades macroscópicas y microscópicas de agua sub- y supercrítica.

Un incremento de la temperatura puede cambiar o destruir la estructura química del agua. A temperatura y presión normales, la constante dieléctrica es relativamente grande (aproximadamente, 80) debido al fuerte efecto de los puentes de hidrógeno del agua. Sin embargo, cuando la temperatura y la presión aumentan, la constante dieléctrica del agua disminuye drásticamente, hasta un valor de 5 en el punto crítico. El cambio de la constante dieléctrica puede conducir al cambio de la capacidad de

disolución del agua. La constante dieléctrica del agua supercrítica se corresponde aproximadamente a la de los compuestos orgánicos comunes, lo que convierte al agua supercrítica en un buen disolvente para compuestos orgánicos no polares. Por el contrario, la capacidad de disolución para los compuestos inorgánicos muy polares cae drásticamente, lo que provoca la separación de los compuestos orgánicos disueltos en el agua como alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas, aminas, amidas.

Por su parte, el incremento de la temperatura va a causar cambios en la viscosidad del agua. En el punto crítico, la viscosidad del agua ($2,98 \cdot 10^{-5}$ Pa·s) es próxima a la de vapor ($2 \cdot 10^{-5}$ Pa·s).

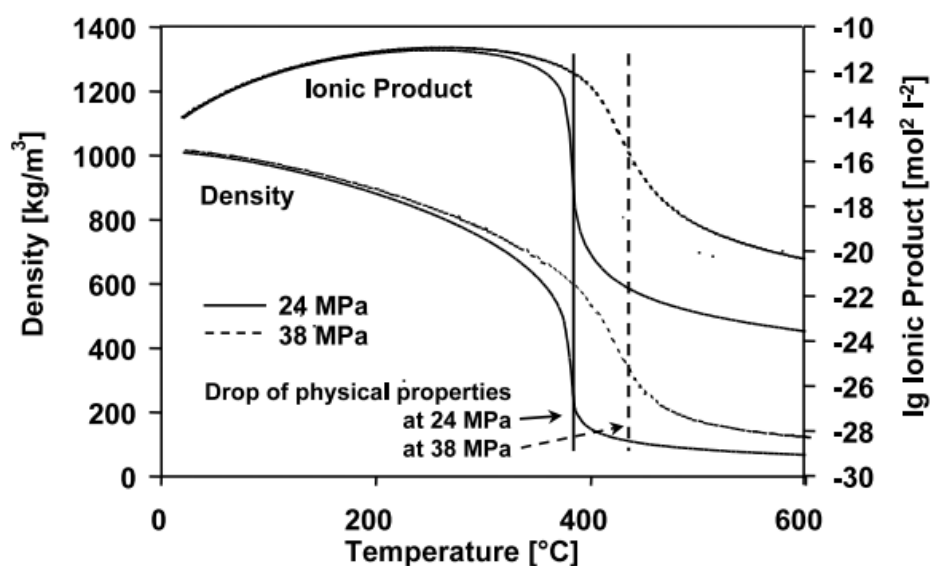


Fig.1.7. Propiedades físicas del agua a diferentes presiones y temperaturas [60].

Una baja viscosidad puede proporcionar un coeficiente de difusión bastante alto para el agua que, a su vez, puede crear unas condiciones de reacción perfectas para alcanzar una alta velocidad de reacción.

La densidad del agua supercrítica se halla entre la del agua líquida (1 g/cm^3) y la del vapor ($0,0011 \text{ g/cm}^3$), debido al aumento de la temperatura y la presión.

El producto iónico se relaciona tanto con la temperatura como con la densidad, aunque esta última tiene un impacto mayor. El producto iónico, o la constante de disociación (K_w), del agua es hasta tres órdenes de magnitud mayor en la región líquida cercana al punto crítico que a temperatura ambiente. Esto significa que, en esas condiciones, pueden existir concentraciones mayores de los iones H^+ y OH^- , por lo que puede ser un medio efectivo para reacciones orgánicas catalizadas por ácidos y bases. Sin embargo, una vez que se supera el punto crítico, K_w disminuye drásticamente por lo que el agua se convierte en un medio pobre para las reacciones iónicas y se favorecen las reacciones de radicales libres. El proceso de reformado en estas condiciones parece tener lugar a través de un mecanismo de radicales libres [61].

Las reacciones que se producen en agua supercrítica tienen muchas ventajas sobre los métodos convencionales de reacción en fase gas y fase líquida:

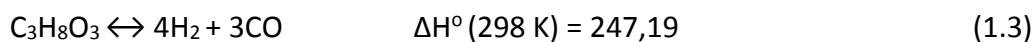
- Alta velocidad de reacción, debido a la temperatura de operación necesaria para el agua supercrítica.
- Se pueden obtener productos gaseosos con altas concentraciones gracias a la facilidad de separarlos mediante la condensación del agua [62].
- Como no hay ningún límite en cuanto a resistencias de transferencia de masa en la interfase (desaparece en condiciones supercríticas), los cuales existen en sistemas de reacción convencionales, las reacciones transcurren de forma muy rápida y con conversiones muy elevadas [63].
- Hay posibilidad de una conveniente separación post-reacción de agua y productos, simplemente por cambiar los parámetros de operación tales como la temperatura y la presión. Mucho más favorable a la separación de productos mediante la destilación o la extracción [64,65].
- Alta difusividad y mejor de transferencia de calor con respecto a la reacción en fase gas y líquida [66].

- La buena fluidez y capacidad de arrastre del agua supercrítica permite disminuir e incluso eliminar la producción de coque (carbonilla) y, por lo tanto, prolongar la vida del catalizador en caso de que se requiera su uso [67-71].

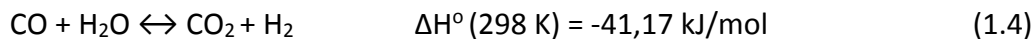
En definitiva, el agua supercrítica puede ser un medio de reacción atractivo y potencial debido a su carácter único y la compatibilidad medioambiental.

El reformado de glicerina para la producción de hidrógeno se puede describir con las siguientes reacciones:

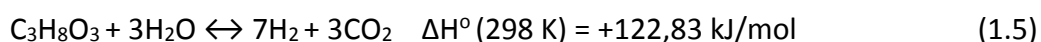
Primero, la descomposición de glicerina con agua supercrítica:



seguida por la reacción de water gas shift (WGS):



Por tanto, la reacción global quedará de la siguiente forma:



No obstante, la glicerina puede seguir varias rutas de reacción (Fig. 1.8) que dan lugar a otros productos [49], como se desarrollará en el capítulo 3 dedicado al estudio experimental realizado.

Así, se comprueba que la descomposición térmica de una molécula de glicerol conduce a una molécula de hidrógeno, una molécula de metano y dos moléculas de monóxido de carbono, si la conversión de glicerol es completa y no se forma de carbono sólido. Esto es claro si el glicerol se descompone en acetaldehído y formaldehído, pero también si la acroleína es un compuesto intermedio.

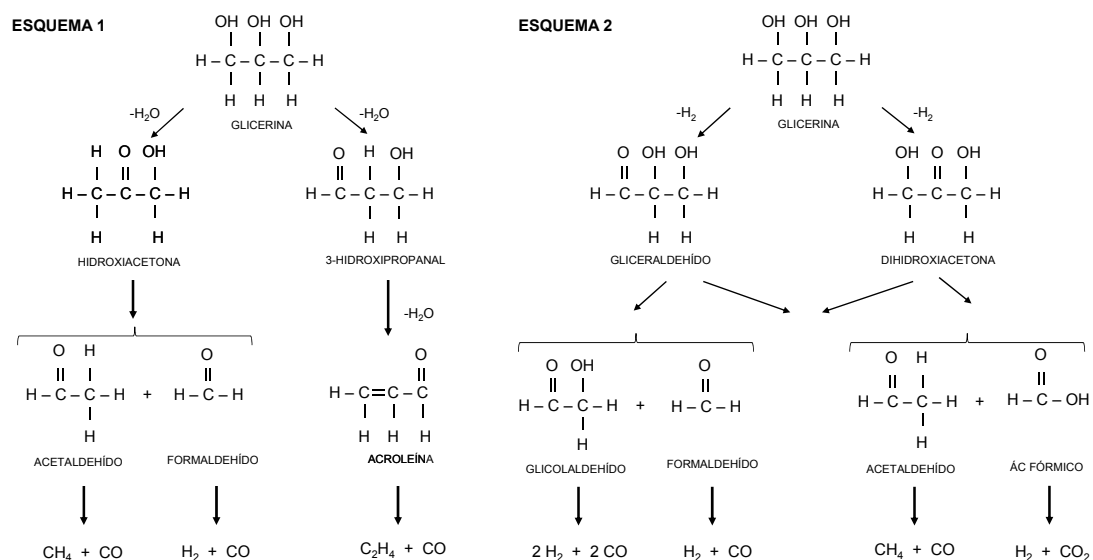


Fig.1.8. Posibles caminos de reacción de la glicerina [34].

Como resultado, el gas producto es una mezcla de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y H_2O . Además, el rendimiento de hidrógeno dependerá de varias variables del proceso, como son la temperatura de operación, la presión del sistema y el ratio agua/glicerina alimentada al reactor.

1.2. Antecedentes y Objetivos de la Tesis

Esta tesis doctoral parte del proyecto del Plan Nacional de Investigación Fundamental no orientada con referencia ENE2009-13755 (GLIVAL), aprobado el 14 de diciembre de 2009, y con un plazo de ejecución comprendido entre el 01/01/2010 y el 31/12/2012 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

El proyecto fue prorrogado hasta el 30/06/2013 y, a pesar de que la fecha de finalización se haya cumplido, actualmente se sigue investigando en el reformado con agua supercrítica debido al interés que se tiene por su gran potencial.

Esta tesis doctoral parte de la base de un proyecto de fin de carrera y un trabajo de fin de master [72, 73] basados en la tecnología de reformado de glicerina con agua supercrítica realizado por el autor de la tesis y dirigidos por el Prof. Fco. Javier Gutiérrez Ortiz.

En el primero, se realizó un estudio bibliográfico de los distintos procesos existentes para la obtención de hidrógeno o gas de síntesis a partir de glicerina y otros compuestos orgánicos oxigenados y se explica el porqué se seleccionó en proceso SCWR. Además, se realizaron simulaciones mediante el software AspenPlus del proceso SCWR simplificado, se efectuó una preintegración energética y se evaluó desde un punto de vista energético y exergético. Por otra parte, se determinó las condiciones óptimas de operación para obtener hidrógeno o gas de síntesis, en función del uso posterior que se le vaya a dar a estos productos.

En el segundo trabajo, se desarrolló en Aspen Plus un esquema de proceso de reformado de glicerina con agua supercrítica (SCWR) y del reformado autotérmico (ASCWR) para optimizar la producción de hidrógeno y electricidad. Ambos diseños se integraron energéticamente para ser autosuficientes en términos de energía.

Asimismo, cabe resaltar que del mismo proyecto de investigación surgió otra tesis doctoral realizada por Ana Serrera [74] y dirigida por los profesores Francisco Javier Gutiérrez Ortiz y Pedro Ollero de Castro. La presenta tesis tiene aspectos en común con la tesis previa, pero desarrolla aspectos diferentes y complementarios.

Los objetivos principales de esta tesis son:

1. Estudiar experimentalmente el reformado de glicerina con agua supercrítica con y sin catalizador, realizando ensayos en una planta bench-scale. De este modo, se pueden obtener los datos de conversión de glicerina, rendimientos a carbono gas, líquido y sólido, así como el rendimiento y selectividad a diferentes productos gaseosos en función de las variables de operación consideradas.
2. Desarrollar conceptualmente procesos de reformado con agua supercrítica (SCWR) y reformado autotérmico (ASCWR) en Aspen Plus con una idea próxima a una planta industrial, considerando la integración energética y optimización de la producción de hidrógeno y electricidad, mediante análisis energético y exergético de los procesos.

3. Evaluar tecno-económicamente los procesos SCWR y ASCWR, estimando los costes de los equipos de proceso, el capital total invertido, los costes de producción, el precio de mínimo de venta del hidrógeno y la electricidad, y valorando la rentabilidad de los procesos. Asimismo, también se evalúa el impacto ambiental mediante un análisis de ciclo de vida del reformado de glicerina con agua supercrítica desde el transporte de la glicerina cruda hasta los productos finales, con especial atención en las emisiones de CO₂ equivalente.

1.3. Estructura de la tesis doctoral

La tesis consta de siete capítulos. En el primer capítulo introductorio se realiza una revisión del mercado del biodiesel y la glicerina, como ya se ha podido comprobar.

En el segundo capítulo se describen los materiales y métodos empleados, tanto en el estudio experimental como en los estudios simulación y de evaluación económica y de impacto ambiental. Se detallan la instalación experimental, donde se han realizado los ensayos, y los métodos analíticos empleados para las muestras gaseosas, líquidas y sólidas, así como las herramientas informáticas especiales empleadas.

En el capítulo tercero se lleva a cabo el estudio experimental del proceso SCWR de la glicerina, donde se describen el diseño de experimentos, el procedimiento experimental seguido y se proporcionan los resultados obtenidos haciendo una extensa discusión de los mismos.

En el cuarto capítulo se aborda un estudio termodinámico de los procesos SCWR y ASCWR de la glicerina con el software Aspen Plus, y se desarrollan los procesos SCWR y ASCWR con gran detalle, analizándolos energéticamente y exergéticamente, y buscando los valores de las variables de operación que maximizan la producción de hidrógeno y energía eléctrica, en condiciones de autosuficiencia energética.

En el quinto capítulo se hace una evaluación tecno-económica de los procesos SCWR y ASCWR, estimando el coste de todos los equipos de proceso con ayuda del

software CAPCOST y la inversión total de las plantas. Asimismo, se realiza una evaluación medioambiental del proceso mediante análisis de ciclo de vida donde se identifican las cargas ambientales de los dos productos del proceso SCWR (hidrógeno y electricidad) desde el transporte de la glicerina a la planta de reformado hasta la producción final.

En el sexto capítulo se incluyen las principales conclusiones de la investigación, y se da una serie de recomendaciones para continuar avanzando en el desarrollo del reformado con agua supercrítica.

En el séptimo capítulo se proporcionan todas las referencias bibliográficas empleadas. Cabe resaltar que el estudio bibliográfico de todas las cuestiones tratadas en esta tesis ha sido muy extenso, aunque se encuentra descentralizado y específicamente localizado en los diferentes capítulos de la tesis.

Por último, en un anexo se han incorporado las primeras páginas de los artículos publicados con relación a este trabajo.

1.4. Referencias bibliográficas

[1] Venkitasamy C, Hendry D, Wilkinson N, Fernando L, Jacoby WA. Investigation of thermochemical conversion of biomass in supercritical water using a batch reactor. *Fuel* 2011; 90:2662–70.

[2] Ekins P. *Hydrogen energy: economic and social challenges*. London: Earth-scan; 2010.

[3] Len C, Luque R. Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview. *Sustainable Chemical Processes* 2014; 2: 2043-7129.

[4] Ayoub M, Abdullah AZ. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2012; 16:2671–86.

[5] Tsobanakis P. Cargill Incorporate, presented at biofuels and feed stocks, Indonesia; 2007. Available at: <http://www.cmtevents.com>. (Acceso en Febrero 2015)

[6] Ayoub M, Abdullah AZ. LiOH-modified montmorilloniteK-10 as catalyst for selective glycerol etherification to diglycerol. *Catal Commun* 2013; 34:22–25.

[7] Glycerol market by source, by application, downstream opportunities and segment forecasts to 2020. Grand View Research, Inc, 2014. (Acceso en Mayo 2015)

[8] Ott L, Bicker M, Vogel H. Catalytic dehydration of glycerol in sub-and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chem* 2006; 8:214–20.

[9] César A.G, Christian J.R, Joao A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 2013, 475-493.

[10] Chemical business focus a monthly roundup and analysis of the key factors shaping world chemical markets. Issue number 19, 31st march 2015.

[11] <http://www.eia.gov>, International Energy Outlook; 2013. (Acceso en Mayo 2015)

[12] EIA (US Energy Information Administration). Disponible en: <http://www.eia.gov>. (Acceso en Abril 2015).

[13] Biodiesel: prospect and challenges. Promar International; 2007. Disponible en: <http://www.asaimsea.com>.(Acceso en Abril 2015).

[14] Glycerin market analysis. ABG Inc. Company; 2007. Disponible en: <http://www.asaimsea.com>. (Acceso en Abril 2015).

[15] Informe mensual de supervisión del mercado de biocarburantes, Enero 2013. <http://www.cnmc.es>. (Acceso en Abril 2015).

[16] Boletín de noticias de la comisión europea. Disponible en: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-1140_es. (Acceso en Mayo 2015).

[17] Estudio del impacto macroeconómico de las energías renovables en España, Asociación de Empresas de Energía Renovables (APPA). Disponible en: <http://www.appa.es>.

- [18] “Final report on technical data, cost and life cycle inventories of fuel cells”. New Energy Externalities Developments for Sustainability (NEEDS), 2008.
- [19] Garraín D, Lechón Y, de la Rúa C. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) in Automotive Applications: Environmental Relevance of the Manufacturing Stage. *Smart Grid and Renewable Energy*, 2011; 2: 68-74.
- [20] Alleau T, Rostaing M. “Le vecteur d’Energie hydrogène” del libro “L’Energie de demain”. P.532. EDP Sciences, 2005.
- [21] An L, Zhao T.S, Zhou X.L, Yan X.H, Jung C.Y. A low-cost, high-performance zinc-hydrogen peroxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 275, 2015; 1: 831-834.
- [22] International Energy Agency. Prospects for hydrogen and fuel cells. *Energy Technology Analysis*, 2005. (Acceso en Noviembre 2014)
- [23] Ewan BCR, Allen RWK. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 30: 809–19.
- [24] Chirag D, Dave K. Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst, *Renewable Energy*, 36, 2011; 11: 3195-3202.
- [25] Sad M.E, Duarte H.A, Vignatti C, Padró C.L, Apesteguía C.R. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2015; 18: 6097-6106.
- [26] Dou B, Wang C, Song Y, Chen H, Xu Y. Activity of Ni–Cu–Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol, *Energy Conversion and Management*, 2014;78: 253-259.
- [27] Seung-hoon K, Jae-sun J, Eun-hyeok Y, Kwan-Young L, Ju M. Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts, *Catalysis Today*, 2014; 228:145-151.

- [28] Shao S, Shi A.W, Liu C.L, Yang R.Z, Dong W.S. Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts, *Fuel Processing Technology*, 2014; 125: Pages 1-7.
- [29] Wang C, Dou B, Chen H, Song Y, Xu Y, Du X, Luo T, Tan C. Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Mg–Al based catalysts in a fixed-bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2013; 220: 133-142.
- [30] Joel M, Soria M.A, Madeira L. Thermodynamic analysis of Glycerol Steam Reforming for hydrogen production with in situ hydrogen and carbon dioxide separation, *Journal of Power Sources*, 2015; 273: 423-430.
- [31] Thyssen V, Maia T, Assaf E. Ni supported on La₂O₃–SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming, *Fuel*, 2013; 105: 358-363.
- [32] Calles J.A, Carrero A, Vizcaíno A.J, García-Moreno L. Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability, *Catalysis Today*, 2014; 227: 198-206.
- [33] Tasnadi-Asztalos Z, Imre-Lucaci A, Cormos C, Cormos A, Lazar M, Agachi P. Thermodynamic Study of Hydrogen Production via Bioglycerol Steam Reforming, *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2014; 33: 1735-1740.
- [34] Hajjaji N, Baccar I, Pons M. Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming, *Renewable Energy*, 2014; 71: 368-380.
- [35] Lin K.S, Chang A, Lin W.H, Chen S.H, Chang C.Y, Chang H.F. Autothermal steam reforming of glycerol for hydrogen production over packed-bed and Pd/Ag alloy membrane reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013; 38: 12946-12952.
- [36] Authayanun S, Arpornwichanop A, Paengjuntuek W, Assabumrungrat S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, , 2010; 35: 6617-6623.

- [37] Wang H, Wang X, Li M, L Si, Wang S, Ma X. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009; 34: 5683-5690.
- [38] Liu Y, Farrauto R, Lawal A. Autothermal reforming of glycerol in a dual layer monolith catalyst, *Chemical Engineering Science*, 2013; 89: 31-39.
- [39] Silva G, Fereira A, Cartaxo S, Fernandes F. Simulation and Optimization of H₂ Production by Autothermal Reforming of Glycerol, *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2009; 27: 987-992.
- [40] Liu S.K, Lin Y.C. Generation of syngas through autothermal partial oxidation of glycerol over LaMnO₃- and LaNiO₃-coated monoliths, *Catal. Today*, 2014; 237: 62-70.
- [41] Seretis A, Tsiakaras P. A thermodynamic analysis of hydrogen production via aqueous phase reforming of glycerol, *Fuel Processing Technology*, 2015; 134: 107-115.
- [42] Ciftci A, Ligthart M, Hensen D. Influence of Pt particle size and Re addition by catalytic reduction on aqueous phase reforming of glycerol for carbon-supported Pt (Re) catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015; 174: 126-135.
- [43] Tuza P, Manfro R, Ribeiro N, Souza M. Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni–Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors, *Renewable Energy*, 2013; 50: 408-414.
- [44] Manfro R, da Costa A, Ribeiro N, Souza M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂, *Fuel Processing Technology*, 2011; 92: 330-335.
- [45] Luo N, Fu X, Cao F, Xiao T, Edwards P. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions, *Fuel*, 2008; 87: 3483-3489.
- [46] Wen G, Xu Y, Ma H, Xu Z, Tian Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008; 33 : 6657-6666

- [47] Guo Y, Liu X, Azmat M, Xu W, Ren J, Wang Y, Lu G. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012; 37: 227-234.
- [48] Menezes A, Rodrigues M, Zimmaro A, Borges L, Fraga M. Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides, *Renewable Energy*, 2011; 36: 595-599.
- [49] Gutiérrez Ortiz F.J, Serrera A, Galera S, Ollero P. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. *Energy* 2013; 56:193-206.
- [50] Guo S, Guo L, Yin J, Jin H. Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013; 78: 95-102.
- [51] Markocic E, Kramberger B, Bennekom J, Heeres H, Vos J, Knez Z. Glycerol reforming in supercritical water; a short review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013; 23: 40-48.
- [52] Pairojpiriyaku T, Croiset E, Kiatkittipong K, Kiatkittipong W, Arpornwichanop A, Assabumrungrat S. Catalytic reforming of glycerol in supercritical water with nickel-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014; 39: 14739-14750.
- [53] Pairojpiriyakul T, Kiatkittipong W, Assabumrungrat S, Croiset E. Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol in an empty Inconel 625 reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014; 39: 159-170.
- [54] Guo S, Guo L, Cao C, Yin J, Lu Y, Zhang X. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012; 37: 5559-5568.
- [55] Liu Q, Liao L, Liu Z, Dong X. Hydrogen production by glycerol reforming in supercritical water over Ni/MgO-ZrO₂ catalyst, *Journal of Energy Chemistry*, 2013; 22: 665-670.

- [56] Susanti R, Dianningrum L, Yum T, Kim Y, Lee Y.W, Kim J. High-yield hydrogen production by supercritical water gasification of various feedstocks: Alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes, *Chemical Engineering Research and Design*, 2014; 92: 1834-1844.
- [57] Byrd A, Pant K, Gupta R. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst, *Fuel*, 2008; 87: 2956-2960.
- [58] May A, Salvadó J, Torras C, Montané D. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water, *Chemical Engineering Journal*, 2010; 160: 751-759.
- [59] Guo Y, Wang S.Z, Xu D.H, Gong Y.M, Ma H.H, Tang X.Y. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010; 14: 334-343.
- [60] Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. *The Journal of Supercritical Fluids* 2004; 29: 1–29.
- [61] Henrikson JT, Chen Z, Savage PE. Inhibition and acceleration of phenol oxidation by supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003; 42: 6303–9.
- [62] Kruse A, Krupka A, Schwarzkopf V, Gamard C, Henningsen T. Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. Comparison of different feedstocks. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005; 44: 3013–20.
- [63] Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal* 2001; 83: 207–14.
- [64] Savage PE. Heterogeneous catalysis in supercritical water. *Catalysis Today* 2000; 62: 167–73.
- [65] Savage PE. A perspective on catalysis in sub- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 2009; 47: 407–14.

- [66] Loppinet A, Aymonier C, Cansell F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *CHEMSUSCHEM* 2008, 2008; 1: 4 86–503.
- [67] Matsumura Y, Minowa T, Potic B, Kersten RA, Prins S, Swaaij WP, et al. Biomass gasification in near- and super-critical water: status and prospects. *Biomass and Bioenergy* 2005; 29: 269–92.
- [68] Kruse A, Gawlik A. Biomass conversion in water at 330–410 8C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003; 42: 267–79.
- [69] Adschiri T, Suzuki T, Arai K. Catalytic reforming of coal tar pitch in supercritical fluid. *Fuel* 1991; 70:1483–4.
- [70] Saim S, Subramaniam B. Isomerization of 1-hexene on platinum/g-alumina catalyst at subcritical and supercritical reaction conditions: pressure and temperature effects on catalyst activity. *The Journal of Supercritical Fluids* 1990; 3: 214.
- [71] Kruse A, Henningsen T, Sinag A, Pfeiffer J. Biomass gasification in supercritical water: influence of the dry matter content and the formation of phenols. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003; 42: 3711–7.
- [72] Galera S. Reformado de glicerina con agua supercrítica: evaluación energética y diseño de la instalación experimental. Proyecto fin de carrera, Universidad de Sevilla, 2011.
- [73] Galera S. Valorización y optimización energética de la glicerina mediante reformado con agua supercrítica. Estudio tecno-económico del proceso global. Trabajo Fin de Máster, Universidad de Sevilla, 2013.
- [74] Serrera A. Estudio de la conversión termoquímica de glicerina a gas de síntesis mediante reformado con agua supercrítica. Evaluación de las aplicaciones del gas de síntesis. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla, 2014.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen el sistema experimental utilizado para la realización de los experimentos de reformado de glicerina con agua supercrítica (SCWR), con y sin catalizador, y los métodos analíticos usados en los análisis de las muestras tomadas. Además de los equipos y métodos de análisis utilizados en el estudio experimental, se incluye una descripción de las diferentes herramientas informáticas utilizadas en los otros estudios realizados en esta tesis, que son Aspen Plus, CapCost y SimaPro.

2.1. Sistema experimental

La instalación experimental consiste en una planta a escala piloto localizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla. La Fig.2.1 ilustra un diagrama básico de la planta piloto de SCWR, que muestra los equipos principales y que incluye el control y la instrumentación.

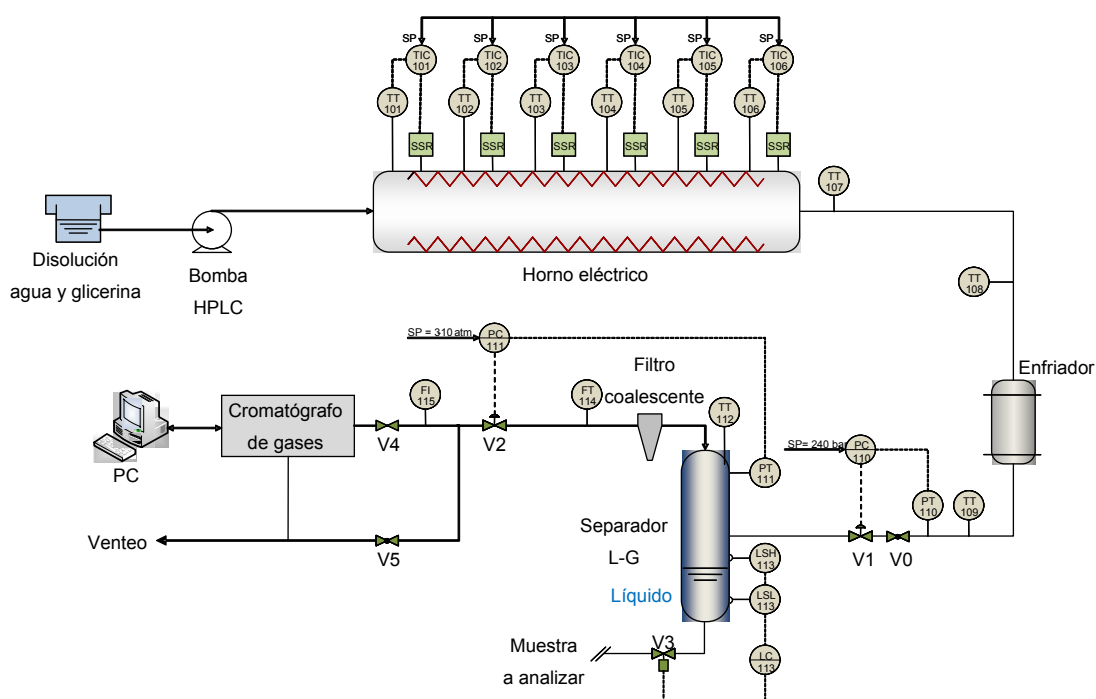


Fig.2.1. Esquema básico de la planta piloto de SCWR.

Una mezcla de agua y glicerina se bombea a la presión deseada y se calienta a la temperatura de operación dentro de un horno eléctrico, en el que se encuentra el reactor de reformado. El gas producto con el exceso de agua supercrítica que sale del reformador se enfría en un intercambiador de calor y se expande en una válvula de regulación de presión. El agua condensada se separa de la corriente de gas por medio de un separador de líquido-gas, cuyo nivel se mantiene entre dos valores gracias a dos interruptores de nivel asociados a una válvula solenoide. La muestra líquida se toma del depósito de recogida que dispone el separador L-G.

El gas que sale del separador L-G pasa por un filtro coalescente para eliminar posibles microgotas de líquido y, después de expandirse a presión ligeramente superior a la atmosférica, se envía al cromatógrafo para analizar la muestra.

La Fig.2.2 muestra una fotografía general de la planta piloto que incluye sus principales componentes: en la parte superior, se puede ver el horno eléctrico donde se encuentra el reactor y, en la parte inferior, se observan el enfriador, la primera válvula de control de presión, los dos transmisores de presión, el separador líquido-gas, y el medidor de caudal de gas.



Fig.2.2. Vista general de la planta piloto de SCWR.

La Tabla 2.1 muestra las principales características de las unidades y equipos de la instalación.

Equipo	Características
Bomba HPLC	Doble pistón Caudal máximo: 100 mL/min Presión máxima: 276 bar
Horno eléctrico	Potencia instalada: 30 kW Temperatura máxima: 1100°C Longitud calefactada: 2 m
Intercambiador de calor	Carcasa tubo con doble espiral
Separador L-G	Altura: 800mm Diámetro ext:168 mm Nivel de líquido máx/min: 300-100 mm
Cromatógrafo de gases	Detector FID y TCD Gas portador: Helio Columnas: tamiz molecular, porapack y Hayesep
Filtro	Tipo coalescente
Válvula de control 1	Actuador eléctrico Presión aguas arriba: 240 bar (SP 1) Presión aguas abajo: 3-10 bar
Válvula de control 2	Actuador eléctrico Presión aguas arriba: 3-10 bar (SP 2) Presión aguas abajo: 1-2 bar
Termopares	Tipo K enrollados
Transmisor de presión	Sensor tipo piezo-resistivo
Medidor de caudal másico	Tipo Coriolis
Pantalla táctil	SCADA Pantalla de 10"
Tubing	Zona caliente: Inconel 625 Zona fría: AISI 316

Tabla 2.1. Características principales de los equipos de la planta piloto de SCWR.

La bomba usada es de tipo pistón especial para cromatografía (HPLC), capaz de comprimir la alimentación hasta 4000 psi (272 atm). El modelo usado es el Prep 100, que puede impulsar un amplio rango de caudal (0,1–100 mL/min) con un nivel de pulsaciones inferior al 2% gracias a su doble pistón y al amortiguador de pulsaciones que incorpora.

La bomba Prep 100 está equipada con dos cabezales de acero inoxidable 316 de 50 mL/min cada uno, a los que se les puede establecer un incremento de caudal de 0,1

mL/min. El amortiguador de pulsaciones es de tipo diafragma e incluye un transductor de presión aislado, de manera que no se genera un volumen muerto. De este modo, se consigue reducir las pulsaciones en el sistema hasta en un 90%.

Como medida de seguridad, la bomba se para automáticamente si la presión excede el límite de presión máxima que viene determinado por el tipo de cabezal, 4000 psi en este caso. Además, la bomba cuenta con una válvula de cebado/purga integrada, válvulas a la entrada y salida del fluido para asegurar la exactitud de la bomba, y un filtro en la aspiración para evitar que posibles partículas sólidas dañen los cabezales. La presión y el flujo que proporciona la bomba se muestran en el panel digital frontal mediante LEDs químicamente resistentes, y que se pueden variar mediante un panel táctil. En la parte trasera, la bomba cuenta con conexión USB y RS-232 para el control y la monitorización de los datos. La Fig.2.3 muestra una fotografía de la bomba descrita.



Fig.2.3. Bomba HPLC empleada en la experimentación del proceso SCWR.

Para aumentar la temperatura de la mezcla hasta la temperatura de reacción se dispone de un horno tubular eléctrico en el que se aloja el reactor de reformado (Fig.2.4). El horno tiene un diámetro en el interior de cámara de 120 mm y una longitud total de 2200 mm. Además, incorpora unas tapas con un diámetro ligeramente superior al del reactor, que se colocan en los extremos del horno para minimizar las pérdidas de calor al exterior. La potencia de diseño del horno es de 30 kW dividido en seis resistencias de 5 kW, con una longitud de 333 mm cada una. Las 6 resistencias tienen calidad Kanthal A1 de 2,8 mm de espesor, están embutidas en la

pared cilíndrica del horno y dispuestas helicoidalmente a lo largo de todo el horno. Cada resistencia está accionada por un relé de estado sólido, que recibe la señal de un controlador de temperatura asociado al termopar de cada zona. Los controladores PID (Eurotherm 3216CP5) se encuentran en un cuadro eléctrico dispuesto aparte, de modo que el control de la potencia disipada en el horno se realiza y regula de forma independiente para cada zona. El horno incluye una estructura soporte que permite colocarlo en posición horizontal a una altura de 1500 mm, sosteniéndose en cuatro patas de altura regulable para poder ajustar el horno de manera que pueda envolver al reactor.



Fig.2.4. Horno eléctrico donde se sitúa el reactor de reformado en la planta experimental de SCWR.

El reactor es de tipo tubular fabricado en Inconel 625, que es una aleación de níquel, cromo y aluminio que contiene hierro, molibdeno y niobio como componentes principales. El Inconel se seleccionó como material del reactor debido a que tiene una alta resistencia mecánica (tracción, fluencia y resistencia a la rotura) a altas temperaturas.

La longitud del reactor es de 2600 mm, con un diámetro exterior es 9/16" (14,29 mm) y un diámetro interior de 7,92 mm. De la longitud total del reactor, sólo 2000 mm están en el interior del horno, por lo que dos tramos de 300 mm se extienden más allá de cada extremo del horno.

Los accesorios (conectores, adaptadores y uniones) y el tubing auxiliar de la parte caliente de la planta son de Inconel 625 y utilizan conexiones roscadas y conificadas para evitar fugas debido a las altas presiones de operación.

El enfriamiento del gas se realiza en dos etapas: la primera por convección natural con el ambiente, y la segunda etapa consiste en un enfriador helicoidal doble de alta eficiencia que utiliza agua de red para refrigerar (Fig.2.5). Para disminuir el consumo del agua de red, se dispone de un aerorrefrigerador y un circuito de agua cerrado. La unión de estas dos etapas de enfriamiento marca también el punto donde el material de la instalación pasa de ser Inconel 625 a acero inoxidable AISI 316.



Fig.2.5. Enfriador de alta eficiencia con doble espiral empleado en la planta piloto de SCWR.

En la salida del enfriador, se dispone de un elemento poroso filtrante para separar partículas de más de 1 mm y evitar que se deterioren las válvulas situadas aguas abajo. Para comprobar que la corriente se enfría correctamente, se dispone de dos termopares tipo K a la entrada y salida de este equipo. Los dos lazos de control de presión constan de un transmisor de presión, equipado con un sensor de presión piezorresistivo de tipo diafragma, y una válvula de control.

La primera válvula de control se encuentra justo antes del separador líquido-gas y se encarga de que la presión se mantenga en 240 bar aguas arriba, presión nominal de reformado. La segunda válvula de control se encuentra en la línea de gases

después del separador y tiene la misión de mantener una presión entre 3 y 10 bar para la separación. Ambas válvulas están actuadas mediante un motor eléctrico que, aunque son más lentos que los neumáticos, evitan el uso de aire comprimido de instrumentación y, por tanto, el uso de otro servicio más y su instalación asociada.

El separador L-G tiene un diseño muy sencillo, consistiendo en un simple recipiente de acero inoxidable AISI 316 con una altura de 800 mm y un diámetro interno de 168,3 mm, y un espesor de chapa de 3 mm; la entrada del fluido es perpendicular al eje de la vasija. Con este diseño, el fluido se encuentra con un volumen elevado, baja su velocidad, recogiendo el líquido en la parte inferior y dejando salir el gas de síntesis con una mínima cantidad de gotas de líquido arrastradas. Como los equipos dispuestos en la línea de gas son sensibles a la humedad, se sitúa un filtro coalescente con cuerpo de aluminio y elemento filtrante de nylon para eliminar las gotas arrastradas.

Para controlar el nivel en el separador se han colocado dos interruptores nivel de tipo vibratorio de tal forma que cuando el líquido llegue al interruptor de alto nivel, se envíe una señal a la válvula solenoide para que descargue todo el líquido hasta llegar al interruptor de nivel inferior. La separación de los interruptores se ha diseñado de tal forma que la válvula solenoide se abra una o dos veces como mucho en un día de operación, reduciendo las perturbaciones en el sistema debidas a la descarga del líquido retenido. En el separador L-G se disponen un termopar tipo K y un transmisor de presión, así como una válvula de seguridad de sobrepresión.

Finalmente, la corriente gas se lleva a un cromatógrafo de gases (GC) y el líquido se muestrea varias veces durante la prueba y se analiza mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) o cromatografía gaseosa más espectrometría de masas para detectar los componentes presentes en la fase líquida y su concentración.

El caudal de gas de síntesis que se obtiene en el proceso es demasiado elevado para introducirlo todo en el cromatógrafo, por lo que la mayor parte del gas se deriva

por el by-pass del cromatógrafo. Para ello, se cuenta con un sistema de venteo y regulación del caudal al analizador, como se muestra en la Fig.2.6. Según el fabricante, al cromatógrafo debe operar con un caudal constante en torno a 40-50 mL/min. Por ello, se ha colocado una válvula de corte y un rotámetro para ajustar el caudal, enviando el sobrante a chimenea.

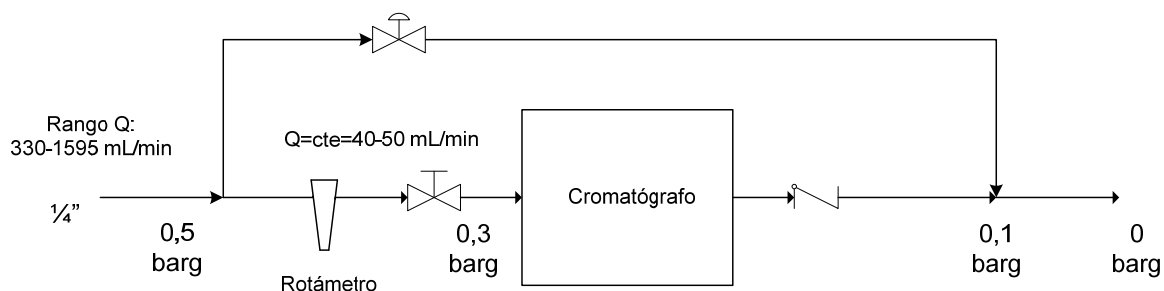


Fig.2.6. Esquema de la instalación auxiliar para el análisis del gas de síntesis de la planta experimental.

Además de helio (gas portador y make-up) y aire (para movimiento de válvulas), el cromatógrafo tiene un consumo de hidrógeno para mantener la llama del detector FID. Por motivos de seguridad, se tuvo que instalar una caseta para una botella de H₂ en el exterior de los laboratorios donde se encuentra la planta.

El sistema de adquisición de datos del proceso consiste en una pantalla táctil de 10" a la que se envían todas las señales relativas a la instrumentación de la planta:

- 5 señales de temperatura
- 2 señales de presión
- 1 señal de caudal másico

En la pantalla principal (Fig.2.7) se muestra un mímico de la planta experimental donde se muestran las temperaturas, presiones, caudal y los puntos de consigna de presión. Si se pulsa en el botón "Menú" de la pantalla principal se accede al menú de la pantalla táctil donde se pueden seleccionar otras pantallas.

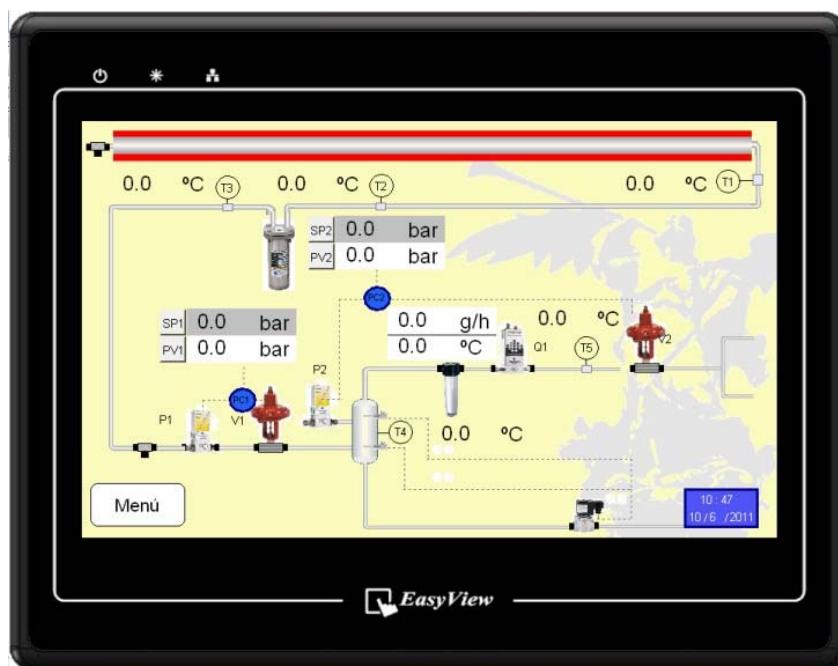


Fig.2.7. Pantalla táctil donde se registran y manipulan las variables de proceso.

La pantalla táctil cuenta con una entrada USB donde se coloca un dispositivo de almacenamiento de datos para registrar, además de las cinco temperaturas, el caudal másico y las dos presiones, así como las alarmas del proceso, el estado de los detectores de nivel y de la electroválvula, los puntos de consigna de los controladores de presión y los valores de abertura de las válvulas.

Como medida de seguridad, la pantalla tiene instalada una serie de alarmas que en caso de producirse ciertas condiciones emite un aviso y una señal acústica. Debido a las condiciones severas de presión y temperatura a las que opera la planta, es necesario tener las medidas de seguridad pertinentes para asegurar al trabajador. Dichas medidas de seguridad son:

- Si la presión de salida de la bomba supera los 4000 psi (272 atm), la bomba se para automáticamente.
- El separador líquido gas dispone de una válvula de seguridad que se abre en caso de sobrepresión.

- El horno cuenta con seis controladores independientes de temperatura, que cortan la corriente que alimenta la resistencia asociada si se superan los 1000 °C de temperatura.
- Hay dos discos de ruptura, uno en la impulsión de la bomba y otro después del enfriador, que se rompen si se supera la presión a la que están tarados para disminuir la presión. El fluido que sale es conducido por un tubing a la atmósfera.
- El sistema de control de la pantalla táctil controla los niveles de presión en la planta además de emitir una señal acústica en determinadas condiciones.
- Todo el panel donde se instalan los equipos está cubierto por una mampara de policarbonato que impide que cualquier pieza o fluido que pueda salir disparado a causa de la presión pueda impactar contra una persona.
- Una serie de detectores de CO, CO₂, CH₄ e H₂ están dispuestos en el área de la planta para avisar de cualquier fuga en el sistema y evitar una explosión o una intoxicación.

2.2. Materiales

Los experimentos se llevaron a cabo con agua desionizada y glicerina pura. La glicerina utilizada es de calidad PRS (Panreac).

Para purificar el agua con la que se diluye la glicerina alimentada al proceso, se emplea un sistema de purificación que consta de un manómetro, un manorreductor, un filtro de carbón activo, una resina de intercambio iónico y un filtro de partículas de 5 micras.

Las especificaciones de la glicerina empleada pueden verse en la Tabla 2.2.

C₃H₈O₃ Glicerina (RFE, USP, BP, Ph. Eur.) PRS-CODEX

MA= 92.10 CAS: 56-81-5

Densidad: 1L~1.259kg, 1kg~0.794L

ESPECIFICACIONES:

Riqueza (C ₃ H ₈ O ₃) calc. s.p.s	99,0-101,0%
Identidad según Farmacopeas	s/e
Densidad a 20/4°C	1257-1261
Índice de refracción n 20/D	1470-1475

LÍMITE MÁXIMO DE IMPUREZAS (%peso)

Aspecto de la solución	s/e	Agua (H ₂ O)	0,50%
Color	s/e	Cloruro (Cl)	0,00100%
Residuo de calcinación (en SO ₄)	0.01 %	Compuestos halogenados (en Cl)	0,00300%
Disolventes residuales (Ph.Eur/USP)	s/e	Sulfato (SO ₄)	0,00200%
Dietilenglicol y sustancias relacionadas (Ph.Eur.)	s/e	Amonio (NH ₄)	0,00100%
Dietilenglicol (USP)	0,025 %	Metales pesados (en Pb)	0,00050%
Etilenglicol (USP)	0,025 %	As	0,00015%
Aldehídos (en CH ₂ O)	0,0010 %	Cu	0,00050%
Azúcares	s/e	Fe	0,00100%
Acidez y alcalinidad	s/e	Ni	0,00050%
Ésteres	s/e	Pb	0,00050%

Tabla 2.2. Composición de la glicerina PRS-CODEX empleada en los experimentos.

La presión del agua de red se ajusta mediante un manorreductor, de modo que no supere el valor de 4 kg/cm² (presión máxima de operación del sistema de purificación). A continuación, el agua atraviesa un filtro de carbón activo con el objeto de eliminar cloro libre contenido en el agua y los contaminantes orgánicos e inorgánicos contenidos en el agua.

A la salida del filtro de carbón activo, el agua entra a la columna donde se encuentran las resinas. Estas columnas son capaces de eliminar todos los iones presentes en el agua pudiéndose conseguir un agua muy pura con una conductividad tan baja como 0,5 µS/cm. La gran mayoría de las impurezas disueltas en el suministro de agua son iones, como el calcio, sodio, cloruros, etc.

La columna de desionización elimina los iones del agua a través de un intercambio iónico. Los iones cargados positivamente (cationes) y los iones con carga negativa (aniones) son intercambiados por iones hidrógeno (H⁺) e hidroxilo (OH⁻)

respectivamente, debido a una mayor afinidad de la resina por los otros iones. El proceso de intercambio iónico se produce en los sitios de unión de las partículas de resina.

Una vez agotada la capacidad de intercambio, el fabricante retira la resina usada y la cambia por otra que ha sido regenerada con ácido concentrado y sosa cáustica eliminando los iones acumulados a través del desplazamiento físico, dejando a los iones de hidrógeno o hidroxilo en su lugar.

Finalmente, el agua se dirige al filtro de partículas donde se elimina cualquier partícula proveniente de la resina, y luego el agua se recoge en un bidón.

El catalizador empleado en las pruebas experimentales es un catalizador comercial (Sigma Aldrich) a base de níquel con un soporte de alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2). La caracterización de catalizador se resume en la Tabla 2.3.

Característica	Valor
Superficie específica BET	166,2 m ² /g cat
Estructura cristalina	50% amorfo
Volumen de poro	0,27 mL/g cat
Diámetro de poro	6,02 nm
Forma	Polvo

Tabla 2.3. Caracterización del catalizar empleado en la pruebas del proceso SCWR.

Aunque la forma original del catalizador sea polvo, para evitar que el lecho catalítico sea arrastrado así como pérdidas de carga elevadas, el catalizador se comprime en pastillas cilíndricas, posteriormente se muele y, finalmente, se tamiza hasta una granulometría entre 1,00 y 2,83 mm antes de disponerlo en el interior del reactor.

2.3. Métodos analíticos

2.3.1. Cromatografía

La composición del gas se mide mediante un cromatógrafo de gases. La cromatografía de gases es una técnica muy utilizada para separar los diferentes compuestos volátiles de una muestra. La fase móvil es un gas inerte (helio, en este caso), que transporta la muestra gaseosa a través de la columna cromatográfica. Los diferentes compuestos se separan en función de su grado de volatilidad (punto de ebullición, peso molecular) y su afinidad por la fase estacionaria y, finalmente, son identificados y cuantificados por un detector cuya respuesta queda recogida en el cromatograma.

El cromatógrafo utilizado es de la marca Agilent modelo 7890A (GC), equipado con una pre-columna Hayesep Q, otra columna de relleno tipo Porapak Q, una tercera columna tipo tamiz molecular 5A, y un detector de conductividad térmica (TCD), utilizando helio como el gas portador. Desde el TCD, la muestra puede ser enviada a venteo o a un metanizador equipado con un segundo detector de ionización de llama (FID). Esta opción se utiliza para convertir las trazas de CO y CO₂, no detectadas por el TCD por su baja sensibilidad (inferior a 1000 ppm), en CH₄ para que pueda ser detectado por el detector FID, que es más sensible.

Los compuestos calibrados en el cromatograma para su análisis son H₂, CO, CO₂ y CH₄. El análisis completo tarda aproximadamente 12 min, operando a una temperatura entre 60 y 100 °C. La Fig.2.8 muestra un ejemplo del cromatograma generado en el análisis.

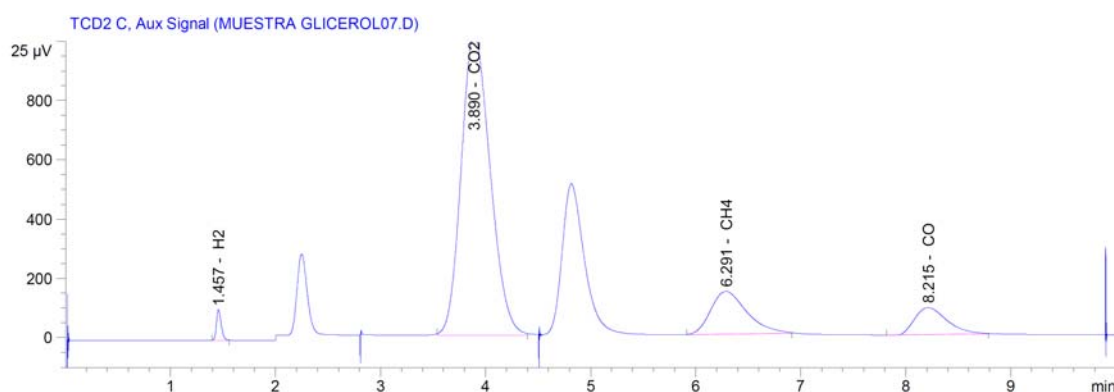


Fig.2.8. Ejemplo de un cromatograma de un análisis del gas producto.

La conversión de la glicerina y la formación de compuestos intermedios en las pruebas realizadas sin catalizador se analizaron por medio de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando un cromatógrafo tipo Varian 356-LC equipado con un detector de índice de refracción y un columna Hi-Plex H con agua desionizada como eluyente. En la cromatografía líquida, a diferencia de la cromatografía gaseosa, la fase móvil es un líquido que fluye a través de las columnas que contiene a la fase fija. La separación cromatográfica en HPLC es el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases (móvil y estacionaria). Como ventaja, la cromatografía líquida de alto rendimiento no está limitada por la volatilidad o la estabilidad térmica de la muestra.

2.3.2. Cromatografía gaseosa y espectrometría de masas

Para analizar las muestras recogidas en las pruebas con catalizador se empleó la cromatografía gaseosa y espectrometría de masas (GC-MS) [1]. La muestra inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. En este proceso, el espectrómetro de masas (Ultra Shimadzu QP 2010), además de proporcionar los espectros, actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya representación gráfica constituye el cromatograma.

2.3.3. Microscopio de barrido electrónico, espectroscopía de energía dispersiva y espectroscopía Raman

La microestructura del residuo de carbono generado y las muestras de catalizador se caracterizaron mediante microscopio de barrido electrónico junto con espectroscopía por energía dispersiva (SEM-EDS) y espectroscopía Raman.

La unión de las técnicas SEM y EDS [1] es la técnica analítica más conocida y más utilizada para analizar superficies. Haciendo incidir un haz de electrones primarios

sobre la muestra se obtienen imágenes de alta resolución de la topografía de la superficie. Los electrones primarios entran en una superficie y generan muchos electrones secundarios de baja energía, cuya intensidad depende principalmente de la topografía de la superficie de la muestra. De este modo, mediante la medición de la intensidad de los electrones secundarios, se obtiene una imagen de la superficie de la muestra con una alta resolución espacial.

Por otro lado, la espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia, que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó con un microscopio Hitachi S4 800 SEM-FEG con detectores de electrones secundarios y retrodispersados equipados con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X (Bruker QUANTAX 400) para identificar los elementos y medir su concentración en la muestra. Las mediciones de espectroscopía Raman se registraron en un microscopio dispersivo Horiva Jobin Yvon LabRAM HR800, con un láser verde He-Ne (532,14 nm) que trabaja a 20 mW, y con una rejilla de 600 g mm⁻¹. El microscopio utilizado tiene un objetivo 50x y un diafragma confocal de 1000 nm. El espectrómetro Raman fue calibrado usando una oblea de silicio.

2.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [1] es una técnica de análisis aplicada a muestras sólidas compatibles con ultra vacío. Se obtiene información sobre la composición química de la capa más superficial de la muestra (~10 nm de grosor). Se detectan todos los elementos salvo los más ligeros (H y He). El límite de detección

umenta con el número atómico del elemento y está en torno al 0,1-0,5% atómico. No se trata por tanto de análisis de trazas, ya que se llega a lo sumo a las partes por mil.

La técnica también puede proporcionar información sobre el entorno químico y el estado de oxidación de cada uno de los elementos detectados, que es para lo que se empleó. Se utilizó un espectroscopio tipo ESCA Phoibos HSA3500 150 MCD-9.

2.3.5. Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X (XRD) [1] es una técnica muy útil para la caracterización estructural de materiales que presenten cierto grado de cristalinidad. Gracias al fenómeno de la difracción es posible la resolución de estructuras de productos naturales, la identificación cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en una muestra sólida y la identificación de formas alotrópicas. Las muestras sólidas se deben presentar molidas y tamizadas.

La difracción de rayos X (XRD) se realizó en Bruker D8 Advance A25 y se utilizó para obtener información de la estructura cristalina y no cristalina a nivel atómico de las muestras de catalizador.

2.3.6. Fisorción con nitrógeno

La técnica de fisorción con nitrógeno es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. En esta técnica, se mide bajo condiciones isotérmicas (~ 77 K) la cantidad de nitrógeno retenido por un sólido a medida que se varía la presión. Se obtiene una relación entre la cantidad de gas adsorbido en función de la presión, conocida como isoterma de fisorción. El análisis de tales isotermas constituye un método convencional para el estudio de la porosidad de materiales porosos. La superficie específica BET así como los volúmenes de mesoporos y macroporos se han obtenido mediante fisorción con nitrógeno en un Sistema ASAP 2420.

2.3.7. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción

La técnica de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) [1] se basa en la radiación emitida cuando un átomo o ión, excitado por absorción de energía de una fuente caliente, se relaja a su estado fundamental. La cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad de átomos presentes del metal correspondiente. Para determinar la concentración de los metales se realizan en primer lugar las curvas de calibración correspondientes a cada metal en el intervalo de concentración. Para cada metal se realizan cuatro puntos de calibración. Las disoluciones se preparan a partir de disoluciones patrón certificadas para análisis de emisión en medio ácido nítrico. Antes de realizar el análisis, la muestra se somete a un tratamiento de digestión donde se encuentran los metales para favorecer la disolución de todos los componentes de las muestras sólidas a analizar.

El contenido en níquel del catalizador empleado (64%p) en las pruebas catalizadas se verificó con un espectrómetro tipo Horiba Jobin Yvon Ultima 2 High resolution ICP-OES.

2.3.8. Microscopía de transmisión electrónica

La microscopía de transmisión electrónica (TEM) es una técnica que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

2.4. Herramientas informáticas

2.4.1. Aspen Plus

Aspen Plus [2] es un programa de simulación de procesos químicos con la mayor base de datos mundial de componentes puros y equilibrio de fases para los productos químicos convencionales, electrolitos, sólidos, y polímeros, y es ampliamente utilizado en la industria. Antes de simular el proceso, hay que introducir todos y cada uno de los compuestos que estarán presentes en el proceso.

Dado un diseño del proceso y una selección apropiada de los modelos termodinámicos, Aspen Plus utiliza modelos matemáticos para predecir el comportamiento del proceso. Esta información puede entonces ser utilizada de forma iterativa para optimizar el diseño.

Este modelado precisa de las propiedades termodinámicas, y es particularmente importante en la separación de mezclas no ideales, sobre todo para obtener información del comportamiento de columnas de separación, reactores químicos, destilación de compuestos químicamente reactivos, e incluso soluciones de electrolitos como ácidos minerales y soluciones de hidróxido de sodio.

Aspen Plus permite la opción de seleccionar varios métodos termodinámicos para que se apliquen a determinadas áreas del proceso.

ASPEN no diseña el proceso, siendo el usuario el encargado de construir, equipo por equipo y corriente por corriente, el proceso que se requiere simular. Por lo tanto, se requiere una comprensión amplia de los principios subyacentes de ingeniería química para suministrar valores razonables de los parámetros de entrada y evaluar la idoneidad de los resultados obtenidos. Aspen Plus cuenta con una gran variedad de equipos comunes en la industria tales como mezcladores, bombas, compresores, intercambiadores, columnas de destilación, reactores, etc. También, permite al usuario modelar un equipo con bloques de diseño.

Además de simulaciones de diagramas de flujo para obtener los balances de materia y energía y del diseño de equipos, Aspen Plus permite realizar:

- Estimación de propiedades físico-químicas de compuestos con una gran cantidad de métodos termodinámicos, entre los que se incluyen: NRTL, P-R, PSRK, PR, Wilson, UNIFAC, UNIQUAC...etc.
- Análisis de sensibilidad de variables de proceso. Uno de los beneficios de una simulación es que el usuario puede estudiar cómo afecta la variación de un parámetro de operación al resto del proceso. En esta tesis, esta herramienta se empleó al establecer las mejores condiciones de operación del proceso que maximizan la producción de hidrogeno y electricidad. El usuario debe especificar la variable que va a cambiar de valor, el rango de valores de dicha variable y definir las variables que quiere estudiar.
- Imponer especificaciones de diseño de proceso. Cuando hay una variable del proceso que es necesario que tenga un valor determinado, por ejemplo, una temperatura, un caudal, un ratio entre componentes, etc., se debe emplear un diseño de especificación. Se debe seleccionar qué variable se desea fijar, el valor de la misma junto con la tolerancia permitida y, por último, qué otra variable debe cambiar para obtener el valor deseado de la variable especificada.
- Calculadora en Excel o Fortran, que es una herramienta muy útil cuando hay una variable de proceso que está relacionada con otra que cambia de valor. En esta tesis se ha utilizado principalmente para calcular el aire a introducir en el horno para obtener un exceso de aire determinado, y para obtener determinados ratios de componentes. Para ello, hay que definir la variable y programar la calculadora en Excel o código Fortran.

2.4.2. CAPCOST

El software CAPCOST [3] está programado en una hoja de Microsoft Excel que permite calcular el coste de adquisición de los equipos de proceso más comunes utilizados en la industria tales como bombas, reactores, compresores, intercambiadores de calor, calderas, vasijas, columna de destilación, etc.

Introduciendo la capacidad del equipo, la presión y temperatura de operación, el área de transferencia de calor y el material de construcción, el software evalúa el coste total del equipo instalado en un proceso químico a partir de un coste base.

Dicho coste incluye el material necesario para la instalación del equipo, la mano de obra para instalar el equipo y otros costes indirectos tales como seguros, impuestos, gastos generales y costes asociados a trabajos de ingeniería.

Dentro del material necesario para la instalación de un equipo se incluyen tuberías, aislamiento, soportes estructurales, y el control e instrumentación.

Todos estos componentes están incorporados en el llamado coste del módulo simple (C_{BM}), que es la suma de los costes directos e indirectos asociados con la compra e instalación de equipos, y que se estiman afectándolos con un factor de multiplicación que considera los materiales específicos de la construcción y la presión operación.

Los datos relativos a los costes deben ser ajustados por la inflación introduciendo el valor CEPCI actual, ya que los valores de coste que proporciona la herramienta están calculados para el año 2001.

Esta herramienta de cálculo de costes se ha utilizado en el capítulo 5 de esta tesis, para determinar el coste de los equipos más comunes de los procesos SCWR y ASCWR.

2.4.3. SimaPro

SimaPro [4] es un programa desarrollado por la empresa holandesa PRÉ Consultants, que permite realizar Análisis de Ciclo de Vida (ACV) mediante el uso de bases de datos de inventario propias (creadas por el usuario) y bibliográficas.

SimaPro está estructurado de acuerdo con las etapas establecidas por la norma ISO 14040/44 para el ACV:

- 1- Definir el objeto y alcance del estudio.
- 2- Hacer un inventario de todas las emisiones y parámetros de consumo de recursos.
- 3- Aplicar un método de evaluación de impacto a esos resultados.
- 4- Interpretar los resultados.

Además, dispone de diversas bases de datos ampliamente utilizadas como BUWAL 250, Ecoinvent, ETH-ESU 96, IDEMAT 2001, etc. para poder definir cada uno de los procesos a analizar, y de diferentes metodologías de análisis para desarrollar la fase de evaluación de impacto del ACV, tales como CML 2 baseline 2000, Eco-indicador 95 y Ecopuntos 97. Este programa permite analizar y comparar los aspectos medioambientales de un modo sistemático y consistente.

La herramienta SimaPro se ha empleado en el capítulo 5 de esta tesis para realizar la evaluación ambiental del proceso SCWR completo.

2.5. Referencias bibliográficas

[1] Evans Analytical Group. Disponible en <http://www.eag.com> (Acceso en Abril 2015).

[2] Aspen Technology Inc. Disponible en <http://www.aspentech.com>

[3] Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz JA. Analysis, synthesis and design of chemical processes. 3rd ed. Prentice Hall; 2008.

[4] SimaPro. Disponible en <http://www.simapro.es/index.html>.

CAPÍTULO 3

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL REFORMADO DE GLICERINA CON AGUA SUPERCRÍTICA

3.1. Antecedentes

Aunque cada vez más, hay un gran interés por el reformado con agua supercrítica, al comienzo del proyecto Glival, hace ya cinco años, el número de estudios experimentales era escaso. Por ello, se diseñó la planta experimental y se hicieron ensayos de reformado empleando soluciones acuosas de diferentes concentraciones de glicerol. El objetivo principal era verificar que el proceso podía tener un buen comportamiento sin usar un catalizador. Esto se ha comprobado, si bien operando a unas temperaturas muy elevadas. Por ello, las pruebas empleando un catalizador heterogéneo resultan apropiadas para verificar si el desempeño del proceso es igualmente bueno o aún mejor que sin usar catalizador, y si, además, se consigue reducir la temperatura de operación.

Los principales estudios han explorado la posibilidad de evitar el uso de costosos catalizadores en procesos de reformado mediante el aumento de la presión de reacción y operando por encima del punto crítico de agua. Lo que se persigue es la optimización de la conversión de glicerina en gas de síntesis (CO y H_2), y la minimización de la producción de hidrocarburos.

Xu et al. (1996) [1] estudiaron el proceso SCWR de glicerol usando distintos catalizadores de carbono (carbón de madera de abeto, carbón activo y carbono activo de cáscara de coco). Los resultados sugieren que se requieren temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y presiones por encima de 25 MPa para lograr una alta conversión. Los resultados de Antal y Xu (2000) [2,3] mostraron que casi todo el glicerol puede ser convertido, gracias también a que la reacción está catalizada tanto por la pared del reactor como por el catalizador empleado.

Kambayashi y Nishi (2003) [4] estudiaron la descomposición de metanol, ácido acético, etanol y glicerol sin uso de catalizador. A 773 K y 25 MPa obtuvieron una conversión de glicerina del $40,3\%$, con un 60% molar de H_2 en la mezcla final de gas.

Kersten et al. (2006) [5] investigaron el reformado de glicerina y glucosa, así como la gasificación de la madera de pino. Los experimentos se realizaron por lotes en reactores capilares de cuarzo, lo que permite la evaluación de la influencia catalítica de una pared del reactor metal, por comparación con estudios previos. Se concluyó que presiones entre 5 y 50 MPa no afectaban a la conversión y al rendimiento del gas producto y que en ausencia de catalizador, es posible la conversión completa a la fase gaseosa para disoluciones diluidas de materia prima.

Onwudili y Williams (2010) [6] estudiaron el comportamiento del glicerol crudo en presencia de agua bajo condiciones sub y supercríticas. El catalizador utilizado fue sosa (NaOH) y los resultados se compararon con glicerina pura. Con el aumento de la concentración de NaOH, la cantidad de H₂ presente en el gas fue mayor, mientras que las concentraciones de CO, CO₂ e hidrocarburos muestran tendencias decrecientes.

May et al. (2010) [7] llevaron a cabo experimentos para estudiar la conversión de la glicerina en SCW con y sin catalizador. En ausencia de catalizador, a 35 MPa y 783 K la mayor conversión de glicerina fue del 22%. A mayores temperatura (823 K), la conversión de glicerina fue casi completa.

Van Bennekom et al. (2011) [8] investigaron el reformado de glicerina pura, cruda y metanol en SCW. Los experimentos se llevaron a cabo tanto en una unidad a escala de laboratorio (1 L/h de alimentación) como en una planta piloto (10 L/h de alimentación) a temperaturas entre 723 y 923 K, y presiones entre 25,5 y 27 MPa. H₂, CO, CO₂, metano e hidrocarburos superiores fueron los principales productos de reacción.

Van Bennekom et al. (2012) [9] también investigaron una variedad de catalizadores metálicos, Pt/CeZrO₂, Ni/ZrO₂, Ni/CaO-6Al₂O₃, NiCu/CeZrO₂ y una aleación de CuZn. Las condiciones experimentales variaron entre 648-976 K y 25-27 MPa. Los resultados mostraron que la presencia de catalizadores mejoró la descomposición de glicerina en compuestos gaseosos.

Guo et al. (2012) [10] estudiaron la gasificación de glicerina con agua supercrítica en un reactor tubular de flujo continuo a 718-873 K y 25 MPa, con tiempos de residencia cortos entre 3,9 y 9,0 s. Se utilizaron diferentes catalizadores alcalinos: NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ y KOH. Los resultados mostraron que la conversión se ve favorecida por temperaturas más altas, largos tiempos de residencia y concentraciones bajas de glicerina. Los catalizadores alcalinos favorecieron la reacción de WGS, siendo el NaOH el más activo. No se observaron depósitos de carbono en ninguno los experimentos.

La novedad que incluyen los experimentos realizados en esta tesis son:

- 1- Pruebas sin catalizador, demostrando que es posible convertir la glicerina en un gas producto que contiene hidrógeno.
- 2- Pruebas con catalizador de níquel comercial, demostrando que es posible reducir la severidad de las condiciones de operación usadas en las pruebas sin catalizador y mejorar la producción de hidrógeno en la conversión de la glicerina.
- 3- En esta tesis se han probado temperaturas de operación mucho mayores que otros estudios en la fecha de realización de los mismos.
- 4- Las concentraciones de glicerina utilizadas como alimentación ha sido mucho más elevadas que las que usan diferentes autores, porque para obtener un proceso energéticamente autosuficiente se requieren concentraciones en torno al 20 %p, como se verá en el próximo capítulo.
- 5- Además, la mayoría de los estudios experimentales del proceso SCWR son relativamente recientes y, muchos de ellos, se han publicado después que el primer artículo experimental derivado del Proyecto Glival (2013).

3.2. Diseño de experimentos

Las variables de operación son la temperatura de reacción, la concentración de la glicerina alimentada y el caudal de la disolución glicerina-agua.

La presión se fijó en 240 bar, porque no tiene un efecto significativo sobre los resultados de simulación siempre que supere la presión supercrítica del agua, como se mostrará en el capítulo siguiente.

Todas las variables se combinaron unas con otras en cada uno de sus niveles y los experimentos, siguiendo un orden aleatorio.

3.2.1. Pruebas sin catalizador

La Tabla 3.1 muestra las variables de operación de los ensayos sin catalizador, así como, los niveles de cada una de ellas.

Temperatura (°C)	[Gli] (%p)	Q (L/h)
750	5	0,5
800	10	1,0
850	15	1,5
	20	
	25	
	30	

Tabla 3.1. Diseño de experimentos de los ensayos sin catalizador.

Es importante señalar que el caudal de alimentación tiene una relación inversa con el tiempo de residencia de la mezcla en el reactor, de modo que a mayor caudal, menor tiempo de residencia, y viceversa.

Las pruebas realizadas con una temperatura inferior a 800 °C no resultaron satisfactorias debido a problemas operativos. Por ello, el número final de ensayos se redujo en un 33,3% con respecto al número total inicial. No obstante, algunos ensayos se hicieron por duplicado, e incluso por triplicado, para asegurar su validez.

3.2.2. Pruebas con catalizador

La Tabla 3.2 muestra las variables de operación de los ensayos con catalizador y los niveles de cada una de ellas.

Temperatura (°C)	[Gli] (%p)	Q (L/h)
500	5	0,5
550	10	1,0
600	20	1,5
700	30	
800		

Tabla 3.2. Diseño de experimentos de los ensayos con catalizador.

En este caso, el caudal de alimentación tiene una relación directa con la velocidad espacial (WHSV). Como la masa de catalizador se mantuvo constante e igual a 20 g, a mayor caudal de alimentación, mayor WHSV.

3.3. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental es, en esencia, el mismo para todas las pruebas y se comienza bombeando agua desionizada, con un caudal idéntico al que se realiza la prueba, a través del reactor. El set point de la válvula de control de la presión del reactor se va aumentando poco a poco durante unos 45 min hasta que se alcanza la presión de operación de 240 bar. Una vez estabilizada la presión con agua fría, se programa el horno eléctrico para alcanzar la temperatura de operación deseada (500-800°C), durante aproximadamente unos 45-75 min. Por lo tanto, el acondicionamiento del sistema tarda alrededor de 2 h.

Una vez la presión y temperatura están estables, se cambia la alimentación de agua a la disolución de glicerina deseada para comenzar la prueba. Cuando se introduce glicerina, la presión en el separador líquido-gas empieza a subir debido a la producción de gas producto. Antes de eso, al haber solo vapor de agua, se condensaba en el enfriador y no daba lugar a un aumento de presión en el separador.

Cuando la presión en el separador alcanza la presión fijada en el set point de la segunda válvula control, y se tiene una mezcla lo más homogénea posible, se comienza a derivar gas producto al cromatógrafo de gases.

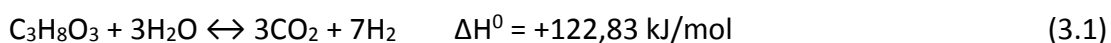
Una vez que los cromatogramas empiezan a ser repetitivos, se da por finalizada la prueba (entre 3 y 6 h después de la puesta en marcha). A continuación, el horno se apaga, se reduce la presión, y se introduce de nuevo agua desionizada para bajar la temperatura del sistema.

Finalmente, al finalizar cada experimento, el reactor se desmonta del sistema y se limpia con agua a presión para eliminar posibles restos de carbonilla y de catalizador, en caso de ser una prueba con catalizador.

Después del lavado, el residuo carbonoso se recupera por filtración a vacío, y se cuantifica mediante secado y pesado del residuo, de modo que el contenido de carbono sólido se determinó por un método gravimétrico. Durante la operación, también se tomaron algunas muestras líquidas de la parte inferior del separador gas-líquido, y se conservaron refrigeradas para su posterior análisis.

3.4. Definiciones y cálculos

La reacción de reformado global se muestra en la Ec. (3.1):



donde ΔH^0 es la entalpía de la reacción en condiciones estándar (25°C, 1 atm).

El balance de carbono se ha calculado teniendo en cuenta el contenido de carbono en la alimentación y el carbono total presente en los productos gaseosos y líquidos.

El carbono presente en el residuo carbonoso obtenido en algunas pruebas también se ha tenido en cuenta en el balance, y la diferencia entre el caso teórico y el experimental se ha considerado como el error experimental, que puede ser debido parcialmente a que una fracción de carbono sólido haya sido retenida en el reactor o incluso en otras partes de la planta.

Las variables más importantes que se han estudiado se calculan como sigue:

Conversión de la glicerina alimentada:

$$x_{gli} = \frac{N_{Gli\ alim} - N_{Gli\ liq}}{N_{Gli\ alim}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Rendimiento a H₂, CO, CO₂ y CH₄:

$$\eta_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{N_{Gli\ alim}} \quad (3.3)$$

$$\eta_{CO} = \frac{N_{CO}}{N_{Gli\ alim}} \quad (3.4)$$

$$\eta_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}}{N_{Gli\ alim}} \quad (3.5)$$

$$\eta_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}}{N_{Gli\ alim}} \quad (3.6)$$

Rendimiento de glicerina a carbono gas:

$$\eta^{G-C} = \frac{N_{CO} + N_{CO_2} + N_{CH_4} + 2N_{C_2}}{3N_{Gli\ alim}} \quad (3.7)$$

Rendimiento de glicerina a carbono líquido:

$$\eta^{C-L} = \frac{N_{C,liq}}{N_{C,alim}} \quad (3.8)$$

Rendimiento de glicerina a carbono sólido:

$$\eta^{C-S} = \frac{N_{C,sólido}}{N_{C,alim}} \quad (3.9)$$

donde N denota el número de moles del compuesto mencionado en el subíndice, η^{C-L} es el carbono orgánico total (COT) en el producto líquido (sólo medido por análisis de HPLC en pruebas no catalizadas) y η^{C-S} tiene en cuenta el carbono sólido recuperado.

Para comparar los resultados experimentales con los datos de equilibrio, se utilizó el software de simulación Aspen Plus. El método termodinámico utilizado fue la ecuación de estado de Soave Redlich-Kwong predictiva (PSRK), como ya se verá en el siguiente capítulo, y el diagrama de flujo del proceso implementado en Aspen para simular la planta experimental se ilustra en la Fig.3.1:

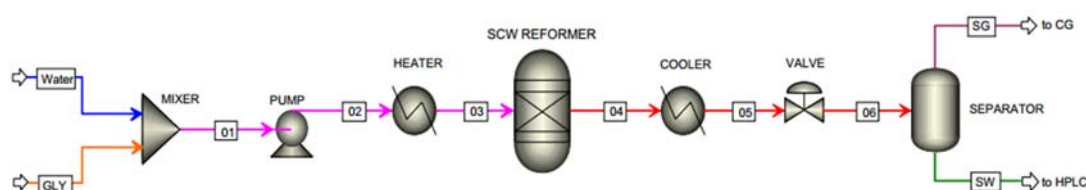


Fig.3.1. Esquema utilizado en Aspen Plus para la simulación de la instalación experimental.

Como posibles especies obtenidas en el reformado de glicerina con SCW, se incluyen hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano, agua, metanol, etanol, glicerol y oxígeno, así como de carbono puro (en fase sólida). La simulación no predijo la formación de coque para cualquiera de las condiciones experimentales ensayadas. Para todas las condiciones de operación simuladas, la conversión de glicerina fue siempre 100% en condiciones de equilibrio.

Aunque las definiciones de variables como la conversión y el rendimiento a hidrógeno y los demás gases son idénticas, independientemente de si se usa catalizador o no, conviene distinguir estos dos casos a la hora de definir ciertas variables como el tiempo de residencia y la velocidad espacial.

3.4.1. Ensayos no catalizados

El tiempo de residencia de la mezcla agua glicerina en el reactor se define generalmente usando las condiciones de entrada al reactor, tal y como se expresa la ecuación (3.10):

$$\tau_R = \frac{V_R \cdot \rho_{alim}(T_R, P_R)}{\dot{m}_{alim}} \quad (3.10)$$

donde V_R es el volumen del reactor, ρ_{alim} es la densidad de la alimentación (solución acuosa de glicerina) a la temperatura (T_R) y la presión (P_R) del reformador, y \dot{m}_{alim} es el caudal másico de la alimentación.

En relación al volumen del reactor, sólo se contabilizará una parte del reactor dentro del horno, porque la primera parte del reactor (aproximadamente, 300 mm) se calienta por conducción térmica a una temperatura bastante más baja (<250°C), actuando así como un precalentador.

Sin embargo, el tiempo de residencia puede determinarse mejor teniendo en cuenta las condiciones de salida del reactor, especialmente cuando se opera a altas concentraciones de glicerina, debido a que los caudales de gas son relativamente altos. Por lo tanto, se espera que el tiempo de residencia calculado en las condiciones de salida del reactor disminuya a medida que aumenta la concentración de glicerol, en las mismas condiciones de operación.

Probablemente, el verdadero tiempo de residencia se encuentre entre los calculados en la entrada y salida del reactor, si bien el tiempo de residencia utilizado

en este estudio se ha computado a las condiciones del reactor de salida, tal como se expresa por la ecuación (3.11):

$$\tau_R = \frac{V_R \cdot \rho_{prod} \cdot (T_R, P_R)}{\dot{m}_{alim}} \quad (3.11)$$

donde ρ_{prod} es la densidad del gas producto a la temperatura (T_R) y presión (P_R) del reformador. El caudal molar del gas se calculará usando el caudal másico de gas y su composición.

3.4.2. Ensayos con catalizador

El tiempo de residencia en los ensayos con catalizador se define como:

$$\tau_R = \frac{V_R \cdot \phi \cdot \rho_{prod} \cdot (T_R, P_R)}{\dot{m}_{alim}} \quad (3.12)$$

donde V_R es el volumen del reactor, ϕ es la fracción de huecos del lecho catalítico (0,7), ρ_{prod} es la densidad del gas producto a la temperatura (T_R) y la presión (P_R) del reformador, y \dot{m}_{alim} es el caudal másico de la alimentación.

La velocidad espacial se puede calcular como:

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{glic}}{m_{cat}} \quad (3.13)$$

donde \dot{m}_{glic} es el caudal másico de glicerina alimentada y m_{cat} es la masa de catalizador utilizada en el ensayo, que fue siempre de 20 g, ocupando una longitud catalizada de 400 mm, situada a unos 500 mm de la salida del reactor y soportada con unos tapones de fibra de vidrio para evitar que los pellets se desplacen.

3.5. Resultados y discusión

En este apartado se recoge un resumen de los resultados experimentales del proceso SCWR sin catalizador, ya que están desarrollados de forma más extensa en otros trabajos [11, 12]. Por otro lado, los resultados y discusión de los ensayos catalíticos se desarrollan completamente.

3.5.1. Rutas potenciales de reacción

Para poder realizar una discusión de los resultados experimentales, es necesario conocer las principales reacciones que puedan tener lugar en el reformador. Debido a que la solución acuosa de glicerina que entra en el reactor se calienta desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción, la glicerina sufre una descomposición térmica progresiva en agua supercrítica a través de productos intermedios de reacción. La presencia de algunas trazas de hidrocarburos líquidos detectados apoya esto.

Los principales productos de la descomposición térmica de la glicerina se podrían formar mediante reacciones iónicas y de radicales libres que compiten entre sí. Cuando las condiciones en las que se encuentra el agua se acercan al punto crítico (374 °C, 221 bar), la gran cantidad de iones presentes favorece las reacciones iónicas, mientras que, en agua supercrítica, a densidades más bajas y temperaturas más elevadas, son las reacciones de radicales libres las que se ven favorecidas [13].

Se han propuesto diferentes rutas de reacción, más o menos complejas, pero la mayoría de ellas se basan en estudios realizados utilizando catalizadores. En base a los resultados de estudios previos [13-19], donde han aparecido hidroxiacetona, acroleína y acetaldehído entre otros, así como los resultados experimentales de este estudio, se han propuesto dos vías de reacción probables: vía deshidratación y vía deshidrogenación de glicerina (Fig.3.2).

En primer lugar, la solución acuosa de glicerina se somete a un aumento de la presión y luego un aumento en la temperatura. Por lo tanto, la glicerina (C3) se

deshidrata a hidroxiacetona (acetol), antes de la ruptura de enlaces C-C o C-O. El agua caliente y comprimida promueve una primera ruptura C-C de estos productos intermedios en la región cercana al punto crítico, y la hidroxiacetona (C3) se descompone a acetaldehído (C2) y formaldehído (C1). En la región supercrítica, a alta temperatura, el acetaldehído se descompone en metano y monóxido de carbono (segunda ruptura C-C), mientras que el formaldehído se descompone en monóxido de carbono e hidrógeno (Fig.3.2, esquema 1).

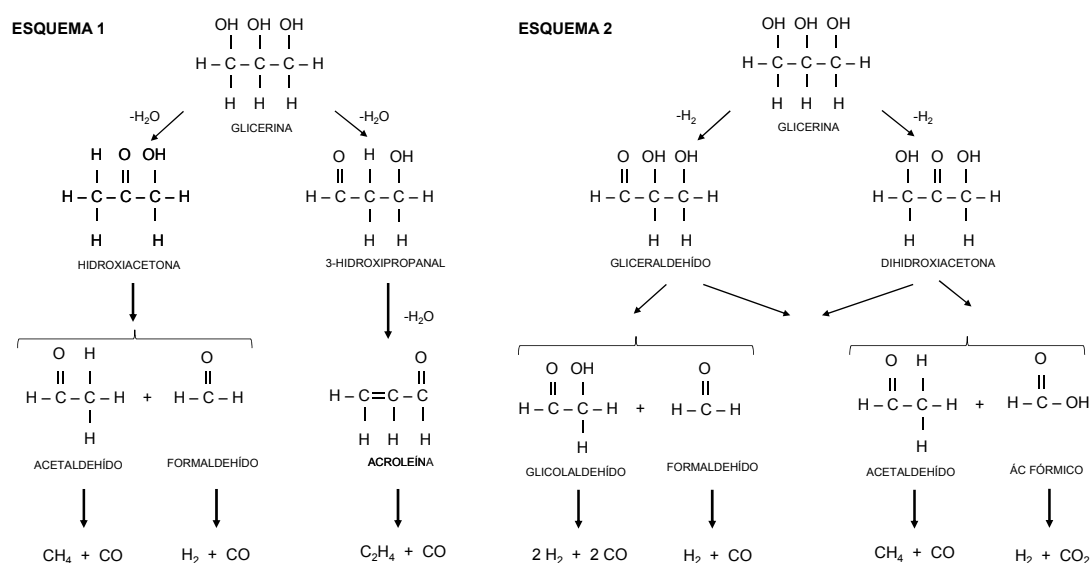


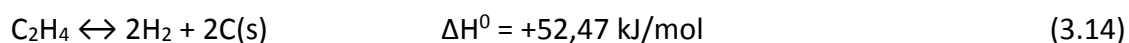
Fig.3.2. Esquema de las posibles rutas de reacción del proceso SCWR de la glicerina.

Asimismo, por otra vía de deshidratación, la glicerina se deshidrata dando lugar a acroleína, a través del 3-hidroxiopropanal (HPA), que es un producto muy inestable. Entonces, la acroleína puede descomponerse en etileno y monóxido de carbono. Las dos vías de deshidratación implican la formación de un doble enlace carbono-oxígeno en lugar de un grupo alcohol.

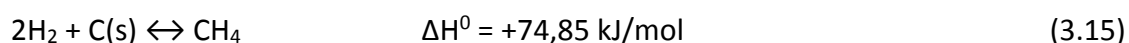
Estas vías pueden ser catalizadas por grupos hidroxilo de agua, en la región cercana al punto crítico, donde la alta cantidad de iones del agua hace posible la existencia de iones hidroxilo libres. Estadísticamente, el glicerol parece dividirse un 66% a hidroxiacetona (y subproductos) y el 33% a acroleína (y subproductos) [17].

Por lo tanto, en cualquiera de las dos vías de deshidratación, la descomposición térmica de una molécula de glicerina conduce a una molécula de hidrógeno, una molécula de metano y dos moléculas de monóxido de carbono, si la conversión de glicerol es completa y no se forma de carbono sólido. Esto es claro si el glicerol se descompone en acetaldehído y formaldehído, pero también si la acroleína es un intermedio, porque las reacciones (3.14) y (3.16) conducirían al mismo resultado, como sigue:

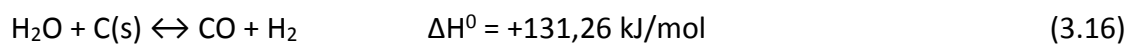
Craqueo de etileno:



Hidrogenación de carbono:



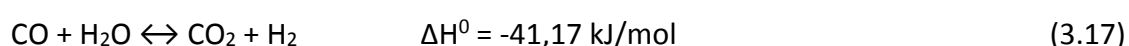
Gasificación de carbono:



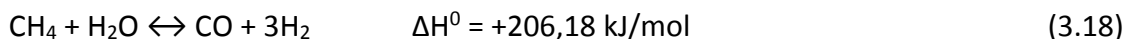
Se puede verificar fácilmente que toda la acroleína se convierte finalmente en CO, CH₄ e H₂, si todo el carbono sólido formado se convierte más tarde. Además, de esta manera, se puede explicar la formación de carbono.

Por otra parte, otras dos reacciones pueden tener lugar:

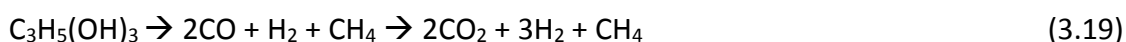
Reacción de water-gas shift (WGS):



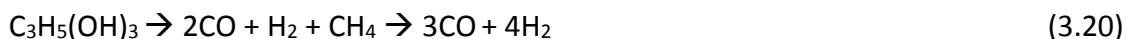
Reformado de metano (RM):



Con esto, no son necesarias más reacciones para explicar los resultados experimentales. Para entender mejor la discusión, se pueden considerar dos extremos: (1) la reacción WGS es mucho más rápida que la RM, en un tiempo de residencia finito, donde los productos finales serían los siguientes:



por lo que, de las cuatro moléculas obtenidas durante la descomposición de glicerol, seis moléculas se obtendrían de esta manera; y (2) la reacción RM es mucho más rápida que la WGS:



En este caso, se obtendrían siete moléculas. De hecho, se producirán simultáneamente las reacciones (3.17) y (3.18), en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones de operación. A las altas temperaturas utilizadas en este estudio, la WGS es más rápida que el RM. Sin embargo, independientemente de las velocidades de reacción de WGS y RM, si el tiempo de residencia es lo suficientemente alto, ambas reacciones estarán cerca del equilibrio.

Por consiguiente, tanto el rendimiento a hidrógeno como la relación molar de gas producto a glicerina serían más altas; igualmente, tanto las concentraciones como los rendimientos específicos a gas producto (mol gas/mol glicerina) también se aproximarían más al equilibrio. Además, la comparación de las concentraciones y los rendimientos a gas producto a través del tiempo permite cuantificar el rendimiento relativo de la reacción WGS y el reformado de metano, así como la aproximación al equilibrio.

Entonces, el número de moléculas de gas que se produce por cada molécula de glicerina convertida en el proceso cambiará de 4 al número relacionado con el equilibrio en las condiciones de operación, dependiendo de la extensión de las reacciones de WGS y de reformado del metano. De esta manera, la ecuación (5.5) da un máximo inalcanzable de 10 moléculas de gas. Cabe señalar que estos números se deben multiplicar por la conversión de glicerina-a carbono gas si ésta no es el 100%.

Por ello, se considera que tanto la concentración como el rendimiento a cada gas producto son necesarios para analizar adecuadamente los resultados experimentales, lo que hace posible obtener el grado relativo de progreso de las reacciones (3.17) y (3.18). Este método de análisis es extrapolable a otros procesos.

Aunque el mecanismo de reacción anterior del reformado de glicerina con SCW permite explicar los resultados experimentales, otra ruta de reacción es posible. En efecto, la glicerina también puede ser deshidrogenada y convertirse en 2,3-hidroxiopropanal (gliceraldehído) o 1,3 dihidroxiopropan-2-ona (dihidroxiacetona), ambos productos de tres carbonos (C3). La primera vía implica la eliminación de uno de los dos grupos terminales de alcohol, mientras que la otra implica la eliminación del grupo funcional alcohol central. Según la primera vía, se obtienen glicolaldehído (C2) y formaldehído (C1), a través de radicales intermedios inestables formados debido a la transferencia de átomos de hidrógeno (abstracción de hidrógeno) y radicales hidroxilo. Por último, la molécula de glicolaldehído se descompone en dos moléculas de monóxido de carbono y otras dos de hidrógeno, y la descomposición de formaldehído da una molécula de CO y otra de H₂ (Fig.3.2, esquema 2).

Aparte de glicolaldehído (C2) y el formaldehído (C1), se pueden generar acetaldehído (C2) y ácido fórmico (C1). El ácido fórmico se descarboxila en CO₂ e H₂, y produce muy poco CO por deshidratación [17].

El ácido láctico detectado por análisis HPLC en las pruebas sin catalizador puede haber aparecido debido a la deshidratación del gliceraldehído y la dihidroxiacetona en piruvaldehído que, en presencia de iones de hidroxilo libres, forma ácido láctico [20].

Sin embargo, el piruvaldehído también se puede producir por deshidrogenación de la hidroxiacetona [18], por lo que se obtendría como un subproducto de la ruta de reacción del Esquema 1.

En la segunda vía de deshidrogenación del Esquema 2, una molécula de glicerol da lugar a cinco moléculas de gas ($\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$), que puede continuar reaccionando según las reacciones de WGS y RM. En este caso, se obtendrían seis y ocho moléculas mediante WGS y RM, respectivamente.

En cambio, si los productos C3 promueven el glicolaldehído (C2) y el formaldehído (C1), una molécula de glicerina conduce a siete moléculas de gas ($3\text{CO} + 4\text{H}_2$), y el CH_4 no sería un producto primario.

Probablemente, si se produjese la deshidrogenación de la glicerina, se formarían glicolaldehído, acetaldehído, formaldehído y ácido fórmico y, por lo tanto, el número final de las moléculas de gas derivadas de una molécula de glicerina sería de cinco a siete.

La vía de deshidratación explica muy bien los resultados experimentales de este estudio debido a varias razones:

- El rendimiento global a gas producto (suma de todos los rendimientos de compuestos gaseosos) con un punto de partida de 4 moles de gas por mol de glicerina convertida, una vez que el glicerol se descompone térmicamente, está cerca de los rendimientos experimentales, que van de 4,5 a 7,5 moles de gas por mol de glicerina convertida.
- Los rendimientos de CH_4 están cercanos a los obtenidos experimentalmente, siguiendo la tendencia de que la reacción WGS es rápida y la reacción RM es lenta, de modo que permite explicar las concentraciones y los rendimientos a gas producto desde el final de la descomposición térmica de la glicerina.

- La formación de carbono sólido es fácil de explicar por las reacciones (3.14) y (3.16).

La ausencia de trazas de hidroxiacetona o acroleína puede ser debida a la descomposición completa de estas sustancias debido a las severas condiciones de operación del proceso, especialmente las altas temperaturas. El ácido láctico puede obtenerse en cualquiera de las dos vías.

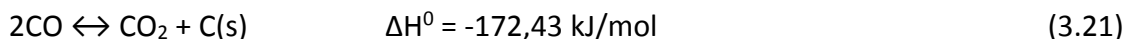
Del mismo modo, la vía de deshidrogenación también se ve apoyada por algunos de los resultados experimentales:

- Las trazas encontradas en algunas de las muestras líquidas se corresponden a compuestos incluidos en la primera ruta de deshidrogenación.
- El rendimiento global a gas producto con un punto de partida de 5-7 moles de gas por mol de glicerina convertida, una vez que se descompone térmicamente, está un poco alto en comparación con los valores experimentales antes mencionados, pero puede ser posible.

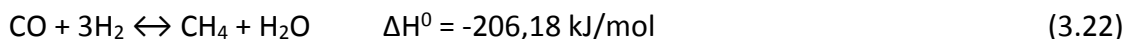
No obstante, el rendimiento y la concentración de CH_4 son más difíciles de explicar por esta vía, así como la formación de carbono sólido. Por lo tanto, no está claro si se produce la deshidratación o la deshidrogenación, aunque probablemente, ambos mecanismos ocurran simultáneamente, ya que permiten explicar los resultados experimentales del reformado de glicerina en agua supercrítica.

Por último, aunque la reacción Boudouard (3.21) y las reacciones metanación (3.22) y (3.23) han sido identificadas como posibles en este proceso, ambas reacciones están muy desfavorecidas por las altas temperaturas y el elevado exceso de agua.

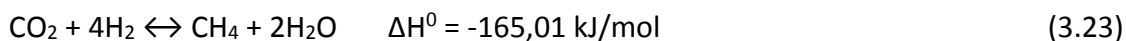
Reacción de Boudouard



Metanación del CO:



Metanación del CO₂:



A continuación, en base a los mecanismos de reacción explicados, se va a realizar la discusión de los efectos de los parámetros de operación sobre el rendimiento del proceso, siguiendo el método en el que las concentraciones y los rendimientos a los gases producto se consideran simultáneamente para explicar los resultados y determinar la extensión relativa de las reacciones de WGS y RM.

3.5.2. Resultados y discusión de los experimentos sin catalizador

La conversión de la glicerina varió desde 97,2 hasta 100%, para todas las pruebas, excepto cuando se emplearon alimentaciones con concentraciones elevadas de glicerina (25-30% en peso), en las que la conversión se redujo a 85,0%.

La Tabla 3.3 muestra los resultados de los experimentos más relevantes, así como las condiciones de operación de cada ensayo. La eficiencia glicerina-carbono gas varió desde 82,0 hasta 99,0%, casi en la totalidad de las condiciones de operación ensayadas, aunque para las concentraciones de alimentación de glicerol elevadas los valores fueron algo más bajos (77,4% a 30% en peso de glicerol, 800°C y 1,5 L/h).

El COT (carbono orgánico total) en el producto líquido fue bajo, debido a que los productos líquidos, quitando glicerina no convertida, detectados por análisis de HPLC, estaban presentes a nivel de trazas (<80 ppm).

Composición del gas producto en base seca (%vol)

T (°C)	[Gli] (%p)	Tiempo de residencia (s)	Estado del reactor	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	η H ₂ (mol/mol)	X gli (%)
750	10	17	nuevo	39,1	17,4	14,6	28,8	1,49	97,0
800	5	17	nuevo	54,5	26,4	12,5	6,6	3,45	100,0
	5	17	maduro	45,5	29,5	18,0	7,0	2,20	98,9
	5	34	maduro	48,5	31,7	17,5	2,3	2,79	99,5
	10	34	maduro	45,6	29,3	19,6	5,4	2,41	98,7
	15	34	maduro	46,9	27,4	19,0	6,6	2,17	97,2
	25	160	maduro	18,1	26,7	15,5	9,8	2,56	93,9
	30	160	maduro	42,7	25,5	21,4	10,4	1,78	88,0
850	5	17	nuevo	60,2	29,2	8,9	1,6	4,13	100,0
	5	17	maduro	50,0	31,9	15,9	2,2	2,60	99,1
	5	34	maduro	54,4	29,1	14,2	2,3	3,54	99,8
	10	34	maduro	52,5	29,6	15,7	2,3	3,19	99,4
	15	34	maduro	50,6	28,7	16,8	3,5	2,84	98,6
	25	160	maduro	52,7	23,7	14,3	9,3	2,98	96,3
	30	160	maduro	45,6	28,7	18,1	7,6	1,97	91,7

Tabla 3.3. Resultados experimentales más relevantes del SCWR sin catalizador.

Por otra parte, el contenido de dióxido de carbono disuelto, varió desde 0,3 hasta 3,5%, y la masa total recuperada del residuo carbonoso fue siempre muy baja ($\eta^{C-S} < 4,5\%$).

El error medio en el balance de carbono fue menor del 10% para todos los experimentos válidos. Sin embargo, los experimentos de reformado a 750°C y concentraciones de glicerina alimentada superiores al 10 % en peso no fueron satisfactorios debido a que la operación se volvió muy inestable, y el balance de carbono quedó lejos de cerrarse.

Casi todo el gas producto (> 98 %vol) fue siempre H₂, CO₂, CO y CH₄. Sin embargo, en unos pocos casos, se detectó una concentración muy pequeña de C2

(<2% en vol.), identificado como etileno o etano, debido a que tienen tiempos de retención similares en el GC.

Mediante análisis HPLC, se detectó glicerina sin convertir y trazas de glicolaldehído, gliceraldehído, dihidroxiacetona y ácido láctico.

Asimismo, se detectaron nanotubos de carbono en el residuo carbonoso en las micrográficas de SEM, así como la presencia de níquel a partir de análisis de EDS. Este metal actúa probablemente como un catalizador activo al principio porque no se consiguió la reproducibilidad de los resultados durante las primeras 50 h, aproximadamente, y el rendimiento a hidrógeno disminuyó en las mismas condiciones de funcionamiento durante ese período. Sin embargo, una vez que la posible actividad catalítica del material del reactor se hizo estacionaria, la reproducibilidad de los resultados fue del $\pm 3\%$.

Por lo tanto, los efectos de las variables de operación mostrados y discutidos a continuación, se corresponden con los resultados obtenidos después de madurar el material del reactor.

Cuando la temperatura sube de 750 a 850 °C la concentración de hidrógeno crece, el dióxido de carbono disminuye ligeramente y la del monóxido de carbono sube levemente. Por su parte, la producción metano está prácticamente inhibida a elevadas temperaturas. No obstante, debido al bajo tiempo de residencia, no se alcanzaron las condiciones de equilibrio. La concentración y el rendimiento a hidrógeno obtenidos experimentalmente aumentan cuando la temperatura aumenta pero no se alcanzaron los resultados correspondientes al equilibrio.

El tiempo de residencia se modificó variando el caudal de alimentación de la mezcla agua glicerina de 0,5 a 1,5 L/h. Manteniendo fijas la temperatura de operación a 800 °C y la presión a 240 bar, los rendimientos a hidrógeno y dióxido de carbono aumentaron conforme lo hace el tiempo de residencia mientras que el rendimiento a monóxido de carbono disminuye, debido a la mayor extensión de la reacción de WGS.

Además, cuanto mayor es la concentración de glicerina, los resultados experimentales se acercan mucho más a los datos de equilibrio porque el tiempo de residencia también es mayor.

La concentración de glicerina en la alimentación se varió entre el 5 y el 30%p. Cuando la concentración pasa del 5 al 20%p, la concentración y el rendimiento a H₂ disminuyen mientras que para el CO aumentan. La concentración de CO₂ cae ligeramente pero su rendimiento decrece claramente. Por el contrario, las concentraciones y rendimientos a CH₄ están siempre por encima de los valores de equilibrio. Por otra parte, la conversión de glicerina disminuye al subir la concentración debido a que necesita un mayor tiempo de residencia para descomponerse. Sin embargo, para elevadas concentraciones de glicerina (entre el 25 y el 30%p), las concentraciones de gases y los rendimientos a gas producto son muy parecidos a los valores de equilibrio a pesar que la descomposición de glicerina es más difícil porque hay menos exceso de agua.

3.5.3. Efecto catalítico del material del reformador

El reformado del metano y la reacción WGS pueden ser catalizadas por la pared del reactor tubular. El Ni muestra una alta actividad catalítica para la rotura de enlaces C-C, como otros metales tales como el Ru, Ir y Rh [21]. Por otra parte, los productos de corrosión del reactor (iones de Ni) pueden también actuar como catalizadores [22].

El Inconel 625 cataliza también la reacción WGS [22,23], de tal manera que la velocidad de reacción aumenta de manera significativa. Por ello, de acuerdo con las vías de reacción, la glicerina se sometería a una descomposición térmica acelerada en la superficie catalítica del reactor, la posterior ruptura de enlaces C-C o C-O sería más rápida, y el gas producto se obtendrá más rápidamente. En consecuencia, la mezcla tendría un mayor tiempo de residencia para realizar el reformado de metano, que es la reacción limitante para lograr el equilibrio.

De acuerdo con los resultados, es evidente que las paredes del reactor usado presentan una notable actividad catalítica y mejoran el rendimiento de reacción de la WGS cuando el reactor es nuevo.

Sin embargo, esta actividad disminuye claramente con el tiempo de funcionamiento hasta alcanzar un valor constante (reactor maduro), probablemente bajo o incluso nulo, pero, en cualquier caso, indistinguible del efecto catalítico agua supercrítica.

Por tanto, parece que es necesario un estudio adicional para separar y cuantificar el efecto catalítico del agua supercrítica y la influencia del material de la propia pared del reactor, utilizando un reactor inerte (por ejemplo, de cuarzo) con la misma geometría, y llevar a cabo las mismas pruebas para comparar los resultados experimentales. Sin embargo, esto está fuera del alcance del presente estudio, aunque será considerado para un futuro.

3.5.4. Resultados y discusión de los experimentos con catalizador

En las pruebas del reformado supercrítico con catalizador la conversión de la glicerina fue siempre mayor de 99%, excepto las pruebas a temperaturas de reacción muy bajas (500°C) que presentaron conversiones por debajo del 45%, y en las pruebas donde la concentración de glicerina superaba el 20%p en las cuales la conversión obtenida varió entre el 90 y el 99%. La Tabla 3.4 muestra los principales resultados obtenidos.

La mayoría de las pruebas realizadas se hicieron por duplicado o triplicado, y aquellos ensayos en los que el balance de carbono presentó un error de $\pm 10\%$ fueron descartados.

Al igual que en los ensayos sin catalizador, casi todo el gas producto (> 98,2% vol.) fue siempre H₂, CO₂, CO y CH₄. En las muestras líquidas, en los ensayos de elevada concentración de glicerina (> 20%p), aparte de glicerina sin convertir otros productos

detectados a nivel de trazas incluyen acetaldehído, hidroxiacetona, propionaldehído, acetona, metanol, etanol y acroleína.

Composición del gas producto en base seca (%vol.)

T (°C)	[Gli] (%p)	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	η H ₂ (mol/mol)	X _{gli} (%)	η C-G (%)	η C-S (%)	η C-L (%)
500	5	55,3	33,4	11,3	0,0	1,14	44,3	30,70	3,00	55,80
	10	44,5	41,1	14,4	0,0	0,75	43,5	31,20	3,80	56,60
	20	39,6	29,8	21,2	9,4	0,43	32,7	21,90	4,70	67,50
550	5	47,3	34,1	18,7	0,0	2,43	99,6	90,30	0,30	0,40
	10	33,0	35,9	31,1	0,0	1,39	99,4	94,10	0,40	0,50
	20	23,5	38,2	38,3	0,0	0,87	98,3	94,40	0,70	1,80
	30	14,6	39,0	46,4	0,0	0,41	90,1	80,00	1,50	9,00
600	5	53,3	32,4	14,3	0,0	3,27	100	95,70	0,10	0,00
	10	41,6	35,4	23,0	0,0	2,02	99,9	94,60	0,20	0,01
	20	26,9	37,2	35,9	0,0	1,08	99,2	97,80	0,30	0,80
	30	22,7	37,1	38,9	1,3	0,77	96,8	87,40	0,50	3,30
700	5	70,3	29,0	0,7	0,0	5,7	100	80,30	0,05	0,00
	10	58,7	29,7	9,7	1,9	3,85	100	89,10	0,05	0,00
	20	42,1	33,2	22,3	2,4	2,14	99,8	98,10	0,12	0,10
	30	32,9	34,3	29,3	3,5	1,35	98,2	91,80	0,30	1,80
800	5	71,0	29,0	0,0	0,0	6,52	100	88,70	0,01	0,00
	10	66,1	26,5	4,0	3,4	5,27	100	90,10	0,04	0,00
	20	53,7	28,4	12,7	5,2	3,36	99,9	96,60	0,07	0,02
	30	46,6	29,1	17,8	6,5	2,37	99,9	90,50	0,20	1,00

Nota: la prueba a 500 °C y 30 %p fue insatisfactoria.

Tabla 3.4. Resultados experimentales más relevantes del SCWR con catalizador.

3.5.4.1. Efecto de la temperatura de reacción

La Fig.3.3 muestra los rendimientos a gas producto a diferentes temperaturas de reacción, una presión de 240 bar, concentraciones de glicerina del 10 y 20 %p, y una alimentación de 1 L/h, que se corresponde con un tiempo de residencia en el reactor de 2,4 s. Las líneas representan datos de equilibrio y los puntos son los resultados experimentales.

Como se puede comprobar, entre 550 y 800 °C los resultados experimentales se asemejan bastante a los datos de equilibrio obtenidos en la simulación de Aspen Plus. Sin embargo, a 500 °C hay una clara desviación en los resultados, probablemente debido una descomposición incompleta de la glicerina. Además, en el caso del 20% en

peso de glicerina, aunque se obtiene una concentración de hidrógeno mayor que en el caso de 550 °C, la conversión es menor a 500 °C.

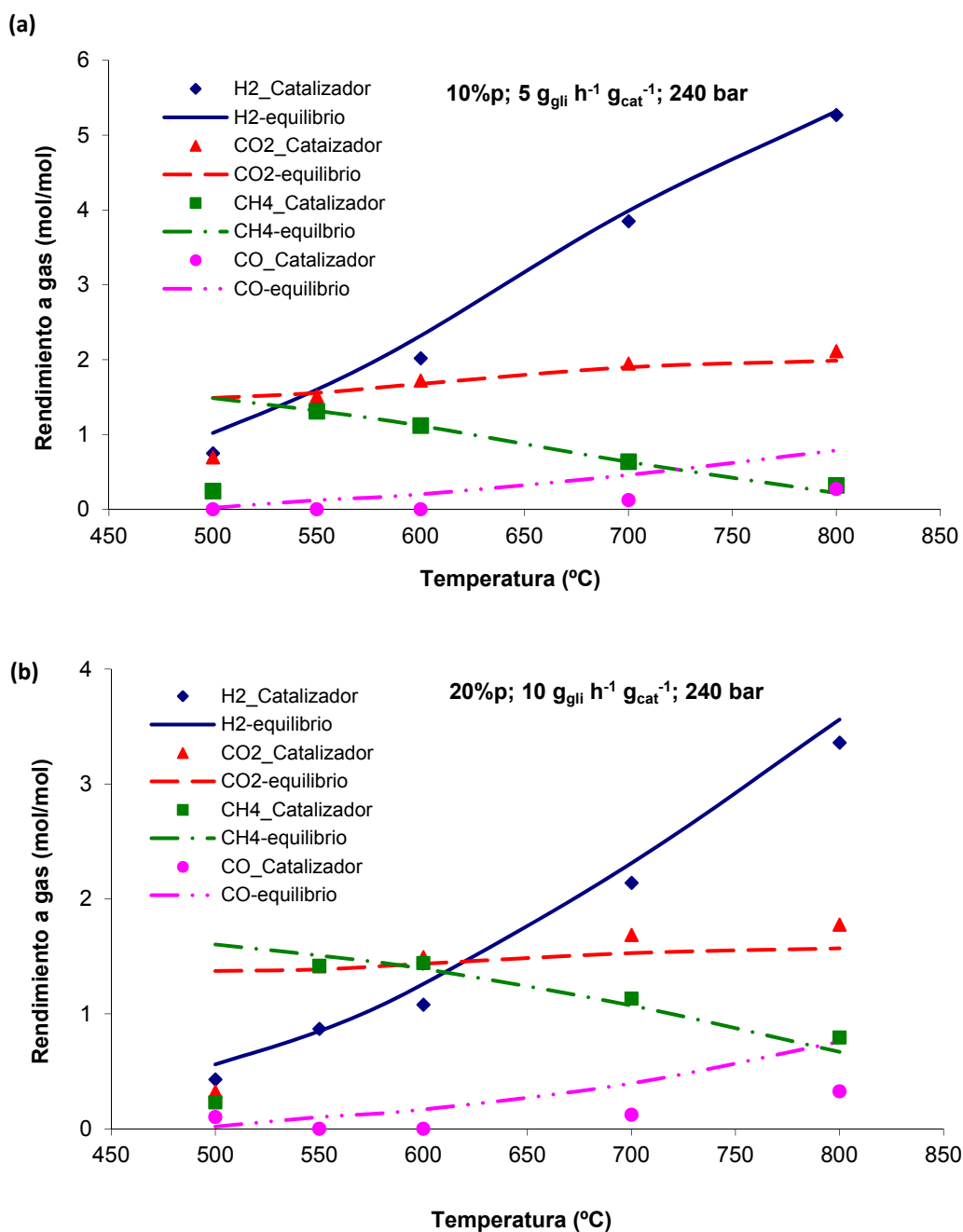


Fig.3.3. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a gas producto para una alimentación al 10%p de glicerina (a) y al 20%p (b).

Debido al cracking de etileno (reacción 3.14) se produce un residuo carbonoso sólido e hidrógeno, por lo que la concentración de hidrógeno es mayor, aparece una mayor cantidad de residuo carbonoso depositado en el reactor y la composición del

gas está lejos del equilibrio. Este efecto se acentúa cuanto mayor es la concentración de glicerol, por lo que la mínima temperatura de operación para obtener unos buenos resultados y un η^{C-G} superior a 90% es de 550 °C.

Por encima de 550°C, las concentraciones de CH₄ y CO₂ están muy cerca de sus correspondientes valores de equilibrio y la desviación es mayor cuanto mayor es la velocidad espacial WHSV, como se comprueba en la Fig.3.3. Por tanto, si emplease una mayor cantidad de catalizador, disminuiría la velocidad espacial y se podrían alcanzar resultados más próximos al equilibrio.

Por su parte, el CO presenta rendimientos menores que los que predice el equilibrio aunque la tendencia de los datos es muy parecida a la del equilibrio. En realidad, la concentración de CO es prácticamente nula en la mayoría de los casos indicando que se convierte todo lo que se forma. A bajas temperaturas, el rendimiento de CO de equilibrio es bajo, aunque el valor medido experimentalmente es cero probablemente debido a que la gasificación del carbono con agua no se ve favorecida por la cinética. De esta forma, el carbono sólido formado por craqueo de etileno apenas se gasifica, por lo que las cantidades de carbón residual encontradas a bajas temperaturas y altas concentraciones de glicerol son los mayores de toda la experimentación realizada con catalizador. Al aumentar la temperatura, el rendimiento de CO de equilibrio también aumenta aunque los valores todavía no son altos. Sin embargo, la cinética de la reacción de gasificación de carbono está favorecida y se produce más CO.

3.5.4.2. Efecto de la velocidad espacial

La velocidad espacial (WHSV) se varió de 1,25 hasta 22,5 g_{Gli}·h⁻¹·g_{Cat}⁻¹ mediante la variación del caudal de alimentación entre 0,5 y 1,5 L/h y la concentración de la alimentación de glicerina de un 5 a un 30% en peso. Por lo tanto, para un caudal de 1,0 L/h (caso base), la WHSV varió entre 2,5 y 15 g_{Gli}·h⁻¹·g_{Cat}⁻¹ correspondiente a una alimentación con concentraciones de glicerina del 5 al 30% en peso, respectivamente. El tiempo de residencia a través del lecho catalítico fue de alrededor de 2,4 s.

Para las pruebas llevadas a cabo con una WHSV de $15 \text{ g}_{\text{Gli}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$, la aproximación al equilibrio fue casi perfecta. Esto se corresponde con todas las pruebas llevadas a cabo a 0,5 y 1,0 L/h, y pruebas a 1,5 L/h con concentraciones de glicerol por debajo del 20% p. A concentraciones más altas, el rendimiento de CH_4 o el rendimiento de CO fueron más altos que en el equilibrio, mientras que el rendimiento a H_2 fue menor, lo que indica que no se alcanzó el equilibrio. Por lo tanto, hay una velocidad espacial máxima de $15 \text{ g}_{\text{Gli}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$ para aproximarse al equilibrio.

3.5.4.3. Efecto de la concentración de glicerina alimentada

La Fig.5.4 ilustra el efecto de la concentración de glicerina de la alimentación sobre los rendimientos a gas producto, operando a dos temperaturas (600 y 800°C), 240 bar y 1,0 L/h (WHSV de 2.5 a $15 \text{ g}_{\text{Gli}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$).

La disminución en el rendimiento global a gas y en el rendimiento a hidrógeno con la concentración de la alimentación de glicerol sigue la misma tendencia que en el equilibrio, para todas las concentraciones de glicerina ensayadas. Incluso los rendimientos a hidrógeno están muy cerca de la línea de equilibrio, y la desviación más alta aparece a 600°C y 5% en peso.

Por otra parte, para todas las concentraciones de glicerina presente en la alimentación, se observa que no se produce nada de CO a 600°C, y a 800°C aparecen pequeñas cantidades de CO. Además, el rendimiento de CO está relativamente más cerca del equilibrio a 800°C que a 600°C, lo cual es consistente con la menor cantidad de residuo carbonoso encontrado al aumentar la temperatura. De esta forma, como la temperatura aumenta, la conversión de carbono en CO aumenta, como se observa en la Fig.3.4.

Es importante señalar que el catalizador es altamente activo en este proceso, ya que permite reformar la glicerina de manera eficiente a una temperatura más baja que la necesaria cuando no se utiliza catalizador [12], para todas las concentraciones probadas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la disminución de la temperatura

de reformado implica una producción de hidrógeno inferior, como impone el equilibrio, debido a la mayor producción de metano. Desde este punto de vista, la temperatura óptima debería ser aumentada.

En este caso, la ventaja de utilizar un catalizador radica en que el tiempo de residencia requerido se reduce y, por lo tanto, el tamaño del reactor es más pequeño.

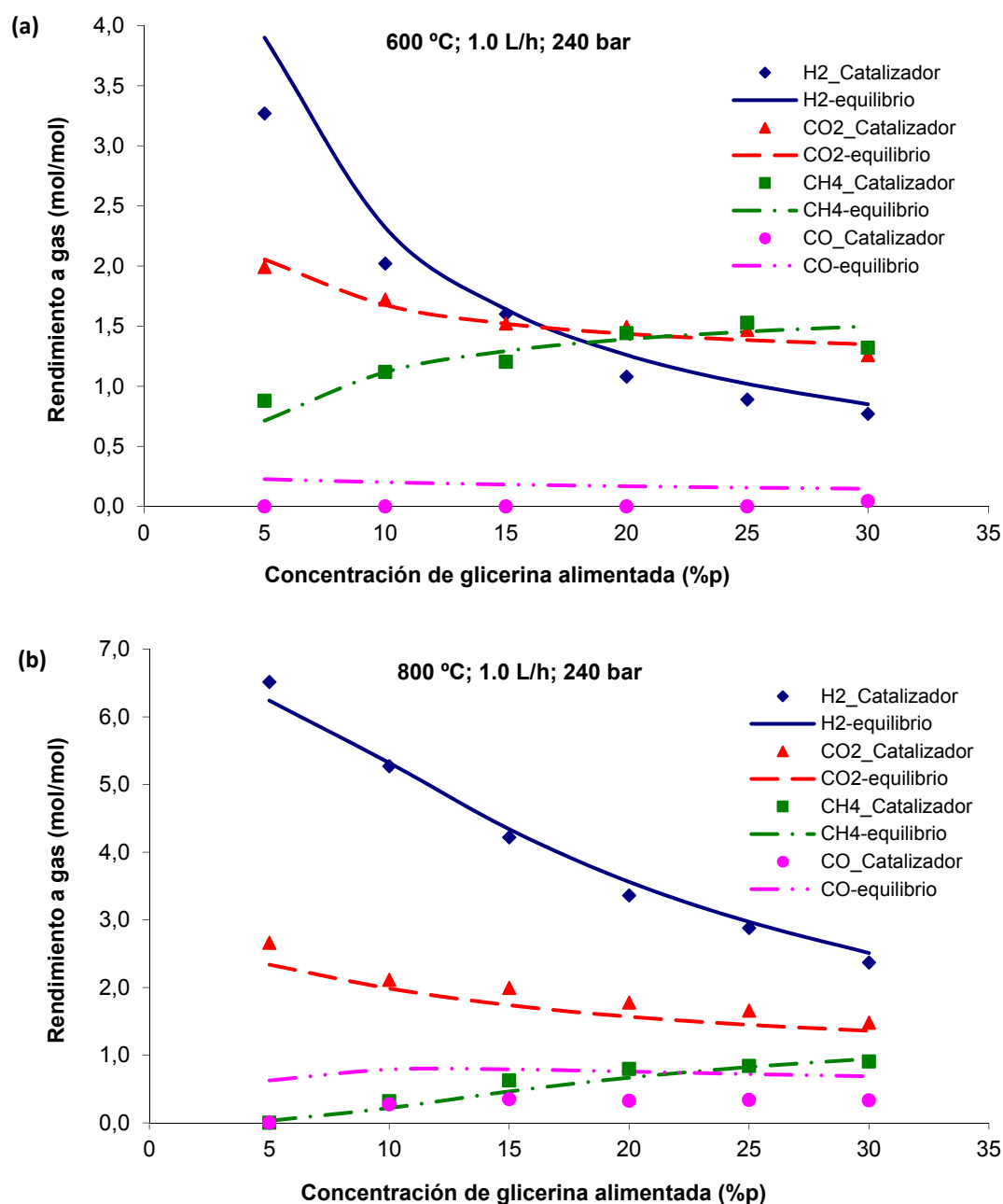


Fig.3.4. Efecto de la concentración de glicerina alimentada sobre el rendimiento a gas producto para una temperatura de 600°C (a) y 800°C (b).

Como alternativa, el hidrógeno puede separarse del gas de reformado, y el metano podría reformarse en otro reactor. Por lo tanto, para aumentar el rendimiento a hidrógeno, se requeriría la adición de secciones de acondicionamiento y de reacción.

3.6. Comparación de resultados del proceso SCWR con y sin catalizador

En el estudio anterior del reformado de glicerina en agua supercrítica sin catalizador, la composición del gas producto $H_2/CO/CO_2/CH_4$ a $800^\circ C$, 30% p, 240 bar, y un tiempo de residencia de casi 3 min fue 42,7/10,4/25,5/21,4, con un rendimiento a hidrógeno de 1,5.

Por otro lado, al utilizar el catalizador en base níquel sobre sílice y alúmina, la composición del gas producto fue 46,6/6,5/29,1/17,8 y el rendimiento de hidrógeno fue de 2,2 en las mismas condiciones, pero con un tiempo de residencia de aproximadamente 2,4 s a través del lecho catalítico.

Además, en las pruebas sin catalizador, si el tiempo de residencia no era elevado, los resultados estaban lejos del equilibrio. Por otro lado, se forma de carbono y el catalizador podría haberse desactivado, aunque este efecto no fue detectado en este estudio. Sin embargo, sería necesario realizar pruebas de larga duración para obtener una mayor comprensión de este tema.

3.7. Comparación de resultados experimentales del proceso SCWR con y sin catalizador con otros estudios experimentales

El número de publicaciones sobre el reformado de glicerina utilizando agua supercrítica es limitado, aunque en los últimos años, el número de artículos publicados en SCW reformado ha aumentado, lo que indica un creciente interés en esta nueva tecnología. La mayoría de ellos han utilizado concentraciones de alimentación de glicerina del 10 %p o menos, y sólo unos pocos estudios han probado las concentraciones más altas.

3.7.1. Comparativa del proceso SCWR sin catalizador

Cuando se realizó el estudio experimental sin catalizador no se encontraron estudios similares por lo que se ha comparado con un estudio que utiliza catalizador pero con condiciones de operación semejantes.

Byrd et al. (2008) [26], para una concentración de alimentación de 30% p de glicerina, obtuvieron una composición de gas de producto $H_2/CO/CO_2/CH_4$ de 47,2/3,2/34,0/15,6 (%vol.), con un tiempo de residencia de 1 segundo, una temperatura de 800°C y una presión de 241 bar, sobre un catalizador de Ru/Al_2O_3 en un reactor de lecho fijo tubular, operando de forma continua.

En el presente estudio, la composición del gas producto $H_2/CO/CO_2/CH_4$ fue 42,7/10,4/25,5/21,4, en las mismas condiciones, pero con un tiempo de residencia de casi 3 min y con el material del reactor ya maduro. Con una concentración del 5% en peso de glicerol, Byrd et al. obtuvieron una composición de gas de producto $H_2/CO/CO_2/CH_4$ de 70,0/1,1/25,2/3,7, y en este estudio, la composición del gas producto $H_2/CO/CO_2/CH_4$ fue 54,5/6,6/26,4/12,5, en las mismas condiciones, pero con un tiempo de residencia de 22 s, en el reactor nuevo con actividad catalítica. Como se mencionó anteriormente, el equilibrio no se alcanzó debido a un tiempo de residencia insuficiente.

Byrd et al. publicaron altos rendimientos a hidrógeno con tiempos de residencia muy bajos, si bien utilizaron una carga relativamente alta de catalizador para los experimentos, y no dieron información de la probable desactivación del catalizador con el tiempo. En este estudio, el uso de un reactor vacío (sin catalizador) permite evitar las desventajas que conlleva el uso de un catalizador heterogéneo, como el alto coste de operación. Aunque algunos aspectos de diseño podrían ser tenidos en cuenta para mejorar el rendimiento del proceso, los resultados reportados por Byrd et al. serán probablemente difíciles de obtener.

3.7.2. Comparativa del proceso SCWR con catalizador

La mayoría de los estudios utilizan, principalmente, catalizadores basados en rutenio [24, 25], aunque algunos también han probado catalizadores basados en níquel. Como principal observación, a temperaturas de aproximadamente 650 °C, tiempos de residencia de 8 s y superiores, una concentración de glicerina alimentada del 10% en peso y usando catalizadores de Ni/ZrO₂ y NiCu/CeZrO₂ preparados por los autores [26], se observó una acumulación de presión en el reactor debido a la formación de coque o desintegración de la estructura sólida del catalizador en una pasta. Del mismo modo, en las mismas condiciones de funcionamiento, estos autores también evaluaron Ni/CaO-6Al₂O₃ y llegaron a la conclusión de que este catalizador parece más activo promoviendo la reacción de metanación.

Todos estos catalizadores han permitido una conversión de glicerina significativamente (casi completa). En el presente estudio, se han probado diferentes condiciones de operación cuyos resultados son más prometedores, como se ha detallado anteriormente.

3.8. Caracterización de las muestras de carbono de las pruebas no catalíticas

La formación de carbono sólido solo fue apreciable dependiendo de las condiciones de operación, aunque la formación de coque también se ha observado en presencia de catalizadores [24]. En el estudio no catalítico, no se han observado depósitos de carbono amorfo, pero sí se han encontrado estructuras de nanotubos de carbono. El residuo carbonoso se detectó a una temperatura de 750°C y concentraciones de glicerina bajas (5-10% peso). También se encontraron muestras de carbono a temperaturas de entre 800 y 850°C, cuando la concentración de glicerina fue igual o superior al 20% en peso. Las altas concentraciones de glicerina favorecen la formación de carbono sólido, como se ha explicado anteriormente.

Los análisis SEM y Raman muestran que los nanotubos de carbono que se formaron en las condiciones experimentales ensayadas. La Fig.3.5 presenta dos micrografías SEM de residuos carbonosos después del reformado de glicerina.

Estas imágenes proporcionan una evidencia clara de la formación de los nanotubos de carbono durante la reacción y la existencia de partículas metálicas submicrónicas (en el rango de unas pocas decenas de nanómetros) finamente dispersas.

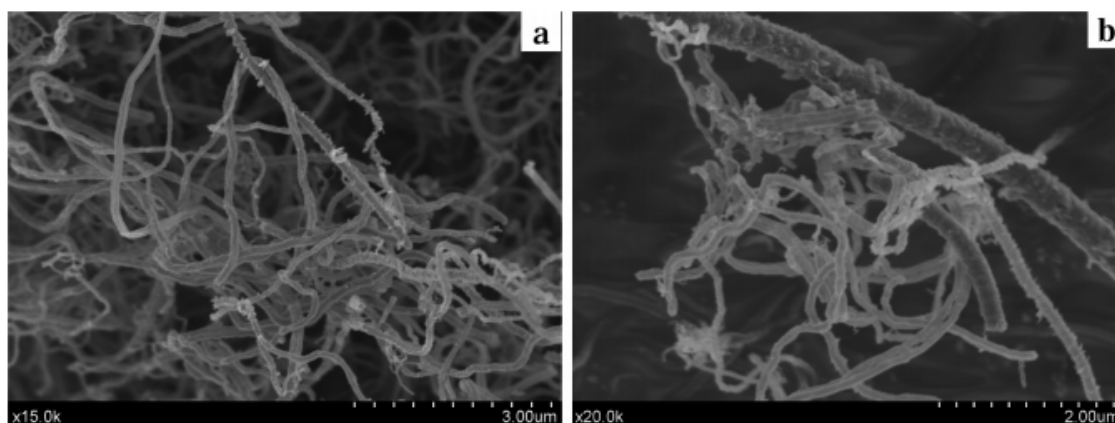


Fig.3.5. Microestructuras de nanotubos de carbono

Un análisis de espectrometría de energía dispersiva (EDS) confirmó la presencia de Ni en la muestra (Fig.3.6). Los nanotubos de carbono crecen a partir de partículas metálicas como el níquel, que se desprenden de la pared del reactor de Inconel. Sin embargo, se necesitan más experimentos para apoyar esta conclusión, sobre todo pruebas de larga duración.

La espectroscopía Raman se empleó para investigar la naturaleza de carbono. La Fig.3.7 muestra el espectro de Raman, con un fuerte pico a 1347 cm^{-1} (banda D) y un pico a 1600 cm^{-1} (banda G).

Estas posiciones de los picos están muy cerca de la 1346 y 1578 cm^{-1} , que han sido reportados previamente en la literatura [27]. El pico a 1600 cm^{-1} (banda G) corresponde a un modo de vibración E_{2g} de grafito y se relaciona con átomos de carbono unidos al orbital sp^2 en una red hexagonal de dos dimensiones, como en una capa de grafito [28]. El pico cerca de 1346 cm^{-1} , la llamada banda D, indica átomos de carbono desordenados sp^2 -hibridado [29]. Dado que la relación de intensidad relativa de I_D/I_G es 1,826, los nanotubos de carbono están muy bien grafitados [30].

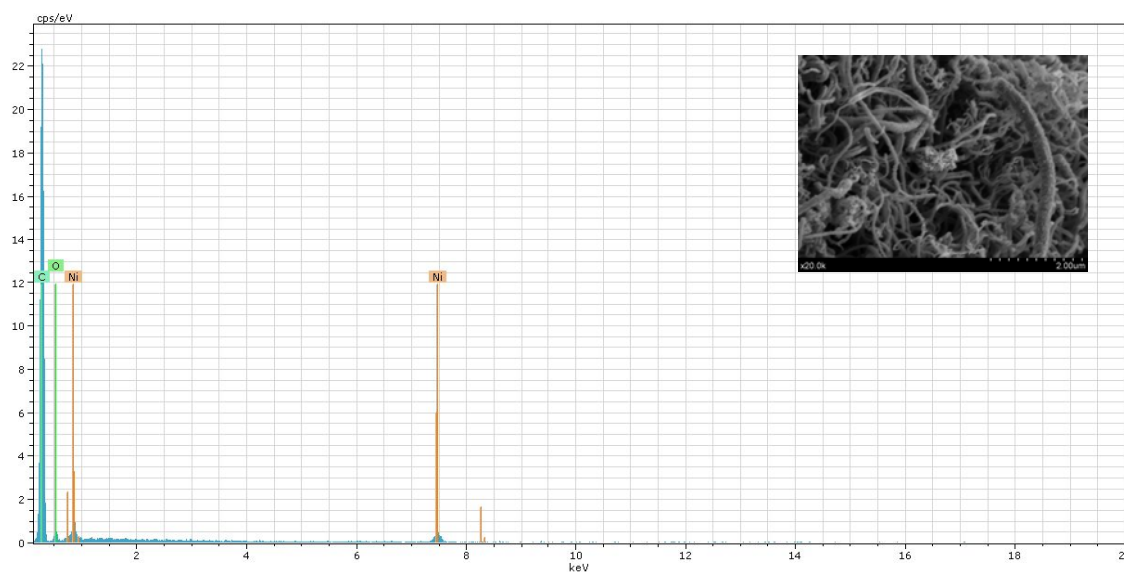


Fig.3.6. Espectrograma realizado por EDS.

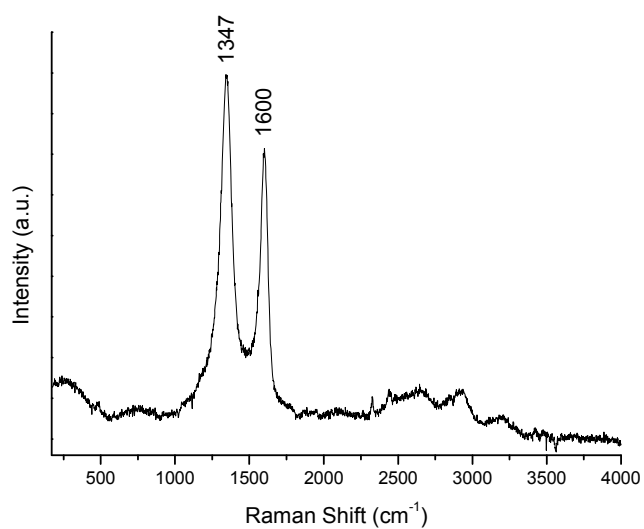


Fig.3.7. Raman de los nanotubos de carbono.

3.9. Caracterización de las muestras de catalizador y residuo carbonoso en pruebas catalizadas

Analizando los resultados, se comprobó que el catalizador en base Ni mostró una actividad catalítica notable y aumentó el rendimiento del proceso con respecto a los resultados de las pruebas sin catalizador.

Las Fig.3.8 y Fig.3.9 ilustran el análisis XRD y XPS para una muestra de catalizador representativa después de haber sido probado en experimentos llevados a cabo a altas temperaturas ($> 600^{\circ}\text{C}$) y altas concentraciones de glicerina (alrededor de 20% p).

De esta forma, durante el proceso se obtuvo un gran aumento de la fase cristalina de catalizador (desde el 50 al 85,9%).

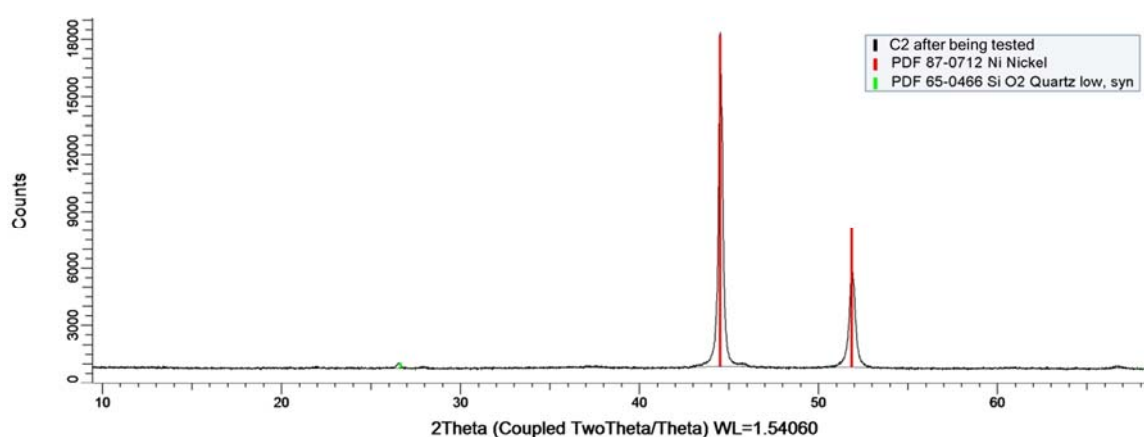


Fig.3.8. Análisis XRD de la muestra de catalizador utilizado.

Además, el níquel presente en el catalizador se redujo fuertemente durante el proceso y no se ha encontrado óxido de níquel (podría estar bien dispersado en toda la superficie), pero el difractograma presenta altos picos en alrededor de 2θ de $44,4^{\circ}$ y $51,8^{\circ}$ (96,3% cristalino) atribuido a la fase metálica Ni (Ni (0)) [31].

La formación de (nano)cristales de níquel dispersos en el soporte está probablemente relacionada con la elevada actividad del catalizador. Esto también se verificó mediante XPS (Fig.3.9a, para el catalizador después de haber sido probado), a través del espectro de alta resolución de la región Ni 2p, donde se encuentra el pico de energía de enlace a 852,3 eV asociado a Ni 2p_{3/2}, que se separa 17,4 eV desde el pico en relación con Ni 2p_{1/2}. Efectivamente, el catalizador reducido mostró una línea principal de Ni 2p_{3/2} en 852,3 eV que se puede asociar a Ni metálico sobre la superficie del catalizador [32]. Adicionalmente, el catalizador mostró un fuerte

incremento en la intensidad del nivel básico Ni 2p_{3/2} que promueve un aumento en la exposición de la superficie metálica Ni, lo que puede explicar su actividad elevada en reformado con agua supercrítica.

Además, la reducción de níquel aumenta la interacción entre el metal de soporte y mejora la resistencia de la fase activa frente a la sinterización, aumentando así la estabilidad del catalizador [33].

Por otra parte, los espectros de alta resolución de la zona C 1s para el catalizador antes y después de utilizarlo se representan en la Fig.3.9b. El carbono que se encontró en la superficie de catalizador en forma de grafito presentando un pico de energía de enlace a 284,6 eV, que es asimétrica a energías de enlace superiores [29]. Esto también se verificó mediante espectroscopía de Raman. La Fig.3.6c muestra el espectro de Raman, con un fuerte pico a 1312 cm⁻¹ (banda D) y un pico a 1608 cm⁻¹ (banda G). Por lo tanto, la relación de intensidad relativa I_D/I_G es igual a 1,392, lo que significa que los nanotubos de carbono se hallan en forma grafitica. Por otra parte, no se detectaron nanotubos de carbono de pared simple debido a la ausencia de la banda 2D (o D*) (en 2568 cm⁻¹) [34].

La cantidad de carbono formado en los ensayos fue siempre muy baja (generalmente, menos de 0,3% en peso a temperaturas de 600°C y superiores), y en pruebas con una duración de seis horas, no se detectó ningún efecto negativo sobre la actividad y estabilidad del catalizador.

La Fig.3.10 presenta las micrografías SEM y TEM del residuo carbonoso encontrado en el catalizador después de ser utilizado, junto con el espectrograma de energía dispersiva (EDS). Se observa la presencia de los nanotubos de carbono formados durante la reacción y la existencia de partículas metálicas submicrónicas finamente dispersas. El análisis EDS confirma la presencia de Ni en la muestra.

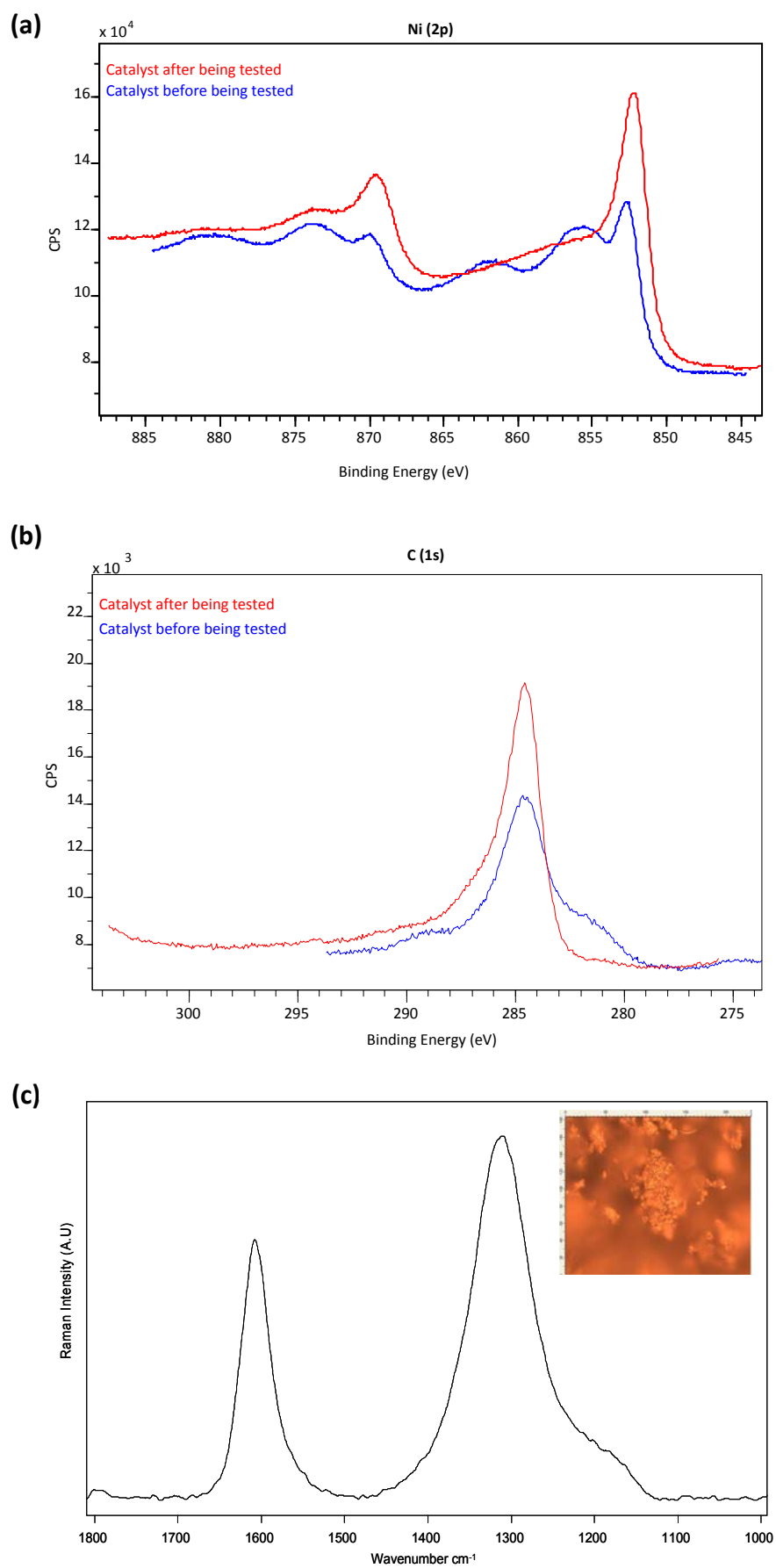


Fig.3.9. Análisis XPS del catalizador utilizado para los orbitales 2p (a) y 1s (b) y espectro Raman (c).

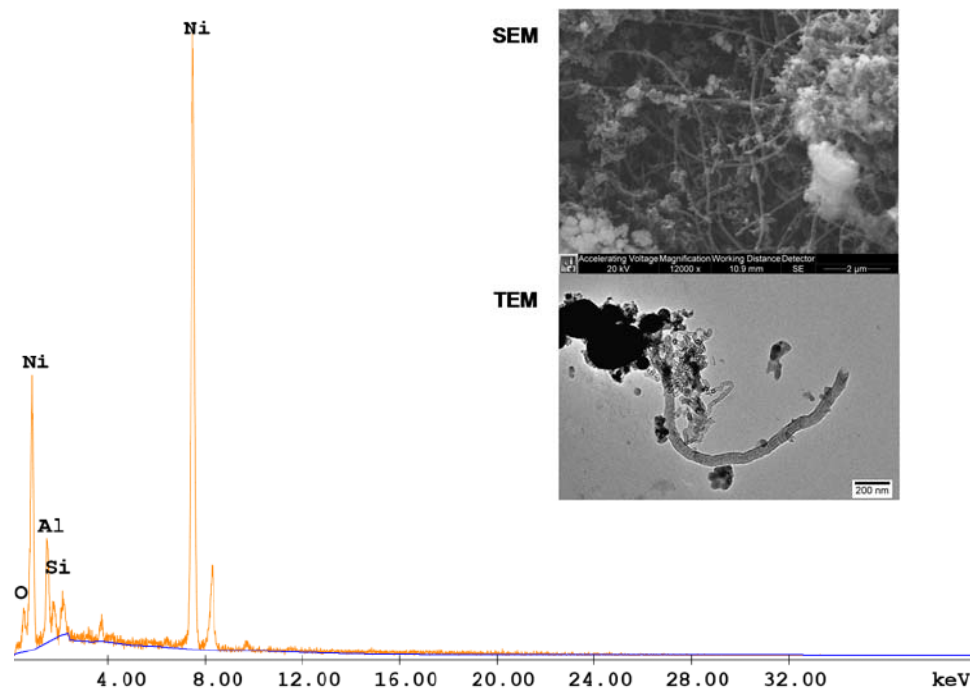


Fig.3.10. Micrografía SEM y TEM del carbono depositado sobre el catalizador.

3.10. Conclusiones

3.10.1. Ensayos no catalíticos

En este estudio se verificó que el reformado de glicerina con agua supercrítica sin la adición de un catalizador heterogéneo es factible. El gas producto en base seca se compone principalmente de H_2 , CO_2 , CO y CH_4 . Las altas temperaturas (alrededor de $800^\circ C$, e incluso superiores), bajas concentraciones de alimentación de glicerina, y largos tiempos de residencia favorecen la eficiencia glicerina-gas producto y el rendimiento a hidrógeno. Sin embargo, se demostró que el uso de una concentración elevada de glicerina (30 %p) produce un gas con un rendimiento a hidrógeno alto, que también contiene CO , CO_2 y CH_4 cuando el tiempo de residencia fue de unos pocos minutos.

Esto también se verificó en los trabajos anteriores mediante simulación suponiendo equilibrio químico. El uso de altas concentraciones de glicerina permite al proceso ser autosuficiente energéticamente, haciendo el proceso económicamente más interesante, como se verá en el próximo capítulo.

La conversión de glicerina varió desde 97,2 hasta 100%, para todas las pruebas, excepto a concentraciones más altas de glicerol (25-30% en peso), en el que la conversión se redujo a 88%. Asimismo, la eficiencia a gas producto varió desde 81,5 hasta 99%, excepto en las concentraciones de alimentación de glicerina más elevadas, en los que se obtuvo un mínimo de 77,4%.

Los rendimientos a hidrógeno que se alcanzaron fueron de entre 2 y 4 mol H₂/mol glicerina a concentraciones de alimentación de glicerina altas y bajas, respectivamente, a 240 bar y 850°C. Aunque el catalizador no es estrictamente necesario para el proceso, se requiere un mayor tiempo de residencia y una alta temperatura para lograr un buen rendimiento del proceso.

El material del reactor (Inconel 625) mostró cierta actividad catalítica que disminuyó después de operar cerca de 50 h. Se encontraron los nanotubos de carbono en los residuos carbonosos, y se detectó níquel en dicha estructura, cuya fuente es el propio material del reactor.

3.10.2. Ensayos con catalizador

Finalmente, el reformado con agua supercrítica en presencia de un catalizador en base Ni hace que sea posible alcanzar una conversión casi completa de glicerol y una eficiencia muy alta carbono-gas a temperaturas de 600 a 800°C, reduciendo así la temperatura requerida cuando no hay catalizador (800 °C). De esta manera, se requiere menos energía y se pueden utilizar materiales más baratos para el reactor, aunque el rendimiento de hidrógeno a 600 °C es inferior a 800 °C, como predice el equilibrio. Además, la aproximación al equilibrio es muy alta a velocidades espaciales desde 1,25 hasta 15 g_{Gli}·h⁻¹·g_{cat}⁻¹ (que corresponde en este estudio con un tiempo de residencia bajo, de alrededor de 2,4 s), lo que permite reducir el tamaño del reactor con respecto al proceso sin catalizador.

3.11. Referencias bibliográficas

- [1] Xu XD, Matsumura Y, Stenberg J, Antal MJ. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1996; 35: 2522–30.
- [2] Antal MJ, Xu, X. Hydrogen production from high moisture content biomass in supercritical water. In: *Proceedings of the U.S. DOE hydrogen program review*, Alexandria, VA; April 1998.
- [3] Antal Jr. MJ, Allen SG, Schulman D, Xu X, Divilio RJ. Biomass gasification in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2000; 39: 4040–53.
- [4] Kambayashi K, Nishi Y. Possibility of hydrogen generation using supercritical water. In: *Proceedings of Ew Design 2003: third international symposium on environmentally conscious design and inverse manufacturing*, Tokyo, Japan; December 2003.
- [5] Kersten SRA, Potic B, Prins W, Van Swaaij WPM. Gasification of model compounds and wood in hot compressed water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006; 45: 4169–77.
- [6] Onwudili JA, Williams PT. Hydrothermal reforming of bio-diesel plant waste: products distribution and characterization. *Fuel* 2010; 89: 501–9.
- [7] May A, Salvado J, Torras C, Montane D. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chemical Engineering Journal* 2010; 160: 751–9.
- [8] van Bennekom JG, Venderbosch RH, Assink D, Heeres HJ. Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids* 2011; 58: 99–113.
- [9] van Bennekom JG, Kirillov VA, Amosov YI, Krieger T, Venderbosch RH, Assink D, et al. Explorative catalyst screening studies on reforming of glycerol in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids* 2012; 70: 171–81.

- [10] Guo S, Guo L, Cao C, Yin J, Lu Y, Zhang X. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37: 5559–68.
- [11] Serrera A. Estudio de la conversión termoquímica de glicerina a gas de síntesis mediante reformado con agua supercrítica. Evaluación de las aplicaciones del gas de síntesis, 2014. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- [12] Gutiérrez Ortiz FJ, Serrera A, Galera S, Ollero P. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. *Energy* 2013; 56: 193-206.
- [13] Buhler W, Dinjus E, Ederer HJ, Kruse A, Mas C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *J Supercrit Fluid* 2002; 22: 37-53.
- [14] Gadhe JB, Gupta RB. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: suppression of methane formation. *Ind Eng Chem Res* 2005; 44: 4577-85.
- [15] Arita T, Nakahara K, Nagami K, Kajimoto O. Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst. *Tetrahedron Lett* 2003; 44: 1083-6.
- [16] Watanabe M, Iida T, Aizawa Y, Aida TM, Inomata H. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. *Bioresour Technol* 2007; 98: 1285-90.
- [17] Corma A, Huber GW, Sauvanaud L, O'Connor P. Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *J Catal* 2008; 257: 163-71.
- [18] Akizuki M, Oshima Y. Kinetics of glycerol dehydration with WO_3/TiO_2 in supercritical water. *Ind Eng Chem Res* 2012; 51: 12253-7.
- [19] Yu W, Barteau MA, Chen JG. Glycolaldehyde as a probe molecule for biomass derivatives: reaction of C-OH and C=O functional groups on monolayer Ni surfaces. *J Am Chem Soc* 2011; 133: 20528-35.

- [20] Maris EP, Davis RJ. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *J Catal* 2007; 249: 328-37.
- [21] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Appl Catal B* 2005; 56: 171-86.
- [22] Yu D, Aihara M, Antal MJ. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. *Energy Fuel* 1993; 7: 574-7.
- [23] Bustamante F, Enick RM, Killmeyer RP, Howard BH, Rothenberger KS, Cugini AV, et al. Uncatalyzed and wall-catalyzed forward water gas shift reaction kinetics. *AIChE J* 2005; 51: 1440 – 54.
- [24] Byrd AJ, Gupta RB, Pant KK. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 2008; 87: 2956-60.
- [25] Schubert M. Catalytic hydrothermal gasification of biomass–salt recovery and continuous gasification of glycerol solutions. PhD Thesis. ETH, Zürich, 2010.
- [26] van Bennekom JG, Kirillov VA, Amosov YI, Krieger T, Venderbosch RH, Assink D, Lemmens KPJ, Heeres HJ. Explorative catalyst screening studies on reforming of glycerol in supercritical water. *J Supercrit Fluid* 2012; 70: 171– 181.
- [27] Zhang HB, Lin GD, Zhou ZH, Dong X, Chen T. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing systems. *Carbon* 2002; 40: 2429 - 36.
- [28] Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *J Chem Phys* 1970; 53: 1126-30.
- [29] Tan P, Zhang S-L, Yue KT, Huang F, Shi Z, Zhou X, et al. Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by D C arc discharge and catalytic methods. *J Raman Spectrosc* 1997; 28: 369 – 72.

- [30] Sierra Gallego G, Mondragón F, Tatibouët J-M, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C. Carbon dioxide reforming of methane over La_2NiO_4 as catalyst precursor - characterization of carbon deposition. *Catal Today* 2008; 133: 135-200.
- [31] Suelves I, Lázaro MJ, Moliner BM, Corbella BM, Palacios JM. Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalysts deactivation and carbon characteristics. *Int J Hydrogen Energy* 2005; 30: 1555-1567.
- [32] Jun J, Dhayal M, J-Shin H, Han YH, Getoff N. Surface chemistry and catalytic activity of Ni/ Al_2O_3 irradiated with high-energy electron beam. *Appl Surf Sci* 2008; 254: 4557-4564.
- [33] Buffoni IF, Pompeo F, Santori GF, Nichio NN. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. *Catal Commun* 2009; 10: 1656–1660
- [34] Savva PG, Polychronopoulou K, Ryzkov VA, Efstathiou AM. Low-temperature catalytic decomposition of ethylene into H_2 and secondary carbon nanotubes over Ni/CNTs. *Appl Catal B-Environ* 2010; 3: 314–324.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO TERMODINÁMICO Y ANÁLISIS ENERGÉTICO Y EXERGÉTICO DEL PROCESO DE REFORMADO DE GLICERINA CON AGUA SUPERCRÍTICA

El objetivo de esta tesis es el estudio del reformado de la glicerina con agua supercrítica para producir electricidad e hidrógeno renovables. Por tanto, es necesario encontrar los valores de los parámetros de operación que maximicen la selectividad hacia el hidrógeno. Para ello, y como primer paso, se ha realizado un análisis termodinámico del reformado no autotérmico (SCWR) y, especialmente, del reformado autotérmico con agua supercrítica (ASCWR).

Además, se ha hecho un análisis energético y exergético de los procesos SCWR y ASCWR de la glicerina, usando integración energética y material para alcanzar la autosuficiencia energética, y para cuantificar las pérdidas de energía y evaluar las irreversibilidades de todas las partes del proceso. Así, se obtienen las condiciones de operación que maximizan la producción de hidrógeno y energía eléctrica.

4.1. Estudio termodinámico

4.1.1. Estudio termodinámico del reformado de glicerina con agua supercrítica

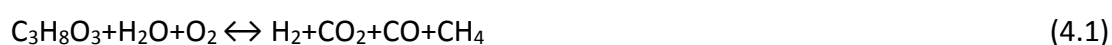
En un trabajo previo [1, 2] se identificaron las condiciones de operación que maximizan la producción de hidrógeno. Se estudiaron los efectos de la temperatura y presión, así como de la concentración de glicerina en la alimentación al proceso. Además, se probaron diferentes alimentaciones variando el contenido en metanol, simulando una glicerina cruda. Desde un punto de vista termodinámico, las mejores condiciones de operación para el SCWR son 240 bar, 900 °C y una concentración de glicerina alimentada del 5 %p. En estas condiciones, la productividad a hidrógeno en el reactor es del 95% para la glicerina pura y del 97,2% para la glicerina cruda con un contenido de metanol del 20%. Si se añade un reactor de water-gas shift al proceso, los resultados mejoran, alcanzando un rendimiento a hidrógeno del 99,7% y del 99,9%, respectivamente.

4.1.2. Estudio termodinámico del reformado autotérmico de la glicerina con agua supercrítica

Como alternativa al proceso SCWR, surge el reformado autotérmico con agua supercrítica (ASCWR), que es una combinación de dos tecnologías: el reformado supercrítico y la oxidación parcial.

En este proceso, parte de la glicerina alimentada se oxida proporcionando la energía necesaria para sostener la reacción de reformado, alcanzándose así un proceso termoneutro. Aunque la producción de hidrógeno será menor en comparación con el SCWR, la mejora energética que se consigue convierte al ASCWR en un proceso potencialmente atractivo y más competitivo.

La reacción global del proceso de reformado autotérmico de la glicerina es la siguiente:



Con el objeto de entender mejor el análisis termodinámico realizado, es conveniente tener en cuenta las principales reacciones que pueden darse en el reactor de reformado autotérmico [3-5]:

Oxidación parcial de la glicerina



Steam reforming de la glicerina



Reacción water-gas shift



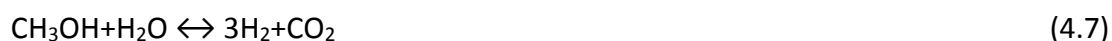
Steam reforming del metano



Dry reforming del metano



Steam reforming del metanol



Oxidación parcial del metanol



Descomposición térmica del metanol



Resulta necesario encontrar los parámetros de operación que maximicen la selectividad a hidrógeno. Mediante un análisis de sensibilidad, donde se varían los parámetros de operación, se puede determinar el efecto de cada uno sobre la producción de hidrógeno y obtener la combinación óptima que maximiza la producción de dicho gas. Los parámetros de operación considerados son la temperatura y la presión de reacción, la temperatura de entrada al reactor, la concentración de glicerina alimentada al proceso y la pureza de la glicerina alimentada, que puede contener metanol.

Para realizar el estudio termodinámico se utilizará el software de simulación Aspen Plus [6]. La Fig.4.1 muestra el diagrama de proceso implementado en Aspen Plus.

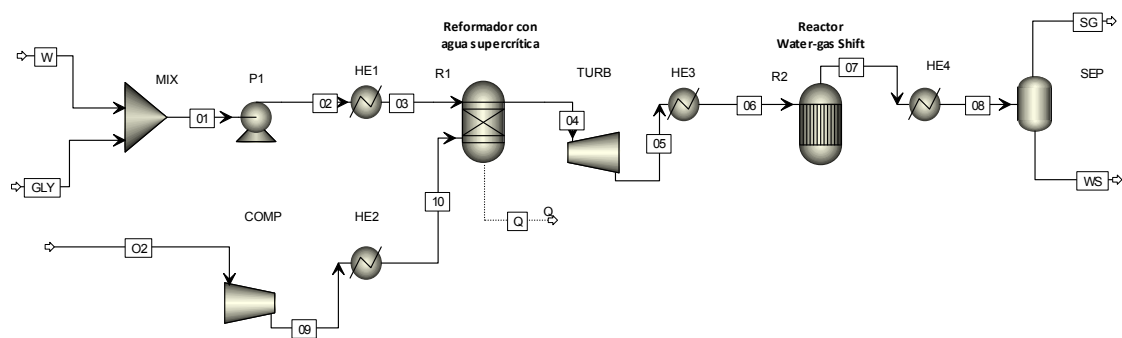


Fig.4.1. Diagrama de procesos para realizar el estudio termodinámico del ASCWR.

En el proceso simulado se dispone de una bomba de alta presión para la alimentación de la mezcla agua-glicerina y un intercambiador de calor para conseguir

la presión y temperatura de reacción requeridas. Además, mediante un compresor se alimenta el oxígeno necesario para que el proceso sea autotérmico. La reacción de reformado supercrítico autotérmico tiene lugar en un reactor simulado como un reactor de equilibrio R-Gibbs.

Mediante una turbina se recupera la energía del gas de reformado en forma de electricidad, y se baja la presión del producto de reacción. Para maximizar la producción de hidrógeno y eliminar monóxido de carbono, se incluye un reactor de WGS simulado como un reactor equilibrio R-equil, después de hacer un enfriamiento a 200°C. Finalmente, la corriente gas se enfría a 60°C en un condensador con agua de refrigeración y la mezcla bifásica resultante se separa mediante un separador líquido-gas.

La Tabla 4.1 recoge las especificaciones de cada uno de los equipos utilizados en la simulación.

El método termodinámico seleccionado es la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong predictiva (PSRK), la cual predice con bastante exactitud los equilibrios binarios de mezclas de compuestos polares y no polares como es el caso del agua y la glicerina [2]. Además, comparado con los métodos de Peng-Robinson (PR) y de Peng-Robinson con la función alfa de Mathias (PR-BM), el PSRK es el método que menor error comete en la estimación de las propiedades del agua supercrítica [7, 8].

Las variables seleccionadas para el análisis de sensibilidad y su rango de variación son las siguientes:

- Temperatura de reacción de 600-1000 °C.
- Presión de operación de 200-300 bar.
- Fracción másica de glicerina alimentada 5-50%p.
- Contenido en metanol de la glicerina de 0-30%p.
- Pre calentamiento de la alimentación de 500-800 °C.

La glicerina alimentada al proceso permanece constante con un valor de 1000 kg/h y el propio software calculará el oxígeno necesario para conseguir que el calor neto en el reformador sea nulo y el proceso sea autotérmico, mediante una especificación de diseño.

Nombre	Equipo	Especificaciones
MIX	Mezclador	Pérdida de carga: 0,0 bar
P1	Bomba	Rendimiento: 0,8 Presión de impulsión: 240 bar
HE01	Intercambiador de calor	Pérdida de carga: 0,0 atm Temperatura de salida: 500-1000 °C
HE02	Intercambiador de calor	Pérdida de carga: 0,0 atm Temperatura de salida: 500-1000 °C
HE03	Intercambiador de calor	Pérdida de carga: 0,0 bar Temperatura de salida: 200 °C
HE04	Intercambiador de calor	Pérdida de carga: 0,0 bar Temperatura de salida: 60 °C
R	Reactor de reformado	Temperatura de operación: 600-1000 °C Pérdida de carga: 0 bar
TURB	Turbina	Tipo isentrópico; rendimiento: 0,72 Presión de salida: 15 bar
WGS	Reactor water-gas shift	Reactor adiabático (calor = 0) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
SEP	Separador L-G	Pérdida de carga: 0,0 bar Equipo adiabático
COMP	Compresor	Tipo isentrópico; rendimiento: 0.72 Presión de salida: 240 bar

Tabla 4.1. Especificaciones de los equipos empleados en el estudio termodinámico del ASCWR.

4.1.3. Resultados del análisis termodinámico del ASCWR

El efecto de la temperatura se ha estudiado fijando una glicerina alimentada al 5 %p al ser el valor más favorable termodinámicamente, precalentando a la temperatura de reacción y manteniendo la presión a 240 bar. La Fig.4.2 muestra la fracción molar de los gases obtenidos a la salida del separador L-G (corriente SG) y la productividad de la glicerina a hidrógeno en tanto por uno (ec. 4.10).

$$\text{Productividad de la glicerina pura: } \eta_{H_2} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{h}} H_2}{\frac{\text{mol}}{\text{h}} \text{Glicerina}} \times \frac{1}{7} \quad (4.10)$$

Como se puede comprobar, la fracción molar de hidrógeno aumenta con la temperatura hasta que a partir de 800°C se estabiliza y se mantiene en torno a 0,67. La concentración de metano disminuye a medida que aumenta la temperatura debido a que la reacción de reformado del CH₄ (4.5) es endotérmica y está favorecida a altas temperaturas y por el elevado contenido en agua.

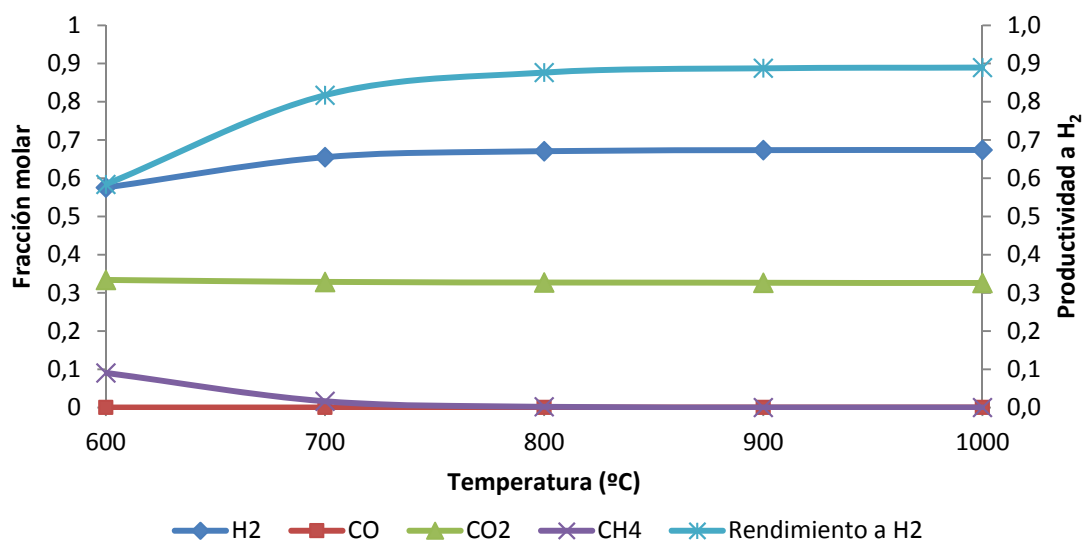


Fig.4.2. Fracción molar de los gases de la corriente SG en base seca y productividad a hidrógeno para cada temperatura de operación fijando una glicerina alimentada del 5%p.

Del mismo modo, las altas concentraciones de agua consumen todo el CO presente según la reacción de water-gas shift (4.4). En cuanto al CO₂, su concentración

permanece muy constante con un leve descenso a medida que la temperatura de reacción aumenta.

En cuanto al rendimiento a hidrógeno, hay que tener en cuenta la composición de la alimentación al proceso. Si se trata de glicerina pura, la productividad a hidrógeno se calcula según la ecuación 4.10, y si contiene metanol, se utilizará la ecuación 4.11 de acuerdo a las reacciones (4.3) y (4.7):

$$\text{Glicerina cruda: } \eta_{H_2} = \frac{\frac{\text{mol}}{h} H_2}{\frac{\text{mol}}{h} \text{Glicerina} \times 7 + \frac{\text{mol}}{h} \text{Metanol} \times 3} \quad (4.11)$$

La productividad a hidrógeno, al igual que la fracción molar, aumenta con la temperatura y se mantiene estable en torno a un 88% a partir de 800°C.

Para comprobar el efecto de la concentración de la glicerina en la mezcla alimentada al proceso, se ha variado entre un 5 y un 50%p fijando la presión en 240 bar, la temperatura de reacción en 800°C y precalentado la alimentación a la misma temperatura antes de entrar en el reactor. Los resultados de este análisis se muestran en la Fig.4.3.

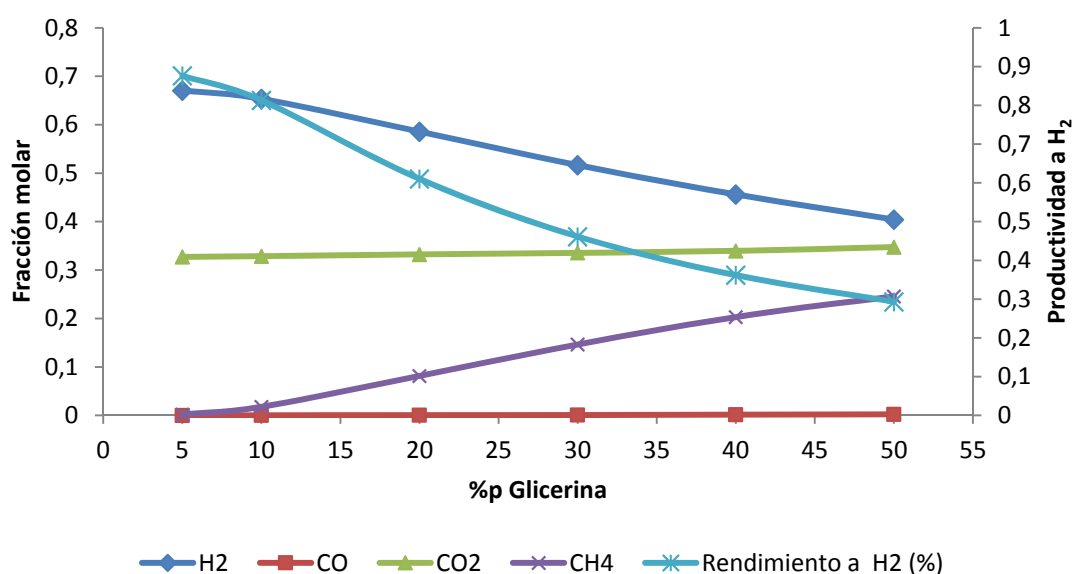


Fig.4.3. Fracción molar en base seca de H₂, CO, CO₂ y CH₄ en la corriente SG y productividad a hidrógeno para diferentes concentraciones de glicerina alimentada a 800 °C y 240 bar.

Se observa que un aumento en la concentración de glicerina alimentada disminuye la fracción molar de hidrógeno y aumenta la de metano, mientras que las fracciones molares de monóxido y dióxido de carbono permanecen prácticamente constantes. Estos resultados eran de esperar, ya que al aumentar el contenido en glicerina se reduce el contenido en agua, y la reacción de reformado (4.3) se ve menos favorecida.

El CO_2 se mantiene constante y el CO es prácticamente cero, debido a que la reacción de water-gas shift lo consume.

Finalmente, en cuanto la productividad s hidrógeno, las mezclas muy diluidas favorecen claramente la producción de hidrógeno, llegando incluso al 90% para disoluciones al 5%p.

La Fig.4.4 muestra el efecto combinado de la concentración de glicerina alimentada y la temperatura de operación sobre la producción de hidrógeno a 240 bar.

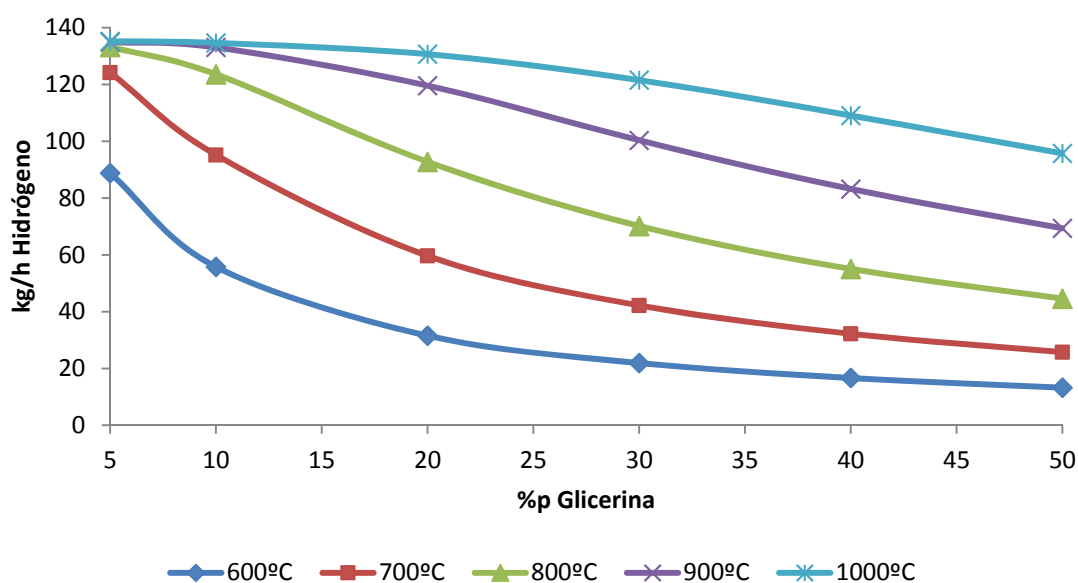


Fig.4.4. Producción de hidrógeno en función de la temperatura de reacción y la concentración de la mezcla alimentada al proceso.

Se observa que las mezclas muy diluidas de glicerina y las elevadas temperaturas de reacción favorecen la producción de hidrógeno. Además, para una concentración de glicerina del 5%p, y a partir de 800°C, la producción de hidrógeno se mantiene constante en 135 kg/h de hidrógeno aunque se aumente la temperatura de reacción.

El ratio O_2/Gli necesario para conseguir un proceso autotérmico se muestra en la Fig.4.5. El reformador autotérmico opera sin un aporte externo de energía, introduciendo una corriente de oxígeno que oxida parte de la glicerina según la reacción (4.2), y el resto de glicerina se reforma. De esta forma, la reacción de oxidación parcial aporta el calor necesario para mantener la reacción de reformado.

Resulta evidente que para una misma concentración de glicerina alimentada, el oxígeno necesario aumenta a medida que aumenta la temperatura de reacción debido a que el aporte de energía necesario es mayor. El mayor ratio O_2/Gli que se obtiene para una concentración de glicerina del 5 %p y una temperatura de reacción de 800 °C, tiene un valor de 0,42.

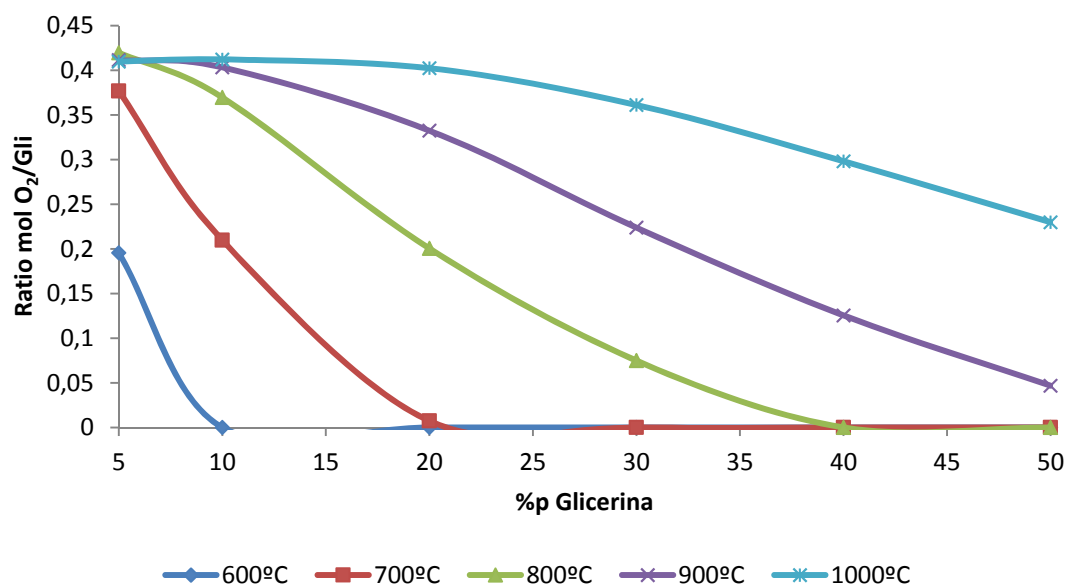


Fig.4.5. Ratio molar O_2/Gli necesario para cada temperatura de reacción y concentración de glicerina al proceso para conseguir un proceso termoneutro.

Por otra parte, en la Fig.4.5 se observa que para cada temperatura de reacción hay un valor de concentración de glicerina a partir del cual no es necesario introducir oxígeno, es decir, no es necesario un aporte externo de energía ya que el proceso se mantiene por sí mismo. Esto se debe a que para elevadas concentraciones de glicerina, las reacciones de metanación (inversas a la reacción de reformado de metano) están favorecidas, y al ser exotérmicas generan calor compensando parte del calor necesario para la reacción endotérmica de reformado. Además, cuanto menor es la temperatura de operación, el punto termoneutro se alcanza a menor concentración de glicerina.

Este punto de operación es bastante interesante desde el punto de vista energético, ya que el aporte externo de calor se reduce, mejorando la integración energética del proceso.

Por otra parte, la Fig.4.6 muestra el efecto de la presión de operación sobre la producción de H_2 , CO , CO_2 y CH_4 .

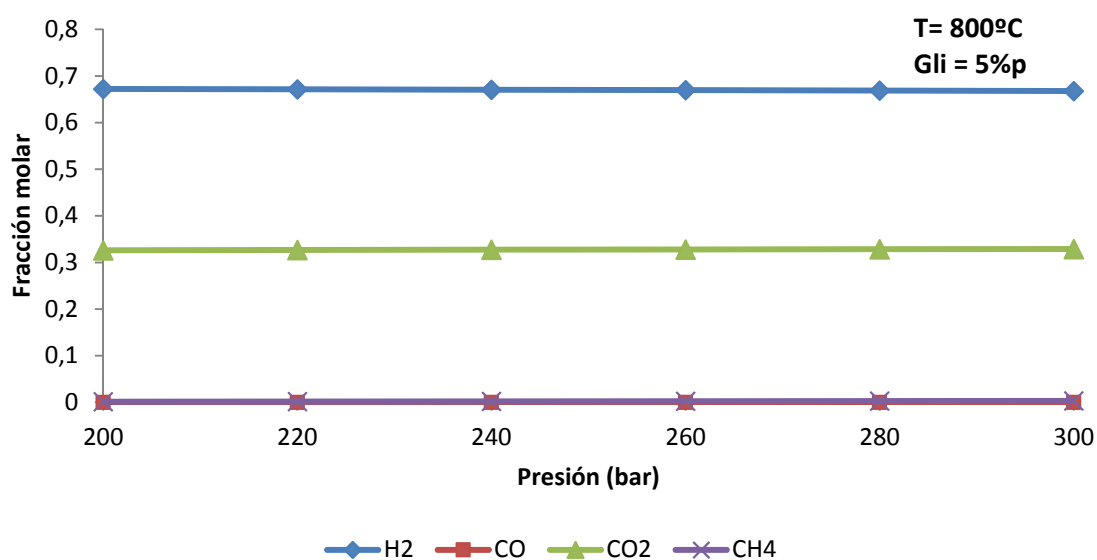


Fig.4.6. Fracción molar en base seca de H_2 , CO , CO_2 y CH_4 en la corriente SG para diferentes presiones de operación a 800°C y 5%p de glicerina alimentada.

Se comprueba que la presión no tiene un efecto significativo en el proceso. Por ello, operar a una presión mayor que la presión crítica del agua (221 bar) más un

margen para vencer pérdidas de carga del proceso es suficiente. Un valor de 240 bar es más que suficiente para asegurar una presión superior al punto crítico en todo el sistema.

El metanol, junto con los aceites vegetales y la sosa, es un reactivo en el proceso de transesterificación para producir biodiesel. Por tanto, un cierto contenido en metanol puede quedar disuelto en la glicerina. El agua también está presente para reducir la viscosidad de la glicerina y conseguir que pueda ser transportada con mayor facilidad. No obstante, las sales disueltas en el agua tienen un efecto negativo en el proceso de reformado con agua supercrítica ya que provocarían la corrosión de los materiales. Resulta necesario pretratar la glicerina cruda antes de introducirla en el proceso ASCWR. El resultado es una glicerina al 80 %p y, en este estudio, sólo se ha considerado al metanol como impureza (20 %p).

La Fig.4.7 muestra el efecto de la concentración de metanol en la glicerina alimentada sobre la fracción molar de los gases y el oxígeno necesario para que el proceso sea termoneutro. La tendencia de las fracciones molares de H₂, CO, CO₂ y CH₄ es idéntica a lo que ocurre con la glicerina pura. Sin embargo, cuanto mayor es el contenido en metanol, la fracción molar de hidrógeno y metano son ligeramente superiores, mientras que la del dióxido de carbono es menor. El ratio oxígeno/glicerina aumenta ligeramente con la concentración de metanol.

En cuanto a la producción de hidrógeno, la Fig.4.8 muestra que cuanto mayor sea el contenido en metanol, mayor es el hidrógeno producido. Esto se debe a que la molécula de metanol se reforma mejor que la glicerina con un rendimiento a hidrógeno mayor que el de la glicerina.

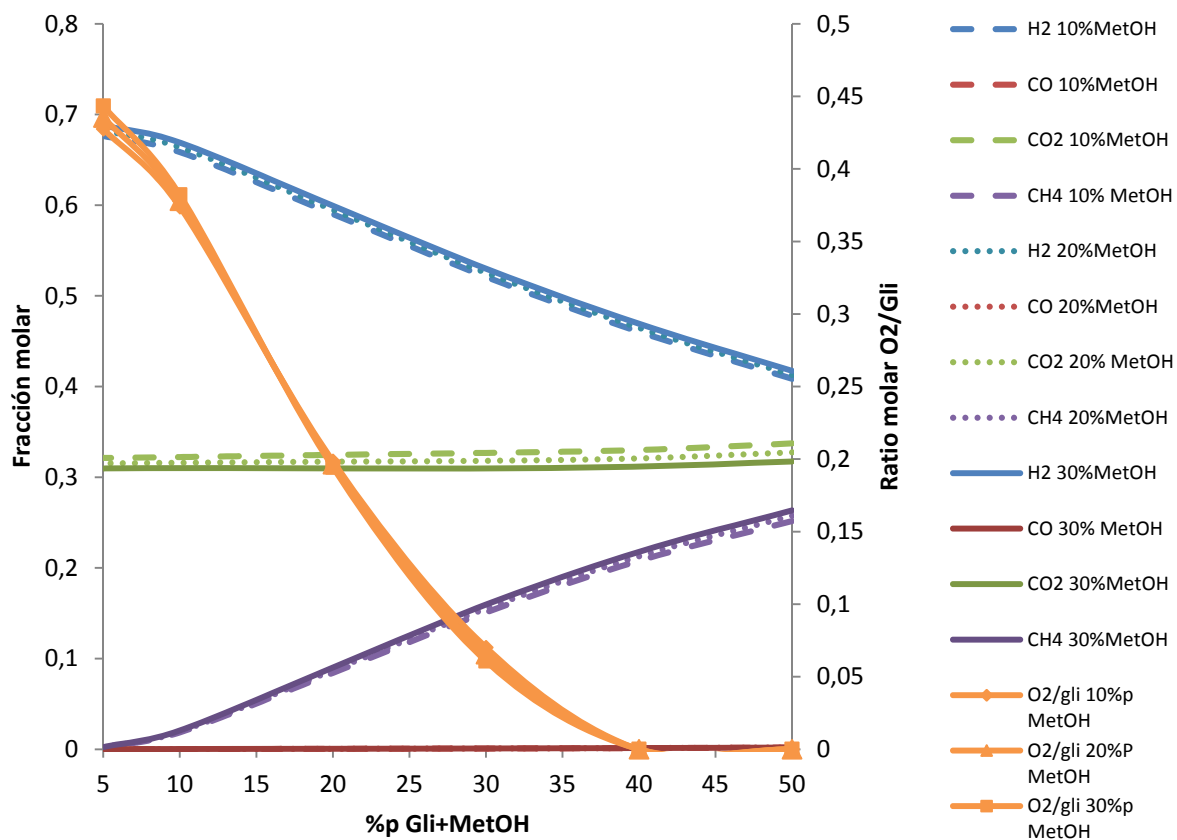


Fig.4.7. Fracción molar en base seca de H₂, CO, CO₂ y CH₄ en la corriente SG para diferentes concentraciones de metanol en la glicerina cruda a 800 °C y 240 bar.

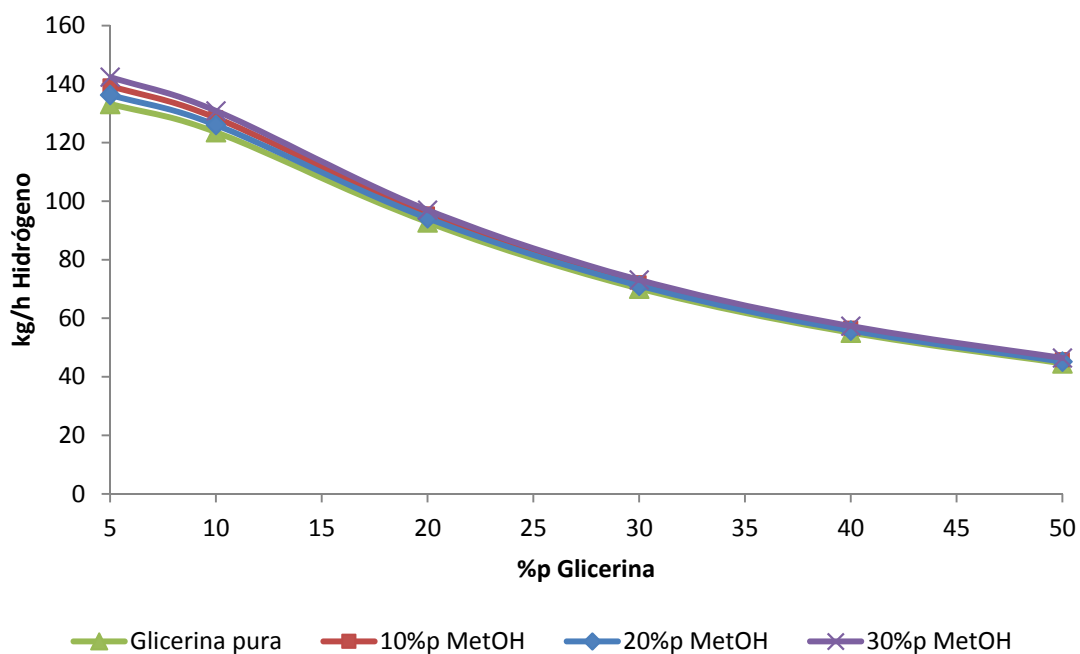


Fig.4.8. Producción de hidrógeno para diferentes concentraciones de metanol en la glicerina cruda a 800 °C y 240 bar.

Hasta el momento se ha considerado que la alimentación al reactor entra a la temperatura de reacción correspondiente. Sin embargo, conviene comprobar el efecto que tiene la temperatura de precalentamiento. Para ello, se fija una temperatura de reacción de 800 °C y una presión de 240 bar.

Como muestra la Fig.4.9, para una concentración determinada, cuanto menor es la temperatura de precalentamiento, mayor es el calor necesario en el reformador y, por tanto, mayor será la cantidad de oxígeno a introducir. Como consecuencia, menor es el hidrógeno producido (Fig.4.10) ya que se oxida más glicerina para conseguir un proceso autotérmico.

Como caso extremo, se observa que para una concentración muy diluida de glicerina 5 %p y una temperatura de precalentamiento de 500 °C, hay que introducir tanto oxígeno que toda la glicerina se oxida y la producción de hidrógeno es cero.

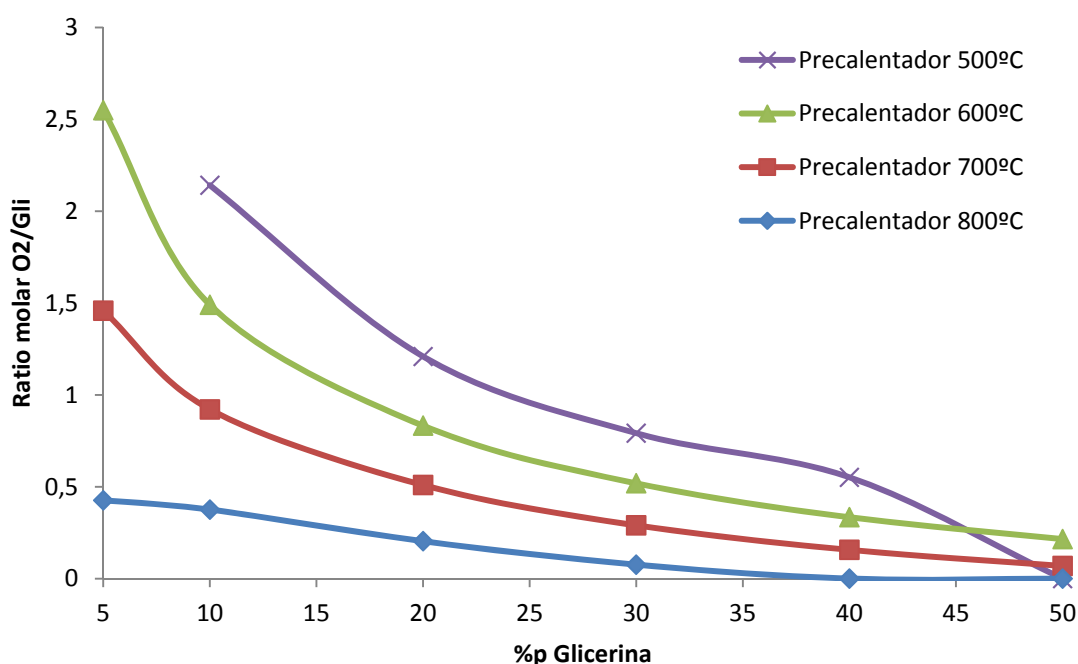


Fig.4.9. Ratio molar oxígeno/glicerina en función de la concentración de glicerina alimentada para diferentes temperaturas de precalentamiento.

Asimismo, en la Fig.4.10 se observa que cuanto más concentrada está la solución de glicerina, la producción de hidrógeno es prácticamente igual independientemente de la temperatura de precalentamiento, a partir de un 30 %p.

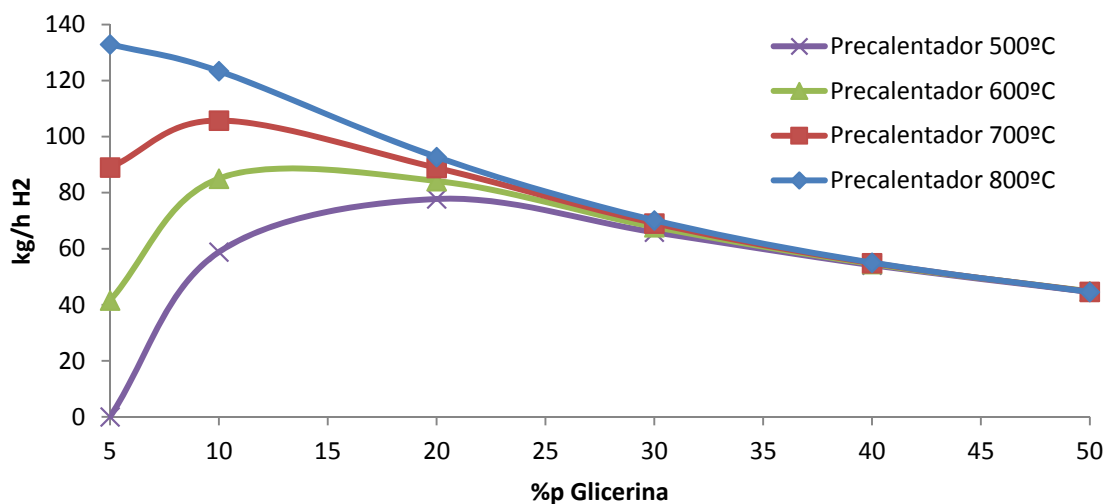


Fig.4.10. Producción de hidrógeno en función de la concentración de glicerina alimentada para diferentes temperaturas de precalentamiento.

4.2. Estudio energético y exergético de los procesos SCWR y ASCWR

Una vez realizado el estudio termodinámico de los procesos SCWR y ASCWR, se va realizar un análisis energético y exergético de ambos. Para ello, es necesario definir una serie de conceptos.

La exergía es una función termodinámica que mide la energía útil o disponible que se puede obtener de un sistema en un ambiente determinado [1]. A diferencia de la energía, que solo se transforma, la exergía no se conserva y puede destruirse. Por ello, los procesos de conversión de energía siempre están acompañados por un irreversible aumento de entropía que provoca una disminución de energía disponible para realizar trabajo útil. Al evaluar un proceso para producir energía, el cambio en la exergía del sistema es la clave para conocer el máximo trabajo útil que se puede extraer de un sistema que se lleva a un equilibrio con el entorno en condiciones definidas (estado muerto de referencia (P_0, T_0)) [2].

Para un proceso continuo, en estado estacionario, adiabático y reversible, la disminución de exergía de las corrientes se convierte en trabajo útil realizado en el entorno y/o en trabajo perdido. De esta forma, se pueden evaluar las irreversibilidades del proceso como el flujo de exergía perdido seleccionando un volumen de control determinado.

Así pues, la exergía es una medida combinada de la cantidad y calidad de energía, y no todas las formas de energía (energía cinética, potencial, calor, entalpía...) tienen la misma calidad.

La segunda ley de la termodinámica permite comparar correctamente las distintas formas de energía y su capacidad para producir trabajo, pues la entropía está directamente ligada con la pérdida de trabajo de un sistema:

$$b_{perd} = -T_0 \cdot S_g \quad (4.12)$$

donde:

b_{perd} : exergía específica perdida (kJ/kg)

T_0 : temperatura ambiente donde se encuentra el sistema (K)

S_g : entropía específica generada (kJ/kg K)

Al contrario que la energía cinética o potencial, las formas de energía de menor calidad como el calor, la energía interna o la entalpía no pueden transformarse totalmente en trabajo útil debido a las irreversibilidades internas del sistema; además, su capacidad para producir trabajo útil depende de las condiciones ambiente.

$$b(\text{Calor}) = q \cdot \eta_c \quad (4.13)$$

donde:

q : Calor suministrado o cedido (kJ/kg)

$$\eta_c : \text{Rendimiento de Carnot} = 1 - \frac{T_0}{T}$$

T: temperaturas del foco caliente (K)

Las exergías asociadas a la energía interna y la entalpía se pueden expresar como:

$$b_u = (u - u_0) + P_0 \cdot (v - v_0) - T_0 \cdot (s - s_0) \quad (\text{kJ/kg}) \quad (4.14)$$

$$b_h = (h - h_0) - T_0 \cdot (s - s_0) \quad (\text{kJ/kg}) \quad (4.15)$$

donde:

u : Energía interna específica de la corriente en las condiciones (P,T) en las que se encuentra (kJ/kg)

u_0 : Energía interna específica de la corriente si se encontrase en las condiciones ambiente (kJ/kg)

P_0 : Presión a la que se encuentra el ambiente (kPa)

h : Entalpía específica de la corriente en las condiciones (P, T) en las que se encuentra (kJ/kg)

h_0 : Entalpía específica de la corriente si se encontrase en las condiciones ambiente (kJ/kg)

v : Volumen específico de la corriente en las condiciones (P, T) en las que se encuentra (m^3/kg)

v_0 : Volumen específico de la corriente si se encontrase en las condiciones ambiente (m^3/kg)

s : Entropía específica de la corriente en las condiciones en las que se encuentra (kJ/kg K)

s_0 : Entropía específica de la corriente si se encontrase en las condiciones ambiente (kJ/kg K)

En este estudio, los términos de flujo de energía y flujo de exergía se refieren a la energía y exergía por unidad de tiempo (potencia). Asimismo, se utilizarán los términos de flujo de calor y flujo de trabajo (potencia), aunque para este último también puede usarse la expresión de energía.

El criterio de signos seleccionado en este estudio es que todos los flujos de energía, exergía y materia que entran en el volumen de control tendrán signo positivo, mientras que los flujos de salida tendrán signo negativo. La Fig.4.11 ilustra un esquema del criterio de signos de un sistema genérico.

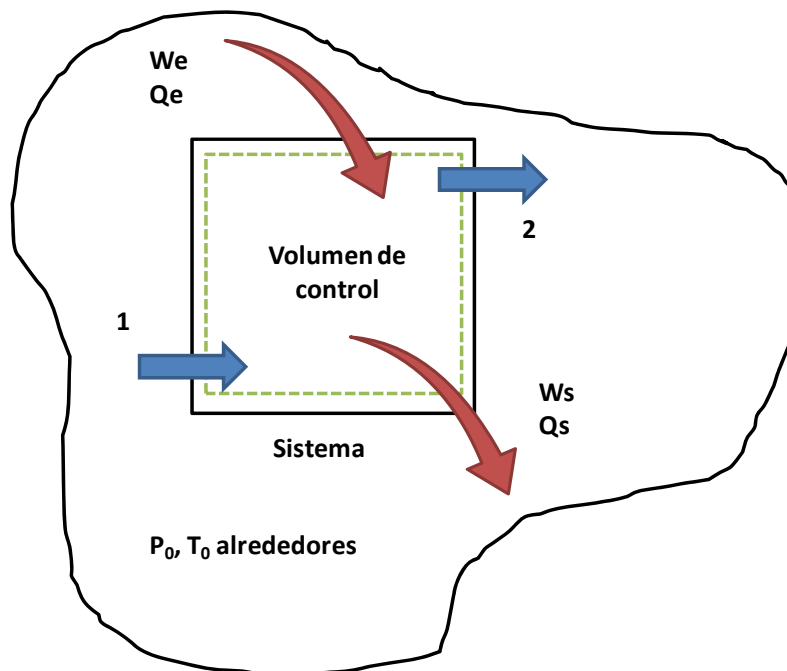


Fig.4.11. Criterio de signos utilizado en el análisis exergético.

Además, para realizar los análisis se han asumido las siguientes condiciones:

- Proceso continuo en estado estacionario.
- La energía cinética y potencial asociada a los flujos de materia no se han tenido en cuenta en el análisis (rendimiento de conversión energía mecánica/energía eléctrica del 100%).

- Los reactores alcanzan condiciones de equilibrio químico y son isotermos.
- El sistema está abierto e interacciona con los alrededores, es decir, el flujo de exergía es el máximo trabajo que se puede extraer del sistema bajo dichas condiciones.
- Las condiciones del estado muerto son $T_0 = 25\text{ °C}$ y $P_0 = 1\text{ bar}$ [10].
- No hay pérdidas de carga en los equipos.
- Las pérdidas de calor en equipos y tuberías son despreciables.

4.2.1. Balance de exergía

Si se combinan la primera y la segunda ley de la termodinámica o, lo que es lo mismo, realizando un balance de energía y entropía al sistema genérico de la Fig.4.11, el flujo de exergía perdida en un sistema se puede expresar como:

$$\dot{B}_{perd} = \dot{B}_1 - \dot{B}_2 + \dot{W}_e + \dot{Q}_e \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_e}\right) - \dot{W}_s - \dot{Q}_s \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) \quad (kJ/h) \quad (4.16)$$

Si se generaliza para cualquier sistema, se tiene:

$$\dot{B}_{perd} = -\Delta\dot{B}_{s-e} - \sum_{s-e} \dot{W} - \sum_{s-e} \dot{Q}_j \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \quad (kJ/h) \quad (4.17)$$

donde:

\dot{B}_{perd} es el flujo de exergía o trabajo perdido debido a las irreversibilidades del sistema

\dot{B} es el flujo exergético de una corriente i -ésima del proceso calculado como:

$$\dot{B}_i = \dot{H}_i - T_0 \cdot \dot{S}_i \quad (4.18)$$

donde \dot{H} es el flujo de entalpía y \dot{S} es el flujo de entropía de la corriente del proceso i -ésima.

En base a esto, para i corrientes de entrada y j corrientes de salida, se tiene que:

$$-\Delta \dot{B}_{s-e} = \sum_{c=1}^i \dot{B}_e - \sum_{c=1}^j \dot{B}_s \quad (4.19)$$

Por otro lado, \dot{W} representa la potencia eléctrica que requiere o que cede un equipo del proceso (bombas, compresores, turbinas, etc.).

$$-\sum_{s-e} \dot{W} = \sum_{k=1}^m \dot{W}_e - \sum_{k=1}^n \dot{W}_s \quad (4.20)$$

La electricidad y el trabajo mecánico se transforman perfectamente (sin pérdidas) y, por tanto, el contenido de exergía es igual a la energía contenida.

Finalmente, \dot{Q}_j es el flujo de calor que se proporciona a (o que se obtiene de) un equipo del proceso, como intercambiadores de calor y reactores.

El término $(1 - \frac{T_0}{T_j})$ representa el rendimiento de Carnot, que es más próximo a la unidad cuanto mayor sea la temperatura del foco caliente.

A diferencia del trabajo, el contenido de exergía de un flujo de calor es menor que su contenido de energía, y su potencial es tanto menor cuanto más parecida sea la temperatura a la de los alrededores.

Finalmente, la energía química contenida en el combustible es también una fuente energía y exergía. Sin embargo, al transformarse en energía eléctrica, una parte se disipa en forma de calor.

Para poder realizar un análisis de exergía completo, hay que calcular la exergía perdida en cada equipo del proceso de reformado y, de esta forma, se sabrá dónde se producen las mayores pérdidas de exergía.

Mezclador de corrientes (MIXER)

$$\dot{B}_{perd} = -\dot{B}_s + \sum \dot{B}_e \quad (4.21)$$

Separador de corrientes (SPLIT) y separador líquido-gas (SEP)

$$\dot{B}_{perd} = -\sum \dot{B}_s + \dot{B}_e \quad (4.22)$$

Bombas (P), ventiladores (FAN) y compresores (COMP)

Las bombas, ventiladores y compresores se utilizan con el propósito de impulsar un fluido y aumentar su presión. Sin embargo, como cualquier máquina, la potencia cedida al fluido es menor que la potencia eléctrica consumida porque hay pérdidas en la conversión de energía.

En este estudio, se ha considerado que la eficiencia para convertir la energía eléctrica en energía mecánica es del 100%. Sin embargo la energía mecánica que cede el motor no se transmite totalmente porque parte de ella se transforma en calor.

En definitiva, la exergía asociada a bombas, ventiladores y compresores incrementa el flujo exergético de corriente desde la entrada a la salida, pero una parte se destruye debido a las irreversibilidades internas.

$$\dot{W}_{ideal} = \dot{B}_s - \dot{B}_e \quad (4.23)$$

$$\dot{W}_{real} = \dot{B}_s - \dot{B}_e + \dot{B}_{perd} \quad (4.24)$$

Si se despeja la exergía perdida, se tiene:

$$\dot{B}_{perd} = \dot{W}_{real} - \dot{B}_s + \dot{B}_e \quad (4.25)$$

Por lo tanto, la eficiencia exergética de estos equipos se puede definir como la relación entre el trabajo ideal y el trabajo real, usando la siguiente ecuación:

$$\eta_{P,FAN,COMP} = \frac{-(\dot{B}_s + \dot{B}_e)}{-(\dot{B}_s + \dot{B}_e) - \dot{B}_{perd}} \quad (4.26)$$

Turbinas (TURB)

La turbina, al contrario de los equipos anteriores, es la encargada de producir energía eléctrica expandiendo el fluido; por tanto, la exergía que se pierde al realizar este proceso es:

$$\dot{B}_{perd} = -\dot{W}_{real} - \dot{B}_s + \dot{B}_e \quad (4.27)$$

Siguiendo el mismo razonamiento que con las bombas y compresores, el rendimiento exergético de las turbinas se puede expresar como:

$$\eta_{TURB} = \frac{-(\dot{B}_s + \dot{B}_e) - \dot{B}_{perd}}{-(\dot{B}_s + \dot{B}_e)} \quad (4.28)$$

Intercambiadores de calor (EX)

En estos equipos la exergía destruida se debe a las irreversibilidades correspondientes a la caída de presión debido a la fricción del fluido y a la transferencia de calor entre las corrientes debido a las diferencias de temperatura entre ambas. Un balance de exergía en un intercambiador de calor debe expresar la exergía destruida en el sistema como la diferencia de exergías de las corrientes entrantes y salientes.

$$\dot{B}_{perd} = -\sum(\dot{B}_s - \dot{B}_e)_{fluido\ caliente} - \sum(\dot{B}_s - \dot{B}_e)_{fluido\ frío} = \sum \dot{B}_e - \sum \dot{B}_s \quad (4.29)$$

En las hipótesis iniciales, se considera que en los equipos no hay pérdidas de calor al exterior, luego $\Delta H_{fluido\ frío} + \Delta H_{fluido\ caliente} = 0$, y se tiene que:

$$\dot{B}_{perd} = T_0 \sum(\dot{S}_s - \dot{S}_e)_{fluido\ caliente} + T_0 \sum(\dot{S}_s - \dot{S}_e)_{fluido\ frío} = T_0 \sum \dot{S}_s - T_0 \sum \dot{S}_e$$

$$\dot{B}_{perd} = T_0 \sum \dot{S}_s - T_0 \sum \dot{S}_e \quad (4.30)$$

La eficiencia exergética de un intercambiador de calor se define como la relación entre el aumento de la exergía del fluido frío y la disminución de la exergía del fluido caliente:

$$\eta_{EX} = \frac{\sum(\dot{B}_s - \dot{B}_e)_{fluido\ frío}}{\sum(\dot{B}_s - \dot{B}_e)_{fluido\ caliente}} \quad (4.31)$$

Cuanto mayor sea la diferencia de temperatura entre el lado caliente y el lado frío, mayor es la pérdida de exergía y menor es la eficiencia exergética.

Otro factor que influye en la eficiencia de exergía de los intercambiadores de calor es el nivel de temperatura del lado caliente y del lado frío. Cuanto más alto sea el nivel térmico, mayor es la eficiencia exergética y menores son las pérdidas de exergía.

Reactor de reformado (R)

En este equipo no hay cambios en la presión ni en la temperatura. Como la reacción de reformado es endotérmica habrá que aportar calor para llegar a la temperatura de reformado y mantenerla durante la reacción. En este caso, con el diseño conceptual propuesto, el flujo de calor es la suma de calor de reacción necesario para mantener la temperatura de reacción (T_R) más el flujo de calor requerido para aumentar la temperatura de entrada de los reactivos en el reactor hasta la temperatura de reacción.

Además, las reacciones implican cambios químicos y, por tanto, un cambio de exergía asociado. En base a lo anterior, la exergía perdida en este equipo queda definida como:

$$\dot{B}_{perd} = -\dot{B}_s + \dot{B}_e + \dot{Q}_R \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{fc}}\right); \quad \dot{Q}_R > 0 \quad (4.32)$$

donde:

T_{fc} es la temperatura del foco caliente en K.

Con todo esto, la eficiencia exergética de este equipo se define como:

$$\eta_R = \frac{-(\dot{B}_s - \dot{B}_e)}{-\dot{Q}_R \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{fc}}\right)} \quad (4.33)$$

Horno (FURNACE)

En un sistema de combustión se produce, además de una transferencia de energía en forma de calor, un cambio en la composición de las corrientes de entrada debido a las reacciones químicas que tienen lugar en el horno. Este reactor se simula como isoterma, de tal manera que el calor de reacción se libera al reactor de reformado. Las pérdidas de exergía se pueden obtener a partir de la ec. 4.34:

$$\dot{B}_{perd} = -\dot{B}_s + \sum \dot{B}_e - \dot{Q}_{FURNACE} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{fc}}\right); \quad \dot{Q}_{FURNACE} > 0 \quad (4.34)$$

Teniendo en cuenta que al horno entran el combustible y una corriente de aire, la expresión de eficiencia en un sistema de combustión se puede definir como:

$$\eta_F = \frac{|\dot{Q}_{FURNACE}| \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{fc}}\right)}{-(\dot{B}_s - \sum \dot{B}_e)} \quad (4.35)$$

Conjunto de reformador y horno (R+FURNACE)

El reactor de reformado es de tipo tubular y se encuentra dentro del horno. Asumiendo que no hay pérdidas de calor hacia los alrededores, el calor liberado en la cámara de combustión del horno ($\dot{Q}_{FURNACE}$) lo recibe el reactor de reformado (\dot{Q}_R), y la pérdida de trabajo relacionado con este conjunto es:

$$\dot{B}_{perd} = -(\dot{B}_s - \sum \dot{B}_e)_{Furnace} - (\dot{B}_s - \dot{B}_e)_R \quad (4.36)$$

Por último, el rendimiento exergético de la unión de estos equipos se define como:

$$\eta_{Furnace+R} = \frac{-(\dot{B}_s - \dot{B}_e)_R}{-(\dot{B}_s - \sum \dot{B}_e)_{Furnace}} \quad (4.37)$$

Pila de combustible tipo PEM (PEMFC)

La pila de combustible se evalúa como si fuese un reactor de combustión, por lo que la exergía perdida se calcula igual que el horno, teniendo en cuenta la generación de energía eléctrica.

$$\dot{B}_{perd} = -\dot{B}_s + \sum \dot{B}_e - |\dot{Q}_{cooling}| \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{PEMFC}}\right) - \dot{W}_{PEMFC} \quad (4.38)$$

Para obtener la pérdida de exergía de las unidades auxiliares que componen la pila, tales como el ventilador, la bomba y el enfriador, se sigue la metodología anteriormente descrita.

4.2.2. Eficiencias termodinámicas

Si el objetivo del sistema es maximizar la potencia eléctrica obtenida en la turbina y en la pila de combustible, el rendimiento del sistema puede definirse como:

$$\eta_{exergético} = \frac{-\sum_{s-e} \dot{W}}{-\sum_{s-e} \dot{W} - \dot{B}_{perd}} = \frac{-\dot{W}_{neto}}{-\dot{W}_{neto} - \dot{B}_{perd}} \quad (4.39)$$

El término \dot{W}_{neto} incluye la suma de la energía eléctrica obtenida en la turbina y en la pila de combustible descontando el consumo eléctrico de todos los equipos del proceso.

Por otra parte, para el caso de glicerina pura, el rendimiento energético se va a expresar como:

$$\eta_{energético} = \frac{-\dot{W}_{neto}}{\dot{m}_{Gli} \cdot PCI_{Gli}} \quad (4.40)$$

donde PCI es el poder calorífico inferior de la glicerina, cuyo valor calculado con el software AspenPlus® es de 16000 kJ/kg.

En caso de utilizar glicerina pretratada al sistema, hay que añadir metanol:

$$\eta_{energético} = \frac{-\dot{W}_{neto}}{\dot{m}_{Gli} \cdot PCI_{Gli} + \dot{m}_{MetOH} \cdot PCI_{MetOH}} \quad (4.41)$$

siendo el PCI del metanol 19000 kJ/kg.

No obstante, al sistema entra una corriente de agua de refrigeración que sale a una temperatura suficiente (en torno a 60 °C) como para que pueda ser usada como fuente de calor en una zona externa a la planta como, por ejemplo, agua de calefacción.

Por ello, se va a incluir esta agua en el concepto de eficiencia, dando como resultado un rendimiento combinado de calor y energía eléctrica:

$$\eta_{C-E} = \frac{-\dot{W}_{neto} - \sum_{\forall HE} \Delta \dot{B}_{agua\ refri}}{-\dot{W}_{neto} - \dot{B}_{perd} - \sum_{\forall HE} \Delta \dot{B}_{agua\ refri}} \quad (4.42)$$

4.2.3. Diseño del proceso SCWR de glicerina y datos de simulación

La Fig.4.12 muestra el diagrama de flujo completo del proceso de reformado de glicerina con agua supercrítica. El objetivo principal de este proceso es maximizar la electricidad obtenida en la turbina y la producción de hidrógeno, que se convertirá en energía eléctrica en la pila de combustible.

Como se puede observar, se han introducido procesos comerciales como, por ejemplo, los reactores de water-gas shift (WGS), la unidad de separación de hidrógeno Pressure Swing Adsorption (PSA) y una pila de combustible tipo PEM.

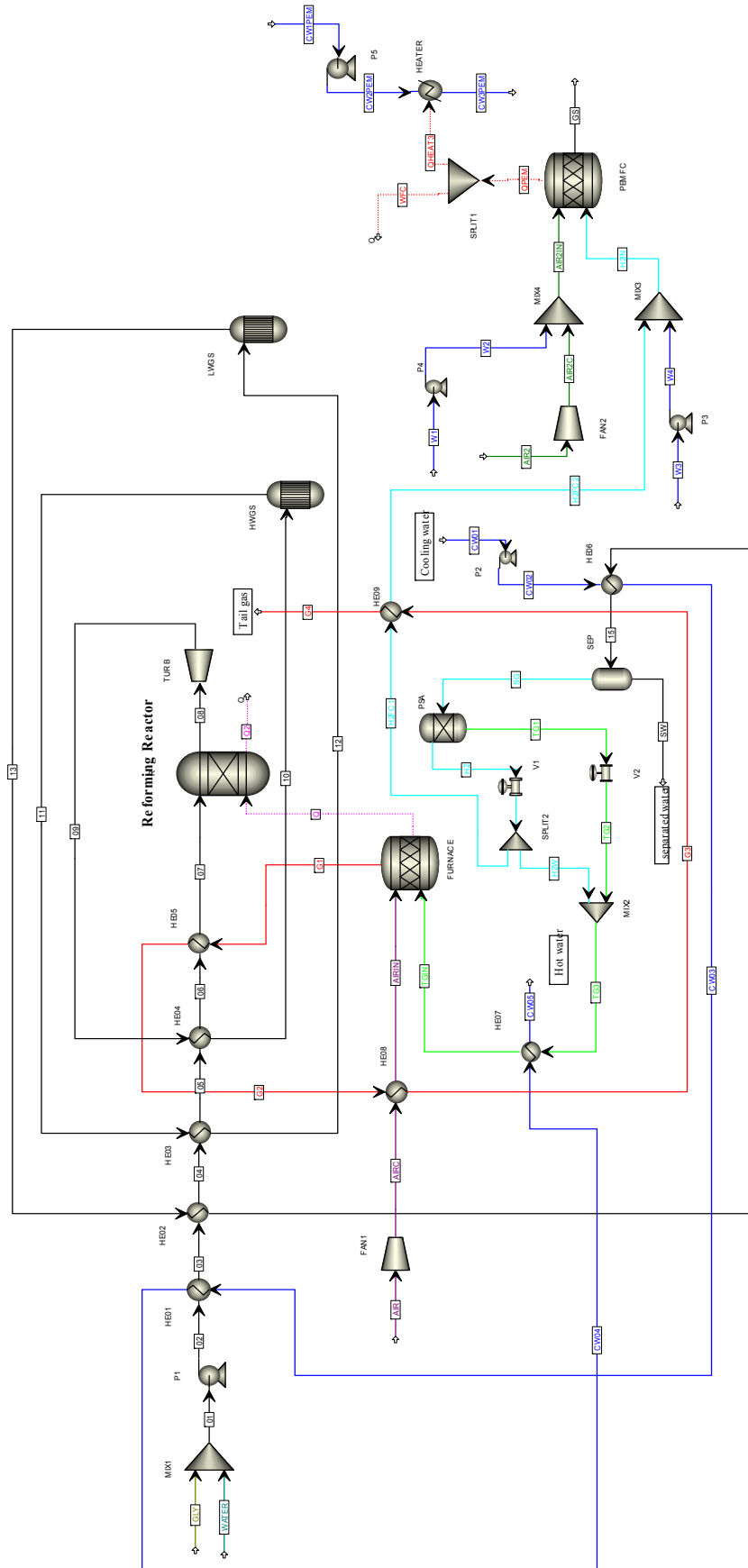


Fig.4.12. Diagrama del proceso de reformado de glicerina con agua supercrítica para la producción hidrógeno y energía eléctrica.

Se ha usado el software de simulación Aspen Plus 6.5 para realizar los balances de masa y energía del proceso de reformado. El método termodinámico seleccionado es el PSRK para la zona de agua supercrítica, por ser el método que mejor modela las propiedades de fluidos supercríticos, y para el resto se ha seleccionado el PR, como ya se explicó antes. Los compuestos introducidos en la simulación son hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano, agua, metanol, etanol, glicerina oxígeno, nitrógeno y coque.

La simulación no predice la formación de carbono sólido para ninguno de los casos, y los contenidos de etano, propano y etanol son claramente despreciables. Además, para todas las condiciones de operación que abarca este estudio, la conversión de la glicerina en el reactor es del 100%, en condiciones de equilibrio.

El proceso se ha diseñado para ser energéticamente autosuficiente mediante una integración energética en la que los intercambiadores de calor se han dispuesto estratégicamente para aprovechar al máximo las fuentes de calor y perder la menor energía posible. Para ello, todos los intercambiadores de calor operan en contracorriente y con diferencias de temperatura pequeñas entre las corrientes de salida. Las corrientes calientes con mayor temperatura son las que calientan las corrientes frías de mayor temperatura y las corrientes con nivel térmico más separado son las últimas en ponerse en contacto entre sí, tomando al reformador como punto central, porque es donde se requiere la máxima temperatura.

Para asegurar que la distribución de los intercambiadores de calor es la más óptima, se probaron varias disposiciones posibles realizando diagramas de flujo alternativos al que se muestra en la Fig.4.12. El diagrama de proceso finalmente seleccionado es el que proporciona la mejor integración energética, minimizando el uso de los servicios externos y maximizando los flujos de calor en el sistema.

El proceso de producción de energía eléctrica e hidrógeno mediante reformado con agua supercrítica de la glicerina se puede dividir en las siguientes secciones:

Alimentación y preparación

La alimentación al proceso es una mezcla 1000 kg/h de glicerina pura con el agua desionizada suficiente tal que el proceso sea energéticamente autosuficiente.

La mezcla se bombea al reformador a una presión de 240 bar [11] mediante una bomba y se precalienta lo máximo posible mediante cinco intercambiadores de calor antes de entrar en el reformador.

La glicerina alimentada puede ser pura, o bien contener metanol en un 10, 20 o 30 %p (glicerina cruda).

Conversión termoquímica

El reformador de agua supercrítica se simula como un reactor de tipo Gibbs, donde la composición del gas de salida se calcula minimizando la energía libre de Gibbs asociada.

El reformador debe operar en condiciones superiores al punto crítico del agua (374 °C y 221 bar). Como se ha indicado anteriormente, las condiciones óptimas para maximizar el rendimiento a hidrógeno en el SCWR son 800°C y 240 bar (caso base), siendo más importante la temperatura que la presión.

La alimentación al reactor no alcanza la temperatura adecuada por lo que es necesario aportar energía extra. Para ello, se queman los gases de purga de la PSA (contiene H₂ no separado, CO, CO₂ y CH₄) en un horno, proporcionando el calor requerido por el reactor de reformado.

El horno se simula como un reactor estequiométrico en el que se ha activado la opción de combustión, y cede todo el calor liberado al reactor de reformado. La temperatura de los gases de combustión es de 1000 °C y se aprovechan para calentar la alimentación al reactor. El aire entra en el horno a través de un ventilador con un exceso tal que haya un contenido de O₂ del 3% en volumen en el gas de combustión.

Las posibles reacciones que tienen lugar en el reformador [12] son las siguientes:

Reformado de la glicerina (Reacción global)



Reformado del metanol



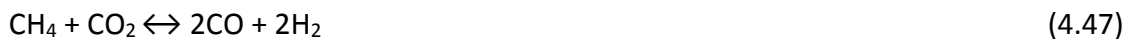
Descomposición del metanol



Descomposición de la glicerina



Reformado seco del metano



WGS



Reformado del CH₄



Por tanto, el gas resultante será una mezcla de CO, CO₂, CH₄, H₂ y vapor de agua a la temperatura de reformado (800 °C, en el caso base) y 240 bar.

Recuperación de energía de presión

El gas de síntesis que sale del reformador tiene una elevada energía debido a los elevados valores de presión y temperatura. Por ello, se dispone una turbina donde los gases se expanden obteniéndose energía eléctrica. La turbina simulada es de tipo

isentrópico y los gases se expanden hasta 15 bar, que es la presión de operación de la PSA.

Maximización de la producción de H_2

Una vez expandido, el gas se lleva a dos reactores WGS dispuestos en serie. Ambos reactores se simulan como reactores de equilibrio y adiabáticos. Este proceso tiene como objetivo disminuir la cantidad de CO y producir hidrógeno adicional.

En el primer reactor, la WGS se realiza a alta temperatura para favorecer la cinética del proceso, y el segundo reactor a baja temperatura, para favorecer la termodinámica, ya que la reacción es exotérmica.

En la primera etapa de alta temperatura (300-450°C), se utilizan catalizadores basados en $Fe_3O_4-Cr_2O_3$; en la etapa de baja temperatura (200-250°C), se emplean catalizadores basados en $Cu-ZnO/Al_2O_3$ [13]. Mediante el proceso a alta temperatura (HT-WGS) se consigue disminuir la concentración molar de CO a valores inferiores al 3 %, y mediante el proceso a baja temperatura (LT-WGS) se consigue disminuir aún más, hasta el 0,5 %.

Purificación del H_2

Una vez maximizada la producción de hidrógeno, hay que obtener una corriente de H_2 lo más puro posible debido a que la presencia de CO es perjudicial para la pila de combustible [14]. Lo primero es eliminar el exceso de agua del gas para evitar la saturación de los lechos de la PSA. Para ello, se enfría la corriente hasta 35°C con agua de refrigeración para condensar toda el agua presente en el gas. Mediante un separador líquido-gas se retira el agua condensada.

Para obtener un hidrógeno puro y eliminar elementos perjudiciales para la pila PEM, se opta por usar la tecnología comercial PSA, empleada en plantas de pequeña y mediana escala [15]. Otra alternativa sería usar el proceso CO-PrOx, también comercial, pero tiene la desventaja de que solo elimina CO y oxida parte del hidrógeno y el metano.

El sistema de adsorción PSA se basa en lechos adsorbentes capaces de capturar impurezas a media presión, y desorberlas a una presión parcial inferior en el proceso de regeneración. La unidad PSA trabaja a una presión de 15 bar y 35 °C, y es capaz de producir una corriente de hidrógeno al 99,999% de pureza con una recuperación del hidrógeno del 80% [16]. La PSA se simula como un separador ideal pero con rendimientos de recuperación y purificación reales. Por lo tanto, para producir una corriente de hidrógeno de alta pureza, una parte del mismo se pierde en la corriente de gas de escape de la PSA, que se emplea como combustible en el horno. La energía producida se utiliza para cubrir las necesidades energéticas del reactor de reformado y conseguir un proceso energéticamente autosuficiente.

Pila de combustible

La corriente purificada rica en hidrógeno se introduce en una pila de combustible tipo PEM, simulada como un reactor isoterma, realizando un calentamiento previo a 80 °C. Tanto el aire como el hidrógeno que entran en la pila son humidificados para que la membrana se mantenga saturada de agua y, de esta forma, se prolongue su vida útil [17]. El aire y el hidrógeno deben tener una humedad del 35% y 100%, respectivamente, y para ello se introduce una corriente agua.

El H₂ entra por el ánodo, cruza la placa bipolar por los canales mecanizados en ella, y alcanza el difusor de gases, hecho de un material altamente poroso que facilita la difusión del hidrógeno de manera que cada molécula individual tenga acceso a una partícula de catalizador que se encuentre libre. En presencia del catalizador tiene lugar la descomposición del H₂ en 2 protones (H⁺) y dos electrones. Los protones se desplazan a través de la membrana de intercambio protónico. Los electrones no pueden cruzarla debido a que no es conductora y salen por el circuito externo, donde aparecen en forma de corriente eléctrica. Al otro lado de la membrana los protones siguen hacia el cátodo, donde también llegan los electrones del circuito exterior y el oxígeno, que al encontrarse con el catalizador rompe su enlace. Al encontrarse estos componentes se forma agua y calor, que son evacuados por los sistemas adecuados fuera de la pila [18].

La electricidad que es capaz de proporcionar la pila de combustible se calcula de la siguiente forma:

$$\dot{W} = \eta_{FC} \cdot \dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2} \quad (4.50)$$

donde

η_{FC} : rendimiento electroquímico de la pila (= 0,45 [19]).

\dot{m}_{H_2} : caudal másico de hidrógeno que entra en la pila.

PCI_{H_2} : poder calorífico inferior del hidrógeno (120 MJ/kg [6]).

Por tanto, para producir 1 kW en la pila hacen falta 33,3 mol/h de H₂.

La Tabla 4.2 muestra las especificaciones de todos los equipos del proceso SCWR de la glicerina.

4.2.4. Análisis energético y exergético del proceso de reformado de glicerina con agua supercrítica

En este estudio, el proceso SCWR se ha evaluado utilizando un caudal de glicerina (pura o pretratada) alimentada al sistema de 1.000 kg/h. El objetivo del proceso es maximizar no sólo la potencia en el expander, sino también el hidrógeno enviado a la PEMFC, manteniendo un proceso autosuficiente energéticamente. Con este objetivo, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad variando la temperatura de reformado entre 600 y 1000°C, la concentración de la glicerina alimentada entre 5 y 55% en peso y el contenido de MetOH en la glicerina cruda entre el 10 y el 30 %p.

Por su parte, la presión de operación del reactor no afecta de forma significativa al proceso en el rango 200-300 bar, como se comprobó en el análisis termodinámico. Por ello, no se ha incluido en estos análisis y se fijará un valor nominal de 240 bar.

Nombre	Equipo	Especificaciones
MIX1-MIX4	Mezclador	Caída de presión: 0 bar
P1	Bomba	Rendimiento: 0,8 Presión de descarga: 240 bar
HE01	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar ΔT cal. y fría s.: 3°C
HE02	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar ΔT cal y fría s.: 3°C
R	Reactor de reformado	Temperatura operación: 800 °C Pérdida de carga: 0 bar
TURB	Turbina	Tipo isentrópico sin condensación, $\eta_i=0,72$ Presión de descarga: 15 bar
HE03	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar T salida del fluido caliente: 200 °C
HWGS-LWGS	Reactor WGS	Reactor adiabático $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
HE04	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar T salida del fluido caliente: 350 °C
HE05	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar ΔT hot out cold in : variable
HE06	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar T salida del fluido caliente: 60 °C
SEP	Separador L-G	Caída de presión: 0 bar Separador adiabático
PSA	Separador Ideal	Separa el 80 %H ₂ que entra del resto de componentes Presión de salida: 15 bar
SPL2	Divisor de corriente	Fracción de corriente H ₂ FC : variable Caída de presión: 0 bar
HE07	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar ΔT hot in cold out : 2 °C
FAN1-FAN2	Ventilador	Tipo isentrópico $\eta_i = 0,72$ Presión de descarga: 1,1 bar
HE08	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar T salida del fluido caliente: 120 °C
HE09	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar T salida del fluido frío: 80 °C
FURNACE	Horno	Combustión de todo lo oxidable Temperatura operación: 1000 °C Calor sobrante a R
V1-V2	Válvula	Válvula adiabática Presión de descarga: 1,1 bar
P2-P5	Bomba	Rendimiento: 0,8 Presión de descarga: 1,1 bar
PEMFC	Pila de combustible	Calor a SPLIT $H_2 + 0,5 O_2 \leftrightarrow H_2O$ Reactor isoterma 80 °C
HEATER	Intercambiador de calor	Caída de presión: 0 bar T salida del fluido = 40 °C
SPLIT1	Divisor	Fracción corriente : variable Caída de presión: 0 bar

Tabla 4.2. Especificaciones de los equipos de los procesos SCWR introducidos en la simulación con Aspen Plus.

Como respuestas del proceso relevantes para la evaluación del proceso se han analizado la potencia bruta en la turbina, el caudal másico de hidrógeno introducido a PEMFC junto con la potencia obtenida en este dispositivo, la potencia global neta, tratando de conseguir siempre la autosuficiencia energética. La potencia neta se calcula como la potencia eléctrica total obtenida menos la potencia requerida en los ventiladores y las bombas del proceso.

La Fig.4.13 muestra, para cada una de las temperaturas de reformado, la fracción del hidrógeno producido enviado a la PEMFC y el caudal másico de hidrógeno en función de la concentración de glicerina alimentada. Como se observa, cuanto mayor sea la concentración de glicerol, menos energía se necesita para alcanzar la temperatura de reformado al haber menos agua y, por tanto, menor cantidad de hidrógeno se envía al horno. Además, para cada temperatura de reformado, hay una concentración de glicerina determinada a partir de la cual no hace falta enviar al horno nada del hidrógeno producido.

Por ejemplo, a 900 °C se deja de enviar todo el hidrógeno al horno a partir del 16 %p Gli, y usando un 33 %p Gli ya se obtiene un exceso de energía y todo el hidrógeno se envía a la pila. Entre estos dos límites se puede obtener un proceso autosuficiente desde el punto de vista térmico y se obtiene electricidad en la pila.

Por otra parte, la Fig.4.14 muestra la potencia que proporcionan la turbina y la pila, así como la potencia neta obtenida al descontar el gasto de compresores y bombas.

Como se puede comprobar, para concentraciones de glicerina por debajo del 15 %p todo el hidrógeno debe ser enviado al horno para lograr la autosuficiencia energética para temperaturas entre 700 y 1000 °C. De hecho, para cada temperatura existe un valor de concentración de glicerina por debajo del cual la demanda de energía para el calentamiento de la gran cantidad de agua es mayor que la proporcionada por el propio sistema, aun convirtiendo en calor toda la electricidad obtenida en la turbina. Al aumentar la concentración de glicerina, empieza a ser

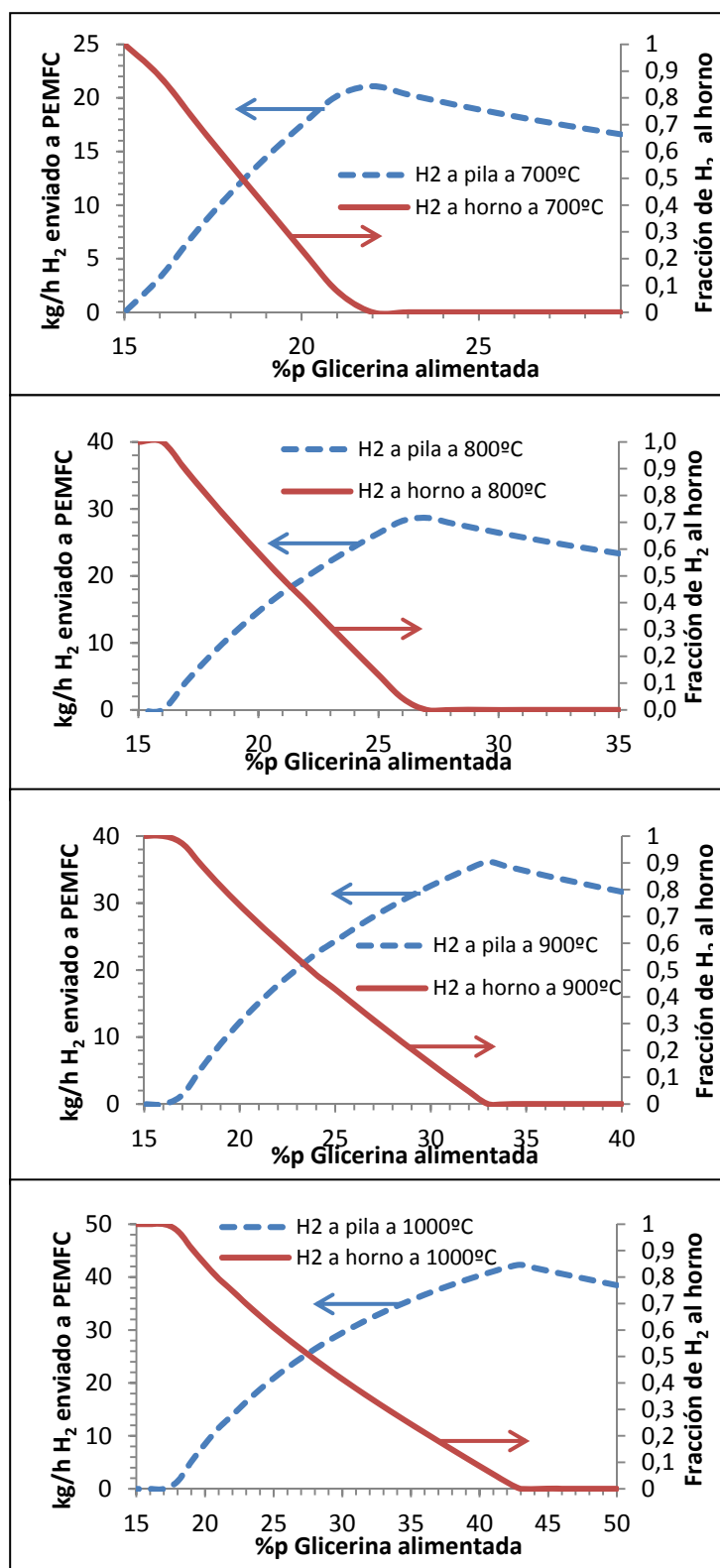


Fig.4.13. Flujo másico de hidrógeno enviado a la pila y fracción del hidrógeno producido enviado al horno para las cuatro temperaturas de operación del proceso SCWR.

posible enviar una fracción de H_2 a la pila de combustible PEM. En este sentido, aunque el rendimiento a hidrógeno disminuye a medida que aumenta la concentración de la glicerina alimentada, la potencia obtenida en la pila es mayor por alimentarla con una mayor fracción de hidrógeno. Sin embargo, si se supera la concentración de glicerina que hace que todo el hidrógeno pueda ser enviado a la pila de combustible, el proceso proporciona un excedente de calor y la potencia obtenida en la pila de combustible es menor debido a que la producción de hidrógeno disminuye (Fig.4.13).

Por otro lado, la energía generada por la turbina disminuye a medida que aumenta la concentración de glicerina, porque el caudal que pasa a través de la turbina es menor. En consecuencia, la potencia total máxima obtenida se consigue con la concentración de glicerina en la que se alcanza la máxima potencia en la pila de combustible PEM.

Para realizar el análisis energético y exergético completo, se ha considerado una temperatura de operación $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 240 bar de presión y la concentración de glicerina que permite maximizar la potencia eléctrica obtenida alcanzando la autosuficiencia energética; en este caso, el $26,5\text{ \%}$. La Tabla 4.3 muestra el balance de energía del proceso, la Tabla 4.4 ilustra los datos de todos los intercambiadores del proceso y la Tabla 4.5 recoge el balance de exergía para todos los equipos del proceso, indicando el cambio de exergía en el equipo, la exergía perdida y los flujos de calor y electricidad.

Como muestra la Tabla 4.5, las mayores pérdidas de exergía se producen en el conjunto reactor-horno y en la pila de combustible, lo cual es lógico debido a que en la transmisión de calor se pierde mucha exergía, generándose una gran cantidad de entropía (nótese que la pila PEMFC está simulada como un reactor de combustión).

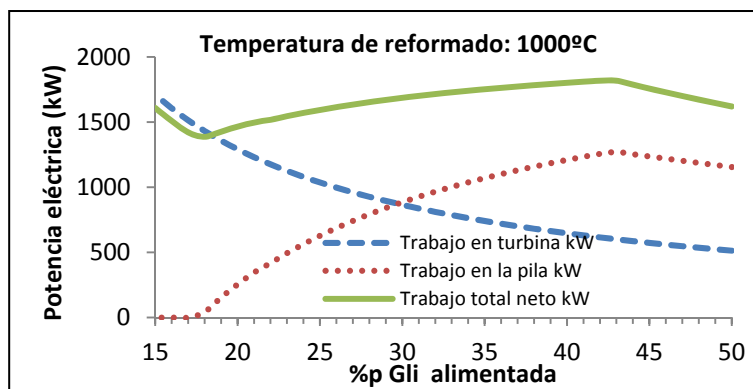
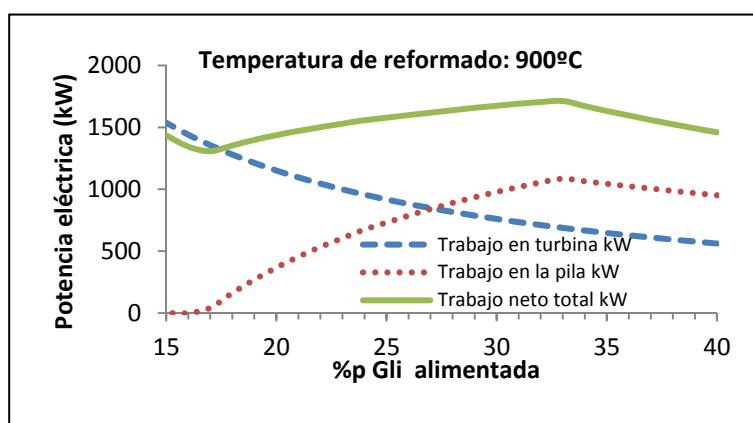
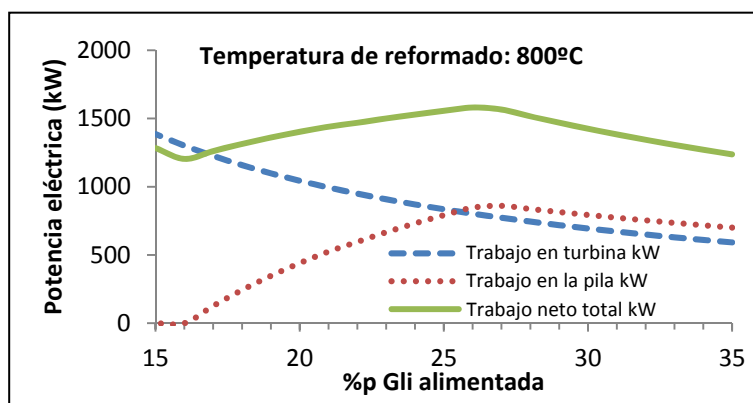
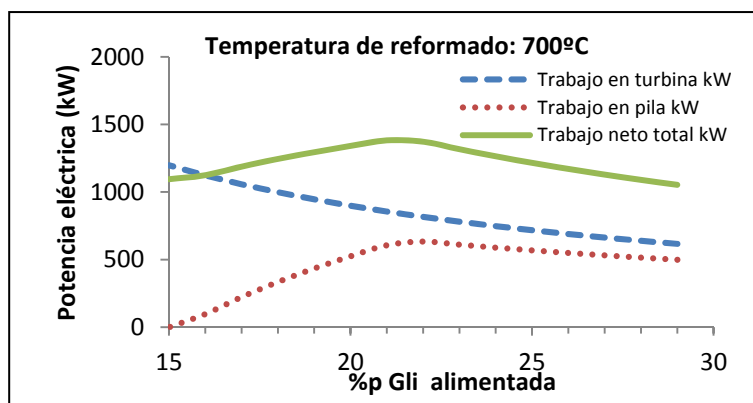


Fig.4.14. Trabajo en la turbina, en la pila PEM y trabajo neto total obtenido para las distintas temperaturas de operación para el SCWR

Consumo de energía (kW)		Flujos de entalpía de entrada (kW)	
P1	44,8	Gly	-2054,6
P2	0,1	W	-12234,9
P3	4,7E-03	Air	-0,2
P4	5,8E-03	Air2	-0,2
P5	0,2	W1	-1912,7
FAN1	12,4	W3	-1722,3
FAN2	12,8	CW1PEM	-112797,5
R	0	CW01	-88218,9
Potencia obtenida (kW)		Flujos de entalpía de salida (kW)	
TURB	-788,7	G4	-5220,6
PSA	-4,3	CW5	-86832,8
		CW3PEM	-112344,6
		SW	-11200,0
		GS	-4935,8

Tabla 4.4. Balance de energía del proceso SCWR de la glicerina a 800 °C y 240 bar con una alimentación al 26,5%p de glicerina

HE	Q (kW)	Te)f	Ts)f	Te)c	Ts)c	mf (kg/h)	mc (kg/h)
HE01	229,5	30,1	83,1	95,0	85,2	3774,9	20009,9
HE02	379,6	83,1	172,7	202,1	175,7	3774,9	3774,9
HE03	400,1	172,7	263,1	381,0	200,0	3774,9	3774,9
HE04	283,5	263,1	318,6	473,7	350,0	3774,9	3774,9
HE05	1204,9	318,6	441,1	1000,0	320,6	3774,9	5029,2
HE06	1639,1	25,0	95,0	175,7	35,0	20009,9	3774,9
HE07	23,5	24,1	82,1	85,2	84,1	1163,6	20009,9
HE08	302,1	36,4	309,6	320,6	129,6	3865,6	5029,2
HE09	10,4	35,4	80,0	129,6	122,8	58,6	5029,2
COOLER	452,7	25,0	40,0				25584,8

Tabla 4.4. Flujos de calor, temperaturas y flujos másicos para todos los intercambiadores de calor del proceso SCWR de la glicerina a 800 °C y 240 bar con una alimentación al 26,5 %p de glicerina.

EQUIPO	ΔB (kW)	W_e (kW)	W_s (kW)	Q_e (kW)	Q_s (kW)	$\Delta S_{frío}$ (kW/°C)	ΔS_{cal} (kW/°C)	B_{perd} (kW)
MIX1	-24,2							24,2
MIX2	0							0
MIX3	-1,6							1,6
MIX4	-2,5							2,5
P1	31,5	44,8						13,3
P2	0,1	0,1						0
P3	0	0						0
P4	0	0						0
P5	0,1	0,2						0,1
EX1	-19,6			229,5	-229,5	0,7	-0,6	19,6
EX2	-33,3			379,6	-379,6	1	-0,8	33,3
EX3	-29,9			400,1	-400,1	0,8	-0,7	29,9
EX4	-26,1			283,5	-283,5	0,5	-0,4	26,1
EX5	-147,1			1204,9	-1204,9	1,8	-1,3	147,1
EX6	-272,4			1639,1	-1639,1	4,9	-4	272,4
EX7	-1,9			23,5	-23,5	0,1	-0,1	1,9
EX8	-25,4			302,1	-302,1	0,7	-0,6	25,4
EX9	-1,6			10,4	-10,4	0	0	1,6
HEATER	11			452,7				59,5
R	541,5			1370,6				508,3
TURB	-923,5		-788,7					134,8
SEP	0							0
FURNACE	-1857,6				-1370,6			807,8
HWGS	-11,2							11,2
LWGS	-0,2							0,2
FAN1	9	12,4						3,4
FAN2	9,3	12,8						3,5
SPLIT1								0
PSA	-103,9				-3,3			103,9
SPLIT2								0
PILA	-1811,3		-873,4		-452,7			890,3
Pérdida total de exergía								3122,1

Tabla 4.5. Variación de exergía, flujos de calor y electricidad y pérdidas de exergía para todos los equipos del proceso a 800 °C y 240 bar con una alimentación al 26,5 %p de glicerina.

Los siguientes equipos que generan más entropía son los intercambiadores de calor. Esto se debe al propio intercambio de calor entre dos corrientes con una diferencia de temperatura finita, y es que cuanto mayor es la diferencia de temperatura entre el fluido caliente y frío, mayor es la pérdida de exergía.

En definitiva, para el proceso SCWR el rendimiento energético es de un 35,8% y el exergético es un 33,8% para una temperatura de reformado de 800 °C.

La Tabla 4.6 recoge los datos más relevantes del proceso de reformado a distintas temperaturas de operación y las diferentes alimentaciones al proceso utilizadas.

Alimentación	T° op (°C)	%p Gli	Bperd (kW)	Wturb (kW)	Wpemfc (kW)	Wtotal (kW)	η_{ener}	η_{exer}	η_{comb}	η_{H_2}
Glicerina pura	600	17,9	3489,0	839,6	411,6	1162,3	26,2	25,0	28,4	22,6
	700	21,5	3285,1	835,6	645,3	1403,1	31,6	29,9	32,4	35,4
	800	26,5	3122,1	788,7	873,4	1595,2	35,9	33,8	35,5	47,8
	900	32,9	3017,8	690,8	1087,4	1720,7	38,7	36,3	37,4	59,6
	1000	42,8	2921,8	603,0	1274,4	1828,2	41,1	38,5	39,1	69,8
Gli cruda	600	15,8	3557,5	858,6	423,2	1188,9	26,3	25,1	28,5	22,7
10% MetOh	700	19,0	3348,8	854,4	662,7	1435,8	31,7	30,0	32,5	35,5
	800	23,5	3181,8	807,0	895,5	1630,1	36,0	33,9	35,6	47,9
	900	29,1	3074,8	708,0	1114,5	1759,0	38,9	36,4	37,5	59,7
	1000	38,0	2976,9	618,1	1305,1	1867,7	41,3	38,6	39,1	69,9
Gli cruda	600	13,8	3629,0	877,4	435,0	1216,6	26,4	25,1	28,6	22,8
20% MetOh	700	16,6	3414,8	873,5	680,5	1469,9	31,9	30,1	32,6	35,6
	800	20,5	3244,3	825,3	917,8	1669,0	36,2	34,0	35,7	48,0
	900	25,5	3135,0	724,5	1141,1	1799,6	39,0	36,5	37,6	59,7
	1000	33,3	3034,7	623,4	1336,0	1911,5	41,5	38,7	39,3	69,9
Gli cruda	600	11,8	3700,4	896,7	447,3	1245,6	26,5	25,2	28,7	22,9
30% MetOh	700	14,3	3481,6	892,6	698,3	1504,0	32,0	30,2	32,6	35,8
	800	17,7	3308,1	843,6	940,4	1708,2	36,4	34,1	35,8	48,2
	900	22,0	3196,3	741,1	1168,0	1841,2	39,2	36,6	37,7	59,8
	1000	28,7	3093,6	648,3	1367,0	1956,0	41,7	38,7	39,4	70,0

Tabla 4.6. Comparación del análisis exergético completo para todas las temperaturas de operación y alimentaciones al proceso.

Como se puede comprobar, a medida que la temperatura de reformado aumenta, se necesita más calor en el reformador y, por tanto, se introduce menos agua en el proceso. Además, a mayor temperatura, se tiene mayor electricidad neta y mayor rendimiento a hidrógeno, en condiciones de máxima producción de electricidad y de autosuficiencia energética.

Con respecto al metanol, al tener un rendimiento a hidrógeno mejor que la glicerina, se obtienen mejores resultados en cuanto a rendimientos y potencias obtenidas, conforme aumenta su proporción en la alimentación. Tomando el caso extremo de una temperatura de operación de 800 °C, una alimentación al 17,7% p de glicerina y una concentración de metanol en la glicerina del 30% en peso, se obtiene una potencia eléctrica neta de 1708,2 kW frente a los 1595,2 kW del proceso con glicerina pura. El rendimiento a hidrógeno es del 48,2% frente al 47,8% que se consigue con la glicerina pura.

En cuanto a la concentración de glicerina que hace un proceso autosuficiente energéticamente, usando glicerina con un 30% en metanol es menor que si se utiliza glicerina pura para el proceso (17,7 %p y 26,5 %p respectivamente). Esto se debe a que se produce más hidrógeno y permite bajar un poco más la concentración de la glicerina alimentada manteniendo la autosuficiencia energética. Aunque el metanol mejora los resultados, lo hace de una forma muy leve, por lo que lo ideal sería purificar la glicerina cruda alimentada para recuperar el metanol y devolverlo al proceso de producción de biodiesel donde se usa como reactivo.

En definitiva, la máxima potencia neta obtenida en el reformado de glicerina con agua supercrítica a 800 °C y 240 bar, es de 1595,2 kW con una concentración de glicerina alimentada de 26,5% en peso.

4.2.5. Análisis energético y exergético del proceso de reformado autotérmico de glicerina con agua supercrítica.

El proceso de reformado autotérmico de glicerina con agua supercrítica (ASCWR), en el que parte de la glicerina introducida se oxida para aportar energía al reactor, es muy atractivo desde el punto de vista energético.

El diseño del proceso ASCWR que se muestra en la Fig.4.15 incluye una serie de pequeñas modificaciones respecto al proceso de reformado supercrítico antes descrito. Así, se ha dispuesto un precalentador antes del reactor para estudiar el efecto de la temperatura de precalentamiento sobre el comportamiento del proceso.

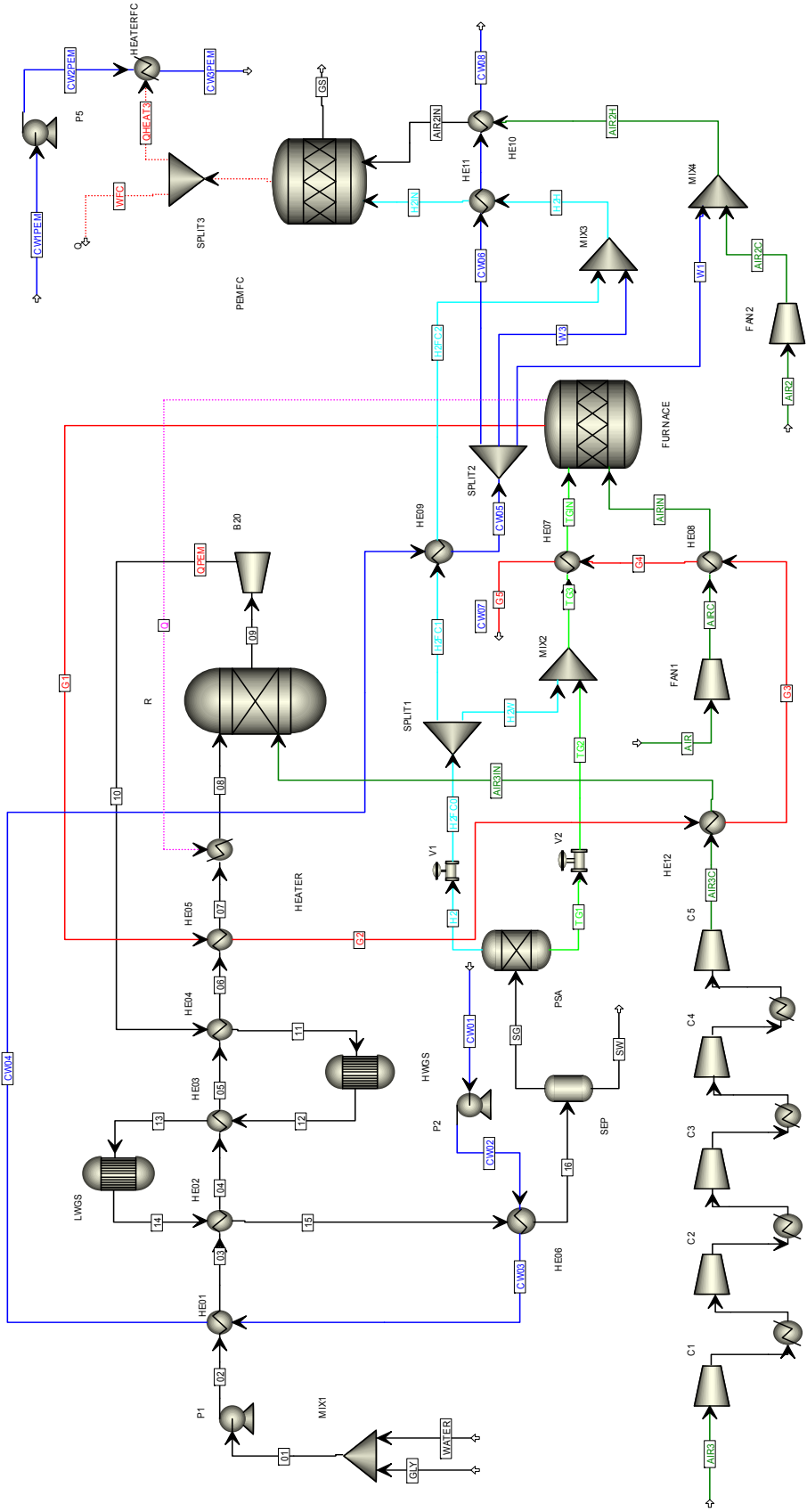


Fig.4.15. Diagrama del proceso de reformado autotérmico de glicerina con agua supercrítica para la producción hidrógeno y energía eléctrica.

Al igual que en el proceso SCWR, se sigue generando un gas de purga de la PSA que se quema en el horno para aportar calor al reformador.

Para conseguir un proceso autotérmico, hay que introducir una corriente de aire a alta presión en el reactor de reformado para oxidar la glicerina y suministrar el calor necesario para sostener la reacción. Para ello, se utiliza un compresor de cinco etapas con una relación de compresión de 3 por cada etapa. Además, entre las etapas de compresión, se dispone de un enfriador que baja la temperatura de la corriente que sale de cada etapa a 40 °C, mejorando así la eficiencia de compresión.

Las especificaciones de estos equipos adicionales se recogen en la Tabla 4.7.

Nombre	Equipo	Especificaciones
HEATER	Calentador	Temperatura variable entre 600-1000 °C
C1-C5	Compresor 5 etapas	Tipo isentrópico Relación de compresión: 2,992
Enfriadores intermedios	Intercambiadores de calor	Enfría a 40 °C cada salida de cada etapa del compresor

Tabla 4.7. Especificaciones de los equipos adicionales en el ASCWR introducidos en la simulación con Aspen Plus.

En cuanto a las reacciones de reformado, además de las anteriormente citadas, hay que incluir las siguientes:

Oxidación parcial de la glicerina



Oxidación parcial del metanol



El análisis energético y exergético sigue el mismo esquema que el estudio anterior salvo que, aparte de las potencias eléctricas obtenidas en la turbina y la pila y

el caudal de hidrógeno, hay que considerar la relación oxígeno/glicerina alimentada al proceso (O/G).

La Fig.4.16 ilustra, para una temperatura de precalentamiento y reformado de 800 °C, la fracción de hidrógeno producido que se envía al horno y el caudal másico enviado a la pila, así como el ratio molar O/G para cada W/G alimentado al proceso para conseguir que sea autosuficiente energéticamente, frente a la relación molar agua/glicerina.

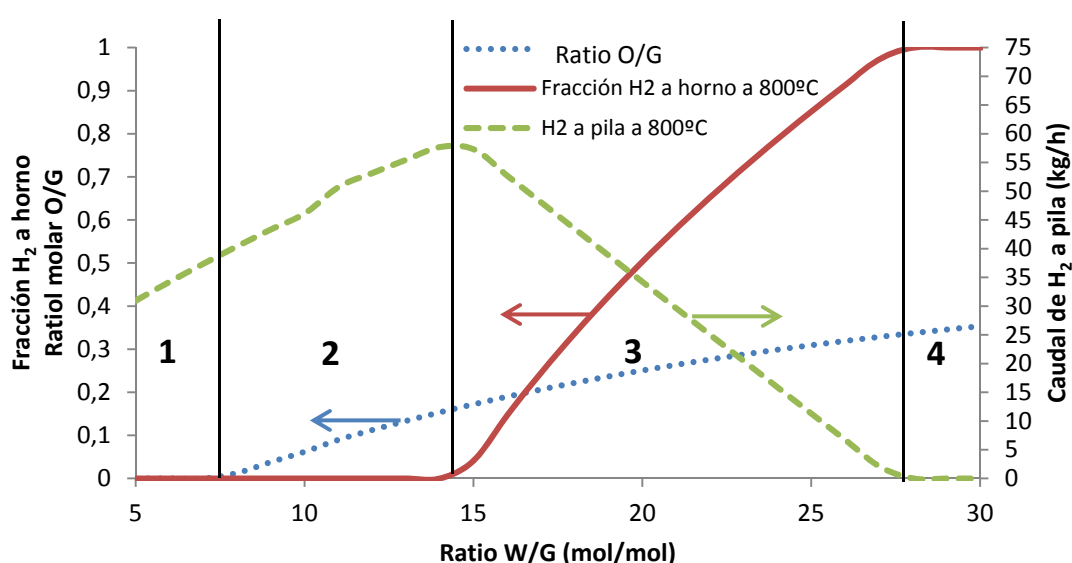


Fig.4.16. Flujo másico de hidrógeno enviado a la pila, fracción de hidrógeno quemada en horno y ratio oxígeno/glicerina con el precalentador y reformador a 800 °C y 240 bar.

Se pueden distinguir cuatro zonas claramente diferenciadas:

En la zona 1, para altas concentraciones de glicerina (ratio W/G ≤ 7), no hace falta introducir aire en el proceso debido al pequeño contenido en agua y a que las reacciones exotérmicas proporcionan el calor necesario al reactor. Es evidente que en esta zona de operación el proceso no es autotérmico (ASCWR), y se trata de SCWR.

En la zona 2 (7 ≤ W/G ≤ 14) ya es necesario introducir aire, pero la concentración de glicerina es lo suficientemente alta como para no necesitar quemar

nada de hidrógeno para ser energéticamente autosuficiente y todo se envía a la pila de combustible.

La zona 3, donde la alimentación está relativamente diluida ($14 \leq W/G \leq 28$), se debe quemar parte del hidrógeno producido para obtener energía extra y hacer que el proceso sea energéticamente autosuficiente. Por tanto, como se envía menos hidrógeno a la pila se obtiene menos potencia eléctrica. El punto óptimo se localizará, por tanto, en la interfase de la zona 2 y zona 3.

En el inicio de la zona la zona 4 ($W/G = 28$), la alimentación está tan diluida que resulta necesario quemar toda la corriente de hidrógeno pura para obtener un proceso autosuficiente desde un punto de vista energético. A partir de este punto ($W/G > 28$), aún enviando todo el hidrógeno producido al horno y quemando los gases de purga de la PSA, no se consigue la autosuficiencia energética. Por tanto, no se envía nada de hidrógeno a la pila y la potencia eléctrica en ella es nula.

La Fig.4.17 muestra los resultados obtenidos para diferentes temperaturas de operación y precalentando a la temperatura de operación. Igualmente, los resultados para una temperatura de precalentamiento de 500 °C y diferentes temperaturas de operación se reflejan en la Fig.4.18. Se observa que cuanto mayor es la temperatura de reformado menor es el ratio W/G donde se obtiene la máxima potencia en la pila, y mayor el ratio O/G porque la demanda de energía del reactor es más alta y hay que oxidar más glicerina.

Con respecto a las potencias eléctricas obtenidas (Fig.4.19), hay un determinado valor de W/G donde se obtiene un máximo de potencia neta que coincide cuando todo el hidrógeno producido se envía a la PEMFC, para cada par de posibles temperaturas de precalentamiento y operación dentro de los rangos de los valores estudiados. El efecto que producen sobre la potencia neta obtenida se puede comprobar en las Fig. 4.20 y 4.21.

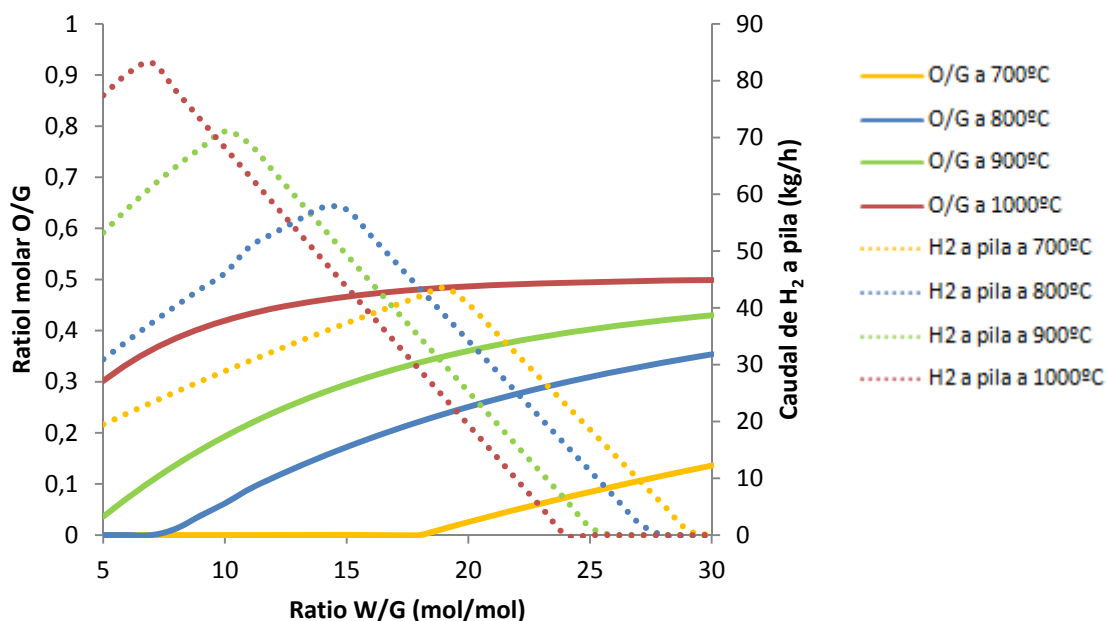


Fig.4.17. Flujo másico de hidrógeno enviado a la pila, fracción de hidrógeno quemada en horno y ratio O/G con el precalentador y reformador a la misma temperatura a diferentes temperaturas de operación y 240 bar.

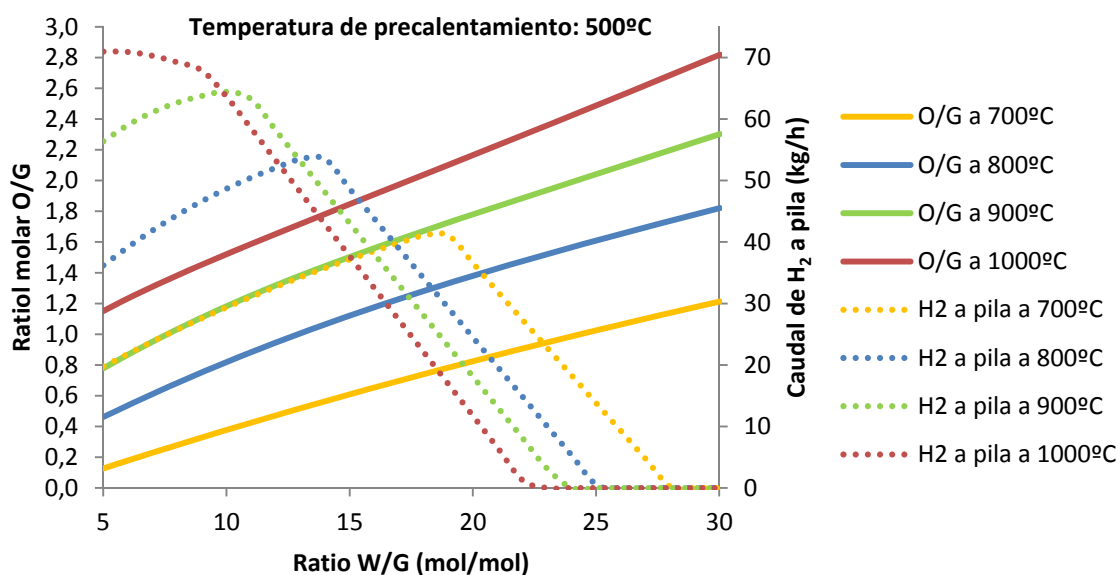


Fig.4.18. Flujo másico de hidrógeno enviado a la pila, fracción de hidrógeno quemada en horno y ratio. Temperatura de precalentamiento: 500°C.

Como se ha visto, cuando la concentración de glicerina es baja (ratio W/G elevado), todo el hidrógeno generado debe quemarse en el horno y la pila deja producir energía eléctrica (Fig.4.19). La potencia neta parece que empieza a crecer porque la turbina genera más energía eléctrica debido al aumento del caudal de gas que sale del reformador. No obstante, el proceso no es autosuficiente energéticamente y parte de esa electricidad debería transformarse en calor para aportarlo al reactor de reformado para conseguirlo, lo cual hace que en realidad la potencia neta siga decreciendo con la relación W/G. A partir de un determinado valor de W/G ni siquiera convirtiendo toda la energía eléctrica producida en calor se consigue un proceso energéticamente autosuficiente.

En cuanto a la temperatura de operación, a bajo ratio molar agua/glicerina, se observa que cuanto mayor es la temperatura, mayor es la potencia neta obtenida hasta alcanzar un máximo. A partir de un determinado ratio agua/glicerina la potencia neta empieza a caer debido a que hay que introducir más aire en el reactor, aumentando el coste de compresión, y a que se envía menos hidrógeno a la pila (Fig.4.20). Cuanto mayor es la temperatura de operación, menor es el ratio agua/glicerina para el que se alcanza el máximo de potencia neta. Este mismo efecto se puede observar precalentando a 500 °C para todas las temperaturas de operación (Fig.4.21).

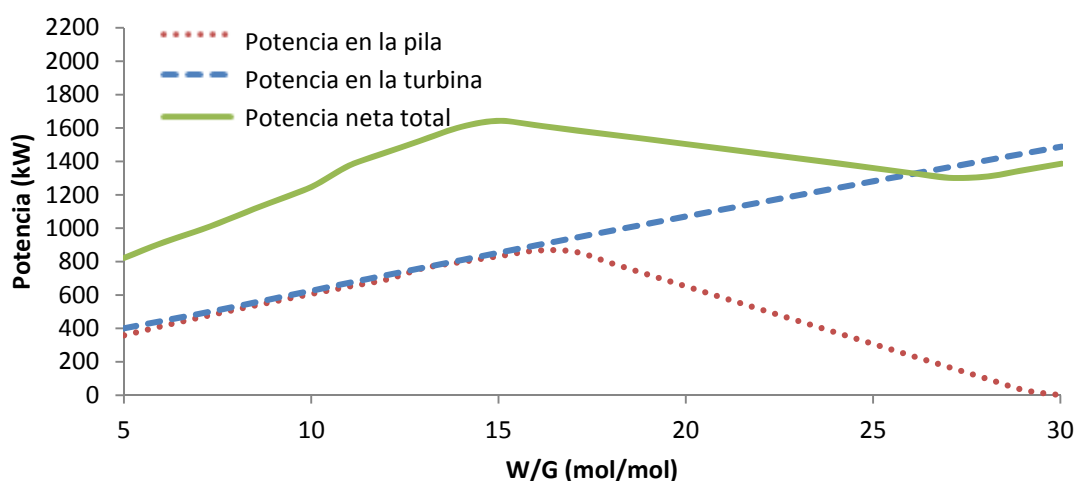


Fig.4.19. Potencia obtenida en turbina, en la pila PEM y potencia neta total para una temperatura de precalentamiento y de reformado de 800 °C y 240 bar.

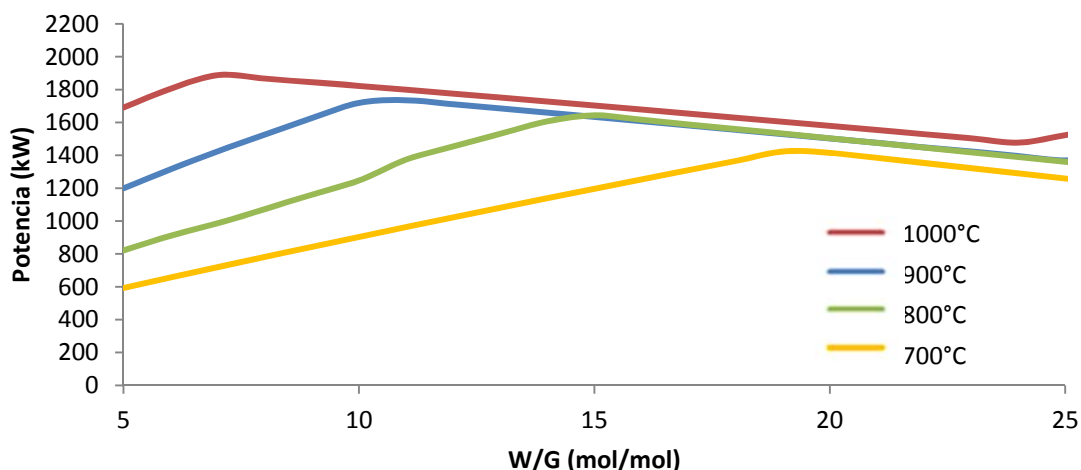


Fig.4.20. Potencia neta total con el precalentador y reformador a la misma temperatura para todas las temperaturas de operación y 240 bar.

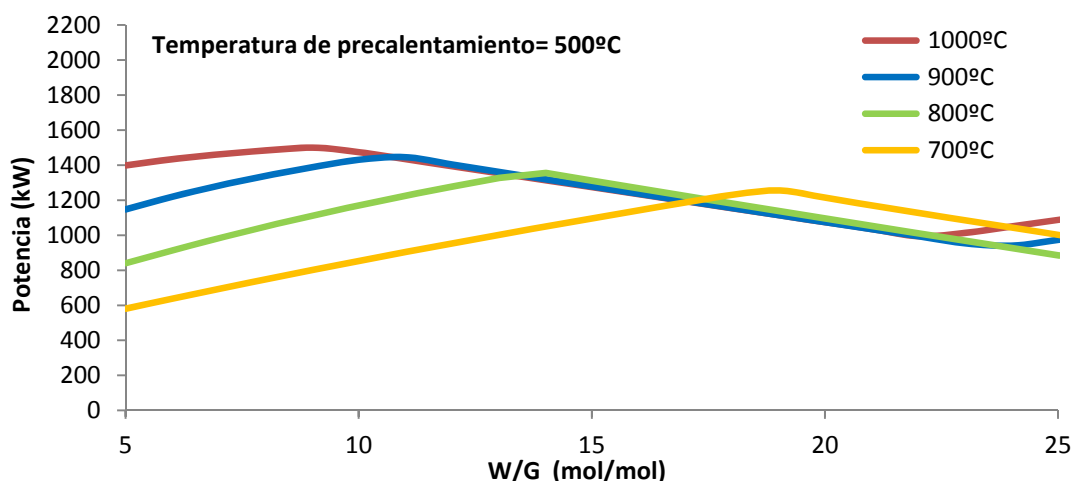


Fig.4.21. Potencia neta total con el precalentador a 500 °C para todas las temperaturas de operación y 240 bar.

Sin embargo, la potencia neta de la turbina disminuye porque se requiere más oxígeno (debe entrar más aire en el reformador) y, aunque el caudal másico de gas producto aumentará obteniéndose más potencia en el expander, la mayor potencia de compresión reduce la potencia neta obtenida en la turbina. En este caso, el caudal másico de H₂ que se envía a la pila de combustible disminuye y, por tanto, la potencia de ésta. Así, la eficiencia energética disminuye cuando la temperatura de precalentamiento decrece para una determinada temperatura de reformado. Asimismo, las eficiencias exergética y combinada muestran la misma tendencia porque, además, las pérdidas de exergía también aumentan.

Las Tablas 4.8 y 4.9 muestran los detalles del análisis de exergía completo del proceso para una temperatura de reformado y precalentamiento de 800 °C.

En la Tabla 4.8 se observa que la potencia en la turbina es de 837,9 kW y que la PEMFC produce 886,6 kW con un caudal de hidrógeno de 59,5 kg/h para un ratio molar W/G de 14,65 (25,87 %p Gli) y un ratio O/G de 0,17.

Consumo de energía (kW)		Flujos de entalpía de entrada (kW)	
P1	45,93	Gly	-2053,64
P2	0,09	W	-12632,86
P3	0	Air	-0,22
P4	0	Air2	-0,25
P5	0,35	W1	0
FAN1	11,32	W3	0
FAN2	12,99	CW1PEM	-270533,06
C1-C5 + COOL	12,1	Air3	-0,02
R	0	CW01	-88886,07
Potencia obtenida (kW)		Flujos de entalpía de salida (kW)	
TURB	-837,98	G5	-5122,04
PSA	-3,16	CW8	-84455,21
HWGS	0,01	CW3PEM	-269446,83
LWGS	0,22	SW	-11715,31
KW PEMFC	-886,6	GS	-5010,52
TOT	-1644,7	TOT	-1643,8

Tabla 4.8. Balance global de energía para una temperatura de operación y precalentamiento de 800 °C para un óptimo en potencia neta total.

En cuanto a las eficiencias del proceso ASCWR, se obtiene una eficiencia energética del 37,0% y una eficiencia exergética del 34,1%.

Las mayores pérdidas exergéticas se producen, como era de esperar, en el horno y en la pila de combustible seguido por los intercambiadores de calor, como también ocurría en el estudio del SCWR.

Si se precalienta a 500 °C, y la temperatura de reacción es de 800 °C, se obtiene una potencia en la turbina y una potencia en la pila de 994,4 y 829,7 kW, respectivamente, con un caudal de hidrógeno de 55,7 kg/h.

EQUIPO	ΔB (kW)	W_e (kW)	W_s (kW)	Q_e (kW)	Q_s (kW)	ΔS_{frio} (kW/°C)	ΔS_{cal} (kW/°C)	B_{perd} (kW)
MIX1	-24,39							24,39
MIX2	0							0
MIX3	-3,12							3,12
MIX4	-5,63							5,63
P1	32,26	45,9						13,67
P2	0,07	0,09						0,02
P5	0,24	0,35						0,11
EX1	-19,79			273,82	-273,82	0,82	-0,76	19,79
EX2	-25,67			464,93	-464,93	1,12	-1,03	25,67
EX3	-18,42			421,19	-421,19	0,82	-0,75	18,42
EX4	-20,24			287,59	-287,59	0,49	-0,42	20,24
EX5	-138,76			1142,17	-1142,17	1,72	-1,25	138,76
EX6	-267,1			1651,45	-1651,45	4,98	-4,08	267,1
EX7	-4,96			53,36	-53,36	0,15	-0,13	4,96
EX8	-25,33			297,88	-297,88	0,67	-0,59	25,33
EX9	-0,69			10,58	-10,58	0,03	-0,03	0,69
EX10	-18,2			315,77	-315,77	1	-0,94	18,2
EX11	-6,54			253,77	-253,77	0,75	-0,72	6,54
EX12	-0,75			10,59	-10,59	0,02	-0,02	0,75
HEATERPEM	26,43			1085,88				142,75
HEATER	799,3			1216,52				132,44
R	-445,24							445,24
TURB	-982,36		-837,9					144,38
SEP	0							0
FURNACE	-1654,6				-1216,52			722,87
HWGS	-11,67							11,67
LWGS	-0,38							0,38
FAN1	8,25	11,32						3,07
FAN2	9,47	11,32						1,85
C1-	35,69	56,09			-43,99			30,72
C5+COOL								
PSA	-114,59				-3,16			114,49
SPLIT2	0,01							0,01
PILA	-1889		-886,6		-1085,88			833,29
Pérdida total de exergía								3176,54

Tabla.4.9. Variación de exergía, flujos de calor y electricidad y pérdidas de exergía para todos los equipos del proceso.

Los ratios W/G y O/G son de 14,47 y 1,09, y las eficiencias energética y exergética del 37,8 y 33,1%, respectivamente.

Las eficiencias son peores cuando el precalentamiento es bajo, pues es necesario introducir más aire en el reactor, pudiéndose usar menos hidrógeno en la pila, y al aumentar el trabajo de compresión del tren de aire al reactor.

Finalmente, para alimentaciones de glicerina cruda con un 10, 20 y 30% en metanol, el rendimiento a hidrógeno es mayor que cuando se usa la glicerina pura, si se reforma la misma cantidad. Por ello, se obtiene un mayor caudal de hidrógeno y una mayor potencia eléctrica en la pila de combustible.

Si se comparan los resultados obtenidos con el reformado autotérmico de glicerina pura frente a la glicerina cruda, para una temperatura de reformado y precalentamiento de 800 °C con una glicerina cruda al 30% de metanol, se obtiene una potencia neta de 763,5 kW y una potencia en la pila de 954,2 kW, correspondiente a 64,06 kg/h de hidrógeno puro.

Los ratios W/G y O/G son de 22,35 (18,6 % p Gli) y 0,25, respectivamente. Como solo hay una leve mejoría en los resultados de potencia, con una subida de rendimiento energético de 2,6% y 0,31% en el caso de rendimiento a hidrógeno, resulta más conveniente recuperar el metanol al proceso de producción de biodiesel.

4.3. Conclusiones

Desde un punto de vista termodinámico y asumiendo equilibrio, las condiciones de operación que optimizan la producción de hidrógeno en el proceso ASCWR son 1000 °C, 240 bar, una concentración de glicerina del 5 %p con un 30 %p en metanol y precalentando a la temperatura de operación. En estas condiciones se obtiene un rendimiento a hidrógeno del 88,9% y una producción de hidrógeno de 144,6 kg/h con un ratio molar oxígeno/glicerina de 0,64.

Sin embargo, operar a temperaturas y presiones tan elevadas requiere que los materiales de construcción de los equipos sean especiales. Por tanto, para reducir el coste de los materiales, aumentar su durabilidad y minimizar las necesidades energéticas, se recomienda operar en torno a 800 °C. En efecto, a partir de 750°C el rendimiento a hidrógeno empieza a tomar un valor casi constante, y a 800°C se consigue una excelente relación de compromiso entre coste de los materiales y energía, y productividad a hidrógeno.

La presión no afecta de forma significativa al proceso, por lo que 240 bar es una presión de operación suficiente para mantener condiciones supercríticas en todo momento.

Por otra parte, aunque el metanol sea beneficioso en cuanto a producción se hidrógeno, el metanol que contiene la glicerina cruda se contabiliza como una pérdida económica en el proceso completo de producción de biodiesel. Lo ideal sería recuperar el metanol y devolverlo al proceso del biodiesel.

Con respecto a la temperatura de precalentamiento de los reactivos, queda claro que cuanto mayor sea menos oxígeno habrá que introducir en el reactor, menos glicerina se oxidará y mayor será la producción de hidrógeno.

Por otro lado, aunque una baja concentración de glicerina maximiza la producción de hidrógeno, también aumenta las necesidades energéticas del proceso. En consecuencia, se han analizado energética y exergéticamente los procesos de reformado de glicerina con agua supercrítica (SCWR) y reformado autotérmico (ASCWR), empleando un diseño más complejo con integración energética e imponiendo que sean energéticamente autosuficientes, y con el objetivo de maximizar la producción de energía eléctrica en la turbina y en la pila. Para ello, se queman los gases de purga de la PSA, y parte de la glicerina se oxida en el proceso autotérmico; en el caso de que no sea suficiente, se quema parte del hidrógeno puro producido (solo a efectos de estudio teórico ya que esta opción no se contemplaría en una aplicación práctica).

El proceso SCWR del glicerol es un proceso integrado y optimizado con el que se puede obtener una potencia eléctrica neta en el expander de 718,6 kW más 873,4 kW en la PEMFC, operando a una temperatura de reformado de 800 °C y con una concentración de glicerina alimentada del 26,5 %p. Las eficiencias energética y exergética obtenidas son del 35,8% y 33,8%, respectivamente.

Por otra parte, en el proceso ASCWR se han obtenido unas eficiencias energética y exergética de 36,0% y 33,5%, respectivamente. La potencia eléctrica neta obtenida en la turbina es de 758,1 kW, más 886,6 kW en la pila de combustible, empleando una concentración de glicerina alimentada de 25,9 %p.

Como se puede comprobar, con ambos procesos se obtienen unos resultados bastante parecidos, aunque el proceso ASCWR proporciona unos resultados ligeramente superiores en comparación con el proceso SCWR.

No obstante, el proceso autotérmico es más complejo a la hora de la operación, requiere una inversión mayor que el SCWR debido al tren de compresión de aire para el reformador y, además, al haber menos caudal de gas circulando por el proceso los equipos serán más pequeños.

Para completar el estudio comparativo entre ambos procesos, en el siguiente capítulo se realiza un estudio tecno-económico de ambos procesos y luego se hace una evaluación ambiental del proceso SCWR.

4.4. Referencias bibliográficas

[1] Serrera A. Estudio de la conversión termoquímica de glicerina a gas de síntesis mediante reformado con agua supercrítica. Evaluación de las aplicaciones del gas de síntesis, 2014. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

[2] Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Sanz A. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. *Int J of Hydrogen Energ*, 2011; 36: 8994-9014.

[3] Authayanun S, Arpornwichanop A, Paengjuntuek W, Assabumrungrat S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energ* 2010; 35: 6617-24.

[4] Wang H, Wang X, Li M, Li S, Wang S, Ma X. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *Int J Hydrogen Energ* 2009; 34: 5683-

90.

[5] Vaidya PD, Rodrigues AE. Glycerol reforming for hydrogen production: a review. *Chem Eng Technol* 2009; 32: 1463-9.

[6] Aspen Technology Inc., <http://www.aspentech.com>.

[7] Holderbaum T, Gmehling J. PSRK, A group contribution equation of state based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilib* 1991; 70: 251-65.

[8] Gmehling J. Present status and potential of group contribution methods for process development. *J Chem Thermodyn* 2009; 41: 731-47.

[9] Safarian S, Aramoun F. Energy and exergy assessments of modified Organic Rankine Cycles (ORCs), *Energy Reports*, 2015; 1: 1-7.

[10] Khalid F, Dincer I, Rosen M. Energy and exergy analyses of a solar-biomass integrated cycle for multigeneration, *Solar Energy*, 2015; 112: 290-299.

[11] Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Sanz A. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36: 8994–9014.

[12] Gutiérrez Ortiz FJ, Serrera A, Galera S, Ollero P. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. *Energy* 2013; 56: 193-206.

[13] Krause T, Krebs J, Ferrandon M. Fuel processing- water gas shift catalysis. Annual Progress Report, U.S. DOE Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program, 2005 (consultado en Febrero de 2015).

[14] Unemoto A, Kaimai A, Sato K, Otake T, Yashiro K, Mizusaki J, Kawadab T, Tsuneki T, Shirasakic Y, Yasuda I. Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H₂O, CO, CO₂ or CH₄, *Int. J. Hydrogen Energy* , 2007; 32: 4023–4029.

- [15] Castaldi MJ. Removal of trace contaminants from fuel processing reformat: preferential oxidation (Prox), in: K. Liu, C. Song, V. Subramani (Eds.), *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, Wiley-AIChE, New Jersey, 2010, 329–356.
- [16] Sircar S, Golden TC. Pressure swing adsorption for hydrogen production, in: K. Liu, C. Song, V. Subramani (Eds.), *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, Wiley-AIChE, New Jersey, 2010, 414–450.
- [17] Chen D, Peng H. A thermodynamic model of membrane humidifiers for PEM fuel cell humidification control, *Trans. ASME* 2005; 127: 424–432.
- [18] Choi Y, Stenger HG. Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications, *J. Power Sources*, 2004;129: 246–254.
- [19] Hou Y, Zhuang M, Wan G., The analysis for the efficiency properties of the fuel cell engine, *Renew. Energy*, 2007; 135: 1175–1186.

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA Y AMBIENTAL DEL PROCESO DE REFORMADO DE GLICERINA CON AGUA SUPERCRÍTICA

En este capítulo se realiza un análisis tecno-económico del SCWR de la glicerina, y de su versión alternativa autotérmica (ASCWR), para producir hidrógeno y electricidad. Con ello, se estima el coste total de inversión, los costes de producción y el precio de venta del hidrógeno y la electricidad, para evaluar la viabilidad de la tecnología, útil en caso de que se construyese y explotase una planta industrial.

Para completar el análisis, se ha realizado también una evaluación del impacto ambiental de la tecnología mediante un análisis de ciclo de vida. Así, se han cuantificado los impactos ambientales del SCWR, se han identificado las principales cargas medioambientales, y se han propuesto posibles mejoras del proceso, promoviendo, de este modo, una política de desarrollo sostenible.

5.1. Modelado del proceso

Para llevar a cabo la evaluación tecno-económica se precisa conocer los flujos de masa y energía dentro de los límites del sistema, que se obtienen mediante Aspen Plus, empleando los esquemas de proceso ya descritos en el capítulo anterior.

Como base de diseño, se utilizará un caudal de glicerina alimentada de 1000 kg/h. Los métodos termodinámicos seleccionados son las ecuaciones de estado del PSRK para la zona de agua supercrítica y las ecuaciones de estado de PR para el resto de la planta.

La Fig.5.1 muestra un diagrama de bloques simplificado del proceso de SCWR, donde se incluyen las principales condiciones de operación. En la versión autotérmica hay una corriente de aire a presión que entra en el reformador para oxidar parte de la glicerina y conseguir un proceso autosuficiente térmicamente. Como se observa, se han utilizado unidades de proceso comerciales como un reformador, dos reactores de water-gas shift (WGS), una unidad PSA y una pila de combustible de hidrógeno tipo PEM.

De acuerdo con el estudio previo, las condiciones óptimas para maximizar la producción de hidrógeno en el SCWR son 800°C y 240 bar. El gas de producto es una mezcla de CO, CO₂, CH₄, H₂ y SCW a 800°C y 240 bar.

El gas de purga de PSA se quema en un horno, proporcionando el calor requerido por el reactor de reformado. El gas de combustión que sale del horno a 1000 °C se utiliza para precalentar la alimentación. El gas de síntesis que sale del reformador a alta presión y temperatura, se expande en una turbina hasta 15 bar, con el objeto de recuperar energía eléctrica.

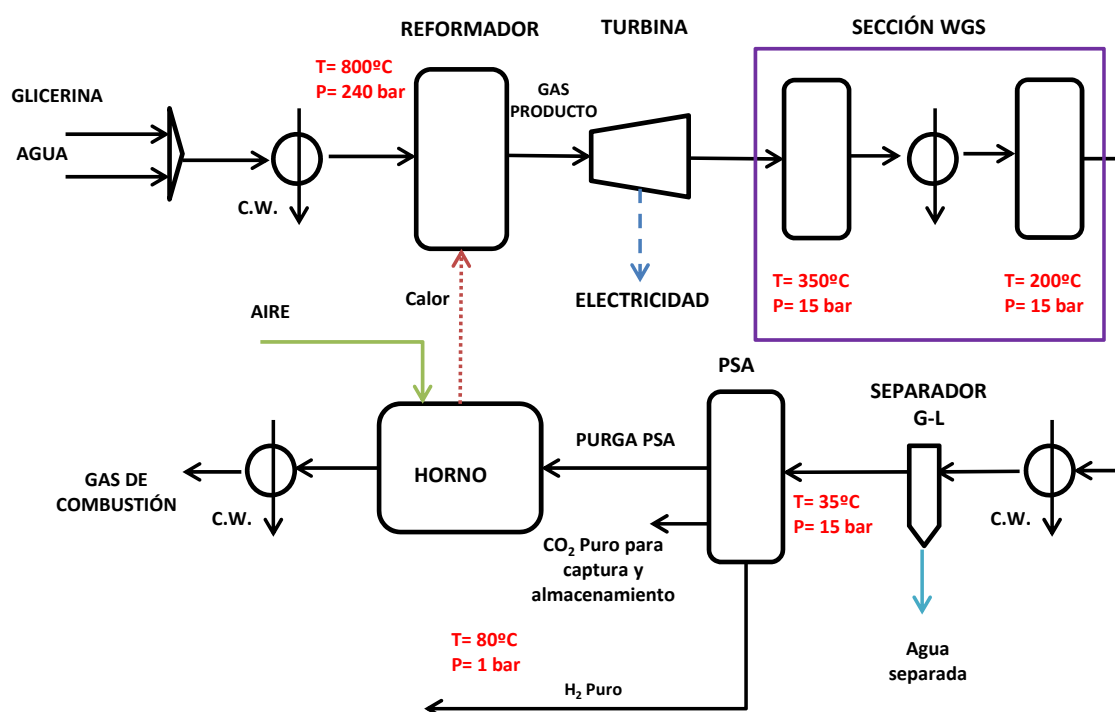


Fig.5.1. Esquema simplificado del proceso de reformado de glicerina con SCW.

Después, el gas se envía a dos reactores adiabáticos WGS para reducir la cantidad de CO y producir H₂ adicional. La diferencia con respecto a los esquemas de procesos utilizados anteriormente es que la unidad PSA dispone de un lecho adicional para regenerar el CO₂ con elevada pureza.

Con esto, la PSA permite obtener hidrógeno puro al 99,999% y una corriente de gas rico en CO₂, evitando que sea emitido a la atmósfera con el gas de combustión y minimizando las emisiones de GEI.

5.2. Evaluación tecno-económica de la producción de hidrógeno y electricidad mediante reformado de glicerina con agua supercrítica

En este apartado se realiza una evaluación tecno-económica de los procesos SCWR y ASCWR para obtener el precio de venta de los productos del proceso, y se explican la metodología seguida y las hipótesis económicas consideradas.

5.2.1. Economía del proceso de reformado con agua supercrítica

La inversión económica total de una planta industrial depende en gran medida de los costes fijos. Para estimar los costes de adquisición de los equipos de proceso se ha utilizado el software CAPCOST, y a partir de dichos costes se han evaluado los costes fijos de inversión.

Introduciendo la capacidad del equipo, la presión y temperatura de operación, el área de transferencia de calor y el material de construcción, el software evalúa el coste total del equipo instalado en un proceso químico a partir de un coste base. Dicho coste incluye el material necesario para la instalación del equipo, la mano de obra para instalar el equipo y otros costes indirectos tales como seguros, impuestos, gastos generales y costes asociados a trabajos de ingeniería. Dentro del material necesario para la instalación de un equipo se incluyen tuberías, aislamiento, soportes estructurales y el control e instrumentación.

Todos estos componentes están incorporados en el llamado coste de módulo simple (C_{BM}), que es la suma de los costes directos e indirectos asociados con la compra e instalación de equipos, y que se estiman afectándolos con un factor de multiplicación que considera los materiales específicos de la construcción y la presión operación.

El coste de módulo total (C_{TM}) se define como la suma del coste de módulo simple, los costes asociados a las contingencias y los costes de honorarios. Los valores asumidos por los costes de contingencia y honorarios son de 15% y el 3%, respectivamente.

Por tanto, el coste base total del equipo es la suma del C_{TM} y los costes de las instalaciones auxiliares, que se asumen iguales al 50% de los costes de módulo simple para las condiciones del coste base (C_{BM}^0), correspondientes a los equipos fabricados con materiales comunes y que operan a presión ambiente.

Normalmente, los costes de compra de los equipos aumentan con el tiempo debido a la inflación. Como los costes de adquisición de los equipos proporcionados por el software se basan en ofertas de proveedores comprendidas entre mayo y septiembre de 2001, hay que actualizarlos a la fecha actual. Para ello, se utilizará el índice de costes de ingeniería química de plantas (CEPCI) [1] según se expresa en la ecuación (5.1):

$$\text{Coste actual} = \text{Coste en año } x \cdot \frac{\text{CEPCI actual}}{\text{CEPCI año } x} \quad (5.1)$$

Los índices CEPCI utilizados para 2001 y diciembre de 2013 (correspondientes al valor usado en la publicación sobre la que se basa esta parte del capítulo) son 397,0 y 567,6, respectivamente.

El software CAPCOST se utilizó en casi todas las unidades de proceso, como el reformador y la turbina, que se estimaron utilizando material de aleación de alto valor. Por otro lado, para los equipos más comerciales (unidad PSA, reactores WGS catalíticos y PEMFC), se utilizaron informes de costes de libre acceso [2,3], escalándolos a la nueva capacidad por el procedimiento descrito a continuación.

La regla del factor seis décimos (6/10) [4] se utilizó para escalar a la nueva capacidad del equipo. Si el coste de una unidad de proceso se conoce en un año

anterior, se utilizará también el índice de CEPCI para tener cuenta de la inflación. La ecuación (5.2) expresa la regla del factor 6/10:

$$C_a = C_b \cdot \left(\frac{A_a}{A_b}\right)^n \quad (5.2)$$

donde:

C: coste aproximado del equipo (\$).

A: factor de tamaño de los equipos (m², kW, kg/h...).

n: exponente de tamaño (varía de 0,2 a 1,0 dependiendo del tipo de equipo).

a: equipo con capacidad (tamaño) requerida.

b: equipo con coste (\$) y capacidad (tamaño) conocidos.

Hoy en día, los sistemas de PSA convencionales todavía son caros, pero las PSA de ciclo rápido (menos de un ciclo por minuto), con recipientes de adsorción de 5 a 15 veces menores que la PSA convencional, pueden reducir significativamente el precio final (alrededor de 4-7 veces). Por lo tanto, el precio actual de la PSA podría reducirse aún más. Además, se ha supuesto que los equipos están hechos del mismo material y operan a presión y temperatura de las unidades simuladas usando los valores reales. Por otro lado, no se han considerado los costes relativos a la regeneración de los lechos adsorbentes de la PSA ni la sustitución del catalizador en los reactores WGS, aunque no son demasiado altos. Así, cabe destacar que la vida útil esperada de los adsorbentes en la PSA puede ser más de 12 años.

Los costes fijos de operación se calculan como un porcentaje del coste base total mientras que los costes de operación variables se calculan a partir del coste de los consumibles del proceso de reformado. Los costes de inversión y operación, así como los ingresos obtenidos por la venta de los productos, conducen a los costes de producción específicos antes o después de impuestos para los productos considerados en cada caso.

Aparte de la energía eléctrica generada en la turbina, se pueden tener diferentes productos en la planta: (1) la producción de hidrógeno para la venta como materia prima, y (2) el uso de la electricidad en una PEMFC alimentada con el hidrógeno generado. En la primera opción, los productos para la venta son la electricidad generada en la turbina y el hidrógeno. En el segundo caso, el único producto es la potencia eléctrica generada tanto en la turbina como en la pila de combustible.

La electricidad producida puede ser considerada renovable, ya que proviene de la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales, y no hay fuentes de calor externa en los procesos SCWR y ASCWR diseñados.

De este modo, se podría vender y exportar a la red eléctrica convencional a un precio superior al de la electricidad procedente de combustibles fósiles, de forma similar que la electricidad producida por la combustión de biogás de vertedero en un motor [5,6].

En este capítulo, se ha estudiado y descrito con más detalle la primera opción, si bien los resultados finales de la segunda opción también se muestran.

Una vez calculados los costes de inversión y de operación para cada proceso, el precio de venta mínimo del hidrógeno (precio de equilibrio, sin ganancias ni pérdidas) será el que permita recuperar la inversión inicial más una tasa de retorno del 10%, considerando el 100% de la financiación de capital (no se pide dinero prestado al banco).

La inversión de capital se realiza aportando un 50% al comienzo del primer año, y el otro 50% al final del primer año.

Utilizando una metodología estándar de flujo de caja descontado [4], el precio de equilibrio se ha calculado como el precio de venta de hidrógeno que hace que el

valor neto presente del proyecto sea igual a cero, para una planta con 20 años de vida útil y un período de construcción de 1 año.

Se ha considerado también un capital de trabajo con coste equivalente al de 1 mes de operación y una depreciación de bienes lineal de 10 años, con un precio residual despreciable.

Finalmente, se ha tomado como coste de glicerina cruda un valor base de 0,1 \$/kg [7,8].

El precio de venta del hidrógeno también se ve afectado por los ingresos obtenidos por la venta de otros coproductos en la planta, es decir, la energía eléctrica. El precio de venta de la electricidad se ha fijado en 0,2 \$/kWh [9].

5.2.2. Balances de materia y energía

Los balances de materia y energía son esenciales para el análisis técnico-económico con el fin de evaluar las entradas y salidas de materia y energía en los equipos del sistema.

La potencia neta de la turbina se ha calculado como la potencia obtenida menos la potencia requerida en los compresores, ventiladores y bombas. La conversión de la energía eléctrica en mecánica, y viceversa, se ha considerado del 100%.

Las Tablas 5.1 y 5.2 muestran el balance de materia y energía de los procesos SCWR y ASCWR obtenidos con Aspen Plus.

En el SCWR de la glicerina, se obtiene una potencia eléctrica neta de 718,4 kW y 58,6 kg/h de hidrógeno operando a una temperatura de reformado de 800°C y una concentración de glicerina alimentada del 26,5 %p. Si todo el H₂ se convirtiese en electricidad mediante la PEMFC la eficiencia energética sería de 35,8% [10].

Consumo de energía (kW)		Flujos de materia de entrada (kg/h)	
P1	44,8	Gly	1000,0
P2	0,1	W	2774,9
P3	$4,7 \cdot 10^{-3}$	Air	3865,6
P4	$5,8 \cdot 10^{-3}$	CW01	20009,9
P5	0,2		
FAN1	12,4		
FAN2	12,8		
R	-0,1		
Potencia obtenida (kW)		Flujos de materia de salida (kg/h)	
TURB	-788,7	G4	5029,2
		CW5	20009,9
		H2	58,6
		SW	2552,6
NETO	-718,4		0,00

Tabla 5.1 Balance de materia y energía del proceso de reformado de glicerina con agua supercrítica optimizado.

Consumo de energía (kW)		Flujos de materia de entrada (kg/h)	
P1	45,93	Gly	1000,00
P2	0,09	W	2865,40
P3	$5,1 \cdot 10^{-3}$	Air	3532,85
P4	$5,9 \cdot 10^{-3}$	Air3	247,29
P5	0,35	CW01	20161,22
FAN1	11,32		
FAN2	12,99		
C1-C5 + COOL	12,10		
Potencia obtenida (kW)		Flujos de materia de salida (kg/h)	
TURB	-838,0	G5	4916,22
		CW5	20161,22
		H2	59,52
		SW	2669,80
NETO	-758,1		0,0

Tabla 5.2 Balance de materia y energía del proceso de reformado autotérmico de glicerina con agua supercrítica optimizado.

Del mismo modo, la eficiencia energética de la alternativa autotérmica ASCWR es de 36,0%. La potencia eléctrica neta obtenida en el ASCWR es de 711,2 kW y se

producen 59,5 kg/h de hidrógeno, con una concentración de glicerina alimentada de 25,9%p [11].

Como se puede comprobar, se obtienen resultados similares en ambos procesos aunque la opción de ASCWR parece ser ligeramente superior en cuanto a eficiencia energética.

5.2.3. Análisis económico de los procesos SCWR y ASCWR

Los costes de módulo simple para todos los equipos obtenidos mediante el software CAPCOST [4] se muestran en la Tabla 5.3. Asimismo, la Tabla 5.4 incluye también los costes de contingencia y de honorarios, costes de los servicios, así como el coste base total.

Proceso	SCWR	ASCWR
Equipo	Coste (k\$)₂₀₁₃	Coste (k\$)₂₀₁₃
P1	114,3	116,1
HE1- HE9	1350,0	1485,2
COMPRESOR	-	307,3
R+FURNACE	2537,3	2584
TURB	2130,9	2185,5
PSA	1263,1	1356,8
SEP L-G	78,3	78,3
WGS	590,5	604,4
P2	21,2	21,2
FAN1	27,6	27,6
TOTAL	8114,2	8766,4
Pila de combustible PEM(*)		
Bombas y ventiladores	44,0	44,0
Intercambiadores de calor	71,5	214,4
Pila de combustible	1699,6	1724,8
TOTAL	9929,3	10749,6

(*)Coste asociado a la pila de combustible sólo si el hidrógeno es convertido en electricidad y no se vende como tal.

Tabla 5.3. Costes de módulo simple de los equipos principales de los procesos SCWR y ASCWR

Costes de capital (k\$)	SCWR	ASCWR
C_{BM}^0 (coste de módulo simple para condiciones base)	4337	4794
C_{BM} (coste de módulo simple)	8114	8766
Servicios auxiliares	2168	2397
Contingencias y honorarios	1461	1578
Coste base total	11743	12741
Coste total de inversión(TIC)* (k\$)	11743	12741

(*) Si el hidrógeno se transformase en electricidad en la pila, el TIC aumentaría hasta 14,34 M\$ y 15,58 M\$ para el SCWR y ASCWR, respectivamente.

Tabla 5.4. Coste de inversión total de las plantas de reformado SCWR y ASCWR.

Por otra parte, los costes de operación se dividen en fijos y variables. Los costes de operación fijos se estiman como un porcentaje del TIC, y los variables dependen del consumo de materias primas y servicios [4, 12]. Por lo tanto, los costos operativos fijos son independientes de la tasa de producción de la planta. La Tabla 5.5 muestra el desglose de los costes de operación suponiendo 8000 horas de operación al año.

Costes de operación fijos (k\$)	%TIC	SCWR	ASCWR
Mano de obra	1,56	171	190
Mantenimiento	1,50	165	183
Gastos generales	3,07	337	375
Gestión y operación	0,44	48	54
Marketing y logística	1,32	145	161
Seguros	0,50	55	61
Total	8,39	922	1024
Costes de operación variable (k\$)	Coste	SCWR	ASCWR
Glicerina (\$/kg)	0,1	800	800
Agua desionizada (\$/t)	1,6	36	37
Electricidad (\$/kWh)	0,07	39	71
Agua de refrigeración (\$/t)	0,012	2	2
Total		877	910
Coste total de operación (k\$/año)		1798	1934

Tabla 5.5. Costes de operación fijos y variables del proceso SCWR y ASCWR

La precisión esperada de esta estimación de los costes es de $\pm 30\%$, un valor típico en este tipo de estudios [12]. Los costes de inversión asociados al subsistema de la pila de combustible PEM se consideraron sólo para la opción de convertir todo el hidrógeno obtenido en electricidad renovable.

La Fig.5.2 muestra un desglose de los costes anuales totales de los dos procesos de reformado, en caso de anualizar los costes totales de capital a una tasa del 7% durante la vida útil del proyecto (20 años).

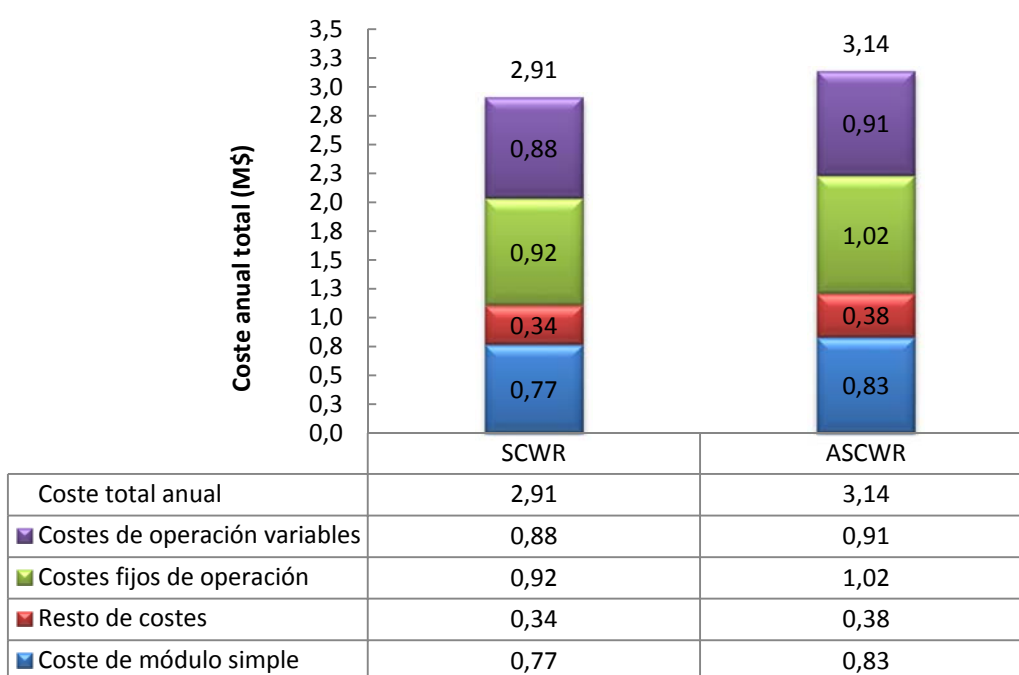


Fig.5.2. Desglose del coste anual de reformado para el SCWR y ASCWR

En el caso de ASCWR, los costes de inversión (módulo simple) son más altos que en el SCWR porque la alternativa autotérmica requiere más unidades de proceso, como el compresor de aire. Hay que tener en cuenta que los costes de operación variables son específicos, por lo que es necesario multiplicarlos por los caudales máxicos o kWh de electricidad consumida. Con respecto a los costes de operación, el ASCWR necesita más electricidad a pesar de que la carga de alimentación específica requerida sea inferior que la del SCWR (kg/h de glicerina alimentada por kg/h de

hidrógeno producido). Esto explica por qué el coste anual de reformado es más caro en caso del proceso autotérmico.

Mediante un análisis de flujo de caja descontado, se ha determinado el precio mínimo de venta de una unidad de masa de hidrógeno. Las suposiciones que se han tomado para el análisis son: (1) los plazos de construcción y operación son 1 y 19 años respectivamente; (2) la planta opera 8.000 h por año; (3) la tasa de impuestos es del 30%; (4) la tasa de retorno del proyecto es del 10%, y (5) las inversiones iniciales son el terreno (calculado como el 6% de los costes base totales) y el capital circulante o de explotación.

De acuerdo al análisis de flujo de caja, el hidrógeno producido en el proceso SCWR debe venderse a 5,36 \$/kg para cumplir con todos los requisitos impuestos, lo que indica que el proceso será rentable con un precio de venta de hidrógeno superior a este precio de equilibrio. Para estimar el precio de hidrógeno producido por el ASCWR se ha seguido el mismo procedimiento, teniendo en cuenta los nuevos equipos, especialmente el compresor de cinco etapas para suministrar aire a alta presión al reformador. Así, el hidrógeno tendría un precio de venta mínimo de 5,75 \$/kg. En definitiva, el hidrógeno debe venderse a 0,39 \$ por kg de H₂ más que en el proceso de SCWR. Se concluye que el proceso SCWR es más competitivo que ASCWR.

La Fig.5.3 muestra la evolución del flujo de caja descontado acumulado durante la vida útil de la planta para los dos procesos estudiados.

El diagrama se realiza tomando como "año cero" el año de construcción de la planta. Al principio, el flujo de caja es negativo debido al desembolso inicial por el terreno (adquirido a finales del año 0) y la inversión fija (50% total). Cuando el proceso está listo para empezar, hay una cantidad de dinero adicional a tener en cuenta, aparte del resto de los costes de capital (otro 50% del total), que es el capital circulante.

Por ello, el primer año es el punto con el flujo de caja más desfavorable en toda la vida útil de la planta. Sin embargo, cuando la producción se inicia en el segundo año, se empieza a tener ingresos por las ventas del hidrógeno y la electricidad, y la inversión se va recuperando con una tasa interna de retorno del 10%. Después de diez años, el flujo de caja se recupera más lento debido a que la depreciación de los bienes materiales ya no se contabiliza.

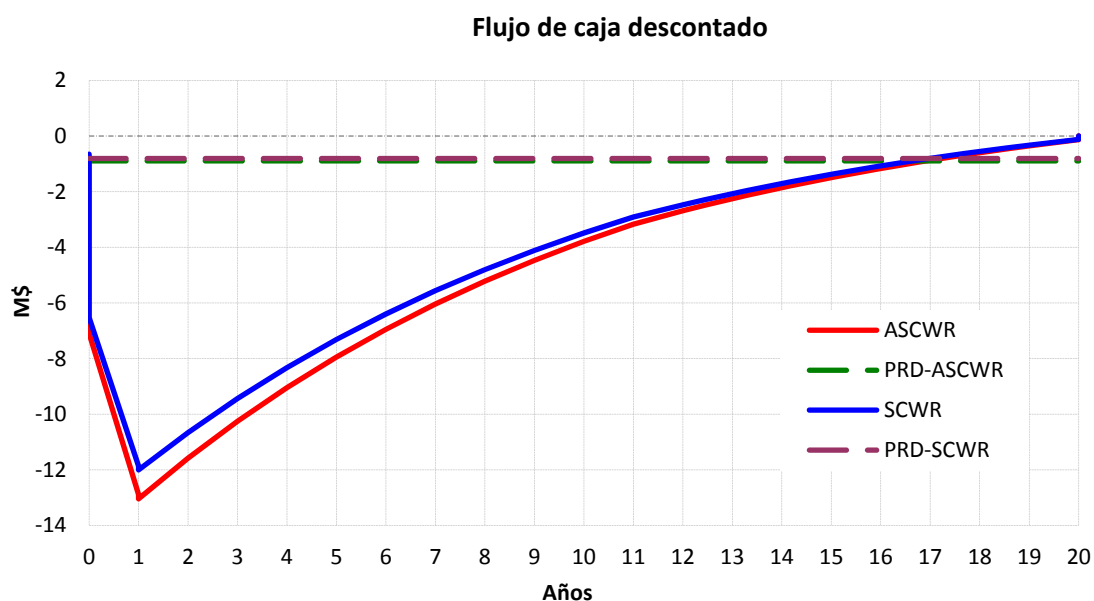


Fig.5.3. Flujo de caja descontado del SCWR y ASCWR a lo largo de la vida útil de la planta.

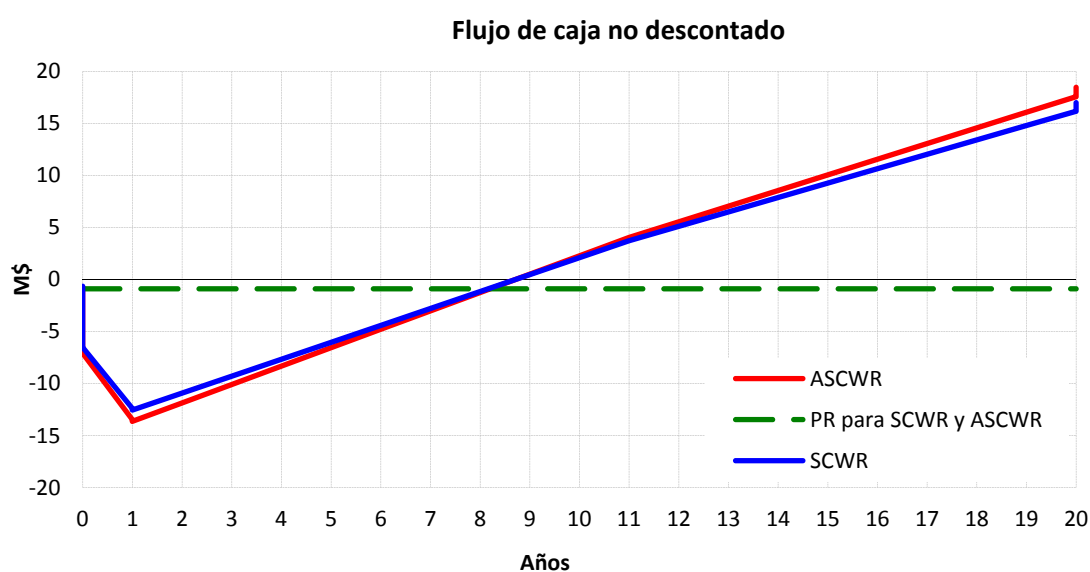


Fig.5.4. Flujo de caja del SCWR y ASCWR a lo largo de la vida útil de la planta.

El flujo de caja no descontado, que se muestra en la Fig.5.4, comienza teniendo un valor negativo pero, a diferencia del flujo de caja descontado, se hace positivo a partir de un determinado año de la vida útil de la planta. Al principio, el SCWR tiene un flujo de caja superior a la del ASCWR porque la inversión inicial es menor, pero el ASCWR termina con un mayor flujo de efectivo debido a que los dos proyectos tienen la misma tasa de retorno (10%).

El periodo de recuperación (PRD en la Fig.5.3 y PR en la Fig.5.4), es el número de años que se tarda en recuperar la inversión inicial de un proyecto descontando el terreno y el capital circulante. Para que un proyecto sea rentable, dicho periodo debe ser inferior a la vida útil del proyecto. Como se observa en las Fig.5.3 y 5.4, el periodo recuperación no descontado (PR) y el periodo recuperación descontado (PRD) de ambas plantas son 7,5 y 15,5 años, respectivamente, desde el comienzo de la producción.

En este análisis del caso base se ha supuesto que se tiene suficiente capital para no pedir un crédito al banco (100% de financiación de capital). Sin embargo, un caso más realista sería el de financiar parte del capital inicial necesario. Por tanto, si el 50% del capital requerido se tomase prestado del banco, con anualidades a devolver fijas, al 7% de interés real con un plazo de amortización de 10 años (tiempo de depreciación), el precio de venta del hidrógeno resultante sería de 4,93 \$/kg para el proceso SCWR. En caso de financiar el 100% de la deuda con el 7% de interés en 10 años, el precio del H₂ disminuye a 4,67 \$/kg H₂. Considerando la financiación de la deuda, el factor de recuperación de capital uniforme fue de un 14,24%. Por lo tanto, a pesar del coste vinculado a la financiación de la deuda, mediante la modificación del modo de financiación de la planta, la inversión inicial en el año cero y el tiempo de amortización son menores al disminuir el uso de los fondos propios. Por lo tanto, el VAN (valor actual neto) aumenta a una tasa de retorno determinada cuando se dispone de un crédito bancario.

Por otro lado, si el único producto es la electricidad generada en la turbina y la PEMFC, es necesario un precio mínimo de venta de 0,31 \$/kWh y 0,33 \$/kWh para los

procesos SCWR y ASCWR, al realizar otro análisis de flujo de caja descontado, en las mismas condiciones y supuestos utilizados para el caso de producir electricidad en la turbina e hidrógeno para venderlo directamente.

5.2.4. Análisis de sensibilidad

El método de estimación de costes que se ha utilizado en este análisis tiene una precisión esperada de aproximadamente un $\pm 30\%$.

Por lo tanto, para superar posibles errores cometidos en la estimación de los costes fijos de la planta, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad con el que se evalúe el efecto de la incertidumbre en los costes de capital fijo ($\pm 30\%$) sobre el precio de venta del hidrógeno en el escenario base.

Como resultado, el precio de hidrógeno varía un $\pm 1,34$ \$/kg H₂ en el SCWR y un $\pm 1,45$ \$/kg H₂ en ASCWR para una variación del TIC de un $\pm 30\%$. Los resultados muestran que el proceso ASCWR no puede competir en precio de venta con el SCWR (Fig.5.5).

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el precio de hidrógeno de los dos procesos pueden incluso solaparse, dependiendo de la incertidumbre de cada uno.

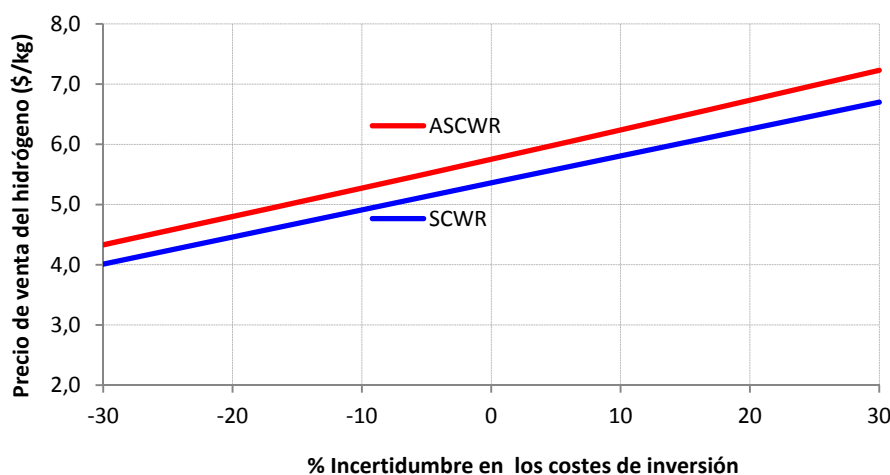


Fig.5.5. Análisis de sensibilidad del mínimo precio de venta del hidrógeno en base a la incertidumbre de los costes de inversión.

Asimismo, el precio de la glicerina también puede cambiar en función de los precios de biodiesel y electricidad en el mercado y, por tanto, variará el precio de hidrógeno. Para estudiar este efecto, se ha variado el precio de la glicerina en $\pm 50\%$, lo que implica un cambio de $\pm 0,86$ $\$/\text{kg H}_2$ en el precio de hidrógeno (Fig.5.6) en ambos procesos.

Del mismo modo, cuando el precio de la electricidad varía un $\pm 50\%$, el precio de hidrógeno fluctúa un ± 1.35 $\$/\text{kg H}_2$ (Fig.5.7) en ambos procesos.

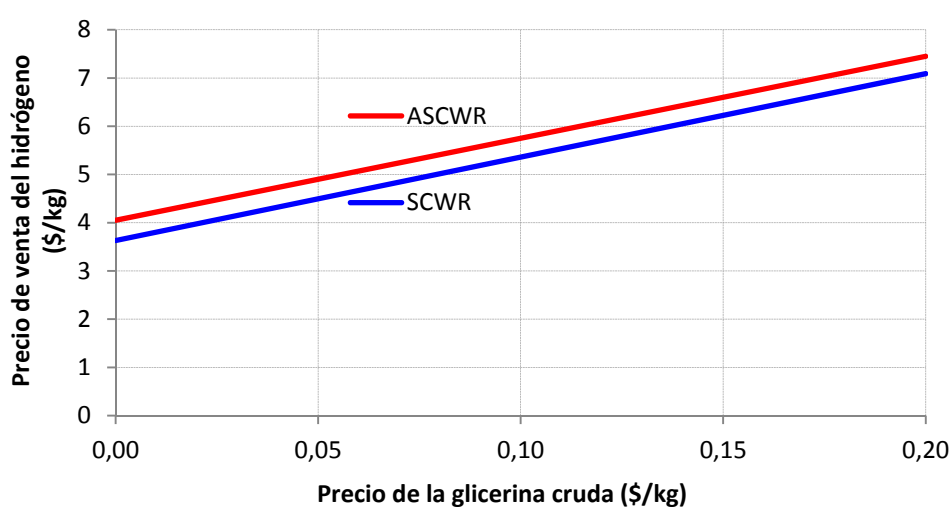


Fig.5.6. Análisis de sensibilidad del mínimo precio de venta del hidrógeno en base al precio de la glicerina cruda.

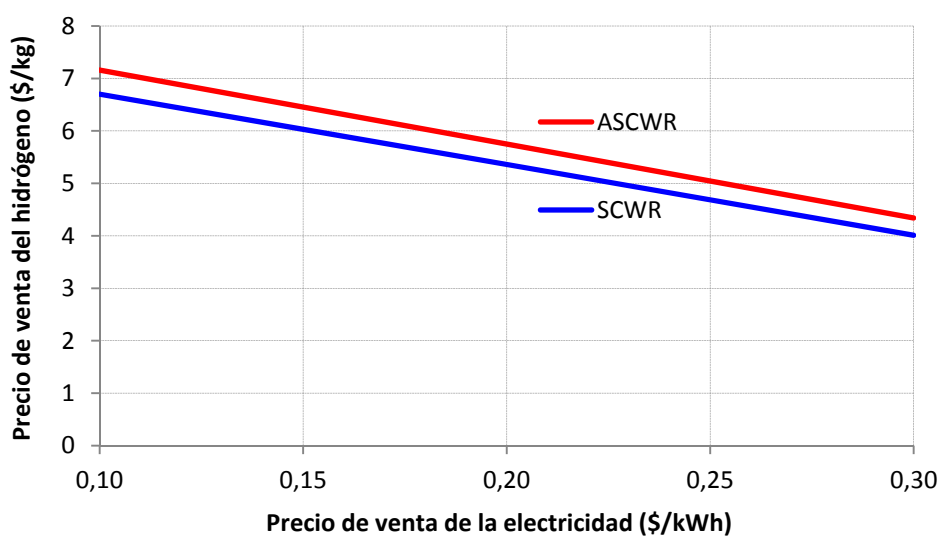


Fig.5.7. Análisis de sensibilidad del mínimo precio de venta del hidrógeno en base al precio de la electricidad.

Este análisis indica que el precio de venta de hidrógeno es más sensible al precio de la electricidad que al precio de glicerol, aunque a pesar de la incertidumbre, el precio de venta mínimo del hidrógeno esta cerca de los precios de mercado, como se explica en el siguiente apartado.

5.2.5. Comparación de resultados con otros procesos

Resulta necesario comprobar si el proceso de reformado de glicerina con agua supercrítica es competitivo, en cuanto a precio de venta del hidrógeno, frente a otros procesos de producción que usan tecnologías diferentes. La Tabla 5.6 recoge el precio actual de hidrógeno comprimido y distribuido para otras tecnologías, donde se citan las referencias de cada una de ellas [13-21].

Hay que tener en cuenta que los documentos citados utilizan a veces diferentes metodologías de estimación de costes y el precio se da en la fecha de publicación. No obstante, dan una idea aproximada de los precios de mercado del hidrógeno.

Proceso/Tecnología	Precio de venta de H ₂ (\$/kg)	Referencia
Reformado con vapor del metano	4,0-5,0	[13, 14,15]
Reformado en pilas de carbonato fundido	8,0-9,0	[14]
Gasificación de la madera	10,0-12,0	[14]
Gasificación de paja	4,0-6,0	[16]
Reformado con vapor del metanol	3,0-4,0	[15]
Reformado con vapor de bioetanol	4,0-5,0	[17]
Electrolisis del agua	8,4-12,2	[13]
Electrolisis con energía eólica	7,0-10,0	[18,19]
Electrolisis con hidroelectricidad	5,4-7,9	[20]
Fermentación oscura biológica	4,0-5,0	[19]
Electrolisis con energía nuclear	3,8-5,4	[20]
Ciclo solar termoquímico	6,7-11,6	[20]
Energía fotovoltaica más eólica	12,0-13,0	[21]

Tabla 5.6. Precio de venta de hidrógeno para diferentes tecnologías.

Como muestra la Tabla 5.6, el proceso tradicional de reformado de metano con vapor es el más competitivo, ya que es una tecnología totalmente probada, establecida y bien conocida. Asimismo, el reformado del metanol con vapor tiene también un coste de producción de hidrógeno relativamente bajo. Sin embargo, ambas tecnologías utilizan recursos no renovables y se asocian con altas emisiones de CO₂ a la atmósfera. Otras tecnologías emergentes muy prometedoras para producir hidrógeno son los procesos bioquímicos como la fermentación biológica. Este método produce hidrógeno renovable con bajas emisiones y bajo coste de inversión. Sin embargo, esta tecnología se ha probado sólo a escala de laboratorio y es difícil de industrializar porque la fermentación biológica es extremadamente difícil de mantener, y tanto el coste como el tiempo para la puesta en marcha son elevados, además de que se generan aguas residuales peligrosas con alta DQO.

La electrólisis del agua con energías renovables (eólica o hidroeléctrica) son los procesos menos competitivos debido a los elevados consumos de energía eléctrica que se requieren para romper una molécula de agua.

Por otra parte, el ciclo termoquímico solar es también bastante caro, además de que la mayoría de los ciclos termoquímicos requieren calor a altas temperaturas, lo que restringe la disponibilidad y flexibilidad de las tecnologías termosolares existentes. Igualmente, las pilas de combustible de carbonato fundido convencionales producen calor, electricidad e hidrógeno, pero con un alto coste de producción.

El reformado de bioetanol con vapor puede ser un proceso competitivo aunque el coste del catalizador, que, por lo general, está basado en metales preciosos, es un inconveniente para este proceso. Del mismo modo, la gasificación de la biomasa depende en gran medida de la materia prima, cuyo coste de preparación y secado pueden llegar a ser elevados (más barato para el arroz y el trigo de la paja, y más caro para la madera).

Como resultado de este estudio comparativo, el SCWR y ASCWR parecen ser, a priori, muy competitivos en comparación con otras tecnologías renovables. Sin

embargo, en la actualidad, parece que no pueden competir con el hidrógeno fósil tradicional. Además, hay que tener en cuenta que el hidrógeno producido por el SCWR y ASCWR no está comprimido y distribuido. Los costes de compresión y del transporte de hidrógeno son unos 0,18 \$/kg para un camión cisterna criogénico, 2,09 \$/kg para trailers de gas y 2,94 \$/kg para un transporte por tuberías [15].

No obstante, a pesar de este aumento del precio, el hidrógeno renovable producido a partir del SCWR y ASCWR sigue siendo competitivo con respecto a otras tecnologías, especialmente las renovables.

5.3. Análisis de ciclo de vida de la producción de hidrógeno y electricidad mediante reformado de glicerina con agua supercrítica

Para la evaluación medioambiental, se ha utilizado la metodología del Análisis de Ciclo de Vida (ACV). El ACV es una herramienta útil para evaluar los aspectos ambientales de un producto al considerar los impactos potenciales de todas las etapas del proceso productivo [22]. El análisis de ciclo de vida permitirá comparar la sostenibilidad de la tecnología SCWR con otras alternativas de producción de hidrógeno entre sí, así como identificar los elementos críticos del proceso. Para realizar este estudio se ha utilizado el software de evaluación de ciclo de vida SimaPro 8.0 [23] para recopilar, analizar y poner de manifiesto los aspectos ambientales de los productos, siguiendo las recomendaciones de la normativa ISO 14040/44.

5.3.1. Metodología del análisis de ciclo de vida

Según la norma ISO-14044 [24], un análisis de ciclo de vida consta de cuatro etapas interrelacionadas entre sí, que se explican a continuación:

1. Definición de objetivos y alcance del estudio: en esta fase se definen claramente el objetivo del análisis, la unidad funcional (UF) y los límites del sistema (LS).

2. Inventario del ciclo Vida (ICV): aquí se cuantifican la entradas y salidas de materia y energía del proceso dentro de los LS.
3. Evaluación del impacto del ciclo de vida (ECV): en esta etapa se evalúan los impactos ambientales de los flujos de materia y energía identificados en el análisis ICV siguiendo tres pasos: (i) clasificación de las categorías de impacto, (ii) caracterización de los datos de inventario cuantificando sus contribuciones a las diferentes categorías de impacto, y (iii) normalización y ponderación de resultados.
4. Interpretación de resultados: en la etapa final se evalúan los resultados obtenidos y se proponen mejoras mediante la identificación de puntos desfavorables del proceso en base a los resultados de ICV y ECV.

5.3.1.1. Definición de objetivos y alcance del estudio

El objetivo de este estudio es evaluar desde un punto de vista energético y ambiental todas las etapas involucradas en la producción de hidrógeno y electricidad mediante el reformado de glicerina con agua supercrítica. Además, como objetivo adicional, se va a comparar el perfil ambiental del SCWR con el de otras tecnologías de producción de hidrógeno.

Todas las entradas y salidas del sistema se han calculado tomando una base de cálculo, lo que permite comparar sistemas diferentes entre sí. La base de cálculo seleccionada, también conocida como unidad funcional (UF), es 1 kg de hidrógeno producido, que es lo más usual en este tipo de sistemas [25]. Por tanto, todos los balances de materia y energía, las emisiones y los consumos se han calculado por kg de hidrógeno producido.

Por otra parte, es importante definir bien los límites del sistema (LS), que determinarán las unidades de proceso a incluir en la evaluación ambiental. Los límites

del sistema seleccionados para el ACV del SCWR de la glicerina se muestran en la Fig.5.8.

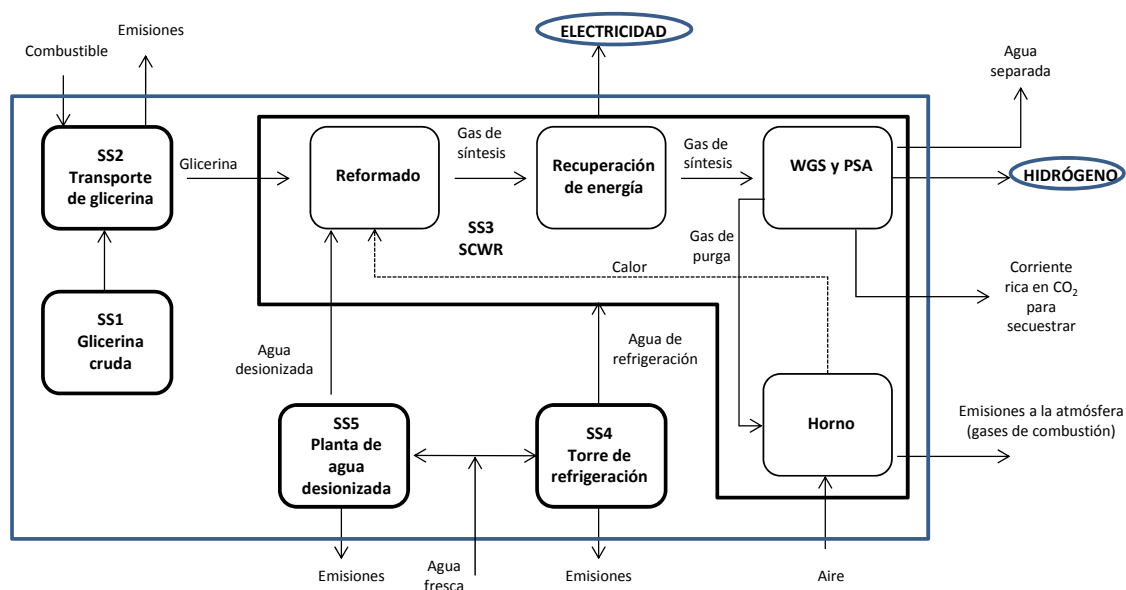


Fig.5.8.Límites de batería seleccionados para el estudio ambiental del SCWR.

Como se puede comprobar en la Fig.7.2, se ha seguido una aproximación denominada “de la cuna a la tumba”, en la que se comienza con la producción de glicerina y se termina en los bioproductos finales. El sistema global se ha dividido en 5 subsistemas: materia prima (SS1), transporte de la glicerina a la planta de SCWR (SS2), proceso de reformado con agua supercrítica (SS3), torre de refrigeración para ahorrar agua de refrigeración (SS4) y, finalmente, la unidad de producción de agua desionizada (SS5). La construcción, recepción y puesta en marcha de la planta no se han considerado en este estudio. No obstante, el impacto de estas fases con respecto al impacto total del sistema es despreciable [26].

La glicerina cruda es un subproducto de la industria del biodiesel y tendrá, por tanto, una serie de cargas ambientales asociadas que deben ser contabilizadas en este análisis [27]. Cuando se utiliza la glicerina como materia prima (SS1), el impacto ambiental del proceso de producción de biodiesel debe tenerse cuenta: cultivo de biomasa, pretratamiento de la biomasa, extracción del aceite, proceso de refinado del

aceite, reacción de transesterificación y purificación de la glicerina. Todas estas etapas tienen un impacto ambiental negativo sobre la glicerina, aunque en la fase de cultivo de la biomasa parte del CO₂ es absorbido para el crecimiento de las plantas.

El subsistema 2 (SS2) comprende el transporte de la glicerina purificada de la planta de biodiesel a la planta de reformado supercrítico. El transporte de la materia prima se realiza mediante camiones, que consumen combustible fósil y generan emisiones atmosféricas. Los datos de emisión se han extraído de la base de datos del software SimaPro, modelando el SS2 como un “camión de 28 toneladas tipo B250”, asumiendo una distancia media de trayecto de 50 km. El uso de combustibles de base biológica, como el biodiesel o el bioetanol, reduciría el impacto ambiental de este subsistema, pero en la base de datos de la versión utilizada de este software no está disponible esta opción.

En cuanto a la fase de reformado (SS3), se genera energía eléctrica en la turbina, que se puede vender y exportar a la red eléctrica convencional. Además, puede considerarse como electricidad renovable porque proviene de fuentes que no provocan un impacto ambiental severo como la glicerina. La electricidad verde generada tiene cierto impacto ambiental, pero mucho menor que el que produce la electricidad fósil. Además, para reducir las emisiones de CO₂, se puede capturar gran parte de este gas de efecto invernadero (GEI) gracias a la PSA, que genera una corriente rica en dióxido de carbono.

Finalmente, el sistema de agua de refrigeración (SS4) consiste en una torre de refrigeración de tiro natural, y el sistema de agua desionizada está formado por un módulo de ósmosis inversa (SS5).

5.3.1.2. Inventario del ciclo de vida (ICV)

El ICV incluye una recopilación de todos los datos necesarios para cuantificar todas las entradas y salidas relevantes en el sistema referidos a la unidad funcional (IF). El software Aspen Plus se ha utilizado para resolver el balance de materia y energía del

proceso SCWR usando el método PSRK para la zona supercrítica y el método PR para el resto [28,29], como se hizo en capítulos anteriores.

La Fig.5.9 muestra el diagrama de proceso simulado en Aspen Plus, cuya diferencia con el usado en el análisis tecno-económico radica en que se ha considerado que todo el hidrógeno puro se destina a la venta y se ha eliminado la pila de combustible. Las especificaciones de todos los demás equipos son idénticas y se pueden ver en el capítulo 3 de esta tesis.

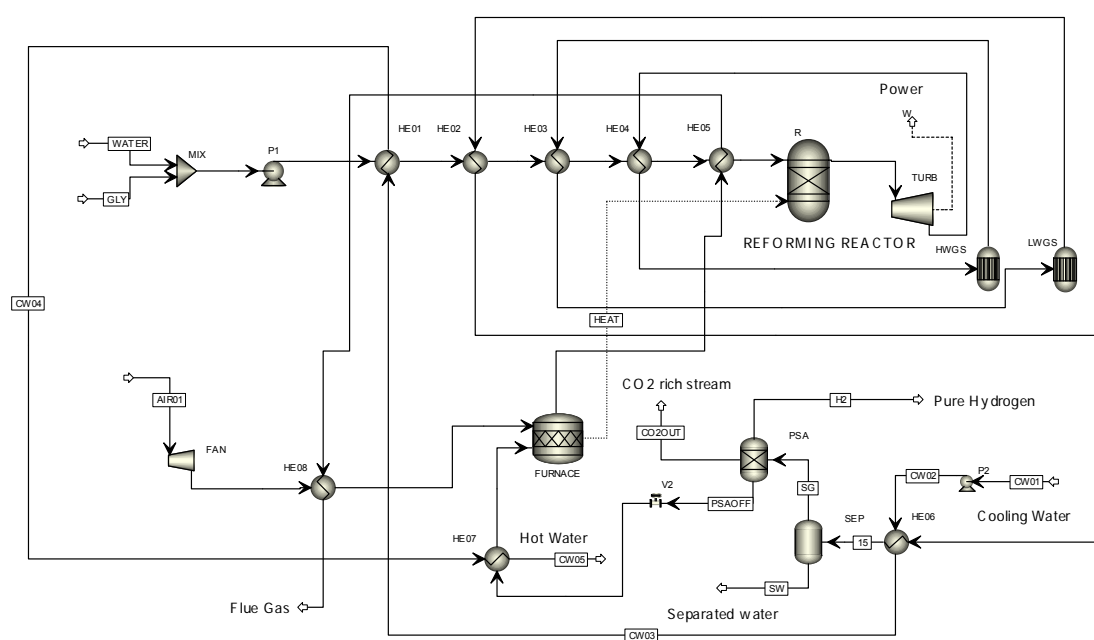


Fig.5.9. Diagrama de flujo del SCWR para producir hidrógeno y electricidad renovable.

5.3.1.3. Evaluación del impacto del ciclo de vida (ECV)

En la fase de evaluación del impacto de un ACV se asignan los datos recogidos en el inventario del ciclo de vida a las diferentes categorías de impacto ambiental, sus correspondientes indicadores y la ponderación de los impactos potenciales destacando los más importantes, a fin de evaluar el comportamiento medioambiental del sistema estudiado [30].

La caracterización ambiental de la producción de hidrógeno y electricidad mediante reformado de glicerina con agua supercrítica se ha llevado a cabo teniendo en cuenta las siguientes categorías: agotamiento de los recursos abióticos (ADP), agotamiento de la capa de ozono (PAO), potencial de calentamiento global (GWP), potencial de acidificación (AP), potencial de eutrofización (EP), potencial de formación de oxidantes fotoquímicos (POFP), y la demanda de energía acumulada (CED).

El indicador CED representa la demanda de energía, evaluada como energía primaria durante ciclo de vida completo de un producto. Particularmente, como la energía demandada en este caso es de origen fósil, el indicador CED estará muy ligado al calentamiento global y el agotamiento de los recursos fósiles [31].

Los potenciales de impacto se han evaluado tomando el método “CML línea de base 2000” [32]. Una diferencia importante entre los diferentes métodos de evaluación de impacto reside en la opción de analizar el último efecto del impacto ambiental “endpoint”, o bien, considerar los efectos intermedios, “midpoint”. Las categorías de impacto ambiental intermedias permiten, por lo general, modelos de cálculo que se ajustan mejor a la intervención ambiental. Estas categorías proporcionan una información más detallada de qué manera y en qué punto se afecta al medio ambiente. Las categorías de impacto finales son variables que afectan directamente a la sociedad y son más comprensibles a escala global. Sin embargo, la metodología para cuantificar el efecto último no está muy desarrollada ni existe el suficiente consenso científico [33]. Por todo ello, se han seleccionado categorías de impacto intermedias.

5.3.2. Resultados y discusión

La Tabla 5.7 resume los principales resultados del SCWR de la glicerina para producir hidrógeno verde y electricidad renovable, obtenidos de la simulación de la planta realizada en Aspen Plus.

Los datos correspondientes a los procesos auxiliares como el sistema de agua desionizada y el abastecimiento de agua de refrigeración, así como el transporte y la producción de electricidad se han tomado de la base de datos ecoinvent [34], disponible dentro del propio software SimaPro. Por otro parte, el perfil ambiental de la glicerina se ha tomado de otra fuente [35].

Entradas	Valor	Unidades
<i>De la tecnosfera</i>		
Glicerina (SS1)	16,15	kg
Transporte de glicerina (SS2)	807,5	kg·km
<i>Del medio ambiente</i>		
Aire (SS3)	58,07	kg
Agua para torre de refrigeración (SS4)	43,21	kg
Agua para desionización (SS5)	44,82	kg
Salidas		
<i>Productos</i>		
Hidrógeno (UF)	1,00	kg
Electricidad neta	10,66	kWh
<i>Emisiones atmosféricas</i>		
O ₂ (SS3)	1,83	kg
NO (SS3)	0,008	kg
NO ₂ (SS3)	trace	kg
N ₂ O (SS3)	trace	kg
N ₂ (SS3)	44,54	kg
CO ₂ (SS3)	6,70 (22,96)*	kg
H ₂ O (SS3)	7,79	kg
<i>Emisiones hídricas</i>		
Agua separada de proceso (SS3)	40,93	kg

* Emisiones de CO₂ sin captura en la PSA

Tabla 5.7. Inventario del proceso SCWR por unidad funcional.

Aunque la unidad funcional seleccionada es 1 kg de H₂ producido, el proceso SCWR tiene como producto no sólo hidrógeno, sino también electricidad, es decir, se

obtienen dos productos. Al evaluar este tipo de sistemas multiproducto, hay que utilizar una metodología de asignación con el fin de distribuir los datos de inventario del ciclo de vida y las cargas ambientales asociadas entre los distintos productos del proceso [36]. Debido a la diferente naturaleza de los productos (materia y energía) y a la naturaleza comercial del sistema, en este estudio se ha escogido un método de asignación basado en los valores económicos. Teniendo en cuenta el precio de venta de los productos (8,0 €/kg H₂ y 0,21 €/kWh [37]) y su producción (1 kg de H₂ y 10,66 kWh), el resultado es de 8,00 €/FU para el hidrógeno y 2,3 €/FU para la electricidad. Por tanto, los factores de asignación proporcional utilizados para el bio-hidrógeno y la bio-electricidad del sistema estudiado son 0,78 y 0,22, respectivamente.

5.3.2.1. Caracterización ambiental del sistema

El inventario del ciclo de vida del sistema SCWR obtenido en el apartado anterior se ha implementado en SimaPro 8.0 [38], considerando el conjunto de potenciales de impacto ambiental según el método CML 2000 “midpoint”: ADP, GWP, ODP, POFP, AP y EP. Además, la demanda de energía fósil acumulada (CED) del sistema se ha cuantificado siguiendo un procedimiento previamente establecido [39].

La caracterización ambiental de los subsistemas del proceso SCWR da lugar a los impactos ambientales que se muestran en la Tabla 5.8. La caracterización ambiental total del sistema completo se muestra en la Tabla 5.9, donde los resultados se dividen entre los dos productos del sistema: hidrógeno (producto principal) y electricidad, de acuerdo con el procedimiento de asignación económica anteriormente explicado.

El uso del análisis de ciclo de vida permite identificar qué subsistema tiene más influencia en los impactos ambientales atribuidos al hidrógeno producido. La Fig.5.10 muestra la contribución específica de cada subsistema a los impactos calculados para el SCWR para todas las categorías.

Categoría	Unidades	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5
ADP	kg Sb eq	1,58E-02	1,23E-06	0,00	1,04E-07	2,01E-07
CED	MJ	15,38	2,62	0,00	0,00	0,00
GWP	kg CO ₂ eq	0,20	0,18	2,68	0,33	0,38
ODP	kg CFC eq	8,82E-03	2,47E-07	5,27E-05	3,41E-08	3,72E-08
POFP	kg C ₂ H ₄ eq	1,29E-02	8,05E-05	1,48E-06	5,43E-05	6,49E-05
AP	kg SO ₂ eq	3,35E-03	1,29E-03	5,67E-03	9,29E-04	1,15E-03
EP	kg PO ₄ ⁻³ eq	7,72E-04	2,22E-04	3,40E-03	2,04E-04	2,74E-04

Tabla 5.8. Caracterización ambiental de los subsistemas del proceso SCWR

Categoría	Unidades	Total	Hidrógeno	Electricidad
ADP	kg Sb eq	1,58E-02	1,23E-02	3,47E-03
CED	MJ	18,00	14,04	3,96
GWP	kg CO ₂ eq	3,77	2,94	0,83
ODP	kg CFC eq	8,87E-03	6,92E-03	1,95E-03
POFP	kg C ₂ H ₄ eq	1,31E-02	1,02E-02	2,89E-03
AP	kg SO ₂ eq	1,24E-02	9,66E-03	2,73E-03
EP	kg PO ₄ ⁻³ eq	4,87E-03	3,80E-03	1,07E-03

Tabla 5.9. Resumen de la caracterización medioambiental de los productos del sistema SCWR

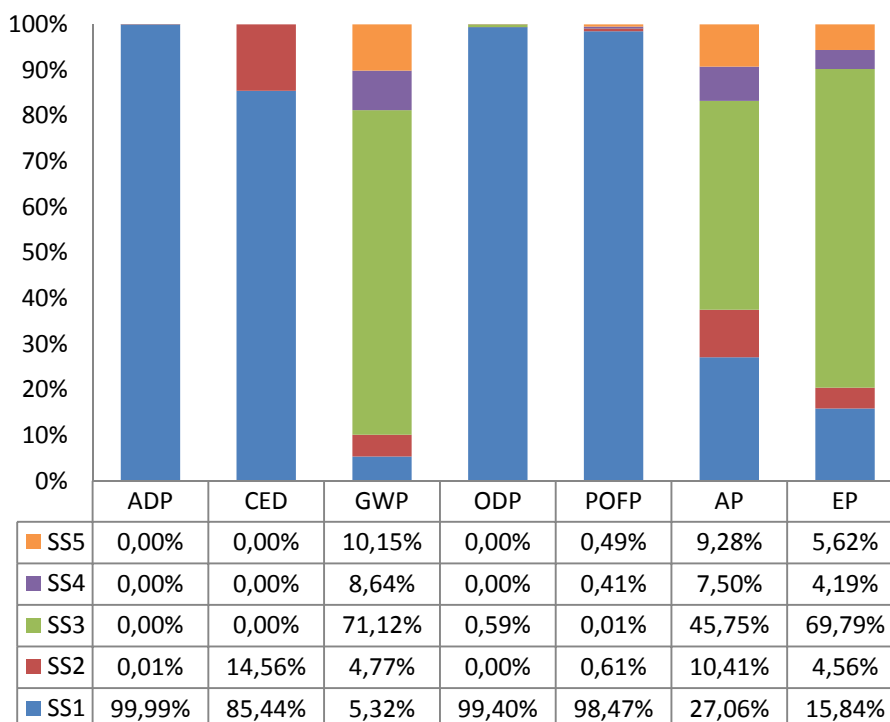


Fig.5.10. Contribución de los diferentes subsistemas a las diferentes categorías ambientales del proceso SCWR

El impacto asociado a la glicerina como materia prima (SS1) domina la categoría de impacto ADP, ya que el ADP mide la utilización de los recursos no renovables, y se requiere una apreciable cantidad de combustible fósil en la fase agrícola de la biomasa y en la transesterificación para la producción de biodiesel; por ello, domina en el subsistema SS1. Sin embargo, el subsistema SS3 apenas afecta a este impacto gracias a que el sistema se ha diseñado para ser autosuficiente energéticamente.

En relación al indicador CED del sistema, hay un consumo de energía de 20,6 MJ/UF debido principalmente a la materia prima (SS1) y a su transporte (SS2) y, en menor medida al suministro de agua de refrigeración (SS4) y a la desionización del agua de proceso (SS5). Sin embargo, considerando el potencial de producción de energía eléctrica del sistema (38,4 MJ/UF) y el hidrógeno (120,0 MJ/UF, de acuerdo a su poder calorífico inferior) desde el subsistema SCWR (SS3), el balance de energía del sistema es claramente positivo (137,8 MJ/UF). Este balance favorable de energía es posible gracias a la adecuada integración energética del proceso y a su diseño para ser autosuficiente energéticamente. Por lo tanto, estos resultados sugieren que la producción conjunta de hidrógeno y electricidad mediante reformado con agua supercrítica tiene un desempeño energético prometedor.

En cuanto a la categoría de impacto ODP, la glicerina sigue siendo la principal contribuyente debido a las emisiones de óxido nitroso producidas por el uso de fertilizantes en el cultivo de la biomasa. Las emisiones de óxido nitroso son peligrosas porque afectan a la reducción de la capa de ozono estratosférica. Con respecto a la categoría POFP, los óxidos de nitrógeno provenientes de los fertilizantes y los hidrocarburos contribuyen a la formación a nivel del suelo de ozono (troposférico) en la presencia de radiación UV formando el llamado “smog fotoquímico”, que causa problemas respiratorios humanos y la contaminación ecotóxica de las capas de la atmósfera a nivel del suelo.

Asimismo, los impactos AP y EP están dominados por las emisiones a la atmósfera que se producen en el proceso SCWR, las cuales contienen NO_x y trazas de amoníaco. La glicerina, como materia prima, también contribuye al AP y EP porque los

fertilizantes utilizados para el crecimiento de la biomasa contienen nitratos, amoníaco, fosfatos e incluso de azufre, los cuales producen emisiones de SO_x , NO_x y NH_3 que reaccionan con el vapor de agua presente en la atmósfera para formar ácidos contaminantes.

Por último, el GWP es una categoría importante y merece una discusión especial. El potencial de calentamiento global cuantifica la contribución de las emisiones gaseosas del sistema de producción de hidrógeno relacionadas con el problema ambiental del cambio climático. La Fig.5.11 muestra la contribución de todos los subsistemas a la categoría GWP.

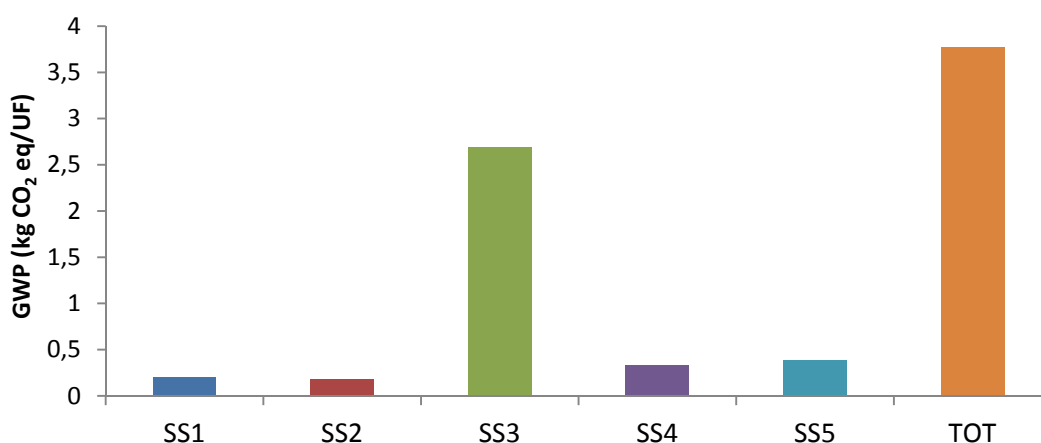


Fig.5.11. Contribución del los subsistemas a la categoría GWP del proceso SCWR.

Como se puede comprobar, el efecto de la glicerina como materia prima (SS1) en el impacto GWP es muy pequeño, porque a pesar de que se emite CO_2 a la atmósfera en el cultivo de la biomasa, el pretratamiento de la biomasa, la extracción y refino del aceite, el proceso de transesterificación y en las etapas de purificación de glicerol, parte del CO_2 también se absorbe durante la etapa de crecimiento de la biomasa, mitigando así las emisiones netas.

El subsistema de desionización (SS2) contribuye ligeramente en el potencial GWP debido a que la ósmosis inversa tiene un consumo significativo de electricidad.

El proceso SCWR (SS3), particularmente el reformador donde se obtiene el gas producto y el horno donde los gases de purga de la PSA se queman para proporcionar calor al sistema, es el principal foco de emisión de gases de efecto invernadero (22,96 kg CO₂-eq por UF). Sin embargo, el CO₂ generado en la reacción de reformado supercrítico (16,26 kg CO₂-eq por FU) se separa del proceso en la unidad de PSA antes de entrar en el horno. Así, el CO₂ neto emitido en SS3 es 6,70 kg CO₂-eq, presente en el gas de combustión producido en el horno. Además, las emisiones de CO₂ de SS3 provienen de la materia prima (bio-glicerol) y no deberían ser consideradas como carbono fósil, sino en forma de CO₂ biogénico. Las emisiones de CO₂ biogénicas se definen como las emisiones de CO₂ relacionadas con el ciclo natural del carbono como, por ejemplo, las emisiones resultantes de la combustión, la cosecha, la digestión, la fermentación, la descomposición, o la transformación de los materiales que poseen base biológica [40]. Si se contabilizasen las emisiones de CO₂ biogénico como si fueran emisiones de CO₂ fósil, se estarían sobrestimando las emisiones, mientras que si se excluyesen las emisiones de CO₂ biogénico, se permitiría que parte de las emisiones que aumentan los niveles atmosféricos de CO₂ fuesen ignoradas. Si bien esta cuestión requiere un estudio más detallado, está claro que no se puede suponer la neutralidad del carbono de la glicerina utilizado en el SCWR, porque algunas de las etapas del proceso de producción de biodiesel utilizan fuentes fósiles, por lo que la neutralidad de carbono no es una suposición correcta. Sin embargo, la glicerina proviene de la biomasa y una parte del carbono también debe ser considerado como biogénico [41-43].

Para resolver el problema de la consideración biogénica o fósil del dióxido de carbono, la Agencia de Protección del Medioambiente de Estados Unidos (EPA) [44] ha propuesto un factor adimensional para la asignación biogénica (BAF), que establece la proporción de las emisiones que contribuyen al efecto invernadero. Este factor representa el ratio entre las emisiones netas biogénicas producidas durante el crecimiento, cosecha/recolección, procesamiento y uso de una materia prima biogénica, y el contenido total en carbono de la materia prima biogénica consumida para proporcionar energía (y que conduce a emisiones por chimenea) en una fuente estacionaria.

En base a esta definición , el índice BAF puede ser inferior a 0 (procesos biogénicos que secuestran más CO₂ que el total de las emisiones de CO₂ biogénicas), puede tomar el valor de 0 (el CO₂ es considerado como biogénico y no aumenta las emisiones de gases de efecto invernadero, es decir, las emisiones de CO₂ biogénico no tienen impacto atmosférico neto) y de 1 (cuando los procesos del ciclo de carbono biológico no contrarrestan ninguna de las emisiones directas de CO₂, es decir, el 100% de las emisiones de CO₂ se considera fósil).

En este estudio, con los datos disponibles, se asumió un índice de BAF de 0,4 [45,46], lo que significa una contribución atmosférica neta del 40% de las emisiones directas de CO₂ biogénico mientras que el 60% restante se contrarrestan (el proceso biogénico compensa un 60% de las emisiones de CO₂). De esta manera, las emisiones de CO₂ equivalentes en el SS3 son 2,68 kg CO₂-eq por UF, un valor intermedio y aceptable entre los dos casos extremos.

La Fig.5.12 muestra los impactos específicos en cada área de proceso, excluyendo el indicador CED. Como se puede observar, la categoría GWP es la más importante ya que afecta a todos los del proceso SCWR de manera significativa.

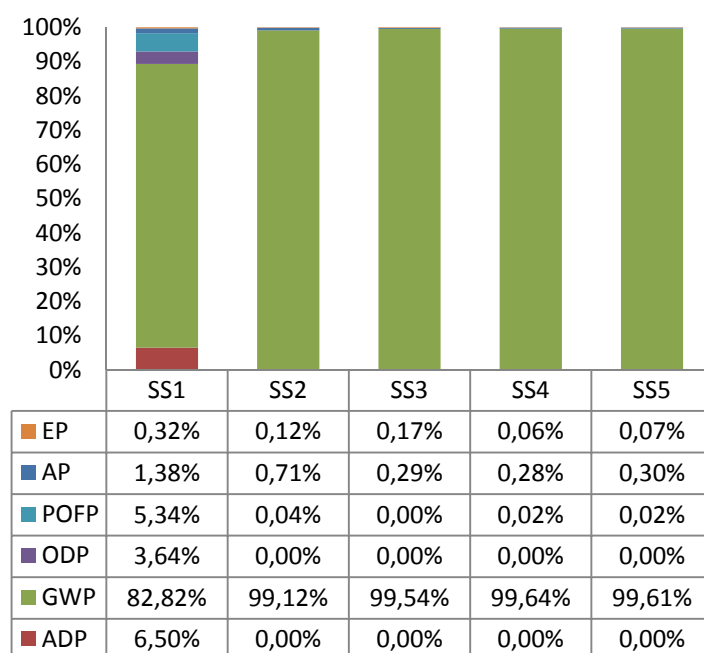


Fig.5.12. Contribución relativa de todos los subsistemas de proceso a las diferentes categorías de impacto.

5.3.2.2. Propuesta de mejoras ambientales para el SCWR

En base a los impactos ambientales identificados en el apartado anterior, se proponen algunas acciones para mejorar la evaluación medioambiental del sistema:

1. Optimizar la demanda de energía en el proceso de producción de biodiesel mediante una mejor integración energética, el uso de electricidad renovable, y mejorar el cultivo de biomasa mediante el uso fertilizantes más eficientes. De esta forma, la glicerina producida tendrá una carga ambiental más baja. Como se observa en la Fig.7.4, la glicerina (SS1) es la causa principal de las categorías de impacto ADP, ODP, POFP y AP en el sistema estudiado, por lo que una mejora ambiental del proceso del biodiesel mejorará el impacto ambiental del reformado de glicerina con agua supercrítica.
2. Utilizar biocombustibles como bioetanol o biodiesel en camiones y tractores en la etapa de la agricultura de proceso biodiesel, que reducirá todas las categorías impacto, y la glicerina (SS1) tendrá un mejor perfil ambiental.
3. Utilizar biocombustibles para el transporte de la glicerina para disminuir el impacto ambiental de SS2.
4. Construir la planta de SCWR cerca de los productores de biodiesel para reducir el consumo de combustible en la etapa de transporte (SS2).
5. Aumentar la selectividad de la glicerina hacia hidrógeno (producto deseado) mediante el desarrollo de un nuevo catalizador respetuoso con el medio ambiente. El proceso actual SCWR requiere altas temperaturas de operación (800 °C) para conseguir una alta selectividad de hidrógeno [8]. Un catalizador que permita operar a temperaturas de operación más bajas conservando una alta selectividad a hidrógeno, reducirá las exigencias de los materiales de fabricación de la planta y el consumo de energía, por lo que el impacto ambiental de la planta (SS3) disminuirá.

6. Usar electricidad de origen renovable e implementar sistemas de recuperación de energía en planta de ósmosis inversa (SS5) para reducir su impacto ambiental. Algunas tecnologías existentes para la recuperación de energía incluyen turbinas e intercambiadores de presión que ahorran una parte de la energía utilizada en el proceso.

5.3.2.3. Comparativa del impacto ambiental del SCWR con otros sistemas

La Tabla 5.10 muestra las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) procedentes de la producción de hidrógeno de otros procesos encontrados en la literatura.

Tecnología	Materia prima	GWP (kg CO ₂ eq)	Referencia
SCWR	Glicerina	3,77	Este estudio
Gasificación	Carbón	29,33	[47]
Termólisis	Gas natural	37,11	[48]
Reformado con vapor	Metano	10,56	[49]
Oxidación parcial	Metano	10,7	[50]
Electrolisis + renovables	Agua	2,55	[51]
Fermentación oscura	Biomasa	5,50	[52]
Gasificación	Biomasa	5,40	[25]
Reformado con vapor	Bioetanol	9,20	[50]
Reformado con vapor	Biometano	4,80	[50]

Nota: la unidad funcional para todos los procesos anteriores es 1 kg de hidrógeno

Tabla 5.10. Emisiones de GEI equivalentes de diferentes tecnologías de producción de hidrógeno.

No obstante, hay que tener en cuenta que los resultados de estos estudios son difíciles de comparar porque cada uno define los límites del sistema de acuerdo a diferentes criterios o condiciones y la información disponible es tan específica que no permite generalizar los resultados. En consecuencia, hay diferentes unidades de proceso y tecnologías para cada referencia, e incluso para un mismo proceso, de modo que los valores de emisiones de gases de efecto invernadero pueden cambiar dependiendo de los elementos considerados en el análisis (por ejemplo, el análisis de

reformado con vapor, con o sin captura de carbono). De esta manera, la comparación entre los sistemas se establece utilizando la misma unidad funcional y consideraciones metodológicas similares. Sin embargo, no se han encontrado estudios que utilicen la tecnología SCWR, los mismos límites del sistema o la misma calidad de los datos. Esta comparación permite adquirir una visión sobre el impacto GWP del proceso SCWR de glicerina con respecto a otras tecnologías, si bien se aparta en cierta medida de los procedimientos ISO.

Las tecnologías de producción de hidrógeno convencionales que utilizan combustibles fósiles, como el reformado de metano con vapor y la gasificación del carbón, son las más implementadas industrialmente, pero sus emisiones de GEI son relativamente muy altas debido a la cantidad de carbono fósil presente en la materia prima. Como se comprueba en la Tabla 5.10, la gasificación del carbón tiene un potencial de calentamiento global de 29,33 kg CO₂-eq, la termólisis de gas natural en un ciclo de Cu-Cl produce 37,11 kg CO₂-eq mientras que el reformado de metano con vapor y la oxidación parcial de metano generan los valores más bajos de 10,56 kg CO₂-eq y 10,7 kg CO₂-eq por UF, respectivamente.

Los procesos que utilizan el agua como materia prima tienen mucho potencial, ya que el agua es una materia prima libre de carbono. Sin embargo, romper una molécula de agua requiere una gran cantidad de energía, que es su principal desventaja. No obstante, si se utilizan nuevas formas de energía renovables (solar, eólica o mareomotriz), las emisiones de gases de efecto invernadero pueden verse reducidas. Así, la electrolisis del agua utilizando energía eólica tiene un impacto GWP bastante bajo (2,55 kg CO₂-eq por UF).

Dentro de los procesos bioquímicos, las rutas fotosintéticas permiten mitigar el impacto de estos procesos sobre el medioambiente. La fermentación oscura, por ejemplo, tiene un GWP de tan solo 5,5 kg CO₂-eq por UF. Sin embargo, estos procesos están aún en desarrollo (hasta el momento, restringidos a escala de laboratorio) y, en la actualidad, no pueden competir con otras tecnologías.

Asimismo, respecto de las tecnologías con materia prima renovable, la gasificación de biomasa reduce significativamente la cantidad de emisiones de CO₂ con respecto a su alternativa fósil (5,40 kg CO₂-eq frente a 29,33 kg CO₂-eq por UF).

Por su parte, el reformado de bioetanol con vapor posee un buen perfil medioambiental (9,20 kg CO₂-eq), y el biometano (procedente de la digestión anaeróbica de los residuos) reformado con vapor tiene un impacto GWP bastante bajo (4,80 kg CO₂-eq).

La Tabla 5.10 muestra que, en comparación con los otros procesos, el SCWR de la glicerina tiene un muy buen perfil medioambiental en relación a la categoría GWP y puede convertirse en una alternativa interesante en el sistema de energía en el futuro.

Como resumen y comentarios finales, para producir 1 kg de H₂ mediante SCWR de glicerina sólo se emiten 6,70 kg CO₂-eq y se obtiene una corriente de gas rico en CO₂ para su captura. Por otra parte, teniendo en cuenta que una parte de CO₂ biogénico es contrarrestado por formar parte del ciclo natural del carbono, las emisiones netas a la atmósfera son 2,68 kg CO₂-eq por UF. Además, hay que tener en cuenta que el SCWR no sólo produce hidrógeno verde, sino que también una corriente rica en CO₂ para captura y electricidad verde, de tal forma que en el SCWR se generan 10,66 kWh por UF de energía verde libre de emisiones de carbono, mejorando la eficiencia energética e incrementando el valor del proceso. Por otro lado, no se debe olvidar que la tecnología SCWR valoriza glicerina, considerada actualmente como residuo por muchos fabricantes de biodiesel.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se han evaluado tecno-económicamente los procesos de valorización de glicerina para producir hidrógeno y electricidad mediante reformado con agua supercrítica y su versión autotérmica (SCWR y ASCWR).

Los balances de materia y energía se han obtenido mediante Aspen Plus 8.4 y los costes de los equipos se han estimado con el software CAPCOST. Asumiendo un precio de venta de electricidad producida a partir de fuentes renovables en la turbina de 0,2 \$/kWh, el precio de equilibrio del hidrógeno es de 5,36 \$/kg H₂ para el SCWR y 5,75 \$/kg H₂ para el ASCWR, usando una tasa de retorno del 10 %, y el 100% de financiación de capital. Estos precios son bastante competitivos; además, si la electricidad y el hidrógeno producido se considerasen como productos renovables, la competitividad podría ser aún mayor.

Por otro lado, se ha profundizado en el análisis de la sostenibilidad ambiental de los productos obtenidos en el reformado de glicerina con SCW (H₂ y electricidad) mediante un análisis de ciclo de vida. Se ha usado Aspen Plus 8.4 para calcular los balances de materia y energía, y el software SimaPro 8.0 para identificar el impacto del proceso global en siete categorías: agotamiento de los recursos abióticos, agotamiento de la capa de ozono, potencial de calentamiento global, potencial de acidificación, potencial de eutrofización, potencial de formación de oxidantes fotoquímicos y la demanda de energía acumulada, siguiendo el método CML 2000.

Desde una perspectiva de ciclo de vida, los resultados obtenidos sugieren un desempeño relativamente prometedor de la producción de hidrógeno y electricidad mediante reformado de glicerina con agua supercrítica. Se ha realizado una distinción de las emisiones de CO₂ biogénicas y fósiles para obtener un inventario de GEI más realista. En comparación con otras tecnologías, el proceso SCWR es una buena alternativa para producir hidrógeno con unas emisiones de sólo 3.77 kg CO₂-eq por UF, con las ventajas adicionales de la generación de electricidad renovable con bajas emisiones de carbono y la separación de una corriente de gas rico en CO₂ para su captura y almacenamiento.

5.5. Referencias bibliográficas

[1] Lassagne O, Gosselin L, Désilets M, Iliuta MC. Techno-economic study of CO₂ capture for aluminium primary production for different electrolytic cell ventilation

rates. Chem Eng J 2013; 230: 338–50.

[2] Hamelinck CN, Faaij APC. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. J Power Sources 2002; 111: 1–22.

[3] International Energy Agency (IEA). Energy technology essentials; April 2007. Disponible en <http://www.iea.org/techno/essentials.htm> (Acceso en junio de 2014).

[4] Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz JA. Analysis, synthesis and design of chemical processes. 3rd ed. Prentice Hall; 2008.

[5] Hochloff P, Braun M. Optimizing biogas plants with excess power unit and storage capacity in electricity and control reserve markets. Biomass Bioenergy 2013: 1–11.

[6] Huopanaa T, Song H, Kolehmainen M, Niska H. A regional model for sustainable biogas electricity production: a case study from a Finnish province. Appl Energy 2013; 102: 676–86

[7] Kerr BJ, Dozier WA, Bregendahl K. Nutritional value of crude glycerin for nonruminants. In: Proceedings of the 23rd annual Carolina swine nutrition conference. Raleigh; 2007. p. 6–18.

[8] Haas MJ, McAloon AJ, Yee WC, Foglia TA. A process model to estimate biodiesel production costs. Bioresource Technol 2006; 97: 671–8.

[9] European Commission Eurostat; 2015. Disponible en: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Electricity_and_natural_gas_price_statistics (Acceso en junio de 2014).

[10] Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Optimization of power and hydrogen production from glycerol by supercritical water reforming. Chem Eng J 2013; 218: 309–18.

[11] Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Autothermal reforming of glycerol with supercritical water for maximum power through a turbine plus a fuel cell. Energy

Fuel 2013; 27: 576–87.

[12] Peters MS, Timmerhaus KD. Plant design and economics for chemical engineers. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 1991.

[13] Todd R, Darlene S, Zuboy J. Analyzing the levelized cost of centralized and distributed hydrogen production using the H2a production model, Version 2. NREL US Department of Energy, Colorado; 2009. Disponible en:

<http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/46267.pdf> (Acceso en diciembre de 2014).

[14] Hatch C, Center A, Feitelberg AS, Fisher EM, Mutolo PF. Economic analysis of hydrogen production from wastewater and wood for municipal bus system. Int J Hydrogen Energy 2013; 38: 16002–10.

[15] Simbeck D, Chang E. Hydrogen supply: cost estimate for hydrogen pathways scoping analysis. NREL US Department of Energy, Colorado; 2002. Disponible en <http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/32525.pdf> (Acceso en Diciembre de 2014).

[16] Parker NC, Ogden JM, Fan Y. The role of biomass in California's hydrogen economy. Energy Policy 2008; 36: 3925–39.

[17] Song H, Ozkan US. Economic analysis of hydrogen production through a bioethanol steam reforming process: sensitivity analyses and cost estimations. Int J Hydrogen Energy 2010; 35: 127–35.

[18] Green R, Hu H, Vasilakos N. Turning the wind into hydrogen: the long-run impact on electricity prices and generating capacity. Energy Policy 2011; 39: 3992–8.

[19] James BB, Baum GN, Perez J, Baum KN. Technoeconomic boundary analysis of biological pathways to hydrogen production. NREL US Department of Energy, Colorado; 2009. Disponible en <http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/46675.pdf> (Acceso en noviembre de 2014).

- [20] Guerrero Lemus R, Martínez Duart JM. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35: 3929–36.
- [21] Dufo-López R, Bernal-Agustín JL, Mendoza F. Design and economical analysis of hybrid PV–wind systems connected to the grid for the intermittent production of hydrogen. *Energy Policy* 2009; 37: 3082–95.
- [22] Curran M. Life Cycle Assessment: a review of the methodology and its application to sustainability. *Curr. Opi. Chem. Eng.* 2013; 2: 273-7.
- [23] PRé Consultants. Disponible en www.pre-sustainability.com (Acceso en Enero de 2015).
- [24] ISO, 2006. ISO 14045. Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines. International Organization for Standardization, Geneva, 2006.
- [25] Kalinci Y, Hepbasli A, Dincer I. Life cycle assessment of hydrogen production from biomass gasification systems. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2012; 37: 14026-39.
- [26] Neelis ML, van der Kooi HJ, Geerlings JJC. Exergetic life cycle analysis of hydrogen production and storage systems for automotive applications. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2004; 29: 537-45.
- [27] Von Blottnitz H, Curran MA. A review of assessments conducted on bio-ethanol as a transportation fuel from a net energy, greenhouse gas, and environmental life cycle perspective. *J. Clean. Prod.* 2007; 15: 607-19.
- [28] Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Sanz A. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2011; 36: 8994-9013.
- [29] Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Process integration and exergy analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water. *Energy* 2012; 42:192-203.

- [30] ISO, 2006. ISO 14040. Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework. International Organization for Standardization, Geneva, 2006.
- [31] Puig R, Fullana-i-Palmer P, Baquero G, Riba J-R, Bala A. A Cumulative Energy Demand indicator (CED), life cycle based, for industrial waste management decision making. *Waste Manage.* 2013; 33: 2789-97.
- [32] Guinée JB, Gorrée M, Heijungs R, Huppes G, Kleijn R, de Koning A, et al. Life Cycle Assessment – an Operational Guide to the ISO Standards. Centre of Environmental Science, Leiden, 2002.
- [33] Singh B, Anders H, Hertwich E. Comparative life cycle environmental assessment of CCS technologies, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011; 5: 911-921
- [34] Frischknecht R, Jungbluth N, Althaus HJ, Doka G, Heck T, Hellweg S. Overview and methodology, ecoinvent report no.1, v2.0. Dübendorf: Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2007.
- [35] Rocha MH, Silva Capaz R, Silva Lora EE, Horta Nogueira LA, Vicente Leme MM, Grillo Renó ML, Almazán del Olmo O. Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions: A meta-analysis. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2014; 37: 435-59.
- [36] Ekvall T, Finnveden G. Allocation in ISO 14041—a critical review, *J. Clean. Prod.* 2001; 9: 197-208.
- [37] Iribarren D, Susmozas A, Dufour J. Life-cycle assessment of Fischer-Tropsch products from bio-syn gas. *Renew. Energy* 2013; 59: 229-36.
- [38] Goedkoop M, de Schryver A, Oele M, Durksz S, de Roest D. Introduction to LCA with SimaPro 7. PRé Consultants, Amersfoort, 2010.
- [39] Hoeffel's T, McKenna R, Fichtner W. An ecological and economic assessment of absorption-enhanced-reforming (AER) biomass gasification. *Energy Convers. Manage.* 2014; 77: 535-45.

[40] United States Environmental Protection Agency, 2014 December. Climate change. Disponible en <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions> (Acceso en enero de 2015)

[41] Cherubini F, Peters GP, Berntsen T, Strømman AH, Hertwich E. CO₂ emissions from biomass combustion for bioenergy: atmospheric decay and contribution to global warming. *Glob. Change Biol. Bioenerg.* 2011; 3: 413-26.

[42] Pena N, Bird DN, Zanchi G. Improved Methods for Carbon Accounting for Bioenergy: Descriptions and Evaluations. Bogor, Indonesia: Center for International Forestry Research (CIFOR). Paper 64, 2011.

[43] Swackhamer D, Khanna M. SAB Review of EPA's Accounting Framework for Biogenic CO₂ Emissions from Stationary Sources. EPA-SAB-12-011. September 28, 2011.

[44] United States Environmental Protection Agency (2014, December). Framework for Assessing Biogenic CO₂ Emissions from Stationary Sources. Disponible en <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions> (Acceso en enero de 2015)

[45] Mohn J, Szidat S, Zeyer K, Emmenegger L. Fossil and biogenic CO₂ from waste incineration based on a yearlong radiocarbon study. *Waste Manage.* 2012; 32: 1516-20.

[46] Palstra SWL, Meijer AHJ. Carbon-14 based determination of the biogenic fraction of industrial CO₂ emissions – Application and validation, *Bioresource Technol.* 2010; 101: 3702-10.

[47] Kothari R, Buddhi D, Sawhney RL. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew Sust Energ Rev* 2008; 12: 553-63.

[48] Naterer GF, Suppiah S, Stolberg L, Lewis M, Ferrandon M, Wang Z, Dincer I, et al. Clean hydrogen production with the Cu–Cl cycle – Progress of international

consortium, II: Simulations, thermochemical data and materials. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2011; 36: 15486-501.

[49] Hajjaji N, Pons M-N, Renaudin V, Houas A. Comparative life cycle assessment of eight alternatives for hydrogen production from renewable and fossil feedstock, *J. Clean. Prod.* 2013; 44: 177-89.

[50] Susmozas A, Iribarren D, Dufour J. Life-cycle performance of indirect biomass gasification as a green alternative to steam methane reforming for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2013; 38: 9961-72.

[51] Granovskii M, Dincer I, Rosen MA. Exergetic life cycle assessment of hydrogen production from renewables. *J. Power Sources* 2007; 167: 461-71.

[52] Manish S, Banerjee R. Comparison of biohydrogen production processes. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2008; 33: 279-86.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Esta Tesis ha proporcionado varias contribuciones en el campo del reformado de glicerol con agua supercrítica, tanto a nivel experimental como de simulación.

En el ámbito experimental, se han realizado pruebas con concentraciones de glicerol desde el 5 hasta el 30 %p, y se ha demostrado que es posible obtener un buen desempeño del proceso sin usar catalizador. Asimismo, el uso de un catalizador en base níquel ha permitido reducir la severidad de las condiciones de operación. Además, todos los resultados experimentales consiguen explicarse en base a dos esquemas de reacción.

Con respecto al estudio realizado mediante simulación rigurosa, se han diseñado y analizado dos procesos de reformado con agua supercrítica, no autotérmico y autotérmico, empleando integración energética e imponiendo que sean energéticamente autosuficientes. El propósito de tales procesos es la producción de hidrógeno y de energía eléctrica. Estos procesos se han evaluado tecno-económica y medioambientalmente, no habiendo ninguna publicación conocida hasta la fecha de realización de este estudio.

Las conclusiones obtenidas en el marco de esta Tesis se encuentran al final de cada capítulo. No obstante, en este capítulo, se exponen las conclusiones más relevantes de la Tesis, agrupadas según el carácter de los estudios realizados. Entre las conclusiones se dan algunos resultados principales de la investigación, tanto de tipo experimental como de simulación. Asimismo, se indica el número de publicaciones derivadas de la investigación realizada, y se proponen algunas recomendaciones útiles para continuar avanzando en la investigación sobre el reformado con agua supercrítica.

6.1. Conclusiones del estudio experimental

Con respecto a las pruebas sin catalizador:

1. La conversión de la glicerina varió desde 97,2 hasta 100% para todas las pruebas, excepto cuando se emplearon alimentaciones con concentraciones elevadas de glicerina (25-30% en peso) en las que la conversión se redujo al 85,0%, a temperaturas de 800 y 850 °C, y a 240 bar.
2. Los rendimientos a hidrógeno fueron de entre 2 y 4 mol por mol de glicerina, sobre un máximo teórico de 7. No obstante, para alcanzar altos rendimientos a hidrógeno son necesarios elevados tiempos de residencia (de entre 2 y 3 minutos).
3. El material del reactor (Inconel 625) mostró cierta actividad catalítica que disminuyó después de operar en torno a 50 h. Se encontraron nanotubos de carbono en los residuos carbonosos, y se detectó níquel en dicha estructura, cuya fuente es el propio material del reactor.

Con respecto a las pruebas con catalizador comercial en base Ni soportado sobre Al_2O_3 y SiO_2 :

4. El gas seco obtenido se compone principalmente de H_2 , CO_2 , CO , y CH_4 . Los resultados mostraron que la conversión de glicerina fue casi completa, excepto en pruebas donde la concentración de glicerina alimentada fue muy elevada (20-30%p) y la temperatura de operación baja (500 °C). Los rendimientos a hidrógeno fueron muy próximos a los valores calculados en condiciones de equilibrio a pesar del corto tiempo de residencia (menos de 5 segundos). Los mejores resultados se obtuvieron a una temperatura de operación de 800 °C y una concentración de glicerina del 5 %p, con una conversión del 100% y un rendimiento a hidrógeno de 6,56 mol H_2 /mol glicerina.
5. La aproximación al equilibrio es muy alta a velocidades espaciales de entre 1,25 y 15 $\text{g}_{\text{Gli}} \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$ (correspondientes en este estudio a un tiempo de residencia de

-
- 2,4 s), lo que permite reducir el tamaño del reactor con respecto al proceso sin catalizador.
6. El níquel presente en el catalizador fue completamente reducido, y se encontraron nanotubos de carbono estructurados con pequeñas partículas de níquel en la superficie en concentraciones de glicerol superiores a 20% en peso.
 7. Aunque el catalizador no es estrictamente necesario para el proceso, se requiere un mayor tiempo de residencia y una alta temperatura para lograr un buen rendimiento del proceso. Este estudio corrobora que el reformado de glicerina usando agua supercrítica sobre un catalizador de Ni permite reducir la temperatura de reformado necesaria con respecto a cuando no se utiliza catalizador, pasando de ser 800 °C a 600 °C, consiguiéndose elevados rendimientos a hidrógeno, con valores muy cercanos al equilibrio, en tiempos relativamente pequeños.

6.2. Conclusiones del estudio termodinámico y del análisis energético y exergético

8. El uso de concentraciones de glicerina relativamente altas, de entre el 20 y el 30 %p, permite que el proceso pueda ser autosuficiente energéticamente y, de este modo, económicamente más interesante.
9. Se han diseñado y simulado los procesos de reformado (SCWR) y reformado autotérmico (ASCWR) de glicerina con agua supercrítica con integración energética, y siendo energéticamente autosuficientes, para obtener un gas producto rico en hidrógeno para su uso en una pila de combustible tipo PEM. Para el proceso SCWR, la máxima producción de hidrógeno puro fue de 58,6 kg/h, obtenida con una alimentación de 1.000 kg/h de glicerina en una solución acuosa al 26,5 %p, a 800 °C y 240 bar. En estas condiciones, la producción eléctrica total ascendió a 1,5 MW. En cuanto al proceso autotérmico (ASCWR), la máxima producción de hidrógeno puro fue de 59,1 kg/h, obtenida con una

temperatura de precalentamiento y reformado de 800 °C, una presión de 240 bar, un ratio molar O₂/glicerina de 0,17 y alimentando una disolución de glicerina al 25,9 %p. La producción de energía neta total fue de 1,6 MW.

10. Con respecto a las eficiencias, el proceso SCWR presentó valores de eficiencia energética y exergética del 35,8% y 33,8%, respectivamente, mientras que en el proceso ASCWR se obtuvieron una eficiencia energética y exergética del 36,0% y 33,5%, respectivamente. A efectos de rendimiento exergético, el proceso ASCWR presenta valores ligeramente superiores y se obtiene una mayor cantidad de energía eléctrica total. Sin embargo, es necesario un tren de compresión que aumentaría el coste de inversión de la planta y los costes operativos. Si, además, se suma la dificultad de controlar un proceso autotérmico, el proceso SCWR parece, a priori, la mejor opción para una planta comercial.

6.3. Conclusiones de la evaluación tecno-económico y medioambiental

11. La evaluación tecno-económica de la producción de hidrógeno y electricidad mediante el reformado de glicerina con agua supercrítica, bajo el criterio de ser autosuficiente energéticamente, confirma que el proceso autotérmico presenta un mejor rendimiento que el proceso SCWR en términos de eficiencia energética, pero el capital de inversión y las dificultades operativas del mismo conducen a mayores costes de producción del hidrógeno.
12. El precio de venta mínimo del hidrógeno es de 5,36 \$/kg para el SCWR y 5,75 \$/kg para el proceso ASCWR. Estos valores son algo más altos con respecto los de algunas tecnologías convencionales, tales como el reformado de metano con vapor, aunque menores que en otros procesos renovables, como la gasificación de madera. En un escenario futuro, las posibles mejoras en la tecnología con SCW pueden conducir a una bajada del precio del hidrógeno renovable.

13. La evaluación del comportamiento medioambiental de la producción de hidrógeno y electricidad mediante el reformado de glicerina con agua supercrítica (SCWR) mediante la realización de un Análisis de Ciclo de Vida (ACV), indica que el calentamiento global es el impacto más importante, obteniéndose una emisión de dióxido de carbono equivalente de tan solo 3,77 kg CO₂-eq por kg H₂ producido.

14. Además, el proceso SCWR permite reducir las emisiones de gases de efecto invernadero respecto a otras tecnologías y la obtención de un balance energético del ciclo de vida positivo, logrando un buen perfil ambiental en cuanto a la producción de H₂ y electricidad. Para optimizar el perfil ambiental se han propuesto una serie de mejoras al proceso global, entre las cuales se incluye el uso biocombustibles y el uso de electricidad renovable.

6.4. Resumen de las contribuciones

Durante el desarrollo de esta Tesis se han publicado, entre 2012 y 2015, un total de ocho artículos, todos ellos del primer cuartil. Las primeras páginas de estos artículos, en los que se basa gran parte de este documento, se incluyen en el Anexo.

6.5. Recomendaciones

Una vez concluida la Tesis, se recomienda investigar y profundizar en varios aspectos, algunos de los cuales no se han podido llevar a cabo por falta de recursos. Se indican a continuación:

- a) Desarrollar un modelo cinético con datos experimentales e incluirlo en la simulación de Aspen Plus para tener una simulación semejante a la realidad. De esta forma, se podría hacer un diseño del proceso y de los equipos mucho más preciso que utilizando una simulación donde se asumen condiciones de equilibrio.

- b) Realizar ensayos del proceso SCWR autotérmico y compararlos con los resultados obtenidos en simulación y con los resultados de los ensayos experimentales realizados hasta ahora. Para ello, sería necesario realizar una serie de modificaciones en la planta piloto actual, añadiendo un compresor de aire y un controlador de flujo másico para ajustar el ratio oxígeno/glicerina, entre otras modificaciones.

- c) Estudiar el comportamiento de diferentes materiales con el agua supercrítica en términos de corrosión, ya que el agua supercrítica puede llegar a ser muy corrosiva. Con este estudio, se seleccionaría el mejor material para una futura planta de mayor escala.

- d) Llevar a cabo pruebas experimentales de larga duración para identificar la posible desactivación del catalizador y su estabilidad con el tiempo. Debido a las condiciones severas de operación, las pruebas realizadas han tenido una duración neta de 6 horas o menos.

- e) Ensayar diferentes catalizadores, lo que permitirá seleccionar el más conveniente para el proceso, e incluso la posibilidad de encontrar la estructura de catalizador más adecuada y crear una posible patente.

- f) Probar otras materias primas, de modo que se pueda profundizar en las aplicaciones de la tecnología de reformado con agua supercrítica.

CAPÍTULO 7

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A continuación se citan todas las referencias bibliográficas, consultadas en el desarrollo de la tesis, ordenadas por orden alfabético

Adschiri T, Suzuki T, Arai K. Catalytic reforming of coal tar pitch in supercritical fluid. *Fuel* 1991; 70:1483–4.

Akizuki M, Oshima Y. Kinetics of glycerol dehydration with WO_3 / TiO_2 in supercritical water. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:12253-7.

Alleau T, Rostaing M. “Le vecteur d’énergie hydrogène” del libro “L’énergie de demain”. P.532. EDP Sciences, 2005.

An L, Zhao T.S, Zhou X.L, Yan X.H, Jung C.Y. A low-cost, high-performance zinc–hydrogen peroxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 275, 2015; 1: 831-834.

Antal Jr. MJ, Allen SG, Schulman D, Xu X, Divilio RJ. Biomass gasification in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2000;39: 4040–53.

Antal MJ, Xu, X. Hydrogen production from high moisture content biomass in supercritical water. In: *Proceedings of the U.S. DOE hydrogen program review*, Alexandria, VA; April 1998.

Arita T, Nakahara K, Nagami K, Kajimoto O. Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst. *Tetrahedron Lett* 2003; 44: 1083-6.

Aspen Technology Inc. Disponible en <http://www.aspentech.com>.

Authayanun S, Arpornwichanop A, Paengjuntuek W, Assabumrungrat S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, , 2010; 35: 6617-6623.

Authayanun S, Arpornwichanop A, Paengjuntuek W, Assabumrungrat S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energ* 2010; 35: 6617-23.

Ayoub M, Abdullah AZ. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2012; 16:2671–86.

Ayoub M, Abdullah AZ. LiOH-modified montmorilloniteK-10 as catalyst for selective glycerol etherification to diglycerol. *Catal Commun* 2013; 34:22–25.

Biodiesel: prospect and challenges. Promar International; 2007. Disponible en:

<http://www.asaimsea.com>.(Acceso en Abril 2015).

Boletín de noticias de la comisión europea. Disponible en: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-1140_es. (Acceso en Mayo 2015).

Buffoni IF, Pompeo F, Santori GF, Nichio NN. Nickel catalysts applied in steam

Buhler W, Dinjus E, Ederer HJ, Kruse A, Mas C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *J Supercrit Fluid* 2002; 22 :37-53.

Bustamante F, Enick RM, Killmeyer RP, Howard BH, Rothenberger KS, Cugini AV, et al. Uncatalyzed and wall-catalyzed forward water gas shift reaction kinetics. *AIChE J* 2005; 51: 1440 – 54.

Byrd A, Pant K, Gupta R. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst, *Fuel*, 2008; 87: 2956-2960.

Byrd AJ, Gupta RB, Pant KK. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 2008; 87: 2956-60.

Calles J.A, Carrero A, Vizcaíno A.J, García-Moreno L. Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability, *Catalysis Today*, 2014; 227: 198-206.

Castaldi M.J. Removal of trace contaminants from fuel processing reformat: preferential oxidation (Prox), in: K. Liu, C. Song, V. Subramani (Eds.), *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, Wiley-AIChE, New Jersey, 2010, pp. 329–356.

César A.G, Christian J.R, Joao A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 2013, 475-493.

Chemical business focus a monthly roundup and analysis of the key factors shaping world chemical markets. Issue number 19, 31st march 2015.

Chen D, Peng H. A thermodynamic model of membrane humidifiers for PEM fuel cell humidification control, *Trans. ASME* 2005; 127: 424–432.

Cherubini F, Peters GP, Berntsen T, Strømman AH, Hertwich E. CO₂ emissions from biomass combustion for bioenergy: atmospheric decay and contribution to global warming. *Glob. Change Biol. Bioenerg.* 2011; 3: 413-26.

Chirag D, Dave K. Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over

zirconia promoted ceria supported catalyst, *Renewable Energy*, 36, 2011; 11: 3195-3202.

Choi Y, Stenger H.G. Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications, *J. Power Sources*, 2004;129: 246–253.

Ciftci A, Ligthart M, Hensen D. Influence of Pt particle size and Re addition by catalytic reduction on aqueous phase reforming of glycerol for carbon-supported Pt (Re) catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015; 174: 126-135.

Corma A, Huber GW, Sauvinaud L, O'Connor P. Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *J Catal* 2008; 257: 163-71 .

Curran M. Life Cycle Assessment: a review of the methodology and its application to sustainability. *Curr. Opi. Chem. Eng.* 2013;2:273-7.

Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Appl Catal B* 2005; 56: 171-86.

Dou B, Wang C, Song Y, Chen H, Xu Y. Activity of Ni–Cu–Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol, *Energy Conversion and Management*, 2014;78: 253-259.

Dufo-López R, Bernal-Agustín JL, Mendoza F. Design and economical analysis of hybrid PV–wind systems connected to the grid for the intermittent production of hydrogen. *Energy Policy* 2009; 37: 3082–95.

EIA (US Energy Information Administration). Disponible en: <http://www.eia.gov>. (Acceso en Abril 2015).

Ekins P. *Hydrogen energy: economic and social challenges*. London: Earth-scan; 2010.

Ekvall T, Finnveden G. Allocation in ISO 14041—a critical review, *J. Clean. Prod.* 2001; 9: 197-208.

Estudio del impacto macroeconómico de las energías renovables en España, Asociación de Empresas de Energía Renovables (APPA). Disponible en: <http://www.appa.es>.

European Commission Eurostat; 2014. Disponible en : http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Electricity_and_natr

al_gas_price_statistics (Acceso en Junio de 2014).

Evans Analytical Group. Disponible en <http://www.eag.com>. (Acceso en Abril 2015).

Ewan BCR, Allen RWK. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 30: 809–19.

Final report on technical data, cost and life cycle inventories of fuel cells” New Energy Externalities Developments for Sustainability (NEEDS), 2008.

Frischknecht R, Jungbluth N, Althaus HJ, Doka G, Heck T, Hellweg S. Overview and methodology,ecoinvent report no.1, v2.0. Dubendorf: Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2007.

Gadhe JB, Gupta RB. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: suppression of methane formation. *Ind Eng Chem Res* 2005; 44: 4577-85.

Galera S. Reformado de glicerina con agua supercrítica: evaluación energética y diseño de la instalación experimental, 2011.

Galera S. Valorización y optimización energética de la glicerina mediante reformado con agua supercrítica. Estudio tecno-económico del proceso global, 2013.

Garraín D, Lechón Y, de la Rúa C. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) in Automotive Applications: Environmental Relevance of the Manufacturing Stage. *Smart Grid and Renewable Energy*, 2011; 2: 68-74.

Glycerin market analysis. ABG Inc. Company; 2007. Disponible en: <http://www.asaimsea.com>. (Acceso en Abril 2015).

Glycerol market by source, by application, downstream opportunities and segment forecasts to 2020. Grand View Research, Inc, 2014. (Acceso en Mayo 2015)

Gmehling J. Present status and potential of group contribution methods for process development. *J Chem Thermodyn* 2009; 41: 731-47.

Goedkoop M, de Schryver A, Oele M, Durksz S, de Roest D. Introduction to LCA with SimaPro 7. PRé Consultants, Amersfoort, 2010.

Granovskii M, Dincer I, Rosen MA. Exergetic life cycle assessment of hydrogen production from renewables. *J. Power Sources* 2007; 167: 461-71.

Green R, Hu H, Vasilakos N. Turning the wind into hydrogen: the long-run impact on electricity prices and generating capacity. *Energy Policy* 2011 ;39: 3992–8.

Guerrero Lemus R, Martínez Duart JM. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:3929–36.

Guinée JB, Gorrée M, Heijungs R, Huppes G, Kleijn R, de Koning A, et al. *Life Cycle Assessment – an Operational Guide to the ISO Standards*. Centre of Environmental Science, Leiden, 2002.

Guo S, Guo L, Cao C, Yin J, Lu Y, Zhang X. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37: 5559–68.

Guo S, Guo L, Yin J, Jin H. Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013; 78: 95-102.

Guo Y, Liu X, Azmat M, Xu W, Ren J, Wang Y, Lu G. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012; 37: 227-234.

Guo Y, Wang S.Z, Xu D.H, Gong Y.M, Ma H.H, Tang X.Y. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010; 14: 334-343.

Gutiérrez Ortiz F.J, Ollero P, Serrera A. Thermodynamic analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water. *Int J of Hydrogen Energ*, 2011; 36: 12186-12199.

Gutiérrez Ortiz FJ, Serrera A, Galera S, Ollero P. Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol, *Fuel*, 2013; 105: 739-751.

Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Process integration and exergy analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water. *Energy* 2012; 42:192-203.

Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Autothermal reforming of glycerol with supercritical water for maximum power through a turbine plus a fuel cell. *Energy Fuel* 2013; 27: 576–87.

Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Optimization of power and hydrogen production from glycerol by supercritical water reforming. *Chem Eng J* 2013; 218: 309–18.

Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Sanz A. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36: 8994–9013.

Gutiérrez Ortiz FJ, Serrera A, Galera S, Ollero P. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. *Energy* 2013; 56:193-206.

Haas MJ, McAloon AJ, Yee WC, Foglia TA. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technol* 2006;97:671-8.

Hajjaji N, Baccar I, Pons M. Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming, *Renewable Energy*, 2014; 71: 368-380.

Hajjaji N, Pons M-N, Renaudin V, Houas A. Comparative life cycle assessment of eight alternatives for hydrogen production from renewable and fossil feedstock, *J. Clean. Prod.* 2013; 44: 177-89.

Hamelinck CN, Faaij APC. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. *J Power Sources* 2002; 111: 1-22.

Hatch C, Center A, Feitelberg AS, Fisher EM, Mutolo PF. Economic analysis of hydrogen production from wastewater and wood for municipal bus system. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 16002-10.

Henrikson JT, Chen Z, Savage PE. Inhibition and acceleration of phenol oxidation by supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003; 42: 6303-9.

Hochloff P, Braun M. Optimizing biogas plants with excess power unit and storage capacity in electricity and control reserve markets. *Biomass Bioenergy* 2013:1-11.

Hoeffel's T, McKenna R, Fichtner W. An ecological and economic assessment of absorption-enhanced-reforming (AER) biomass gasification. *Energy Convers. Manage.* 2014 ;77:535-44.

Holderbaum T, Gmehling J. PSRK, A group contribution equation of state based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilib* 1991; 70: 251-65.

<http://www.eia.gov>, International Energy Outlook; 2013. (Acceso en Mayo 2015)

<http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/46267.pdf>> (Acceso en Diciembre de 2014).

Huopanaa T, Song H, Kolehmainen M, Niska H. A regional model for sustainable biogas electricity production: a case study from a Finnish province. *Appl Energy* 2013; 102: 676-86

Informe mensual de supervisión del mercado de biocarburantes, Enero 2013.

<http://www.cnmc.es>. (Acceso en Abril 2015).

International Energy Agency (IEA). Energy technology essentials; April 2007. Disponible en <http://www.iea.org/techno/essentials.htm> (Acceso en Junio de 2014).

International Energy Agency. Prospects for hydrogen and fuel cells. Energy Technology Analysis, 2005. (Acceso en Noviembre 2014)

Iribarren D, Susmozas A, Dufour J. Life-cycle assessment of Fischer-Tropsch products from bio-syn gas. *Renew. Energy* 2013; 59: 229-36.

ISO, 2006. ISO 14040. Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework. International Organization for Standardization, Geneva, 2006.

ISO, 2006. ISO 14044. Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines. International Organization for Standardization, Geneva, 2006.

James BB, Baum GN, Perez J, Baum KN. Technoeconomic boundary analysis of biological pathways to hydrogen production. NREL US Department of Energy, Colorado; 2009. Disponible en <http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/46674.pdf> (Acceso en Noviembre de 2014).

Joel M, Soria M.A, Madeira L. Thermodynamic analysis of Glycerol Steam Reforming for hydrogen production with in situ hydrogen and carbon dioxide separation, *Journal of Power Sources*, 2015; 273: 423-430.

Jun J, Dhayal M, J-Shin H, Han YH, Getoff N. Surface chemistry and catalytic activity of Ni/Al₂O₃ irradiated with high-energy electron beam. *Appl Surf Sci* 2008;254:4557-4564

Kalinci Y, Hepbasli A, Dincer I. Life cycle assessment of hydrogen production from biomass gasification systems. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2012; 37: 14026-39.

Kambayashi, K, Nishi, Y. Possibility of hydrogen generation using supercritical water. In: *Proceedings of Ew Design 2003: third international symposium on environmentally conscious design and inverse manufacturing*, Tokyo, Japan; December 2003.

Kerr BJ, Dozier WA, Bregendahl K. Nutritional value of crude glycerin for nonruminants. In: *Proceedings of the 23rd annual carolina swine nutrition conference*. Raleigh; 2007. p. 6–18.

Kersten SRA, Potic B, Prins W, Van Swaaij WPM. Gasification of model compounds and wood in hot compressed water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006

;45:4169–77.

Khalid F, Dincer I, Rosen M. Energy and exergy analyses of a solar-biomass integrated cycle for multigeneration, *Solar Energy*, 2015; 112: 290-299.

Kothari R, Buddhi D, Sawhney RL. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2008; 12: 553-63.

Krause T, Krebs J, Ferrandon M. Fuel processing- water gas shift catalysis. Annual Progress Report, U.S. DOE Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program, 2005. (Consultado en Febrero 2015).

Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal* 2001; 83: 207–14.

Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. *The Journal of Supercritical Fluids* 2004; 29: 1–29.

Kruse A, Gawlik A. Biomass conversion in water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003; 42: 267–79.

Kruse A, Henningsen T, Sinag A, Pfeiffer J. Biomass gasification in supercritical water: influence of the dry matter content and the formation of phenols. *Industrial & Chemistry Research* 2003; 42: 3711–7.

Kruse A, Krupka A, Schwarzkopf V, Gamard C, Henningsen T. Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. Comparison of different feedstocks. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005; 44: 3013–20.

Lassagne O, Gosselin L, Désilets M, Iliuta MC. Techno-economic study of CO₂ capture for aluminium primary production for different electrolytic cell ventilation rates. *Chem Eng J* 2013; 230: 338–50.

Len C, Luque R. Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview. *Sustainable Chemical Processes* 2014; 2: 2043-7129.

Lin K.S, Chang A, Lin W.H, Chen S.H, Chang C.Y, Chang H.F. Autothermal steam reforming of glycerol for hydrogen production over packed-bed and Pd/Ag alloy membrane reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013; 38: 12946-12952.

Liu Q, Liao L, Liu Z, Dong X. Hydrogen production by glycerol reforming in supercritical

water over Ni/MgO-ZrO₂ catalyst, *Journal of Energy Chemistry*, 2013; 22: 665-670.

Liu S.K, Lin Y.C. Generation of syngas through autothermal partial oxidation of glycerol over LaMnO₃- and LaNiO₃-coated monoliths, *Catalysis Today*, 2014; 237: 62-70.

Liu Y, Farrauto R, Lawal A. Autothermal reforming of glycerol in a dual layer monolith catalyst, *Chemical Engineering Science*, 2013; 89: 31-39.

Loppinet A, Aymonier C, Cansell F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *CHEMSUSCHEM 2008*, 2008; 1: 4 86–503.

Luo N, Fu X, Cao F, Xiao T, Edwards P. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions, *Fuel*, 2008; 87: 3483-3489.

Manfro R, da Costa A, Ribeiro N, Souza M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂, *Fuel Processing Technology*, 2011; 92: 330-335.

Manish S, Banerjee R. Comparison of biohydrogen production processes. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2008; 33: 279-86.

Maris EP, Davis RJ. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *J Catal* 2007; 249: 328-37.

Markocic E, Kramberger B, Bennekom J, Heeres H, Vos J, Knez Z. Glycerol reforming in supercritical water; a short review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013; 23: 40-48.

Matsumura Y, Minowa T, Potic B, Kersten RA, Prins S, Swaaij WPMv W, et al. Biomass gasification in near- and super-critical water: status and prospects. *Biomass and Bioenergy* 2005; 29: 269–92.

May A, Salvadó J, Torras C, Montané D. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water, *Chemical Engineering Journal*, 2010; 160: 751-759.

May A, Salvado J, Torras C, Montane D. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chemical Engineering Journal* 2010; 160: 751–9.

Menezes A, Rodrigues M, Zimmaro A, Borges L, Fraga M. Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides, *Renewable Energy*, 2011; 36: 595-599.

Mohn J, Szidat S, Zeyer K, Emmenegger L. Fossil and biogenic CO₂ from waste incineration based on a yearlong radiocarbon study. *Waste Manage.* 2012; 32: 1516-

20.

Naterer GF, Suppiah S, Stolberg L, Lewis M, Ferrandon M, Wang Z, Dincer I, et al. Clean hydrogen production with the Cu–Cl cycle – Progress of international consortium, II: Simulations, thermochemical data and materials. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2011; 36: 15486-501.

Neelis ML, van der Kooi HJ, Geerlings JJC. Exergetic life cycle analysis of hydrogen production and storage systems for automotive applications. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2004; 29: 537-45.

Onwudili JA, Williams PT. Hydrothermal reforming of bio-diesel plant waste: products distribution and characterization. *Fuel* 2010; 89: 501–9.

Ott L, Bicker M, Vogel H. Catalytic dehydration of glycerol in sub-and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chem* 2006; 8:214–20.

Pairojpiriyaku T, Croiset E, Kiatkittipong K, Kiatkittipong W, Arpornwichanop A, Assabumrungrat S. Catalytic reforming of glycerol in supercritical water with nickel-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014; 39: 14739-14750.

Pairojpiriyakul T, Kiatkittipong W, Assabumrungrat S, Croiset E. Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol in an empty Inconel 625 reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014; 39: 159-170.

Palstra SWL, Meijer AHJ. Carbon-14 based determination of the biogenic fraction of industrial CO₂ emissions – Application and validation, *Bioresource Technol.* 2010;101:3702-10.

Parker NC, Ogden JM, Fan Y. The role of biomass in California's hydrogen economy. *Energy Policy* 2008; 36: 3925–39.

Pena N, Bird DN, Zanchi G. Improved Methods for Carbon Accounting for Bioenergy: Descriptions and Evaluations. Bogor, Indonesia: Center for International Forestry Research (CIFOR). Paper 64, 2011.

Peters MS, Timmerhaus KD. *Plant design and economics for chemical engineers*. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 1991.

PRé Consultants. Disponible en www.pre-sustainability.com (Acceso en Enero de 2015..

Puig R, Fullana-i-Palmer P, Baquero G, Riba J-R, Bala A. A Cumulative Energy Demand indicator (CED), life cycle based, for industrial waste management decision

making. *Waste Manage.* 2013; 33: 2789-97.

reforming of glycerol for hydrogen production. *Catal Commun* 2009; 10: 1656–1660.

Rocha MH, Silva Capaz R, Silva Lora EE, Horta Nogueira LA, Vicente Leme MM, Grillo Renó ML, Almazán del Olmo O. Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions: A meta-analysis. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2014; 37: 435-59.

Sad M.E, Duarte H.A, Vignatti C, Padró C.L, Apesteguía C.R. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2015; 18: 6097-6106.

Safarian S, Aramoun F. Energy and exergy assessments of modified Organic Rankine Cycles (ORCs), *Energy Reports*, 2015; 1: 1-7.

Saim S, Subramaniam B. Isomerization of 1-hexene on platinum/g-alumina catalyst at subcritical and supercritical reaction conditions: pressure and temperature effects on catalyst activity. *The Journal of Supercritical Fluids* 1990; 3: 214.

Savage PE. A perspective on catalysis in sub- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 2009; 47: 407–14.

Savage PE. Heterogeneous catalysis in supercritical water. *Catalysis Today* 2000; 62: 167–73.

Savva PG, Polychronopoulou K, Ryzkov VA, Efstathiou AM. Low-temperature catalytic decomposition of ethylene into H₂ and secondary carbon nanotubes over Ni/CNTs. *Appl Catal B-Environ* 2010; 3 :314–324.

Schubert M. Catalytic hydrothermal gasification of biomass–salt recovery and continuous gasification of glycerol solutions, PhD Thesis, ETH, Zürich, 2010.

Seretis A, Tsiakaras P. A thermodynamic analysis of hydrogen production via aqueous phase reforming of glycerol, *Fuel Processing Technology*, 2015; 134: 107-115.

Serrera A. Estudio de la conversión termoquímica de glicerina a gas de síntesis mediante reformado con agua supercrítica. Evaluación de las aplicaciones del gas de síntesis, 2014. Universidad de Sevilla.

Seung-hoon K, Jae-sun J, Eun-hyeok Y, Kwan-Young L, Ju M. Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts, *Catalysis Today*, 2014; 228:145-151.

Shao S, Shi A.W, Liu C.L, Yang R.Z, Dong W.S. Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts, *Fuel Processing Technology*, 2014; 125:

Pages 1-7.

Sierra Gallego G, Mondragón F, Tatibouët J-M, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C. Carbon dioxide reforming of methane over La_2NiO_4 as catalyst precursor - characterization of carbon deposition. *Catal Today* 2008; 133: 135-200.

Silva G, Ferreira A, Cartaxo S, Fernandes F. Simulation and Optimization of H₂ Production by Autothermal Reforming of Glycerol, *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2009; 27: 987-992.

SimaPro. Disponible en <http://www.simapro.es/index.html>.

Simbeck D, Chang E. Hydrogen supply: cost estimate for hydrogen pathways scoping analysis. NREL US Department of Energy, Colorado; 2002. Disponible en <http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/32525.pdf> (Acceso en Diciembre de 2014).

Singh B, Anders H, Hertwich E. Comparative life cycle environmental assessment of CCS technologies, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011; 5: 911-921

Sircar S, Golden T.C. Pressure swing adsorption for hydrogen production, in: K. Liu, C. Song, V. Subramani (Eds.), *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, Wiley-AIChE, New Jersey, 2010, 414–450.

Song H, Ozkan US. Economic analysis of hydrogen production through a bioethanol steam reforming process: sensitivity analyses and cost estimations. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35: 127–34.

Suelves I, Lázaro MJ, Moliner BM, Corbella BM, Palacios JM. Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalysts deactivation and carbon characteristics. *Int J Hydrogen Energy* 2005; 30: 1555-1567.

Susanti R, Dianningrum L, Yum T, Kim Y, Lee Y.W, Kim J. High-yield hydrogen production by supercritical water gasification of various feedstocks: Alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes, *Chemical Engineering Research and Design*, 2014; 92: 1834-1844.

Susmozas A, Iribarren D, Dufour J. Life-cycle performance of indirect biomass gasification as a green alternative to steam methane reforming for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2013; 38: 9961-72.

Swackhamer D, Khanna M. SAB Review of EPA's Accounting Framework for Biogenic CO₂. Emissions from Stationary Sources. EPA-SAB-12-011. September 28, 2011.

Tan P, Zhang S-L, Yue KT, Huang F, Shi Z, Zhou X, et al. Comparative Raman study of

carbon nanotubes prepared by D C arc discharge and catalytic methods. *J Raman Spectrosc* 1997; 28: 369 – 72.

Tasnadi-Asztalos Z, Imre-Lucaci A, Cormos C, Cormos A, Lazar M, Agachi P. Thermodynamic Study of Hydrogen Production via Bioglycerol Steam Reforming, *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2014; 33: 1735-1740.

Thyssen V, Maia T, Assaf E. Ni supported on La₂O₃-SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming, *Fuel*, 2013; 105: 358-363.

Todd R, Darlene S, Zuboy J. Analyzing the levelized cost of centralized and distributed hydrogen production using the H₂a production model, Version 2. NREL US Department of Energy, Colorado; 2009. Disponible en

Tsobanakis P. Cargill Incorporate, presented at biofuels and feed stocks, Indonesia; 2007. Available at: <http://www.cmtevents.com>. (Acceso en Febrero 2015)

Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *J Chem Phys* 1970; 53: 1126-30.

Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz JA. Analysis, synthesis and design of chemical processes. 3rd ed. Prentice Hall; 2008.

Tuza P, Manfro R, Ribeiro N, Souza M. Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors, *Renewable Energy*, 2013; 50: 408-414.

Unemoto a, Kaimai A, Sato K, Otake T, Yashiro K, Mizusaki J, Kawadab T, Tsuneki Tc, Shirasakic Y, Yasuda I. Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H₂O, CO., CO₂ or CH₄, *Int. J. Hydrogen Energy* , 2007; 32: 4023–4029.

United States Environmental Protection Agency. (2014, December). Climate hange. Disponible en <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions> (Acceso en Enero de 2015)

United States Environmental Protection Agency (2014, December). Framework for Assessing Biogenic CO₂ Emissions from Stationary Sources. Disponible en <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions> (Acceso en Enero de 2015)

Vaidya PD, Rodrigues AE. Glycerol reforming for hydrogen production: a review. *Chem Eng Technol* 2009; 32: 1463-9.

van Bennekom JG, Kirillov VA, Amosov YI, Krieger T, Venderbosch RH, Assink D, Lemmens KPJ, Heeres HJ. Explorative catalyst screening studies on reforming of

glycerol in supercritical water. *J Supercrit Fluid* 2012; 70: 171– 181.

van Bennekom JG, Venderbosch RH, Assink D, Heeres HJ. Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids* 2011 ;58: 99–113.

Venkitasamy C, Hendry D, Wilkinson N, Fernando L, Jacoby WA. Investigation of thermochemical conversion of biomass in supercritical water using a batch reactor. *Fuel* 2011; 90:2662–70.

Von Blottnitz H, Curran MA. A review of assessments conducted on bio-ethanol as a transportation fuel from a net energy, greenhouse gas, and environmental life cycle perspective. *J. Clean. Prod.* 2007; 15: 607-19.

Wang C, Dou B, Chen H, Song Y, Xu Y, Du X, Luo T, Tan C. Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Mg–Al based catalysts in a fixed-bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2013; 220: 133-142.

Wang H, Wang X, Li M, L Si, Wang S, Ma X. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009; 34: 5683-5690.

Watanabe M, Iida T, Aizawa Y, Aida TM, Inomata H. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. *Bioresour Technol* 2007; 98: 1285-90 .

Wen G, Xu Y, Ma H, Xu Z, Tian Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008; 33 : 6657-6666

Xu X.D, Matsumura Y, Stenberg J, Antal M.J. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1996; 35: 2522–30.

Y. Hou, M. Zhuang, G. Wan, The analysis for the efficiency properties of the fuel cell engine, *Renew. Energy*, 2007; 135: 1175–1186.

Yu D, Aihara M, Antal MJ. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. *Energy Fuel* 1993; 7: 574-7.

Yu W, Barteau MA, Chen JG. Glycolaldehyde as a probe molecule for biomass derivatives: reaction of C eOH and C] O functional groups on monolayer Ni surfaces. *J Am Chem Soc* 2011; 133: 20528-35.

Zhang HB, Lin GD, Zhou ZH, Dong X, Chen T. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing systems. *Carbon* 2002; 40: 2429 - 36.

ANEXO

Anexo. Artículos publicados.

A continuación se citan los artículos científicos relacionados con el reformado de glicerina con agua supercrítica en los que he colaborado, tanto de coautor como de autor principal, y las portadas de los mismos.

Galera S, Gutiérrez Ortiz FJ. Life cycle assessment of hydrogen and power production by supercritical water reforming of glycerol, *Energy Conversion and Management*, 2015; 96: 637-645.

Galera S, Gutiérrez Ortiz FJ. Techno-economic assessment of hydrogen and power production from supercritical water reforming of glycerol, *Fuel*, 2015; 144: 307-316.

Gutiérrez Ortiz FJ, Serrera A, Galera S, Ollero P. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. *Energy*, 2013; 56:193-206.

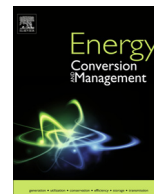
Gutiérrez Ortiz FJ, Serrera A, Galera S, Ollero P. Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol, *Fuel*, 2013; 105: 739-751.

Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Optimization of power and hydrogen production from glycerol by supercritical water reforming, *Chemical Engineering Journal*, 2013; 218: 309-318.

Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Autothermal Reforming of Glycerol with Supercritical Water for Maximum Power through a Turbine Plus a Fuel Cell *Energy & Fuels*, 2013; 27: 576–587.

Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012; 37: 209-226.

Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Galera S. Process integration and exergy analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water, *Energy*, 2012; 42: 192-203.



Life cycle assessment of hydrogen and power production by supercritical water reforming of glycerol



S. Galera, F.J. Gutiérrez Ortiz *

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2015

Accepted 6 March 2015

Keywords:

Life cycle assessment
Supercritical water
Glycerol
Hydrogen production
Reforming
Environmental impact

ABSTRACT

The environmental performance of hydrogen and electricity production by supercritical water reforming (SCWR) of glycerol was evaluated following a Life Cycle Assessment (LCA) approach. The heat-integrated process was designed to be energy self-sufficient. Mass and energy balances needed for the study were performed using Aspen Plus 8.4, and the environmental assessment was carried out through SimaPro 8.0. CML 2000 was selected as the life cycle impact assessment method, considering as impact categories the global warming, ozone layer depletion, abiotic depletion, photochemical oxidant formation, eutrophication, acidification, and cumulative energy demand. A distinction between biogenic and fossil CO₂ emissions was done to quantify a more realistic GHG inventory of 3.77 kg CO₂-eq per kg H₂ produced. Additionally, the environmental profile of SCWR process was compared to other H₂ production technologies such as steam methane reforming, carbon gasification, water electrolysis and dark fermentation among others. This way, it is shown that SCWR of glycerol allows reducing greenhouse gas emissions and obtaining a favorable positive life cycle energy balance, achieving a good environmental performance of H₂ and power production by SCWR of glycerol.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The conversion of biomass into heat and electricity, biofuels and bio-based chemicals are gaining interest due to environmental and social problems associated with fossil fuels [1]. The production of chemicals and energy carriers from renewable sources are considered as carbon neutral products, because the CO₂ generated in the processing can be absorbed by plants during their growth. An example is the conversion of biomass into green hydrogen, an excellent energy carrier that is expected to acquire great importance in the next generation fuels [2].

Bioenergy technologies use renewable resources to produce a variety of energy related to products including electricity, fuels, heat and chemicals [3]. For example, glycerol is the main byproduct of the biodiesel industry and the increase in the production of this biofuel has led to a simultaneous increase in crude glycerol, causing prices to fall. Therefore, the identification of high value-added products derived from glycerol such as the production of energy carriers (H₂) has become a topic of active research and development area for increasing the biodiesel process economy [4].

One of the most promising options of glycerol valorization is the supercritical water reforming (SCWR), an emerging technology with some advantages over traditional thermochemical routes: a catalyst is not needed and the vaporization heat is saved in the supercritical state among others [5,6]. By this process it is possible to obtain not only hydrogen but also power by an expander just located at the outlet of the reformer. The expanded product gas should be conditioned by two water gas shift (WGS) reactors and a pressure swing adsorption unit (WGS) in order to obtain a hydrogen-rich gas stream [7]. To our knowledge, there is not a similar process, containing all of these units, performed at pilot scale, since SCW reforming is a relatively new technology and, so far, most of the experimental investigation has been carried out at lab scale [5]. Interest in SCW reforming steadily increasing in the last years as can be verified by the number of publications. Recently, we have published a techno-economic study on the SCW reforming process [8], but there are not studies on the environmental impact of this technology when used to produce hydrogen and electricity, and it is very important to identify environmental footprints of bioenergy systems before performing a scale-up. The aim of this paper is to quantify the environmental impacts of the SCWR of glycerol to produce hydrogen and electricity and identify the main environmental loads to suggest potential process improvements, thus promoting sustainable development policy. This way, the previous

* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68.

E-mail address: frajagutor@etsi.us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).



Techno-economic assessment of hydrogen and power production from supercritical water reforming of glycerol



S. Galera, F.J. Gutiérrez Ortiz *

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain

HIGHLIGHTS

- The supercritical water reforming (SCWR) of glycerol was assessed techno-economically.
- Electrical power by an expander and hydrogen were the products.
- An autothermal (ASCWR) version of the process was also assessed.
- The break-even price of hydrogen was 5.36 \$/kg H₂ for SCWR and 5.75 \$/kg H₂ for ASCWR.
- The competitiveness of the technology seems to be promising versus other renewable processes.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 June 2014

Received in revised form 13 November 2014

Accepted 11 December 2014

Available online 24 December 2014

Keywords:

Supercritical water

Glycerol

Hydrogen

Techno-economic assessment

Reforming

ABSTRACT

Hydrogen and power production from supercritical water reforming of glycerol was techno-economically assessed, considering future states of technology because there is no demonstration plant using this technology. Two different configurations were proposed: supercritical water reforming (SCWR) and autothermal supercritical water reforming (ASCWR). A plant size of 1000 kg/h of glycerol was considered on a process flow-sheet simulated by Aspen Plus with the criterion of being energy self-sufficient. The results reveal that, although ASCWR presents better performance than SCWR in terms of energy efficiency, the investment capital and operational difficulties of ASCWR process leads to higher hydrogen production costs. The levelized production cost of hydrogen was evaluated using a discounted cash flow analysis with a discount rate of 10% and 100% equity financing. Thus, the minimum hydrogen selling price (achieved when net present value is zero) is 5.36 \$/kg for SCWR and 5.75 \$/kg for ASCWR. These values are somewhat higher than in a few conventional technologies, such as steam methane reforming, although lower than other renewable processes, such as wood gasification. In a future scenario, possible improvements in SCW reforming performance may lead to a decrease in the estimation of renewable hydrogen price.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Although glycerol has many commercial applications as an additive or raw material, its price is decreasing in an accelerating mode due to the progressive increase in biodiesel production (catalytic transesterification of fatty acids) from vegetable oils [1]. Thus, around 10% of the vegetable oil is converted into glycerol. This glycerol was initially considered a by-product that gave an added value to the process, but right now it is beginning to be a waste because glycerol market is becoming saturated. The prices for crude glycerol have fallen down to zero, and even negative, as producers of glycerol are forced to pay to take it away from their

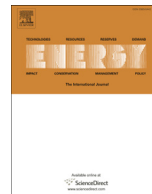
plants [2]. Therefore, it is necessary to find high value-added products based on glycerol.

One of the most promising options is the thermo-chemical valorisation of glycerol to produce hydrogen [3]. Many alternatives have been studied, such as steam reforming [4], autothermal reforming [5] and aqueous-phase reforming [6]. However, supercritical water reforming (SCWR), and its autothermal version (ASCWR), are emerging technologies with some advantages over the other technologies: a catalyst is not needed, the heat required when reforming at supercritical conditions is lower in than others, such as steam reforming [7,8], and the huge pressure energy of the products can be converted into electrical energy by an expander.

Autothermal reforming of glycerol, which is a combination of classic steam reforming (endothermic) and partial oxidation (exothermic), is a very capable technology. The great advantage of

* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68.

E-mail address: frajagutor@etsi.us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).



Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst



F.J. Gutiérrez Ortiz*, A. Serrera, S. Galera, P. Ollero

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 February 2013

Received in revised form

11 April 2013

Accepted 19 April 2013

Available online 31 May 2013

Keywords:

Reforming

Supercritical water

Glycerol

Hydrogen

Reaction pathway

Catalyst

ABSTRACT

Hydrogen production from the supercritical water reforming of glycerol was studied in a tubular reactor without adding a catalyst. Experiments were carried out at a pressure of 240 bar, temperatures of 750–850 °C, and glycerol feed concentrations of 5–30 wt.%. Likewise, the residence time was changed from 12 to 160 s, by handling the feed flow-rate. The dry gas is mainly consisted of H₂, CO₂, CO, CH₄. In addition, small concentrations of glycerol were measured in the liquid phase analysis, but barely traces of others like glycolaldehyde, glyceraldehyde, dihydroxyacetone and lactic acid were detected. Thus, two probable reaction pathways are discussed, which makes it possible to explain the experimental results by using a method applicable to other similar processes. The results showed that the glycerol conversion was almost complete, except at the highest glycerol feed concentration, in which the conversion was of 88%. Hydrogen yields from 2 to 4 mol H₂/mol glycerol were obtained at high and low glycerol feed concentrations, respectively, when operating at high temperature and residence time. Besides, it was verified the catalytic effect of the reactor material (Inconel 625) from the trend of the gas product yields with time and the structured carbon nanotubes encountered. The catalytic activity of the reactor material was decreasing to reach a steady state after a few tens of operating hours. This study illustrates that the reforming of glycerol using supercritical water without added catalyst is feasible to achieve a high-yield hydrogen production, and it encourages to continue the research line, to obtain a process economically interesting.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

A significant amount of glycerol is produced as a by-product during biodiesel production by transesterification of vegetable oils. By-product glycerol comprises a mixture of several other constituents, such as methanol, water, inorganic salts, free fatty acids, unreacted mono-, di-, and triglycerides, and methyl esters. The rising surplus of biodiesel-derived crude glycerol from the transesterification process requires a further processing, but conventional options for crude glycerol consist of refining it to a higher purity that is costly, especially for medium and small sized plants. Therefore, the development of novel processes for glycerol valorization is essential.

Among the possible routes, glycerol conversion into hydrogen as an energy carrier is one of the most attractive. Indeed, different reforming processes along this line have been studied and still go

on, such as steam reforming [1–3], autothermal reforming [4–6] and aqueous phase reforming [7–9].

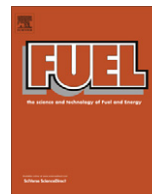
Reforming products include hydrogen and carbon monoxide in addition to carbon dioxide and methane. A catalyst is normally used to accelerate the reactions in the reforming process. Ni, Co, Ni/Cu, and noble metal (Pd, Pt, Rh) based catalysts all favor hydrogen production, with Ni being the most commonly used [10].

The use of supercritical water makes it possible to perform another type of reforming process. Supercritical water (SCW) has relevant thermophysical properties [11–14], such as a very low dielectric constant that reduces the number of hydrogen bonds and weakens their strength. Consequently, SCW has a high capability to solubilize gaseous organic molecules and allows a high diffusivity of the dissolved molecules. Furthermore, since SCW is extremely reactive, it may be possible to perform the process without adding a catalyst, although this must be experimentally verified. This is one of the main aims of this study.

Many of the above-mentioned studies are centered on the development and characterization of catalysts, because all of the mentioned reforming processes require to use a catalyst for a high and suitable glycerol conversion. However, SCW acts not only as a

* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68/60.

E-mail addresses: frajagutor@etsi.us.es, frajagutor@us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).



Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol

F.J. Gutiérrez Ortiz*, A. Serrera, S. Galera, P. Ollero

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain

HIGHLIGHTS

- ▶ A heat-integrated reforming process of glycerol using supercritical water is established.
- ▶ The syngas obtained is conditioned and entered in a methanol synthesis loop.
- ▶ Power is produced by a turbine and a fuel cell.
- ▶ The aim was to maximize the overall process efficiency in terms of total power and methanol production.
- ▶ Optimal conditions were systematically identified.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 August 2012

Received in revised form 25 September 2012

Accepted 26 September 2012

Available online 11 October 2012

Keywords:

Methanol

Syngas

Reforming

Supercritical water

Glycerol

ABSTRACT

A process for producing methanol from the synthesis gas obtained by reforming of glycerol using supercritical water is studied. The process also produces power from the huge pressure energy of product gas just at the outlet of the reformer by a turbine. The expanded product gas is conditioned in a PSA system, which has three sections so as to produce a H₂-rich gas stream, a CO-rich gas stream and CO₂ for sequestration. Thus, it can be achieved the feed required for the methanol synthesis. The surplus hydrogen is sent to a fuel cell to generate power, and the PSA off-gas, purge from the methanol loop and gases separated from the crude methanol are burnt in a furnace to achieve an energy self-sufficient process. By changing the reforming temperature, the water-to-glycerol mass ratio and the purge from the methanol loop, the conditions for optimizing the overall process relative to methanol and power productions were achieved. Thus, by reforming at 1000 °C and 240 atm, and performing the methanol synthesis at 250 °C and 85 atm, the optimal conditions were a water-to-glycerol mass ratio of 1.68 with a purge ratio of 0.2. Under these conditions 0.270 kg MeOH/kg glycerol and overall energy efficiency of 38.0% were obtained. The separated CO₂ for sequestration is 0.38 kg/kg of glycerol.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

A great deal of research has been carried out following a thermochemical route to valorize the biodiesel-derived crude glycerol from the transesterification process to obtain synthesis gas (syngas), by different types of reforming [1–6]. As an emerging and promising media, supercritical water (SCW) may be used to obtain syngas due to its relevant thermophysical properties such as a high capability to solubilize gaseous organic molecules and high reactivity, among others [7–9]. Besides, the reactions in SCW are conducted in a single phase [10]. As a result, it may be possible to perform the process in the absence of a catalyst, although this premise requires to be experimentally verified [11].

The syngas obtained from glycerol reforming using supercritical water can be used for the synthesis of chemicals such as methanol. Methanol is an important industrial chemical, which is used as a feedstock for further chemicals, such as formaldehyde, methyl tertiary butyl ether (MTBE) and acetic acid [12], apart from as reagent in the biodiesel production. Methanol can also serve as a basic chemical for polymer production [13,14]. In addition, methanol has a high octane number and is considered to play a significant role as a synthetic fuel [15]; furthermore, hydrocarbon fuels may also be generated from methanol with the help of the methanol to gasoline (MTG) technology [16]. Thus, methanol represents a critical link in synthesis gas based product network structures [17].

Methanol is produced by the hydrogenation of carbon oxides over a suitable (copper oxide, zinc oxide, or chromium oxide based) catalyst:



* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68/60.

E-mail address: frajagutor@etsi.us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).



Optimization of power and hydrogen production from glycerol by supercritical water reforming



Francisco Javier Gutiérrez Ortiz*, Pedro Ollero, Ana Serrera, Sebastián Galera

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla, Spain

HIGHLIGHTS

- ▶ A process design is proposed and simulated for reforming glycerol using supercritical water.
- ▶ The product gas is conditioned to obtain a hydrogen-rich gas stream, which is sent to a fuel cell.
- ▶ The process includes energy integration and it is energy self-sufficient by burning the off-gas.
- ▶ The process is assessed by an energy and exergy analysis.
- ▶ Maximum power generation is obtained by an expander and a fuel cell.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 July 2012

Received in revised form 6 December 2012

Accepted 10 December 2012

Available online 20 December 2012

Keywords:

Reforming

Supercritical water

Glycerol

Hydrogen

Simulation

ABSTRACT

A process design is proposed and simulated for reforming glycerol using supercritical water aimed to produce maximum power and hydrogen in an energy self-sufficient system. The selected route takes advantage of the huge pressure energy of product gas just at the outlet of the reformer converting that into power by a turbine. The expanded product gas is conditioned by two water gas shift reactors and a pressure swing adsorption unit, so a hydrogen-rich gas stream is sent to a proton exchange membrane fuel cell to be converted into electrical energy and the pressure swing adsorption off-gas stream is used as fuel gas to provide the thermal energy required by the reforming process. The evaluation of the global efficiency of the process is carried out by energy and exergy analysis. Required glycerol feed concentration in aqueous solution was obtained for a self-sufficient process, both for pure and pretreated crude glycerol, at reforming temperatures from 600 to 1000 °C and 240 atm. Thus, reforming and preheating at 800 °C and 240 atm, it was obtained a power of 1592 kW per ton/h of glycerol, with exergy and energy efficiencies of 33.8% and 35.8%, respectively.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The rising surplus of biodiesel-derived crude glycerol from the transesterification process requires a further processing. The crude glycerol stream leaving the homogeneous base-catalyzed transesterification reactor normally contains glycerol, methanol, alkalies (catalyst and soap), methyl esters and water. Normal refining of glycerol involves an acid treatment to split the soaps into free fatty acid and salts. Fatty acids are not soluble in glycerol and are separated from the top and recycled to the process; then, if methanol is recovered by vacuum distillation, some salts remain with the glycerol, which is in aqueous solution and its purity is about 85 wt.%; if methanol is present, glycerol purity may be reduced to about 75 wt.%.

A great deal of research has been carried out following a thermochemical route of glycerol valorization to obtain H₂ or synthesis gas, by steam reforming [1–4], autothermal reforming [5,6] and aqueous phase reforming [7–10]. Many of these studies are centered on the development and characterization of catalysts.

Supercritical water (SCW) is an emerging and promising medium to obtain hydrogen by reforming of glycerol, due to its relevant thermophysical properties such as a high capability to solubilize gaseous organic molecules and high diffusivity, among others [11–14] with only a few papers published regarding with the glycerol [15–17]. SCW is extremely reactive and, it may be possible to perform the process in the absence of a catalyst, although this premise requires to be experimentally verified.

Hydrogen is very attractive as a clean fuel for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), which are more efficient than combustion engines and have zero carbon emissions. In order to lessen the CO content and to increase the hydrogen content in the reformate stream, two water gas shift reactors (WGS), at two

* Corresponding author. Tel.: + 34 95 448 72 68/60.

E-mail addresses: frajagutor@etsi.us.es, frajagutor@us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).

Autothermal Reforming of Glycerol with Supercritical Water for Maximum Power through a Turbine Plus a Fuel Cell

F. J. Gutiérrez Ortiz,* P. Ollero, A. Serrera, and S. Galera

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n 41092 Sevilla, Spain

ABSTRACT: An autothermal reforming of glycerol process using supercritical water was proposed to produce maximum power by means of a turbine, from the huge pressure energy of product gas just at the outlet of the reformer, and a proton exchange membrane (PEM) fuel cell, which is fed by a hydrogen-rich stream. The reformat gas is upgraded to hydrogen using serially two water–gas shift reactors and a pressure swing adsorption unit. To achieve the energy self-sufficiency condition, all of the pressure swing adsorption (PSA) off-gas, which mainly consists of methane and non-recovered hydrogen, is used as fuel gas to provide a fraction of the thermal energy required by the overall process, and thus, the oxygen needed within the supercritical autothermal reformer is reduced. The system analysis was performed by simulation using AspenPlus, and simulation results are presented. Different reforming and preheating temperatures were taken, and the best values of both water/glycerol and oxygen/glycerol mole ratios to maximize power production were identified. Thus, by reforming and preheating at 800 °C and 240 atm, a specific power of 1.60 kW/kg of glycerol with exergy and energy efficiencies of 33.5 and 36.0%, respectively, was obtained. In addition, a comparison with the use of glycerol as a fuel in a combined Brayton–Rankine cycle showed a lower overall energy efficiency.

1. INTRODUCTION

Glycerol is a byproduct obtained when using vegetable oils in a base-catalyzed transesterification reaction to produce biodiesel. The purification of the crude glycerol obtained in biodiesel production is costly. However, glycerol production and use have a great impact on both the economic stability and sustainability of biodiesel production that will continue to increase as the industry grows. The valorization of the crude glycerol, while avoiding the application of expensive purification processes, will allow for the augmentation of the profitability of biodiesel plants. Glycerol conversion into hydrogen as an energy carrier is one of the most attractive ways to do it. Different reforming processes along this line, such as steam reforming and aqueous phase reforming, have been studied.^{1–4}

Supercritical water (SCW) has many advantageous properties and is extremely reactive,^{5–8} and it may allow for the performance of a catalyst-free process, because of its relevant thermophysical properties, such as a high capability to solubilize gaseous organic molecules and high reactivity, among others. As the processes above cited, autothermal reforming makes it possible to save on energy required for heating the reactor.^{9–11} Therefore, autothermal reforming using SCW may be an excellent method, but while studies on the autothermal reforming of glycerol can be found in the literature, there are few published papers on glycerol reforming using SCW¹² and none on autothermal reforming of glycerol using SCW, except our previous papers.^{13,14}

In this paper, the main aim is to maximize the power obtained from the gas product expansion in the turbine and from the purified hydrogen-rich gas converted into electrical energy in a fuel cell, in a process with energy integration that avoids to use an external heat source (self-sufficiency condition). Once produced, the reformat gas must be conditioned. First, carbon monoxide is converted into hydrogen by two water–gas shift (WGS) reactors. Then, the gas is upgraded to a dry H₂-rich product stream, with a carbon

monoxide content of less than 10 ppm that avoids the poisoning of the proton exchange membrane (PEM) fuel cell catalyst. H₂ purification is obtained by pressure swing adsorption (PSA) technology (up to 99.999 mol % H₂). In addition, the PSA off-gas is sent to a furnace to provide a fraction of the heat required for the reforming process. By this way, the oxygen needed to oxidize a fraction of glycerol within the reforming reactor is minimized, and it is proven how this improves the process performance, from an exergy point of view. Figure 1 depicts the concept in a simple way using a block flow diagram.

2. PROCESS DESIGN AND SIMULATION

Figure 2 shows the process flow sheet, which includes a number of heat exchangers suitably located, following a strategy based on minimizing the lost exergy so that small-temperature-driving forces must be achieved, using countercurrent flow and small-temperature approaches at the ends of the exchangers.

A glycerol–water mixture is first pumped and then heated to a desired temperature before entering the autothermal supercritical reformer. The heating is performed by six heat exchangers and hot streams leaving first the furnace, next the reforming reactor, and then the two WGS reactors, which need to be cooled. In the reformer, glycerol is partially oxidized but mainly reformed at a temperature and pressure previously established. It operates using the required O₂/glycerol mole ratio that provides the heat needed to only sustain the endothermic reaction at the specified reforming temperature or also to reach this latter, although it may also be achieved by burning the process off-gases in a furnace. To study the effect of harnessing the PSA off-gas energy, this residual gas is burnt in a furnace to set a preheating temperature just at the reformer inlet. Thereby, the heat provided by the furnace will diminish when reducing the preheating temperature, and thus, the oxygen required in the reformer will

Received: September 2, 2012

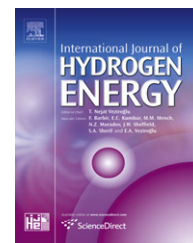
Revised: November 14, 2012

Published: December 6, 2012



Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production

F.J. Gutiérrez Ortiz*, P. Ollero, A. Serrera, S. Galera

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n. 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 July 2011

Received in revised form

8 September 2011

Accepted 16 September 2011

Available online 15 October 2011

Keywords:

Reforming

Supercritical water

Glycerol

Hydrogen

Exergy analysis

Thermodynamic efficiency

ABSTRACT

As a continuation of a previous work, a conceptual design is proposed for reforming glycerol using supercritical water to produce maximum electrical power in an energy self-sufficient system. The scheme of the process is simulated after discussing some routes to achieve the aim. The selected way takes advantage of the huge pressure energy of reformat products just at the outlet of the reforming process. The expanded product gas is used as a fuel gas to provide the thermal energy required by the reforming process. The evaluation of the thermodynamic performance of the process is carried out by an energy and exergy analysis. As relevant outputs measurements of the process performance, the net work and exergetic efficiencies as well as the mole fraction and molar flow-rates of hydrogen obtained. Glycerol feed concentration in aqueous solution at which no external heat source is needed was obtained, both for pure and pretreated crude glycerol, at 800 °C and 240 atm. The effect of the main operating parameters has been investigated by sensitivity analysis to identify optimal conditions that maximize power production. In the exergy analysis, the thermodynamic efficiencies used for the overall process and for its individual units are suitably discussed. The computation has been made with the aid of AspenPlus™, using the predictive Soave-Redlich-Kwong equation of state as thermodynamic method in the simulation of the supercritical region. The next study in this series of glycerol reforming using SCW will aim to maximize hydrogen production, including the syngas purification, to generate electricity via fuel cells.

Copyright © 2011, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

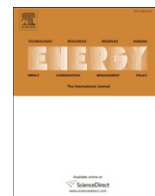
1. Introduction

The rapidly expanding market for biodiesel is dramatically altering the cost and availability of glycerol, as biodiesel production yields about 10 wt% glycerol. By-product crude glycerol comprises a mixture of several other constituents, such as methanol, water, inorganic salts, free fatty acids, unreacted mono-, di-, and triglycerides, and methyl esters. Conventional options for crude glycerol include refining it to a higher purity. Unfortunately, the current glycerol market

cannot accommodate the excess amounts generated by the biodiesel industry. One promising and economical alternative is the transformation of glycerol into an energy derivative as, for instance, to use it as a renewable source of hydrogen, which is often considered as the future energy carrier. This can be done by several methods including some reforming processes. So far, glycerol reforming has been extensively studied and an evaluation of this route appears attractive. Three types of glycerol reforming processes –steam reforming [1–3], aqueous phase reforming [4–6], and autothermal

* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68/65/60.

E-mail addresses: frajagutor@us.es, fjgo@esi.us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).



Process integration and exergy analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water

F.J. Gutiérrez Ortiz*, P. Ollero, A. Serrera, S. Galera

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 January 2012

Received in revised form

26 March 2012

Accepted 28 March 2012

Available online 27 April 2012

Keywords:

Autothermal reforming

Supercritical water

Glycerol

Hydrogen

Exergy analysis

Process integration

ABSTRACT

The most thermodynamically favorable operating conditions at which glycerol can be converted into hydrogen with maximum hydrogen yield by autothermal reforming using supercritical water were identified in a previous paper. As a second part of the study, a conceptual design based on energy integration and exergy analysis of the whole process has been performed. In the proposed scheme, the huge pressure energy of the gas product just at the outlet of the reforming reactor is converted into electrical power and a fraction of the expanded gas used to provide energy support for the process by burning it in a furnace, if needed. By using the optimal conditions found in the previous work, a severe deficit of energy arises in the process. Thus, both water-to-glycerol and oxygen-to-glycerol mole ratios at which thermoneutral conditions are achieved in the reformer are computed by burning all the product gas from the reformer, both for pure and pretreated crude glycerol, at different reforming and preheating temperatures. The pressure used is 240 atm. The effects of the main operating parameters are investigated by sensitivity analysis to identify optimal conditions to maximize power production under autothermal conditions, evaluating the results by energy and exergy analyses. The computations are made with the aid of AspenPlus™, using the predictive Soave–Redlich–Kwong equation of state as the thermodynamic method in the simulation of the supercritical region.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Glycerol is obtained as a by-product in biodiesel production using vegetable oils by a base-catalyzed transesterification reaction. The purification of this glycerol is largely based on its final purity requirements. Glycerol of high purity is an important industrial feedstock for applications in food, cosmetics, pharmaceutical and other industries; however, it is costly to refine crude glycerol, especially for medium and small-sized plants. In any case, since glycerol production and utilization have a notable impact on the economics and sustainability of biodiesel production, the development of novel processes for glycerol valorization is essential. Among all possible routes, glycerol conversion into hydrogen as an energy carrier is one of the most attractive. Different reforming processes along this line have been studied and still go on [1–6]. Likewise, glycerol bioconversion to chemicals, such as succinic acid or acetic acid, is also being studied [7,8].

This paper continues the study started in a previous paper, focused on ATR (autothermal reforming) – reforming plus partial

oxidation – using SCW (supercritical water), which is defined as water that is heated and compressed above its critical temperature (374 °C) and pressure (22.1 MPa). Supercritical water has many advantageous properties [9–11]; among others, glycerol reforming using supercritical water in a catalyst-free process arises to be a very attractive option. Autothermal reforming using SCW may be an excellent method because of its ability to achieve thermoneutral conditions by adjusting the feed ratios, which can save on energy required for heating the reactor and make it possible to avoid the use of a catalyst, as aforementioned. Studies on the ATR of glycerol can be found in the literature [3,12–15]; also on glycerol reforming in supercritical water, but non autothermal [16].

In the previous study [17], hydrogen production by autothermal reforming of pure and crude glycerol using SCW was investigated, and optimal conditions for hydrogen production from a thermodynamic point of view were obtained, but without performing an energy assessment of the process or using a process integration. In this new paper, a conceptual design based on energy integration and exergy analysis of the whole process is proposed and assessed.

Although a final purified hydrogen-rich gas to use in a fuel cell may be considered as the main aim, an easier option is to convert the huge pressure energy of the reformat product at the outlet of

* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68/65/60; fax: +34 95 446 17 75.
E-mail addresses: fjgo@esi.us.es, frajagutor@us.es (F.J. Gutiérrez Ortiz).

